

業績紹介：分子動力学シミュレーションによる空気/水界面での
二次元和波発生スペクトルの理論解析

石山 達也 (富山大工・A01 計画研究分担者)
森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)
田原 太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目："Molecular Dynamics Study of Two-Dimensional Sum Frequency Generation Spectra at Vapor/Water Interface"

著者：T. Ishiyama*, A. Morita*, and T. Tahara
雑誌巻号：J. Chem. Phys., **142**, 212407 (2015).

水は生体分子など柔らかな分子の機能発現には欠かせない溶媒である。界面水分子は、分子数層程度の厚みの非常に不均質な環境に存在しており、バルクとは異なった性質を示す。これまで、実験では振動和波発生(VSFG)スペクトル、理論では分子動力学(MD)シミュレーションを用いて、水界面特有の水素結合構造、配向構造などが議論されてきた。我々のグループでは、MD 計算により SFG スペクトルを直接計算することにより、実験のみでは帰属が難しい界面構造の問題を明らかにしてきた。

通常 VSFG スペクトルといえば、時々刻々変化する水の OH 振動に対する応答が平均化された”定常状態スペクトル”を意味し、これまで空気/水界面においては 3700cm^{-1} に OH を空気側へ突き出した Free OH バンド、 3400cm^{-1} あたりに OH を水側へ向けた H-Bond OH バンドが報告されてきた。近年、定常状態スペクトルを時間軸方向に分解する時間分解 VSFG スペクトルの研究も行われるようになってきた。時間分解の方法では、基底状態にある OH 振動を振動数 ω_1 のポンプ光により励起($v=0 \rightarrow 1$)させ、ある τ_2 の遅延時間後に振動数 ω_3 のプローブ光による $v=0 \rightarrow 1$ の吸収と $v=1 \rightarrow 0$ の誘導放出(ブリーチ)、あるいは $v=1 \rightarrow 2$ の励起吸収(ホット)バンドを観測する。

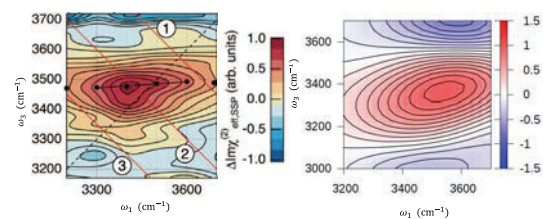
図(左)に、2013 年にはじめて実験で報告された空気/水界面での時間分解 2 次元ヘテロダイナミック検出(2D HD-)VSFG スペクトル[1](ポンプとプローブ過程の遅延時間が $\tau_2 \sim 0$ ps のもの)を示す。

$(\omega_1, \omega_3) \sim (3700\text{ cm}^{-1}, 3700\text{ cm}^{-1})$ や

$(\omega_1, \omega_3) \sim (3400\text{ cm}^{-1}, 3400\text{ cm}^{-1})$ の対角上にはブリーチバンドが観測されるが、 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400\text{ cm}^{-1}, 3700\text{ cm}^{-1})$ の非対角部分でも有意な応答がみられる。2D スペクトル

ルでこのようなクロスピークが存在することは、水素結合環境が異なる Free OH と H-Bond OH 間に(i)エネルギー移動がある、あるいは(ii)非調和カップリングが存在することを意味する。実験では、上記クロスピークをこれらのどちらか、あるいは両方に帰属していた。

今回、我々は 2D HD-VSFG スペクトルの MD 計算を行い(図(右))、実験と同様にクロスピークを再現することに成功した。MD シミュレーションによる 2D SFG スペクトルの先行研究[2]では、 $\tau_2 \sim 10$ ps を超えてクロスピークがあらわれ、これを(i)のエネルギー移動(Cheical Exchange)に帰属していたが、我々は初めて $\tau_2 \sim 0$ ps でのクロスピークの再現に成功した。さらに、我々は完全に調和振動子系での MD 計算を行いクロスピークを含めた 2D 応答がなくなること、空気/HOD 界面でのシミュレーションでも $\tau_2 \sim 0$ ps で Free OH、H-bond OH 振動子間にクロスピークが現れることを確認し、実験でみられたクロスピークは(ii)の非調和カップリングによるものであることを明らかにした。非調和カップリングの影響は先行研究ではほとんど議論されてこなかったが、2D スペクトルを解釈する上でこの効果は大変重要であることを示したといえる。



(左) 実験による空気/水界面での 2D HD-VSFG スペクトル[1]。(右) MD シミュレーションによる 2D HD-VSFG スペクトル。

引用文献

- [1] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **139**, 161101 (2013).
[2] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 1992 (2013).