液体界面の構造, 分光, 輸送の理論研究

Theoretical Study of Structure, Spectroscopy, and Transport at Liquid Interfaces

石山 達也

Tatsuya Ishiyama

Liquid interfaces are ubiquitous and of fundamental importance in many physicochemical phenomena, such as atmospheric reactions on aerosol particles, cavitation bubbles, biochemical reactions, and so forth. The interfacial region is very limited in space and has unique properties compared to the bulk due to its heterogeneous environment. Molecular simulation is a powerful technique to elucidate and predict physical and chemical properties of interfaces with thickness of nm order. In this review, we focus on the recent progress of the simulation studies of molecular structure, vibrational spectroscopy, and transport phenomena at the interfacial region. A key experimental technique to elucidate interfacial molecular structure is the interface-selective vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy. A close collaboration of VSFG studies with molecular simulation has opened an avenue for understanding new aspects of the structures of aqueous surfaces. We discuss some important properties of water to interpret the interfacial vibrational spectra. We further review the recent development of the simulation studies for the transport phenomena associated with condensation and evaporation at liquid interfaces.

Keywords: molecular dynamics simulation, VSFG spectroscopy, water surface, condensation and evaporation

1. はじめに

液体界面は我々の身の回りにありふれている。例えば、地球大気は海洋表面と接している。また、大気中には微小だが数多くの海塩エアロゾル粒子が浮遊しており、それらの表面積の合計は地球表面積の 100 倍以上にもなるといわれている。そのため、大気化学の分野ではグローバルな大気環境がエアロゾル表面に存在する分子と気相分子との不均質反応によって大きく影響を受けると考えられている¹。このような不均質場での反応過程を理解するためには、エアロゾル表面、つまり液体表面に活性な分子種、分子配向、水素結合環境などの「構造」を理解する必要がある²。また、液体界面での蒸発・凝縮をはじめとする物質・エネルギーの「輸送」の速度を知ることでも大気反応モデルを構築する上で重要な課題となる^{3,4}。

液体界面の構造をプローブする実験手段は非常に限られる。例えば、光電子分光法⁵などの実験では、気相側を真空にせねばならず、蒸発が生じる液体界面の構造を特定するにはいくらか困難を伴う。また、界面深さ方向の分解能という観点からも、それらの方法で得られる情報にはあいまいさが伴う。一方、界面を選択的にプローブする手法として発展してきた分光法として、2次の非線形光学過程を利用した和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法⁶がある。この分光法では、2種類の入射電場を界面に照射し、界面に生じる2次分極の影響により発生する

SFG 光をプローブする。この SFG 光は、原理的に対称性が破れた領域からのみシグナルを発生するため、バルクの気相や液相領域では禁制、界面のような領域で許容となる。また、入射する2つの光のうちの1つを赤外光で掃引することにより、それに共鳴した波数の分子振動を特定できるため、界面敏感な振動和周波 (Vibrational SFG, VSFG) 分光法として利用できる。さらに、水溶液系の問題に限って言えば、水の OH 振動が水素結合環境に敏感に応答しスペクトルシフトが起こるため、界面での詳細な水素結合構造が議論できる⁷⁻⁹。しかし、界面振動スペクトルもまた、その解釈にはしばしば曖昧さを伴う。これは、実験では界面での複数の構造に起因するスペクトルの成分が全て重なった結果として全体の1つのスペクトルが観測され、そのスペクトルを一意的に分解することが難しいからである⁷。この問題に対して VSFG 分光法に対する「理論」による解析が有効である¹⁰。近年我々は、分子シミュレーションにより界面構造とともに VSFG スペクトルを第一原理的に計算することにより、実験だけでは解釈が難しい問題に焦点をあててきた¹¹。

ところで、エアロゾル粒子のように正の曲率をもった界面の問題のほかに、気泡のように負の曲率をもった界面が生じる問題もある。気泡が存在する液体に超音波を照射すると、圧力場の振動が気泡の固有振動数に一致するときに気泡は大振幅で振動する¹²。この現象により気泡内の気体

は急激に圧縮され、キャビテーションとよばれる気泡の崩壊現象が生じる¹³。気泡崩壊時には気泡内の環境は超高温・高圧状態となり、古くから船舶などのプロペラの損傷などの問題となっていた。最近では、微小気泡を体内に注入し、患部に超音波を照射することにより結石破壊やドラッグデリバリーなどの医療に応用しようとする研究も行われている。このようなキャビテーション気泡の特性を理解する上で重要となるのが、界面での物質・エネルギー輸送のモデル化である¹⁴。気泡振動の問題は、液相、気相（バルク領域）に対して流体力学（連続体理論）、界面の振動ダイナミクスには連続体理論から導かれる Rayleigh-Plesset 方程式を用いることにより定式化できる¹⁴。しかし、ここで問題となるのは、Rayleigh-Plesset 方程式の質量輸送の項に凝縮係数 α_c 、蒸発係数 α_e なるパラメータが含まれることである。これらのパラメータは連続体理論の枠組みだけで決めることができず、界面での蒸発・凝縮に起因する物質・エネルギーの分子レベルでの「輸送」と関係している¹⁴。これまで、これらのパラメータを実験的に測定する試みがなされてきたが、パラメータ決定に用いられる理論にいくつかの仮定が導入されることや、 α_c や α_e の値が界面での不純物により非常に敏感に変化するなどの理由により、報告される値には3桁ものばらつきがあった¹⁵。この問題に対しても、「理論」による手法が有効となる。本研究は、 α_c や α_e の値を分子シミュレーションで直接計算するとともに、これまで実験によるパラメータ決定に用いられてきた理論の妥当性を検証してきた¹⁶。

上に述べたように、本研究はこれまで液体界面の「構造」、「分光」、「輸送」をキーワードとし、それらに対して「理論」によるアプローチを行ってきた。手法としては、電子状態計算に基づく分子モデリング、さらには分子動力学（Molecular Dynamics, MD）シミュレーションである。本解説では、上述の液体界面研究に対し、理論研究がどのように貢献してきたかについて我々の成果を中心に概説する。

2. 液体界面の「構造」「分光」の理論的アプローチ

液体界面の振動分光計算、あるいは構造計算で重要となるのは、「電子分極」の効果をどのようにモデル化するかという点にある。以下、主に水界面を例にこの点を説明する。

まず、SFG スペクトルの計算方法の概要からはじめる。2つの入射電場 E_1, E_2 (Figure 1b) により生じる界面2次分極 P は、

$$P = \chi E_1 E_2 \quad (1)$$

と表される。ここで、 χ は2次の非線形感受率であり、振動共鳴部分 χ^R 、非共鳴部分 χ^{NR} の和として

$$\chi = \chi^R + \chi^{NR} \quad (2)$$

と表される。通常、VSFG スペクトル I は、いわゆるホモ

ダイナ検出とよばれる方法¹⁷で $I \sim |\chi|^2$ を測定する。しかし、この方法だと χ の位相情報が消失してしまうため、最近の実験研究の発展により χ そのものを測定するヘテロダイナ検出 VSFG (Heterodyne-Detected VSFG, HD-VSFG) 法が開発された。このあたりの詳細は、理化学研究所、二本柳氏（第5回分子科学会奨励賞受賞）の解説¹⁸が詳しい。2つの入射電場のうちの1つを可視光 (vis) として振動数を固定、もう1つの光を赤外光 (IR) で掃引し (Figure 1b)、界面に存在する測定対象分子の分子振動と共鳴させることにより HD-VSFG スペクトルとして有意な χ^R スペクトルが得られる。ここで、MD シミュレーションで χ^R をどのように計算するのかという問題になるが、実験と同様にシミュレーション中で外場 E_1, E_2 を照射させる、いわゆる非平衡 (Non-Equilibrium, NE) MD シミュレーションを行うことが直感的には理解しやすい。しかし、NEMD では一般に実験条件よりも大きく平衡状態からずらさなければ応答関数が評価しにくいことや、シミュレーション自体が複雑になることなどの欠点がある。そこで、線形応答理論に立脚した平衡 MD シミュレーションにより応答関数 χ^R を評価する方法が用いられる。この方法では、 χ^R が以下に示すように系の双極子モーメント M と系の分極率 A の時間相関関数のフーリエ・ラプラス変換により計算される¹⁹。

$$\chi_{pqr}^R = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle \quad (3)$$

ここで、 ω_{IR} は振動数（赤外領域）、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 t は時間であり、 $pqr \sim x, y, z$ である。MD シミュレーションでは Figure 1a に示すように液膜を形成させて界面を作り、 z を界面垂直方向、 x, y を界面平行方向にとるのが一般的である¹⁹ (z を液相から気相へ向かう方向にとりなおすことにより2つの界面に対するアンサンブル平均がとれる)。また、 M と A は、それぞれ分子 i の双極子モー

Figure 1. (a) MD simulation system of a slab geometry. (b) A snapshot at an air/water interface. Blue circle represents a free OH moiety, purple an H-bonding one, and green a strong H-bonding complex.

メント μ_i と分極率 α_i の和として表される。

$$A(t) = \sum_i^{\text{molecules}} \alpha_i(t), \quad M(t) = \sum_i^{\text{molecules}} \mu_i(t)$$

MD シミュレーションでは分子のダイナミクスを計算するので、分子の分極率や双極子モーメントの分子振動に対する揺らぎの時間発展が計算できれば上式から χ^R が計算できることになる。

ところで、水分子の双極子モーメントは、気相中で 1.85 D、液相中で 3.0 D 程度の値をとることが知られている²⁰。これは、液相中では水分子が周囲分子からの電場を感じて分極するためである²¹。一般に、分子 i の双極子モーメント μ_i は、分極率 α_i と分子にかかる電場 E_i (外場 E_i^0 と区別してここでは E_i を局所場とよぶ) と

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha E_i \quad (4)$$

の関係にある。ここで、 μ_i^0 は気相中での双極子モーメントであり、液相中の分子は $\alpha_i E_i$ の大きさの誘起双極子モーメントをもつことになる。局所場 E_i は、外部電場 E_i^0 のほかに、周囲分子からの双極子場の項が加わる。

$$E_i = E_i^0 - T_{ij} \mu_j \quad (5)$$

ここで、 T は dipole tensor とよばれるもので、周囲の双極子モーメント μ と局所場を関係付ける²¹ (式(5)はいわゆる Lorentz の局所場である)。式(4)(5)はそれぞれ $3N$ (N は分子数) 個の連立方程式となっており、 μ^0, α, E^0 が与えられたときの分子の双極子モーメント μ を与える。通常、MD シミュレーションでは、式(4)(5)を Self-Consistent Field (SCF) 計算するため²²、計算のボトルネックとなる部分のひとつとなる。

局所場効果¹⁹を力場計算や式(3)の VSFG スペクトル計算に取り入れることは、界面シミュレーションにおいて重要となる問題が多い。例として、以下では空気/水界面、あるいは空気/水界面での実験と計算による VSFG スペクトルを議論する。なお、 χ^R は位相情報をもつため、実験や計算では実部と虚部のスペクトルが得られる (実部と虚部は Kramers-Kronig の関係²³があるため互いに独立ではない)。一般に、実部は分散型、虚部は吸収型のバンド形を示すが、通常は虚部スペクトルが注目される。これは、虚部スペクトルの符号が界面での分子の方向を反映すると考えられるからである¹⁸。例えば、空気/水界面の場合、 $\text{Im}[\chi_{xxz}^R]$ が正のバンドを示せば、界面で OH が上側 (液相から気相側) を向いていること、負のバンドを示せば OH が下側を向いていると解釈される。少し詳しく説明すると $\text{Im}[\chi^R]$ が遷移分極率と遷移双極子モーメントの積に比例するという関係

$$\text{Im}[\chi_{xxz}^R] \sim (\partial \alpha_{xx} / \partial Q)(\partial \mu_z / \partial Q)$$

(Q は振動座標) がある。ここで、1 つの OH に着目し Q を

OH 長とした場合、OH が伸びるとき $(\partial \alpha / \partial Q) > 0$ となり、 $(\partial \mu / \partial Q)$ が OH の方向 (O から H に向かうベクトルの方向) にほぼ一致するためである¹¹。この下線部の仮定は、気相中では十分よく成り立つと考えられるが、界面のような不均質な環境で、特に強く水素結合した水で成り立つかどうかは前述の局所場の性質から考えると自明ではない。実際、水が強く水素結合する場合に $\text{Im}[\chi^R]$ スペクトルを解釈する上でこの仮定が破綻することが以下で示される。

Figure 2 に空気/水界面に対する MD シミュレーションで計算された $\text{Im}[\chi^R]$ スペクトルを示す。赤色の線は局所場効果を考慮していない結果、青色の線はそれを考慮した結果を表している。どちらの結果も、 $3,700 \text{ cm}^{-1}$ において正のバンド、 $3,600 \text{ cm}^{-1}$ 以下の領域において負のバンドを示している。前者は水表面で気相側に突き出した OH (Free OH, Figure 1b の青丸の構造) に、後者は水素結合した OH (H-bonding OH, Figure 1b の紫丸の構造) に起因したバンドである。Figure 2 において、Free OH の $3,700 \text{ cm}^{-1}$ におけるバンドは局所場効果が小さいため 2 つの線の差が小さく、H-bonding OH のバンドは水素結合による局所場効果が大きいためそれらの差が大きくなるのがわかる。Figure 2 の左上に示された実験による $\text{Im}[\chi^R]$ スペクトル²⁴と比較すると、実験結果は局所場効果を考慮したものに近い。

これらのことから、局所場効果をスペクトル計算に取り入れることは「定量的」な意味で重要であることがわかる。さらに、これが「定性的」な意味で重要となる問題がある。Figure 3a に 2008 年に実験ではじめて報告された空気/水界面の χ^R スペクトル²⁵を示す。Figure 2 と比較してもっとも特徴的なのは、赤色の $\text{Im}[\chi^R]$ スペクトルにおいて $3,200 \text{ cm}^{-1}$ 以下の低波数領域で正のバンドが新たにみられることである。これは、比較的強い水素結合領域で遷移双極子モーメントが正を示す構造が存在することを意味している。このバンドに対する初期の帰属では、先に述べた下線の仮定に基づき、水界面において気相側に向けた OH が強く水素結合した結果によるものとされた²⁵。しかし、MD シミュレーションでは上を向けた OH が平均的に強く水素結合す

Figure 2. MD simulation results of $\text{Im}[\chi_{xxz}]$ spectrum of water surface at 300 K. Red line denotes the spectrum without taking the local field effect into account, and blue line the spectrum with it. Inset is the experimental spectrum²⁴.

るような構造は見出されない。先に結論からいうと、水が強く水素結合した場合には OH の振動に伴う分子間の電荷移動効果が無視できなくなり、OH の方向と遷移双極子モーメントの方向が大きくずれることが、低波数側で正のバンドを示す主な原因であることが我々の研究から明らかとなった^{26–28}。この効果は、界面における溶媒環境に起因した孤立分子描像からのずれという意味では、局所場効果の

Figure 3. χ_{xx} spectrum of water surface at 300 K. Blue and red symbols denote real and imaginary parts, respectively. (a) Experimental result²⁵. The inset shows the experimental $\text{Im}[\chi_{xx}]$ reported by several groups. Black circles : ref. 25, blue line : ref. 24, red squares : ref. 30, green line : ref. 31, pink line : ref. 32. Each data is normalized by the minimum value of $\text{Im}[\chi_{xx}]$. (b) MD simulation results with taking account of polarization and charge transfer effects by the point-dipole polarizable model²⁷. (c) MD results by the charge response kernel polarizable model²⁷. This figure is reproduced from ref. 27.

ひとつであるといえる。実際、MD シミュレーションにおいて、電荷移動の効果を取り込まない場合 (Figure 3b) と実効的に取り込んだ場合 (Figure 3c) とを比較すると、定性的にスペクトルが変化し、後者のスペクトルが実験に近づくことがわかる。では、具体的にこの低波数側のスペクトル成分は界面のどのような構造に起因して発生するのだろうか。

界面のような不均質環境では、バルクと比較すると分子間に働く力の均衡が平均的に破れており、表面張力など界面特有の現象を引き起こす。表面張力は、界面垂直方向と界面平行方向の圧力差により定義される²⁹。ピリアル定理から界面平行方向の相互作用が垂直方向よりも大きくなる結果として正の表面張力が生じることからも、一般に界面平行方向の相互作用は垂直方向よりも大きいといえる。表面張力は一般に界面平行方向の結合の“数”が垂直方向よりも多いことで理解されるが、水の場合には界面での“結合の強さ”にも影響があらわれることが以下の解析により示される。Figure 4 に、Figure 1a で示された水の液膜に対して界面平行方向と垂直方向に分解した赤外吸収スペクトルの差スペクトルの計算結果を示す。ここで、赤外吸収スペクトルの時間相関関数表示

$$I^{\text{IR}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle$$

に対して、界面平行方向成分

$$I_{\parallel}^{\text{IR}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle M_x(0) M_x(t) \rangle$$

と垂直方向成分

$$I_{\perp}^{\text{IR}}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle M_z(0) M_z(t) \rangle$$

を定義し ($I^{\text{IR}} = 2I_{\parallel}^{\text{IR}} + I_{\perp}^{\text{IR}}$)、それぞれを Figure 4a の青と赤の線で示した。また、それらの差スペクトル

Figure 4. IR line-shape functions for liquid slab of water. (a) Normal (blue) and tangential (red) components of I^{IR} . (b) The difference spectrum divided by the surface area $\Delta I / A$. This figure is reproduced from ref. 28.

$$\Delta I = I_{\parallel}^{\text{R}}(\omega) - I_{\perp}^{\text{R}}(\omega)$$

を Figure 4b に示した。ここで、等方的バルク領域においては $\Delta I = 0$ となるが、界面では不均質な相互作用のために $\Delta I \neq 0$ となる。Figure 4a をみると、界面の不均質性のために $I_{\parallel}^{\text{R}}$ と $I_{\perp}^{\text{R}}$ が若干ずれていることがわかる。さらにそれらの差スペクトル (Figure 4b) からは、水素結合が強い低波数側では $I_{\parallel}^{\text{R}}$ の成分が、比較的水素結合が弱い高波数領域で $I_{\perp}^{\text{R}}$ の成分が大きいことがわかる。これは、界面平行方向の水素結合が垂直方向より強いことを示す結果である。ところで、界面平行方向の OH の振動成分が界面垂直方向の遷移双極子成分をどのように生成するのだろうか。我々の MD シミュレーション²⁷ によると、空気/水界面では Figure 5 に示すような水素結合の 2 量体構造が多く存在することがわかった (例えば Figure 1b の緑丸で示された構造)。強く水素結合したドナー OH が界面平行方向に振動すると、アクセプターとの水素結合 2 量体内において電荷移動が起こり、界面垂直方向の双極子を誘起する。これは、先に下線で示した仮定、つまり OH の方向と遷移双極子の方向が一致するという孤立分子描像が崩れる典型的な例であり、界面分光を理解する上で電子分極効果、局所場効果の重要性を示した結果であるといえる。

ここで 1 つ特記事項を加えておく。2008 年以降、空気/水界面の χ^{R} スペクトルが位相敏感測定により異なる実験グループにより報告されてきたが^{24,25,30–32}, Figure 3a に示される低波数ピークの大きさは実験間で異なっているように思われる (Figure 3a の挿入図)。我々の理論計算においても、Figure 3c で示した低波数ピークの大きさは、別の分極モデルで計算すると Figure 3c' のように小さくなる。理論計算では、低波数成分は水の配向効果に起因する負のシグナルと分極 + 電荷移動による正のシグナルの打ち消し合いの結果生じているため、低波数成分の大きさは用いる分極モデルに依存する。低波数ピークの大きさの問題は、今後、実験 – 理論間で検討していくべき問題のひとつであろう。

我々はさらに空気/水界面でも同様の MD シミュレーションを行い^{33,34}, 上述の効果が実験によるスペクトルを再現する上で重要であることを示した。Figure 6 に実験によ

Figure 5. H-bonding water pair at the vapor/water interface. The OH stretching (green arrow) induces the anisotropic dipole (yellow arrow)²⁷.

り得られた空気/氷界面に対する $|\chi|^2$ スペクトル^{35,36} を示す (実験による χ スペクトルの報告例はまだない)。空気/水界面に対するスペクトル (Figure 6 の右上の図) と比較すると、Free OH のピーク強度にはあまり違いがみられないが、水素結合領域の強度が非常に強くなることがわかる。氷になるとなぜここまでピーク強度が増大するかは実験だけでは明らかにはならなかった。しかし、以下の理論解析により、このピークを計算で再現するためには、局所場効果、特に電荷移動による効果を考慮することが重要であることを明らかにした³³。水分子間の電荷移動量は、水素結合構造の複雑な関数で表されると考えられ、それをモデル化し古典 MD 計算にフルに取り込むことは特に氷のような問題では難しい。ここでは式(3)の $\mathbf{M}$ と $\mathbf{A}$ を、注目する一部の氷に対して電子状態計算で直接解く方法 (QM/MM 計算³⁷) を導入しスペクトル解析を行った。Figure 7 に、QM/MM 計算で得られた空気/氷界面での $|\chi|^2$ スペクトルの結果を示す。赤線は局所場効果 (分子内電荷移動、分子間電荷移動) を考慮していない結果、緑線は分極効果 (分子内電荷移動) のみ考慮した結果、青線は局所場効果を考慮した結果を表す。局所場効果を取り入れていない結果は水素結合領域においてほとんどスペクトル強度を示さないが、分極効果を

Figure 6. Experimental $|\chi|^2$ spectrum of air/ice interface (rectangular symbols). The inset shows that of air/water interface (circles). This figure is reproduced from ref. 33.

Figure 7. Calculated $|\chi|^2$ spectrum of air/ice interface at 230 K. Red is the result without the local field effect (polarization + charge transfer), green with polarization effect only, and blue with the local field effect. This figure is reproduced from ref. 33.

取り入れると Free OH のピークと同程度の強度を与える。さらに、分子間の電荷移動効果を取り入れると、水表面特有の非常に強いスペクトルが再現されることがわかる。さらに、水表面は水表面と比較して OH 振動がかなり非局在化していることがわかった。OH が協調的に振動すると、分子間電荷移動による遷移双極子モーメントが非常に大きくなるために、水表面では水素結合領域においてスペクトル応答が強くなると考えられる。また、電荷移動の効果がほとんど効かない Free OH 領域のスペクトル強度が、水表面と同程度であることも納得できる。

ここまでは、水あるいは氷表面の VSFG スペクトル応答を解釈する上で、局所場効果が重要な役割を果たしていることをみてきた。上記の VSFG スペクトルは時々刻々変化する OH 振動に対する応答が平均化されているものであるが、これを時間軸方向に分解する時間分解 VSFG スペクトルの研究^{31,38-43}も行われるようになってきた。これまで議論したスペクトルを、時間分解スペクトルと区別して定常状態スペクトルとよぶことにすると、例えば振動緩和の時間スケールは、定常状態スペクトルのピーク幅からある程度議論できる。しかし、周囲の水素結合環境の変化に伴い振動数が変化する現象（スペクトル拡散）や、Free OH であった振動子がある時間経過後に H-bonding OH に水素結合を組みかえるといった現象（chemical exchange⁴⁴）などのダイナミクスを議論する上では、時間分解スペクトル解析は大変有用である⁴⁵。時間分解の方法では、基底状態にある OH 振動を振動数 ω_{pump} 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_{probe} 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、あるいは $v = 1 \rightarrow 2$ の励起吸収バンドを観測する。ポンプ過程により $v = 0$ の基底状態占有数が減少し、励起状態 ($v = 1$) の占有数が増加するので、プローブ過程における $v = 0 \rightarrow 1$ の吸収バンド（ブリーチバンド）は減少し、逆に $v = 1 \rightarrow 2$ の吸収バンド（ホットバンド）は増加する。振動子が非調和的であれば、 $v = 0 \rightarrow 1$ の振動数より $v = 1 \rightarrow 2$ の振動数の方が小さくなるので、時間分解スペクトルには ω_{probe} 軸方向にブリーチバンドと対となって符号が逆のホットバンドがあらわれる。Figure 8a 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（2D）HD-VSFG スペクトル⁴⁶、Figure 8 (b) に我々の MD 計算により得られた 2D HD-VSFG スペクトル⁴⁷を示す。ここで、横軸に $\omega_1 = \omega_{\text{pump}}$ 、縦軸に $\omega_3 = \omega_{\text{probe}}$ をとった Figure 8 の 2D スペクトルは、ポンプとプローブ過程の遅延時間 τ_2 がほぼ 0 ps のものである。一般に 2D スペクトルは τ_2 の発展とともにスペクトルが変化していくことにより界面での OH 振動のダイナミクスを議論できるが、ここでは紙面の都合上 $\tau_2 = 0$ ps のみに注目する。計算手法の詳細は省略するが、Figure 8b の計算についての 1 つの注意点は、計算の中に局所場効果が含まれていないことである（局所場効果

Figure 8. (a) The experimental 2D HD-VSFG spectra³⁹ of the air/water(H₂O) interface at $\tau_2 = 0.0$ ps. ω_1 and ω_3 correspond to the pump and the probe frequency, respectively. (b) The calculated spectrum⁴⁷. (c) Energy level scheme of panel (b). This figure is reproduced from ref. 39 and 47.

を入れた 2D スペクトル計算は計算負荷が非常に大きい)。Figure 2 で議論したように、この計算で用いられたモデルでは水素結合領域の応答が小さく、定常状態スペクトルの低波数側の特徴が再現されないことになる。局所場効果を 2D HD-VSFG スペクトル計算に取り入れることは今後の課題であるが、それでもスペクトルの大まかな特徴は議論できる。まず、実験と計算両者に共通して、以下の特徴が確認できる。

- (i) $\omega_3 \sim 3,600\text{--}3,700\text{ cm}^{-1}$ に横長に青色（負）の領域
- (ii) $\omega_3 \sim 3,400\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$ に横長に赤色（正）の領域
- (iii) 赤色の領域の下に青色（負）の領域

対角に沿うブリーチバンドの振舞いに注目してみると、 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3,700\text{ cm}^{-1}, 3,700\text{ cm}^{-1})$ の領域では、Free OH の振動を ω_1 の振動数で励起したとき、Figure 3 (a) で示された定常状態スペクトルの正のバンドの占有数が減少するため青色（負）を示すことになる。また、 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3,400\text{ cm}^{-1}, 3,400\text{ cm}^{-1})$ の領域では、H-bonding OH の振動を ω_1 の振動

数で励起したとき、定常状態スペクトルの負のバンドの占有数が減少するためその領域が赤色（正）を示すことになる。2D スペクトルには、これらのブリーチバンドと対になって、 ω_3 軸に沿ってそれらとは逆符号のホットバンドがあらわれるはずである。実際、上記 (iii) の低波数側の青色の領域は、H-bonding OH のブリーチバンド（赤色）に対するホットバンドであると考えられる。しかし、2D HD-VSFG スペクトルには Free OH のホットバンドが H-bonding OH のブリーチバンドと重なっていると考えられ、スペクトルの帰属がかなり複雑になる。さらに、上記 (i) のバンドに関して注目されるべきは、 $(\omega_1, \omega_3) \sim (3,400 \text{ cm}^{-1}, 3,700 \text{ cm}^{-1})$ の非対角部分でも有意な青色の領域がみえることである。2D スペクトルでこのようなクロスピークが存在することは、水素結合環境の異なる振動子間にエネルギー移動、あるいは非調和カップリングが存在することを意味する。ここでエネルギー移動とよんでいるのは、H-bonding OH あるいは Free OH どちらかの励起エネルギーがもう一方に伝播していくことであり、分子回転にともなう振動数変化の効果（chemical exchange）も含まれる。一方、非調和カップリングとは、先に述べた $v=0 \rightarrow 1$ 間と $v=1 \rightarrow 2$ 間とのエネルギー差により生じるもので、非調和系の 2D スペクトルには典型的にみられるカップリングである。今の場合、 $\tau_2 = 0 \text{ ps}$ の遅延時間のスペクトルにクロスピークがあらわれているので、エネルギー移動によるものであるとは考えにくい。実際、我々の MD シミュレーションでは、このクロスピークが非調和カップリングによるものであることを示唆する結果を得た。MD シミュレーションから得られるスペクトルの帰属をまとめると、Figure 8 (b) に示される 2D スペクトルは、Figure 8 (c) のエネルギー準位図に対応する。まず、対角に沿う (D)+(H) と (B)+(F) は、Free OH と H-bonding OH のブリーチバンド、(C) と (E) にはそれらのホットバンドが重なる。さらに、(H) と (G)、(B) と (A) にはそれらのクロスピークが振動の非調和性の結果としてあらわれる。これらのピークは、調和振動子系では完全に打ち消しあうものと考えられる。我々の MD シミュレーションでは調和振動子系で全てのピークが消失することを確認している。今回の MD シミュレーションでは、2D HD-VSFG スペクトルを解釈する上で最も基礎となる非調和カップリングの効果を明らかにした。なお、非調和カップリングはエネルギー移動や分子ダイナミクスとは関係なく、2D スペクトルには本来生じるべきものであることを特記しておく。今後は、「構造」「分光」のキーワードに加えて、界面分子の「ダイナミクス」に関する研究が広く行われていくことを期待したい。

3. 液体界面の「輸送」の理論的アプローチ

液体表面では、絶えず蒸発・凝集が起こっており分子の質量輸送が生じている。さらに、それに伴い、蒸発・凝縮

潜熱と関係したエネルギー輸送も生じており、それらは界面のマクロなダイナミクスに大きな影響を及ぼしている¹⁴。界面での質量輸送を特徴付けるパラメータとして、蒸発係数 α_e 、凝縮係数 α_c がある。これらのパラメータは、Figure 9 に示された界面での質量流束に対して以下のように定義される。

$$\alpha_e = \frac{\langle J^{\text{evap}} \rangle}{\langle J^{\text{out}} \rangle_e} \quad \alpha_c = \frac{\langle J^{\text{cnds}} \rangle}{\langle J^{\text{coll}} \rangle} \quad (6)$$

ここで、 J^{evap} は液相から蒸発する分子の質量流束、 J^{out} は気相側へ向かう分子の質量流束、 J^{cnds} は凝縮する分子の質量流束、 J^{coll} は界面へ向かう気相分子の質量流束、 J^{ref} は界面で反射する分子の質量流束である。これらの間には、 $\langle J^{\text{coll}} \rangle = \langle J^{\text{cnds}} \rangle + \langle J^{\text{ref}} \rangle$ 、 $\langle J^{\text{out}} \rangle = \langle J^{\text{evap}} \rangle + \langle J^{\text{ref}} \rangle$ の関係が成り立つ。また、式(6)において、 $\langle J^{\text{out}} \rangle_e$ の添字 e は、気液平衡状態の量を表し、 $\langle J^{\text{out}} \rangle_e = \rho_v \sqrt{RT_l / (2\pi)}$ 、(T_l : 凝縮相温度、 R : 気体定数、 ρ_v : 凝縮相温度 T_l の飽和蒸気密度)と表される。気液平衡状態では、 $\langle J^{\text{coll}} \rangle_e = \langle J^{\text{out}} \rangle_e$ 、 $\langle J^{\text{cnds}} \rangle_e = \langle J^{\text{evap}} \rangle_e$ の関係が成り立つため、式(6)から $\alpha_e = \alpha_c (\equiv \alpha)$ となる。液体界面での物質、エネルギー輸送を記述するためには、 α を求めるだけでは不十分であり、界面から出てくる分子 ($\langle J^{\text{out}} \rangle$) に対する速度分布関数 f^{out} を知る必要がある (f^{out} は気相領域の輸送を支配する Boltzmann 方程式の気液界面での境界条件になる。詳しくは文献^{48,49}等を参照のこと)。MD シミュレーションでは α を含め f^{out} を直接評価できる^{50,51}。Figure 10 に計算で求めたアルゴン、水、メタノールの気液界面での α の値を示す。ここで、横軸にはそれぞれの物質の臨界温度で無次元化された温度をとっている。結果から、 α は低温で 1 に近づくこと、臨界温度に近づくことと 0 に近づくこと、さらに無次元温度の目盛りでは α は物質によって大きく異なることがわかる。次に、MD シミュレーションで計算した f^{out} の結果を議論する。今まで広く用いられてきた境界条件 f^{out} は、気相の状態にかかわらず液相温度 T_l の Maxwell-Boltzmann 分布になることが仮定されてきた（完全適応型境界条件⁴⁹という）。しかし、我々の MD シミュレーション結果から、気相が非平衡状態になると界面垂直方向に対しては完全適応型、界面平行方向に対して不完全適応型の速度分布関数を示すことが明らかとなった⁵²。「不完全適応」とは、気相分子が界面に衝突後、界面の温度に十分緩和することなく反射されることを

Figure 9. Definitions of molecular fluxes J at a vapor/liquid interface.

Figure 10. MD simulation result of the parameter α of argon, water, and methanol, as a function of the reduced temperature divided by their critical temperatures. This figure is reproduced from ref. 16.

意味している。更なる解析から、気相分子が界面に衝突する際に分子速度の緩和の時定数が方向によって異なることが異方的境界条件の原因であることがわかり、この効果が界面でのエネルギー輸送に影響を与えることを明らかにした¹⁶。また、反射分子の緩和を特徴付ける温度適応係数 α_t をMDシミュレーションで直接計算することに成功し、Boltzmann方程式の気液界面での境界条件を理論的に求めるための方法論を確立した。今後は、様々な物質、あるいは混合溶液表面での α , α_t , f^{out} を計算し、境界条件を確立していくと共に、それをBoltzmann方程式、流体力学理論とカップルさせることにより気泡力学の問題に適応していく予定である。

本稿で紹介した研究を遂行するにあたり、「構造」「分光」の研究は東北大学理学研究科の森田明弘教授に、「輸送」の研究は北海道大学名誉教授の藤川重雄先生にお世話になりました。また、2D HD-VSFG 研究に関しては、理化学研究所の田原太平主任研究員、埼玉大学工学部の山口祥一教授、理化学研究所の二本柳聡史博士、井上賢一博士らによる実験サイドからのご意見、ご議論を頂き発展しました。ここに謝意を表したいと思います。

参考文献

- (1) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. In *Atmospheric Chemistry and Physics*; Wiley: New York, 1998.
- (2) Jungwirth, P.; Finlayson-Pitts, B. J.; Tobias, D. J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1137–1139.
- (3) Knipping, E. M.; Lakin, M. J.; Foster, K. L.; Jungwirth, P.; Tobias, D. J.; Gerber, R. B.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Science* **2000**, *288*, 301–306.
- (4) Garrett, B. C.; Schenter, G. K.; Morita, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1355–1374.
- (5) Winter, B.; Faubel, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1176–1211.
- (6) Shen, Y. R. In *Proceedings of International School of Physics "Enrico Fermi"*; North Holland: Amsterdam, 1994; Vol. CXX, pp

- 139–165.
- (7) Shen, Y. R.; Ostroverkhov, V. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1140–1154.
- (8) Richmond, G. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2693–2724.
- (9) Gopalakrishnan, S.; Liu, D.; Allen, H. C.; Kuo, M.; Shultz, M. J. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1155–1175.
- (10) Morita, A.; Ishiyama, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5801–5816.
- (11) Ishiyama, T.; Imamura, T.; Morita, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8447–8470.
- (12) Lauterborn, W.; Kurz, T. *Rep. Prog. Phys.* **2010**, *73*, 106501.
- (13) Brennen, C. E. In *Cavitation and Bubble Dynamics*; Oxford University Press: Oxford, 1995.
- (14) Fujikawa, S.; Yano, T.; Watanabe, M. In *Vapor-Liquid Interfaces, Bubbles and Droplets*; Springer-Verlag: Heidelberg, 2011.
- (15) Marek, R.; Straub, J. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2001**, *44*, 39–53.
- (16) Ishiyama, T.; Fujikawa, S.; Kurz, T.; Lauterborn, W. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2013**, *88*, 042406.
- (17) McQuarrie, D. A. In *Statistical Mechanics*; Harper Collins Publishers: New York, 1976.
- (18) 二本柳聡史, *Molecular Science* **2013**, *7*, A0060.
- (19) Morita, A.; Hynes, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 673–685.
- (20) Badyai, Y. S.; Saboungi, M. L.; Price, D. L.; Shastri, S. D.; Haefner, D. R.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9206.
- (21) Böttcher, C. J. F. In *Theory of Electric Polarization*; Elsevier Scientific Publishing Company: New York, 1973.
- (22) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 721–737.
- (23) Mukamel, S. In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: Oxford, 1995.
- (24) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T. K.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875–16880.
- (25) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096102.
- (26) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16299–16302.
- (27) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714.
- (28) Ishiyama, T.; Takahashi, H.; Morita, A. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035408.
- (29) Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 338.
- (30) Chen, X.; Hua, W.; Huang, Z.; Allen, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11336–11342.
- (31) Hsieh, C. S.; Okuno, M.; Hunger, J.; Backus, E. H.; Nagata, Y.; Bonn, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8146–8149.
- (32) Hu, D.; Chou, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15114–15117.
- (33) Ishiyama, T.; Takahashi, H.; Morita, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3001–3006.
- (34) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 18C503.
- (35) Wei, X.; Miranda, P. B.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1554–1557.
- (36) Wei, X.; Miranda, P.; Zhang, C.; Shen, Y. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 85401.
- (37) Ishiyama, T.; Takahashi, H.; Morita, A. *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 124107.
- (38) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull.*

- Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 758–760.
- (39) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 094706.
- (40) Eftekhari-Bafrooei, A.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3756–3761.
- (41) Hsieh, C.-S.; Campen, R.; Vila Verde, A.; Bolhuis, P.; Nienhuys, H.-K.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 116102.
- (42) Zhang, Z.; Piatkowski, L.; Bakker, H. J.; Bonn, M. *Nature Chemistry* **2011**, 3, 888–893.
- (43) Hsieh, C. S.; Campen, R. K.; Okuno, M.; Backus, E. H.; Nagata, Y.; Bonn, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, 110, 18780–18785.
- (44) Fayer, M., In *Watching Ultrafast Molecular Motions with 2D IR Chemical Exchange Spectroscopy*; World Scientific Publishing: Singapore, 2011.
- (45) Fayer, M., Ed. In *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*; CRC Press: Boca Raton, 2013.
- (46) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 161101.
- (47) Ishiyama, T.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 212407.
- (48) Cercignani, C. In *Rarefied Gas Dynamics*; Cambridge University Press: New York, 2000.
- (49) Sone, Y. In *Molecular Gas Dynamics*; Birkhauser: Boston, 2007.
- (50) Ishiyama, T.; Yano, T.; Fujikawa, S. *Physics of Fluids* **2004**, 16, 2899.
- (51) Ishiyama, T.; Yano, T.; Fujikawa, S. *Physics of Fluids* **2004**, 16, 4713.
- (52) Ishiyama, T.; Yano, T.; Fujikawa, S. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 084504.

(受理日 2015年6月16日)

石山 達也 (いしやま たつや)

所属：富山大学理工学研究部

専門分野：界面分子科学，分子シミュレーション

連絡先：〒930-8555 富山市五福3190 富山大学大学院理工学研究部

電子メール：ishiyama@eng.u-toyama.ac.jp

URL：http://www3.u-toyama.ac.jp/comp/