

# アセトニトリル水溶液の和周波発生分光法による 配向解析手法の理論

(東北大院理) ○武井祐介, 石山達也, 森田明弘

【序】和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) とは 2 つの振動数  $\omega_1, \omega_2$  をもつ光を物質に照射したとき, 和周波の振動数  $\Omega = \omega_1 + \omega_2$  の光が発生する現象で, 2 次の非線形光学過程の一つである. 光の偏光面の違いを利用して界面分子の配向解析を行う手法が近年広く実用化されている.

D. Zhang *et al.* [1] によれば上記の手法をもちいてアセトニトリル水溶液界面における分子配向を解析すると, アセトニトリルのモル分率が 0.07 の点において界面のアセトニトリル分子の配向が劇的に変化していると報告された. しかしその数年後, J. Kim *et al.* [2] によって配向は濃度増加に伴って徐々に変化すると報告され, さらに 2010 年には, M. J. Shultz *et al.* [3] によって配向は濃度によって変化しないと報告された. このように実験的に界面分子の配向を解析する手法は未だ確立されておらず, 多くの仮定に基づいて議論されているためそれぞれ異なった結論を導いてしまうことになる.

本研究ではアセトニトリルを具体例として, 分子動力学シミュレーションによってアセトニトリル水溶液界面の分子配向と SFG スペクトルを計算し, 両者の関係を直接検討する. それによって実験的に導きだされる配向とは何かを明らかにする.

【手法】SFG スペクトルを再現するためには時々刻々と変化する電子分極を適切に表現できるモデルを採用しなければならない. そこで分極モデルとしては森田ら [4] によって開発された Charge Response Kernel (CRK) モデルを用いた. CRK は  $K_{ab} = (\partial Q_a / \partial V_b)_{N_e}$  によって与えられる. これは分子内の電子数  $N_e$  が一定のもとで任意のサイト  $b$  にかかる電位  $V_b$  が変化したとき, 任意のサイト  $a$  上での部分電荷  $Q_a$  の変化を示している. これによって電子分極は,

$$Q_a = Q_a^{\text{eq}} + \sum_i^{\text{mode}} \left( \frac{\partial Q_a}{\partial S_i} \right)_{\text{eq}} S_i + \sum_b^{\text{site}} K_{ab} V_b \quad (1)$$

$$K_{ab} = K_{ab}^{\text{eq}} + \sum_i^{\text{mode}} \left( \frac{\partial K_{ab}}{\partial S_i} \right)_{\text{eq}} S_i \quad (2)$$

と表される. 振動モデルについては調和振動子近似とし, 分子内振動を Natural Internal Coordinate  $S_i$  を用いて表現した. 本モデルでは電荷および CRK が分子構造に応じて変化する. また, 分子内カップリングも考慮に入れ, 力の定数は Hessian,

$$H_{pq}^{\text{eq}} = \sum_{i,j} k_{ij} \left( \frac{\partial S_i}{\partial x_p} \right)_{\text{eq}} \left( \frac{\partial S_j}{\partial x_q} \right)_{\text{eq}} \quad (3)$$

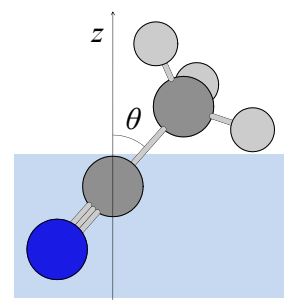


Fig. 1 配向角  $\theta$  の定義

が量子化学計算 (B3LYP/cc-pVTZ) によって求めたものと一致するように決定した。

【結果】現在、このモデルをもとに分子動力学シミュレーションを実行中である。Fig. 2 は深さ方向に対するアセトニトリル分子の配向分布を表している。このように、界面付近において  $\cos\theta$  の平均値は 0 よりやや大きく、気相側に  $\text{CH}_3$  基を突き出す傾向がある。

SFG スペクトルの強度は 2 次の非線形感受率  $\chi^{(2)}$  の二乗に比例する。また、 $\chi^{(2)}$  は赤外光と共鳴する振動共鳴項  $\chi^{(2),\text{res}}$  と振動非共鳴項  $\chi^{(2),\text{nonres}}$  にわけられ、

$$\chi^{(2)} = \chi^{(2),\text{res}} + \chi^{(2),\text{nonres}} \quad (4)$$

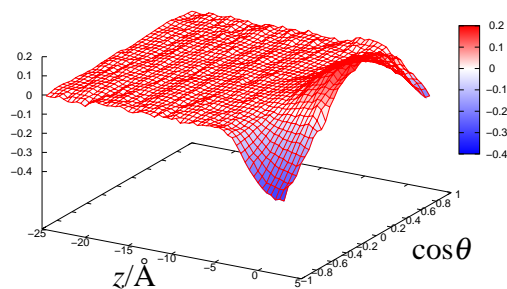


Fig. 2 深さ方向の  $\cos\theta$  の配向分布

と表される。時間依存表示の共鳴項は分子動力学シミュレーションにおいて、

$$\chi_{pqr}^{(2),\text{res}} = \frac{i\omega_{\text{IR}}}{k_{\text{B}}T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{\text{IR}}t) \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle \quad (5)$$

として求めることができる [4]。ここで  $A$  および  $M$  はそれぞれ系の分極率および双極子モーメントである。非共鳴項については実験のスペクトルを再現するように決定する。このようにして計算した  $\chi^{(2),\text{res}}$  の虚部の符号は量子化学計算からえられたエネルギー表示の  $\chi^{(2),\text{res}}$  の符号と定性的に一致した。スペクトルの詳細と配向解析については当日発表する。

## References

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow and K. B. Eisenthal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 539 (1996)
- [2] J. Kim, K. C. Chou and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1592 (2003)
- [3] M. J. Shultz, P. Bisson, H. Groenzin and I. Li, *J. Chem. Phys.* **133**, 054702 (2010)
- [4] A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801 (2008)

## Acknowledgements

本研究は文部科学省次世代スーパーコンピュータプロジェクトの支援を受けて行われた。