

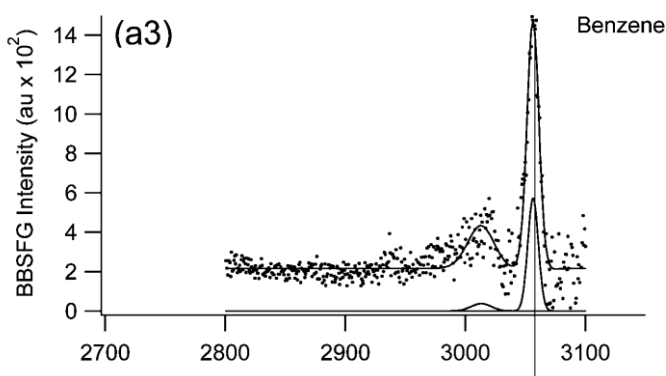
## 液体ベンゼンの界面における和周波発生機構の解明

(東北大院理) ○川口達也, 石山達也, 森田明弘

## 【序】

和周波発生(Sum Frequency Generation : SFG)とは周波数 $\omega_1$ ,  $\omega_2$ の光を系に照射したときにその和の周波数 $\Omega = \omega_1 + \omega_2$ の光が発生する現象である。SFGは反転対称性のない系でのみ生じるため、気液界面や液液界面などの構造を探る強力な手段となっている。

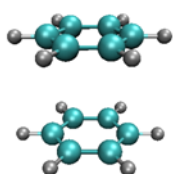
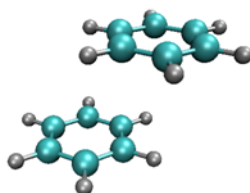
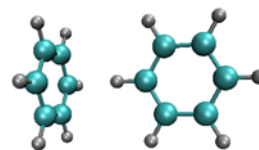
さて、液体ベンゼンの気液界面に対して上記の手段で実験が行われ、図1のように3000~3100  $\text{cm}^{-1}$ に強いシグナルが観測された<sup>1</sup>。ところで、ベンゼンのような反転中心をもつ分子からなる系に対して理論的にはSFGは発生しないと予想される。したがって、実験結果はこれを覆すものである。本研究では分子動力学シミュレーションによりベンゼンのSFGスペクトルの発生機構を解明する。

図1. ベンゼンの気液界面における SFG スペクトル<sup>1</sup>

## 【分子モデル】

SFGの計算には時々刻々変化する分子の双極子モーメントと分極率が必要になるため、使用する分子モデルは振動および分極を表せるものでなければならない。また、ベンゼンのSFGの発生機構には界面における分子の対称性からのずれが大きく関与していると考えられるため、計算に用いる分子モデルは厳密に $D_{6h}$ 対称性をもつことが望ましい。そこで本研究では群論に基づき振動および分極を表せるベンゼンの分子モデルを構築した。分極を表す手法としてはCharge Response Kernel : CRK<sup>2</sup>モデルを、また分散力や斥力を表す項としてLennard Jones<sup>3</sup>ポテンシャルを採用した。Lennard Jonesのパラメーターは密度、蒸発エンタルピーの実験値<sup>4,5</sup>を再現するように決定した。

モデルの妥当性評価の1つとして、ベンゼン2量体のbinding energyを計算した。ベンゼン2量体の代表的な構造はSandwich構造(図2)やParallel Displaced構造(図3)、T-shaped構造(図4)であり、それぞれのbinding energyの結果は高精度計算<sup>6,7</sup>の結果と半定量的に一致する。

図2. Sandwich  
1.878 kcal/mol図3. Parallel Displaced  
2.239 kcal/mol図4. T-shaped  
2.241 kcal/mol

### 【計算】

$33.56 \times 33.56 \times 167.78 \text{ \AA}^3$  のシミュレーションボックスを用い、分子数 256 で 3 次元周期境界条件のもと液体ベンゼンのスラブを形成し、 $z$  軸に垂直な気液界面を再現する。計算アルゴリズムは Velocity Verlet 法で、時間刻みは 0.544 fs である。

表 1 はこのシミュレーションから得られた蒸発エンタルピーであり、実験値<sup>4</sup>をよく再現している。

表 1. 蒸発エンタルピーの比較

	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kcal mol}^{-1}$
Exp <sup>4</sup>	8.148
Comp	8.291

図 5 は界面垂直方向に対する密度分布およびベンゼン分子の配向分布である。図 6 は配向分布の定義を表す。まず密度分布を見ると  $z = \pm 16.8 \text{ \AA}$  付近のスラブ両面において界面が形成されていることがわかる。次に配向分布を見るとスラブ内部のバルク領域では分子はランダムな配向をとり  $|\cos \theta| \approx 0.5$  であるが、界面付近でもその傾向が残っていることがわかる。

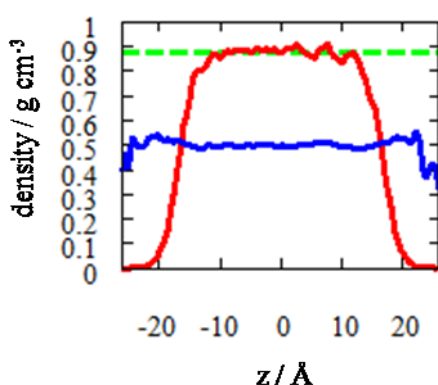


図 5. 密度および配向分布  
赤：密度分布 緑：密度の実験値<sup>5</sup>  
青：配向分布

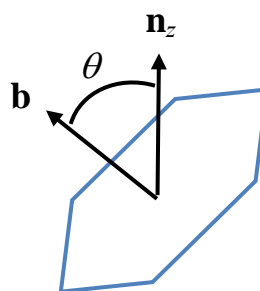


図 6. 配向分布の定義  
環に垂直な単位ベクトル  $\mathbf{b}$  と  $z$  方向の単位ベクトル  $\mathbf{n}_z$  のなす角を  $\theta$  としたときの  $|\cos \theta|$  の平均値

今後シミュレーションによって SFG スペクトルを再現し、その後、表面第一層において各分子の電荷分布、配向分布および基準振動解析を通して界面構造を解析し和周波発生機構を議論する。詳細は当日発表する。

### 【参考文献】

- <sup>1</sup>E. L. Hommel and H. C. Allen, *Analyst*, **128**, 750-755, (2003).
- <sup>2</sup>A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4021-4032, (1997).
- <sup>3</sup>W. L. Jorgensen and D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4768-4774, (1990).
- <sup>4</sup>NIST Standard Reference Database 69: *NIST Chemistry WebBook*.
- <sup>5</sup>*Kagaku Binran*, 4th ed., edited by the Chemical Society of Japan (Maruzen, Tokyo, 1993).
- <sup>6</sup>J. G. Hill, J. A. Platts and H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4072-4078, (2006).
- <sup>7</sup>T. Janowski, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 27-32(2007).