

(論文内容の要旨)

水は我々の身の回りで最も重要な物質の一つであり多くの側面からの研究が進められてきた。その過程で水の物性の特異性が明らかにされてきた。例えば 4℃での密度最大や異常に高いプロトン易動度などの性質である。これらの性質の起源はいまだに完全には明らかにされていないが、水の動的構造に起源を持つと考えられている。水の動的構造とは、構造と揺らぎが競合した系と理解される。ここでいう構造とは水素結合ネットワークであり、揺らぎとはサブピコ秒($\text{ps} = 10^{-12} \text{ s}$)で起こる水素結合の生成消滅などの水のダイナミクスをさす。最近の研究では、ネットワーク構造よりむしろ揺らぎが水の特異的な性質に重要な寄与をしているということが明らかになってきている。これまでの水の動的構造の研究においてはラマン分光法を用いた構造の研究が主であったが、分極揺らぎを直接観測できないという欠点があった。そこで、申請者は最近の超短パルスレーザーの発展で可能になったテラヘルツ時間領域分光法(テラヘルツ= $\text{THz} = 10^{12} \text{ Hz} = 33 \text{ cm}^{-1} = 4.1 \text{ meV}$)に着目して、装置開発およびそれをもちいた水の高速ダイナミクスの研究をおこなった。この方法は選択則から水のもつ「構造揺らぎ」を敏感に検出できる能力を秘めている。しかも、サブピコ秒領域の分極の時間相関関数を直接測定できることから、複素誘電率をクラマース・クロニッヒ変換なしで求めることができる。これまで、テラヘルツ時間領域分光法を用いて水の研究がなされてきたものの、水の吸収の強さから、測定は困難を極め、限られた周波数領域($\sim 2 \text{ THz}$)でしか行われてこなかった。この技術的な不足から、テラヘルツ時間領域分光法は水の動的構造研究に強力な手法であるにもかかわらず、その特長を十分発揮されずにいた。

本研究では、吸収の強い物質の複素誘電率の精密測定に適したテラヘルツ時間領域全反射減衰分光法の広帯域化と、精密な液体の温度変化が測定可能な液体用測定セルの開発に取り組んだ。その結果、世界に先駆けて 4-7 THz の水の精密な複素誘電率測定に成功している。申請者はブロードに広がったテラヘルツ領域の水の誘電スペクトルから、重要な 2 つのモードを抽出することに成功した。1 つは 1 THz 付近に存在する水の速い緩和モードであり、もう 1 つは 6 THz 付近に存在する水の分子間伸縮振動モードである。

まず、水の速い緩和モードは、緩和時間、振幅ともに温度依存のほとんどないモードであることが明らかになった。これは、先行研究とは大きく異なる結果である。この結果を、過去の超臨界水のマイクロ波分光の結果と比較検討することにより、この速いモードは、常温常圧で過渡的に生じている水素結合のない自由な水同士の衝突過程に起因することを提案した。これは、常温常圧で自由な水が存在していることを示すが、これは最近の全く異なる手法である Raman induced Kerr effect spectroscopy および X 線発光分光でも明らかにされてきていることと一貫する発見である。

次に分子間伸縮振動モードの解明に取り組んだ。このモードは水素結合ネットワークの実験的な証拠として重要視されてきたモードである。本研究では、赤外分光とラマン分光との相補性、すなわち、赤外分光が反対称なモードの検出に適し、ラマン分光が対称なモードの検出に適していることに着目した。水同位体、 H_2O 、 D_2O 、 H_2^{18}O の赤外活性を見積もったところ、 H_2O のみがほかの 2 つに比べて活性度が大きかった。一方、ラマンの場合は同位体置換で D_2O 、 H_2^{18}O の散乱強度が増加することが過去の研究から明らかになっている。申請者は、この反相関から水の分子間振動モードは、元々はラマン活性モードであるが水のランダムな環境を敏感に反映して、赤外活性を持つというモデルを提案している。

以上のように、本申請論文はテラヘルツ領域に存在する 2 つのモードの起源を明らかにし、揺らぎと構造がピコ秒領域で競合した水の動的構造の描像を明確化した。

(論文審査の結果の要旨)

本研究は、水の動的構造を明らかにするために、水のピコ秒領域の分極揺らぎをテラヘルツ時間領域全反射減衰分光法により明らかにしたものである。テラヘルツ時間領域分光法が水の動的構造研究にとって強力な手法となりうることは、従来から指摘されていたものの、その実験的困難から、水の研究のみが取り残された状態にあった。特に、2 THz 以上の領域は水素結合ネットワークの存在の実験的証拠と考えられている分子間伸縮振動が存在するものの、広帯域測定は特に困難であり、手法の確立が求められていた。本研究では、吸収の強い媒質の測定法として、提案されてきたテラヘルツ時間領域全反射減衰分光法を拡張し、世界に先駆けて、4-7THz の領域の複素誘電率測定を可能にしている。さらに全反射減衰分光法に特化した温度可変装置を独自に開発し、水や水溶液の精密な複素誘電率の温度依存測定を初めて確立している。これによって、従来では正確に抽出できなかった2つの赤外モードの詳細が明らかにされている。

本研究の水の動的構造研究への貢献の1つは1THz 水の速い緩和モードの解明である。速い緩和モードの存在は先行研究の2 THz までのテラヘルツ時間領域分光で既に明らかにされていたが、その起源は問題として残されていた。実際、相補的な手法である超高速分光においても、サブピコ秒領域に速い応答が存在することが明らかになっていたものの、その起源については議論が多く、決め手を欠く状態であった。これらの状況から、誘電分光における速い緩和モードの起源の解明がより強く求められていた。本研究では、先行研究より大幅に広帯域の測定を行い、速い緩和モードの正確な抽出および温度依存性の測定をおこなった。その結果、速い緩和モードの起源が水素結合のない自由な水にあることを実験的に明らかにしている。これは常温常圧の状態においても自由な水が存在することを意味しており、水の動的構造の研究において非常に重要な結論であるといえる。この結果は、様々な分子動力学計算などの相補的な研究の基礎を与えることが期待される。実際、ほぼ同時期にX線発光分光でもこのような水素結合のない水の存在が明らかにされ、この結論の正当性が示されている。

もう1つの重要な寄与は、水の分子間伸縮モードの解明である。本研究では、赤外分光の一種であるテラヘルツ分光とラマン分光とで検出できるモードの空間

氏 名	矢 田 祐 之
-----	---------

的な対称性が相補的である点に着目し、水素結合度が異なる同位体置換の実験をおこなっている。その結果、同位体置換効果は赤外活性度とラマン活性度で反相関であることを見出した。これによって水の分子間伸縮モードは水のランダムな環境を敏感に反映した赤外活性を持つことを提案している。このようなテラヘルツ領域の分子間伸縮モードの同位体効果は申請者によってはじめて見出されたものであり、水の乱雑な構造を考える上で重要な発見である。

以上より、本申請論文は新規なテラヘルツ分光法を開発、水の動的な構造に関する重要な知見という点で高い水準にあることが確認された。よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。