

業績紹介：SFG 分光の偏光測定と表面分子配向の関係とは？

— メタノールのメチル基の表面配向

石山 達也 (富山大工・A01 計画研究分担者)

森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)

論文題目："Surface Structure of Methanol/Water Solutions via Sum-Frequency Orientational Analysis and Molecular Dynamics Simulation"

著者：T. Ishihara, T. Ishiyama, and A. Morita*

雑誌巻号：J. Phys. Chem. C **119**, 9879-9889 (2015).

液体の表面では異方的な環境のため、分子は一般に片寄った配向を示す。その分子配向は表面構造の最も基本的な特徴であり、界面分光測定からも盛んに議論されてきた。和周波発生(SFG)分光では、光の偏光による違いを利用して分子配向を測ることが一般的である。(平たくいえば、光の偏光面が分子配向に合致したときに強いシグナルが出るようになる。)しかし SFG の偏光測定から分子レベルの表面配向角を導出することはそれほど単純ではなく、これまでの実験解析には多くの仮定が必要とされてきた。その一方、本研究グループでは分子動力学 (MD) シミュレーションによって SFG スペクトルを計算することを可能としてきた。MD を用いれば、液体界面の分子配向も、そこから得られる SFG シグナルの偏光依存性も、共通の構造から計算できるメリットを生かして、両者の関係を曖昧さなく明らかにすることができる。

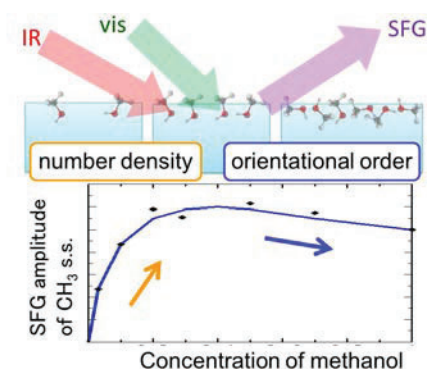
配向測定の検討は、水とメタノールの混合溶液で行った。水とメタノールは歴史的にも初めて SFG スペクトルが観測された液体で、我々の理論研究でスペクトル構造が詳細に解明されている。とくにメチル基の配向は、他のアルキル基や有機分子配向の指標として多く用いられており、そこでメチル基の配向を検討した。

メタノール水溶液中でのメチル基の C-H 対称伸縮シグナルは数多くの実験測定例があり、一般にメタノールのモル分率 x をあげていくと強度が上昇するが、高濃度($x > 0.5$)になると強度が下がるようになる。この turn-over の振る舞いを説明するには、初めメタノールの表面濃度が高くなってシグナル強度が上昇するが、やがて表面で飽和すると分子配向が乱れていくため (シナリオ 1) と考えられた。しかし SFG の偏光測定によると、偏光面を変えた強度比(ssp/ppp)はモル分率 x を変えても一定のままで、分子配向角には変化がない

と結論された[1]。そのため高濃度で SFG 強度が減少するのは配向が乱れるためではなく、表面第 2 層が逆向きに成長するため (シナリオ 2) という説が現れた。一体どちらが正しいのだろうか？

そこで本研究においてメタノール水溶液中でモル分率 x を系統的に変化させて SFG を計算してみたところ、上の実験的な特徴 2 つ (SFG 強度の turn-over および一定の偏光強度比) が確かに計算で再現された。さらに MD で得られた表面配向を直接調べたところ、高濃度でメチル基配向が乱れていく傾向が明らかで、表面第 2 層が逆向きに成長することはないことも示された。これは上のシナリオ 1 を支持している。

それでは分子配向が変化するのに、SFG 偏光強度比が一定であるのはなぜなのか。そこで従来の偏光解析の手順を検討して、その中に含まれる配向角分布に関する仮定に重大な問題があることを明らかとした。従来分子配向はある典型的な角度の周りに分布をもつとして、Gauss 分布などを仮定した解析がなされていたが、メタノールの配向には全く当てはまらず、誤った結論を導いてしまう。さらにメタノールのメチル基 CH₃ では、隣接 OH のために 3 回対称軸が破れ、従来の C_{3v} 対称性に基づく超分極率の分子モデルからのずれが大きいことも明らかとなった。本研究は、これまで SFG 分光で広く用いられてきた配向解析に限界があり、信頼できる配向結果を得るには精密化する必要を示している。



メタノール水溶液中でモル分率を変えた際の C-H 対称伸縮振動の turn-over

引用文献

[1] J. Sung et al. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18507.