

2B09

## 氷表面の分子動力学シミュレーション：フリーOH振動の 和周波発生スペクトル強度と表面環構造との関係について

<sup>1</sup>富山大院理工, <sup>2</sup>京大院理, <sup>3</sup>東北大院理, <sup>4</sup>京大・ESICB

○石山 達也<sup>1</sup>, 大槻 友志<sup>2</sup>, 杉本 敏樹<sup>2</sup>, 森田 明弘<sup>3,4</sup>, 渡邊 一也<sup>2</sup>, 松本 吉泰<sup>2</sup>

### Molecular dynamics simulation at ice surface: A relation between interfacial membered-ring structure and spectral intensity of sum frequency generation spectrum for free OH stretching region

○Tatsuya Ishiyama<sup>1</sup>, Yuji Otsuki<sup>2</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>2</sup>,

Akihiro Morita<sup>3</sup>, Kazuya Watanabe<sup>2</sup>, and Yoshiyasu Matsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Science and Engineering, University of Toyama, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Tohoku University; ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Molecular structure of topmost ice surface is discussed on the basis of measurement by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy combined with molecular dynamics (MD) simulation. Imaginary part of second order nonlinear susceptibility for free OH stretching region at ice surface from 90 K to 180 K was measured in experiment, and we found orientational order of free OH continuously changes even below 200 K, which has been believed to be constant in previous studies. We argue such continuous changes is attributed to topological defects of 6-membered ring occurred at hexagonal ice surface.

### 【序】

氷表面は、地球大気中における極域成層圏雲で生じる化学反応場として、あるいは宇宙空間における氷星間塵の表面反応場として重要であると考えられている。氷最表面の分子構造を実験的にプローブする実験手法のひとつに、界面のような反転対称性の破れに伴い生じる二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を観測する和周波発生(Sum Frequency Generation, SFG)分光法がある。この分光法では、例えば水表面に対しては水素結合していない Free OH 伸縮振動のスペクトルが、水素結合した OH 伸縮振動のスペクトルと区別されて  $3700\text{cm}^{-1}$  付近に観測されることから、最表面の分子構造に敏感な実験手法といえる。氷表面に対して、2001年に Shen らのグループにより室温から 170 K 程度の温度までの Free OH 振動の $|\chi^{(2)}|^2$ 観測が行われ、融点の 273 K から 200 K へ温度が低下するに従い、Free OH 振動の $|\chi^{(2)}|^2$ の値が上昇し Free OH は徐々に表面垂直方向を向くことが示された[1]。つまり、この実験では、温度 200 K 程度まで氷表面に擬似液体層が形成されていることを SFG 観測により示した点で画期的な報告であったが、200 K 以下の温度領域では $|\chi^{(2)}|^2$ に変化がみられなかったことから氷表面構造は 200 K 以下の温度では完全に凍結しているものと議論されていた。今回、ヘテロダイン検出振動 SFG 分光法により、Shen らのグループでは観測されなかった 170 K から 100 K までの温度領域での Free OH 振動応答を観測したところ、200 K から 120 K の温度範囲で $\chi^{(2)}$ は温度減少と共に強度が増加し、この温度領域で氷表面構造は完全に凍結しているわけではないことが示唆された。さらに 120 K 以下の温度で Free OH の応答がほぼ一定となる結果を得た。今回、この実験に対する分子動

力学(Molecular Dynamics, MD)シミュレーションを行い、200 K から 120 K の温度範囲で生じる氷表面構造の詳細について議論する。

### 【計算方法および結果】

4480 個の H<sub>2</sub>O 分子からなる proton disorder 氷 Ih をシミュレーションセル中央に配置し、スラブ状の氷薄膜を形成し basal 面を表面として計算を行った。用いた水モデルとして 融点温度が 272.2 K である TIP4P/Ice モデルを用いた[2]。温度は 270 K から 50 K の範囲とし、10ns の平衡化後、各温度での氷最表面層の構造を計算した。

図 1 に、110 K から 170 K までの温度における氷最表面層(Basal 面)での酸素位置の瞬間的な配置を示す。理想的には、氷 Ih の basal 面の酸素は 6 員環(Membered-Ring, MR)構造を示すが、図 1 では温度上昇とともに、6 員環以外のトポロジー欠陥を生成する様子がわかる。

110 K の温度ではトポロジー欠陥は見られないが、130 K になると 5 員環構造が見つかり、150 K、170 K の温度では 4 員環、7 員環、8 員環構造が徐々に増加してくることがわかる。

これら環構造を定量的に見積もるために、各酸素から水素結合している酸素を辿ったとき、最も短い経路で最初の酸素にもどる際に通過した酸素数をカウントすることにより環構造を判定し、その分布を求めた。図 2 に結果を示す。120 K 以下の温度では、表面はほぼ 6 員環構造のみであるが、120 K から 200 K の温度範囲でトポロジー欠陥が増加する様子がわかる。発表では、この温度領域での氷表面における水分子のダイナミクスを含めた詳細を議論する。

### 【参考文献】

- [1] X. Wei, P. B. Miranda, C. Zhang and Y. R. Shen, Phys. Rev. B 66, 085401 (2002).  
 [2] J. L. Abascal, E. Sanz, R. Garcia Fernandez and C. Vega, J. Chem. Phys. 122 (23), 234511 (2005).

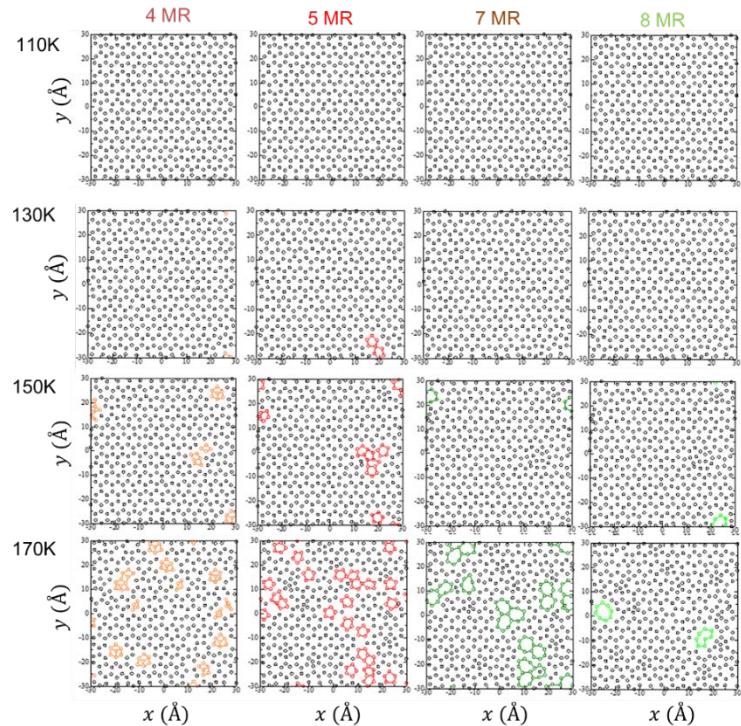


図 1. 氷最表面層(Basal 面)における酸素位置のプロット。それぞれの温度に対して 4 員環、5 員環、7 員環、8 員環構造を色付けして表示した。

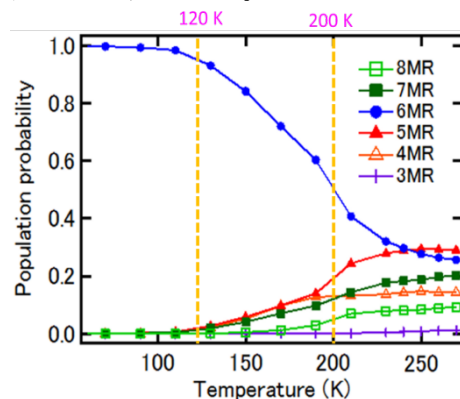


図 2. 各温度に対する氷最表面層(Basal 面)における環構造の割合。