

## 実験融合計算化学のための振動スペクトルシミュレータの開発と 和周波発生振動スペクトル計算への展開

○小野寺 拓<sup>1</sup>, 小原幸子<sup>1</sup>, 瀬戸川 浩<sup>1</sup>, 三浦隆治<sup>1</sup>, 鈴木 愛<sup>2</sup>, 坪井秀行<sup>1</sup>, 畠山 望<sup>1</sup>,  
遠藤 明<sup>1</sup>, 高羽洋充<sup>1</sup>, 久保百司<sup>1</sup>, 坪内俊之<sup>3</sup>, 甲嶋宏明<sup>3</sup>, 宮本 明<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6)

<sup>2</sup> 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-10-205)

<sup>3</sup> 出光興産(株)先進技術研究所 (〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1280)

【緒言】触媒反応などの界面化学反応を理解し、それらを制御さらに機能創成を行うためには界面分子構造を評価することが不可欠である。この目的に対し、赤外・ラマン分光分析手法が従来から用いられ、さらに近年では和周波発生(SFG)振動分光法が利用されてきている。しかし、振動スペクトルから分子構造を直接的に導き出すことは困難であり、分子シミュレーション等と併せて統合的に考察することが切望される。本研究では基準振動解析に基づきラマン、赤外吸収(IR)、SFG スペクトルを計算可能なシミュレータを独自に開発し、振動スペクトルを計算した。

【方法】著者らは統合分子振動スペクトルシミュレータ RIVSS[1]を開発した。本シミュレータでは古典力学ベースの基準振動解析手法に基づき、基準振動の波数、変位座標  $Q$  を求める。さらに分極率  $\alpha$  と電気双極子モーメント  $\mu$  の  $Q$  に関する微分値、すなわちラマンテンソル  $A$  と赤外双極子モーメント  $M$  を求めることでラマン、IR スペクトルを計算する。ここで、 $\alpha$  は結合分極率近似により評価し、 $\mu$  の計算に必要な原子の電荷は Rappé らによる平衡電荷法[2]により評価している。SFG スペクトル計算機能をも実装した。SFG 振動分光法では紫外・可視光と赤外光の SFG を利用することから、感受率  $\chi$  が  $A$  と  $M$  の積に比例する。従って、下式により  $\chi$  を評価した。

$$\chi_{ijk}^V = A_{ij}^V \cdot M_k^V = \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q^V} \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial Q^V} \quad (1)$$

各基準振動  $\nu$  に対する感受率を求め  $|\chi_{ijk}^V|^2$  を振動波数に対してプロットすることで各テンソル成分に対応した SFG スペクトルが得られる。

【結果】一例としてオレイン酸の IR・ラマンスペクトルを図 1(a)に示す。カルボン酸に特徴的な  $1726 \text{ cm}^{-1}$  の C=O 伸縮、 $3600 \text{ cm}^{-1}$  の O-H 伸縮振動ピークなどが確認された。特に、カルボキシル基：O-H 伸縮振動のラマン活性が弱いこと、メチル基：C-H 対称伸縮振動( $2845 \sim 2870 \text{ cm}^{-1}$ )の赤外活性が弱いことなど(図 1(b))、一般的な実測スペクトルとよく一致する。従って、開発手法は振動スペクトルを良好に再現するとともに、基準振動座標をベースに計算された  $A$ ,  $M$  が妥当な大きさであることが示された。次に、酸化鉄を模擬した固体表面に対して様々な角度で吸着させたオレイン酸の SFG スペクトルを計算した。結果、図 1(c)に示す SFG スペクトルが実測の特徴をよく再現していることが分かった。これはオレイン酸の分子鎖が表面に対してほぼ直立した吸着構造(図 1(d))に対応する。実測と合致する SFG スペクトルの探索によりオレイン酸の吸着構造の推定に成功した。当日は、理論および結果の詳細を発表する予定である。

【参考文献】[1] T. Onodera et al., *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 16526, [2] A. K. Rappé et al., *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3358.

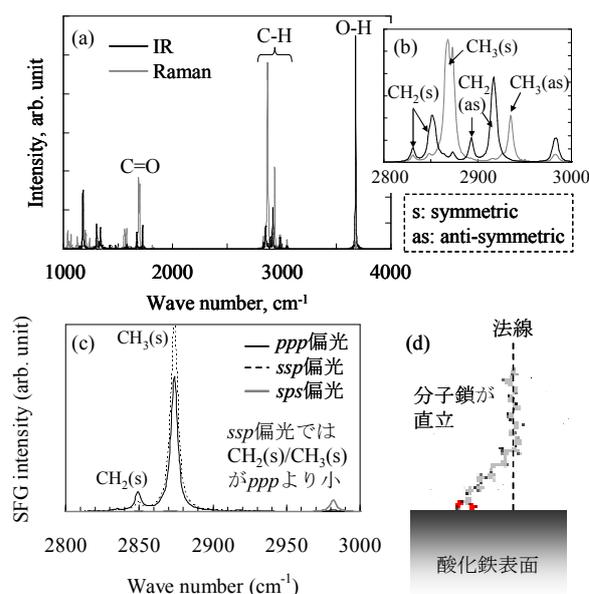


図1 オレイン酸の(a)(b) ラマン・IR スペクトル、(c) SFG スペクトル、(d) 推定吸着構造。