

学 位 論 文 題 名

Vibrational spectrum of ice and clathrate hydrate
by molecular dynamics simulation

(分子動力学法による氷とクラスレートハイドレートの振動スペクトル)

学位論文内容の要旨

最近の氷床コア研究において、ラマン散乱や中性子散乱による振動スペクトル解析が、氷やエアーハイドレートを構成する分子の同定や存在状態を知る上で有力な手段となっている。しかし、水分子の振動スペクトルについては、それがどのような振動に対応するのかという基本的な点に、なお未解決の問題がある。その主な原因は、氷やエアーハイドレートが水分子の配向について規則性を持たないために、スペクトルが複雑になることにある。一方、エアーハイドレートはゲスト分子として大気ガス（N₂, O₂）を取り込んだクラスレートハイドレートである。ゲスト分子の振動スペクトルはホスト格子との相互作用を反映しているが、その相互作用については未だ不明の点が多い。またエアーハイドレートは常圧下で不安定な物質であるために、ゲスト分子の存在状態を含めた詳細な構造などの基礎的な情報も欠如している。

本研究では、このような実験において解決できない個々の原子の運動、スペクトル解析とその帰属を分子動力学法によって調べることを目的としている。特に、分子内自由度を持つKKY(Kumagai-Kawamura-Yokokawa)ポテンシャルを使うことによって、分子内振動モードの解析を行う点、および特定の原子、特定の運動に注目した解析を行う点に本研究の特徴がある。氷やクラスレートハイドレート中の水分子は4つの隣接水分子と水素結合により4面体構造をとっている。氷Ih構造の場合、水素結合の種類として、水素結合手の方向による点対称(c)結合と鏡面对称(m)結合の2種類、および水分子の双極子-双極子相互作用による強い(s)結合と弱い(w)結合の2種類の計4種類がある。これらcs(center-strong), cw(center-weak), ms(mirror-strong), mw(mirror-weak)の組み合わせを変えた四面体構造からなる、種々の氷の振動スペクトルを計算した。また、クラスレートハイドレートについては、N₂、O₂-ハイドレートのゲスト分子の挙動に関する解析を行った。

水分子の回転振動はtwist（ひねり振動）、wag（縦揺れ振動）、rock（横揺れ振動）の3種類のモードに分けることができるが、実験で得られる振動スペクトルをこのように分離することは不可能であり、各モードの帰属には統一見解がなされていない。本研究では座標データを利用し各モードに寄与する速度成分を分離した後にフーリエ変換することで、モード分離されたスペクトルを得ることができた。3種類のモードは分離後も回転振動スペクトル帯(librational band)の全域に広がるが、それぞれに特徴的な分布を持つことがわかった。また、水素結合の組み合わせについて比較を行った結果、その影響がもっとも強く現れたのが、この回転振動スペクトル帯であった。通常の氷（Ih氷）の場合、4種の結合cs:cw:ms:mwの比が6:3:1:2でランダムに配置するために、多様な水分子の存在環境が存

在し回転振動スペクトルはブロードになっている。ところがcw結合の割合を増加させると低波数側のピークが増大し、氷Ihの秩序相として知られる氷XIのスペクトルに近づくことが分かった。

最近、南極氷床氷の回転振動スペクトルが深度により変化していることが発見された。この変化の原因として氷の部分的な秩序化が挙げられているが、その一方で氷Ihの秩序化の相転移温度は氷床温度より遥かに低い72Kであることが知られており議論が生じている。この問題はスペクトル変化が何に起因するものであるのか分かっていない故に生じていると言える。上記の結果はこの現象の変化がcs結合がcw結合に数10%変化することで説明でき、必ずしも氷XIの様な秩序相が存在する必要がないことを示した。

また、各モードが同じ周波数帯に分布することから、隣接分子間に相関関係があることが予想される。詳細を調べるためにクロススペクトル解析を行った。1本の水素結合に注目したときの水素を提供する水分子と供与される水分子の各回転振動モードの組み合わせは9種類であり、各組み合わせについて各周波数における相互相関と位相差が得られた。cw結合においては6つの組み合わせにおいて強い相関があることがわかった。一方cs結合は9つすべての組み合わせに相関があり、互いに引き起こされる振動が多くなり、結果として回転振動スペクトル全体が複雑化することがわかった。さらに各々の位相を調べると、ある周波数を境に低周波側と高周波側で位相が逆転していることがわかった。これは、実験では知りえない興味深い結果である。分子内振動であるO-H伸縮振動帯は、上記の結合環境の種類にはよらず、個々の水素結合O-H...Oの性質として決まることが分かった。

N₂O₂-ハイドレートの計算からは、ゲスト分子の重心・方位分布と伸縮振動スペクトルを得た。各ケージ中のゲスト分子重心の分布はX線構造解析から得られた電子密度分布と一致する。つまり大ケージ中ではケージ中心を離れた場所に広く分布し、小ケージ中ではほぼケージ中心に存在する。ゲスト分子の方位分布は小ケージ中において異方性が見つかった。小ケージの中に入ったゲスト分子は、小ケージの形状に起因した(111)面内に束縛された回転を行っていることがわかった。このゲスト分子の方位分布の異方性はエアーハイドレート結晶の偏光ラマンスペクトルの実験結果から得られたN₂O₂分子の伸縮振動強度の異方性を説明している。また近年、高圧下におけるN₂ハイドレートでは大ケージに2つのN₂分子が入っているものがあることが示された。大ケージ中にN₂分子を2個入れた場合、互いにねじれの位置になった四面体構造をとって存在していることが分かった。

以上の結果は、実験では不可能なスペクトル解析を可能にし、これまで解釈をめぐって論争的となっていた問題を解決するものであり、ラマン散乱等の実験手法を一層有用にするものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 本 堂 武 夫

副 査 教 授 香 内 晃

副 査 助 教 授 古 川 義 純

副 査 助 教 授 成 田 英 器

副 査 教 授 徳 永 正 晴 (北海道大学大学院理学研究科)

学 位 論 文 題 名

Vibrational spectrum of ice and clathrate hydrate by molecular dynamics simulation

(分子動力学法による氷とクラスレートハイドレートの振動スペクトル)

最近の氷床コア研究において、ラマン散乱や中性子散乱による振動スペクトル解析が、氷やエアー・ハイドレート（空気包接水和物）を構成する分子の同定や存在状態を知る上で有力な手段となっている。しかし、振動スペクトルの帰属については、それがどのような振動に対応するのかという基本的な点に、なお未解決の問題がある。その主な原因は、結晶構造の複雑さにある。すなわち、通常の氷は水分子の配向について規則性を持たないために、スペクトルが複雑になり、スペクトルの解釈を困難にしている。また、エアー・ハイドレートはゲスト分子として大気を取り込んだクラスレート構造（包接構造）になっており、ゲスト分子の存在状態はホスト格子との複雑な相互作用のために良くわかっていない。特に、エアー・ハイドレートは常圧下で不安定な物質であるために、X線回折などの実験が難しいという問題もある。

本研究では、このような実験において解決できない個々の原子の運動および振動スペクトル解析とその帰属を分子動力学法によって調べることを目的としている。特に、分子内自由度を持つKKY(Kumagai-Kawamura-Yokokawa)ポテンシャルを使うことによって、分子内振動モードの解析を行う点、および特定の原子や特定の運動に注目した解析を行う点に本研究の特徴がある。

氷型構造の場合、水素結合の種類として、水素結合手の方向による点対称(c)結合と鏡面对称(m)結合の2種類、および水分子の双極子-双極子相互作用による強い(s)結合と弱い(w)結合の2種類があり、これらを組み合わせた4種類の水素結合がある。本研究では、これらのcs(center-strong), cw(center-weak),

ms(mirror-strong), mw(mirror-weak)の組み合わせを変えた四面体構造からなる、種々の氷の振動スペクトルを計算し、モード解析を行っている。

その結果、水分子の回転振動スペクトルにこの組み合わせの影響がもっとも強く現れることを明らかにした。通常の氷(Ih)の場合、4種の結合 cs: cw: ms: mw の比が 6:3:1:2 でランダムに配置するために複雑なスペクトルになるが、cw の割合を増加させると低波数側のピークが増大し、秩序相のスペクトルに近づくことを見出している。これにより、南極氷床コアで見つかった回転振動スペクトルの深度による変化は、水素結合の種類が数 10 % 変化することで説明できることを示した。一方、O-H 伸縮振動帯は、上記の結合環境の種類にはよらず、個々の水素結合 O-H $\cdots$ O の性質として決まることを明らかにした。N₂, O₂-ハイドレートの計算では、小ケージの中に入ったゲスト分子が(111)面内に束縛された回転を行っていること、および N₂ 分子を大ケージに 2 個入れた場合、互いにねじれの位置になった四面体構造をとって存在していることなどを明らかにし、実験結果を説明している。以上の結果は、実験では不可能なスペクトル解析を可能にし、これまで解釈をめぐって論争の的となっていた問題を解決するものであり、ラマン散乱等の実験手法を一層有用にするものである。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。