



THz振動分光法を用いたセミクラスレートハイドレートおよび塩水和物における分子間相互作用の評価

三輪, 泰大

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2023-03-25

(Date of Publication)

2026-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8547号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100482295>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



(別紙様式4)

論文内容の要旨

氏名 三輪 泰大
専攻 人間環境学
指導教員氏名 谷 篤史

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

THz振動分光法を用いたセミクラスレートハイドレートおよび
塩水和物における分子間相互作用の評価

論文要旨

イオン間相互作用や分子間相互作用といった分子間力は、物質の熱力学的性質や相変化に直接影響を及ぼしたり、結晶全体の連結性や立体構造の形成・保持に関わったりすることが知られている。このうち主に水素結合に代表される分子間相互作用は周囲の原子やイオンとの位置関係により大きく変化することから、分子間相互作用を直接観察・評価することで物質の識別を可能にしたり、物性値が変化する要因を解き明かしたりすることができる。この分子間相互作用は光と電波の間の帯域であるテラヘルツ (THz) 領域相当のエネルギーを持つため、THz領域において物質を観察することで相互作用を直接評価することができる。

陽イオン、陰イオン、水分子から構成されるセミクラスレートハイドレート (SCH) と塩水和物には、水素結合などのイオン間/分子間相互作用が数多く存在している。SCHでは、陽イオン-陰イオンのイオン間相互作用、水分子間同士での水素結合、さらに水分子の一部と置換する形でケージ構造に組み込まれた陰イオン-水分子間の相互作用や陽イオン-水分子間の相互作用がある。塩水和物では、構成物質および水和数により複数のイオン間/分子間相互作用 (陽イオン、陰イオン、水分子のうち各々異なる2者間での相互作用) があり、水素結合の配置や数は大きく異なる。よって、SCHや塩水和物では、こうした分子間相互作用が平衡温度や弾性率などの物理化学的特性に影響を与えるほか、分子間相互作用の観察は物質の識別に有効であると考えられる。

SCHは、大気圧下での生成条件が穏やか (平衡温度が0°C以上) で、潜熱蓄熱材としての利用が期待されている。使用に適した平衡温度を得るためにはゲスト物質としてのイオン

の組み合わせを自由に選択できることが望まれている。陽イオンと陰イオンの組み合わせで平衡温度を変えられることは知られているが、陽イオンや陰イオンを変えることで変わるイオン間/分子間相互作用と平衡温度にどのような関係があるかについての考察はなされていない。分子間相互作用の観点からSCHの平衡温度がどう決まっているのか明らかにすることは、SCHの平衡温度の推測やチューニングに役立つこととなり、開発の際の省力化に繋がる。

塩水和物は、多くの種類の塩で複数の水和数を持ち、水和数により物性値が変化することが知られている。高い貯蔵効率とサイクル耐久性の面などから水和脱水反応を利用した季節蓄熱媒体としての活用がエネルギー問題に対処するために注目されているが、熱貯蔵過程で起こりうる相分離が水和数の程度に大きく影響されることから、塩水和物の水和数を容易に特定すること、可能であればその場観察を行えることがモニタリング技術として求められている。さらに、塩水和物は地球上のみならず、氷天体表層にも存在しているとされている。氷天体にある内部海の初期組成や凍結速度、氷天体表層での紫外線照射によりイオン種や水和数の異なる塩水和物が生じることから、水和数を含めた物質の識別が可能となるツールは氷天体表層環境を解き明かす手がかりとなり、惑星科学の発展において欠かせないものである。しかし、これまでの観察手法である従来の波数領域のRaman分光法や粉末X線回折 (PXRD) は、明確な識別性とその場観察の2つの特徴を兼ね備えていないという課題がある。その場観察に有用である従来の波数領域のRaman分光法では、異なる高次水和物の塩由来のスペクトルにおいて、Ramanピークがほぼ同じ位置に現れるために、個々の水和数を含めた物質の識別は困難である。また、PXRDについてはその場観察に不向きである。

以上を踏まえ、本研究ではTHz振動分光法に分類される低波数Raman分光法とTHz吸収分光法を用いてSCHと塩水和物の観察を行った。これらの2つのTHz振動分光法は、それぞれ散乱分光法と吸収分光法に属し、選択律が異なることから、2つの分光法を組み合わせることは、より詳細な分子の動きを捉えることを可能にする。計測対象物質として、SCHでは最も一般的な臭化/塩化-テトラブチルアンモニウム/テトラブチルホスホニウムハイドレート、塩水和物では水和数の種類が多い塩化マグネシウム水和物と硫酸マグネシウム水和物を取り扱った。SCHに関しては、イオン間/分子間相互作用と平衡温度との関係を明らかにするため、異なるゲスト物質によるSCHをTHz振動分光法で直接観察し、イオン間/分子間相互作用について考察した。また、塩水和物に関しては、THz領域における塩水和物の水和数

を含めた識別性の検討をするため、複数の水和物を持つ塩水和物をTHz振動分光法で観察し、THz振動分光ピークの違いについて考察した。

SCHに関する研究では、低波数Ramanスペクトルにおいて、 200 cm^{-1} 付近のピークが水分子-水分子間の伸縮振動に対応し、 65 cm^{-1} 付近のピークが主にイオン間相互作用に対応していることが分かった。どちらも陽イオンと陰イオンの組み合わせによりピークの特徴が異なり、 200 cm^{-1} 付近のピークについては、平衡温度の高いTBAB \cdot 26H $_2$ OとTBACハイドレートが 200 cm^{-1} 未満の相対的に低波数な位置にピークを持った。一方の 65 cm^{-1} 付近のピークについては、これら2つのSCHのピークが相対的に高波数な位置に観測された。またTHz吸収スペクトルでは、 $48\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ 付近は主に陽イオンによる差異が見られたことから陽イオン-水分子間の相互作用、 $30\text{-}42\text{ cm}^{-1}$ 付近は陰イオンによる差異が見られたことから陰イオン-水分子間の相互作用の影響を反映していると考えられる。異なるゲスト物質のSCHにおける $48\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク位置の大小関係は、低波数Ramanスペクトルの 200 cm^{-1} 付近のピーク位置の大小関係と類似していた。また、 $30\text{-}42\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、水和数の異なる同一ゲスト物質によるSCH間で水和数の大きいSCHで2つに分かれたピークが観察され、水和数による違いも反映していた。さらに、この付近のピークはクラスレートハイドレートや氷よりも約7倍の吸収係数の値を持ち、SCH特有の吸収であることが分かった。このように両方の分光法を用いることでSCHを構成する陽イオン、陰イオン、水分子の異なる相互作用を評価できる。さらに平衡温度との関係は、低波数Ramanスペクトルの 200 cm^{-1} 付近のピークが負の相関関係を示し、 65 cm^{-1} 付近のピークが正の相関関係を示した。THz吸収スペクトルでは、同一陽イオン種間で $30\text{-}42\text{ cm}^{-1}$ 付近のTHz吸収ピークが高波数側の時、同一陰イオン種間で $48\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ 付近のTHz吸収ピークが低波数側の時に平衡温度が高くなる傾向にあった。このことからTHz振動分光法による分子間相互作用の直接観察・評価が平衡温度の指標として利用できる可能性を見出した。

塩水和物に関する研究では、低波数Ramanスペクトルにおいて、高次水和物で 60 cm^{-1} 付近に水分子に関連するピークを持つことが分かった。また、塩化マグネシウム水和物、硫酸マグネシウム水和物ともに6水和物塩で最も低波数に追加でピークを持つことが分かった。これらのピークは塩水和物の分子間配置（距離や角度）と関連しており、特に塩化マグネシウム6水和物では弱い水素結合の存在が示唆された。さらに、水和数によるスペクトルの変化は単調なものではないため、低波数に存在する固有のピークから物質を識別することができると考えられる。硫酸マグネシウムのTHz吸収スペクトルでは、無水塩を除く塩

水和物でいくつかの吸収ピークを示すことが分かった。それらのうち、異なる水和数間で共通した位置にピークを有していることが観察されたが、各水和数の塩で大きな吸収を持つピーク位置は明確に異なっていた。60 cm^{-1} 付近を境として2つの領域に大別すると、高波数側では70 cm^{-1} 付近の共通するピークの吸収の大きさが異なり、さらに高波数で水和数によって特異的なピークが観察された。また、低波数側については高次水和物で大きな吸収を持つピークがあり、それらのピーク位置は各水和数で顕著に異なっていた。低波数 Raman スペクトルと THz 吸収スペクトルを比較すると、水和数によるスペクトルの変化が単調なものではない点と、6水和物塩で最も低波数に Raman ピークもしくは吸収の大きいピークが見られる点は類似していた。一方で、60-70 cm^{-1} 付近のピークは低波数 Raman スペクトルでピーク位置が異なっているのに対して、THz 吸収スペクトルでは吸収の大きさが異なっている特徴を示した。また、低波数 Raman スペクトルでは硫酸マグネシウム11水和物でピークの数是最も多くなったが、THz 吸収スペクトルではそのような特徴は観察されなかった。以上のように、塩水和物の低波数 Raman スペクトルと THz 吸収スペクトルは、それぞれの観測手法で水和数ごとに異なるスペクトルを持つことが明らかとなったため、いずれか一つのスペクトルだけでも水和数を含めた塩水和物の識別が可能であると言える。加えて、THz 吸収分光法と低波数 Raman 分光法の両方の分光法を用いることで、より精度を高めた水和数を含めた塩水和物の識別が可能であると言える。

本研究における THz 領域を用いたイオン間/分子間相互作用の直接観察・評価では、SCH に対し平衡温度の指標として利用できる可能性を見出し、塩水和物では従来の Raman 分光観察に加えて THz 領域の振動分光観察を合わせることで、水和数を含めた塩水和物の同定が簡便に行えることを提案した。

(注) 3,000~6,000字 (英語の場合は1,000~2,000語) でまとめること。

論文審査の結果の要旨

氏名	三輪 泰大		
論文題目	THz振動分光法を用いたセミクラスレートハイドレート および塩水和物における分子間相互作用の評価		
判定	合格・不合格		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	准教授	谷 篤史
	副査	教授	青木 茂樹
	副査	教授	佐藤 春実
	副査	教授	江原 靖人
	副査	助教	小谷野 由紀
要 旨			
<p>令和5年2月17日9:30-10:30, 鶴甲第二キャンパスF254において, 三輪泰大氏の本論文審査報告会を公開形式にて実施し, 引き続き10:30-11:00に本論文審査委員会委員5人による審査を行った.</p> <p>三輪泰大氏の研究は, テラヘルツ (THz) 領域の振動分光を用いたイオン間・分子間相互作用を直接観察・評価することを通して, 潜熱蓄熱材料として注目されているセミクラスレートハイドレート (SCH) の平衡温度の指標を得ることや誘電率などの物性を明らかにすること, ならびに複数の水和数を持つ塩水和物を容易に識別できる信号の特徴を明らかにすることを目指した研究である. 現状ではクラスレートハイドレートや塩水和物のTHz領域の振動スペクトルが数例報告されているのみであり, 包接されるゲスト分子を系統的に変えた, あるいは塩水和物の水和数を系統的に変えたときのTHz領域の振動スペクトルの変化を観察するという本研究は, スペクトルの報告だけでも十分に新規性のある研究である. それに加え, SCHではその平衡温度 (分解温度) とTHz振動モードによい相関があることや複素誘電率を明らかにし, 塩水和物では水和数の違いによる特徴的なTHz振動モードがあることを示した. こうした成果は, 潜熱蓄熱材として利用されるSCHではチューニング可能な平衡温度の簡易推定法として, 塩水和物では水和数の非破壊計測法として利用できることを示唆している. 特に氷天体表層環境をリモートで観測する際には, 従来の観測領域にTHz領域を加えることで, 表層に存在</p>			

するとされる塩水和物について水和数を含めて推定できることを示し、惑星科学での新たな研究の起点となる成果と評価できる。

本論文「THz振動分光法を用いたセミクラスレートハイドレートおよび塩水和物における分子間相互作用の評価」は6章から構成されている。第1章の導入からはじまり、第2章・第3章ではSCHのTHz分光を、第4章・第5章では塩水和物のTHz分光をラマン分光と吸収分光にそれぞれ分けてまとめている。第2章では、 65 cm^{-1} 付近に見られるラマン信号がイオン間相互作用に起因していることを明らかにし、そのピーク位置は異なるゲスト分子を包接するSCHの平衡温度と正の相関があることから、ゲスト分子間の結合の強さがSCHの平衡温度に大きく影響していることを示した。第3章では、水やクラスレートハイドレートでは顕著に見られない吸収ピークが $30\text{-}42\text{ cm}^{-1}$ に現れることを明らかにし、ゲスト物質によって異なる複素誘電率を求めた。第4章では、塩化マグネシウムと硫酸マグネシウムの様々な水和物に特徴づけられる低波数領域のラマンピークが 60 cm^{-1} 付近に見られることを明らかにし、従来の中間赤外領域での計測により塩水和物の識別性を向上させることができることを示した。第5章では、硫酸マグネシウムのTHz吸収スペクトルのピークが水和数で異なる位置にできることを明らかにし、吸収や反射スペクトルからも水和数を含めた塩水和物の識別が可能であることを示した。

本論文の第2章に関してはWoS国際学術誌Moleculesに出版済で、他に以下にあげられるレフェリー付きの論文1件が受理されている。第3章に関する原稿の執筆は終り、現在進めている分子計算による振動モードの帰属を加筆した後、国際学術誌に投稿する計画である。また、第4章と第5章についても結果を精査し、国際学術誌に投稿する準備を進めている。よって、本審査論文審査の結果、5名の審査委員全員が博士（理学）の学位を得る資格があると承認した。

レフェリー付きの論文：

Yasuhiro Miwa, Tomoki Nagahama, Harumi Sato, Atsushi Tani, Kei Takeya

Intermolecular interaction of tetrabutylammonium and tetrabutylphosphonium salt hydrates by low-frequency Raman observation

Molecules, 2022 (Aug), 27(15), 4743

doi: 10.3390/molecules27154743 (IF=4.927)

三輪 泰大, 谷 篤史

H₂O₂添加したTBABハイドレートの γ 線照射効果

Advances in ESR Applications, 2023, 41, accepted

レフェリー付きの論文の発表について、記載すること。