

## 水の変角運動の振動数変動およびエネルギー緩和に関する理論研究

(総合研究大学院大学<sup>1</sup>, 分子科学研究所<sup>2</sup>) 井本 翔<sup>1</sup>, 斉藤 真司<sup>1,2</sup>

## Theoretical study on frequency fluctuation and energy relaxation of HOH bend in liquid water

(Graduate University for Advanced Studies<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>)Sho Imoto<sup>1</sup> and Shinji Saito<sup>1,2</sup>

## 【序】

水は多くの熱力学的・動力学的な特異性を持つ物理化学的に興味深い液体である。特に近年の非線形分光法の発達により分子の運動の時間スケールでのダイナミクスが可能となり、水のOH伸縮運動の振動数変動やエネルギー緩和については精力的に研究が行われている。一方、HOH変角運動については実験・理論研究ともあまり行われておらず、そのダイナミクスについても不明な点が多い。本研究では分子動力学計算(MD)による三次赤外分光法の理論計算、基準振動解析、非平衡MDを用いてHOH変角運動の振動数変動およびエネルギー緩和のダイナミクスについて解析を行った。

## 【方法】

本研究では凝縮相中におけるHOH角やHOH変角運動の性質を精度よく再現することが知られているTTM3-Fポテンシャルを用いた。系は温度300 K、密度1.0 g/cm<sup>3</sup>、非線形応答及び非平衡MDでは64分子、平衡系では125分子でMD計算を行った。

## 【結果と考察】

図1に本研究から求めたHOH変角運動の二次元赤外(2D IR)スペクトルを示す。2D IR法は待ち時間 $T_w$ だけ離れた異なる二つの時間の遷移振動数 $\omega_1$ と $\omega_3$ の相関を測定する分光法である。振動数変動の時間スケールが $T_w$ よりも長ければ $\omega_1$ と $\omega_3$ は強い相関を持つためにスペクトルは対角方向に伸び、変動の時間スケールが $T_w$ よりも短ければ $\omega_1$ と $\omega_3$ の間の相関は失われスペクトルは丸くなる。HOH変角運動の2D IRスペクトルは $T_w \sim 100$  fs程度という非常に短い時間で丸くなっており、早い時間で急激に振動数の相関が失われていることを示している。HOH変角運動の振動数変動の詳細

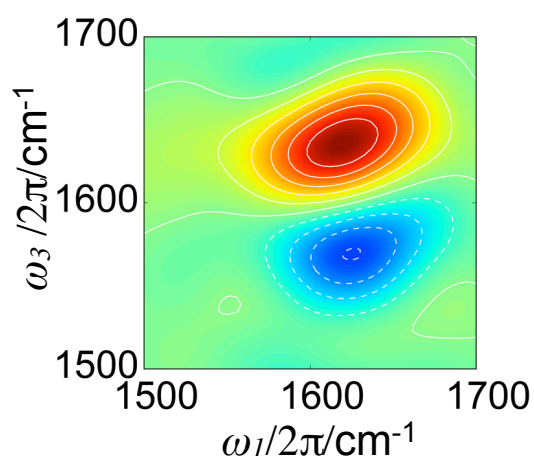


図1: 本研究で求めたHOH変角運動の $T_w = 100$  fsの2D IRスペクトル。

## 1D14

を調べるために平衡系のトラジェクトリーを用いて系全体の基準振動解析を行い、どのような運動が変調を起こしているか解析した。その結果、HOH変角運動の振動数は分子間運動だけでなくOH伸縮運動にも強く依存していることが明らかになった。HOH変角運動の振動数に対するOH伸縮運動の寄与をより詳しく調べるために、OH間距離を固定して(HOH変角運動および分子間運動はそのまま)HOH変角運動の2D IRスペクトルを求めた結果、100 fs程度で生じる振動数変調の大きさがOH伸縮運動を考慮した場合の半分程度になることが明らかになった。これは速い振動数変調ではOH伸縮運動と分子間運動がほぼ同程度で寄与していることを示している。

次に振動電場を用いてHOH変角運動を励起し、その後の時間における系の振動状態密度の変化を調べる方法を用いてHOH変角運動から分子間運動へのエネルギー緩和の様相を解析した(図2)。その結果、HOH変角運動のエネルギー緩和は250 fsと750 fsの二つの時定数で精度よくフィッティングできること、また高振動数側と比較して低振動数側のエネルギー緩和は速いことが明らかになった。そこで各振動数における250 fsと750 fsの時定数の成分の比率を解析した結果、低振動数側では250 fsの時定数の成分と750 fsの時定数の成分がほぼ同じ割合で寄与しているのに対して、高振動数側では250 fsの時定数の成分がほとんど無いことが明らかになった。HOH変角運動のエネルギー緩和ダイナミクスの更なる詳細については当日発表する予定である。

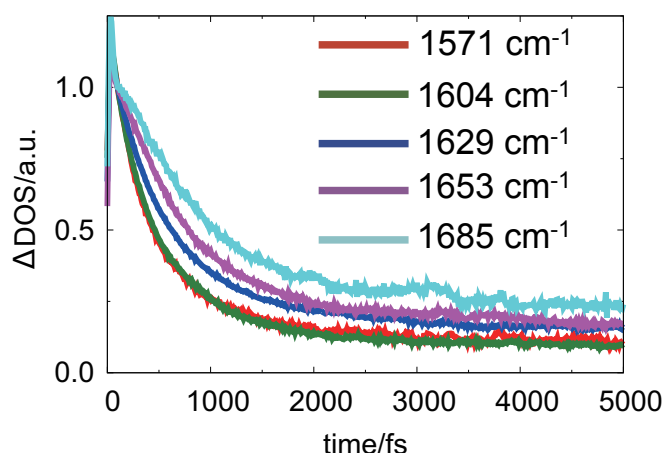


図2：HOH変角運動の各振動におけるエネルギー緩和の様子。比較のために100 fsで規格化してある。