

業績紹介：SFG 分光における 3 次感受率の効果とは？ — 荷電した水界面の分子動力学シミュレーションによる研究

城塚 達也 (東北大理・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："Effect of Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy: Molecular Dynamics Study in Liquid Water"

著者：T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, and A. Morita*
雑誌巻号：Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 3040-3053 (2018)

和周波発生 (SFG) 分光は二次の感受率 ($\chi^{(2)}$) を通じて界面層に存在する分子を選択的に観測できる。しかし、電極・溶液のような荷電した界面では、電荷のつくる電場が液体内部に浸透して、分子が配向することによる新たなシグナルが生じる。これは三次 ($\chi^{(3)}$) の寄与とみなされ、表面層よりも厚い拡散層からの信号となって、SFG の界面選択性にも影響する。そのため荷電した界面を SFG 分光で観測するためには $\chi^{(3)}$ の寄与を差し引かなくてはならない。実験的に $\chi^{(3)}$ の寄与を直接求めることは不可能で、これまで Gouy-Chapman 理論などで界面ポテンシャル Φ をモデリングすることにより、 $\chi^{(3)}$ の寄与を見積もってきた。しかしながら、この解析にはモデルの精度に大きく依存する曖昧さが含まれていた。分子動力学 (MD) シミュレーションは SFG スペクトルの分子的起源を解明することができるので、本研究は MD シミュレーションにより $\chi^{(3)}$ の効果を直接計算して検証する。我々の研究グループではこれまで SFG スペクトルを実験と比較する精度で計算・解析する理論体系を構築してきたの

で、これを用いて $\chi^{(2)}$ と $\chi^{(3)}$ の寄与を同精度で比較することに成功した。

まず、 $\chi^{(3)}$ をバルク水に電場をかけることにより計算した。得られた $\chi^{(3)}$ のスペクトル (図 2 黒線) はバルク水の IR や Raman などのスペクトルに類似しており、その線形は実験で見積もられたもの[1]と一致した。

次に、得られた $\chi^{(3)}$ をシリカ・水界面 (図 1) に適用した。この界面は溶液の pH が上昇すると表面のシラノール基が脱プロトン化して界面が負に帯電するため $\chi^{(3)}$ 効果が重要となる。得られた $\chi^{(3)}$ を脱プロトン化したシリカ・水界面に適用すると、界面とバルクの成分 (図 2 赤線と黒線) が明瞭に分けることができることを示した。この時、界面ポテンシャル Φ の計算が必要となるが MD シミュレーションでは直接計算することができるため界面のモデルを仮定する必要がない。また、得られた SFG スペクトルは実験結果[2]の線形を再現することを確認した。

本研究により MD シミュレーションを用いて $\chi^{(3)}$ を直接計算できることを示した。これは理論計算の持つアドバンテージであり、提唱された計算手法は汎用的なので今後普及していくと考えている。得られた $\chi^{(3)}$ を用いた SFG スペクトルの解析手法もまた他の荷電した固液界面に広く応用されると期待できる。

引用文献

- [1] Y.-C. Wen et al. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, 116, 016101.
[2] A. Myalitsin et al. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 9357.

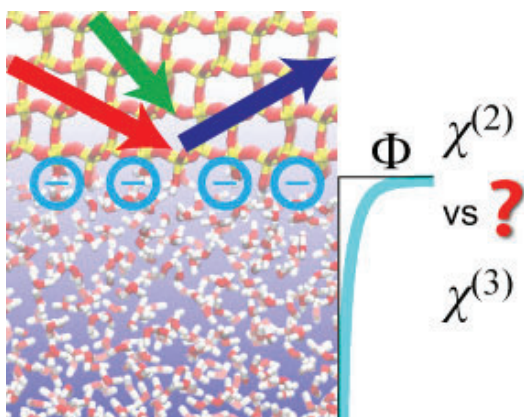


図 1 荷電したシリカ・水界面における SFG 分光。

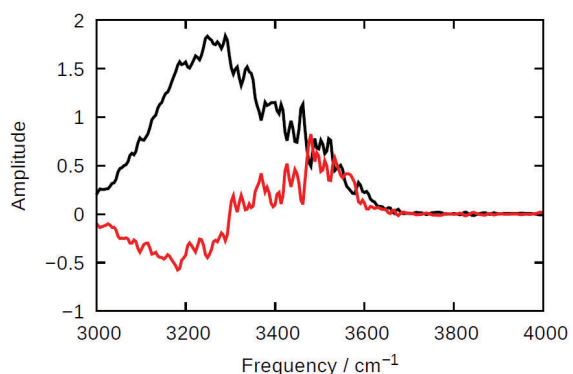


図 2 荷電したシリカ・水界面における SFG スペクトルの界面成分 (赤) と拡散層成分 (黒)。