

氏名	齊藤真司
学位（専攻分野）	博士（理学）
学位記番号	総研大乙第9号
学位授与の日付	平成7年3月29日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Dynamics and spectroscopies of water clusters and liquid water
論文審査委員	主査教授 岩田末廣 教授 中村宏樹 助教授 見附孝一郎 助教授 富宅喜代一 助教授 平田文男（京都大学）

水は地球上に豊富に存在し、化学および生物学的に最も重要な物質の一つであるとともに、種々の異常性を示すことでも良く知られている。また、近年の研究により、動的な面でも多くの面白い性質を示すことが分かり始めている。本研究では、分子動力学に基づいた理論手法を用い溶液の水と水分子クラスターの様々な運動を解析し、溶媒の動的な性質を明らかにし、溶液内化学反応の理解に繋げようとするものである。

1.1節では、水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_{108}$ の構造や融解現象を調べ、また、クラスターの一分子のおよび集団的配向緩和と溶液の緩和の比較を行った。水クラスターの各温度での状態を粒子間の揺らぎの程度を測るLindemann指数を用いて調べると、 $(\text{H}_2\text{O})_{108}$ では約180 Kから液体的状態となっていることが分かった。固体状態の系はポテンシャルエネルギー面の限定された領域内に留まっているが、液体状態ではエネルギー極小構造間のエネルギー障壁を頻繁に行き来できるようになるので、ポテンシャルエネルギー面の様相を解析し融解現象を調べることができる。ダイナミクスに沿って局所エネルギー極小構造 (Q構造) を求め、それらがどれくらい頻繁に変化するかをいくつかの温度について調べた結果、約195 Kでは中心の融解はまだ十分でない表面融解状態であり、約245 Kのクラスターは一様な融解状態にあることが分かった。

次に、溶質を励起またはイオン化した時に見られる溶媒和ダイナミクスの初期の緩和過程で重要な寄与をする溶媒の配向緩和について解析した。水クラスターや溶液の水の集団的 (COR)、一分子的 (SMOR) 配向緩和を調べ、クラスターではCORがSMORよりもかなり速く緩和するが、溶液ではSMORの方が速く逆の傾向を示すことを見つけた。また、水に限らず一般に、有限系ではCORの方が速く緩和することを明らかにした。このクラスターと溶液の緩和の違いについて、分子間の双極子モーメントの相関を表すKirkwoodのg-factorおよびCORを自分自身の相関 (self項) と他分子間の相関 (cross項) に分けて解析し、クラスターでは分子間の負の相関により全双極子モーメントは小さくなるが、溶液では逆に正の相関により全双極子モーメントが大きくなることを明らかにした。更に、g-factorの動怪依存性についてシミュレーションと連続体モデルにより解析した。COR、SMORの周波数依存性を調べ、クラスターでは単純なDebye緩和ではないことを見つけ、その物理的起源を縦、横緩和に分け明らかにした。

1.2節では、水クラスターと溶液の中性子およびラマン散乱における並進、配向緩和、水素結合ネットワークのダイナミクスへの影響やダイナミクスの階層性を調べた。Teixeira達は室温で重水における酸素原子のコヒーレント中性子散乱実験を行い、伝搬速度が3310m/sと通常の音波の2倍以上速い高周波数モードを観測し、これを水素結合パッチを伝わる集団運動と同定した。しかし、その後の多くのMD計算では高周波数モードしか見られず、これは一般化された流体力学理論で説明され、水素結合との関係は否定されていた。我々は、水クラスターと溶液の密度揺らぎを調べ、確かに低周波数および高周波数の2つのモードが存在し、また、水素結合に影響を与えるポテンシャルおよび構造パラメーター (分子内電価分布、HOH) を変えたモデル系の密度揺らぎを調べ、3次元的な水素結合ネットワークの存在が高周波数モードの存在に不可欠であることを明らかにした。水素結合の密度揺らぎにおいて、大きな波数ベクトル依存性を示すことも分かった。

溶液の密度揺らぎにおいて、約100fs以下では局所的な振動運動、約500fs以降ではQ構造遷移により緩和を記述できることを示し、ダイナミクスが時間スケールの大きく異なる種々の運動により構成されている階層構造であることを示した。

ラマン散乱は系の全分極率の揺らぎで表され、主に配向運動と関係付けられるが、水クラスターおよび溶液においては並進運動に起因している誘起相互作用項もラマン散乱に大きく寄与していることを明らかにした。我々の分子動力学法による解析では、スペクトル強度の低周波数における周波数 (f) 依存性は $1/f^{1.3}$ となったが、これはWalrafen達の実験結果と非常に良く一致している。このことは、分極率の緩和が単なる拡散的な運動によるものではないことを示している。

2.1節では、溶液の瞬間構造およびQ構造における基準振動 (INMおよびQNM) を用い、ポテンシャルエネルギー面の様相を調べた。水溶液系のINMにおいて虚の振動数をもつ不安定モードは全体の約10%以下であり、 CH_3CN 溶液 (~20%) やAr溶液 (~30%) に比べ少ない。これは3次元的水素結合ネットワークを形成する水溶液の特徴である。更に、重心の速度および角速度自己の相関関数をINMを用いて求め、短時間ダイナミクスの記述におけるINMの有効性を示した。

以上のように、本研究では水クラスターおよび水溶液系のマイクロレベルでの様々な運動形態およびポテンシャルエネルギー面を解析した。1.1節で調べたクラスターと溶液の集団的配向緩和の差異は、特に、電子のように非局在化した相互作用距離が遠くまで及ぶ溶質の溶媒和現象に現れると思われる。1.2節で密度揺らぎという観測量に対して水素結合ネットワークの影響を明らかにしたが、反応の緩和過程においても水素結合の影響が強く現れると思われる。また、溶媒運動の階層性も緩和現象の様々な時間スケールで現れうるもので、近年の実験技術の進歩で詳細に研究されつつあるダイナミクスの均一、不均一成分と深く関係していると考えられる。

審査結果の要旨

齋藤真司君は、京都大学大学院工学研究科を修了し工学修士を取得した後、分子科学研究所技官に採用され、大峰助教授と研究を続け、昨4月に名古屋大学理学部助手に転出している。同君の提出した博士論文はこの間の研究の成果の1部であり、2部3章から構成されている。本論文に関連しては3報が J. Chem. Phys. に出版されている。そのうち2報が大峰現名古屋大教授との共著、もう1報は USA の研究者との共同研究であるが、この共同研究への齋藤君の寄与を認め博士論文の1部に加えることを認める私信を、審査委員会は受け取っている。

博士論文は、分子動力学法を駆使して、液体状態の水分子の集団的な運動を微視的な観点から解明している。第1章においては、水のクラスター $(\text{H}_2\text{O})_{108}$ と水液体について分子動力学計算を実行し、両者の中の水分子の配向緩和の違いを明らかにし、その原因も解明することが出来た。また、クラスターの「固体状態」から「液体状態」転移の様相を調べ、180 K から液体状態が始まるが、195 K 近傍までは表面だけが融解しており、245 K では一様な液体クラスターとなっていることが明らかになった。第2章では水液体の X 線回折、中性子線散乱、ラマン散乱などの実験データと分子動力学計算の結果を比較検討し、水分子の並進運動、配向緩和、水素結合のネットワークのダイナミクスを研究し、液体内の水分子の運動の階層性を明らかにすることに成功した。特に、酸素原子のコヒーレント中性子散乱実験に見いだされていた通常の音速の2倍以上速い高周波モードを、分子動力学計算による密度揺らぎの中に見だし、このモードには3次元的水素結合ネットワークの存在が基本的役割を演じていることを証明することに成功した。第3章では、水溶液内の水分子の瞬間構造と局所安定構造における基準振動解析を行い、溶液中分子のポテンシャルエネルギー曲面の様相を詳細に調べた。溶液内の分子が熱運動している瞬間をとらえた瞬間構造はエネルギー曲面の極小にはないので、基準振動解析をすると虚の振動数が必ずでてくる。アセトニトリルや Ar 液体の場合それぞれ20%、30%のモードが虚数値をとることが知られている。本研究では、これに反して水の場合は、虚数値が10%以下であることが明らかにした。言い換えれば、水分子の熱運動は安定なポテンシャルエネルギー曲面近傍にあることを意味し、3次元的水素結合ネットワークを形成している水の特徴を反映している。

このように、提出された論文は、液体と大きなクラスター内の水分子の動的な運動を解明することに成功しており、この分野へ新しい知見を加えたものと判断できる。

よって齋藤真司君の提出した論文は博士（理学）論文に値する。

そして、審査委員全員による口述試験の結果

- 1) 提出された論文は博士（理学）に値する。
- 2) 水液体および水溶液、さらには一般的な溶液理論研究の中で自分の進めてきた研究の価値を正しく位置づけることができている。
- 3) 分子動力学の理論と技術的方法を身につけ、さらに量子化学の高い知識をもっている。
- 4) 溶液論・液体論の今後の研究展望にも独自の所見を持とうとしている。
- 5) その他関連する分野の知識も広く持ち、博士（理学）として今後研究を進める基礎知識をもっている。

6) 提出論文は英文によって書かれており、論文の構成もしっかりしている。
と判断した。

また、公開発表会においても、博士論文を明瞭に発表し、質問にも的確に対応することが出来た。

よって、斎藤真司君は最終試験に合格と判断した。