

## 論文の内容の要旨

論文題目 Dynamics of microscopic solvent environment studied  
by vibrational band shape analysis

振動バンド形をプローブとした溶液中の

微視的溶媒環境の動的特性

氏名

林 友將

### 【序論】

振動スペクトルは、分子構造のみならず、分子の置かれている局所的な環境に敏感であるため、微視的溶媒環境およびその動的特性の研究に非常に有用である。筆者は修士課程において分子動力学計算(MD)プログラムを製作し、MD 計算と分子軌道(MO)計算を組み合わせ、振動位相緩和、振動バンド形を計算する理論、プログラムを開発した。博士課程においては、MD / MO アプローチによる溶液中での振動数計算を溶媒の電子分極応答の揺動を含むよう発展させ、また振動位相緩和過程の非 Gauss 性を考慮した非対称バンドのシミュレーション手法の開発を行った。アセトン C=O 伸縮振動のアセトニトリル溶液の赤外吸収バンド形について、シミュレーションおよび赤外吸収の精密測定を行い、真空中からの波数シフト、バンド幅および非対称性に注目して比較した結果、いずれもよく一致した。

### 【理論と計算】

#### 1. 振動バンド形と振動位相緩和 (バンドの非対称性を含んだシミュレーション)

これまでの研究では、振動位相緩和の過程は中心極限定理により近似的にガウス過程が成立するとして取り扱われてきた。しかしながら、その仮定の下では振動バンド形は常に左右対称になり、非対称バンドを記述することはできない。本論文では、振動自己相関関数のキュムラント展開の 3 次の項まで考慮することで、バンドの非対称性を考慮した。

赤外吸収バンド形  $I(\omega)$  は次式に示すように、分子の振動自己相関関数  $C_{\text{vib}}(t)$  および回転自己相

関関数  $C_{\text{rot}}(t)$  の積のフーリエ変換であらわされる。

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C_{\text{vib}}(t) C_{\text{rot}}(t)$$

振動自己相関関数  $C_{\text{vib}}(t)$  は揺動する瞬時振動数の時間積分を位相とする振動子の集団平均であらわされるが、キュムラント展開の3次まで計算して式変形することにより次式が得られる。

$$\begin{aligned} C_{\text{vib}}(t) &= \left\langle \exp\left(-i \int \omega(t') dt'\right) \right\rangle \approx \exp(-i\langle\omega\rangle t) \exp\left[-\int d\tau(t-\tau)\langle\delta\omega(0)\delta\omega(\tau)\rangle\right] \\ &\times \exp\left[-i \int d\tau_1 \int_0^{-\tau_1} d\tau_2 (t-\tau_1-\tau_2)\langle\delta\omega(0)\delta\omega(\tau_1)\delta\omega(\tau_1+\tau_2)\rangle\right] \\ \delta\omega &\equiv \omega - \langle\omega\rangle \end{aligned}$$

2次のキュムラントは瞬時振動数の2次相関関数  $\langle\delta\omega(0)\delta\omega(t)\rangle$ 、3次キュムラントは3次相関関数  $\langle\delta\omega(0)\delta\omega(t_1)\delta\omega(t_1+t_2)\rangle$  の時間積分を含んだ式であらわされる。2次相関による項は振動自己相関関数のノルムを時間とともに減衰させるのに対して、3次相関による項は振動自己相関関数の振動数を時刻とともに変調する(チャープさせる)。MD および MO 計算から求めた各時刻での瞬時振動数から、その2次相関、3次相関関数を計算し、上式に従って振動自己相関関数を計算した。

## 2. 久保理論の拡張

久保理論においては、瞬時振動数の2次相関関数が  $\langle\delta\omega(0)\delta\omega(t)\rangle = \langle\delta\omega^2\rangle e^{-t/\tau}$  のように相関時間  $\tau$  で指数関数的に減衰するとして、bandshape function を導出する。本論文では久保理論を拡張し、3次相関関数も同様の減衰  $\langle\delta\omega(0)\delta\omega(t_1)\delta\omega(t_1+t_2)\rangle = \langle\delta\omega^3\rangle e^{-t/(t_1+t_2)/\tau}$  を仮定することで、非対称性を含んだ bandshape function を導出した。相関時間  $\tau_i$  をとする緩和過程が複数存在するときの時間領域における表式は次のようになる。

$$C_{\text{vib}}(t) = \exp(-i\langle\omega\rangle t) \prod_i \exp\left[-\tau_i^2 \langle\delta\omega^2\rangle \left\{t/\tau_i - (1 - e^{-t/\tau_i})\right\} - i\tau_i^3 \langle\delta\omega^3\rangle \left\{(t/\tau_i - 2) + (t/\tau_i + 2)e^{-t/\tau_i}\right\}\right]$$

この式を、実測バンド形の時間領域での解析に用いた。

## 3. 溶質の溶液中での瞬時振動数の計算

溶液中での溶質の各時刻での瞬時振動数は、Coulomb、Lennard-Jones(LJ)相互作用によって真空中の値からシフトする。Coulomb 相互作用による振動数変化の計算のために Direct Field / Reaction Field 法(DF / RF 法)を開発した。この方法では、溶質の着目する振動モードについて、溶媒が作る静電的環境に対する振動数の依存性を MO によって求め、MD 計算による溶質溶媒のトラジェクトリとあわせて、瞬時振動数を各時刻で計算する。具体的には、振動数変化を、溶媒の固定電荷が作る静電場  $\vec{E}_{\text{direct}}$  および溶媒の電子分極の反作用場応答(反作用場係数  $g$ ) について次式のように2次まで Taylor 展開する。

$$\Delta\omega_{\text{CL}} = \frac{\partial\omega_{\text{CL}}}{\partial g} g(t) + \frac{\partial\omega_{\text{CL}}}{\partial E} \bar{E}_{\text{direct}}(t) + \frac{\partial^2\omega_{\text{CL}}}{\partial g\partial E} g(t)\bar{E}_{\text{direct}}(t) + \frac{\partial^2\omega_{\text{CL}}}{\partial g^2} g(t)^2 + \frac{\partial^2\omega_{\text{CL}}}{\partial E^2} \bar{E}_{\text{direct}}(t)^2$$

展開係数は、SCRF 法と電場の Finite Field 計算を組み合わせで求めた。プログラムは GAMESS、計算レベルは B3LYP/6-31+G\*である。LJ 相互作用による振動数変化には半古典摂動法を用いた。

## 【結果と考察】

### 1. 瞬時振動数および分極の時間発展(動的な分極構造)

シミュレーションによって計算されたアセトン 1 分子のアセトニトリル溶液中での C=O 伸縮の瞬時振動数および分極の時間発展を図 1 に示す。瞬時振動数は Coulomb 相互作用によって真空中から大きく低波数シフトし、溶媒環境の時間変化に従って揺動している。双極子モーメントも、瞬時振動数に対応して揺動している。また、アセトンは 517 ps において、大きく分極した構造 (5.3 Debye) をとっている。シミュレーションでは 1 ns に 1 回程度の割合でこのような構造が表れた。これはカルボニル基がほぼ完全に分極した構造に対応している。極性溶媒中でのアセトンへの求核反応にはこのような分極構造が関与している可能性が示唆される。

### 2. バンド形のシミュレーションおよび実験結果

#### 2.1 真空中からの波数シフト、バンド幅

アセトン C=O 伸縮振動のアセトニトリル溶液中での赤外吸収バンドの真空中からの波数シフト、バンド幅について、DF / RF 法による計算結果を従来の半古典摂動法による計算および実測とともに表 1 に示す。

DF / RF 法による計算は波数シフト、バンド幅ともに実験値を非常に良く再現した。

#### 2.2 バンド形の非対称性についての計算、実験結果

さらに、このバンドについて精密測定を行った結果、わずかに非対称であることが分かった。このバンド形の非対称性に注目し、シミュレーション結果、実験結果および Lorentz フィットとの残差をそれぞれ図 2、図 3 に示す。2 次相関のみのシミュレーションによるバンド形は左右対称であるため、残差がピーク位置に対して左右対称であるのに対して、3 次相関まで含めたバンド形は非対称となり、残差はピーク位置で微分形になっている。これは、遅い緩和を示す Coulomb 相互作用による位相緩和の非 Gauss 性により、遅い時間領域に対応するピーク付近のバンド形が非対称になったためである。一方、実験値の残差も 3 次相関を考慮したシミュレーションと同様にピーク位置で微分形をとっている。このように、アセトン C=O 伸縮振動バンド形の溶液中での非対称性について 3 次相関を考慮したシミュレーションにより初めて再現することができた。

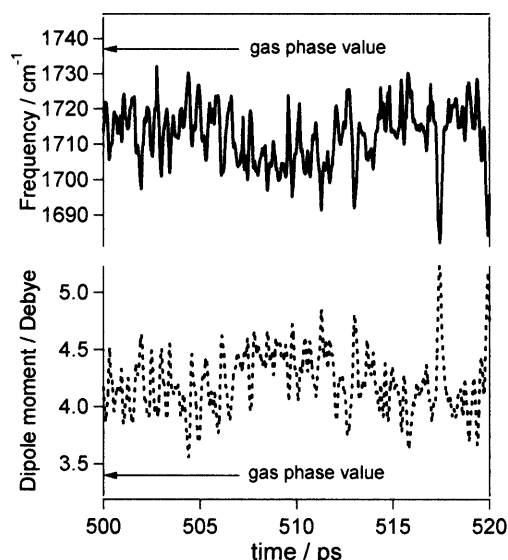


図 1 アセトン C=O 伸縮振動の瞬時振動数および分極の時間発展  
瞬時振動数 (実線); 双極子モーメント (破線)

	Semiclassical	DF / RF	Obs
Frequency shift (cm <sup>-1</sup> )	-3.9	-24.8	-24
Band width (cm <sup>-1</sup> )	5.2	10.0	9.6

表 1 アセトン C=O 伸縮振動の振動数シフトとバンド幅  
Semiclassical: 従来の計算(クーロンによる波数シフトの計算に半古典摂動法を用いた)、DF / RF: 本論文での計算、Obs: 実

### 3. 実測バンドの時間領域解析

実測バンド形から振動位相緩和過程についてのさらに詳細な情報を得るために、時間領域における解析を行った。測定された図3の

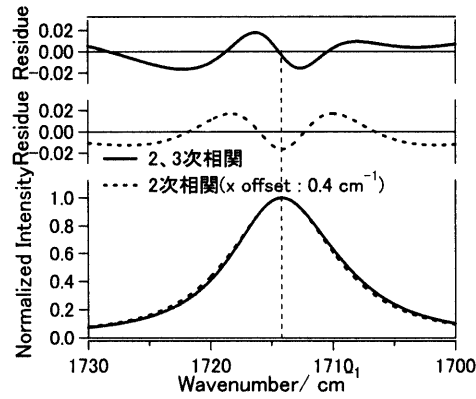


図2 シミュレーション結果

シミュレーション結果（縦軸下）、Lorentz フィットとの残差（縦軸上）

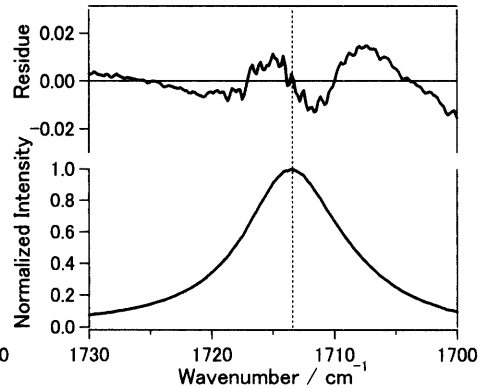


図3 実験結果

実験結果（縦軸下）、Lorentz フィットとの残差（縦軸上）

バンド形を逆フーリエ変換して振動自己相関関数を求めた。そのノ

ルムおよびバンドの非対称性に伴う振動の位相シフトをシミュレーション結果とともに図4、5に示す。振動自己相関関数のノルムについては実測およびシミュレーションは非常に良く一致し、位相シフトの方向も一致した。実験値による2つのプロットを、単一指数関数であらわされる2つの振動位相緩和過程が存在すると仮定してフィッティン

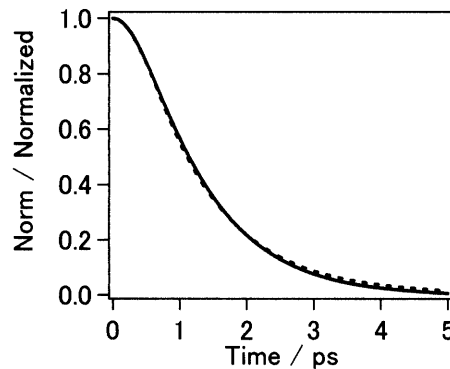


図4 振動自己相関関数のノルム

実験値（破線）、計算値（実線）

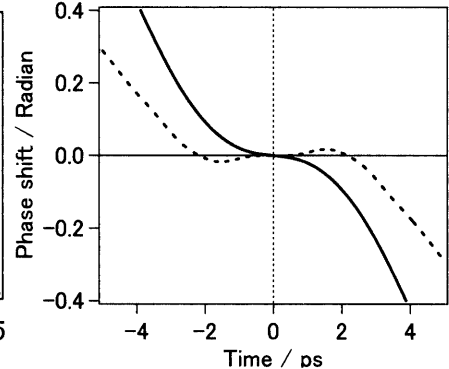


図5 バンドの非対称性に伴う振動自己相関関数の位相シフト

実験値（破線）、計算値（実線）

グを行った。2つの振動位相緩和成分の緩和時間のフィッティング結果とシミュレーション結果を表2に示す。フィッティングによる結果から逆フーリエ変換に伴う応答関数(0.3 ps)を差し引くことにより、フィッ

	実測	シミュレーション
クーロン / ps	0.8 (0.3)	0.4
LJ/ ps	0.3 (0.3)	0.1

表2 2つの振動位相緩和成分の緩和時間

括弧内は実測の逆フーリエ変換にともなう応答関数

ずれの結果でも Coulomb による緩和時間が長く、LJ による緩和時間が短くなっており、これは Coulomb 相互作用が溶質溶媒の集团的運動に、LJ が局所的衝突に対応していることと矛盾しない。

#### 【まとめ】

DF/ RF 法による溶液中での赤外吸収バンドのシミュレーションは、実験結果と波数シフト、バンド幅ともにより一致を示し、赤外吸収バンドから溶液内での静電環境の揺動とそれによる溶質の動的分極構造について既存の手法では得られなかった貴重な情報が得られる事が分かった。赤外吸収バンド形の精密測定とバンドの非対称性を考慮したシミュレーションから、Coulomb、LJ 相互作用による2つの振動位相緩和過程を分離して解析できることを初めて明らかにした。