

## 重水素置換された水表面の振動和周波発生スペクトルの解析

(東北大院・理) ○李徳冠, 石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生(SFG)分光は界面探査の手法として、水表面の研究にも用いられている。このSFGスペクトルの強度は2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値2乗で決まるが、近年、水表面における $\chi^{(2)}$ 自体の実験による測定結果が報告された<sup>[1]</sup>。図1.がその結果であるが、sspの $\chi^{(2)}$ の虚部( $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ )の符号は双極子モーメントの方向、ひいては分子の配向と相関をもつとされており、 $3700\text{ cm}^{-1}$ の正のピークは界面から蒸気相側へ飛び出したDangling OHと呼ばれるものによるもの、それより低波数側に広がる負の領域は界面の下で水素結合をしたOHによるものであるということが既に分かっている。しかし、図中にはさらに低波数側( $3000\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ )に正の領域が表れている。虚部が正であることは遷移双極子モーメントが蒸気相側を向いていることを示唆する。しかし、今までの理論計算では問題の部分を説明できる分子配向は存在しなかった。

そこで我々は分子動力学(MD)シミュレーションによって異方的な局所電場によって分極が誘起する機構であることを解明した<sup>[2],[3]</sup>。図2.はその仕組みを表したものである。左の分子のOHの振動で水素結合した隣接分子への振動電場( $E_x$ )が生じる。この局所電場と、隣接分子の分極率の異方性成分( $\alpha_{xz,j}$ )がz軸の正の方向への双極子モーメントを誘起する。この機構では、振動するOHの配向と垂直な誘起双極子モーメントが生じる。

一方で、OHの配向と一致しない遷移双極子モーメントの発生原理としては他にも分子内、分子間の振動カップリングが考えられる。そして、これらのどちらが正当であるかを検証する手段が必要となるが、ここでは重水素置換を選択する。重水素置換のような同位体希釈を行うことで、振動カップリングを排除できるからである。既に実験の方面においては、重水素置換された水表面の系で同様に低波数側に正の部分が表れる結果が報告されている<sup>[3]</sup>。そこで、この研究では重水素置換された水表面の系のMDシミュレーションを行い、低波数側の正

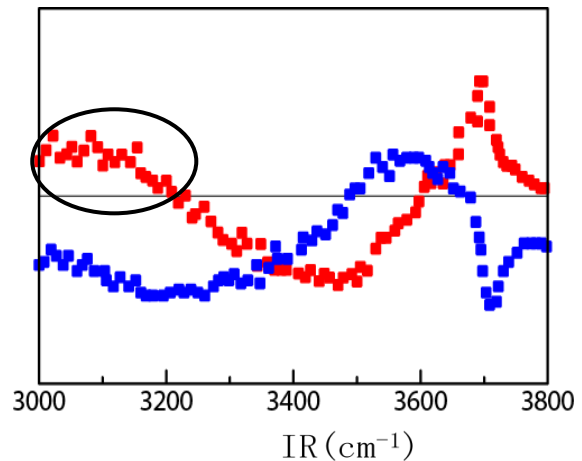


図1.水表面における ssp の  $\chi^{(2)}$  の測定結果<sup>[1]</sup>  
青：実部、 $\text{Re}[\chi^{(2)}]$  赤：虚部、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$

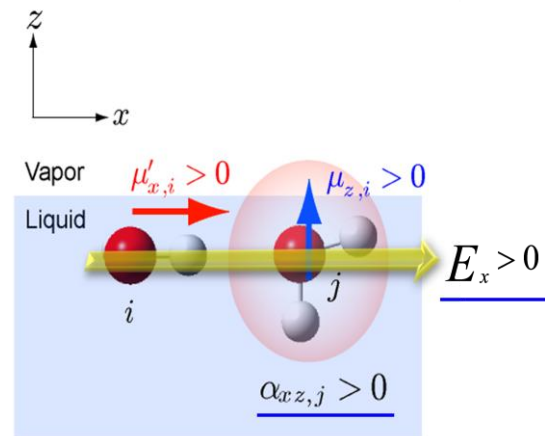


図2. 局所電場による異方的な分極

の部分の帰属を行うことを目的とする。

【MD シミュレーションの概要】 SFG スペクトルの計算には分極率や双極子モーメントの変化を表すことが必要となるため、水分子のモデルには分子振動と分極を考慮したモデルを用いた。今回は、(1)H<sub>2</sub>O を 500 個、HDO を 50 個とした混合系と、(2)D<sub>2</sub>O を 500 個 HDO を 50 個とした混合系の 2 つの条件での計算を行った。(1)の条件では 31 ns, (2)の条件では 25 ns の計算時間である。

【結果】 図 3.は上記の 2 つの条件で行った計算による  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  の OH 振動領域の結果である。

(1)と(2)の振幅は H の存在比によって 11 倍にスケールした。(1)は純水の系に近く、(2)は大部分が同位体に希釈された状態になっている。その上で両者はスペクトルの形状がほぼ一致しているのが図から見てとれる。問題としている低波数側の領域(3000~3200  $\text{cm}^{-1}$ )は、(2)において(1)と同様に値が正となる部分を見せている。

つまりは、(2)は OH 振動に分子内、分子間カップリングの影響が無い想定であるため、純水と同じ結果が出たとき、その原因は振動カップリングではなく、図 2.に表される分極相互作用により異方的な双極子モーメントが誘起するという機構であることが示されたということになる。

【謝辞】 本研究にあたって、理化学研究所の田原太平博士および田原グループとの議論に感謝する。

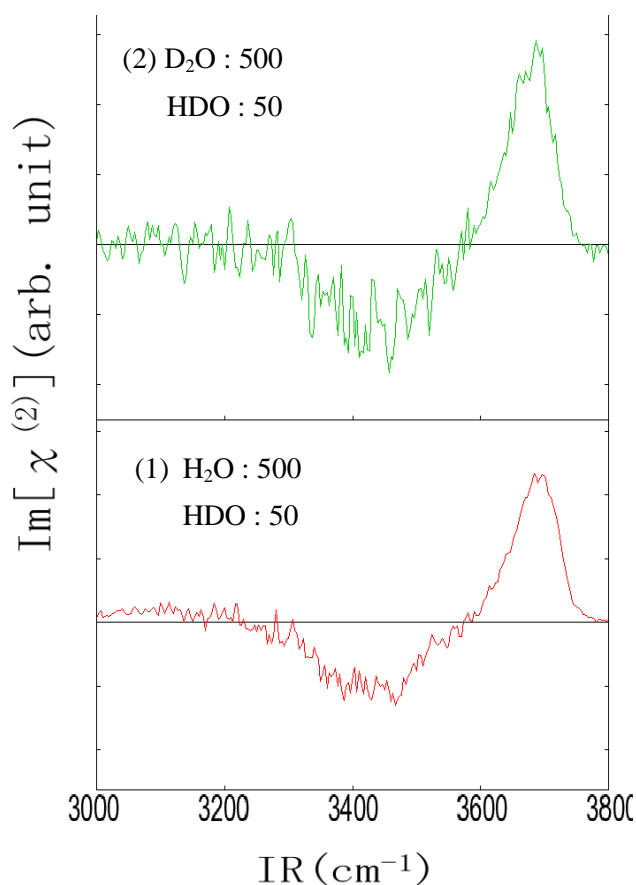


図 3.  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  の計算結果(OH 振動領域)

#### 参考文献

- [1] N. Ji et al. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 096102 (2008)
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* 113, 16299 (2009)
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* 131, 244714 (2009).
- [4] C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2790 (2009)