

水表面の和周波発生分光の実験と計算：これまでとこれから

埼玉大学大学院理工学研究科応用化学プログラム

山口祥一

Experimental and theoretical SFG spectroscopy of water surface: past and future

Shoichi Yamaguchi

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

【Abstract】 We are now trying to appraise the performance of rigid non-polarizable water models at the liquid surface on the basis of sum frequency generation spectroscopy. We have found that the peak frequency of the H-bonded OH band, the half width of the H-bonded OH band, the full width of the free OH band, and the surface tension are best reproduced by TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/Ice, and TIP4P/2005, respectively, meaning that none of them is an all-around model for the water surface.

水と氷の研究には、物理化学だけでも 100 年以上の長い歴史がある。その蓄積は極めて膨大であり、例えば 1930 年代の氷の残余エントロピーの発見^[1]が幾何学的フラストレーションの概念の端緒となったように、広く物質科学全般に啓発的な影響を与えている。しかし、実験結果に基づいて“素朴なモデル”を立てるといふ、特に水について典型的であった昔ながらの研究のあり方は、近年の理論化学・計算化学の飛躍的な発展によって有効性を失いつつある。バルク水の分子動力学シミュレーションの提供する詳細な微視的描像の正しさは、密度、誘電率、融点、拡散係数、動径分布関数などの多数の実測を精密に再現することによって担保され、もはや素朴なモデルに活躍の場をほとんど与えない。計算負荷の低い非分極剛体回転子モデル（以下剛体モデル）に話を限定しても、実測の再現についての進歩には目を見張るものがある。例えば図 1 のレーダーチャート（中心から遠ざかるほど好成绩）は代表的な剛体モデルの性能を表している^[2]。1983 年に Jorgensen らが報告した TIP3P^[3]は相互作用サイトを 3 つ有する水モデルであり、密度を高温高压まで良く再現する（図 1a）。彼らが同時に報告した TIP4P^[3]は 1 つ増えたサイトを利して融点や臨界点などについてさらに高い性能を示す（図 1b）。しかし彼らが 2000 年に報告した TIP5P^[4]は、孤立電子対を模してさらにサイトを 1 つ増やしたものの、さほどの向上に恵まれなかった（図 1c）。そのような中で Vega らは TIP4P のパラメータを微調整して、蒸発エンタルピーの再現を犠牲にしつつ他の多くの物性について性能を高めた TIP4P/2005^[5]を開発した（図 1d）。液体水の等温圧縮

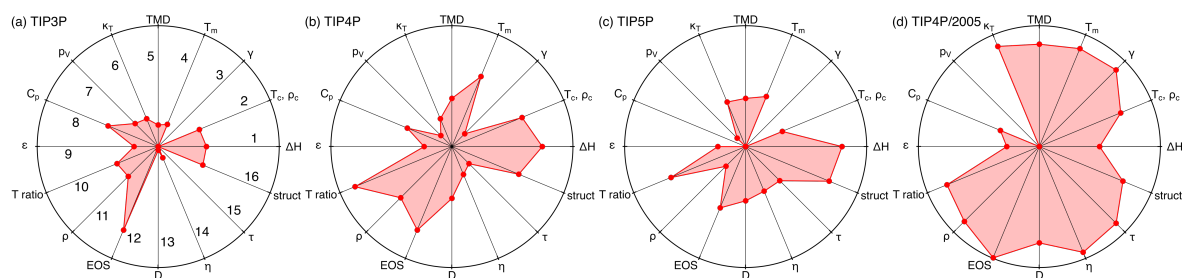


図 1. 代表的な非分極剛体回転子水モデル ((a) TIP3P, (b) TIP4P, (c) TIP5P, (d) TIP4P/2005) の性能評価。スコアは文献 [2] の値を用いた。外周に近いほど高スコアを意味する。評価項目は、1. Enthalpy of phase change, 2. Critical point properties, 3. Surface tension, 4. Melting properties, 5. Orthobaric densities and TMD (temperature of maximum density), 6. Isothermal compressibility, 7. Gas properties, 8. Heat capacity at constant pressure, 9. Dielectric constant, 10. T_m (melting temperature)–TMD– T_c (critical temperature) ratios, 11. Densities of ice polymorphs, 12. Equation of state at high pressure, 13. Self-diffusion coefficient, 14. Shear viscosity, 15. Orientational relaxation time, 16. Structure.

率などの熱力学量から粘度や回転緩和時間などのダイナミクスを反映する物理量まで幅広く再現する TIP4P/2005 は、現在最もよく使われる剛体モデルの 1 つとなっている。

このような優れた水モデルの開発は、多数の信頼できる実測をその基盤としている。液体水を概ね良く再現する TIP4P/2005 は、結晶相や過冷却水については TIP4P/Ice^[6] の後塵を拝する。剛体モデルは近似に過ぎず、適用範囲は（温度や圧力という意味でも物性の種類という意味でも）限定的にならざるを得ないからである。従って、信頼できる実測は状態ごとに多種かつ多数用意する必要があるが、その整備状況が依然として全く不十分なのが水表面である。図 1 にあげられている数多くの実測のうち、表面に関連するものは表面張力のみであり、これらの剛体モデルが与える水表面の描像をどれほど信頼して良いのか、正確に判断できない。そのような中で Skinner らは TIP4P に三体相互作用項を加えた剛体モデル E3B を独自に開発し^[7]、2011 年に水表面の和周波発生 (SFG) スペクトルの計算に E3B を適用した^[8-9]。彼らは、E3B だけが低波数の正の OH 伸縮バンドを再現し、TIP4P や TIP4P/2005 では再現されないことを根拠として、表面のような不均一系では三体相互作用が本質的に重要であると結論した^[9]。しかし 2015 年に我々は低波数の正の OH 伸縮バンドは測定のアर्टifact であることを報告し^[10-11]、競合グループとの論争を経て正のバンドは存在しないことを実験的に確定させた^[12]。そのため、信頼できる水表面の描像を与える剛体モデルは何なのか（あるいは存在するのかもしれないのか）、再び不明のままである。この現状とそこに至る紆余曲折は、水表面について信頼できる実測を多数揃えることの難しさを示している。

現在我々は、水表面での剛体モデルの性能評価を、表面張力^[13]と SFG スペクトルによって試みている。後者については、フリー-OH バンドの半値全幅、フリー-OH と水素結合 OH のバンドの面積比、水素結合 OH バンドのピーク波数と低波数側の半値半幅、の計 4 つを評価項目として採用して実測と比較している。それらをまとめた図 2 のレーダーチャートを見ると、水素結合 OH のピーク波数は TIP4P (図 2a)、水素結合 OH の半値半幅は TIP4P/Ew^[14] (図 2b)、表面張力は TIP4P/2005 (図 2c)、フリー-OH に関連するものは TIP4P/Ice (図 2d) が、それぞれ最良の結果を与えている。講演ではこれらの評価項目の意味や計算の方法^[15-17]、またそれ以前の実験スペクトルを確定させるまでの長い道のり^[11-12, 17-19]等を紹介する。

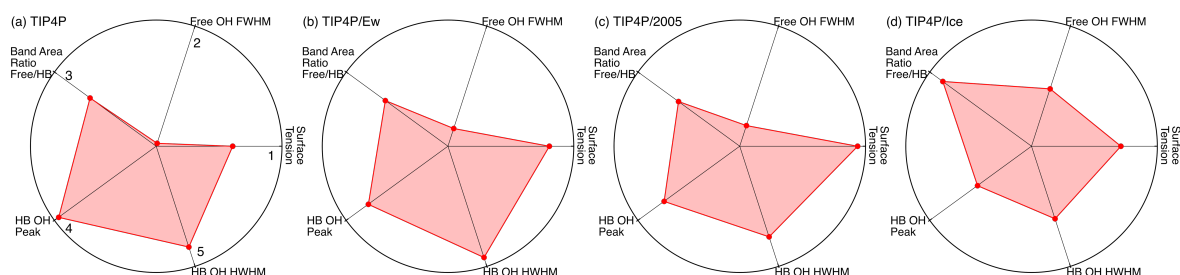


図 2. TIP4P 系水モデル ((a) TIP4P, (b) TIP4P/Ew, (c) TIP4P/2005, (d) TIP4P/Ice) の水表面での性能評価。計算値と実測値の差からスコアを算出した。外周に近いほど高スコア（すなわち計算値が実測値に近い）を意味する。評価項目は、1. Surface tension^[13], 2. Full width at half maximum of the free OH band, 3. Band area ratio of free OH to H-bonded OH, 4. Peak position of the H-bonded OH band, 5. Half width at half maximum in the lower frequency side of the H-bonded OH band.

【参考文献】 [1] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2680-2684. [2] C. Vega, J. L. F. Abascal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19663-19688. [3] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926-935. [4] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910-8922. [5] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505. [6] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234511. [7] R. Kumar, J. L. Skinner, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8311-8318. [8] P. A. Pieniazek, C. J. Tainter, J. L. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10360-10363. [9] P. A. Pieniazek, C. J. Tainter, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 044701. [10] S. Nihonyanagi, R. Kusaka, K. Inoue, A. Adhikari, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 124707. [11] S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 034202. [12] S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 167101. [13] C. Vega, E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154707. [14] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9665-9678. [15] S. Ishihara, T. Takayama, M. Sakaguchi, T. Otosu, T. Yagasaki, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *J. Raman Spectrosc.* **2022**, *53*, 1773-1784. [16] T. Takayama, T. Otosu, S. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 136101. [17] S. Yamaguchi, T. Takayama, Y. Goto, T. Otosu, T. Yagasaki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 9649-9653. [18] Y. Suzuki, Y. Nojima, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1396-1401. [19] S. Yamaguchi, T. Otosu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 18253-18267.