

3 次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

序論

液体の水は水素結合に由来する多くの特異な性質を持っている。近年、水の水素結合ダイナミクスの詳細を明らかにするために、2DIR 法をはじめとする 3 次赤外分光実験とそれに関連する理論計算の双方が精力的に行われている。これまでの研究のほとんどすべては水分子の OH 伸縮もしくは HOH 変角を対象としている。そのため分子間運動についてはいまだ明らかになっていないことが多い。本研究では分子動力学(MD)シミュレーションを用いて常温の水の 3 次赤外スペクトルを計算し、平衡運動のエネルギー緩和、異方性減衰ならびにスペクトル拡散の時間スケールを求める。非平衡 MD 計算を用いた解析によりこれらの機構の分子論的起源を明らかにする。

方法

3 次応答関数は backward-forward trajectories sampling method により計算される。この方法は平衡 MD 計算と系に電場を入射する非平衡 MD 計算を組み合わせることで 3 次の応答関数を効率良く計算する方法である。またこの方法には、従来広く用いられている 2 次のキュムラント展開や Condon 近似を用いる必要がないという利点がある。MD 計算は 300 K, 1.0 g/ml の条件で行った。系は水 125 分子で構成される。水分子間の相互作用には SPC/E モデルを採用した。

我々の手法で得られる 3 次応答関数は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。応答関数と電場の畳み込みを行うことで $k_R = -k_1 + k_2 + k_3$ と $k_{NR} = k_1 - k_2 + k_3$ の位相整合条件のシグナルを抜き出した。これらのシグナルからポンプ-プローブならびに 2D IR スペクトルを計算した。

結果と考察

図 1 に水の平衡運動の 2D IR スペクトルを示す。 $(\omega_r, \omega_l) = (700 \text{ cm}^{-1}, 800 \text{ cm}^{-1})$ の正のピークは $0 \rightarrow 1$ 遷移, $(700 \text{ cm}^{-1}, 550 \text{ cm}^{-1})$ の負のピークは $1 \rightarrow 2$ 遷移に由来する。ポピュレーション時間 $T = 0$ でこれらのピークは対角線方向に傾いている。この傾きはスペクトル拡散のために T の増加に伴って減少

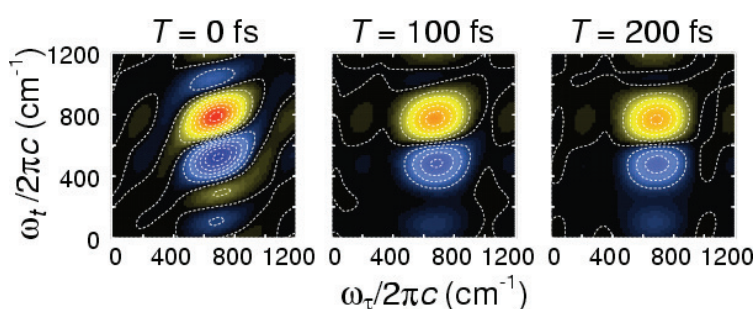


図 1: 水の平衡運動の 2D IR スペクトル。

し, $T = 200 \text{ fs}$ では ω_r 軸とほぼ平行になる。ピークの傾きの T 依存性から見積られる平衡運動のスペクトル拡散の時間スケールは 100 fs と非常に速い。一方、回転運動と並進運動のカップリングを取り除いた MD 計算から見積られたスペクトル拡散の時間スケールは 350 fs となった。この結果は速いスペ

クトル拡散の起源が並進運動に由来する非調和性であることを示している。

ポンプ-プローブ法は凝縮系におけるエネルギー緩和の解析に広く用いられている。図 2 に $\omega_{\text{pump}} = 700 \text{ cm}^{-1}$ の過渡吸収の T 依存性を示す。 $\omega_{\text{probe}} = 150 \text{ cm}^{-1}$ の吸収強度変化は 700 cm^{-1} の運動から低振動数 ($< 300 \text{ cm}^{-1}$) の運動へのエネルギー緩和と hot ground state への遅い緩和の二つの過程で特徴づけられる。

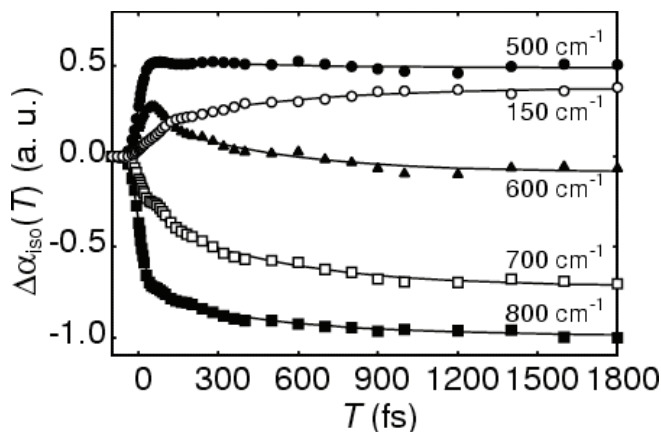


図 2: 過渡吸収の T 依存性. ポンプ振動数は 700 cm^{-1} .

$\omega_{\text{probe}} = 800 \text{ cm}^{-1}, 900 \text{ cm}^{-1}$ の吸収変化にはこれらの緩和に加え $T \sim 0$ で平衡振運動の $0 \rightarrow 1$ 遷移に由来する吸収の減少が見られる。 $\omega_{\text{probe}} = 500 \text{ cm}^{-1}, 600 \text{ cm}^{-1}$ では同様に平衡振運動の $1 \rightarrow 2$ 遷移に由来する吸収増加が $T \sim 0$ に見られる。我々は速度論的なモデルを構築して過渡吸収強度のフィッティングを行い、 700 cm^{-1} から低い振動数の運動への速い緩和と hot ground state への遅い緩和の緩和時間がそれぞれ 60 fs と 500 fs であることを見出した。

エネルギー緩和の経路を決定するために、非平衡 MD 法を用いて電場の入射による系のエネルギー変化を直接計算した。この結果、 60 fs の速い緩和が回転-並進エネルギー移動ではなく回転-回転エネルギー移動であることが明らかになった。また、この極めて効率的な回転-回転エネルギー移動が、スペクトル拡散の場合と同様に並進運動の非調和性に由来していることが分かった。さらに、 500 fs の遅い緩和が低振動数の回転運動から並進運動へのエネルギー移動に対応することが示された。

図 3 に平衡振運動の異方性減衰を示す。異方性は 116 fs という極めて速い時間スケールで減衰する。これは水分子の回転運動の時間スケールに比べて明らかに速い。この結果は、回転運動のエネルギーが極めて速く分子間移動していることを示唆している。我々は 1 分子をパルス電場で励起する非平衡 MD 計算を行うことで分子間エネルギー移動の様相をより直接的に調べた。この結果、分子間エネルギー移動が極めて速いこと、励起された方向の情報がわずか 2 ステップの分子間エネルギー移動で完全に失われることが分かった。

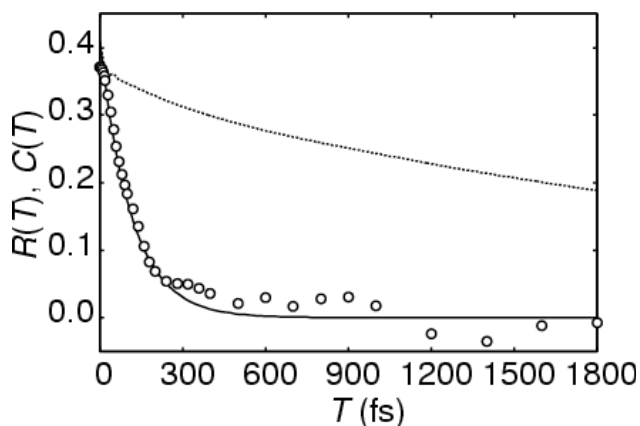


図 3: 水の平衡振運動の異方性減衰。

本研究により水の分子間運動のスペクトル拡散とエネルギー移動の詳細、ならびにそれらにおける並進運動の非調和性の重要性が明らかになった。現在これらの機構の温度依存性について解析を進めている。