

水表面の構造と変角振動スペクトルの分子動力学研究

(東北大院理¹, 富山大院理工², 京都大 ESICB³) ○田中翔悟¹・石山達也²・森田明弘^{1,3}

Molecular dynamics study of structure of the water surface and the water bending mode

(¹Graduate School of Science, Tohoku University, ²Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, ³ESICB, Kyoto University) ○Shogo Tanaka¹, Tatsuya Ishiyama², Akihiro Morita^{1,3}

【序】水表面の SFG スペクトルは、従来主に O-H 伸縮振動が研究されてきた。O-H 伸縮振動は水素結合を敏感に反映するが、分子内・分子間振動カップリングの影響が大きく、その配向解析は複雑になる問題がある。一方変角振動はそのような影響が比較的少なく、分子の配向構造に関して、O-H 伸縮とは違った情報を与えることが期待できる。また水の変角振動の倍音は O-H 伸縮振動の基音と重なるため、伸縮振動の緩和のチャンネルとしても重要な役割を持っている。

実験的に水の変角振動領域の SFG スペクトルの測定は困難であったが、2012年に水の変角振動領域の強度スペクトルが初めて報告された[1]。そこで我々は位相情報を含む $\chi^{(2)}$ の虚部 $\text{Im}\chi^{(2)}$ を含めて、そのスペクトルを解明することを目的とした。水の変角振動領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ は、分子動力学 (MD) シミュレーションの報告例があるが [2]、その結果は理研の田原グループによる実験結果とは定性的に異なるものであった。そこで今回、我々がこれまでに開発してきた水のモデルを用いて、界面での水の変角振動スペクトルを正しく再現し、その構造情報を明らかにした。

【計算方法】 MD シミュレーションでは振動かつ分極水モデル(CRK モデル)を用いた[3]。温度 298K で水分子 500 個を $30\text{\AA} \times 30\text{\AA} \times 150\text{\AA}$ のシミュレーションセルを準備し、中央に液膜を生成させる方法により界面を生成させた。また、Morita-Hynes の時間相関関数法によりスペクトルを計算した[4]。

計算によって得られたスペクトルを水素結合の数によって分解し、スペクトルの帰属を行った。以下では両方の水素が水素結合している水分子を 2DH、片方の水素のみ水素結合している水分子を 1DH、全く水素結合していない水分子を 0DH と呼ぶ。さらにスペクトルを生じる界面領域を同定するため、 $\chi^{(2)}$ の寄与を界面垂直の深さ方向に分解する解析も行った。また、界面の水の配向と $\text{Im}\chi^{(2)}$ の符号についての解析も行った。

【結果】 MD 計算の結果は、変角振動領域全体にわたって $\text{Im}\chi^{(2)}$ が正のバンドを与え (図 1 黒線)、これは近年の田原らの実験結果をよく再現した。図 1 の水素結合の数による分解によると、1DH や 0DH の負の寄与が 2DH の正の領域に打ち消されていることがわかる。この結果は全体のスペクトルは 2DH による寄与が大きいことを表している。2DH の $\text{Im}\chi^{(2)}$ が正のピークを持っていることから、水の変角振動領域におけるスペクトルは下向きの配向が支

配的であることがわかる。

得られた元のスペクトルを深さ方向に分解したグラフが図2である。グラフを見ると Gibbs 界面より1Å気相側から正のバンドが観測でき、深くなるにつれ高波数側にシフトしていく様子が見られる。このことから表面第一層の水は低波数側に寄与し、第二層第三層などの水は高波数側に寄与することがわかった。

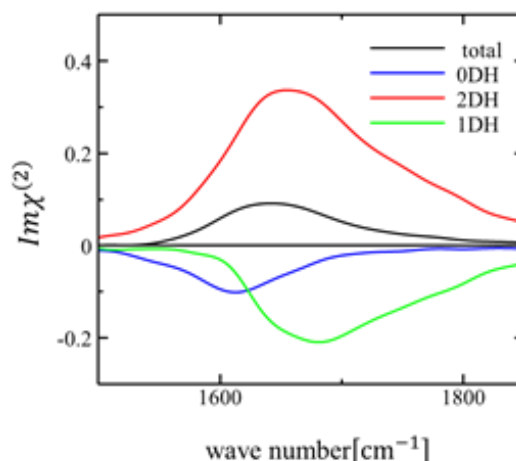


図1 変角領域で計算された ssp の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル, および水素結合数により分解したスペクトル

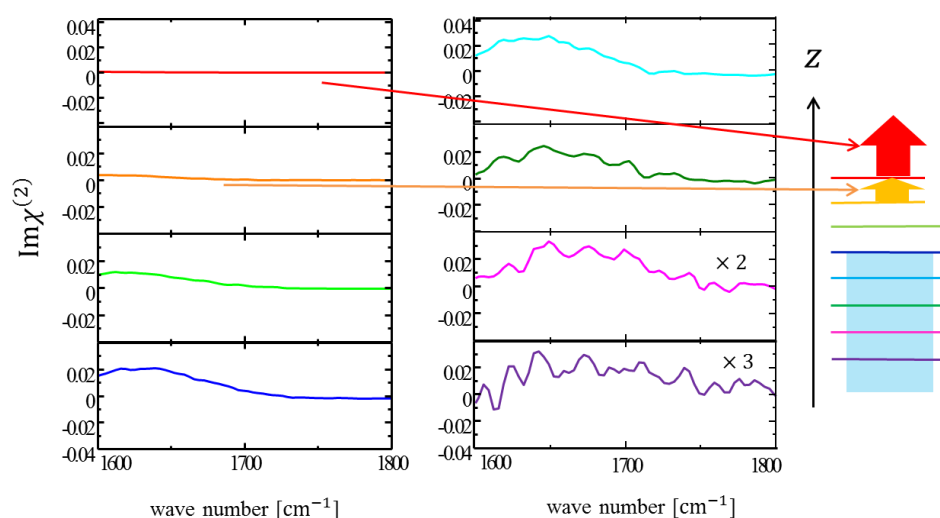


図2 変角領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを深さ方向に分解した結果. 各パネルは, Gibbs 面を $Z=0$ として, $Z > 3\text{\AA}$ (赤), $3\text{\AA} > Z > 2\text{\AA}$ (オレンジ), ..., $-3\text{\AA} > Z > -4\text{\AA}$ (紺) の各深さ領域からの寄与を示す.

【謝辞】

本研究にあたって, 理研の田原分子分光研究室との協力のもと行われた. その実験データと有益な議論に感謝する.

【参考文献】

- [1] M. Vinaykin and A. V. Benderkii, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3348.
- [2] Y. Nagata et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1872.
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714.
- [4] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 673