

# 氷表面構造と SFG スペクトルの 分子動力学法による研究

(東北大院・理) ○石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生(sum frequency generation, SFG)分光は、反転対称性を有するバルク領域で禁制、それが破れる界面領域で許容である 2 次の非線形振動分光である。実験で観測される和周波発生スペクトルは単分子層レベルの感度で表面分子構造を反映するが、そのスペクトルがどのような表面構造に起因して発生するのかという問題はしばしば議論の対象となる。我々は、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて第一原理的に和周波発生スペクトルを計算することにより、スペクトルと界面構造との関係を明らかにする研究を行っている。

以前、我々はハロゲン化ナトリウム(NaCl, NaI)水溶液界面、あるいはハロゲン化水素(HCl, HI)水溶液界面の構造と SFG スペクトルの問題を扱い[1], スペクトルと界面構造(特に電気二重層構造)との関係を明らかにした[最近の SFG スペクトルの理論計算に関するレビューとしては、文献[2]を参照してほしい]。今回注目するのは、氷表面構造とその SFG スペクトルである。氷表面(Ice Ih の basal plane surface)の SFG スペクトルは 2001 年に Shen のグループによってはじめて報告された[3]。その報告されたスペクトルには、高波数側( $3700\text{ cm}^{-1}$ )に水分子の dangling OH 伸縮振動に起因する鋭いピークが見られることに加え、低波数側の hydrogen bonding OH 伸縮領域( $3200\text{ cm}^{-1}$ )に氷表面では観測されないほどのかなり強いピークが見られる[図 1 (a)]。この低波数側のピークは氷表面の水素結合ネットワークに関係していると考えられているものの[4], 氷表面と比較して 40 倍ほど強いピークが出現する理由は明らかにはなっていない。我々は、この  $3200\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度が水素結合ネットワークに由来するだけでなくプロトンの配置秩序に関係しているのではないかと考え、いくつか分子動力学シミュレーションを行ってみたところ、興味深い結果が得られたので報告する。

## 【シミュレーション方法と計算結果】

氷の MD シミュレーションでは、たかだか数  $\mu\text{s}$  オーダーの計算で真の平衡構造を得ることは難しい。そこで本研究では、真の平衡構造に近いと考えられる構造を初期に仮定して、そこから計算される SFG スペクトルを実験と比較することにより表面構造を同定するというアプローチをとった。水分子の初期配置は、ice rule に従う氷 Ih の構造を確率的に生成する方法[5]に従った(図 2)。この方法で生成される氷(proton-disordered ice)全

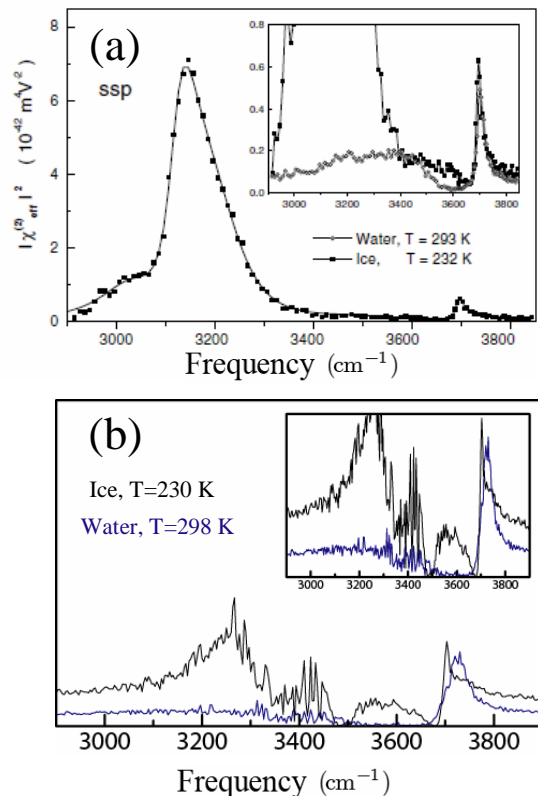


図 1:氷表面の *ssp* 型 SFG スペクトル. (a)は実験結果[3], (b)は MD シミュレーション(Case 1)結果

体の双極子モーメントは平均的に0となる(このシミュレーションを Case 1 と呼ぶ). 一方, 強誘電体的にネットの双極子モーメントが 0 ではない表面構造(proton-ordered structure)も考えられる. そこで, 系の双極子モーメントが非ゼロのシミュレーション([5]の方法で生成した初期構造のうち系の双極子モーメントが非ゼロの構造を選択的に選び, それを初期構造としたシミュレーション)を行い, SFG スペクトルを計算した(Case 2 と呼ぶ). Case1 と Case2 のシミュレーションの比較は, 氷表面におけるプロトンの配置秩序が表面数層で消失しているのか, あるいは比較的深い位置まで秩序が保たれているのかを示す重要な手掛かりとなる. 用いた水分子モデルは, 我々が以前開発した振動かつ分極モデルである[1]. 系を構成する水分子数は 1120 個, システムサイズは,  $L_x \times L_y \times L_z = 31.44(\text{\AA}) \times 31.11(\text{\AA}) \times 150.00(\text{\AA})$  であり, 3次元周期境界条件のもと NVE アンサンブル MD シミュレーションを行った. 約 50ps の平衡化の後, 256 並列計算のもと 100ps の production run を行い SFG スペクトルを計算した. SFG スペクトルの計算方法は時間依存表示の方法[6]に従った.

Case1 の SFG スペクトルを図 1(b)に示す. 高波数側( $3700 \text{ cm}^{-1}$ )のピークは氷表面の SFG スペクトルと同程度であり, 実験結果と良く一致している. 低波数側 ( $3200 \text{ cm}^{-1}$ )では氷表面のスペクトルよりも強いピークが見られるという点で実験結果と定性的に一致している. しかし, 実験における低波数側のピークは高波数側よりも約 10 倍程度強度が大きいものに対して, シミュレーションではそれらは同程度の強度である. SFG スペクトル強度は表面での水分子の配向構造を強く反映することを考えると, 実験とシミュレーションとの低波数側のスペクトル強度の不一致は, シミュレーションにおける氷表面構造(水分子の配向)が真の氷表面の平衡構造と幾分離れていることが原因だと考えられる. 一方, Case2 の計算結果(図 3)を見ると. 低波数側のピーク強度が高波数側よりも 10 倍程度強くでていているという点で, 明らかに図 1(a)の実験結果に近いスペクトルとなっている. このことは, プロトンの配置秩序が氷表面深さ方向に保たれており強誘電体的構造をとっていることを示唆する結果である. では, 表面の双極子モーメントは界面側を向いているのか?あるいは, 凝縮相側を向いているのか?という疑問が生じてくる. それを解明するには, 非線形感受率の符号を調べる必要があり, 今後, 本計算と phase-sensitive SFG[7]等の実験との比較を行っていきたいと考えている.

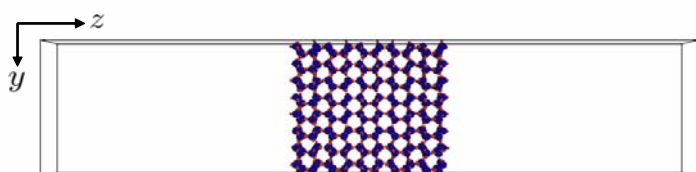


図 2:本シミュレーションにおける氷の初期構造

#### 【参考文献】

- [1] T. Ishiyama and A. Morita, Chem. Phys. Lett., **431**, 78 (2006), J. Phys. Chem. C, **111**, 721(2007), *ibid.*, 738 (2007), J. Phys. Chem. A, **111**, 9277 (2007).
- [2] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* in press.
- [3] X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., **86**, 1554 (2001).
- [4] H. Groenzin, I. Li, V. Buch, and M. J. Shultz, J. Chem. Phys., **127**, 214502 (2007).
- [5] V. Buch, P. Sandler, and J. Sadlej, J. Phys. Chem. B, **102**, 8641 (1998).
- [6] A. Morita and J. T. Hynes, J. Phys. Chem. B, **106**, 673 (2002).
- [7] V. Ostroverkhov, G. A. Waychunas, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett., **94**, 046102 (2005).

#### 【謝辞】

本研究は, 文部科学省「次世代スーパーコンピュータプロジェクト」の支援によって行なわれた.

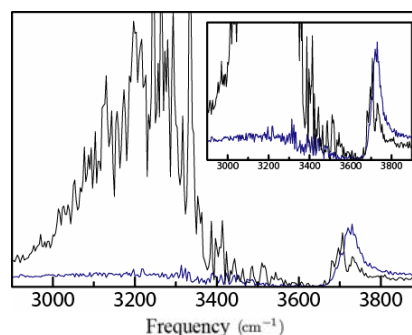


図 3:計算された氷表面の *ssp* 型 SFG スペクトル (Case 2) の結果