

2D09 分子動力学と二次非線形分光を用いた空気/水界面における分子配向と溶媒和構造の研究

(理研田原分子分光¹, Jawaharlal Nehru Univ², 東北大院理³)

○渡邊 秀和¹, 山口 祥一¹, Sen Sobhan², 森田 明弘³, 田原 太平¹

【序】界面はバルクと異なる化学反応や物性を示し、分子論的にも多くの興味を持たれる。第2高調波発生(SHG)などの偶数次非線形分光は、そうした界面分子の挙動を調べる強力な手法である。中でもわれわれが開発したヘテロダイン検出電子和周波発生(HD-ESFG)は詳細なスペクトル情報を与える[1]。HD-ESFG 分光のような新しい実験手法と分子動力学(MD)や分子軌道法(MO)など理論的手法を組み合わせることで、界面分子の微視的挙動を正しく理解することができる。今回われわれは、最も基本的な色素分子であるクマリン分子の空気/水界面での挙動について、偏光 SHG、HD-ESFG、および MD、MO を総合的に用いて詳細に調べた。まず二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)と MD で理論的に算出し、偏光 SHG と HD-ESFG の実験結果と比較した。その結果、理論計算は実験結果をととてもよく再現し、MD 計算が十分に信頼できることがわかった。そこで MD の結果をもとに、界面でクマリンがどのように水和されているのか、特にクマリン分子平面内での水和構造を評価した。

【実験方法】クマリンは C110 分子 (構造は図 1 の上側) を用いた。分子内座標 z を遷移双極子モーメント μ の方向に取っている。HD-ESFG の測定では、二つのパルスを C110 溶液の空気/水界面に当てて和周波を作り出し、さらに GaAs 表面上で和周波光をもう一度発生させた。二つの和周波光の干渉縞を検出し、フーリエ変換して $\chi^{(2)}$ の複素スペクトルを得た。また、偏光 SHG の測定では、入射基本波の偏光方向を変えながら、C110 溶液の空気/水界面に照射して、SHG 信号を検出した。

【計算方法】 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分は、MD からわかる C110 分子の配向と TD-DFT 法で計算される超分極率 β_{ijk} を用いて算出した。配向角 θ, ψ の定義を、図 1 の下側に示す。MD は、32 Å立方のシミュレーション領域に水分子を約 1000 個、C110 を 1 分子置いて計算した。速度 Verlet 法を用い、ミクログカノニカルアンサンブルで温度が約 300 K になるよう調節した。界面の面内 2 方向に 2 次元の周期境界条件を置いた。ポテンシ

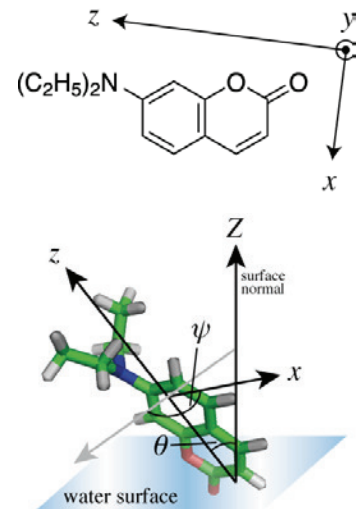


図 1.クマリン C110 の分子構造、および分子内座標と配向角の定義。

ヤルは主に CHARMM を用い[2]、部分電荷は Merz-Kollman-Singh(MKS)法による静電ポテンシャルを使った。MO は、B3LYP/6-31+G*レベルで、孤立分子の C110 を基底状態で最適化した構造で、TD-DFT を用いて励起状態を計算し、C110 の S_1 状態に共鳴する超分極率 β_{ijk} を算出した。

【結果】図2に界面の C110 の偏光 SHG データを示す。さらに図3は、MD から得られた配向角 θ , ψ の分布を示す。MO で求めた β_{ijk} と MD で決定した配向分布から算出した $\chi^{(2)}$ のテンソル成分から再現した曲線を図2に合わせて示した。算出にはパラメータとして界面の屈折率を水、水と空気の間[3]、空気としたときを示したが、水と等しいとした場合に計算は実験に最もよく一致した。また計算によって求めた $\chi^{(2)}$ の符号は HD-ESFG によって決定したものと一致した。これらのことは理論計算によって $\chi^{(2)}$ のテンソル成分の実験値を再現できることを意味している。講演では MD をもとにして評価した界面の C110 の水和構造を示し、界面特有の水和と溶媒和発色などについて議論する。

【引用文献】

- [1] S. Yamaguchi and T. Tahara, J. Chem. Phys, (2008), **129**, 101102
 [2] A. D. MacKerell, Jr., Wioriewicz-Kuczera, M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., (1995), **118**, 11946.
 [3] X. Zhuang, P. B. Miranda, D. Kim, Y. R. Shen,, Phys, Rev. B (1999), **59**, 12632

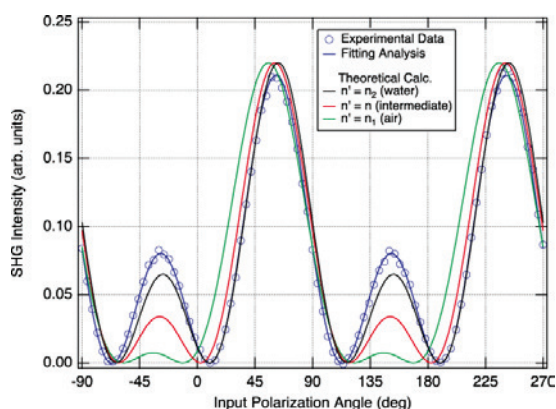


図2. 界面の C110 分子の偏光 SHG データ。青い丸は実験値で、青い線はそれをフィットした曲線。黒、赤、緑の線は MD と MO の結果を用いて界面の屈折率をそれぞれ、水、水と空気の間、空気にして算出。

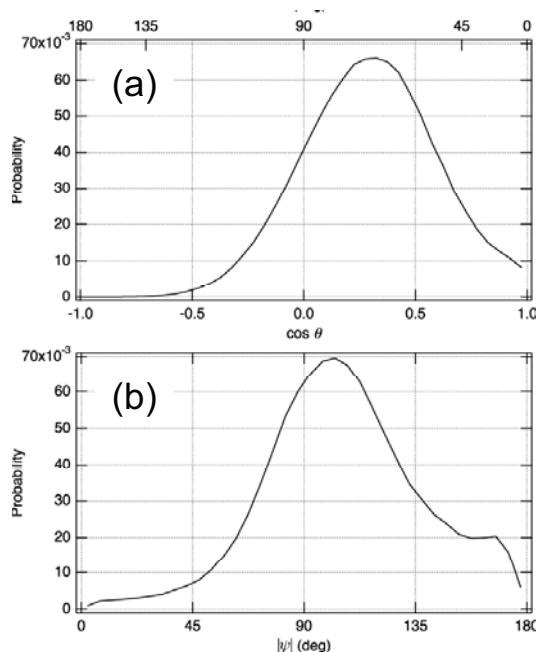


図3. C110 の配向角の分布。(a) $\cos\theta$ 。(b) $|\psi|$ 。