

## 1P057

### 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<sup>1</sup>, 富山大院理工<sup>2</sup>, 京都大 ESICB<sup>3</sup>) ○田中翔悟<sup>1</sup>・石山達也<sup>2</sup>・森田明弘<sup>1,3</sup>

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

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama, <sup>3</sup>ESICB, Kyoto University) ○Shogo Tanaka<sup>1</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>2</sup>, Akihiro Morita<sup>1,3</sup>

【序】 水表面の SFG スペクトルは従来的に 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。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解析し、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[2]。温度 298K で水分子 500 個をシミュレーションセルに準備し、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[3]によりスペクトルを計算した。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。さらに深さ方向にも分解し、深さ依存性に関して議論した。深さに関しては gibbs 界面から3Å気層側から4Å液相側までを1Åずつ分解した。また、界面の水の配向と $\text{Im}\chi^{(2)}$ 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た。図1から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 の正の寄与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。また 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気層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。

先行する研究により O-H 伸縮領域において無視できない量のバルク成分が存在することが報告されている[4]. このことを考慮して電気四重極の寄与まで含めた非線形感受率を計算することによって変角振動領域におけるバルク成分の計算を行っている. その詳細については当日発表する予定である.

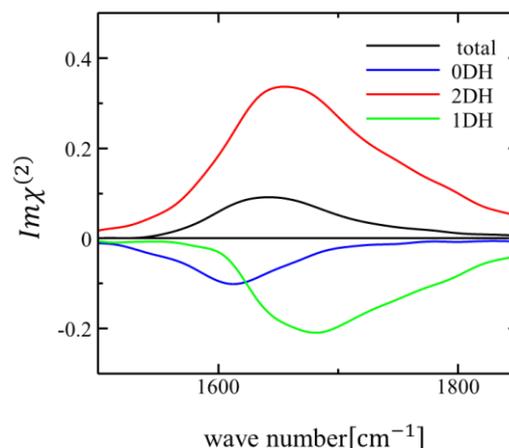


図 1 変角領域で計算された ssp の  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル, および水素結合数により分解したスペクトル

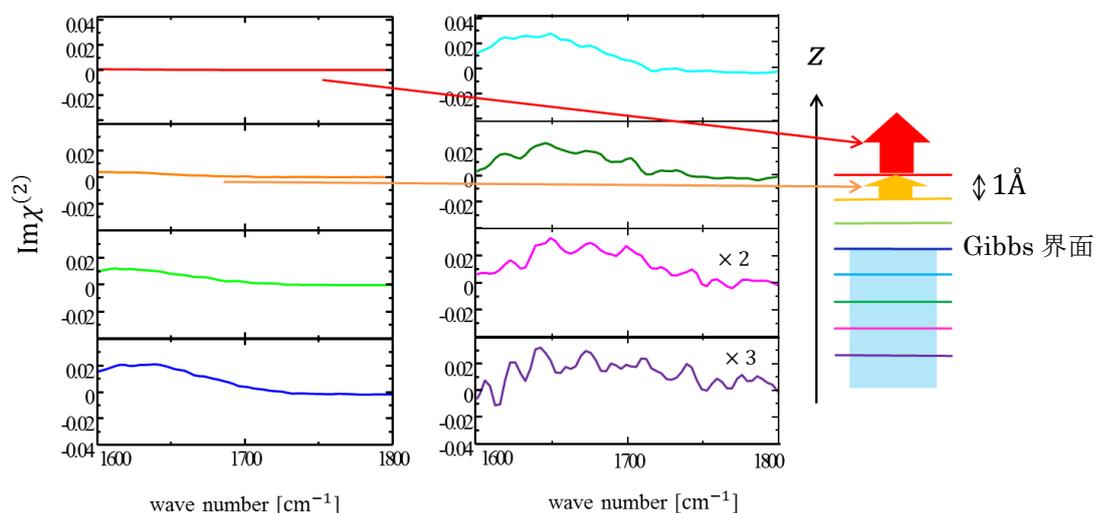


図 2 変角領域のスペクトルを深さ方向に分解した結果. 各パネルは, Gibbs 面を  $Z = 0$  として,  $Z > 3\text{\AA}$  (赤),  $3\text{\AA} > Z > 2\text{\AA}$  (オレンジ), ...,  $-3\text{\AA} > Z > -4\text{\AA}$  (紺) の各深さ領域からの寄与を示す.

【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] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714
- [3] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 673
- [4] H. Sawai 分子科学討論会 **2013** 1P070