

# メチル基の分子モデリングの開発と振動分光の MD シミュレーション

(東北大院・理) ○石山達也, Vladimir V. Sokolov, 森田明弘

【序】Langmuir 膜などの有機薄膜や高分子表面等, アルキル鎖を有する表面構造の問題は, 古くから化学, 工学の分野で重要であり精力的に研究されてきた. 振動和周波発生(vibrational sum frequency generation, VSFG)分光法の応用としても, 界面アルキル鎖の C-H 伸縮振動の測定が広くなされている. その解析を目指して本研究ではメタノールを例にとって, メチル基の分子モデリングの開発を行った.

メタノール液体は, 古くから赤外吸収(IR)や Raman の振動スペクトルの測定がなされ, 振動ピークの帰属も行われてきた. 一方界面での SFG スペクトルの帰属は主に IR や Raman スペクトルの帰属を基に決められるが, その対応関係はしばしば明らかでない. メチル基の C-H 伸縮の振動数は変角振動の倍音と Fermi 共鳴を起こすため, スペクトルの帰属は複雑となる. 今回, 我々は分子動力学シミュレーションを用いて IR, Raman, SFG の振動スペクトルを Fermi 共鳴を含めて再現するとともに, これらの統一的解釈を与えることを試みる.

## 【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メタノールモデルは, Charge Response Kernel(CRK)理論に基づく振動かつ分極モデルとした[1]. このモデルでは, 分子内ポテンシャルは以下のように表される.

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i c_i S_i^2 + \sum_{i,j,k} \kappa_{ijk} S_i S_j S_k + \dots \quad (1)$$

ここで,  $S_i$  はメタノール分子の内部座標である. (1)式右辺第 1 項は, 内部座標に対する調和ポテンシャル部分, 第 2 項は非調和カップリング項であり, パラメータ  $c_i$  と  $\kappa_{ijk}$  は実験あるいは電子状態計算に基づいて決定される. Fermi 共鳴を起こすハミルトニアン非調和カップリング項は, 運動エネルギー由来の Kinetic カップリング項とポテンシャルエネルギー由来の Configuration カップリング項((1)式右辺第 2 項)から成る. 本研究では古典力学に基づく分子動力学計算の中で量子効果を取り込むため, 調和振動子近似の摂動論に基づき (1)式の  $\kappa_{ijk}$  の値をスケールした.

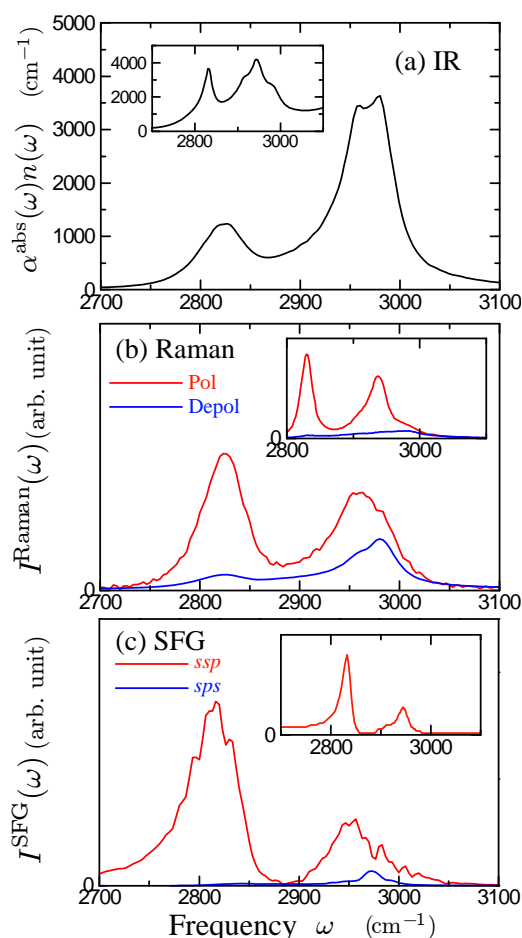


図 1 : CRK メタノールモデルの振動スペクトル. 挿入図は実験結果.

図 1 に CRK メタノールモデルの C-H 伸縮振動領域の IR, Raman, SFG スペクトルを示す。挿入図は実験結果[2-5]であり、モデルは実験を良く再現することがわかる。これらの振動スペクトルのピークの帰属に対しては、これまでの研究で解釈が異なっており、本研究では図 1 の振動スペクトルを統一的に扱って、そのピークの帰属を試みた。C-H 伸縮領域の Fermi 共鳴を解析する方法としては、(1) 式の  $\kappa_{ijk}$  は固定しておき、ある特定の振動モードに対する  $c_i$  のみをシフトさせてみることで、スペクトル形状が分離する様子を観察することができる。

一例として図 2 にポテンシャルパラメータシフト解析の結果を示す。(a) は asymmetric stretch (AS) のパラメータのみ高波数側にシフトさせた結果であり、オリジナルのスペクトル(黒線、図 1 と同じ)に対し、青→緑→赤線の順にパラメータ値を大きくしていった結果である。期待される通り、IR の stretching 領域では AS ピークが高波数側に移動していることが分かる。

次に(symmetric + asymmetric) bending モードを低波数側にシフトさせた結果 [図 2(b)] に注目する。ここで便宜上 AS モードは高波数側にシフトさせている。興味深いのは、AS モードを分離することにより  $2900\text{ cm}^{-1}$  あたりに新たなピークが形成されることである。このピークは SS モードによるものであり、実験で観測される  $2830\text{ cm}^{-1}$  と  $2945\text{ cm}^{-1}$  のピークが、もともと  $2900\text{ cm}^{-1}$  あたりに出現するはずの symmetric stretch モードのピークが Fermi 共鳴で分裂した結果であるということを本研究の結果は示している[6]。当日の発表では、Raman スペクトルと SFG スペクトルのピークの帰属についても統一的に議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714.
- [2] Bertie, J. E. ; Zhang, S. L. *J. Mol. Struct.* **1997**, *413*, 333.
- [3] Devendorf, G. S. ; Hu, M.-H. A.; Ben-Amotz, D. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10614., Arencibia, A. et al. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214502.
- [4] Ma, G. ; Allen, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6343.
- [5] Superfine, R.; Huang, J. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1066., Wang, H. et al. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *24*, 191.
- [6] Ishiyama, T.; Sokolov, V. V.; Morita, A. *to be submitted*.

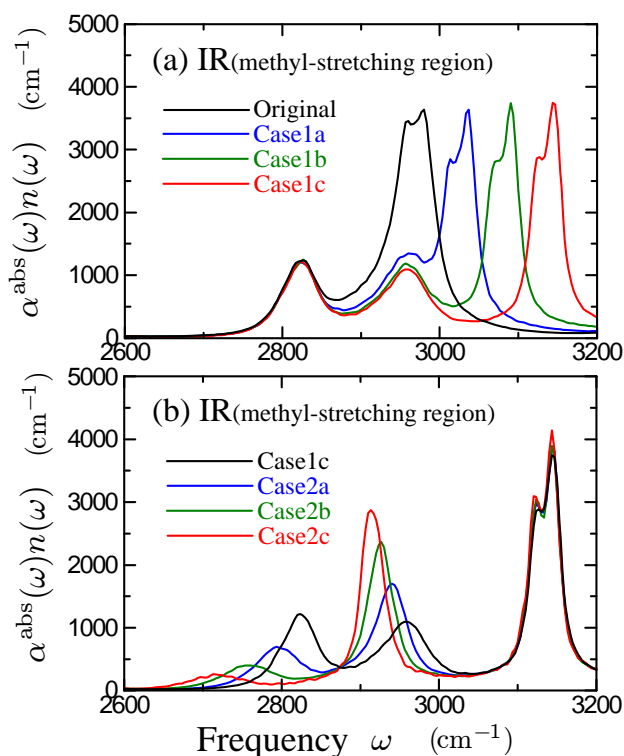


図 2:ポテンシャルパラメータシフト解析の結果。(a)では asymmetric stretching モードのパラメータのみを高波数側へシフトさせている。(b)では、bending モードのみを低波数側へシフトさせている。