

論文審査の結果の要旨

氏名 渡 邊 香

本論文は、各種溶媒中に溶解させた二酸化炭素分子の振動バンド形について、3種の分光測定手法および理論計算・シミュレーション計算を用いて解析を行い、溶液中の動的環境について総合的に考察したものであり、全6章から構成される。

第1章では導入として、本研究の目的が溶液環境の分子レベルにおける理解にあり、それには従来溶媒効果の解析に用いられてきた巨視的・静的な物理量では不十分であることが述べられている。振動バンド形は注目する分子が周囲から受ける揺動の様子を色濃く反映しているため、これを解析することで溶液中の環境をより微視的・動的に理解することができるということが説明されている。また、プローブ分子として用いた二酸化炭素分子が、その振動モードの分離のよさ、極性を問わず様々な溶媒に溶解する汎用性、吸光係数の大きさなどの観点から、本手法に適した選択であることが述べられている。

第2章では、振動バンド形解析の理論について述べられている。振動バンド形は振動数の揺ぎによって引き起こされる振動位相緩和によって決定されるが、実測の振動スペクトルにはそのほかに回転緩和による寄与も含んでいること、赤外スペクトルでは振動と回転の寄与を分離できないが、ラマンスペクトルでは偏光測定を用いて分離可能であること、赤外とラマンでは回転相関関数の形式が異なること、時間分解赤外吸収測定から得られるアニソトロピーの時間変化は、ラマン回転相関関数と同形であること、などが数式を用いて示されている。

第3章では、実際に行った分光測定の手法について述べられている。赤外測定は、炭素数の異なる直鎖およびシクロアルカン類、いくつかの非プロトン性極性溶媒、水及びアルコール類と、多岐にわたる溶媒を用いて行われた。そのうちいくつかの溶媒中においては自作の装置を用いて温度変化測定も行われた。大気中の二酸化炭素の妨害を避けるため真空分光器を用いるなど、測定上工夫した点について示されている。そのほか、偏光ラマン散乱測定と偏光時間分解赤外吸収測定の詳細についても述べられている。

第4章では、得られた測定結果の振動バンド形解析について述べられている。赤外バンド形は測定したすべての溶媒・温度条件において中心波数が等しい2個のローレンツ関数で非常によく近似できた。実測のバンド形をほぼ振動バンド形に等しいと仮定すれば、振動位相緩和過程には時定数の異なる2個の過程が存在することになる。しかし理論モデルを用いた考察から、このような過程は物理的には考えにくいことが示されている。ラマンや時間分解測定の結果も踏まえ、回転による寄与が無視できない可能性が述べられている。

第5章では、MDシミュレーションと量子化学計算を組み合わせ、バンド形を理論的に予測した結果が示されている。計算結果は赤外およびラマンの測定結果を非常によく再現

するものであった。この結果から、溶液中の二酸化炭素の振動数の揺らぎは非常に小さくバンド幅にほとんど影響を与えないこと、逆に回転によるバンドの広がりを実測のバンド幅のほとんどを占めることが示された。また、回転の相関関数の最初の数 100fs に急激な減少が見られ、これが 2 個のローレンツ型のバンド形の起源ではないかと考察している。単純な剛体回転子を用いたシミュレーションにより、この減少は小さな分子である二酸化炭素が大きな角度で回転していることに由来することが確認された。

第 6 章は以上の研究成果のまとめである。

本研究は幅広い測定手法及び計算機を用いた理論予測により振動スペクトルのバンド形について包括的な議論を行った、非常に基礎的かつ重要な研究である。このような研究は溶液中の高速化学過程を理解する上でより実際に即した指標となることが期待され、その意義は大きい。このような新規の知見を提示しその信憑性を多角度から議論した本論文の内容は高く評価できる。

本論文第 3, 5 章の内容は、*Journal of Chemical Physics* 誌にて公表済み（岡島元、加藤拓也、濱口宏夫との共著）である。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、この論文を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、論文提出者渡邊香に博士（理学）の学位を授与することが適当であると認める。