

## 論文審査の結果の要旨

氏名 渡邊 大助

本論文は、溶液中における熱反応の超高速ダイナミクスを定量的に研究することを目的として、振動バンド形解析の手法を開発し、いくつかの基礎的な化学反応に応用した結果について記述されており、8章から構成される。

第1章では導入として、従来の手法では基底状態で自発的に進行する熱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り、この目的のために振動バンド形解析が有用であることが述べられている。第2章は実験装置についてであり、バンド形解析の対象となるラマンスペクトルを精密に測定するための技術が述べられている。第3章はバンド形解析の理論の章であり、振動数の揺動を様々にモデル化し、対応するバンド形理論式を系統的に導出している。実用上重要である二成分交換モデルに重点が置かれ、実際の応用に当たって解析を容易にするための非対称交換極限近似と呼ばれる近似法の開発を行っている。第4章では、バンド形解析の第一の応用例として、水溶液中における硫酸塩のイオン会合反応を扱っている。硫酸イオン全対称伸縮振動のバンド形を二成分交換の理論式に基づいて解析することで、ピコ秒のタイムスケールで会合・解離を繰り返すという非常に動的な分子の描像が得られた。第5章では、tert-ブタールの酸触媒脱水反応に応用され、反応中間体として興味深いカルボカチオンの生成・消滅の超高速ダイナミクスを定量的に明らかにしている。第6章では、N,N-ジメチルアセトアミドのプロトン化反応を扱っており、対称骨格伸縮と反対称骨格伸縮の二つの異なるバンド形の変化を、共通の反応速度パラメータを用いて同時に再現することに成功している。反応ダイナミクスを考慮しない静的なスペクトル解析では実験結果を説明できないことが明らかにされており、一見単純な化学平衡であっても、分子を動的に捉える観点が必須であることが示されている。第7章では、化学反応を動的分子論の立場から説明する動的分極モデルとの関連について議論し、第4章から第6章までの解析結果を、溶液中における分子構造の瞬間的な揺らぎという視点から再考している。第8章は、以上の研究成果のまとめである。

本研究により、振動バンド形解析の実用性が高められ、実際の化学反応への応用を通じて本手法の有効性が示された。今回取り扱われた三種の化学反応は、それぞれ非常に基礎的な液相熱反応であり、本研究で得られた知見の学術的価値は高い。従来困難であった熱反応の超高速ダイナミクス研究のための指針を呈示し、同時に溶液中の分子構造を動的なものとして捉えることの重要性を明らかにした本論文の業績は高く評価される。

本論文第4章は The Journal of Chemical Physics の full paper として公表済み(瀧口宏夫との共著)であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行っており、その寄与が十分であるので、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、論文提出者渡邊大助に博士(理学)の学位を授与することが適当であると認める。