

3P056

表面分光による配向解析とは何か？
～分子シミュレーションによる検討～
(東北大学) 武井祐介, 石山達也, 森田明弘

What information can be extracted from orientation analysis of interfacial spectroscopy?
(Tohoku Univ.) Yusuke Takei, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【序】 和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) とは 2 つの振動数 ω_1, ω_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。本研究ではアセトニトリル水溶液を例として、分子動力学 (MD) シミュレーションによってアセトニトリルの分子配向と SFG スペクトルを直接計算し、それに基づいて実験的に導きだされる配向解析とは何かを明らかにする。

アセトニトリルは円筒形の分子で、分子配向を定義することが容易である。またこれまでに SFG による配向測定がいくつかのグループで報告されている。D. Zhang et al. [1]らは、アセトニトリルのモル分率が 0.07 のとき、界面のアセトニトリル分子の配向が劇的に変化すると報じた。しかしその数年後 J. Kim et al. [2]は、配向は濃度増加に伴って徐々に変化すると報告し、さらに 2010 年には、M. J. Shultz et al. [3]によって配向は濃度に依存しないと報告された。これらの不一致は、従来の実験的な配向測定の問題点を示す例といえ、理論計算による検討の必要性を示している。

【手法】 SFG スペクトルの計算には電子分極と分子振動を適切に表現できるモデルが必要である。そこで分極モデルとして森田ら[4]によって開発された Charge Response Kernel (CRK) モデルを用いた。振動モデルについては非調和性を取り入れたモデルを作成した。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ことができる。

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 $\chi^{(2),R}$ と振動非共鳴項 $\chi^{(2),NR}$ に分けられ、共鳴項 $\chi^{(2),R}$ は分子動力学シミュレーションから、

$$\chi_{pqr}^{(2),R} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR} t) \langle A_{pq}(t) M_r(0) \rangle$$

として求められる。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 $\chi^{(2),NR}$ は実験のスペクトルを再現するように決定した。

一方、従来の配向解析では、分子配向に分布がないと仮定すると界面垂直方向と分子の対称軸 C_3 のなす角 θ は、既約表現が全対称に属するモードの $\chi_{xxz}^{(2),R}$ と $\chi_{xzx}^{(2),R}$ の比、および偏光解消度 ρ から、

$$\theta = \operatorname{arccot} \left[\left(\frac{\chi_{xxz}^{(2)}}{\chi_{xzx}^{(2)}} - \frac{1+R}{1-R} \right) \frac{1-R}{2R} \right]^{1/2} \quad R = \frac{Q-1}{Q+2} \quad Q = \left[\frac{3}{5} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{4}{3} \right) \right]^{1/2}$$

として求められる。今回、MD シミュレーションによって分子配向および $\chi_{xxz}^{(2)}$ と $\chi_{xzx}^{(2)}$ を計算し、上の配向解析の妥当性を検討した。

(2 枚目に続く)

【結果】 MD シミュレーションで求めた $\chi^{(2)}$ テンソル成分の比から、従来の配向解析手法にしたがって配向角 θ を決定したところ、ほとんど濃度に依存せず、M. J. Shultz et al. [3] の主張と定性的に一致した。しかし得られた配向角は、MD シミュレーションで測定された分子配向の平均値とは大きく異なり、MD の配向分布は強度比から求められる配向角よりも、アセトニトリル分子が界面に対して平行に近づく傾向にあった。また、MD の配向分布では、アセトニトリルの濃度減少に伴って、気相側に CH_3 基を突き出していく傾向がみられた。

本研究では、 $\chi^{(2)}$ のテンソル成分比から求められる分子配向は、実際に観測される分子配向とは必ずしも一致しないことが明らかとなった。界面のアセトニトリル分子の配向分布は非常にブロードである。実際のスペクトルとして観測されるのはあらゆる配向をもつ分子によって平均されたシグナルの集積であって、単純な配向分布モデルで扱うことは妥当ではない。詳細は当日発表する予定である。

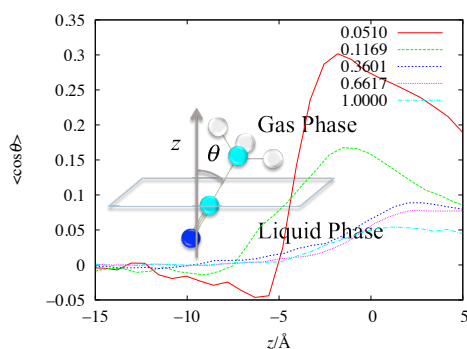


Fig. 1 アセトニトリル水溶液中のアセトニトリル分子配向 $\cos\theta$ の深さ方向依存性。 $z=0$ を水の Gibbs 面とする。それぞれの線は異なるアセトニトリルのモル分率を示す。

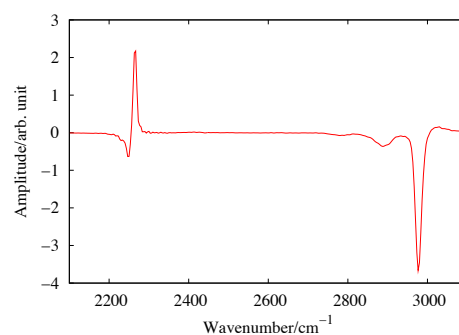


Fig. 2 アセトニトリル液体表面の非線形感受率の虚部 $\chi_{xxz}^{(2)}$

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)