

【序】*n*-アルキルを含む単分子膜の構造は、赤外可視和周波発生 (SFG) 分光によって盛んに研究されている。これは、CH伸縮振動領域のSFGスペクトルが比較的容易に測定でき、有用な構造情報を含んでいるからである。秩序度の高いアルキル単分子膜のSFGスペクトルにはCH₂伸縮振動バンドの強度が非常に弱いことが知られている。このことは、「全トランス形の長鎖 *n*-アルキルのCH₂伸縮振動バンドは、CH₂基の部分が局所的に対称中心をもつため赤外吸収とラマン散乱に関する交互禁制率が近似的に成立し、SFG禁制となる。」[1]という選択則によって解釈されてきた。この近似的な選択則は、多くの *n*-アルキル単分子膜に適用されて物理的に妥当な解釈を与えてきた。しかし、測定技術の進歩によるSFGスペクトルの質の向上に伴い、この近似的な選択則の評価が必要になってきている。本研究では、そのような評価の第一歩として、簡単なモデル系と密度汎関数法によって、SFGスペクトルにおけるアルキル単分子膜のCH伸縮バンドの強度を検討した。

【計算方法】SFG強度は、試料の非線形感受率 χ_{ijk} の絶対値の二乗に比例する。ここで、ijkは和周波信号、可視プローブ、赤外プローブの偏光方向を示す添字である。非線形感受率は試料中の各分子からの寄与である非線形分子分極率 $(\beta_m)_{ijk}$ の和として求められる。

$$\chi_{ijk}(-\omega_{\text{SUM}}, \omega_{\text{VIS}}, \omega_{\text{IR}}) \propto \sum_m \left(\beta_m(-\omega_{\text{SUM}}, \omega_{\text{VIS}}, \omega_{\text{IR}}) \right)_{ijk}$$

電気双極子近似のもとでは、SFG過程における $(\beta_m)_{ijk}$ の振動共鳴成分は次式で表される。[2]

$$\left(\beta_m(-\omega_{\text{SUM}}, \omega_{\text{VIS}}, \omega_{\text{IR}}) \right)_{ijk} = \sum_v \frac{(M_m)_{ij}(A_m)_k}{\omega_{\text{IR}} - \omega_{vg} + i\Gamma_{vg}}$$

ここで $(M_m)_{ij}$ は振動励起状態 $|v\rangle$ から振動基底状態 $|g\rangle$ への遷移に対応するラマンテンソル、 $(A_m)_k$ は $|g\rangle$ から $|v\rangle$ への遷移に対応する一光子遷移モーメントであり、 ω_{vg} と Γ_{vg} は v 番目の振動モードの振動数と減衰定数である。この式からSFGに寄与できる振動モードはラマン活性かつ赤外活性でなければならないことがわかる。感受率の計算には、以上の表式をもとにさらに以下のような近似を使った。

- (1) 膜中のアルキル鎖をアルキル鎖をもつ孤立分子で置き換える。
- (2) 一光子遷移モーメントを、双極子モーメントの基準振動座標微分で置き換える。
- (3) ラマンテンソルを、分極率テンソルの基準振動座標微分で置き換える。
- (4) 減衰項は各振動モードで共通の一つの値を用いる。 $(\Gamma_{vg} = 6 \text{ cm}^{-1})$

アルキル単分子膜のモデルとしての孤立分子は、-Si(SiH₃)₃基で終端した様々な鎖長のアルキル鎖[C_n種: C_nH_{2n+1}-Si(SiH₃)₃; $n = 1-19$]を用いた。分子の配向は、Si-C軸がZ軸となるように配置し、Si-C軸回りは16の均等な方向に配向平均を取り、Z軸を法線とする一軸性の膜と対応するようにした。計算は、全トランス形のコンフォメーションに対して行った。構造最適化、基準振動計算、双極子モーメントと分極率テンソルの基準振動座標微分は、Gaussian 98Wを用いて密度汎関数法 (B3LYP/6-31G**) により計算した。基準振動数は0.955のスケール因子で補正した。

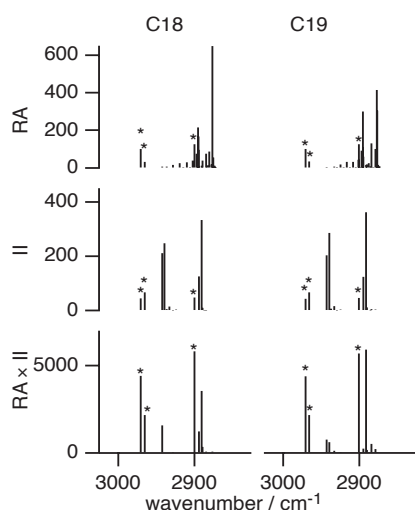


図1. C18とC19のラマン強度(RA)、赤外吸収強度(II)、および両者の積(RA × II)

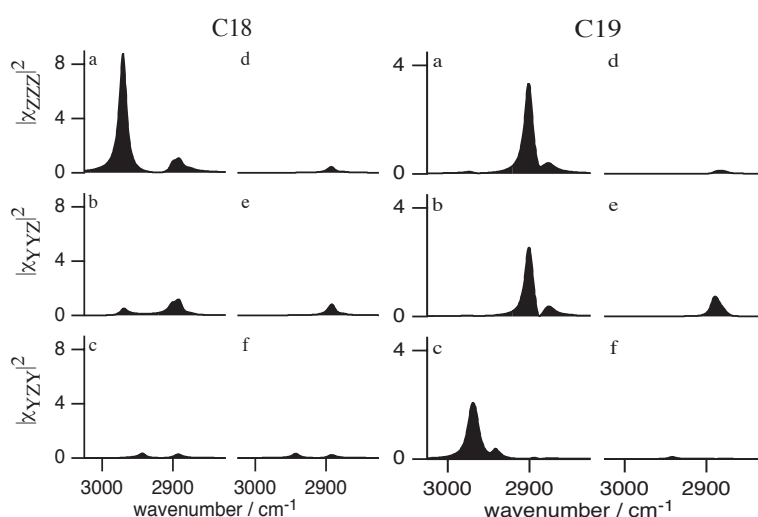


図2. C18とC19の $|\chi_{ZZZ}|^2$ 、 $|\chi_{YYZ}|^2$ 、 $|\chi_{YZY}|^2$
a、b、c: CH₃伸縮モードの寄与を考慮したもの
d、e、f: CH₃伸縮モードの寄与を無視したもの

【計算結果】ランダム配向した自由分子としてのラマン強度(RA)と赤外吸収強度(II)とその積(RA × II)を、C18とC19のCH伸縮振動モードについて示す。(図1) 図中で*をつけた3本はCH₃伸縮モードに、それ以外がCH₂伸縮モードに対応するものである。CH₂伸縮モードの中にはCH₃伸縮モードと同等の大きさの積の値をもつものが有ることがわかる。このことは、交互禁制律が近似的にも成立しているとは言いがたいことを示している。C18の膜とC19の膜の非線形感受率テンソルのZZZ、YYZ、YZY成分の絶対値の二乗を図2に示す。図2では、CH₂伸縮からの寄与を見るために、3つのCH₃伸縮モードからの寄与を取り入れたもの(a, b, c)と無視した場合(d, e, f)と並べて示してある。いずれのスペクトルにも、図1の場合より小さいが、CH₂伸縮からの寄与があることがわかる。つまりテンソル性を取り入れた計算でも、近似的選択則は成立していない。例えば、CH₃伸縮バンドの1/10程度の強度のCH₂伸縮の存在は、全トランス形コンフォメーションの崩れを意味しないことになる。選択則の破れの鎖長依存性を検討するため、同様な計算を炭素数1から17の膜についても実行した。

CH₃伸縮モードからの寄与を無視したスペクトルの3100から2800 cm⁻¹の全面積強度をCH₂伸縮強度(I_{ZZZ} 、 I_{YYZ} 、 I_{YZY})とみなし、炭素数に関してプロットする(図3)。今回の計算レベルにおける、CH₂伸縮強度の鎖長依存性をまとめると次のようになる。

- (1) 炭素数が3以下の膜と4以上で強度に大きな違いがある。
- (2) 炭素数が4以上の場合には、強度に偶奇性がある。CH₂基の数が奇数のものが強度が強い。
- (3) 炭素数が4以上の場合には、偶奇性を除くと顕著な差長依存性はなく炭素数の増加に伴い緩やかに強度が増加する。

[1] Guyot-Sionnest et al., PRL **45** (1987) 1597. Bain, J. Chem. Soc.

Faraday Trans. **91** (1995) 1281.

[2] Hunt et al., CPL **133** (1987) 189.

本研究は、JSTにCRESTの支援を受けた。

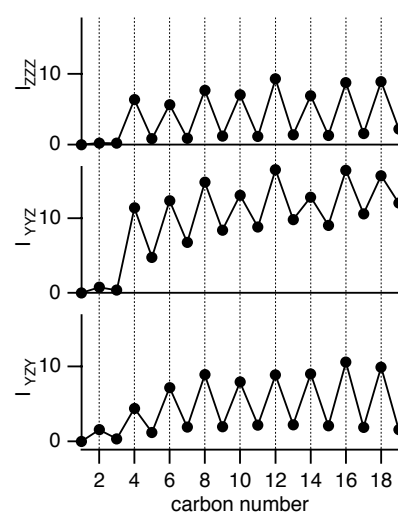


図3. $|\chi_{ZZZ}|^2$ 、 $|\chi_{YYZ}|^2$ 、 $|\chi_{YZY}|^2$ のCH₂伸縮モードから寄与の鎖長依存性