

2P091

3次非線形赤外分光法による水の分子間運動の理論的研究

(分子科学研究所) ○矢ヶ崎琢磨, 斉藤真司

目的

2次元赤外分光法(2D IR)やポンプ-プローブ法などの3次非線形分光法は系の電場に対する3次の応答を測定する手法であり、ダイナミクスに関する様々な情報を我々に与えてくれる。近年、幾つかの先進的なグループにより水の3次非線形分光実験が行われているが、それらはすべて分子内振動(特にOH伸縮)を対象としており、分子間運動については未だ明らかでないことが多い。本研究では実験に先駆け水の分子間運動の3次非線形応答関数を分子動力学法により計算する。2D IR法などの3次非線形実験のシグナルはすべてこの3次非線形応答関数から計算することができる。これらのスペクトルの解析を通して、水に特徴的な極めて速いダイナミクスの詳細を明らかにする。

方法

3次非線形応答関数は、系に電場をあらわに入射する非平衡MDにより計算する。本研究では長谷川と谷村により開発されたアルゴリズムを使用した。MD計算は300 K, 1.0 g/mlで行い、水分子間の相互作用にはSPC/Eモデルを採用した。

非平衡MD計算で得られる応答関数はパルス電場に対する応答であり、すべての位相整合条件についての応答の和になっている。これらのうち、系のダイナミクスの解析に有用な成分は $k_R=k_1+k_2+k_3$ と $k_{NR}=k_1-k_2+k_3$ の二つである。我々はこれらの成分を応答関数から抜き出す二つの方法を開発した。一つはpopulation time T についてフーリエ変換を行う方法であり、もう一つは応答関数と電場の畳み込みを行う方法である。前者ではすべての振動数で等しく励起された場合のシグナルが得られる。一方、後者では実験と同様に、ある中心振動数を持つガウス型の電場パルスに対する応答が得られるという利点がある。これらの方法の詳細は当日示す。

結果

Figure 1 に水の分子間運動の2D IR スペクトルを示す。 $(\nu_1, \nu_3)=(700, 800 \text{ cm}^{-1})$ の正のピークが水の平衡振動のstimulated emissionとbleaching, $(700, 550 \text{ cm}^{-1})$ の負のピークがexcited state absorptionに由来している。 $T=0$ でこのピークは対角線方向に傾いている。

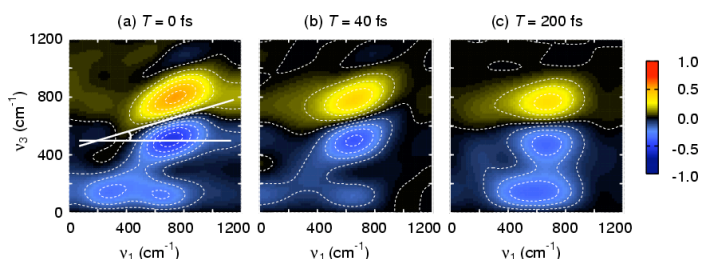


Fig. 1. 2D IR spectra of liquid water at 300 K.

これは水の平衡振運動が不均一的であることを示している。 T が大きくなるのに伴いこの傾きは小さくなり、最後には ν_1 軸と平行になる。この傾きの振る舞いから平衡振運動の振動数の相関がおおよそ 200 fs 程度で失われていることが分かる。

振動数の相関は three pulse IR photon echo peak shift (3PEPS)により精度よく求められることが知られている。Figure 2 にこれを示す。この図からも振動数の相関が極めて速く失われていることが分かる。また、図から 150 cm^{-1} 程度の振動成分があることが分かる。この振動数は水の O-O 伸縮運動のそれに対応する。

2D IR 法は一般に入射する光の偏光方向がすべて同じ条件で行われるため、その強度の時間変化にダイポールモーメントの回転の寄与が含まれてしまう。純粋にシグナル強度を解析する場合には、2D IR 法よりも回転成分を含まないマジック角のポンプ-プローブ法を用いる方が望ましい。Figure 3 にこれを示す。ポンプ光の振動数は 700 cm^{-1} である。プローブ光の振動数が 850 cm^{-1} の場合のシグナルは stimulated emission と bleaching, 500 cm^{-1} の場合は excited state absorption による。また、150 cm^{-1} のシグナルは平衡振から並進運動への緩和に由来している。これらの吸収の変化はいずれも、100 fs 程度の非常に速い緩和と 400 fs 程度の比較的遅い緩和により良く特徴づけられる。このうち前者が平衡振から並進へのエネルギー移動の時間スケールを表している。後者は系が hot ground state と呼ばれる状態に緩和する時間である。

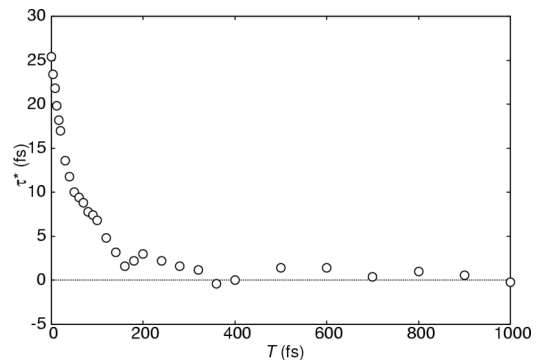


Fig. 2. 3PEPS of liquid water.

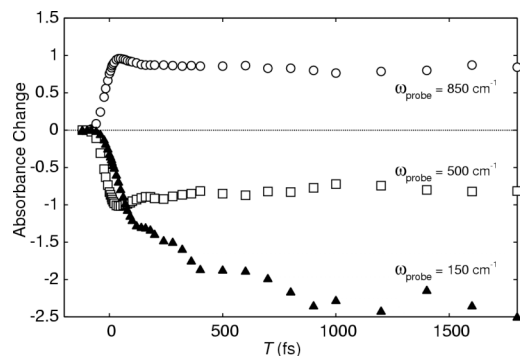


Fig. 3. Transient absorption of liquid water.

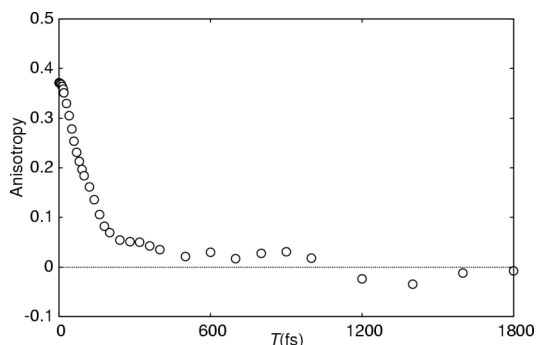


Fig. 4. Polarization anisotropy of liquid water.

Figure 4 に polarization anisotropy の減衰を示す。入射電場の振動数は 700 cm^{-1} である。一般に anisotropy には分子の回転運動の時定数が反映される。しかしながら、図に見られる減衰の時定数は液相の水の回転の時定数である 700 fs よりも遙かに速いことが分かる。この極めて速い anisotropy の減衰は水素結合を介して水分子の回転運動のエネルギー

が異なる分子へ 100 fs 程度の時間で移動していることを示唆している。

現在、上記に加えて低温の水の解析を行っている。その結果については当日示す。