

水、氷の表面構造と和周波スペクトルの 分子動力学計算：電荷移動の効果について

(東北大院・理) ○石山達也, 高橋英明, 森田明弘

【序】

表面敏感な実験として和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法が広く用いられている. SFG 分光法は, 2 次の非線形光学過程を利用することにより, 原理的にバルクのような反転対称性を有する領域において禁制, 界面のような反転対称性が破れている領域のみ許容となる. 最近では, 実験により界面における 2 次感受率の強度スペクトル $|\chi|^2$ のみならず χ そのものを検出することが可能となった. SFG 分光法によって氷表面の $|\chi|^2$ スペクトルが最初に報告されたのは 2001 年の事であるが, 水表面のシグナルと比べて氷表面では水素結合に起因する非常に強い振動スペクトルピークがあらわれることが報告された [図 1(a)]. 一方, 水表面では $|\chi|^2$ スペクトルのみならず χ スペクトルも既に報告されている [図 1(b)]. χ の虚部の符号は遷移双極子モーメントの符号を直接反映するために, 界面における分子配向の情報を有する. 図 1(b) の $\text{Im}[\chi]$ をみると, 低波数側に正の符号をもつピークがみられるが, この帰属については様々な議論がある. 今回, 我々は古典分子動力学シミュレーションと QM/MM 計算をカップルさせることにより, これら氷, 水表面に特有の振動スペクトルピークを再現することに成功したのでその結果について報告する.

【計算方法】

MD トラジェクトリ計算部分には, 我々が以前水表面構造の計算並びに SFG 計算用に開発した振動かつ分極水モデル [3] を用いた. 1120 個の H_2O 分子を含んだ大きさ $31.44 \text{ \AA} \times 31.11 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ のシミュレーションセルを準備し, 厚さ約 34 \AA ほどの氷 Ih の構造 (あるいは水) を作成した. 氷の初期の H の位置決定に対して, Bernal-Fowler ice rule に従い確率的に disorder された H を置く方法を用いた. その他シミュレーションの詳細は文献 [3] を参照されたい.

χ の計算は, 森田-Hynes [15] による時間相関関数の方法

$$\chi = (i\omega_{IR}/k_B T) \int_0^\infty \exp(i\omega_{IR}t) \langle \mathbf{A}(t) \mathbf{M}(0) \rangle$$

に従った. ここで, $\mathbf{A}(t)$ と $\mathbf{M}(t)$ は時刻 t での系の分極率と双極子モーメントであり, それらの時間発展を MD シミュレーションによって計算する. 我々はこれまで, \mathbf{A} や \mathbf{M} を

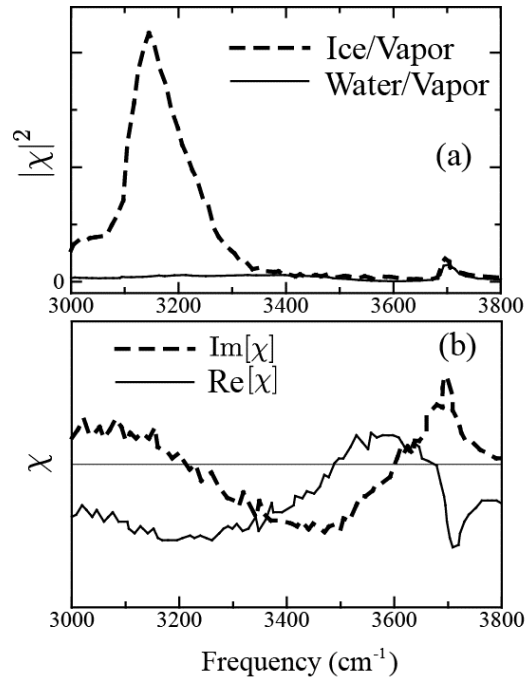


図 1: (a) 実験による $|\chi|^2$ スペクトル [1]. (b) 実験による気/水界面での χ スペクトル [2].

電子状態計算に基づいてモデリングすることにより χ を計算していたが、その方法だと氷の強いピークが再現されないことがわかった。そこで、 A や M を電子状態計算によって on-the-fly で求める方法(QM/MM 法)を試したところ、氷のピークや水の低波数側の振る舞いが実験とコンシステントに再現されることが分かった。QM/MM 計算は、次の 3

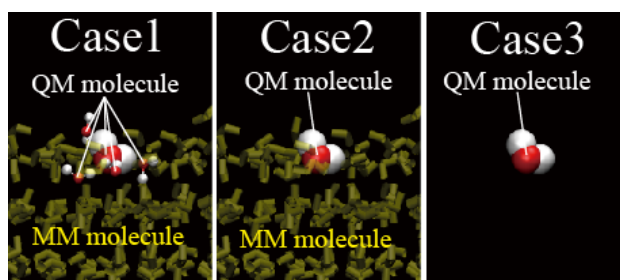


図 1: 氷表面での QM/MM 計算の 3つの計算スキーム

パターンを試した。まず、Case1 として氷(水)表面での任意の水分子を選び、その第一溶媒和殻までの水分子を QM 分子として扱い、電子状態計算の対象とする。それ以外の分子は MM 分子とする(図 2 左)。Case2 として、表面での任意の一分子を QM 分子とし、それ以外の分子を MM 分子とする(図 2 中央)。Case3 では Case2 と同様に表面での任意の一分子を QM 分子とするが MM 分子を考慮しない(図 2 右)。ここで、Case1 のみ分子間電荷移動が許される。Case2 と Case3 の違いは、Case2 では溶媒分子による電子分極の効果が入っているが Case3 は入っていない点にある。ただし Case1 から Case3 では、分子振動に伴い双極子や分極率が揺らぐ効果(ここでは分子内電荷移動による効果と表現する)は共通に含まれている。

【結果】

図 3 に SFG スペクトルの計算結果を示す。図 3(a)から、Case1 のみ氷の強いピークが再現されていることがわかる。更に、図 3(b)では、Case1 の場合に水の低波数側の部分が正のピークをもつことがわかる。Case1 では分子間電荷移動が許される計算となっており、これら表面スペクトルの説明には電荷移動の効果を検討することが不可欠であることがわかる。発表では、さらに表面構造とスペクトルとの関係についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] Q. Du et al., *Phys. Rev. Lett.*, 70, 2313 (1993). X. Wei and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4799 (2001).
 [2] V. Ostroverkhov et al., *Phys. Rev. Lett.*, 100, 096102, (2008)
 [3] T. Ishiyama et al., *Phys. Rev. B*, 86, 035408 (2012). *ibid*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 3001, (2012).

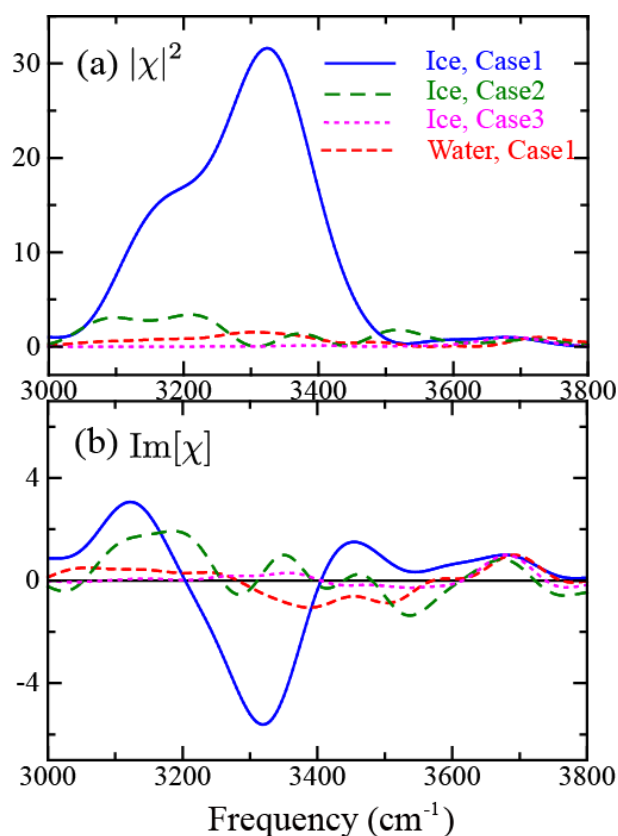


図 3: SFG スペクトルの計算結果。スペクトルはそれぞれの dangling ピーク強度($\sim 3700\text{cm}^{-1}$)で規格化されている。