

分子シミュレーションで解明する液体界面と非線形分光

森田 明弘、石山 達也

東北大学大学院理学研究科化学専攻 (〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3)

【緒言】

液体の界面は、気液、液液、固液と多岐にわたり、我々の身近な化学現象に多くの例を見ることができる。しかし、液体界面を分子レベルで観測する実験的手法は固体表面と比べても極めて限られており、これまでに比較的単純な液体界面の詳細な知見は、分子シミュレーションによってもたらされた面が大きい。一方実験の側では、近年界面選択的な非線形分光が液体界面に広く用いられるようになってきた。とくに和周波発生分光は、界面第 1 層レベルの感度をもつ振動分光で、液体界面での分子種やその配向構造をプローブすることができるユニークな手法である。我々は和周波発生分光を分子動力学(MD)シミュレーションによって計算し、解析する手法を国際的に初めて提案し開発してきた。本講演では、分子シミュレーションと和周波発生分光の協力により液体界面の分子レベルの構造の理解に新たな進展がもたらされてきたことを示す。

【方法】

和周波分光を理解する上で最も重要な物理量は、振動数に依存した第 2 次非線形感受率 $\chi^{(2)}(\omega_{\text{SFG}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{IR}})$ である。我々はこの量を分子レベルで求める理論として、エネルギー表示の手法と時間依存表示の手法の 2 つの計算手法を開発した。 $\chi^{(2)}$ を計算して和周波分光の解析を行うには、*ab initio* 分子モデリングおよび MD シミュレーションが必要であり、これらの詳細は参考文献を参照してほしい。それによって、MD で得られる界面構造と和周波発生分光を直接に比較検討することが可能となる。

【結果】

これまでの我々の研究では、水および水溶性界面の構造の理解が最も進んでおり、本講演でもそれらの成果を中心に示す。電解質水溶液の気液界面においては、長年にわたってイオンは一般に表面には殆ど来ないと信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションによれば、ある種のイオンはむしろ界面活性を示すことが予想され、これは従来の誘電体による常識に反する結果として、液体表面の構造をプローブする実験を刺激した。和周波発生分光と分子シミュレーションの協力により、イオン種によって多彩な界面の電気二重層構造をとることが実証された。これらの知見は、一般にイオンの界面構造を理解する鍵として、広く知られているイオンのホフマイスター系列など溶液化学の他分野へのインパクトがもたらされた。さらに本講演では現在進行中の研究内容より、水溶液界面の和周波分光における最新の位相測定実験の解析、および有機薄膜中のアルキル鎖の界面構造への応用についても述べる予定である。

参考文献

A. Morita and T. Ishiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801-5816 (2008),

“Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy”,

およびその中の引用文献。