

# 論文内容の要旨

## 振動バンド形解析を用いた溶液中における化学反応ダイナミクスの研究 (Chemical Reaction Dynamics in Solutions as Studied by Vibrational Band Shape Analysis)

氏名 渡邊 大助

【序】溶液中における化学反応のダイナミクスを解明することは、物理化学の主要な課題の一つである。短パルスを用いた時間分解分光法は化学反応ダイナミクス研究の強力な手法であるが、その手法の原理上、対象とする反応の開始を制御して、個々の分子の反応を同期して開始させる必要がある。この制約のため、特に超高速ダイナミクスに関しては、適用対象は光誘起の反応に限られる。しかし、フラスコ中の有機化学反応や生化学反応を含む興味深い化学反応の多くは個々の分子が自発的に反応する熱反応であり、このような時間分解できない反応の超高速ダイナミクスを研究することは極めて困難である。筆者は、振動バンド形解析という手法を用いることで、熱反応の超高速ダイナミクスを、振動数領域から研究することを試みた。

【理論 (第3章)】初めにバンド形解析の原理を概説する。溶液中における分子のある振動モードに注目すると、その瞬時振動数  $\omega(t)$  は図1に示すように揺動している。この揺動の原因は、溶液構造の変化、溶媒分子の衝突、化学反応など種々考えられるが、これらが研究対象となるダイナミクスである。観測されるバンド形は、Wiener-Khinchinの定理により、

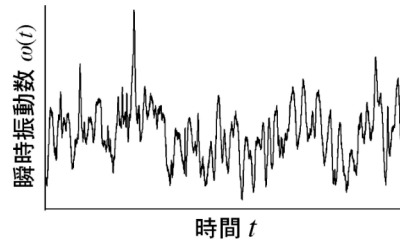


図1：瞬時振動数の変動の模式図

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} \exp[-i\omega t] \left\langle a(t)a(0) \exp\left[i \int_0^t \omega(\tau) d\tau\right] \right\rangle dt \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 $a(t)$ は振幅であり、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を表す。このように、振動バンド形には、瞬時振動数の揺動を通して分子のダイナミクスが反映されている。振動数の揺動を適切にモデル化することで理論的バンド形の具体的な表式を導き、それを用いて実測バンド形を解析することでダイナミクスに関する情報が得られることになる。最も単純な二値交換モデルの場合、それぞれの振動数間遷移速度を  $W_1$ 、 $W_2$  とし、理論的バンド形は次のように与えられる [1]。

$$I(\omega) = \frac{1}{W_1 + W_2} \operatorname{Re} \left[ \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i(\omega - \omega_1) + W_1 + \Gamma_1 & -W_2 \\ -W_1 & i(\omega - \omega_2) + W_2 + \Gamma_2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} W_2 & 0 \\ 0 & W_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \right] \quad (2)$$

ただし、 $\Gamma_1$  と  $\Gamma_2$  は、それぞれの状態において二値交換以外の要因で起こる緩和を現象論的に表したものである。これは、振動数の揺動を、二値交換と白色ノイズとの重ね合わせでモデル化したことに相当する(図2)。実際の化学反応を二値交換でモデル化し、式(2)を用いてダイナミクスを研究した例として、水溶液中における硫酸塩のイオン会合反応、*tert*-ブタノールの脱水反応、N,N-ジメチルアセトアミドのプロトン化反応についての結果を示す。

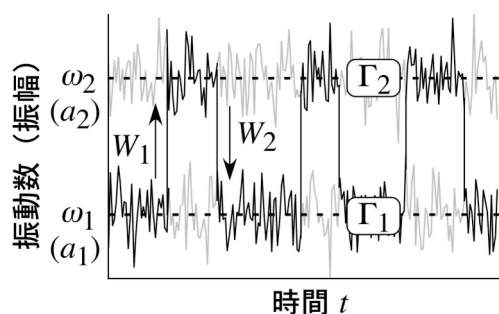


図2：二値交換モデルの振動数揺動

【硫酸塩のイオン会合反応(第4章)】硫酸塩を初めとする種々の無機塩は、水溶液中においてイオン対を形成する。特に硫酸マグネシウムに関する研究例は多く、その会合は極めて動的であることが示唆されている[2]。図3は、水溶液中における硫酸マグネシウムの硫酸イオン  $a_1$  モードのラマンバンド形の濃度変化である。硫酸マグネシウムの会合反応を図4のようにモデル化し、図3のバンド形を理論的に解析することで、この反応ダイナミクスを検証した。まず、濃度0の極限では会合は起こらないとして、そこでのピーク位置とバンド幅とから  $\omega_1$  と  $\Gamma$  を決定した。次に、低濃度において成り立つ非対称交換極限の近似を用いると、ローレンツ関数によるフィットで得られるピーク位置とバンド幅を  $\omega_1 + \Delta\Omega$  および  $\Gamma + \Delta\Gamma$  として、ピークシフト  $\Delta\Omega$  とバンド幅の増加  $\Delta\Gamma$  との間に  $\Delta\Gamma = \tau\Delta\Omega$  の関係があることが示される[3]。ここで、 $\tau$  は  $(\omega_2 - \omega_1)/W_2$  で定義されるパラメータであり、 $W_2$  を定数とする現在のモデルでは  $\Delta\Gamma$  と  $\Delta\Omega$  の間に比例関係が期待されることになる。実験から得られた  $\Delta\Gamma$  と  $\Delta\Omega$  のプロットを図5に示す。理論から予測される通りの比例関係が得

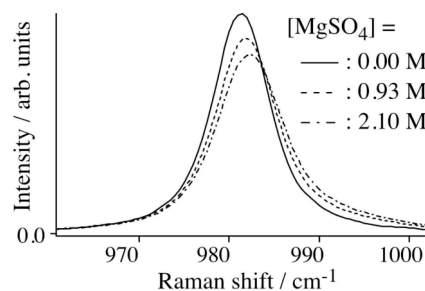


図3：硫酸マグネシウムのバンド形

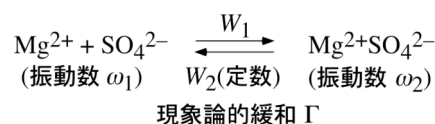


図4：反応のモデル化

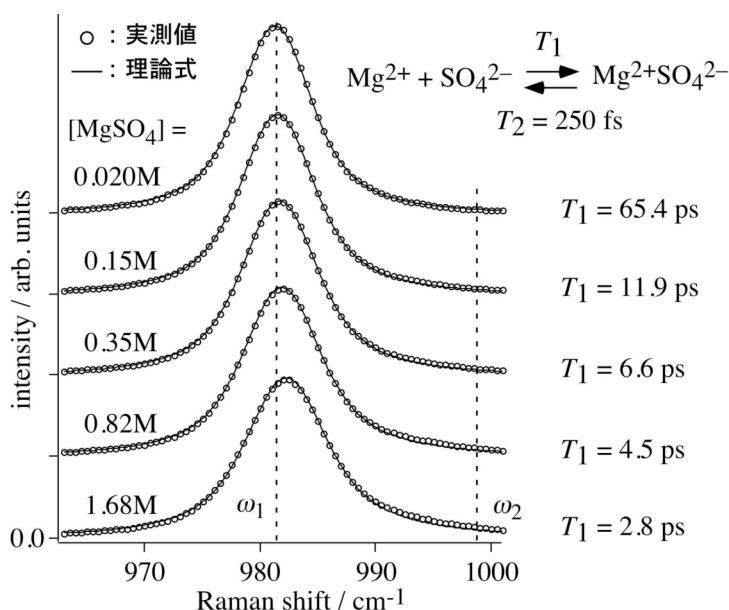


図6：理論式によるフィッティング結果

られ、このことは図4のモデル化が妥当であることを強く示唆し

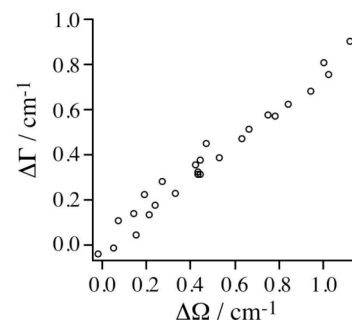


図5： $\Delta\Omega - \Delta\Gamma$  プロット

ている。図5のプロットから得られる  $\tau$  の値を用いて残るパラメータを最適化し、実測の結果を再現することに成功した。解析の結果を図6に示す。ただし、ここでは  $T_1 = (2\pi c W_1)^{-1}$ 、 $T_1 = (2\pi c W_1)^{-1}$  で定義される反応特性時間を用いている。この結果からは、水溶液中における硫酸マグネシウムに関して、およそ 10 ps に一度の頻度で会合し、生成したイオン対は約 250 fs の寿命で解離しているという、極めて動的な分子の描像が得られる。

【*tert*-ブタノールの脱水反応 (第5章)] *tert*-ブタノールは最も単純な第三級アルコールであり、酸性溶液中では水酸基が解離し、カルボカチオンを生成することが知られている。この反応は  $S_N1$  反応の第一段階であり、反応中間体としてのカルボカチオンの生成・消滅のダイナミクスを知ることは重要である。図7に、硫酸酸性水溶液中における *tert*-ブタノールの、ブチル基 C-C 対称伸縮振動モードのラマンバンド形の等方成分の硫酸濃度依存性を示す。このような変化は上述の脱水反応に起因するものと考えられる。そこで、この反応を図8のように二値交換でモデル化し、その反応ダイナミクスを検証した。まず、硫酸塩の場合と同様に、中性水溶液中ではカルボカチオンは生成していないものと考えられるので、 $\omega_1$  と  $\Gamma$  は容易に決定できる。さらに、酸濃度の希薄な溶液に関して、硫酸塩の場合よりも一般化した非対称交換極限の近似を用いると、ピークシフト  $\Delta\Omega$  とバンド幅の増加  $\Delta\Gamma$  とを用いて反応速度  $W_1$ 、 $W_2$  の近似値を次のように得ることができる。

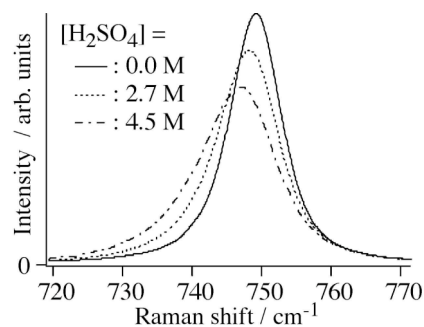


図7: *tert*-ブタノールのバンド形

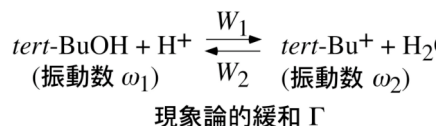


図8: 反応のモデル化

$$W_1 = \Delta\Gamma + \frac{\Delta\Omega^2}{\Delta\Gamma} \quad W_2 = \frac{\Delta\Omega}{\Delta\Gamma}(\omega_2 - \omega_1 - \Delta\Omega) - \Delta\Gamma \quad (3)$$

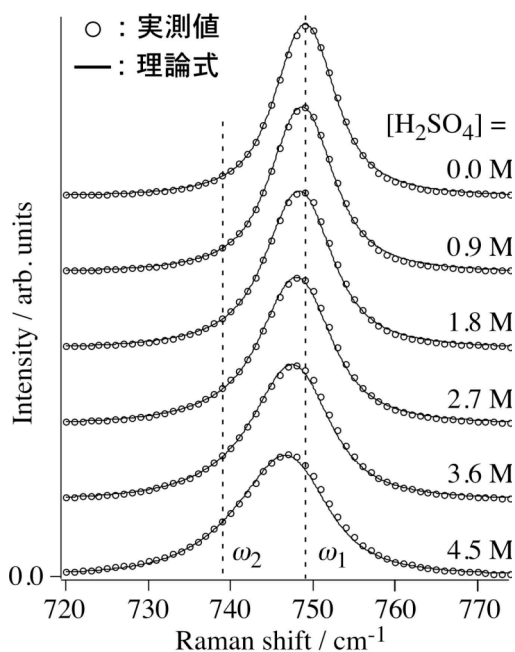


図9: 理論式によるフィッティング結果

これらの近似値を用いて残る自由度  $\omega_2$  を決定し、さらに理論式を用いて  $W_1$  の最適化を行った。理論式によるフィッティング結果を図9に示す。広い濃度領域で実測バンド形の変化を良く再現している。解析の結果得られた反応ダイナミクスを図10に示す。 $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$  の溶液中では、カルボカチオンは約 6.5 ps に一度の頻度で生成し、350 fs の寿命で消滅していることが分かる。

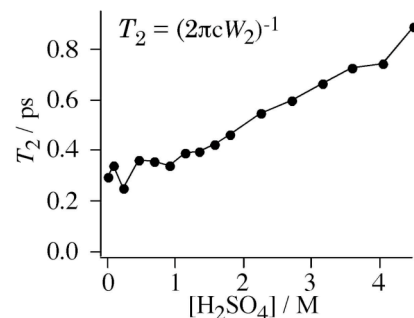
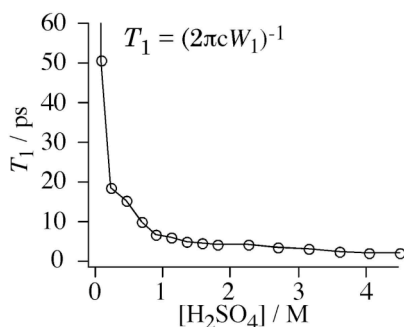


図10: *tert*-ブタノールの脱水反応ダイナミクス

【*N,N*-ジメチルアセトアミドのプロトン化反応 (第6章)] 酸性溶液中におけるアミドのカルボニル酸素へのプロトン化反応は、様々な酸触媒反応の第一段階として興味を持たれる。図11は、塩酸酸性水溶液中における *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) のラマンバンド等方成分の塩酸濃度依存性である。他のバンドから良く分離されていて解析が容易であり、特徴的な変化を示しているバンドとして、図中にある対象骨格伸縮振動バンドと反対象骨格伸縮振動バンドを解析の対象とした。反応のモデルは図12に示す通りである。ただし、 $\omega$ 、 $a$ 、 $\Gamma$  はそれぞれのバンドについて別々に決めるが、反応速度  $W_1$ 、 $W_2$  は共通の値を用いることとする。

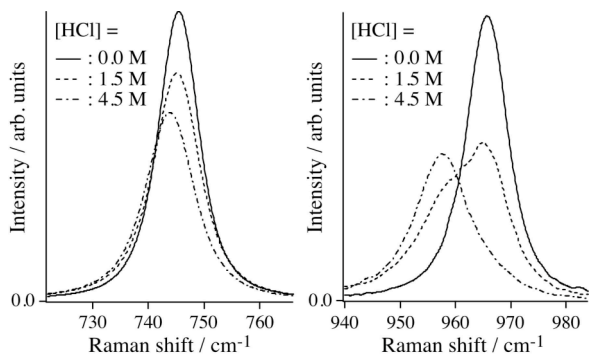


図 1 1 : DMA のバンド形  
(左) 対称伸縮振動 (右) 反対称伸縮振動

中性溶液中ではプロトン化は起こらないので、それぞれのバンドについて  $\omega_1$ 、 $a_1$ 、 $\Gamma_1$  は容易に決められる。しかし、この場合には非対称交換極限近似を適用することができないために、残る自由度は理論式から直接に決定した。フィッティング結果を図 1 3 に示す。二つのバンド形変化を、

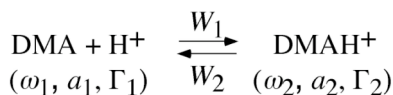


図 1 2 : 反応のモデル化

共通の速度パラメータで良く再現することに成功している。

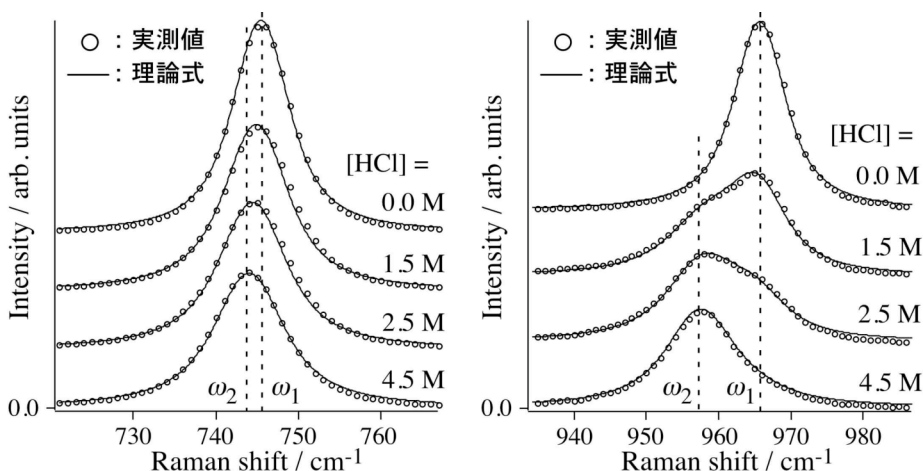


図 1 3 : フィッティング結果 (左) 対称伸縮領域 (右) 反対称伸縮領域

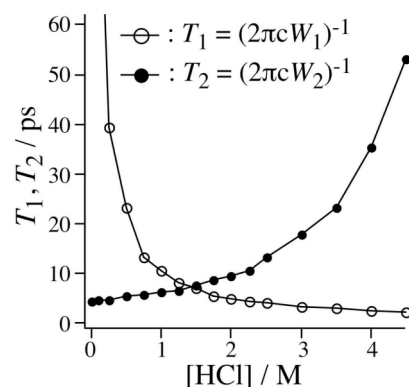


図 1 4 : DMA のプロトン化反応ダイナミクス

解析の結果得られた反応ダイナミクスを図 1 4 に示す。[HCl] = 1.0 M 程度の溶液中では、約 10 ps に一度プロトン化が起こり、6 ps の寿命で解離するという超高速反応ダイナミクスが分かる。図 1 1 のスペクトル変化を、ダイナミクスを考慮せずに単純な二成分の重ね合わせで解析した結果を、反対称バンドについて示したのが図 1 5 である。明らかにバンド形変化を再現できていない。このことから、このスペクトル変化を説明するためには、反応ダイナミクスを考慮した本研究の取り扱いが必須であることが分かる。

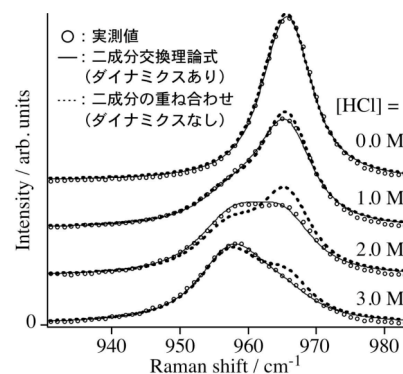


図 1 5 : ダイナミクス考慮の有無によるフィッティング結果の差

**【まとめ】** 振動バンド形解析という手法を用いて、溶液中における熱反応の超高速ダイナミクスを明らかにした。他の手法では、今回扱ったような極めて基礎的な反応でさえも、その超高速の分子ダイナミクスに関する定量的な知見を得ることは極めて困難である。この結果により、溶液中における反応ダイナミクスを研究する上で、振動バンド形解析という手法が非常に有用であることが示された。

#### 【参考文献】

- [1] S. Bratos, G. Tarjus, and P. Viot, *J. Chem. Phys.*, **85**, 803 (1986).
- [2] Y. Saito and H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 351 (2001).
- [3] H. Hamaguchi, *Mol. Phys.*, **89**, 463 (1996).