特集 —— 均一・不均一系液体の高圧相挙動 ——

超臨界水の振動スペクトルに対する 回転運動の影響： 密度効果および水素の同位体効果による解析

Effect of Rotation on Vibrational Spectrum of Supercritical Water:
Analysis of Dependencies on Density and Hydrogen Isotopes

吉田 健^{1,*}

Ken YOSHIDA^{1,*}

松林 伸幸²

Nobuyuki MATUBAYASI²

中原 勝³

Masaru NAKAHARA³

魚崎 泰弘¹

Yasuhiro UOSAKI¹

In this article, we review the recent advances made in our group in the analysis of the line shape of the vibrational spectra in supercritical water. The vibrational dynamics of water in supercritical states has been examined by means of the classical MD simulation by paying particular attention to the relation to the rotational dynamics. Through the analysis of the effects of the water density and the isotopes of hydrogen, we revealed that the rotational couplings are the dominant determining factors of the line shape of the O-H vibrational spectrum in supercritical water.

[*supercritical water, infrared spectrum, MD simulation, rotational dynamics, hydrogen bonding*]

1. はじめに

水は、人類を含む全ての生命体にとって最も必要とされる流体である。水が液体・流体の相として存在できることは、この地球における多様な化学反応/物質変化の環境を決定づけている。分子のレベルで水の特徴づける相互作用は、水素結合である。近接する水分子同士の水素結合のもたらす微視的な構造がいかに水分子のダイナミクスを支配するかという観点から、我々はこれまで密度（圧力）を変数として水の動的性質を考察することの有効性に注目してきた。高圧・高温の超臨界条件では、気液相転

移による密度の禁制領域の制約を受けることがないため、気体模様の低密度から液体模様の高密度までの領域を連続的にダイナミクス解析することがはじめて可能となる。著者らのグループではこれまでに、並進と回転ダイナミクスについて、高温 NMR 実験と分子動力学(MD)シミュレーションの両面からの研究を進めてきた[1-17]。本稿では、その発展形として、近年我々が超臨界水中の伸縮振動に関して明らかにした内容を紹介する[18,19]。

超臨界条件においても、伸縮振動は強く水素結合の影響下にあると考えられる。超臨界水の O-H 伸縮振動に関する実験としては、少数ながら赤外分光

¹ 〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1 徳島大学 大学院理工学研究部 応用化学系

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Tokushima University 2-1 Minami-jyosan-jima-cho, Tokushima, Tokushima 770-8506

² 〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3 大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻化学工学領域

Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531

³ 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学 化学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011

*Electronic address: yoshida.ken@tokushima-u.ac.jp

法による報告例が知られている[20–22]。近年は理論化学・計算化学の観点からも水の振動スペクトルに注目が集まっている。代表的な研究例としては、常温常圧の水を対象とした第一原理 MD 計算[23,24]や古典 MD と量子化学計算を組み合わせた手法[25–27]などによる報告などがある。水のように振動モード間に水素結合による強いカップリングが起こる系においては、原理的・理想的には、第一原理計算に基づく量子計算を用いることが望ましい。しかしながら、超臨界条件において密度・温度に対する依存性を幅広く調べ、かつ水を多数の水分子の集合体として取り扱うことで溶媒と環境との関係性を解き明かすことを目的とした場合、今日の計算機環境においてもなお純粋に量子的な取扱を適用することは難しい。このような状況において、古典 MD は、実験結果との整合性および対応が満たされることを前提すれば、最も現実的かつ有効な過渡的方法である。近年の我々の研究で、フレキシブルモデルを用いた古典 MD が赤外振動スペクトルを十分な精度で再現することを示し、振動スペクトルの波形を決める動的な起源を解明することができたので、本稿にて紹介する。

高温高压水の赤外分光実験の報告例がある熱力学条件の範囲は、通常水（軽水、 H_2O ）については、温度は $300 - 450^\circ\text{C}$ の範囲、密度は $0.002 - 0.43\text{ g cm}^{-3}$ といった低～中密度の領域である[20–22]。得られたスペクトルからは、波形が密度にตอบสนองして変化の様子が観測されている。この密度変化に関する既往の解釈では、スペクトルの「成分」が別個のクラスター（単量体、二量体、三量体など）への帰属に分割できると仮定し、密度変化はクラスターの分布に帰することができるとされてきた[20–22,28–30]。ここで問題となるのは、論理的脈絡の有無である。このようなクラスターへの分割描像が果たして現実に即した妥当なものであろうか、という点である。以前の我々の MD 計算による超臨界水の構造・ダイナミクス解析からは、今の対象となる低～中程度の密度領域においては、ミクロにみたときの（溶質としての）水分子の周囲には複数の（溶媒としての）水分子が水素結合による“溶媒和殻”を短寿命で形成するということが示された[6]。話題の密度範囲における水分子間の動的相互作用の取扱としては、離散的なクラスター描像を超え、溶質—溶媒相互作用の軌跡の短時間平均とする必要がある。動的性質の短時間描像の確立には MD シミ

ュレーションが有効なアプローチである。

超臨界水の振動スペクトルの起源に関する重要な要素は、振動と回転とのカップリングの存在である。高密度の常温常圧付近では、水の回転周期約数 ps（ピコ秒）と伸縮振動の周期約数 10 fs（フェムト秒）は時間スケールが分離されている。そのため、常温常圧で行われる多くの計算化学の研究例では、振動スペクトルの解釈において回転とのカップリングが大きな問題とはならない。一方、超臨界条件では、水分子の回転は相関時間が数 10 fs と高速化されるため、回転の時間スケールが振動に近づく。このことにより、本稿で示すように超臨界水においては振動スペクトルの解釈には回転とのカップリングが大きな意味を持つこととなる。振動スペクトルに対する回転の影響は、水の回転運動が顕著になる高温・低密度ほどより顕著に現れる。

回転運動との関連で振動スペクトルの物理的な起源に迫る切り口として、我々は水素原子の同位体効果にも注目した。水分子は重心がほぼ酸素原子上にあるため、通常の水の軽水素(H)を重水素（デュテリウム, D）や、さらには三重水素（トリチウム, T）に置換することで、慣性モーメントを 2 倍, 3 倍と変化させることが出来る。これを単純に古典的なエネルギー等分配則に基づいて自由回転する水分子の平均角運動量を算出し、それを温度に換算して比較すれば、 400°C の D_2O と T_2O の回転速度は、それぞれ 70 および -40°C の H_2O の回転に相当する。すなわち、 D_2O や T_2O の同位体を調べることによって、密度が等しく、並進速度も僅かな差でありながら、回転運動が大幅に「冷たい」水を比較・参照することが出来ることになる。こうした同位体種の振動スペクトルを調べることにより、振動に対する回転の影響がスペクトル波形にどのように現れるのかを恣意性なく解析することができる。

本稿では、以上に述べた観点に注目しながら振動スペクトルに対する密度、温度、同位体効果について MD シミュレーションを用いた解析を行い、振動スペクトル波形の動的な起源について明らかにした研究内容を紹介する。

2. 手法

2.1 MD シミュレーション

MD シミュレーションに用いた水のポテンシャルは、フレキシブルモデルである SPC/Fw モデル

[31]である。このモデルでは、結合長と結合角は調和振動子として取り扱われ、酸素と水素原子上には電荷の値を固定した点電荷が置かれる。サイズを固定した立方体のユニットセルに 1000 個の水分子を入れ、周期的境界条件を用いた。静電的相互作用は particle mesh Ewald 法を用いて取り扱った。温度制御は速度リスケリング法を用い、リスケリングの間隔は 10 ps と、速度相関関数の減衰よりも 1~2 桁長く取った。時間ステップは 0.1 fs 刻とした。ここで、0.01~1.0 fs の範囲で時間ステップを変化させて振動スペクトルを計算し、0.2 fs 以下でスペクトルが変わらないことを確かめた。

2.2 振動スペクトル

赤外スペクトル $I(\omega)$ における古典近似は、

$$I(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty \langle \mu_s(0) \mu_s(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (1)$$

と与えられる。ここで、 μ_s は系全体の双極子ベクトルを示し、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を示す。本研究で対象とする中・低密度の水については、系全体の双極子 μ_s のスペクトルは、一分子の双極子 μ_m のスペクトルと本質的な差は見られず、式(1)の μ_s を μ_m での置き換え、すなわち $I(\omega)$ を

$$I(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty \langle \mu_m(0) \mu_m(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2)$$

と表しても、以下の議論には影響が無いことを確認した[18]。よって、単分子の双極子 μ_m のほうが系全体の双極子 μ_s よりも統計量の面ではるかに優位なため、本研究では μ_m を計算して実験スペクトルと比較した。

本研究の目的のひとつは、振動スペクトルにおける回転運動の影響を解明することである。単一分子の双極子の時間相関関数(式(2))は、O-H 結合ベクトルの再配向時間相関関数と以下のように関連付けられる：

$$\langle \mu(0) \mu(t) \rangle \propto \langle \{ \mathbf{r}_{\text{OH1}}(0) + \mathbf{r}_{\text{OH2}}(0) \} \{ \mathbf{r}_{\text{OH1}}(t) + \mathbf{r}_{\text{OH2}}(t) \} \rangle \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{\text{OH}}$ は O-H 結合ベクトルであり、2つの水素原子を 1 と 2 で番号付けした。O-H 結合の対称性より、式(3)は次のように書き表すことができる：

$$\langle \mu(0) \mu(t) \rangle \propto \langle \mathbf{r}_{\text{OH1}}(0) \mathbf{r}_{\text{OH1}}(t) \cos \theta_{11}(t) + \mathbf{r}_{\text{OH1}}(0) \mathbf{r}_{\text{OH2}}(t) \cos \theta_{12}(t) \rangle \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{\text{OH}}$ は O-H 結合長であり、 $\theta_{11}(t)$ は $\mathbf{r}_{\text{OH1}}(0)$ と $\mathbf{r}_{\text{OH1}}(t)$ のなす角、 $\theta_{12}(t)$ は $\mathbf{r}_{\text{OH1}}(0)$ と $\mathbf{r}_{\text{OH2}}(t)$ のなす角であり、2つの水素原子が対称的な役割を果たすことを用いた。再配向相関時間と赤外スペクトルの波形との関連性を調べるため、我々は次の式で示される 1 次の再配向相関時間を計算した：

$$\tau_{1R} = \int_0^\infty C_{1R}(t) dt = \int_0^\infty \langle \cos \theta_{11}(t) \rangle dt, \quad (5)$$

この τ_{1R} は、式(4)の中の回転相関の項と直接関連づけられる。なお、2 次の再配向相関時間 τ_{2R} は NMR 測定から実測できる重要な量であるが、振動スペクトルとの関係性を議論するうえでは、回転として τ_{1R} と τ_{2R} のどちらを参照しても議論の本質は変わらない[18]ため、本稿では τ_{1R} のみを参照する。

双極子の時間相関関数のスペクトルと比較するため、以下のように表される水素原子の速度時間相関関数のスペクトルも計算した：

$$I(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty \langle \mathbf{V}_H(0) \mathbf{V}_H(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{V}_H$ は水分子の水素原子の速度である。水素原子の速度は、O-H 結合の伸縮運動を双極子よりも強く反映することから、本研究では、水素結合数の影響を調べる際には水素原子の速度時間相関のスペクトル(式(6))を用いた。

2.3 水素結合数によるスペクトルの分割

振動スペクトルの水素結合数に対する依存性は、時間相関関数の時刻 0 における水素結合数で条件付けすることによって解析することができる。水素結合数 n_{HB} で条件付けされたスペクトル ($I_n(\omega)$ と表記) は、次のように表すことができる：

$$I_n(\omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty \frac{\langle C(0) C(t) \Theta_n(0) \rangle}{\langle \Theta_n(0) \rangle} e^{-i\omega t} dt \quad (7)$$

ここで、 $C(t)$ は時刻 t の双極子または水素原子の速度、 $\Theta_n(t)$ は水素結合数 n_{HB} の特性関数で、時刻 t において水素結合数が n_{HB} と等しければ 1、異なれば 0 と定義する。時刻 $t=0$ における $\Theta_n(t)$ の平均 $\langle \Theta_n(0) \rangle$ は、水素結合数 n_{HB} が n である場合の出現確率 P_n に等しい。本研究では、水素結合は分子間の酸素-水素の原子間距離が 2.4 Å 以下と定義した。

水素結合数 n で条件付けされたスペクトル $I_n(\omega)$ に出現確率 P_n を掛けて平均を取れば、 $I(\omega)$ が得られる：

$$I(\omega) = \sum_n P_n I_n(\omega) \quad (8)$$

これは、水素結合数による条件付けの「総和則」である[6]。

3. 結果と考察

3.1 実験との比較

古典 MD のシミュレーションから得られるトラジェクトリに基づいて振動スペクトルの解析を進めた。運動の古典的な近似の計算から得られた超臨界水分子に対する結果が実験で得られたスペクトルを十分な精度で再現することに成功した。Fig. 1 に、400°C の高温における赤外(IR)スペクトルの計算結

果を、実験と比較した。Fig. 1 の(a)と(b)のそれぞれに、0.01 と 0.04 g cm⁻³ の2つの密度における結果を示す。図に示す通り、計算結果は実験から得られたスペクトルを十分な精度で再現する。O-H 伸縮振動のスペクトルの波形における要素として、中心の鋭いピーク (δ と表記) とその両側の幅広いバンド (α および β と表記) から成っていることが長い間の問題であった。ピーク・バンドの強度比と周波数差、さらには波形の密度変化といった点について、最小限の仮定によって計算された結果が実験をよく再現することが示された。

これまでの文献では、Fig. 1a, b に見られるようなスペクトルの波形の密度変化に関しては、主にクラスターの混合モデルに基づいた解釈がなされてきた。ある密度でのスペクトルに固有の要素、すなわち特有の周波数成分や波形の存在が、水分子のモノマー、ダイマー、トリマー等々に「帰属される」と解釈されてきた。Tassaing らは、単量体から四量体までの伸縮振動の周波数を密度汎関数法によって計算し、単量体から四量体へとクラスターサイズが大きくなるにつれて振動の周波数が減少することを見出し、実験スペクトルの傾向と一致すると報告した[21]。この部分的成功は、運動の自由度を無視した静的分子構造の概念に由来する。彼らの計算した各クラスターサイズに帰属された周波数は、単量体と二量体の周波数が本稿の表記における δ の近くに相当し、三量体と四量体は幅広のバンドである α の周波数領域にあたる。彼らは、低密度の 0.01 g cm⁻³ におけるバンドの拡がりはいわゆる回転に由来する P, Q, R 枝の構造が観測されているとした。一方、密度の上昇に伴う波形の変化は、回転運動の制約ではなく多量体の増加であると説明した。Vigasin らのグループは、0.04 g cm⁻³ より低密度における実験の IR スペクトルを、単量体と二量体のスペクトルの重ね合わせとして解析を行い、単量体と二量体のスペクトルにそれらの存在比を重みとして掛けたものの重ね合わせにより説明した[22]。ただし、彼らの解析においては、単量体と二量体の各々のスペクトルと単量体と二量体の存在比の全てがフィッティングの際の可変パラメータとしての取扱がなされている。このため、反復法による可変パラメータの最適化における初期条件などの任意性の問題は避けられない。本研究では上述の通り、混合モデルに依存することなく、回転とのカップリングに着目することで、スペクトルの波形やその密度変

Fig. 1. (Color online) Comparison of the spectrum of the dipole time correlation function calculated at 400°C with the experimental IR spectrum at (a) 0.01 g cm⁻³ and (b) 0.04 g cm⁻³. The calculated spectrum is shifted by 50 cm⁻¹ to the higher frequency for comparison of the line shape to the experimental one. The data by Tassaing *et al.* and Vigasin *et al.* are taken from Refs. [21] and [22], respectively.

化の物理的起源の説明が可能であることが分かった。以下にさらなる詳細を説明する。

3.2 スペクトル波形の物理的起源

スペクトル波形の起源を探る目的には、温度と密度を系統的に変化させることが有効である。温度・密度に応じたスペクトル波形の変化を、Fig. 2 にまとめる。Fig. 2a は、温度 400 °C、密度 0.01–0.2 g cm⁻³ の範囲における O–H の伸縮振動スペクトルを示す。サイドバンドである α と β の強度は、

Fig. 2. (Color online) The O–H spectra of the dipole time correlation function in the low-density range of 0.01–0.2 g cm⁻³ and (a) at 400 °C and (b) at 1200 °C.

密度増加につれて、中心ピーク δ に対して相対的に減少することが分かる。この理由は、密度増加に伴い水分子間の水素結合相互作用によって水の回転運動が抑制されることにより、回転とのカップリングが起源である α と β の信号強度が減少するためである。ブロードバンドである α と β が二量体や三量体のクラスターに起因するものではなく、純粋に回転に起因するものであることは、孤立水分子の MD 計算を参照系とすることで確かめられた[18]。孤立水分子（単位セルに 1 分子だけを入れた場合）では、当然クラスター形成の影響は全く無いが、ブロードバンドである α と β はスペクトルに現れる。さらに、孤立水分子の系において水分子の回転の自由度を人為的に凍結した場合は、サイドバンド α と β は消失し、シャープなピーク γ と δ （いわゆる対称伸縮・逆対称伸縮に相当）のみが現れることから、ブロードな α と β が回転とのカップリング由来であり、シャープなピーク δ と γ が O–H 軸方向の伸縮由来であることが明確に示された。2 本のシャープなピーク δ と γ は、多数の分子のシミュレーション結果である Fig. 2a においても 0.05 g cm⁻³ 以上の場合には確認できる（0.05 g cm⁻³ のスペクトルで、 γ が 3590 cm⁻¹、 δ が 3680 cm⁻¹ のピークにあたる）。強度の小さな γ については、低密度では同じ周波数範囲のバンド α の強度が大きいため重なって見えないが、密度が増加して回転の抑制で α の強度が下がれば見られるようになる。

回転運動の影響に焦点を当てるため、より極端な高温条件で回転が高速化する 1200 °C におけるスペクトルを調べた。Fig. 2b に示した 1200 °C のスペクトルにおいては、回転によるバンドである α と β の強度が 400 °C のときと比べると大きくなっている。これは極端な高温条件で高速化した回転運動の影響が、回転を抑制する引力的ポテンシャルの効果を上回るようになったからである。同じ密度で温度効果を見れば、回転によるバンドの α と β が、高温ほど中心ピーク δ と分離していることが分かる。例えば、密度 0.05 g cm⁻³ のスペクトルの α と δ の分離度については、400 °C では先端付近が分かっているだけであるが、1200 °C では裾の近くまで明確に分離している。中心ピーク δ の線幅も、400 °C に比べれば 1200 °C のほうが若干幅広になっている。これは、高温ほど分子間の相互作用や衝突の頻度が増加することに起因すると考えられる。0.20 g cm⁻³

ではピーク δ がほとんど回転バンド α と β に重なっているが、これは、バンド α の幅広化によるものとみられる。

既報の文献における IR スペクトルの帰属を目的としたクラスターの混合モデルに基づいた計算は、上にも述べたように、三量体や四量体の長時間存在を想定したものであった。しかしながら、そこでの計算対象となっていた低密度領域では、三量体や四量体の長時間存在を想定するモデルには無理がある。さらには、三量体・四量体の周波数範囲が、回転とのカップリングによるバンドである α の周波数領域にあてがわれていることにも問題がある。本研究で見いだされたように、幅広のバンドである α は水分子が孤立状態かつ高温で自由に回転ができるほどに明確に現れるバンドであり、クラスターに起因するとの解釈には矛盾があることが分かる。我々の振動解析は高温状態の水分子についてであり、古典力学の近似性が比較的許容されやすい。しかし、室温付近の水こそがより複雑であり、量子効果の取り込みが必要であろう。この現在および将来の問題点については原著論文で明確に説明した[18,19]。

3.3 水素結合の影響

前項に述べたスペクトルの動的な起源について考察を進めるため、水素結合の影響について解析を行った。これは恣意性の高い、静的クラスターモデルによる解釈との本質的な違いの理解に役立つ。水素結合数は、多数の分子の集合系としての超臨界流体について計算した場合の時々刻々のトラジェクトリにおける分子間構造から求められているため、離散的なクラスター描像とは異なり現実的な量である。水素結合の数 n_{HB} の分布を Fig. 3 に示す。低密度の 0.01 g cm^{-3} では、90%の水分子は水素結合を形成しない孤立状態であり、残り 10%の水分子が 1 分子当たり 1 つの水素結合を形成している。密度が 0.1 g cm^{-3} になると、水素結合の数がゼロである分子の割合は 40% となり、残りの分子は水素結合数が 1 か 2 であるものが主である。高次のクラスターを仮定することの非現実性が理解されよう。

振動スペクトルに対する水素結合の影響を明らかにする目的には、水素結合数という局所的な構造の影響を、より長距離にある水分子の影響を集团的に反映するバルク密度への依存性と比較することが非常に有効である。振動スペクトルの水素結合数とバルク密度に対する依存性を Fig. 4 にまとめた。こ

Fig. 3. (Color online) The probability $P_{n_{\text{HB}}}$ of finding a molecule with n hydrogen bonds for the SPC/Fw water at 400°C.

こで、Fig. 4a–c のそれぞれには、異なるバルク密度において同じ水素結合数を持つ水分子の振動スペクトルを同じ図に示した。この図から、バルクの密度が異なっても同じ水素結合数を持つ水分子の振動スペクトル波形が非常に近いことから、O–H 伸縮振動スペクトルは水素結合数に強く支配されていることがわかる。このことは、言い換えれば、伸縮振動が動的溶媒和殻内で起こる現象であることを意味している。Fig. 4a–c を比較すると、水素結合数 n_{HB} が 0 から 2 の範囲では、 n_{HB} が大きくなるほど水素結合による支配が強まることもわかる。先の研究[6]で、溶媒和殻の寿命より短時間で溶媒和殻の中で起こる現象を「溶媒和殻内型(in-shell type)」, 溶媒和殻の寿命よりも長く溶媒和殻の構造が緩和した後まで時間相関が残る現象を、溶媒和殻の構造のほうが多く緩和することから「易動溶媒和殻型(mobile-shell type)」と名付けたが、この概念に照らせば、超臨界水の O–H 伸縮振動は「溶媒和殻内型(in-shell type)」であるといえる。

3.4 水素原子の同位体効果

水素原子の同位体効果は、水の場合には回転モーメントを大幅に変化させる。密度や温度の効果とは本質的に異なり、同位体効果は本質的に物理的な分子構造論的摂動への応答である。このため、回転と振動の関連性を考究するうえで強力な武器となる。

Fig. 4. (Color online) The comparison of the O-H stretch mode of the hydrogen velocity spectrum for the same n_{HB} at different bulk densities.

水には2つの水素原子があり、同位体置換には、対称な場合(重水素置換とすると、 D_2O)と非対称な場合(HOD)を考える必要がある。まず、対称な場合から述べる。Fig. 5aに、対称な置換の同位体種のスペクトルを比較する。回転とのカップリングに注目するため、ここでは、低密度である $\rho=0.01$ のときのスペクトルを示す。ここで、同位体種の密度を比較する際、換算量である密度 ρ を導入する。 $\rho(=\rho_n/\rho_0)$ は、それぞれの密度における水の数密度(ρ_n)を、常温常圧における軽水 H_2O (1.0 g cm^{-3})の数密度(ρ_0)で割ったものと定義する。Fig. 5aには、 H_2O 、 D_2O 、 T_2O の伸縮振動スペクトルを重ねて示

Fig. 5. (Color online) The isotope effect on the vibrational spectrum in the stretch region; (a) H_2O , D_2O , and T_2O and (b) H_2O , HOT , and T_2O . The isotopic species following the slash in (b) indicate the dominant solvent (86% of the total water molecules). The stretch vibrational spectrum was calculated for water at 400°C and at $\rho=0.01$. The frequency of the sharp center peak is adjusted to zero. The enlarged view of the center peak is shown in the inset. The intensity of each peak is normalized with respect to the integral of the bands shown in each figure.

す。各々の同位体種は異なる伸縮振動の周波数を持つため、波形を比較しやすいように、ここでは中心ピークの周波数を 0 cm^{-1} に合わせるように重ねてある。Fig. 5aから、中心ピークと幅広なサイドバンドとの周波数差($\Delta\nu_{\text{C-S}}$ と表記)について、明確な同位体効果が見られる。 $\Delta\nu_{\text{C-S}}$ の大小関係は、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{H}_2\text{O}) > \Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{D}_2\text{O}) > \Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{T}_2\text{O})$ の順となる。軽水 H_2O の水素原子2個のうちの1個が三重水素Tに置換されたものであるHOT分子の場合は、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}$ は H_2O のものよりも小さくなる。Fig. 5bに見られるように、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{H}_2\text{O}) > \Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{HOT}) > \Delta\nu_{\text{C-S}}(\text{T}_2\text{O})$ である。

同位体効果は、サイドバンドのみならず、中心ピークの強度にも現れる。Fig. 5aの挿入図に示されるように、 H_2O 、 D_2O 、 T_2O の比較では、 T_2O の中心ピーク強度が最も大きい。これは、 T_2O の慣性モーメントが大きく、回転運動が減速していることに起因する。回転を人為的に凍結した場合には中心ピークだけが現れたことに照らし合わせれば、三重水素で置換した T_2O 分子のスペクトルは、人為的なコントロールではなく「自然に」回転運動を抑制した結果であるといえる。実験と違い、このような人為的な変化の工夫が許されることに理論的計算の醍醐味がある。また、興味深いことに、HOT分子のO-H軸の伸縮振動スペクトルでは、中心ピーク δ の強度が非常に小さいことがわかる(Fig. 5b)。このことには、下で述べるように、再配向時間相関関数の長時間成分が関係している。HOTのOH軸の δ は強度が H_2O よりも小さく、HOTのOT軸の強度は T_2O と同程度である。すなわち、 δ の強度に関しては、HOTのO-H軸とO-T軸の異方性は、 H_2O 分子と T_2O 分子の間の同位体差よりも大きいといえる。

中心ピークとサイドバンドの周波数差 $\Delta\nu_{\text{C-S}}$ を、対称・非対称な同位体種をまとめてFig. 6に示す。Fig. 6では、中心ピークとサイドバンド α との周波

数差($\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ と表記)を、各同位体種の慣性モーメント I の逆数に対してプロットした。ここで、水はフレキシブルモデルであるため、 $I = (I_x + I_y + I_z)/3$ は各同位体種の平均構造とし、また、Fig. 6における I は、比較のため、軽水 H_2O の慣性モーメント $I(\text{H}_2\text{O})$ で規格化したうえで示した。Fig. 6からは、周波数差 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ はおおよそ I^{-1} に対して直線的に依存することが分かる。このことは、量子的にはP枝とR枝の間隔は I^{-1} に比例であると示されることと対応している。さらに重要なことは、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ の I^{-1} に対する依存性が、古典MDの計算結果と実験で一致していることである。 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ と I^{-1} との直線関係は、 400°C のみならず、より高温の 1200°C でも見られる。周波数差 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ は、 1200°C においては 400°C のときよりも大きな値となっており、高温での回転の高速化を反映している。古典的なエネルギー等分配則に基づく温度換算によれば、 1200°C での D_2O と T_2O の回転運動は、それぞれ H_2O の 490 および 250°C の回転に相当する。 1200°C での D_2O の $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ は H_2O の 400°C の値に近く、 1200°C での T_2O の $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ は H_2O の 250°C の値よりも小さいことから、こうした同位体種の間の比較からも、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$ は回転に支配されていることが明らかである。

非対称な同位体種、すなわちHODやHOTの $\Delta\nu_{\text{C-S}}$ を対称な種である H_2O 、 D_2O および T_2O との比較から、 $\Delta\nu_{\text{C-S}}$ に現れる回転と振動のカップリングが、個々のO-H軸(またはO-D軸、O-T軸)の局所的な回転によるものかどうかを調べることができる。Fig. 6では、非対称なものも対称なものも合わせて I^{-1} に対してプロットしており、概ね同じ直線上に乗っていると見なすことができる。このことは、幅広いサイドバンドに現れる回転運動の影響は、個々の結合軸の回転異方性よりも、むしろ水分子全体の回転運動に支配されていることを示している。

上でも述べたように、シャープな中心ピーク δ の強度については、非対称な同位体種が強い回転異方性を示すことが見いだされた(Fig. 5b)。このような異方性が生じる起源を考察するため、我々は、各々の酸素-水素結合軸の再配向時間相関関数の減衰挙動に注目した。Fig. 7に、再配向時間相関関数を示す。Fig. 7中の挿入図には、長時間のテイル部分の拡大図を示す。再配向時間相関関数の、特に長時間部分の相関において、HOTのO-H軸とO-T

Fig. 6. (Color online) Frequency difference values of the sharp center peak from the broad band α ($\Delta\nu_{\text{C-S}}(\alpha)$) plotted against the inverse of the moment of inertia I normalized to that for H_2O . The water density ρ is 0.01.

Fig. 7. (Color online) The 1st-order reorientational time correlation function $C_{1R}(t)$ for the OH vector of H_2O , O-T vector of T_2O , O-H vector of HOT, and O-T vector of HOT at 400°C and at $\rho = 0.01$.

軸の異方性が強く表れていることが分かる。HOTのOH軸の回転相関が H_2O よりも小さく、HOTのOT軸の回転相関が T_2O よりも大きい。すなわち、各同位体種の各々の軸の相関の大小関係が、 δ の強度における同位体種間の大小関係と対応している。したがって、中心ピーク δ の強度は、個々の酸素-水素結合軸の局所的な回転運動に支配され、回転の異方性の影響を強く受けることが示された。実際、孤立水分子の回転を人為的に凍結した参照系では、シャープなピーク δ が非常に明確に現れるが、このことは、人為的な回転の凍結は時間相関が極限的に大きいことに対応しているためであるといえる。

4. おわりに

本研究では、超臨界水のO-H伸縮振動スペクトルの物理的な起源について、MDシミュレーションを用いて明らかにした。水のフレキシブルモデルであるSPC/Fwモデルを用いて計算した振動スペクトルは、低い密度範囲の水の実験スペクトルを良好に再現した。単一分子のシミュレーションを参照型とすることで、純粋に分子内振動に帰属されるスペクトルの成分を特定した。密度が増加するにつれて水素結合の形成により回転運動が抑制されることの効果が見られ、温度上昇につれて回転によるサイドバンドの幅広化がもたらされることが見出された。振動に対する回転の影響をさらに検証するため、水

素原子の同位体効果について調べた。重水素および三重水素による置換によって回転運動が減速することがO-H伸縮振動に与える影響を、バンド間の周波数距離やピーク強度から定量的に示すことができた。回転に起因するサイドバンドは分子全体の回転運動に支配され、一方で中心ピークの強度は水分子の各々の酸素-水素結合軸に依存する局所的で異方的で、かつ長時間の回転相関に支配されることが示された。スペクトル波形におけるこのような特徴は、既報の実験報告について、各種の同位体について独立に行われた研究報告を統合して比較すれば確かに見出すことができるということが確認されたが、これまでに指摘されたことはなく、本研究での系統的なシミュレーションによって発見された点である。

本研究の解析において重要な点は、ある特定の熱力学条件なり何らかのモデルなりにおいてのみ当てはまる直感的な仮定には依存しないという点である。よって、孤立分子というよりもむしろ「動的に溶媒和された」と言える低～中密度の超臨界水に対して現実に即した分子描像を与えることができる。すなわち、従来からの超臨界水研究で頻繁に用いられてきた離散的クラスターの混合モデルは、我々の解析では必要としない。ミクロな流体構造をより現実的に特徴づける指標となる水素結合数で条件付けされた振動スペクトルを解析することにより、超臨界水中の伸縮振動が水素結合に強く支配されていることが示された。温度・密度を広範囲に調べたことにより、分子間相互作用の様態と分子内振動への影響を大幅に変化させながら振動スペクトルを解析することができ、振動スペクトルに対する動的な起源の解明に成功した。複雑なものごとを単純化することが科学の神髄である。時間的・空間的スケールの概念、大きなものと小さなものとの差別化は本質的に大切である。余談であるが、この秋ギリシャでの分子液体の国際会議にて、本稿でも言及した混合モデル派の研究者達との直接対話が実現する。これは大いなる楽しみである。

謝 辞

本研究は、JSPS 科研費 25410019 の助成を受けた。また、分子動力学計算は、大阪大学サイバーメディアセンターおよび分子科学研究所計算科学研究センターの大型計算機の共同利用により行った。

参考文献

- [1] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **107**, 9133 (1997).
- [2] N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **110**, 8000 (1999).
- [3] N. Matubayasi, N. Nakao, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **114**, 4107 (2001).
- [4] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **123**, 164506 (2005).
- [5] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **125**, 074307 (2006).
- [6] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **127**, 174509 (2007).
- [7] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **129**, 214501 (2008).
- [8] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara: J. Mol. Liq., **147**, 96 (2009).
- [9] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, M. Nakahara: J. Chem. Eng. Data, **55**, 2815 (2010).
- [10] 中原勝: 高圧力の科学と技術, **4**, 186 (1995).
- [11] 松林伸幸, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **6**, 16 (1997).
- [12] 松林伸幸, 中尾奈穂子, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **10**, 283 (2000).
- [13] 松林伸幸: 高圧力の科学と技術, **12**, 159 (2002).
- [14] 松林伸幸, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **13**, 320 (2003).
- [15] 吉田健, 松林伸幸, 中原勝: 高圧力の科学と技術, **16**, 379 (2006).
- [16] 中原勝, 辻野康夫, 八坂能郎, 吉田健, 魚崎泰弘, 若井千尋, 松林伸幸: 高圧力の科学と技術, **20**, 40 (2010).
- [17] 吉田健: 高圧力の科学と技術, **22**, 153 (2012).
- [18] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **137**, 194506 (2012).
- [19] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **138**, 134508 (2013).
- [20] G.V. Bondarenko, Y.E. Gorbaty: Mol. Phys., **74**, 639 (1991).
- [21] T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard: J. Mol. Liq., **101**, 149 (2002).
- [22] A.A. Vigasin, Y. Jin, S. Ikawa: Mol. Phys., **106**, 1155 (2008).
- [23] P.L. Silvestrelli, M. Bernasconi, M. Parrinello: Chem. Phys. Lett., **277**, 478 (1997).
- [24] C. Zhang, D. Donadio, F. Gygi, G. Galli: J. Chem. Theory Comput., **7**, 1443 (2011).
- [25] H. Torii: J. Phys. Chem. A, **110**, 9469 (2006).
- [26] B.M. Auer, J.L. Skinner: J. Chem. Phys., **128**, 224511 (2008).
- [27] H.J. Bakker, J.L. Skinner: Chem. Rev., **110**, 1498 (2010).
- [28] A.A. Vigasin: Mol. Phys., **108**, 2309 (2010).
- [29] D. Bégué, I. Baraille, P.A. Garrain, A. Dargelos, T. Tassaing: J. Chem. Phys., **133**, 034102 (2010).
- [30] P. Bordat, D. Bégué, R. Brown, A. Marbeuf, H. Cardy, I. Baraille: Int. J. Quantum Chem., **112**, 2578 (2012).
- [31] Y. Wu, H.L. Tepper, G.A. Voth: J. Chem. Phys., **124**, 024503 (2006).

[2016年6月9日受付, 2016年8月19日受理]

© 2016 日本高圧力学会