

## 水表面の HD-SFG 分光の実験と計算

埼玉大院理工

後藤悠希, 高山哲侑, 坂口美幸, 乙須拓洋, ○山口祥一

## Experimental and Theoretical HD-SFG Spectroscopy of the Water Surface

Yuki Goto, Tetsuyuki Takayama, Miyuki Sakaguchi, Takuhiro Otsu, ○Shoichi Yamaguchi

Department of Applied Chemistry, Saitama University, Japan

**【Abstract】** The  $\chi^{(2)}$  spectrum of the water surface has been a matter of debate for a few decades. Here we report that we have theoretically reproduced the isotopic dilution dependence of the  $\chi^{(2)}$  spectrum by employing the quantum/classical mixed approach with a new idea to subtract an artifact.

和周波発生 (SFG) 分光法の適用対象は、今日では実用材料界面 [1], 環境化学関連界面 [2], 生体膜界面 [3] など多岐にわたるが、中でも最も基礎的な液体の水の表面は依然として特別な位置を占めている。それは、SFG の方法論の発展を長年ベンチマークしてきたのが水表面だからであり [4], 今もなお水系界面の SFG 分光から新しい話題が提供され続けているからでもある [5,6]. そのような中で、水表面の  $\chi^{(2)}$  (二次非線形光学感受率) スペクトルの H/D 同位体希釈依存性は、いまだ理論計算による再現が不十分という問題が残されている。

図 1 は室温液体の水の OH 伸縮振動スペクトルの実験と計算をまとめたものである。実験は全て我々のグループによる結果で、計算は Skinner グループの論文 [7-9] から転載した。まず IR, ラマンスペクトルに注目すると、ピーク波数やバンド幅から肩の位置、形状に至るまで、計算は実験を見事に再現している。具体的には、 $\text{H}_2\text{O}$  の IR スペクトルは約  $3400 \text{ cm}^{-1}$  のピークと非対称なバンド形を有し、同位体希釈によってピーク位置は変わらず幅が狭くなる。 $\text{H}_2\text{O}$  のラマンスペクトルは  $3200, 3400 \text{ cm}^{-1}$  に 2 つのピークを有し、同位体希釈によって  $3200 \text{ cm}^{-1}$  のバンドが消失する。このような良好な再現は、Skinner らの quantum/classical mixed approach という方法 [10] がバルク水の OH 伸縮振動の計算に好適であることを意味している。しかし、 $\text{Im } \chi^{(2)}$  スペクトルの計算は良い結果になっていない。実験では、同位体希釈によって  $3640 \text{ cm}^{-1}$  付近の肩が消失するものの、フリー-OH の正の鋭いバンドと水素結合

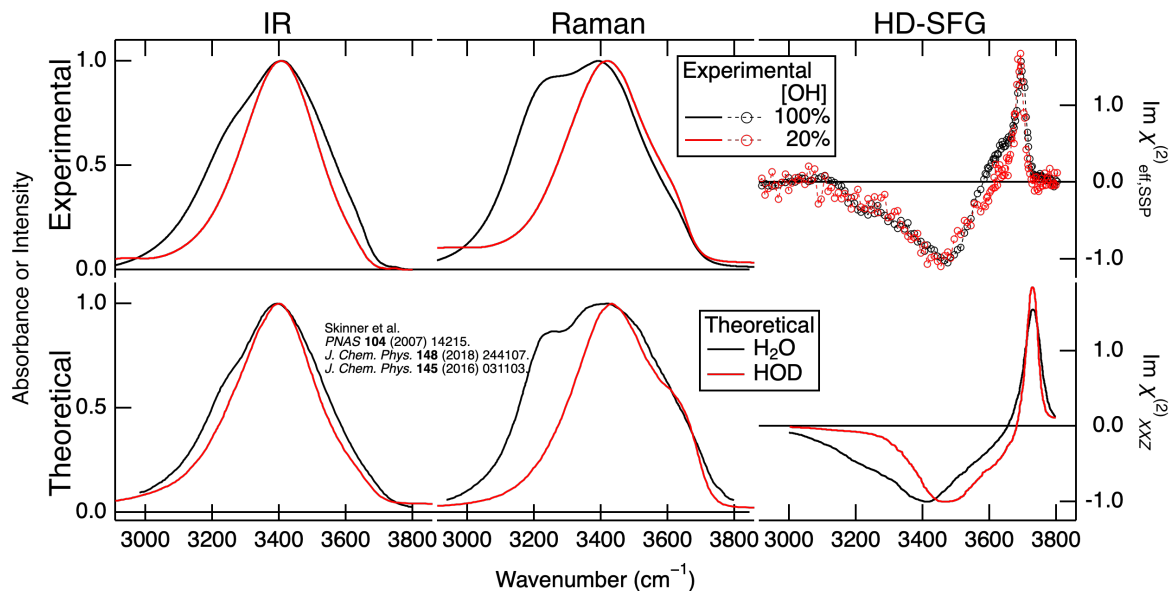


図 1. 室温液体の水の OH 伸縮振動スペクトルの実験 (上部) と計算 (下部).

OH の負のブロードなバンドにはほとんど変化が見られない。それに対して Skinner グループの計算スペクトル [7] では、同位体希釈によって水素結合 OH バンドは幅が狭くなり高波数シフトしている。これは、バルクの IR, ラマンスペクトルの良好な再現とは対照的な無残な結果であり、その原因はこれまで不明であった。

我々はまず、他の 4 グループによる最近の水表面の実験  $\text{Im } \chi^{(2)}$  スペクトル [11-14] を我々の実験結果と比較し、やはり同位体希釈によって水素結合 OH バンドに顕著な変化が見られないことを再確認した。その上で、我々も quantum/classical mixed approach による  $\chi^{(2)}$  スペクトルの計算を試みた。TIP4P 水モデルを用いて 512 分子で分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、Skinner らの分光マップ [8,15] によって OH 伸縮基本音と HOH 変角倍音を基底として振動ハミルトニアンを構築し、その対角化を通して Skinner らの time-averaging approximation [16] に従ってスペクトルを計算した。

その計算スペクトルを図 2a に示す。H<sub>2</sub>O の  $\text{Im } \chi^{(2)}$  スペクトルで 3200 cm<sup>-1</sup>に見られる負のバンドは同位体希釈と共に目立たなくなり、(Skinner グループと同様に) 実験を再現しないことが分かった。我々は、この計算と実験の不一致の原因を、 $\chi^{(2)}$  スペクトルの計算に特有の“バルクを分割する境界”に由来するアーティファクトに求めた。この境界の問題は古くは Shen らによって [17]、最近でも平野と森田によって詳しく議論されている [18]。特に森田らはアーティファクトの原因とそれを除去するための計算方法を報告しているが、その方法は双極子と分極率の時間相関関数の相互相関に関するカットオフを巧妙に取り扱うもので、そのままでは今回の我々の計算に適用できない。そこで我々は MD シミュレーションした水表面と同サイズのバルク水の MD シミュレーションを別途行い、このバルク水についても同じように  $\chi^{(2)}$  スペクトルを計算し、アーティファクトの同定を試みた。その結果を図 2b に (図 2a と比較可能な縦軸スケールで) 示す。当然  $\chi^{(2)}$  がゼロであるべきバルク水で、無視できない大きさの  $\chi^{(2)}$  が現れており、これがまさにアーティファクトである。図 2a のスペクトルから図 2b のそれを差し引いたものが図 2c であり、これが真の  $\chi^{(2)}$  スペクトルである。これは  $\chi^{(2)}$  テンソルの XXZ 成分であり、これに Fresnel ファクターを乗じると図 2d に示す有効  $\chi^{(2)}$  になり、実験データ (図 2e) と直接比較できる。アーティファクトの除去によって、 $\chi^{(2)}$  スペクトルの同位体希釈依存性を良好に再現する計算結果を初めて得ることができた。

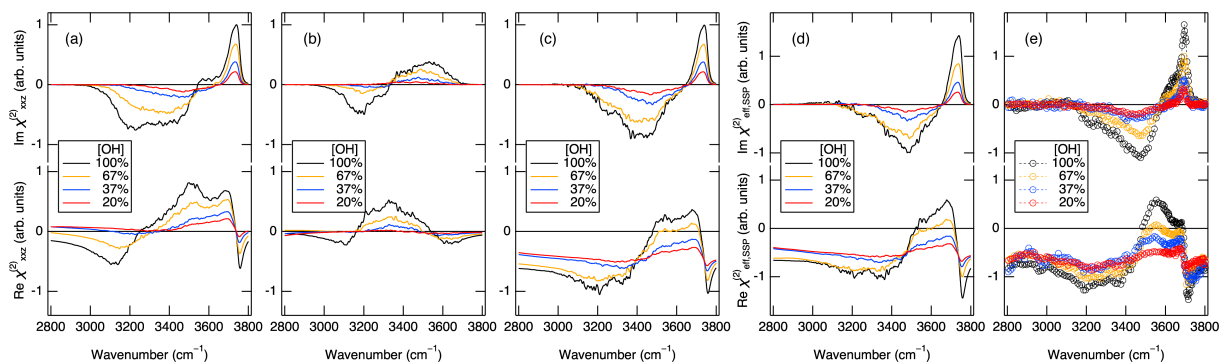


図 2. 水表面の  $\chi^{(2)}$  スペクトルの計算過程 (a), (b), (c), 計算結果 (d), 実験結果 (e).

【参考文献】 [1] C. Katagiri, T. Miyamae, H. Li, F. Yang, S. Baldelli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 4944. [2] N.N. Nguyen, C.V. Nguyen, T.A.H. Nguyen, A.V. Nguyen, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10** (2022) 4041. [3] S. Sun, A.M. Sendeki, S. Pullanchery, D. Huang, T. Yang, P.S. Cremer, *Langmuir* **34** (2018) 10782. [4] S. Yamaguchi, T. Otsu, *Phys. Chem. Phys.* **23** (2021) 18253. [5] A. Montenegro, C. Dutta, M. Mammetkuliev, H. Shi, B. Hou, D. Bhattacharyya, B. Zhao, S.B. Cronin, A.V. Benderskii, *Nature* **594** (2021) 62. [6] R. Kusaka, S. Nihonyanagi, T. Tahara, *Nat. Chem.* **13** (2021) 306. [7] Y. Ni, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **145** (2016) 031103. [8] A.A. Kananenka, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **148** (2018) 244107. [9] B.M. Auer, R. Kumar, J.R. Schmidt, J.L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104** (2007) 14215. [10] B.M. Auer, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 224511. [11] X. Xu, Y.R. Shen, C. Tian, *J. Chem. Phys.* **150** (2019) 144701. [12] W.J. Smit, J. Versluis, E.H.G. Backus, M. Bonn, H.J. Bakker, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 1290. [13] S. Roy, J.A. Mondal, *J. Phys. Chem. B* **125** (2021) 3977. [14] K. Inoue, M. Ahmed, S. Nihonyanagi, T. Tahara, *Nat. Commun.* **11** (2020) 5344. [15] S.M. Gruenbaum, C.J. Tainter, L. Shi, Y. Ni, J.L. Skinner, *J. Chem. Theory Comput.* **9** (2013) 3109. [16] B.M. Auer, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 104105. [17] S.J. Byrnes, P.L. Geissler, Y.R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **516** (2011) 115. [18] T. Hirano, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **156** (2022) 154109.