

4P096

常温ならびに過冷却状態における水の分子間運動のエネルギー緩和

(分子科学研究所) ○矢ヶ崎琢磨, 齊藤真司

序論

水中のエネルギー移動は光解離, 光異性化, 振動緩和など多くの化学過程に関係し, 実験と理論の双方で古くから盛んに研究が行われている. しかしながらこれらの研究のほとんどは水分子, または水和した溶質分子の分子内振動の失活を対象としており, 溶質からエネルギーを受け取る水の分子間運動の緩和過程についてはあまり調べられていない. 化学反応や赤外パルスにより水中の分子の分子内振動に与えられた過剰のエネルギーのかなりの部分は高振動数の水の回転運動に移動する. その後, この回転運動のエネルギーはより低い振動数の分子間運動へ徐々に移動する. このような分子内運動の緩和過程の機構, たとえばその時間スケールや温度依存性, 緩和に伴う構造変化の詳細などは未だ明らかでない.

エネルギー緩和の解析において最も有力な手法の一つが 2D IR 法をはじめとする 3 次非線形分光法である. これまでの研究で我々は常温の水のポンプ-プローブシグナルならびに 2D IR スペクトルを非平衡分子動力学 (NEMD) 法により計算し, 回転運動間のエネルギー移動が非常に速いことなどを示した.¹⁻³ MD 計算による 3 次非線形分光法は非常に強力な手法である. しかしながら, この方法には計算コストが高いという難点があり, 多くの熱力学条件について比較する目的には適さない. 我々は NEMD 法を用いて, 比較的低い計算コストで, それでいながら 3 次非線形分光法と同様に凝縮系の緩和のダイナミクスを振動数領域において詳細に記述する手法を新たに開発した. 本研究ではこの手法を用いて, 常温から過冷却状態の水の分子間運動の緩和過程を解析する.

方法

NEMD を用いたエネルギー緩和の解析は広く行われている. 多くの場合, $t = 0$ でデルタ関数型の摂動が加えられた後の運動エネルギー T の変化が計算される.

$$\Delta T(t) = \langle T(t) \rangle^{\text{NE}} - \langle T \rangle^{\text{EQ}}, \quad (1)$$

ここで添え字 NE は非平衡過程, EQ は平衡過程を意味する. この式には 1 個の時間変数 t しか含まれていない. この式を以下のように拡張する.

$$\Delta C(t_3, t_2, \omega_1) = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i(t_3 + t_2) \cdot \mathbf{v}_i(t_2) \rangle_{\omega_1}^{\text{NE}} - \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i(t_3) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle^{\text{EQ}}, \quad (2)$$

ここで m_i , \mathbf{v}_i は原子 i の質量と速度である. 右辺第一項は $t = 0$ を中心する振動数 ω_1 のガウス型パルスを入射した NEMD で計算される. この式を t_3 についてフーリエ変換する.

$$\Delta C(\omega_3, t_2, \omega_1) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dt_3 \cos(i\omega_3 t_3) \Delta C(t_3, t_2, \omega_1). \quad (3)$$

ω_1 , t_2 , ω_3 がそれぞれ 3 次非線形分光における excitation frequency, waiting time, そして detection frequency の役割を果たす.

結果と考察

Fig. 1(a)に 300 K, 1.0 g/ml における $\Delta C(\omega_3, t_2, \omega_1 = 700 \text{ cm}^{-1})$ を示す。また, Fig. 1(b)と 1(c)に回転運動と並進運動の寄与を示す。水のモデルは SPC/E である。赤外パルスにより $\omega_3 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動の運動エネルギーが $t_2 \sim 0$ で増加する。その後, $\omega_3 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動の運動エネルギーは極めて速く減衰し, その一方で $\omega_3 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の回転運動のエネルギーが増加する。励起エネルギーはその後さらに 200 cm^{-1} 以下の並進運動に移動する。

Fig. 1の結果を定量的に解析するため, 水の分子間運動を高振動数の回転(HR), 低振動数の回転(LR), 高振動数の並進(HT), 低振動数の並進運動(LT)の4種に分類した。それぞれの運動の運動エネルギー変化を Fig. 2に示す。HRはパルスにより $t_2 \sim 0$ で増加し, その後速やかに減衰する。LRはHRからのエネルギー移動により $t_2 < 0.2 \text{ ps}$ で増加し, その後は並進運動へのエネルギー移動のために減少する。

HTはLTに比べいくらか立ち上がりが速い。これはHTのほうが回転運動とのカップリングが大きいこと, HTからLTへのエネルギー移動の時間が無視できるほど小さくないことを示している。

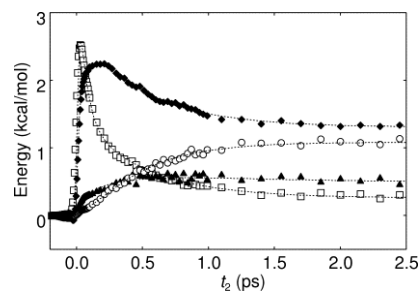


Fig. 2. 4種に分類された運動の運動エネルギー変化。HR (open square), LR (solid diamond), HT (solid triangle), LT (open circle).

同様の解析を 260 K, 240 K, 220 Kで行った。いずれの温度の結果も 300 Kの場合と同じく4段階の緩和を想定したモデルで良く表すことができる。4個の過程の時間スケールはすべて温度低下に伴い増加するが, その温度依存性はそれぞれで大きく異なっている。温度依存性の違いの原因など, 低温の水の緩和機構の詳細については当日示す。

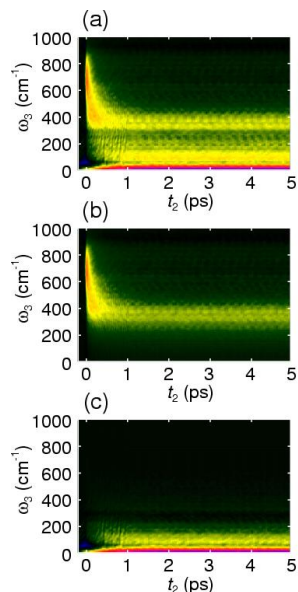


Fig. 1. 振動数分解された運動エネルギーの時間変化。

速度論的なモデルを構築しこれらのエネルギー変化をフィッティングすることで緩和の各過程の時間スケールを求めた。最も速い過程はHRからLRへの回転運動間のエネルギー移動であり, その時間スケールは 0.063 ps である。その後, LRからHTへのエネルギー移動が 0.475 ps で起こる。HTへ移動したエネルギーは 0.070 ps で速やかにLTへ移動する。LTに分類される運動のうち, 0 cm^{-1} 付近の振動数の特に低い運動は水素結合の組み換えなどの液体構造の変化に関係している。この運動が励起されることで液体の構造が変化し, 系のポテンシャルエネルギーが増加する。この最後の過程の時間スケールは 0.575 ps である。

- (1) T. Yagasaki and S. Saito, J. Chem. Phys. 128, 154521 (2008).
- (2) T. Yagasaki and S. Saito, Acc. Chem. Res. 42, 1250 (2009).
- (3) T. Yagasaki, J. Ono, and S. Saito, J. Chem. Phys. 131, 164511 (2009).