

氏 名 井本 翔

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1626 号

学位授与の日付 平成25年9月27日

学位授与の要件 物理科学研究科 機能分子科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Theoretical studies on ultrafast dynamics of liquid water using  
linear and nonlinear spectroscopy

論文審査委員 主 査 教授 岡本 裕巳  
准教授 齊藤 真司  
教授 江原 正博  
准教授 奥村 久士  
准教授 芦原 聡 東京農工大学

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

[はじめに]

水は最も身近な物質であるにも関わらず他の液体には見られない様々な静的・動的性質を示す。そのため、水に関してこれまでに多くの実験・理論研究が行われてきた。特に系の状態に敏感な OH 伸縮振動については分光学的手法を用いて詳細に調べられ、水素結合が強くなるとその赤外スペクトルは低振動数側にシフトすることなどが実験と理論により明らかにされている。さらに、近年では二次元赤外 (2D IR) スペクトルやポンプ-プローブ分光法などの非線形分光法により OH 伸縮振動の振動数変調やエネルギー緩和の時定数についても詳細に解析されている。

しかしながら、水の HOH 変角振動に関する研究は、OH 伸縮振動に比べあまり行われていない。例えば、氷の HOH 変角振動の赤外スペクトルは水のものに比べ強度は弱く幅は広いが、その分子論的機構は明らかになっていなかった。また、HOH 変角振動はエネルギー的に OH 伸縮振動と分子間振動の間にあり、水のエネルギー緩和過程において OH 伸縮振動の余剰エネルギーを分子間振動へ伝える重要な役割を果たすと考えられる。ポンプ-プローブ分光法により HOH 変角振動のエネルギー緩和の時定数は測定されているが、OH 伸縮振動から分子間振動へのエネルギー緩和過程の詳細については未だに不明な点が多い。さらに、HOH 変角振動の振動数変調については全く解析されていない。

HOH 変角振動の理論的研究も実験と同様にあまり進んでいない。HOH 変角振動に関する理論的解析がほとんど行われていない理由として、単純なモデルポテンシャルでは凝縮相中における HOH 変角振動の性質を定量的におろか定性的にでき再現できないことが挙げられる。実験や第一原理計算により、水中の水分子の HOH 角は気相中の水分子のものよりも大きいことが知られているが、単純なモデルポテンシャルを用いた計算では気相中の分子の HOH 角よりも水中の水分子の角度は小さくなる。さらに、HOH 変角振動の赤外スペクトルの強度を過剰評価することも知られている。近年、Xantheas 達は周囲の分子による分極効果に加え、電子状態に基づいた分子内電荷移動も考慮した水のモデルポテンシャル TTM3-F を開発した。TTM3-F を用いると上述した HOH 変角振動に関する問題点が解決され、HOH 変角振動について理論的に解析することが可能となる。

そこで、私は TTM3-F を用いた MD 計算により HOH 変角振動の赤外線形・非線形スペクトルを求め、これまでほとんど研究が行われてこなかった HOH 変角振動の揺らぎや緩和について以下の解析を行った。まず、MD 計算に基づき水と氷の赤外スペクトルを解析し、水素結合の強度と HOH 変角振動の赤外スペクトルの関係を明らかにした。次に、非平衡 MD 計算による OH 伸縮振動と HOH 変角振動の 2D IR スペクトルの理論的解析に基づき OH 伸縮振動と HOH 変角振動の振動数変調の様相を明らかにした。最後に、非平衡 MD 計算を駆使し、OH 伸縮振動から HOH 変角振動、HOH 変角振動から分子間振動へのエネルギー緩和過程について解析を行った。

[結果]

赤外スペクトルは双極子モーメントの相関関数のフーリエ変換により表わされる。TTM3-F を用いた MD 計算から水と氷の HOH 変角振動の赤外スペクトルを求めた結果、実験

(別紙様式 2)  
(Separate Form 2)

と同様に氷における HOH 変角振動の赤外スペクトルの強度低下が再現された。相関関数を永久双極子モーメント及び誘起双極子モーメントの寄与に分解することにより、氷の赤外スペクトルの強度低下の起源を解析した。その結果、永久双極子モーメント間の相関に由来する成分と誘起双極子モーメント間の相関に由来する成分に関しては水と氷で大きな差はなかった。一方、永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントの間の相関に由来する成分に関しては大きな差が見られた。水においては永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントが無相関であるのに対し、氷では大きな負の相関を示すために氷の HOH 変角振動の赤外スペクトルの強度が低下していることを明らかにした。さらに、氷における負の相関は主に隣接する二分子間の永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントの相関に由来しており、HOH 変角振動の赤外スペクトルの強度が水素結合の強度に非常に敏感であることも明らかにした。

博士論文の審査結果の要旨

Summary of the results of the doctoral thesis screening

水は地球上に最も多く存在する身近な液体であるが、液体状態の方が固体状態よりも密度が高いなど、多くの特異的熱力学的性質を示す。この特異的性質は水中に三次元的に広がる水素結合に由来するものであり、熱力学的側面だけでなく、水中における非常に速いエネルギー緩和など動的側面においても水を特異的な物質にしている。このように熱力学的・動的に興味深い性質を示す水を理解するために、様々な実験・理論計算によりその構造および動的性質の解析が行われてきた。とくに、赤外スペクトルは水素結合の環境に敏感であることから、しばしば液体構造や振動状態の解析に用いられている。しかし、通常の赤外分光法のような一次元線形分光法においては、スペクトルの裏に隠れた揺らぎや緩和などのダイナミクスを明らかにすることができない。詳細なダイナミクスの解明には、異なる時刻に外部電場を複数回印加する多次元非線形分光法による解析が有効となる。出願者は、分子シミュレーションによる水の赤外スペクトルおよび三次非線形赤外分光法である二次元赤外分光法や赤外ポンプ・プローブ分光法の理論計算、さらに非平衡分子動力学シミュレーションにより、水中の振動揺らぎ・エネルギー緩和過程を解明した。

以下に六章からなる本論文の概要を示す。第一章では、全体の序論として研究の背景である水の特異性および赤外スペクトルなどに関するこれまでの研究が概説されている。第二章では、線形および非線形分光法の理論的背景が纏められている。第三章では、水と氷のOH伸縮およびHOH変角振動の赤外スペクトルの違いについて、分子シミュレーションに基づき解析している。氷のOH伸縮振動の赤外吸収強度は水のそれに比べて強く、一方HOH変角振動では氷の赤外吸収の方が弱い。赤外スペクトルの分子論に基づく解析により、HOH変角振動とOH伸縮振動では隣接分子間の双極子モーメントの相関が異なり、それが氷と水の赤外吸収強度の違いを生み出していることを明らかにした。第四章では、分子内振動から分子間運動までの全ての運動を考慮した初めての二次元赤外スペクトルの理論シミュレーションに基づき、水のOH伸縮およびHOH変角振動の振動数揺らぎを解析している。今回のOH伸縮振動の二次元赤外スペクトルのシミュレーションは、最新の実験結果を定性的に再現していることを示した。また、まだ実測されていないHOH変角振動に関する二次元赤外スペクトルの理論解析を行い、その振動数がOH伸縮よりも速く揺らいでいることが明らかにされた。これらの結果に加え、振動運動間のカップリングおよび液体中の分子変形に関するポテンシャル面の解析などにより、HOH変角振動の速い振動数揺らぎの起源を明らかにした。第五章では、赤外ポンプ・プローブシグナルおよび非平衡分子シミュレーションを駆使し、水の中のエネルギー緩和過程の解析を行っている。数値解析の結果、OH伸縮およびHOH変角振動ともに、分子間回転運動と非線形的に強くカップルすることにより、どちらの振動も100フェムト秒以下の時定数で分子間運動へと緩和することを明らかにした。第六章では、以上の結果について纏められている。

本論文では、分子内振動から分子間運動までの全ての運動を考慮した三次非線形赤外分光法に関する理論計算により、水中の水分子の分子内振動の揺らぎ・緩和の様相を明らかにするとともに、それらの分子論的起源を明らかにした。このような水の揺らぎや緩和に関する基本的な物性は、水の中の高速なエネルギー緩和現象、化学反応の理解に不可欠で

(Separate Form 3)

ある。本論文の成果の一部は、既に査読付き国際学術誌に発表されており、その内容は国際的にも高い水準にあると判断された。

以上により、本論文は博士論文に値するものであると審査員全員一致で判断した。