

3P070

水/アセトニトリル溶液の界面配向構造解析に関する理論的および実験的研究

(東北大院理¹, 京大 ESICB², 富山大院理工³, 北大触媒研⁴)

○齋藤 健吾¹, 王 琳^{1,2}, 城塚 達也¹, 石山 達也³, 彭 奇齡⁴, 叶 深^{2,4}, 森田 明弘^{1,2}

Theoretical and Experimental Examination on SFG Orientational Analysis Method at Acetonitrile-Water Solution Surfaces

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University¹, Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University², Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama³, Catalysis Research Center, Hokkaido University⁴)

○Kengo Saito¹, Lin Wang^{1,2}, Tatsuya Joutsuka¹, Tatsuya Ishiyama³, Qiling Peng⁴, Shen Ye⁴, and Akihiro Morita^{1,2}

【序】

SFG(和周波発生)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り、界面分子のミクロな配向構造を議論することができる。しかし実験的に測定されたSFGスペクトルから正確な界面構造を同定するには理論の解析が有効であると考えられる。

本研究ではSFG分光法の解析手法における課題を明らかにすることを目的として、水/アセトニトリル溶液の気液界面におけるSFGに着目した。直線状分子のアセトニトリルは分子としての配向が明確に定義でき、またC-N伸縮振動とC-H対称伸縮振動の2つの振動から整合性を確認できる。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、それぞれが異なる見解を示している^{[1],[2],[3]}。

本研究では実験と理論の両面からこの問題の解決を目指した。

【方法】

アセトニトリルのモル分率が5~100mol%の系について実験によるIR, Raman, SFGスペクトルの測定とMDシミュレーションを行った。シミュレーションにおけるアセトニトリル分子モデルはCharge Response Kernel(CRK)理論に基づいてスペクトルや熱力学量を再現するようにモデリングを行った。

森田らが定式化した時間表示の相関関数^{[4],[5]}を計算し、これをフーリエ変換することで2次の非線形感受率が得られ、したがってSFGスペクトルが求まる。

$$\chi_{ijk}^{(2),\text{res}}(\omega_{IR}) = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle_{cl} \quad (1)$$

SFGスペクトルの解析は以下の2種類の比を用いて行った。

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

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

またMDシミュレーションにおいてはトラジェクトリから界面構造が得られるので、SFG分光法の解析結果との比較を行うことができる。

式(2), (3)において非線形感受率の比は自己相関項と相互相関項の寄与に分離できる。

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{self}}^{(2)} + \chi_{\text{cross}}^{(2)} \quad (4)$$

分子の配向と現象論的に厳密に対応しているのは自己相関項としての非線形感受率である。

また $\langle \cos^3 \theta \rangle$ の実験的な扱いでは次のような傾き角の分布を無視する仮定がされる。

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \langle \cos \theta \rangle^3 = \cos^3 \Theta \quad (5)$$

MD シミュレーションによりトラジェクトリから傾き角の分布が求めることで式(5)の仮定を用いない正確な解析を行った。

また Raman の偏光解消度のパラメータ R を量子力学計算(B3LYP/aug-cc-pVTZ)から求めて、パラメータ R による解析線の評価を行った。

【結果と考察】

各濃度におけるアセトニトリルの傾き角を MD のトラジェクトリから計算した結果、全濃度にわたって傾き角は $73^\circ \sim 84^\circ$ となり、傾き角に濃度依存性はほぼみられなかった。図 1 は実験と計算の C-N 伸縮振動領域の SFG スペクトルで、虚部スペクトルで見られる Fermi 共鳴で現れた 2290cm^{-1} 付近のピークが強度スペクトルでは 2250cm^{-1} 付近のピークと比較して非常に小さくなり単一のピークのようにになっている様子がわかった。

C-N 伸縮振動と C-H 対称伸縮振動において、自己相関項のスペクトルのピーク面積から式(5)の仮定を用いずに解析された傾き角はトラジェクトリから得られた傾き角と非常に良い一致を示すことが確認された。この解析結果に対して式(4)の相互相関項の影響と式(5)の仮定を適用した解析との比較を行い、(i)相互相関項、(ii)傾き角の分布の扱いによる解析誤差を評価した。

また C-H 対称伸縮振動の解析評価からは(iii)パラメータ R による解析線の比較を行い、アセトニトリルの C-H 対称伸縮振動において $R < 1$ であることが示された。

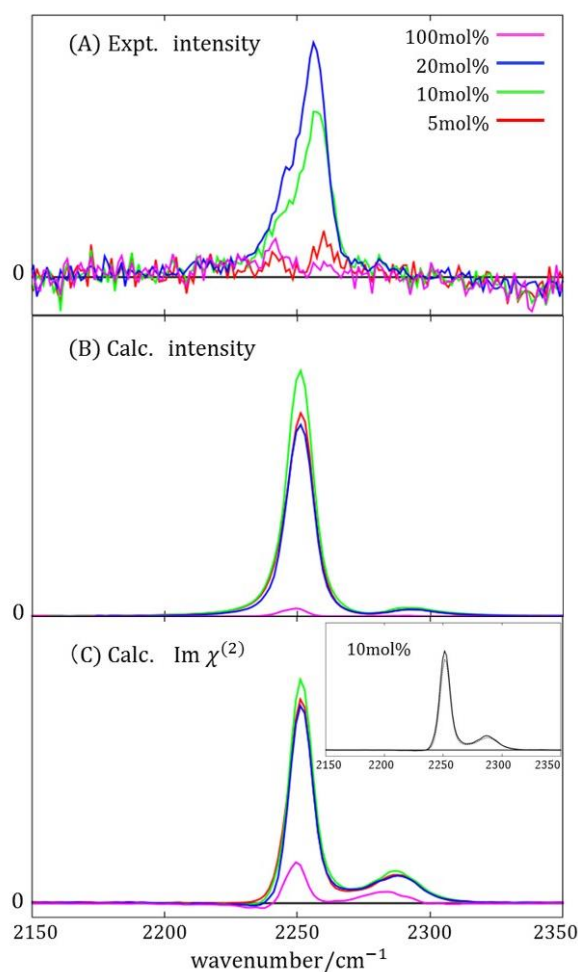


図 1. (A) 実験の SFG 強度スペクトル (B) 計算の SFG 強度スペクトル (C) 計算の $\text{Im}\chi^{(2)}$ (パネル内の図は自己相関項と全相関項の比較)

【参考文献】

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz *J. Chem. Phys.* **98**, 5099, (1993)
- [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 J. T. Hynes *J. Phys. Chem. B* **106**, 673, (2002)
- [5] A. Morita and T. Ishiyama *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801, (2008)