

水表面における分子間配向相関の振動スペクトル応答

(東北大院・理) ○石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生(sum frequency generation, SFG)分光法は、現在、表面、界面構造をプローブする最も有力な実験法のひとつである。特に水や水溶液界面構造に関する研究の多くが、SFG 分光法を用いて水の OH 伸縮振動領域に対して行われてきた。水の SFG スペクトルには、高波数側(3700 cm^{-1})に Dangling OH 伸縮振動に起因する鋭いピークが、低波数側(3000–3600 cm^{-1})に Hydrogen bonding OH 伸縮振動に起因するブロードなピークが見られることはよく知られている。SFG スペクトルは2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値の2乗 $|\chi^{(2)}|^2$ に比例する。最近の実験では、 $|\chi^{(2)}|^2$ のみならず $\chi^{(2)}$ そのものを検出する方法が開発された[Phase-sensitive SFG 法[1], あるいは Heterodyne-detected VSFG(HD-VSFG)法[2]と呼ばれている]。 $\chi^{(2)}$ の虚部($\text{Im}[\chi^{(2)}]$)の符号は、分子の双極子モーメントの方向を反映するので、直接表面分子の配向構造と関係付けられる。近年報告された実験では、水表面での $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ に対して次の3つの成分が報告された[図 1(a)の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ (赤):(1) 3700 cm^{-1} における正のピーク(2) 3200–3600 cm^{-1} における負のピーク(3) 3000–3200 cm^{-1} における弱い正のピーク。(1)は Dangling OH を有する水分子の双極子モーメントが蒸気相側を向いていることに起因したピークであり、(2)は水素結合した水分子の双極子モーメントが凝縮相側を向いていることに起因したピークである。一方、(3)のピークに対する帰属はいくらか不可解である。なぜなら、これまで行われた分子動力学(MD)計算では(3)のピークは再現されないからである[3]。今回、我々はこの問題に対し、より信頼性の高いモデルを用いて MD 計算を行ったところ、(3)のピークを再現することに成功した。さらに(3)のピークは個々の分子の配向構造を反映した結果ではなく、水素結合を通して隣接水分子が作り出す異方的局所場が蒸気相側を向く遷移双極子を生成する結果であることを明らかにした。この効果は、局所場が周囲分子により作られるという意味で分子間相関効果のひとつであるといえる。

【シミュレーション方法と計算結果】

本 MD シミュレーションで用いた水モデルは、

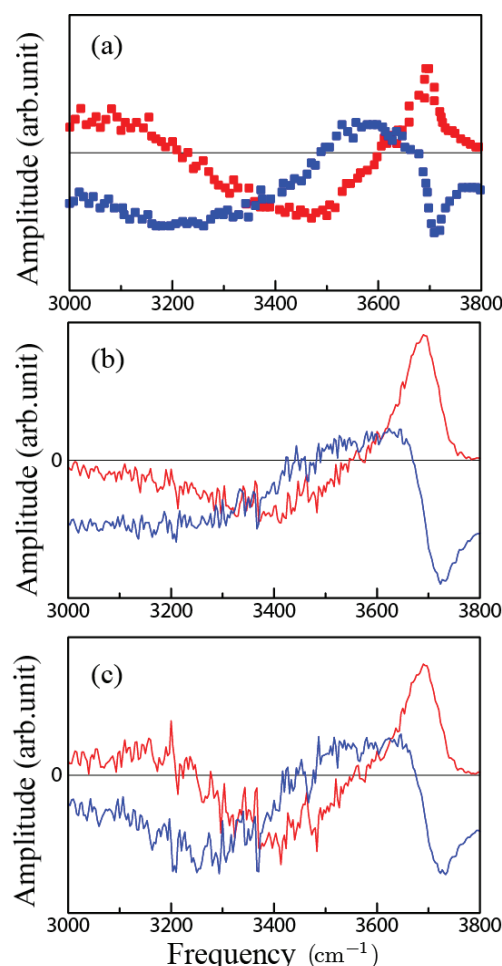


図 1 : 水の $\chi^{(2)}$ の実部(青)と虚部(赤)
(a)実験結果[1] (b)モデル補正前 (c)モデル補正後

我々が以前開発した水の振動かつ分極モデルとした[4]. 分極モデルによる MD 計算では、特に分子間距離が小さい時、しばしば Polarization catastrophe と呼ばれる数値的発散が生じることは良く知られている。これは、分子間距離が小さい領域における、モデル分子の点電荷、点双極子相互作用近似の悪化が原因であり、そのような領域でクーロン相互作用を補正する関数(例えば Thole 型関数[5]など)が用いられる。水 dimer の計算をモデル計算と *ab initio* 計算に対して行い比較したところ、Thole 型関数はモデル分子の Potential energy surface をかなり改善することを確認した。しかし一方で、系全体の双極子モーメントを計算する際には Thole 型関数を用いた結果は *ab initio* 計算からかなりずれ、むしろ Thole 型関数を用いない場合に *ab initio* 計算結果をよく再現することを明らかにした[7]. この点は過去の計算が見落としとしていた重要な点であり、過去の計算では隣接分子の双極子モーメントを過小評価していたことになる。以前のモデルを”モデル補正前”, 上記の点を改善したモデルを”モデル補正後”としたときの $\chi^{(2)}$ の計算結果を図 1(b), (c)に示す。実験結果[図 1 (a)]と比較すると、モデル補正後の結果[図 1 (c)]が明らかに低波数側の $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の正のピークを再現しており、実験結果とコンシステントであることがわかる。この結果もまた上記補正の妥当性を支持している。

最後に、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分が正に enhance するメカニズムを考察する。我々の計算によると、該当ピークは非等方局所場補正された双極子モーメントに由来することがわかっている[6]. この効果を図 2 に示す。水表面では、図 2 に示したような配向構造がよく見られることも MD シミュレーションにより明らかになっている。界面平行方向に向いた分子 i の双極子モーメント $\mu_{x,i}$ により界面平行方向に電場が生じ、それが隣接分子 j における非等分極率 $\alpha_{xz,j}$ により界面垂直方向に双極子モーメント M_z^{aniso} を誘起する。この蒸気相側に向いた双極子成分が、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分を正に enhance する。この効果は分子間相関効果のひとつであり、この場合は分子間の配向相関に起因する効果であるといえる[6].

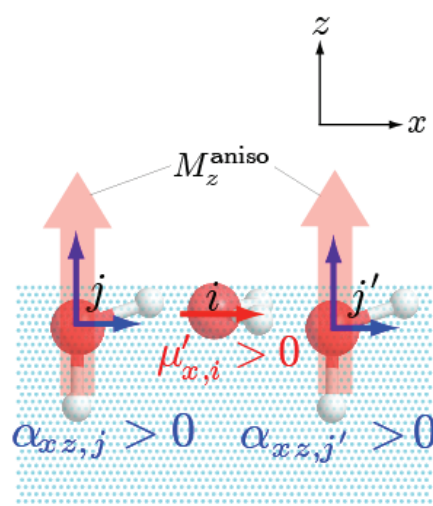


図 2: $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の低波数成分が正に enhance するメカニズム。図のような配向構造において、分子 i の双極子は隣接分子 j, j' の非等分極率によって蒸気相方向を向く双極子 M_z^{aniso} を作る。

【参考文献】

- [1] Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096102. Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Chem. Phys. Lett* **2009**, *470*, 1. Tian, C. S.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790.
- [2] Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- [3] A. Morita, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3158 (2006). Walker, D. S.; Hore, D. K.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20451. Auer, B. M.; Skinner, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4125.
- [4] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 721.
- [5] Thole, B. T. *Chem. Phys.* **1981**, *59*, 341.
- [6] Ishiyama, T.; Morita, A. submitted for publication.