

フラーレン基板にソフトランディングした銀ナノクラスターによる 2光子励起光電子のプラズモニック増強効果

¹慶大KiPAS, ²慶大理工

○渋谷昌弘¹, 山元一生², 太田努², 中嶋敦^{1,2}

Plasmonic Enhancement of Two-Photon Photoemission by Ag Nanoclusters Soft-Landed on Fullerenes

○Masahiro Shibuta¹, Kazuo Yamamoto², Tsutomu Ohta², Atsushi Nakajima^{1,2}

¹ Keio Institute of Pure and Applied Sciences, Keio University, Japan

² Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 The electronic field enhancement with a localized surface plasmon resonance (LSPR) at silver nanoclusters (Ag_n NCs) has been probed by two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy, which sensitively observes an effective electron excitation with an irradiated pump photon. To evaluate the LSPR property of Ag_n NCs for the deposited phase, we have soft-landed Ag_n NCs size-selectively on a functional organic substrate composed of C_{60} fullerene. The total 2PPE intensity derived from the photoexcited electron is enhanced by a factor of ~ 10 , when a small amount (0.2 monolayer equivalent) of Ag_{21} NCs are deposited on the topmost of the C_{60} substrate. From the light polarization and photon energy dependence of 2PPE measurements, it is revealed that the 2PPE intensity enhancement is reflected with LSPR property on the Ag_{21} NCs. The size effect of LSPR properties will also be discussed.

【序】 金属ナノクラスター(NC)と光との相互作用により生じる局在表面プラズモン共鳴(LSPR)は、光電変換やセンシングデバイスにおける効率や感度の向上に不可欠な要素である。特に、有機薄膜デバイスに LSPR の効果を付加することで、軽量性や柔軟性を損なうことなく光機能を飛躍的に高めることができると期待され、近年盛んに研究が行われている。LSPR 特性は、金属の種類に加えて NC のサイズ、形状、担持状態などに極めて敏感であることが知られているものの、これまで原子レベルでサイズを制御した NC を有機薄膜基板上に精密蒸着し、LSPR の効果を調べた例は殆ど無い。2光子光電子分光(2PPE)は、1つ目の光で励起した電子をもう1つの光により光電子として検出することで、機能電子の分光計測が可能であるとともに、LSPR による光励起効率の変化を直接的に検出することができる[1]。また、プラズモン特性を有する銀(Ag_n)の NC を代表的な有機機能薄膜であるフラーレン(C_{60})上にソフトランディング蒸着すると、基板上での NC の崩壊や凝集が無いことを走査型トンネル顕微鏡によって既に明らかにしている[2]。そこで、本研究では可視-紫外領域におけるサイズ選別した Ag_n NC による LSPR の効果を 2PPE を用いて調べた。

【実験】 2PPE は、光源に Ti : Sa レーザーの第3高調波(光子エネルギー: $h\nu = 4.04\text{--}4.77$ eV, 150 fs)を用い、試料表面に集光した。放出された光電子は半球形電子エネルギー分析器(R3000: VG SCIENTA)を用いて検出した。 C_{60} 基板は、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に超高真空中で加熱セルを用いて3分子層(monolayer; ML)を蒸着して作製した。 Ag_n NC はマグネトロンスパッタナノクラスター合成装置(Nanojima®-NAP01: アヤボ社)により気相合成し、四重極質量選別フィルターを通じて特定原子数の NC 正イオン(Ag_n^+)のみを C_{60} 基板にソフトランディング蒸着した。

【結果・考察】 Fig. 1(a)はC₆₀基板にAg₂₁ NCを0.2 ML相当蒸着した試料の2PPE ($h\nu=4.23$ eV, *p*-偏光)スペクトルである。蒸着前(紫)ではC₆₀の最低非占有軌道(LUMO: L0)とLUMO+1(L1)に光励起された電子に由来するピークが観測される[3]。Ag₂₁ NCの蒸着後(赤)においては、その蒸着量が0.2 MLと僅かであるにもかかわらず全体の光電子強度が10倍程度まで増強した。特にフェルミ準位(E_F)近傍の高エネルギー側(Fig. 1(a)挿入図)、と低エネルギー側のカットオフ近傍で光電子の増強度が著しい。紫外光電子分光(UPS)では、Ag₂₁の蒸着後においてもC₆₀由来の占有準位(HOMO-*n*)が主に観測されるのみで、該当する始状態が見られなかった。このことから、2PPEにおいては、Ag₂₁ NCの蒸着によって光励起効率が飛躍的に向上することがわかった。

Ag₂₁ NCの蒸着により観測された2PPEの光電子増強は入射光の偏光に強く依存することがわかった。Fig. 1(b)に、入射光を*p*-偏光から*s*-偏光に切り替えた際の2PPEの強度比($I_{p/s}$)を示した。低速電子領域(<6 eV)で $I_{p/s} = 10\sim 20$ 程度、高エネルギー領域(E_F 近傍)では $I_{p/s} \sim 50$ にも達した。この強い偏光選択制は、表面平行方向の電場ベクトル成分のみをもつ*s*-偏光では、蒸着したAg₂₁ NCで誘起される双極子が鏡像効果によって相殺されるからであると考えられる。

また、2PPE強度が低エネルギー側に向かって指数関数的に増加すること(Fig. 1(a))と、 $I_{p/s}$ が E_F 近傍で最も高い値(Fig. 1(b))となったことから、LSPRによる電場増強効果により生成したエネルギーの高い励起電子が、減衰過程においてhot electronを効率的に生成していると考えられる。

さらに、用いたレーザーの第3高調波の可変範囲で、フェルミ準位付近の2PPE強度変化を観測すると、光のエネルギーを4.77 eVから4.04 eVへと低下させると2PPE強度の増強がより顕著になった。Ag₂₁ NCをジェリウム球として考えた際のLSPRのエネルギーは3.3 eVに極大をもつと考えられる[4]。したがって、高い増強度が得られた光のエネルギー領域($h\nu \sim 4$ eV)は、LSPRの裾に相当していると考えられ、4.77 eVから4.04 eVへとLSPRの極大に向かうために、2PPE強度が増強したと説明できる。

これらの結果から、Ag₂₁ NCの蒸着による光電子の増強はLSPRの効果によるものであると結論した。講演ではNCのサイズ依存性について併せて議論する。

【参考文献】

- [1] T. Nakamura, N. Hirata, Y. Sekino, S. Nagaoka, A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16270 (2010).
- [2] M. Nakaya, T. Iwasa, H. Tsunoyama, T. Eguchi, A. Nakajima, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1202 (2014).
- [3] M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, A. Nakajima, *Sci. Rep.* **6**, 35853 (2016).
- [4] T. Okamoto, K. Kajikawa “Plasmonics – Fundamentals and Applications” (Kodansha) [in Japanese] (2010).

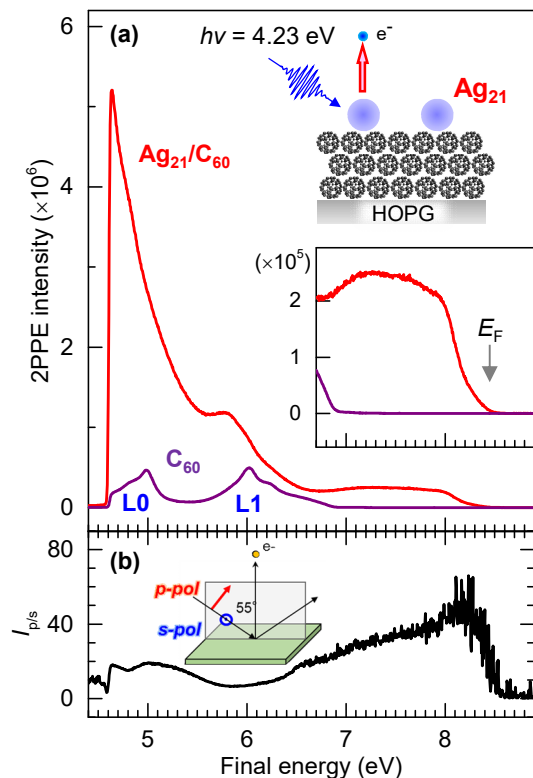


Fig. 1. (a) 2PPE spectra for C₆₀ (3 ML) film on HOPG before (purple) and after (red) deposition of Ag₂₁ (0.2 ML). (b) Intensity ratio of 2PPE with *p*- and *s*-polarizations for the Ag₂₁/C₆₀.

銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による逆光電子分光の信号増強

¹千葉大院融合, ²千葉大院工, ³分子キラリティー研究センター
薄井亮太¹, ○吉田弘幸^{2,3}

Enhancement of signal intensity for inverse photoelectron spectroscopy by surface plasmon resonance of Ag nanoparticle

Ryota Usui¹, ○Hiroyuki Yoshida^{2,3}

¹ Graduate School of Science and Engineering, Chiba University, Japan

² Graduate School of Engineering, Chiba University, Japan

³ Molecular Chirality Research Center, Chiba University, Japan

【Abstract】

Unoccupied states of semiconductors are relevant to the electron conduction. The most direct and thorough information about the unoccupied states can be obtained by inverse photoelectron spectroscopy (IPES), which can be regarded as the time-inversion process of photoelectron spectroscopy (PES). However, the cross section of the IPES process is 5 orders of magnitude smaller than that of PES, which impedes the wide use of IPES. In this study, we employ the surface plasmon resonance (SPR) of metal nanoparticle to enhance the signal intensity of IPES. This was, however, impossible because the photon energy involved in conventional IPES exceeds 9 eV and is much higher than the SPR energy of existing materials. In 2012, we developed low-energy IPES (LEIPS), in which the photon energy is less than 5 eV, which can be matched with the SPR energy. We demonstrate as much as 5-fold enhancement of the LEIPS signal from an organic semiconductor by SPR of Ag nanoparticles.

【序】 半導体の空準位のエネルギーや状態密度は、電子伝導や化学反応性などに関わる重要な情報である。逆光電子分光法(IPES)は、この空準位を調べる最も有力な実験手法である[1]。IPES では、エネルギーのそろった電子を試料表面に照射し、電子が空準位に緩和する際の発光を分析することで空準位の情報を得る。しばしば光電子分光法 (PES) の逆過程とみなされる。しかし、IPES 信号強度が非常に低く、IPES 過程の断面積が PES の 10^{-5} しかないため[2]、IPES は十分に活用されていない。

そこで、我々は表面プラズモン共鳴(SPR)による信号増強に注目した。すでに、ラ

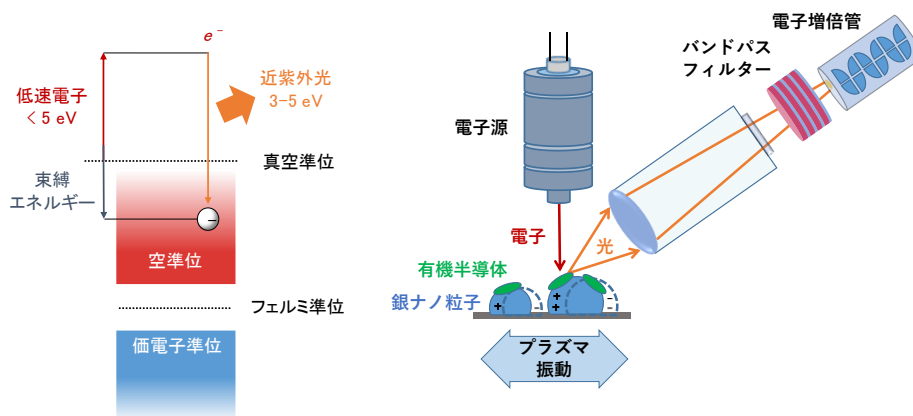


Fig. 1. Principle and experimental setup of low-energy inverse photoelectron spectroscopy (LEIPS).

マン分光や蛍光分光、光電子分光などの信号強度増強が報告されているが、これまで IPES の信号の増強には適用されていない。これは、従来の IPES では 130 nm 付近の真空紫外光を検出するため、SPR 波長と一致させられないためである。我々が開発した低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)[3]では、波長が 250 nm~500 nm の近紫外光を検出するため(図 1)、SPR と波長を一致させられる。本研究では、銀ナノ粒子の SPR を用いて、基本的な有機半導体である銅フタロシアニン(CuPc)薄膜からの LEIPS 信号の増強を試みた。

【実験】 銀ナノ粒子は、ITO 基板に真空蒸着法で作製した。平均膜厚を 30、50 nm と変化させることで平均粒径を 100~200 nm に変えた(これらの試料を Ag30、Ag50 と呼ぶ)。銀ナノ粒子の形状、粒形は原子間力顕微鏡(AFM)により観測した。その後、この銀ナノ粒子上に銅フタロシアニン(CuPc)を真空蒸着した。これらの試料を 260 nm ~434 nm の範囲で波長を変えて LEIPS 測定した。また、同じ試料について分光光度計により SPR による消光スペクトルから SPR 波長を評価した。標準試料には、Ag ナノ粒子のない ITO 基板上に製膜した CuPc を用いた。

【結果・考察】 図 2a, b に CuPc の LEIPS スペクトルを示す。260 nm で測定した LEIPS スペクトルでは、各試料の信号強度に違いが見られなかった。これに対し、検出波長 434 nm では CuPc / Ag 30、CuPc / Ag50 では標準試料(reference) と比べて、それぞれ 3、5 倍の信号増強が確認された。

そこで、LEIPS 信号強度の波長依存性を詳細に調べたところ、Ag ナノ粒子により両試料ともに 434 nm で信号強度が最も大きくなった(図 2d)。消光スペクトルは、Ag30 で 477 nm、Ag 50 では 522 nm と(図 2c)、LEIPS 信号強度の波長依存とよく一致している。このことから、CuPc の LEIPS 信号増強は、SPR によって生じたと考えられる。

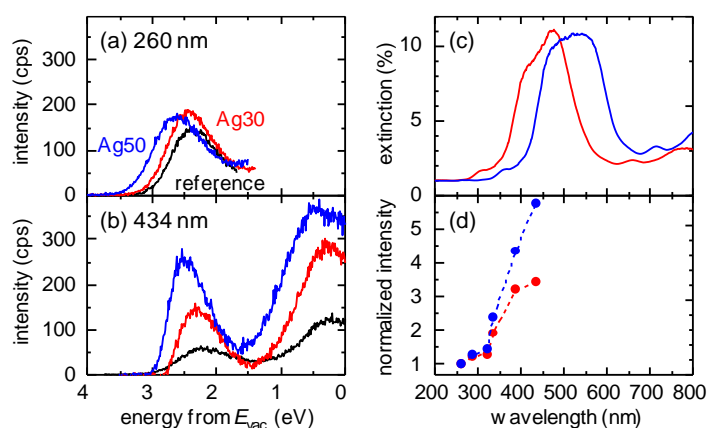


Fig. 2. LEIPS spectra of 20-nm-thick CuPc on Ag nanoparticles measured at the detection wavelengths of (a) 260 nm and (b) 434 nm. Comparison of (c) extinction spectra of 40-nm-thick CuPc on Ag30 (red) and Ag50 (blue) and (d) wavelength-dependence of LEIPS intensity of 20-nm-thick CuPc on Ag30 (red) and Ag50 (blue).

【参考文献】

- [1] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications" Springer, 2003.
- [2] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1356 (1980).
- [3] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).

有機超薄膜の非占有準位・分光イメージングとナノスケール構造観察

阪大院理 山田剛司

Unoccupied states measurements, spatial mapping,
and nanoscale structures of organic ultrathin films

○Takashi Yamada

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 We summarize recent progress in experimental approaches to the investigation of the unoccupied electronic structures of organic ultrathin films, based on a combination of spectroscopic and microscopic techniques. On the occupied valence bands of the films, it has been extensively studied for a variety of organic molecules. However, systematic investigations of unoccupied electronic states still have been challenging. In this context, we have clarified the correlation between geometric and electronic structure using a combination of two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy and scanning tunneling microscopy (STM). These findings, with a spectroscopic and microscopic understanding at the level of molecule, will provide fundamental insights into desirable electronic properties at organic/substrate interfaces.

【序】 分子/基板界面は分子由来の各種相互作用や、分子基板間相互作用が協奏する場となり、気相・液相・固相（結晶）とまったく異なった構造や電子状態を持つ。特に単分子層程度の膜厚を持つ超薄膜の表面電子状態は、分子集合体の構造・配向と密接な関係があり、両者を切り離して議論することができない。このため、分子が作る超構造を規定したうえで両者の相関を議論することが重要となる。また、分子由来の相互作用の大きさは 100 meV 以下程度と小さいため、これを識別できるエネルギー分解能が要求される。本研究は非占有準位計測を前面に出しているが、紫外光電子分光 (Fig.1(左)) による占有準位の系統的な研究[1]と比較して得られている知見が少ないという現状がある。

上述の背景を踏まえ、2光子光電子(2PPE)分光法と走査トンネル顕微鏡法(STM)・同局所分光法を併用し、有機分子薄膜の超構造と非占有電子状態の相関を分子レベルで理解することを目指してきた。2PPEは光源にフェムト秒・チタンサファイヤレーザーの高調波を用いる光電子分光法であり、2段階励起過程によって非占有準位を経由した放出光電子を計測できる(Fig.1右)。STMでは構造観察を行うと同時に表面上の任意の点における局所分光を行い、ナノスケールにおいて非占有電子状態マッピングを行った。以下では最近の研究成果の概要を示す。

【芳香族炭化水素超薄膜における構造と電子状態との相関の解明[2]

ナフタレン超薄膜に関し、構造と電子状態の比較を試みた(Fig. 2)。2PPEでは最低非占有準位(LUMO)や、非占有の表面準位である鏡像準位(IPS)が構造に依存して変化する様子を捉えた。

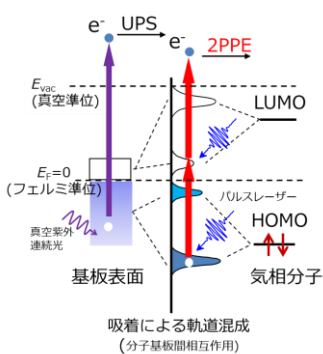


Fig.1. Schematic illustration of UPS (left) and 2PPE (right).

HOMO/LUMO については大きなエネルギー不安定化が観測されており、分子配向の変化(基板に寝た配向→立った配向)に由来する。加えて、STM による局所分光により、単一分子レベルで電子状態を計測した。金属・半導体表面において、従来から多用されていた STM 分光法(電流(I)-電圧(V)測定)で分子薄膜の電子状態を計測すると、弱い相互作用によって吸着・凝集した分子集合体が破壊されてしまい、測定できないという問題もあった。本研究では、有機超薄膜の計測に適した手法(距離(z)-電圧(V)分光)を展開し、マクロスケールにおける電子分光である 2PPE との比較を可能とした。両者の結果は整合しており、単分子レベルで非占有電子状態を評価することができることがわかった。

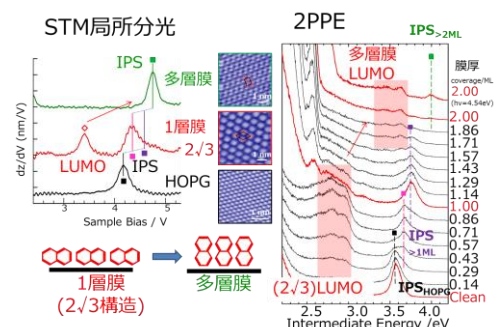


Fig.2 STM local spectroscopy (left) and 2PPE (right) for naphthalene/graphite [2]

【ルブレン薄膜における非局在化した非占有準位の分光イメージング[3]】

典型的な有機半導体であるルブレンの超薄膜の 2PPE では、分子由来の HOMO 準位と非占有準位(Ln)間の共鳴励起が著しく増強される(Fig. 3, [4])。共鳴励起に関与する非占有準位(Ln)は、空間的に広がった、節の少ないリュードベリ様分子軌道[5]に分類され、非占有・表面鏡像準位(IPS)との相互作用によって 2PPE 強度が増強されることがわかった。Ln 準位の微視的描像を得るために、STM で構造を規定したルブレン薄膜(Fig. 4(a))の 1・2 層膜上の各領域に対し、局所分光を行った(Fig. 4(b))。観測された各ピークにおける電子状態の空間的広がりを議論するため、(c)(d)においては、特定のエネルギーにおける局所分光の強度を膜上でマッピングした。Fig. 4(c)(+ 3.1 V で取得)は、分子が存在する位置でその強度が大きくなり、対応する非占有準位が分子直上に局在していることを示す。一方、Fig. 4(d)の Ln 準位で取得したマッピング像は、分子の像コントラストが極端に弱い。これは Ln 準位における電子状態が表面全体に非局在化した傾向をとらえた結果であり、空間的に広がった分子軌道の描像を分子レベルでとらえた例である。同様の傾向は、2次元自由電子的にふるまう IPS 準位におけるマッピング像でも見られている[3]。

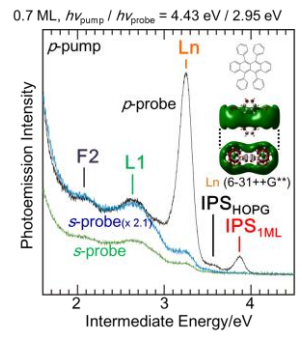


Fig.3 Polarization dependent 2PPE for rubrene on graphite [4].

分子軌道の局在・非局在性は有機薄膜中の電荷輸送に直接関わる要素でもある。STM 局所分光と 2PPE を併用することにより、非占有準位の微視的描像をナノスケールで捉えることが可能であることが示された。一連の非占有準位計測・局所分光イメージングを通し、分子/基板界面における、非占有電子状態の描像を単一分子レベルで評価することができる段階に到達できたと考えている。

【参考文献】

[1]山根宏之 分子科学会誌 Molecular Science 9, A0078 (2015).
 [2] T. Yamada, et al., J. Phys. Chem. C 118, 1035 (2014).
 [3] T. Yamada, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 17415 (2018).
 [4] T. Ueba, et al., J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).
 [5] E. Bohl, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 24090 (2017).

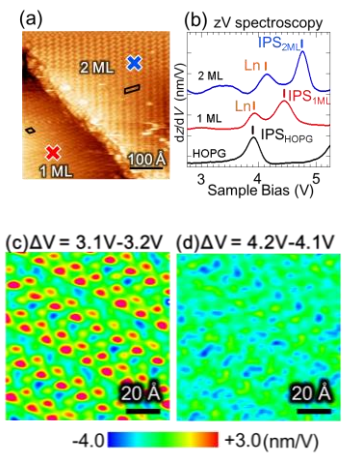


Fig.4. (a) STM image of rubrene. (b) dz/dV spectra for 1/2ML. dz/dV map at (c) EF+3.1eV and Ln level. [3]

発泡飲料の表面と泡の安定性に関する研究

¹産総研, ²キリン株式会社
○宮前孝行¹, 加藤治人², 加藤優²

Relationship between beer surface structure and foam stability

○Takayuki Miyamae¹, Haruhito Kato², Masaru Kato²

¹ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

² Kirin Co. Ltd., Japan

【Abstract】 An aspect of beer quality generally considered to be of major importance is the presence of a stable and attractive head of foam. It was believed that the formation and stability of foam was related with the hydrophobic proteins and hop derivative isohumulones. In this study, we report the structure of beer surfaces and their relationship with the stability of the beer foam using sum-frequency generation spectroscopy.

【序】 ビールは人類が発明した最も古いアルコール飲料であり、その起源は紀元前4千年紀のメソポタミア文明にまで遡る[1]。ビールの風味は加えられるホップによるものが大きい。現代のビールにとってホップは欠くことのできない重要な原料である。ホップはビールに独特の風味と雑菌抑制効果をもたらすことが知られているが[2]、一方でホップはビールの外観、品質を判断する上で重要な要素である『泡』の形成にも大きく関与している。特に泡の持続性である『泡持ち』に関してはビールに含まれるタンパクやホップ由来のイソフムロン(Fig. 1)を代表とするイソ- α -酸、ポリフェノールなどが寄与していることが考えられるが、ビールの表面に着目してその表面の分子挙動と泡の形成に関する研究はこれまで例がない。本研究では、界面選択的な分光法である和周波分光を用い、ビール表面の分子挙動、特にホップ由来の分子種(Fig. 1)に注目して、その表面配向挙動と、さらにビールの泡持ちとの関連についての研究を行ったので報告する。

【実験】 SFGの測定では測定中の液体表面の振動を抑制するために試料ステージとして水冷式のペルチェステージを用い、試料温度を3–4℃に保った状態で測定を行った。ビール表面のSFGスペクトルの比較検討のため、5%エタノール水溶液、ホップエキス希釈水溶液、ビー

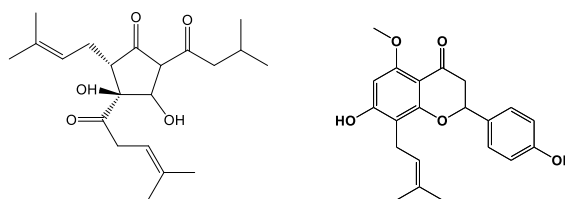


Figure 1. Chemical structures of *trans*-isohumulone and isoxanthumole

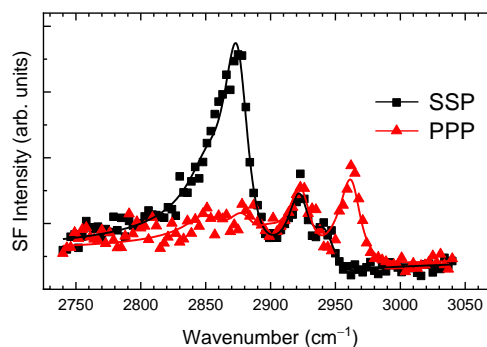


Figure 2. SSP and PPP SFG spectra of beer surface.

ルから抽出した 6 kDa 以上のタンパク分画成分の水溶液を用意し、それぞれビールと同濃度条件になるように調整したものをを用いた。

【結果・考察】 Fig. 2 に試料温度 3 °C でのビール表面の SFG スペクトルを示す。CH 伸縮領域では SSP(和周波 S 偏光、可視 S 偏光、赤外 P 偏光)組み合わせで、2850、2875、2926、2940 cm^{-1} 、 PPP 偏光で 2965 cm^{-1} にピークが観測され、メチルもしくはメチレンを有する分子種が表面に存在していることがわかる。またタンパク由来と考えられる 1680 cm^{-1} のピークも確認できた。

ビール表面に現れてくる分子種の同定のために、ビールに含まれる代表的な化合物群の水溶液表面の SFG スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig.3 にはイソフムロンの pH4.0 水溶液表面、イソキサントフモールエタノール水溶液、5%エタノール水溶液、ビールから抽出した 6kDa 以上のタンパク成分の水溶液表面の SFG スペクトルをそれぞれ示してある。エタノール水溶液およびタンパクの水溶液では、 CH_2 由来(2850 cm^{-1})、 CH_3 由来(2875, 2940, 2965 cm^{-1})のピークが見られる。一方でホップ抽出液に含まれるイソフムロン水溶液、およびホップ由来のぼりふえのりである、イソキサントフモールエタノール水溶液では、これらのピークだけでなく 2926 cm^{-1} にピークが現れているのが確認できる。この 2926 cm^{-1} のピークは Fig. 1 のビール表面でもはっきりと確認できる。このことはビール表面にはホップ由来のイソ- α -酸やポリフェノールが存在していることが強く示唆される。

次に、ホップがビールの泡の安定性に関与しているかどうかを検証するために、ホップ添加量の異なるビール表面の SFG 測定を行った。Fig. 4 に示すように、ホップを添加していないビールでは 2926 cm^{-1} のピークはほとんど観測されず、添加量 2 倍では強く観測されることから、このピークがホップに由来する分子種のものであることが改めて確認できる。一方ホップ添加量の増加に応じてビールの泡の持続時間は伸びる傾向を示しており、表面のホップの存在がビールの泡の安定性に何らかに関与していることが強く示唆される。当日はタンパクのアミド由来のピーク挙動の解析結果と合わせ、ビール表面の本質に迫る。

【参考文献】

- [1] H. M. Eßlinger, L. Narziß, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009.
- [2] C. A. Blanco, et al., *Trends in Food Sci. Technol.* **2006**, 17, 373.; R. Stevens, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 19.; C. W. Bamforth, *J. Inst. Brew.* **1985**, 91, 370.

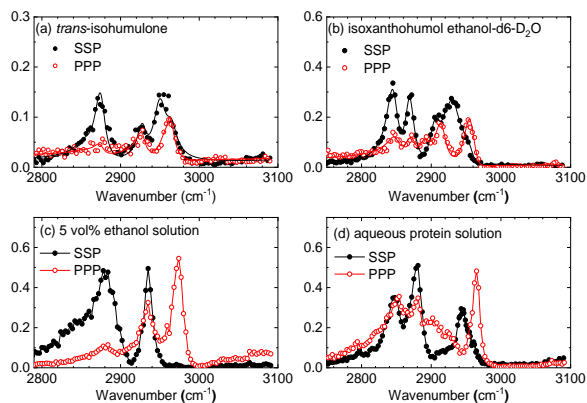


Figure 3. SFG spectra of: (a) isomerized hop extracts diluted with pH 4.0 phthalic acid buffer solution, (b) isoxanthohumol ethanol-d6-D2O solution, (c) 5 vol.% ethanol-water solution, (d) aqueous solution of a protein fraction of 6 kDa or more.

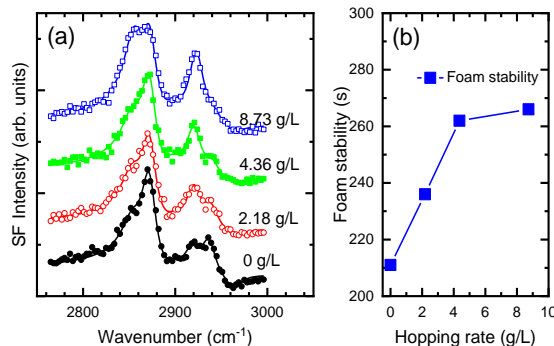


Figure 4. (a) SSP-polarized SFG spectra of the beer surfaces with different hopping rates in the CH stretch region. (b) Relationship between the stability of the beer foam and the hopping rate.

水分子が配向した界面の SFG スペクトルにおける $\chi^{(3)}$ の寄与

埼玉大院理工

○山口祥一, 野嶋優妃

Effect of $\chi^{(3)}$ on SFG Spectra of Aqueous Interfaces

○Shoichi Yamaguchi, Yuki Nojima

Department of Applied Chemistry, Saitama University, Japan

【Abstract】 Sum frequency generation (SFG) spectroscopy is a unique optical method widely utilized for studying molecular science of interfaces. Recently, contribution of the third-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) to SFG is actively discussed from the experimental and theoretical viewpoints. This $\chi^{(3)}$ contribution may spoil the interface selectivity of SFG, because $\chi^{(3)}$ is nonzero in the isotropic bulk. Here we report how to estimate the $\chi^{(3)}$ contribution in heterodyne-detected SFG spectra of charged lipid/water interfaces.

和周波発生 (SFG) 分光法の界面選択性は、二次非線形光学感受率 ($\chi^{(2)}$) が等方的なバルクにおいてはゼロとなり、異方性を有する界面においてのみノンゼロになる、という原理に基づいている。この界面選択性によって、例えば液体の水の表面については、分子 1~2 個分の厚みの最表面の振動スペクトルを得ることが可能となっている [1]。これは、水の場合では、表面から分子 1~2 個分だけ“内側”に入るとそこは既に等方的であり、バルクと呼ぶべき領域になっていることを意味している [2]。このように、SFG でプローブされる界面の厚みは対象次第であり、どの程度の界面選択性が各測定で実現されているのかについて、我々は常に意識的でなければならぬ。とりわけ、SFG の界面選択性に深刻な影響を与えうる要因として、三次非線形光学感受率 ($\chi^{(3)}$) の効果と四極子遷移の寄与の 2 つを挙げるができる。四極子遷移によってどのようにバルクの寄与が SFG に含まれるのかは既報 [3] に詳述の通りである。一方、 $\chi^{(3)}$ の効果については、特にここ数年実験的 [4,5] 及び理論的 [6,7] 研究がさかんに報告されている。今回我々は、帯電脂質/水界面の複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルにおける $\chi^{(3)}$ の寄与を、これまでに報告されていない方法で見積もり、SFG に対する $\chi^{(3)}$ の効果について過去の文献とは必ずしも整合しない考えを得た。本稿では、我々の帯電脂質/水界面についての既報 [8] に対して寄せられた Franz M. Geiger らの指摘 [4] を起点として、 $\chi^{(3)}$ の効果を議論する。

Figure 1a, b は、Geiger らが昨年発表した論文 [4] の Fig. 4e, f を再掲したもので、(実験データではなく) 簡単なモデル計算による $\chi^{(2)}$ の虚部 ($\text{Im } \chi^{(2)}$) のスペクトルである。彼らは、OH 伸縮領域に 2 つの振動共鳴を仮定した水が正および負に帯電した界面近傍で“上向き”および“下向き”に配向している系の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルを、Figure 1a の実線として示した。ここで彼らは、界面の電荷が形成する静電場と SFG の可視光と赤外光の電場の計 3 つの電場を入力とする三次非線形光学過程の寄与 (これが「 $\chi^{(3)}$ の寄与」と呼ばれているもの) を含めずに Figure 1a のスペクトルを得た。次に彼らは、 $\chi^{(3)}$ の寄与を含めて計算して Figure 1b のスペクトルを得たが、ここでは 3300 cm^{-1} 付近の主要な 2 つのバンドとは逆の符号を持つ弱いバンドが 3600 cm^{-1} 以上の高波数領域に見られるようになってきている。振動共鳴を 2 つしか仮定していなくても、 $\chi^{(3)}$ の寄与を含めるだけで、あたかも第三の新たな共鳴が高波数領域に出現したように見えてしまう、というこの計算結果は "reminiscent of recent work by Yamaguchi and co-workers" であると彼らは論文中で述べている。

Figure 1c の白抜きの丸は、その我々の論文 [8] で報告した帯電脂質/水界面の $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルである。ここで 3550 cm^{-1} 以上の高波数領域に観測されている（主要なバンドとは逆の符号を持つ）弱いバンドを、我々は、主要なバンドを与えている水とは逆に配向した水によるものと帰属し、そのような水は帯電親水基の“上側”の脂質疎水鎖領域に存在すると論文中で結論した。ただ、Geiger らの指摘以前から、Figure 1c の白抜きの丸の $\text{Im } \chi^{(2)}$ が 3750 cm^{-1} 以上でもゼロに収束しないことを、説明のつかない問題として我々は残していた。 3750 cm^{-1} 以上には基本音の振動共鳴は存在しないため、 $\text{Im } \chi^{(2)}$ はゼロになることが強く期待されるからである。

この問題の解決と Geiger らの指摘への応答は同時に成し得ることがわかった。彼らが論文 [4] で与えた $\chi^{(3)}$ の SFG への寄与の仕方は、次の式で簡単に表される。

$$\chi^{\text{obs}} = \chi^{(2)} + \frac{l_c l_D E_{\text{static}}}{l_c - i l_D} \chi^{(3)}$$

χ^{obs} は SFG で観測される感受率、 i は虚数単位、 E_{static} は上述の静電場、 l_c はコヒーレント長、 l_D はデバイ長で電気二重層の厚みを表す。Figure 1c の実験条件では、コヒーレント長は 30 nm 、デバイ長は（塩を加えていないので） 300 nm であるため、右辺の $\chi^{(3)}$ にかかる係数はほぼ純虚数となる。すると、 $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ に寄与するのは、 $\text{Im } \chi^{(2)}$ と $\text{Re } \chi^{(3)}$ になる。感受率の実部は幅の広い分散形のバンドを示すため、共鳴から離れた波数でもノンゼロとなる。従って、Figure 1c の白抜きの丸の $\text{Im } \chi^{(2)}$ （式との対応では $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ と書くべきもの）が 3750 cm^{-1} 以上でもゼロに収束しないのは、 $\text{Re } \chi^{(3)}$ に帰することができる。 3750 cm^{-1} 以上で $\text{Im } \chi^{(2)}$ がゼロに収束するように、ある係数を乗じた $\text{Re } \chi^{(3)}$ を $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ から差し引くことが可能で、その結果得られた $\text{Im } \chi^{(2)}$ を Figure 1c に実線で示す。 $\text{Re } \chi^{(3)}$ を差し引いた後でも、正帯電の脂質 DPTAP については主要なバンドとは逆の符号を持つ弱いバンドが 3600 cm^{-1} 付近に依然としてはっきりと観察されるが、DPPG については弱いバンドは明瞭には見られなくなった。脂質疎水鎖領域の逆配向の水のバンドは、少なくとも DPTAP については、 $\chi^{(3)}$ の寄与による artifact ではないことがわかった。

また、Figure 1c の破線は $\text{Im } \chi^{\text{obs}}$ から差し引いた $\text{Re } \chi^{(3)}$ の寄与に -1 を乗じたものである。その大きさは、無視はできないものの、主要なバンドに対する寄与は限定的と言える。類似の系で χ^{obs} のうちの半分以上を $\chi^{(3)}$ の寄与によるものと結論する研究もあるが [5]、今回の結果はそれとは相容れない。 $\chi^{(3)}$ の寄与が過大に見積もられる原因の 1 つは Gouy-Chapman 理論に対する過度の信頼にあると予想している。

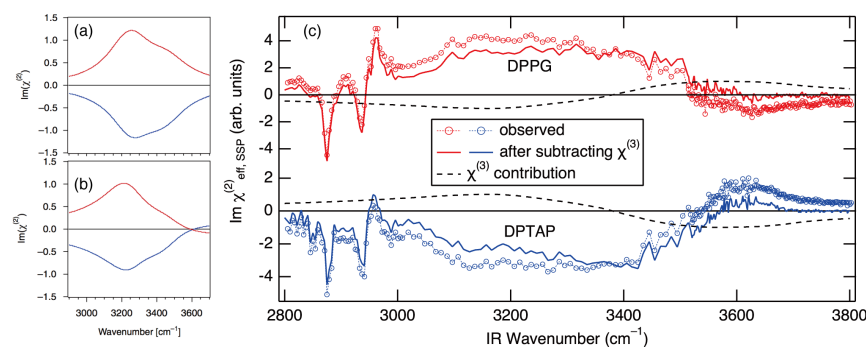


Figure 1. $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra of water at negatively (red) and positively (blue) charged interfaces without (a) and with (b) $\chi^{(3)}$ contribution reported by F. M. Geiger and co-workers [4]. (c) $\text{Im } \chi^{(2)}$ spectra of water at lipid interfaces. Open circles represent raw data, and solid lines stand for spectra without $\chi^{(3)}$ contribution shown as dashed lines.

【参考文献】 [1] Y. Suzuki, Y. Nojima, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1396. [2] I. V. Stiopkin, C. Weeraman, P. A. Pieniazek, F. Y. Shalhout, J. L. Skinner, A. V. Benderskii, *Nature* **2011**, *474*, 192. [3] S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 184705. [4] P. E. Ohno, H. Wang, F. M. Geiger, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1032. [5] Y. C. Wen, Z. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 016101. [6] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3040. [7] S. Pezzotti, D. R. Galimberti, Y. R. Shen, M. P. Gaigeot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 5190. [8] Y. Nojima, Y. Suzuki, S. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2173.

Vibrational relaxation time of OH stretch at the air/H₂O interface: Reliable determination through the hot-band by time-resolved vibrational sum-frequency generation spectroscopy

○Woongmo Sung¹, Ken-ichi Inoue¹, Satoshi Nihonyanagi^{1,2}, Tahei Tahara^{1,2}

¹*Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

²*Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), Japan*

[Abstract] By using time-resolved heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation (TR-HD-VSFG) spectroscopy, we examined the dynamics of the hot-band of the OH stretch mode at the air/H₂O interface, and evaluated its vibrational relaxation (T_1) time of interfacial water molecules. Compared to the bleach band, the hot band region is free from the thermalization signal and hence its analysis can provide more reliable T_1 time. The interfacial T_1 times obtained with three different pump IR frequencies at 3300, 3400, and 3500 cm⁻¹ were in the range of 0.3-0.4 ps, which are similar to those in bulk H₂O. We concluded that there are no drastic pump frequency dependence in T_1 time of hydrogen-bonded OH at the air/H₂O interface although it was reported recently (van der Post et al. Nat. Commun. 6, 8384 (2015).)

[Introduction] Water is one of the most common and important substances we can encounter on the earth, and it mediates many of biological and atmospheric phenomena. Heterodyne-detected sum-frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy has successfully revealed microscopic structure of interfacial water distinct from bulk by directly providing spectra of second-order susceptibility, $\chi^{(2)}$ [1]. Dynamics of interfacial water molecules such as vibrational relaxation and spectral diffusion are also important in the fundamental aspect, and they can be different from bulk water dynamics because the truncated geometry of interface may significantly affect vibrational energy relaxation process. Previously, the Bonn group and we reported remarkably different vibrational relaxation time (T_1) of hydrogen-bonded OH at the air/H₂O interface based on the analysis of the recovery of the bleaching of the OH stretch mode: The Bonn group reported substantially large T_1 time (~0.7 ps) for the high-frequency side (weakly hydrogen-bonded water) excitation [2] while we reported T_1 time to be ~0.4 ps with no drastic excitation frequency dependence [3]. In order to solve this discrepancy, we evaluated the T_1 time of the OH stretch vibration of interfacial water by measuring the decay of the vibrationally excited state (i.e., hot band) of the OH stretch vibration in this study. This measurement is complementary to that in the bleach band region but the analysis can be more straightforward because the hot band appears in the lower frequency region where the ground-state OH stretch band does not give any signal so that it can be separated from the signal due to thermalization (hot ground state).

[Methods] Our setup of TR-HD-VSFG has been described elsewhere [3]. Briefly, two probe beams: ω_1 ~795 nm NIR (~24 cm⁻¹ in bandwidth) and ω_2 ~3 μ m IR (~300 cm⁻¹ in bandwidth), are focused on 10 μ m thickness y-cut quartz generating the local oscillator. Then, ω_1 , ω_2 and local oscillator are refocused on the sample surface. In addition, the pump IR beam (ω_{pump}) having bandwidth of ~150 cm⁻¹ is focused and spatially overlapped with the ω_1 and ω_2 probe beams on the surface. The time delay between IR pump and probe beams is scanned by a motorized mechanical stage. The generated SF signal is filtered by 750-nm shortpass filter and sent to a nitrogen-cooled CCD (10:2KB-dll) through polychromator (SP-2300i) for

obtaining time-resolved spectra. Polarization of incident and SF lights are S-, S-, P-, and P-polarization for SF, ω_1 , ω_2 , and ω_{pump} , respectively.

[Results and Discussion] Figure 1 shows $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the air/H₂O interface in the frequency region corresponding to the hot band of the OH stretch mode. At 0.0 ps, the band center of the hot band (negative sign) observed by 3500-cm⁻¹ excitation is more blue-shifted compared to the bands obtained with other two pump frequencies, due to the inhomogeneity of hydrogen bonding of interfacial water. After 0.5 ps, the spectral features in the $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra measured with three different ω_{pump} frequencies almost converge to each other in the frequency region of <3050 cm⁻¹ due to effective spectral diffusion [4], although the spectra are different in the region of >3050 cm⁻¹ because of different magnitude of the thermalization signal. To avoid this thermalization contribution, we integrated the $-\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ from 2900 to 3050 cm⁻¹ in the ω_2 frequency region to evaluate the T_1 time (Figure 2). For the three ω_{pump} frequencies, the T_1 times deduced from the fitting analysis lies between 0.3 and 0.4 ps, showing no significant ω_{pump} dependence within the error. This result is fully consistent with our previous analysis in the bleaching region. Therefore, we concluded that the T_1 time of hydrogen-bonded OH stretch mode at the air/water interface is 0.3-0.4 ps with no drastic ω_{pump} dependence.

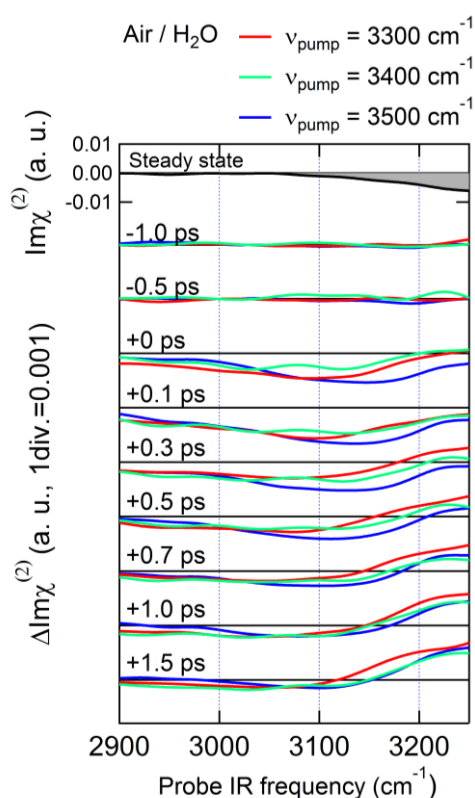


Fig. 1. TR-HD-VSFG spectra of air/H₂O interface in the region of OH stretch hot-band including the tail thermalization region.

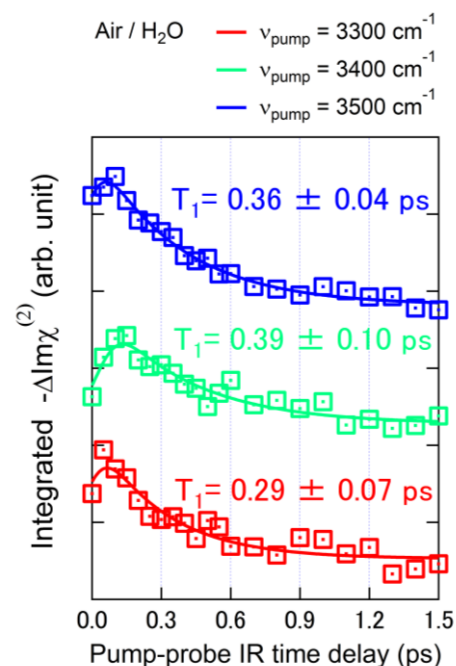


Fig. 2. Integrated ($-\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$) for 2900-3050 cm⁻¹ probing region (square symbol). Solid lines are convoluted exponential fitting curves. Offset is applied for clear visibility of curves.

[References]

- [1] S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi, T. Tahara, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
- [2] van der Post *et al.* *Nat. Commun.* **6**, 8384 (2015).
- [3] K. Inoue, T. Ishiyama, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, A. Morita, T. Tahara *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1811 (2016).

和周波発生振動分光による氷の強誘電性の基板依存性

¹分子科学研究所, ²JSTさきがけ, ³京大院理, ⁴豊田理研
○相賀則宏¹, 杉本敏樹^{1,2}, 渡邊一也³, 松本吉泰^{3,4}

Dependence of the ferroelectricity of ice on substrate investigated by sum-frequency generation spectroscopy

○Norihiko Aiga¹, Toshiki Sugimoto^{1,2}, Kazuya Watanabe³, Yoshiyasu Matsumoto^{3,4}

¹ *Institute for Molecular Science, Japan*

² *JST PRESTO, Japan*

³ *Graduate School of Science, Kyoto University, Japan*

⁴ *Toyota Physical and Chemical Research Institute, Japan*

【Abstract】 Properties of thin films are modulated by growing the films on different substrates. We used crystalline-ice films on Pt(111) substrate as a model system to investigate the ferroelectricity of thin films of molecular aggregates. Using sum-frequency generation spectroscopy (SFG), we investigated the ferroelectricity of crystalline-ice films deposited on clean Pt, CO/Pt and O/Pt substrates. On clean and CO-deposited Pt surfaces, net-H-down ferroelectric ice films are grown, while orientationally disordered paraelectric ice film is grown on O/Pt surface. The net-H-down orientation of the first-layer water molecules is propagated to multilayer on clean Pt and CO/Pt, resulting in the growth of ferroelectric ice. In contrast, the mixed layer of H₂O and OH formed at the ice/Pt interface has no anisotropy along the surface normal, resulting in the growth of paraelectric ice. We also explored the ferroelectric-paraelectric transition of the ice films on clean Pt and CO/Pt. The second-order transition takes place on clean Pt, while the two-step first-order transition occurs on CO/Pt substrate.

【序】 薄膜の物性を変調させるための方法として蒸着基板を変えることは有力な手段である。例えばイオン結合性の無機強誘電体では蒸着基板に依存して自発分極の大きさや常誘電転移時の臨界温度が変化することが調べられている[1]。しかし分子性の強誘電体においてその強誘電性の蒸着基板依存性は調べられてこなかった。我々はこれまで水素結合型の分子性強誘電体のモデル系として Pt(111)基板との異種界面に成長させた氷薄膜の強誘電性を調べてきた。バルクの結晶氷 Ih は水分子配向がランダムな常誘電氷であるのに対し、清浄 Pt(111)表面上では水分子が双極子を全体として Pt 基板側に向けた net-H-down 配向の強誘電氷が熱力学的安定状態として成長することをこれまで見出してきた[2,3]。これは Pt 基板に直接吸着した一層目の水分子が形成する $\sqrt{39} \times \sqrt{39} R16.1^\circ$ の周期性の超構造が net-H-down 配向をとり、その分子配向が多層へと伝播することに起因すると考えられる。このことは基板との界面一層目の水分子配向が結晶氷全体の分子配向に対して重要な役割を果たすことを意味しており、さらに界面一層目の水分子の吸着構造を変化させた場合に薄膜全体の強誘電性が変調される可能性を示唆している。

和周波発生振動分光法(SFG)は 2 次の非線形光学過程であり中心対称性の破れた系においてのみ活性であるという選択則を持つ。そのため赤外吸収分光などと異なり、分子配向のランダムな常誘電薄膜においては薄膜の表面のみからしか SFG が発生し

ない一方で分子配向の揃った強誘電薄膜においては薄膜全体から SFG 信号が発生するという特徴をもつことから強誘電性のプローブとして適用可能である。

そこで本研究ではPt(111)基板と結晶氷との間にCOおよびOを一層挿入することで基板一層目の水分子吸着構造を変化させた場合の結晶氷の強誘電性を和周波発生振動分光法によって調べた。

【方法】

実験はベース圧力 3×10^{-8} Pa の超高真空槽内で行った。表面を清浄化した Pt(111)単結晶試料に CO 分子または O 原子を一層飽和吸着させた。O 原子の吸着は 300 K 以上の基板温度で O₂ 分子を解離吸着させることによって行った。この上に D₂O で同位体希釈した HDO の水蒸気を基板温度 140 K、曝露圧力 2×10^{-6} Pa で雰囲気曝露することにより結晶氷を成長させた。

Ti:Sapphire レーザー再生増幅器から出力された波長 800 nm (1.3 W, 1 kHz, 150 fs) の光を二つの光路に分け、一方では OPA, DFG 過程による波長変換で中心周波数 3300 cm^{-1} 、幅 200 cm^{-1} の中赤外光を発生させ、他方は波長 800 nm で狭帯域化させた。これら二つの光を試料に同軸で入射させ発生した SFG 光を CCD 付き分光器で検出した。

【結果・考察】

Figure 1 に Pt(111)、CO/Pt(111)、O/Pt(111) の各基板上に蒸着した結晶氷からの SFG 強度の氷の被覆率依存性を示す。清浄 Pt、CO/Pt 上では氷の被覆率に対して SFG 強度が単調に増加する一方、O/Pt 上では SFG 強度の増加は見られなかった。清浄 Pt および CO/Pt 上では一層目の水分子が H-down 配向にピン留めされており、その配向が多層へと伝播することで強誘電氷が成長する。一方 O/Pt 上に水を曝露すると一層目には横向き配向の H₂O と OH の混合層が形成されるために基板垂直方向の異方性が生じず、常誘電氷が成長すると考えられる。さらに O の事前吸着量を 0.25 ML から 0.12 ML に減らすことで bare な Pt の露出量を増やした場合も強誘電成長は見られなかった。このことは、bare な Pt が露出しているだけでなく一層目に長距離の $\sqrt{39} \times \sqrt{39} \text{ R } 16.1$ 秩序の超構造が形成されることが清浄 Pt(111)表面上の強誘電氷の成長に不可欠であることを示唆する。

Figure 2 に強誘電成長が見られた清浄 Pt および CO/Pt 上の結晶氷について強誘電性の温度依存性を調べた。清浄 Pt 表面上の強誘電氷は 2 次の常誘電転移を示すのに対し、CO/Pt 上の強誘電氷は 150 K から 160 K の温度領域で強誘電性が 2 割程度低下した後 170 K 付近で 1 次転移で強誘電性を失うという二段階で常誘電転移を示した。

【参考文献】

- [1] J. Wang *et al.* *Acta Mech.* **224**, 1225 (2013).
- [2] T. Sugimoto, N. Aiga, *et al.* *Nature Phys.* **12**, 1063 (2016).
- [3] N. Aiga *et al.* *Phys. Rev. B* **97**, 075410 (2018).

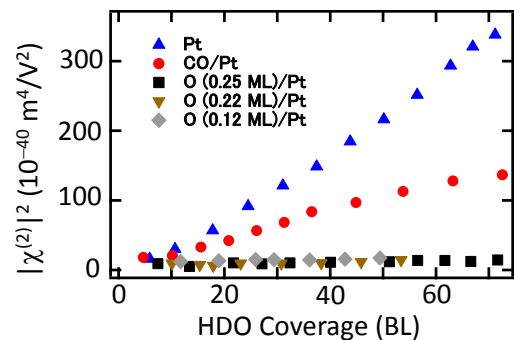


Figure 1. SFG $|\chi^{(2)}|^2$ intensity as a function of the coverage of HDO.

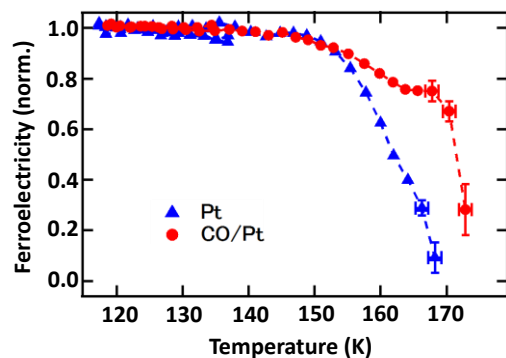


Figure 2 Ferroelectricity as a function of temperature.

分子動力学シミュレーションによる アクリレートポリマー/水界面の分子構造の解明

¹富山大院工, ²東北大院理, 京大・ESICB

○岸中翔¹, 森田明弘², 石山達也¹

Molecular Dynamics Study of Molecular Structure at Acrylate Polymer/Water Interfaces

○Sho Kishinaka¹, Akihiro Morita², Tatsuya Ishiyama¹

¹ *Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
University of Toyama, Japan*

² *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan;
ESICB, Kyoto University, Japan*

【Abstract】

The acrylate-type polymer is widely used polymeric materials, and possesses transparency, softness, and weather resistance characteristics. Poly (2-methoxyethyl acrylate) (PMEA) and Poly (methyl methacrylate) (PMMA) are representative acrylate polymers. Although PMEA shows blood compatibility in a human body, its molecular mechanism has not yet become clear. In this study, we focus on molecular structure at the PMEA/HOD and PMMA/HOD interfaces by molecular dynamics (MD) simulation. First, we develop classical force fields of monomer consisting of side chain of each polymer in a hydrated condition so as to reproduce radial distribution function (RDF) and vibrational density of state calculated by ab initio molecular dynamics (AIMD). Next, we calculate molecular structures and vibrational sum frequency generation spectra at PMEA/HOD and PMMA/HOD interfaces by classical MD (CMD) simulation. Vibrational spectrum characteristic to each polymer interface and its relation to interfacial structure are discussed.

【序】

アクリレートポリマーは透明性や柔軟性、耐候性を持ち、幅広く利用されているポリマー材料である。代表的なアクリレートポリマーとして、Poly(2-methoxyethyl acrylate)(PMEA)と Poly(methyl methacrylate)(PMMA)が挙げられる。PMEA は血液適合性を示すことが知られているが、その理由として含水中で側鎖末端メトキシ基と水との相互作用により中間水なる特殊な水構造が形成されるためであるとする議論^[1]がある。しかし、そのメカニズムの詳細は明らかになっていない。一般的に高分子材料が水と接するのは高分子/水界面であり、本研究では PMEA/HOD 界面と PMMA/HOD 界面における水構造に注目した。界面という分子スケールの領域を実験的に調べる強力な方法のひとつとして和周波発生分光法がある。和周波発生分光法で観測される2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する。水/空気界面では $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ のとき水分子は H 原子を気相側、 $\text{Im}\chi^{(2)} < 0$ のとき水相側に向けた配向をとる^[2]。本研究では、まず初めに AIMD シミュレーションにより、それぞれのポリマーの側鎖である MEA と MMA を水に溶媒和させ、動径分布関数(RDF)と水の振動状態密度計算し、古典 MD(CMD)でそれらを再現するような MEA と MMA の分子のモデリングを行った。本要旨では、このモデリング部分について述べる。発表当日は、開発したモデルを用いた CMD シミュレーションにより、PMEA/HOD 界面と PMMA/HOD 界面における分子構造、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを計算した結果を議論する。

【計算方法】

AIMD シミュレーションは CP2K パッケージを用いて、BLYP/TZV2P+GTH 擬ポテンシャル+Grimme D2 分散力補正のレベルで行った。3次元周期境界条件のもと MEA (MMA)と 128HOD からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件(温度 300K, 圧力 1atm)で 4ps の平衡化計算を行った。また統計量はそれぞれ初期構造の異なる 8 本のトラジェクトリーに対して、合計 320ps のアンサンブル平均を行った。一方、CMD シミュレーションは GROMACS (Ver. 5.1)パッケージを用いた。水、ポリマーのモデルとしてそれぞれ TIP3P^[3]のフレキシブルモデル^[4]、Generalized Amber Force Field(GAFF)^[5]を用いた。3次元周期境界条件のもと MEA (MMA)と 128HOD からなる立方体ボックスに対して、定温定圧条件で 4ps の平衡化計算を行った。また統計量はそれぞれ初期構造の異なる 8 本のトラジェクトリーに対して、合計 2ns のアンサンブル平均を行った。

【結果・考察】

Figure 1 に MEA、MMA を HOD で溶媒和した時の、AIMD、CMD における O(water)-O(polymer) 間の RDF を示す。このとき、カルボニル酸素を O1、エステル酸素を O2、メトキシ酸素を O3 と標記する(Fig.2 右図)。また CMD では、Hartree Fock/6-31G*のレベルで決められた RESP 電荷に基づくポリマーモデルを model1 と表記する。Figure 1 より、MMA は AIMD と CMD (model 1)の RDF が類似した結果となった。しかし、MEA の場合は、AIMD に比べ CMD における O3 の第一ピークが小さくなるのが分かった。そこで MEA の O3 の電荷とその両隣の炭素の電荷を調節することで側鎖の極性を増大させたモデル(model 2)を新たに構築した。Figure 2 に CMD(model2)における O(water)-O(polymer) 間の RDF を示す。model2 は model1 と比べて、AIMD シミュレーションにおける RDF の計算結果を再現することがわかる。発表当日は、この理由を議論するとともに、PMEA/HOD 界面と PMMA/HOD 界面の構造と $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルとの関係の詳細を報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Tanaka, M. Hayashi, T. *Polym. J.*, 45, 701 (2013)
- [2] S. Nihonyanagi, S. Ymaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, 130, 204704 (2009)
- [3] W. L. Jorgensen et al. *J. Chem. Phys.* 79, 926 (1983)
- [4] T. Ishiyama et al. *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 216 (2016)
- [5] J. Wang et al. *J. Comput. Chem.* 25, 1157 (2004)

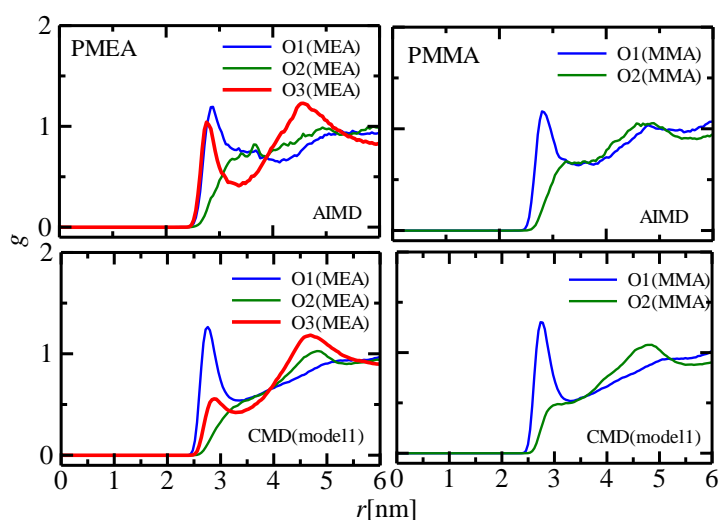


Figure 1. RDFs of O (water) – O (polymer) in AIMD and CMD(model 1).

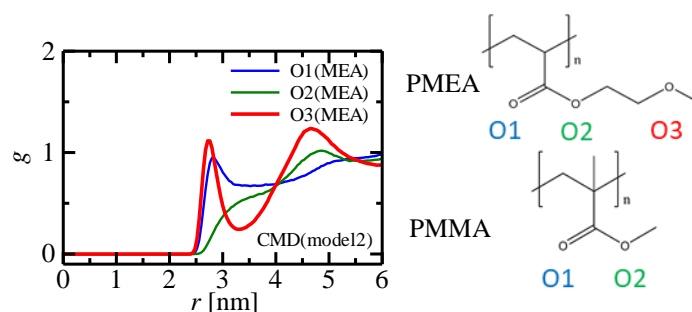


Figure 2. RDF of O (water) – O (polymer) in CMD(model 2).