The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	光Kerr効果分光法による有機液体ダイナミクスの研究
Author(s)	鈴木, 正弥
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43523
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【76】

氏　　名	鈴木正弥（すずき まさや）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　17149　号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	**光Kerr効果分光法による有機液体ダイナミクスの研究**
論文審査委員	（主査） 教授　岡田　正 （副査） 教授　中戸　義禮　　教授　新田　友茂　　助教授　宮坂　博

論文内容の要旨

物質中における数テラヘルツ以下といった低振動数領域の振動や揺らぎはlow frequency modeと呼ばれ、通常ブロードで構造のないスペクトルを示すため高振動数領域に比べると注目されることは少なかった。しかし低振動数であるため物質を構成する分子の協同的な運動の情報が含まれることから、相転移やガラス転移といった物質が大きくその構造や性質の変化を見せる現象や、液相中や高分子中での化学反応といった周りの溶媒からの影響を大きく受ける系の理解には重要な領域である。

申請者は超短パルスレーザーによる光Kerr効果分光法（OHD-RIKES）およびFourier変換の手法を用い二成分混合溶液や液体アミドのlow frequency modeについて時間領域と周波数領域の両面で研究をおこない、分子間相互作用や液体ダイナミクスに関する新たな知見を得ることを目的とした。

多くの純溶媒や混合溶媒系についてOHD-RIKESによる研究が報告されているが、純粋な双極子同士による相互作用の研究はなされていなかった。二成分混合溶液系においては水素結合フリーな純粋な双極子間の相互作用による分子間相互作用ダイナミクスならびに、極性溶媒同士および極性溶媒と無極性溶媒の混合系の濃度効果の研究をおこなった結果、濃度変化により極性分子同士が会合した状態と会合していない状態の二つの状態が無極性溶媒中において均一な混合状態を形成するという結論が得られた。

アミド結合を持つ最も簡単な化合物である液体アミドをモデル化合物として、タンパク質の高次構造を決定する水素結合モードに関する温度効果の研究では、それぞれ二次元と一次元の水素結合を持つホルムアミドと*N*-メチルホルムアミドの結合の次元によるスペクトル線形の変化を観測した。結合の次元の異なる水素結合の性質と温度効果による構造変化が及ぼす水素結合のlow frequency modeの変化と、水素結合の構造変化が分子間だけでなくさらに微視的な分子内振動モードに及ぼす影響も観測され、構造変化とダイナミクスの関係に関して新たな知見が得られた。

論文審査の結果の要旨

物質中における数テラヘルツ以下の低振動数モードは通常ブロードで構造のないスペクトルを示すため高振動数領域に比べると注目されることが少なかった。しかし、低振動数モードは物質を構成する分子の協同的な運動の情報を

含むため、相転移移現象、液相中や高分子中でのゆらぎと分子間相互作用、化学反応といった周りの溶媒分子からの影響を大きく受ける現象の理解には重要な領域である。

本研究は超短パルスレーザーによる光 Kerr 効果分光法（OHD-RIKES）により液体の応答の実時間観測と Fourier 変換の手法を用い、二成分混合溶液および液体アミドの低振動数モードについて時間領域と周波数領域の両面から研究を行い、分子間相互作用と液体ダイナミクスに関する新たな知見を得た。

純溶媒や混合溶媒系について光 Kerr 効果分光法による研究は報告されているが、双極子－双極子相互作用および双極子－誘起双極子相互作用の研究は非常に少ない。極性分子同士のアセトニトリル－ベンゾニトリル二成分混合溶液系においてはほぼ2：1の比で分子会合体を形成していること、さらに時間の遅い拡散成分についてはさほど濃度依存性を示さないことが観測され、アセトニトリル１分子をベンゾニトリル２分子が挟むサンドイッチ型のクラスター形成を提案した。極性分子ベンゾニトリルと無極性分子 n-ヘキサンとの二成分混合溶液の系について双極子－誘起双極子相互作用のダイナミクスについて濃度効果により研究した。ベンゾニトリルのモル分率0.06から0.08の間で libration モードのバンド幅に大きな増加がみられ、その他では単調に変化する。モル分率0.08付近以外は会合体の有無にかかわらずマクロスコピック（波長程度）の領域では均一な混合状態として観測された。

水素結合性の液体アミドをモデル化合物として、タンパク質の高次構造を決定する水素結合モードに関する温度効果の研究を行った。二次元と一次元の水素結合が可能なホルムアミドと一次元のみが可能な N－メチルホルムアミドのスペクトル線形の温度依存性を観測した。温度効果による構造変化が及ぼす水素結合の低振動数モード分布の変化および水素結合の構造変化が分子間だけでなく微視的な分子内振動モードにも影響することが観測され、構造変化とダイナミクスの関係に関して新たな知見を得た。

以上、本研究は光 Kerr 効果分光法による液体応答の実時間観測と Fourier 変換の手法を用い、混合溶液および液体アミドの低振動数モードについて時間領域と周波数領域の両面から研究を行い、分子間相互作用と液体ダイナミクスに関する新たな知見を得たものであり、本論文は博士（理学）論文として価値のあるものと認める。