

水表面での分子内・分子間振動カップリングの SFG スペクトルへの影響

(東北大院・理¹, 理研田原分子分光²) ○李 徳冠¹, 石山 達也¹, 二本柳 聡²,
山口 祥一², 田原 太平², 森田 明弘¹

【序】SFG (和周波発生)とは、異なる2種類の光を照射したときにそれぞれの和となる振動数をもつ光が発生する現象であり、2次の非線形光学過程の一つである。反転対称性が破れている系で発生することから、界面の構造解析の手法としてSFG分光法が用いられている。可視光-赤外光の組み合わせのSFG分光法は多くの界面に適用されており、水表面もまたその一つである。従来のSFG分光法では2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の絶対値2乗に比例した強度のスペクトルを得ていたが、近年、phase-sensitive SFGという新たな手法によって $\chi^{(2)}$ の位相の情報が直接得られるようになった。 $\chi^{(2)}$ の位相、特に imaginary part($\text{Im}[\chi^{(2)}]$)の符号は分子の双極子モーメントの方向を反映するとされている。

水表面において phase-sensitive SFG による測定が行われており、図1がOHの伸縮振動の領域における $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の結果である^[1]。図から、 $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ には三つの部分が見て取れる。第一に3000–3200 cm^{-1} に見られる正の部分、第二に3200–3600 cm^{-1} に広がる負の部分、第三に3700 cm^{-1} に見られる正のピークである。この内、第二の部分は界面の下で水素結合をしたOHによるもの、第三のピークはdangling OH(free OH)と呼ばれる、気相側へ飛び出したOHによるものだということが分かっている。第一の正の部分は界面近くで水素結合を形成しながら双極子モーメントを気相側へ向けるOHがあることを示している。今までの理論計算からはこのことを説明できる分子配向は明らかにできなかったが、我々は問題の部分を水素結合した水分子間で起こる異方性の分極相互作用によるものと解明し、MD(分子動力学)シミュレーションによる実験の再現にも成功した^{[2],[3]}。

実験では重水素置換された水表面での測定が行われており、同様に低波数側に正の部分が表れている^[4]。純水の系では水分子による分子内・分子間の振動カップリングがスペクトルに影響を及ぼしている可能性も考えられるが、重水素置換を行った系であれば振動カップリングの影響を消せると考えられる。対して、我々が唱える異方性の分極相互作用の機構は分子間の配向による相互作用であるため、重水素置換された系であっても問題なく働くはずである。この研究では重水素置換された水表面の系でのMDシミュレーションを行い、振動カップリングのSFGスペクトルへの影響の有無の検証を行った。

【MDシミュレーション】SFGスペクトルの計算には双極子モーメントや分極率の変化を表

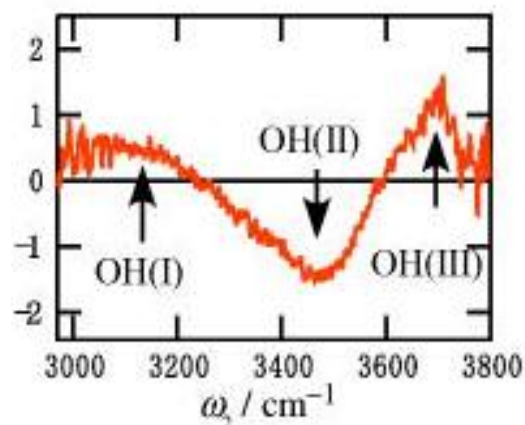


図1.水表面における $\text{Im}[\chi_{\text{ssp}}^{(2)}]$ の測定結果^[1]

すことが必要となる。そのため、水分子のモデルには flexible かつ polarizable な性質をもつ Point Dipole モデルを使用した^[5]。重水素置換については、(1)D₂O 分子 500 個、HDO 分子 50 個を混合した系でシミュレーションを行った。また、比較として(2)H₂O 分子 500 個、HDO 分子 50 個の純水に近い系のシミュレーションも行った。

【結果】

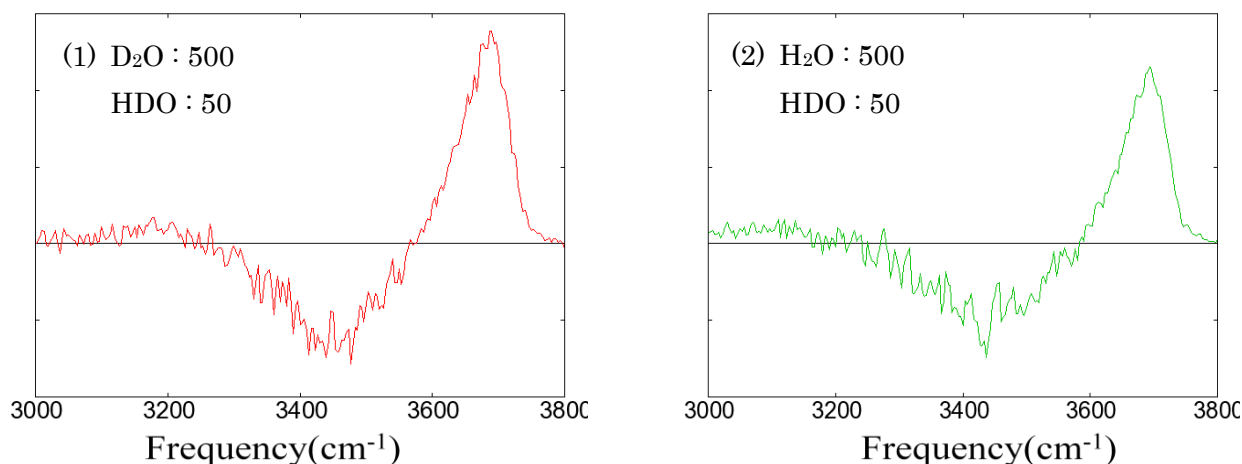


図 2. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の計算結果(OH 振動領域)

図 2 は上記の二つの条件で行ったシミュレーションによる、OH 伸縮振動領域での $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ の計算結果である。強度は H の存在比でスケールし直してある。比較してみると、二つのスペクトルの大まかな特徴が一致していることが見て取れる。特に $3000-3200\text{cm}^{-1}$ の部分は両者共に正の値が表れている。今、二つのスペクトルの違いは振動カップリングの影響の有無と考えているため、どちらにも表れた $3000-3200\text{cm}^{-1}$ の正の部分は振動カップリングではなく異方性の分極相互作用が支配的に影響を及ぼしているとみなせる。

異方性の分極相互作用の機構の詳細については当日発表する。

【謝辞】 本研究の数値計算は次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援の下で、筑波大 T2K 計算機で行われた。

参考文献

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 130, 204704(2009)
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Phys. Chem. C* 113, 16299 (2009)
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* 131, 244714 (2009).
- [4] C. S. Tian and Y. R. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 2790 (2009)
- [5] T. Ishiyama and A. Motrita, *J. Phys. Chem. C* 111, 721(2007)