

水と氷における変角運動の赤外スペクトルの理論的研究

(分子科学研究所) ○井本 翔、齊藤 真司

序論

水は様々な特異な性質を持ち、その多くは強い水素結合による4面体的なネットワークに由来している。これまで様々な手法により水のダイナミクスに関する研究が行われてきた。特にOH伸縮運動と水素結合の関係は詳細に調べられ、強い水素結合を形成するOHは低い伸縮振動数を示すことが明らかにされてきた。OH伸縮振動に比べ、水の分子内変角運動についてはあまり解析が行われてこなかった。水の変角運動の赤外スペクトルに比べ、氷の変角スペクトルの強度は弱いことが知られている。しかし、この強度差がどのような構造・ダイナミクスに由来しているのか全く分かっていない。本研究では最近作られた精度の良いポテンシャル関数を用いた分子動力学(MD)計算により、この強度変化の分子論的機構を解明した。その結果、OH伸縮運動の振動数シフトと同様に、変角運動の赤外スペクトルの強度変化が水素結合の状態を示す指標となりうることを明らかにした。

方法

MD計算により水の分子内変角運動を扱うためには、分子内自由度のあるモデルポテンシャルを用いる必要がある。しかし、これまで一般的に用いられてきた殆どの水のモデルポテンシャル、例えばFlexible SPC、では気相中に比べ溶液中でHOH角は狭くなり、さらに変角運動の赤外スペクトルを過大評価することが知られており変角スペクトルについて定性的な議論すら出来なかった。本研究では、分子内・分子間運動を精度よく再現することが知られてるTTM3-Fポテンシャル[1]を用いた。このモデルポテンシャルでは精密な電子状態計算に基づいた分子内ポテンシャルを用いることに加え、構造変化による分子内電荷移動と周囲の電場による誘起双極子モーメントの効果も考慮されている。本研究の水および氷のMD計算に用いた系の分子数はそれぞれ125分子、96分子であり、またこれらの系の温度及び密度はそれぞれ300 K、1.00 g/mlおよび230 K、0.92 g/mlである。

結果と考察

TTM3-Fを用いた水と氷の赤外スペクトルを図1に示す。OH伸縮運動、変角運動、分子間運動のスペクトル強度比がほぼ実験結果を再現しているだけでなく、相の違いによる変角スペクトルの強度差を再現していることが分かる。

赤外スペクトルは系の双極子モーメントの時間相関関数のフーリエ変換により求められる。TTM3-Fは分極モデルであるため、双極子モーメントは電荷による永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントの和として表される。相による赤外スペクトル強度の変化を明らかに

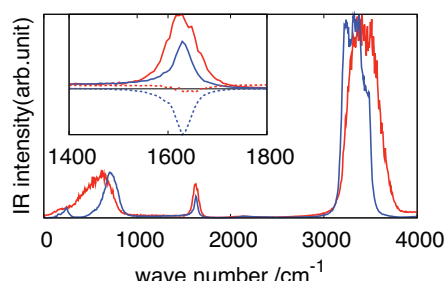


図1: TTM3-Fで求めた赤外スペクトル(実線)と、永久および誘起双極子モーメントの交差項により生じるスペクトル(破線)。水(赤)と氷(青)。

するために、これらの項の寄与について解析を行った。その結果、水では永久双極子モーメントと誘起双極子モーメントはほとんど相関を持たないが、氷ではこれらの双極子モーメントが強い負の相関を持ち、これが氷の変角運動の赤外スペクトル強度を減少させている原因であることが明らかになった。またこの強い負の相関は異なる分子間の永久および誘起双極子モーメントの交差項により生じていることも分かった。

変角モードの非局在性および強い負の相関を与える分子対の水素結合様相を明らかにするために、基準振動を用いた解析を行った。その結果、変角モードは変角運動している分子の第二水和圏以遠にも広がっているが、第二水和圏以遠の分子は永久および誘起双極子モーメントの交差項にほとんど寄与しないことが判明した。さらに、隣接する分子により生じる交差項のスペクトルは水、氷の場合ともに負の値をとるが、氷では水に比べて大きな負の値を示すことも明らかになった(図2)。

次に、隣接する分子により生じる交差項のスペクトルとそれらの分子間の水素結合状態との関係を解析した。その結果、交差項のスペクトルは水素結合を形成している二分子間のHOO'角に非常に敏感であることが分かった。HOO'角が0°に近い直線的な水素結合を形成している二分子では交差項のスペクトルは大きな負の値をとるが、HOO'角度が0°からずれるとともにその絶対値が小さくなることが明らかになった(図3)。水では水素結合ネットワークが乱れ0°に近いHOO'角の割合が少ないため、交差項のスペクトルは大きな負の値をとらない。一方、氷ではHOO'角が0°に近い水素結合が多いため交差項によるスペクトルは大きな負の値となり、変角スペクトルの強度が弱められていることが明らかになった。

このように本研究により変角運動の赤外スペクトル強度は水分子間の水素結合状態に非常に敏感であり、水素結合の状態に関する分光学的なよい指標となることが分かった。

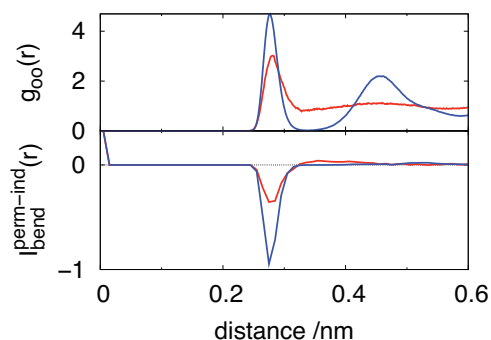


図2：酸素間動径分布関数(上)と永久双極子モーメント、誘起双極子モーメントの交差項の酸素間距離依存性。水(赤)と氷(青)。

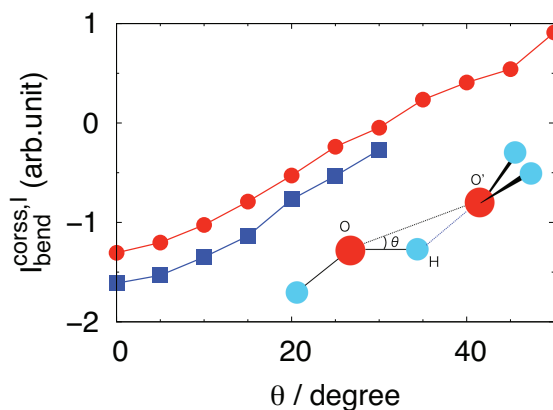


図3：第一水和圏のみを考慮した永久および誘起双極子モーメントの交差項のスペクトル強度とHOO'角依存性。赤(水)と氷(青)。

[1] G.Fanourgakis and S.Xantheas, J. Chem. Phys. 128, 074506(2008).