

論文審査の結果の要旨

氏名 林 友將

本論文は、溶液中での振動位相緩和、振動バンド形の新しい理論解析手法である DF / RF (Direct Field / Reaction Field)法の開発と、そのアセトン 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形への応用を主題として6章から構成されている。第1章では導入として、振動バンド形、振動位相緩和および溶媒誘起動的な分極構造の関係と、振動バンド形をプローブとした溶液研究の意義が述べられている。第2章では、振動バンド形、振動位相緩和についての基礎となる久保理論について概説し、また振動バンドの従来のシミュレーションによる研究の特徴および問題点を述べ、本論文での DF / RF 法が従来の手法の問題点を克服するものであることが示されている。第3章では DF / RF 法について、その基礎となる溶質溶媒相互作用ハミルトニアン構築と、実際の計算について詳しく述べられている。溶質溶媒間の Coulomb 相互作用を、溶媒の固定電荷による電場、Direct Field と電子分極による反作用場、Reaction Field に分けてモデル化し、それらをパラメータとして溶質の分子軌道計算を行うことで、少ない計算コストで溶質の電子状態変化や溶媒の電子分極を取り込んだシミュレーションが可能になっている。第4章では基本的な極性分子であるアセトンについて、アセトニトリル溶液中での C=O 伸縮振動の赤外吸収バンドのシミュレーションを行っている。ピーク位置、バンド幅ともにシミュレーション結果は実験結果をきわめてよく再現しており、従来の半古典摂動法と比較して良い結果が得られることが示された。バンド形への寄与は Coulomb 相互作用が支配的であり、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な分極構造についての情報が得られる事が分かった。また、1 ns に1回程度カルボニルがほぼ完全に分極した構造をとっており、こうした構造が極性溶媒中でのカルボニルへの求核反応に寄与することが示唆された。第5章では、バンド形の非対称性を含んだシミュレーションの開発と、第4章の系への応用が述べられている。まず瞬時振動数の3次相関をシミュレーションで考慮することで非対称性を含んだバンド形の計算ができることが示され、次に久保理論が非対称性を含んだ形式に拡張されている。アセトン C=O 伸縮振動のアセトニトリル溶液中でのバンドの非対称性について計算は実験で得られた傾向を正しく再現している。Coulomb および LJ 相互作用それぞれによる振動位相緩和過程について、非対称性の原因である非 Gauss 性の起源について考察し、それぞれの過程の非 Gauss 性の大小と相互作用距離の大小との関連が示唆されている。さらに、実測バンド形の時間領域での解析から Coulomb および LJ

ーションと誤差範囲で一致している。第6章では、これらの結果のまとめと今後の研究の方針が示されている。

本論文において提出者は、ピークシフト、バンド幅に加えて非対称性も含めて振動バンド形を計算できる新しいシミュレーション手法を開発し、その手法をアセトン C=O 伸縮振動のアセトニトリル溶液に適用した。赤外吸収バンド形のシミュレーションと実験の比較から、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を明かにした。また、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。これらの業績は独創性に富み、また信頼できるシミュレーションと精密に実行された実験に基づいており、極めて高く評価される。

本論文の第4章の一部は、Chemical Physics Letters 誌に公表済み（濱口宏夫との共著）であるが、論文提出者が主体となって理論構築、計算および実験を行っており、その寄与が十分であることから、学位論文の一部とすることに何ら問題はないと判断する。

以上の理由から、論文提出者林友將に博士（理学）の学位を授与することが適当であると認める。