

## 2P078

和周波分光解析プログラム Calnos を用いた水/メタノール混合溶液の界面解析  
(東北大院・理<sup>1</sup>, 京都大・ESICB<sup>2</sup>, 富山大院・理工<sup>3</sup>)

○石原 崇志<sup>1</sup>, 石山 達也<sup>3</sup>, 森田 明弘<sup>1,2</sup>

### Surface analysis of methanol/water mixture using computer program “CALNOS” for analyzing SFG

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>2</sup>  
Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama<sup>3</sup>)

○Takashi Ishihara<sup>1</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>3</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

#### 【序】

和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法は、界面選択的な振動分光として広く利用されるが、実験での SFG スペクトルの帰属・解釈は、しばしば困難を伴い、理論計算によるサポートが求められている。

そこで我々は、SFG スペクトルの帰属やその解釈を非経験的に行う目的である汎用プログラムコード Calnos (Calculation of Nonlinear Optical Spectrum) を開発してきた。

Calnos は *ab initio* 計算に基づいて作成された振動かつ分極モデルによる分子動力学 (MD) 計算と、Morita-Hynes による時間相関関数[1]に基づく SFG 計算を同時に行うことができる。

今回、我々は Calnos の大規模並列計算機への最適化・高速化を進めていくとともに、それを水/メタノール混合溶液表面に適用し、その表面構造と SFG スペクトルとの関係を明らかにする研究を行った。実験においては図 1 にあるように、低濃度領域ではメタノールの濃度増加と共にメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードの SFG スペクトルが増加するが、高濃度領域では逆に減少することが報告された[2]。実験での偏光測定からは、濃度の増加と共にスペクトル比に違いが観測されず[2]、配向が乱れることを示唆する証拠はない。よって我々は Calnos を用いて実際に SFG スペクトルを MD 計算によって解析を行い、この問題に取り組んだ。

#### 【計算方法】

MD シミュレーションでは、水・メタノールのモデルに我々の研究室で開発した CRK (Charge Response Kernel) モデル[3, 4]を用いた。図 2

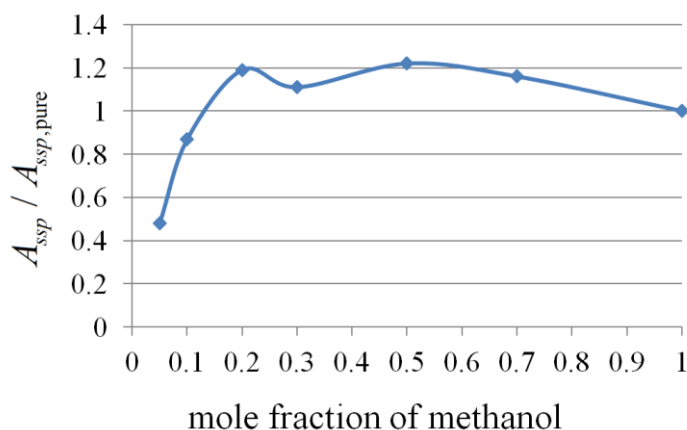


図 1: 水/メタノール溶液に対する ssp 分極の SFG 測定におけるメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードのスペクトル変化 [2]

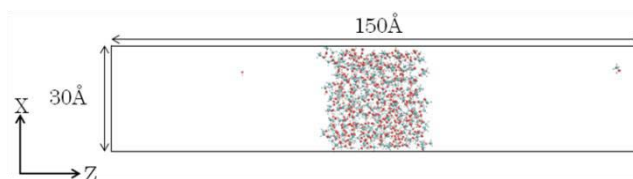


図 2: メタノールのモル分率 0.4 のスナップショット

のような $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ のシミュレーションセルを準備して3次元周期境界条件を与え、水およびメタノール分子を合計 500 個または 1,000 個入れてスラブを形成させた。温度は 298.15K に設定し、メタノールのモル分率が 0.1 から 1.0 まで 0.1 刻みの濃度で計算を行った。初期値の異なる配置から並列計算でサンプリングを実行し、各濃度において合計 46.85ns のサンプルを採って、気液界面の構造と SFG スペクトルを計算した。図 2 はモル分率が 0.4 の時のスナップショットであり、 $z$  軸に垂直な 2 つのスラブ面上で気液界面の構造とスペクトルが求められる。

## 【結果】

実際に計算された SFG スペクトル強度は図 3 のとおりである。2830 $\text{cm}^{-1}$  付近に見られるメチル基の CH 対称伸縮振動モードについて、そのピークのスペクトル変化を図 4 に示している。計算されたスペクトルは、(1) 低濃度側で増加関数、(2) 高濃度側で減少関数であるという点で、実験で報告された振る舞いを良く再現した。

同時に表面付近での数密度や CH 対称伸縮振動の配向を MD で計算した結果、(1)の振る舞いはメタノールの表面数密度の増加による寄与が大きい事、(2)の振る舞いは表面付近でのメタノールの CH 対称伸縮振動の向きがランダム方向に向くことによって説明されることが本研究より明らかとなった。

また、SSP 分極と PPP 分極の強度の比についての解析は現在進行中であり、詳細は当日に発表する予定である。

## 【謝辞】

本研究の計算は、物性研と分子研のスーパーコンピュータセンターを利用して行われた。

## 【参考文献】

- [1] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 673.
- [2] J. Sung, K. Park, and D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18507.
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 244714.
- [4] T. Ishiyama, V. V. Sokolov, and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024509.

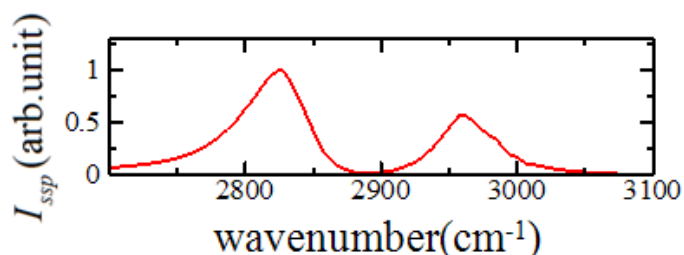


図 3 : MD で計算されたメタノールのモル分率が 0.67 における SSP 分極の SFG スペクトルの強度

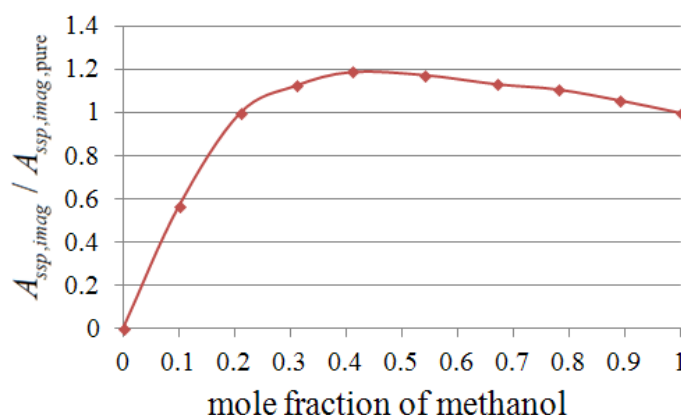


図 4 : MD で計算されたメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードの ssp 分極の SFG スペクトル