

令和元年6月12日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05508

研究課題名(和文) 超臨界アルコールのラマン散乱：分子間ダイナミクスの古典性と量子性

研究課題名(英文) Low frequency Raman scattering of supercritical alcohols: quantum - classical characteristics of intermolecular dynamics

研究代表者

天羽 優子 (Aino, Yuko)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：20363038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの、超臨界状態に至るラマン感受率のスペクトルについて、現象論的解析を行い、パラメータを密度で整理した。感受率は、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールでは、最低振動数モードの緩和時間のみが密度に敏感に依存した。一般に、量子準位が定まる振動モードは密度や温度にあまり依存しない。実験結果は、ラマンの最低振動数モードは量子準位がはっきりきまらない運動に起因するもので、主に分子間衝突に起因する40cm<sup>-1</sup>のモードは、運動が元に戻ることで量子準位が出る運動によるものであることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界状態のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの低振動数ラマン散乱の測定は、世界に例がない。低振動数領域の光散乱が何に起因するものかは必ずしもはっきりしていない。本研究では、最低振動数モードのピーク位置のみが密度に敏感に依存することを実験的に示した。密度や温度の変化に対する依存が小さいピークについては量子準位の存在を前提として扱ってよいが、最低振動数モードについてはその限りではないということを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Low-frequency Raman susceptibility spectra of methanol, ethanol, 1-propanol and 2-propanol from ambient to supercritical condition are analyzed by spectral fitting method. The low-frequency component at supercritical state is decomposed into two components: the lowest mode represented by a MRT(multiple random telegraph) model and the 2nd mode represented by a modified Gaussian. Only the characteristic frequency of the lowest mode sensitively depends on density and decreases with increasing density. The integrated intensity of each mode is proportional to the density.

For vibration modes, i.e. the case of discrete energy levels determined, the characteristic frequency is not sensitive to the density or temperature. Our results indicate that the lowest frequency mode originates from the molecular motion that the relevant quantum level cannot be determined.

研究分野：化学物理

キーワード：低振動数ラマン散乱 緩和モード 量子準位 量子古典遷移 超臨界 アルコール

### 1. 研究開始当初の背景

液体の低振動数ラマン散乱(ラマンシフトにして  $300\text{cm}^{-1}$  以下)の感受率には、幅の広い散乱ピークが得られる。散乱ピークのいくつかは、分子間振動によるものと考えられてきたが、分子間水素結合の有無にかかわらず  $40\text{cm}^{-1}$  付近にはどの液体にも散乱ピークが存在し、さらに数  $\text{cm}^{-1}$  以下にも、いわゆる緩和型の関数で表すことができる最低振動数モードが存在する。これらのピークについては、とりあえず減衰振動や緩和型の関数を当てはめるという、現象論的な解析が行われてきたが、ピークの起源についてははっきりしないままであった。光散乱の量子論の枠組みでは、電気双極子近似のもとで物質の準位間の遷移確率を計算することになっている。が、この方法がどこまで低振動まで使えるのかということも、もし使えなくなった場合にどうすべきかについては、記述する方法がまだ無い。

### 2. 研究の目的

ラマン散乱の最低振動数モードとそれ以外のモードを記述する物理の理論を探ることが最終的な目標と考えたが、本当にそんな理論が必要なのかということについては、実験で確認する必要がある。このためには、広い温度・圧力の範囲で低振動数ラマン散乱のスペクトルを測定し、スペクトルの特徴をはっきりさせる必要がある。

### 3. 研究の方法

1 価の低分子量のアルコール(メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール)について、超臨界状態に至るまでの高振動数ラマン散乱を測定し、振動モードの相対強度から、密度を推定した。

低振動数領域のラマン感受率に対し、簡単なモデルにより、スペクトルフィッティングを行い、フィッティングパラメータの密度依存性を求めた。

### 4. 研究成果

4 種類のアルコールについて、室温 1 気圧から超臨界状態に至るまでのラマンスペクトルを測定し、振動モードの積分強度を用いて、各温度・圧力における試料の密度を推定した。分子内振動による散乱の強度は、近似的に、単位体積中に存在する分子の数におよそ比例すると近似することで、室温 1 気圧のときの強度との比を計算することで、密度推定値とした。

低振動数ラマン散乱の感受率について、最低振動数モードとそれ以外のモードをフィッティングにより分離し、パラメータの密度依存性を求めた。

室温付近では、最低振動数モードに 2 状態遷移モデルに基づく緩和関数、 $40\text{cm}^{-1}$  のピークに変形ガウス型関数、さらに高振動数領域の弱い成分に減衰振動 3 個割り当てることでスペクトルを再現できた。超臨界状態では、減衰振動の成分は、メタノール以外では弱くなり、スペクトルのほとんどの部分を緩和関数と変形ガウス型関数で再現できた。

超臨界状態において、低振動数領域のスペクトルの形は、温度、圧力に依存して顕著に変わった。しかし、緩和成分と変形ガウス成分の積分強度比は密度にほとんど依存しなかった。また、変形ガウス成分の線幅とピーク位置も密度にほとんど依存しなかった。一方、緩和成分の緩和時間は、密度が低い時に長く、密度が高くなると短くなることがわかった。

この変化は、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールで同じであった。但し、緩和時間の変化は、2-プロパノールが密度に対して全ての範囲で直線的に減少したのに対し、エタノールと 1-プロパノールは、臨界密度以下では密度が増えるとともに減少し、臨界密度以上では密度に依存しないという結果であった。

なお、メタノールについては、フィッティングによるスペクトルの成分の分離がうまくいかず、変化の傾向を見いだすことができなかった。メタノールは炭化水素が短く、分子間水素結合する OH 基の影響が相対的に強いいため、超臨界状態でも分子間振動が強く残ることで、 $40\text{cm}^{-1}$  のフィッティングのバックグラウンドとして影響していたからだと考えられる。

図 1、図 2 に、1-プロパノールとエタノールの最低振動数モードの緩和時間の密度依存性を示す。密度は臨界密度でスケールアップしている。

変化の傾向をまとめると、

スペクトル全体の強度は、単純に密度に依存して増減している。

$40\text{cm}^{-1}$  の成分のピーク位置と線幅は密度にほとんど依存しない。

最低振動数モードの緩和時間(ピーク位置)のみが、密度に敏感に依存する。

となった。

水素結合を持つ液体の OH 伸縮振動(プロトン交換の影響があるので、他の分子内振動とは性質が異なる)を除外すれば、分子内振動や分子間振動の固有振動数が、密度や温度を変えた時に大きくは変わらないが、数  $\text{cm}^{-1}$  以下の最低振動数モードは密度や温度に敏感に依存することが、アルコール類で確認できた。このことは、最低振動数モードだけ温度依存性が異なっていることを示している。

申請者が過去に報告した超臨界水の低振動数ラマン散乱の結果を併せて考察すると、経験

的には、振動準位がはっきり決まっていてその間の遷移が起きているものについては密度・温度依存性が小さく、振動準位が決まらないかもしくは無い運動に起因する散乱は、密度や温度依存性が大きいという傾向にある。

超臨界状態では分子間水素結合の割合が減少していること、水素結合の無い液体のラマン感受率にも  $40\text{cm}^{-1}$  付近にピークが見られることから、超臨界アルコールの  $40\text{cm}^{-1}$  のピークは、主に分子間衝突に起因するものであると考えられる。しかし、密度や温度にほとんど依存しないことから、一定回数は元の状態に戻る運動をすることで、短時間でも量子準位が定まるような運動によるものと考えた方が理解しやすい。

振動準位がはっきりしない運動を直ちに古典論で扱うのが良い近似であるかどうかはまだわからない。また、繋がっているスペクトルの途中まで量子論で、途中から古典論で扱うというのも、説明のつながりが非常に悪い。

本研究では、量子準位がはっきり決まるかどうかとスペクトルの温度依存性がどうなるかということ、どういときに量子準位が決まり、どういときに決まらないかの2点について、うまく説明する理論を探る必要があるということ、実験的に示すことができた。

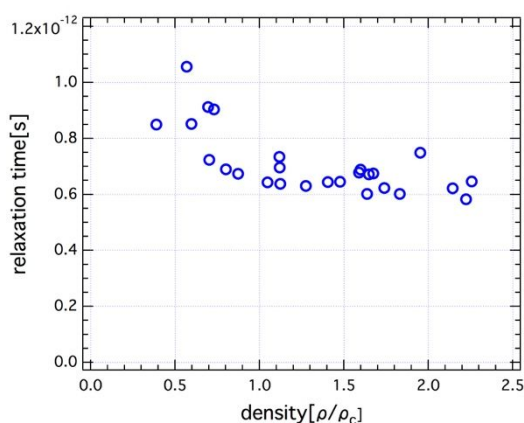


図 1：1-プロパノールの最低振動数モードの緩和時間の密度依存性

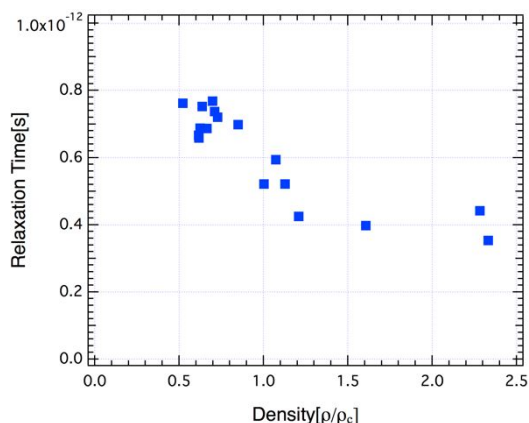


図 2：エタノールの最低振動数モードの密度依存性。

## 5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

2019年6月7日現在、1件投稿中で修正して再投稿を求められている。他に2件投稿準備中である。本研究は、半年遅れて追加採用されて始めることになったため、全体にスケジュールが

半年ほど遅れている。半年後くらいに掲載論文については補充可能となる予定であるので、記載を補充させてほしい。

〔学会発表〕(計 16 件)

本研究テーマに直接関係するものを で、本テーマに関連して、低振動数ラマン散乱の最低振動数モードの特性と起源を調べるという大枠の目的に関係するものを で示した。

NaOH, KOH水溶液および水の低振動数ラマン散乱  
天羽 優子, 大村 拓也, 渡邊 将孝, 亀田 恭男, 臼杵 毅,  
高分子討論会, 北海道大学(2018)

超臨界1-プロパノールのラマン散,  
加藤一, 天羽優子, 亀田恭男, 臼杵毅,  
化学系協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス(2018)

超臨界エタノールの低振動ラマン散乱,  
柿崎優也, 天羽優子, 亀田恭男, 臼杵毅,  
化学系協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス(2018)

Temperature dependence of the low-frequency Raman spectra of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O from 0.1 to 250 cm<sup>-1</sup>  
大村拓哉, 天羽優子, 亀田恭男, 臼杵毅  
化学系協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス(2018)

Low-frequency Raman spectra of 1,3-propandiol-acetone mixture  
藤井有平, 天羽優子, 臼杵毅, 亀田恭男  
化学系協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス(2018)

Low frequency Raman spectra of Pentaethylene Glycol  
鈴木和樹, 天羽優子, 亀田恭男, 臼杵毅  
化学系協会東北大会, 秋田大学手形キャンパス(2018)

On the correspondence between Raman band and discrete vibrational quantum level in the low-frequency region  
Yuko Amo, Takuya Oomura, Anan Hisamiti, Yasuo Kameda, Takeshi Usuki  
Japan/Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy May 24-25, 2018, Keio University

水のラマン散乱の最低振動数モード  
天羽優子, 大村拓也, 亀田恭男, 臼杵毅  
日本物理学会第73回年次大会(2018年)3/22-25, 東京理科大学野田キャンパス

NaOH, KOH水溶液のラマン散乱の最低振動数モード  
天羽優子, 渡邊将孝, 亀田恭男, 臼杵毅  
溶液化学シンポジウム  
2017年10月18日(水)~20日(金), イーグレひめじ(あいメッセホール)

1,3-プロパンジオール・アセトン混合系の光散乱の最低振動数モード  
天羽優子, 藤井有平, 亀田恭男, 臼杵毅  
日本物理学会(2017.9.21-24) 岩手大学理工学部

Temperature dependence of low-frequency Raman scattering of ethylene glycol  
久道亜南, 亀田恭男, 臼杵毅, 天羽優子  
化学系協会東北大会(2017.9.16), 岩手大学

超臨界状態に至るメタノールの低振動数ラマンスペクトル  
木村未来, 天羽優子, 亀田恭男, 臼杵毅  
化学系協会東北大会(2017.9.16), 岩手大学

Low-frequency Raman scattering of 1,3-propanediol-acetone mixture  
藤井有平、天羽優子、亀田恭男、白杵毅  
化学系協会東北大会(2017.9.16), 岩手大学

0.1 cm<sup>-1</sup> から250cm<sup>-1</sup> の水のラマンスペクトルの温度変化  
大村拓也、天羽優子、亀田恭男、白杵毅  
化学系協会東北大会(2017.9.16), 岩手大学

1,3-プロパングジオール・アセトン混合系の光散乱の最低振動数モード  
天羽優子、藤井有平、亀田恭男、白杵毅  
日本物理学会(2017.9.21-24) 岩手大学理工学部

NaOH, KOH水溶液の低振動数ラマン散乱  
天羽優子、渡邊将孝、亀田恭男、白杵毅  
日本分光学会H29年度年次講演会、  
早稲田大学、  
2017.5.23-2017.5.25

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

氏名：天羽 優子  
ローマ字氏名：(AMO, Yuko)  
所属研究機関名：山形大学  
部局名：理学部  
職名：准教授  
研究者番号：1150140127

### (2) 研究分担者

氏名：亀田恭男  
ローマ字氏名：(KAMEDA, Yasuo)

所属研究機関名：山形大学

部局名：理学部

職名：教授

研究者番号：60202024

(3)連携研究者

( )

研究者番号：

(4)研究協力者

( )