

2P057

## 水/アセトニトリル溶液の界面配向構造と非線形分極の理論研究

(東北大院・理<sup>1</sup>,京大 ESICB<sup>2</sup>)

○齋藤 健吾<sup>1</sup>、森田 明弘<sup>1,2</sup>

### A theoretical study on the orientational structure and nonlinear polarization at gas-liquid interface of acetonitrile /water solution

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan.

Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan.<sup>2</sup>)

○Kengo Saito<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

#### 【序】

SFG 分光法は 2 次の非線形光学過程を利用した界面選択的な振動分光法の一つである。SFG 分光法により界面の非線形分極を測定し、界面分子のミクロな配向構造を議論することができる。しかし実験的に SFG スペクトルを測定して界面情報を得ることができても、スペクトルの解析手法については未だ科学的なコンセンサスが得られていない側面が残っている。

この例として水/アセトニトリル溶液の気液界面における SFG 分光実験に着目した。アセトニトリルは直線状分子であることから分子の配向が明確に定義でき、CN 伸縮振動と CH<sub>3</sub> 対称伸縮振動の複数の振動から整合性を確認できるなど、SFG スペクトルと配向の関係を議論するための好例といえる。本系におけるアセトニトリルの配向構造とその濃度依存性について 3 グループから先行実験が報告されており、各々が異なる見解を示している<sup>[1],[2],[3]</sup>。本研究は MD シミュレーションによって本系のアセトニトリル分子配向を直接計算し、結果を先行実験と比較することで、SFG 分光法と分子配向の整合性の議論や配向解析の改善を図ることを目的とする。

#### 【方法】

アセトニトリルのモル分率が 5 – 100 mol% の系をシミュレーションした。アセトニトリルのモデルとして IR, Raman スペクトルを再現するように開発したモデルを用いた。

界面の深さ方向に分解能をもつ配向分布をシミュレーションから直接計算し、各深さにおける数密度との積をとったものを積算することで界面アセトニトリルの配向分布を定義した。

$$\langle \cos \theta \rangle = \sum_i^{\text{interface}} \rho(z_i) \cdot \cos \theta(z_i) \quad (1)$$

SFG スペクトル計算において非線形感受率の計算は森田らが定式化した時間表示の相関関数<sup>[4],[5]</sup>をフーリエ変換することで計算した。

$$\chi_{ijk}^{(2),res}(\omega_{IR}) = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle_{cl} \quad (2)$$

スペクトルをもとに従来の配向解析で用いられている phenomenological model<sup>[6]</sup>から解析される配向と直接計算された配向を比較し、SFG スペクトルと配向の関係性を議論する。phenomenological model は(3)式で表される配向解析のモデルである。

$$\frac{\chi_{xxz}^{(2)}}{\chi_{zzx}^{(2)}} = \frac{\langle \cos\theta \rangle (1+R) - \langle \cos^3\theta \rangle (1-R)}{[\langle \cos\theta \rangle - \langle \cos^3\theta \rangle] (1-R)} \quad (3)$$

### 【結果と考察】

各濃度におけるアセトニトリルの配向分布を計算した。この配向分布をもとに求められた平均配向は表 1 のようになり、これはアセトニトリルが界面に対して水平に配向していることを意味する。

SFG スペクトルは CN 伸縮振動の fermi 共鳴の形を再現するためにパラメータを修正する必要があるが、現段階で得られた非線形感受率において議論を行っている。

先行実験が矛盾している原因について界面の化学環境が変化したときの、分子の超分極率の変化に注目した。RDF から溶液中のアセトニトリル-アセトニトリルクラスターとアセトニトリル-水クラスターの構造を求め、量子化学計算から遷移双極子と遷移分極率の変化を導くと、CH<sub>3</sub> 対称伸縮振動の遷移双極子が大きく変化することがわかった。先行実験が遷移双極子の変化を無視しているために結果が矛盾した可能性に言及している。

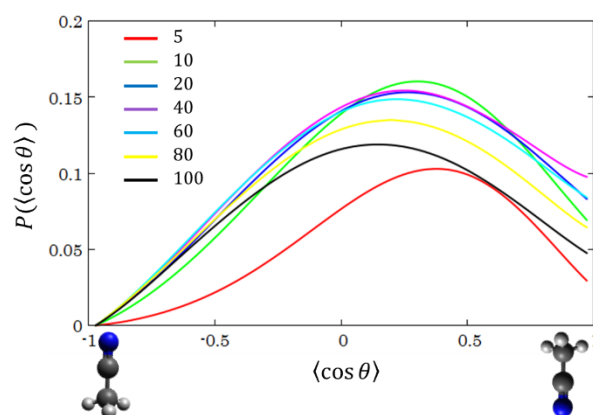


図 1. 各濃度のアセトニトリルの配向分布

$x_{ACN}$ [mol%]	$\langle \theta \rangle$ [degree]
5	74.2
10	77.6
20	79.0
40	79.1
60	79.9
80	81.2
100	82.6

表 1. 各濃度の平均配向

### 【参考文献】

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5099
- [2] Joonyeong Kim, Keng C. Chou and Gabor A. Somorjai *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1592
- [3] M. J. Shultz, Patrick Bisson, Henning Groenzin and Irene Li *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 054702
- [4] Akihiro Morita and James T. Hynes *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 673
- [5] Akihiro Morita and Tatsuya Ishiyama *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 5801
- [6] R. Superfine, J. Y. Huang and Y. R. Shen *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1066