

界面における局所電場の理論

(東北大院・理) 白鳥 和矢、森田 明弘

界面構造を分子レベルで解析する手段として、第二高調波発生 (SHG) や和周波発生 (SFG) 等の二次光学過程を利用した分光法が近年急速な発展を見せている。これらの分光法は、二次光学過程が等方的な媒質では対称性が破れる界面においてのみ起こる事から、スペクトルに含まれるバルクからの寄与が小さくなる事を利用している。また真空状態を必要とせず液体を含む系でも観測可能であり、さらに光が界面に到達する事ができれば観測する事が可能である事から、液液界面や固液界面の様に埋もれた界面の解析に非常に有力な手段と言える。しかしながら、そのスペクトルを解析する理論は完全には確立されていないのが現状である。そこで本研究では分子動力学シミュレーションを用いて SHG 及び SFG スペクトルを解析する理論の発展を試みたのでその報告を行う。

SHG 及び SFG により得られるスペクトルには、界面の分子構造に関する情報が含まれている。すなわちスペクトルを解析する事で界面の分子配向が決定できる。スペクトルの解析には、通常図 1 に示した様な無限に薄い誘電率 ϵ' の薄膜が界面に存在するとした誘電体モデルを用いる。このモデルによれば輻射波の強度 $I_i(\Omega)$ と二つの入射波の強度 $I_{i1}(\omega_1), I_{i2}(\omega_2)$ の間に以下の様な関係が成り立つ [1,2]。

$$I_i(\Omega) = \frac{8\pi^3\Omega^2 \sec^2 \theta_i(\Omega)}{c^3 [\epsilon_i(\Omega)\epsilon_{i1}(\omega_1)\epsilon_{i2}(\omega_2)]^{1/2}} |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 I_{i1}(\omega_1) I_{i2}(\omega_2)$$

ここで $\Omega, \omega_1, \omega_2$ はそれぞれ輻射波及び二つの入射波の振動数、 $\epsilon_i(\omega)$ は振動数 ω に対する媒質 i の誘電率を表し、 $\theta_i(\Omega)$ は輻射波の進行方向と界面の法線方向がなす角度である。 $I_i(\Omega)$ を測定する事で、この関係から $|\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2$ が決定される。上式は SFG に対する式であるが、SHG に適用する場合は二つの入射波が同等である場合を考えればよい。 $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ は界面にある分子の配向、超分極率及びバルクと薄膜の誘電率によって決まる。このうち界面に

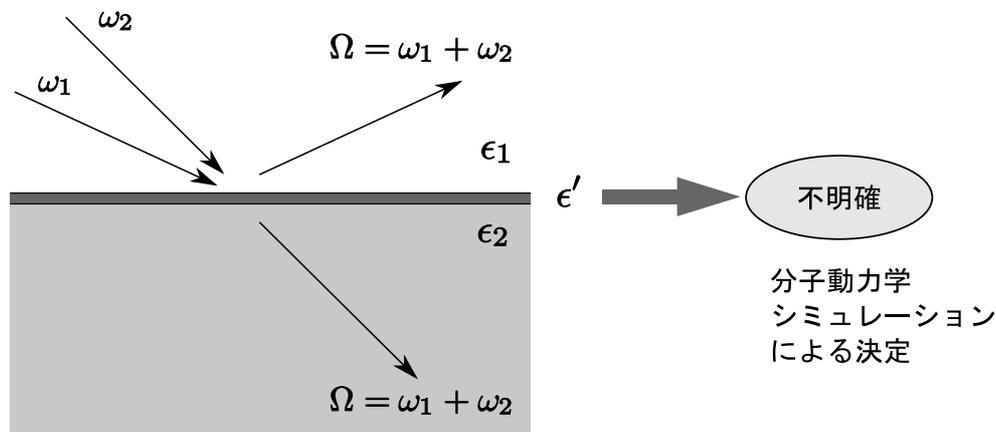


図 1: SFG の概念図と誘電体モデルの関係

ある分子の超分極率やバルクの誘電率は別に決める事が可能な量であるが、 ϵ' は実験的に決定困難な量であるため、結局 ϵ' が不明確なパラメーターとして残る事となる。

これまで ϵ' の値として、界面を構成する二つのバルクのどちらかの誘電率を用いたり、界面にある吸着分子のバルクでの誘電率を用いるといった事が行われてきたが、残念ながら分子の配向は ϵ' の値に敏感であり、これらの方法は必ずしも良い近似ではない事がわかっている [3,4]。一例として、亜鉛表面上にオクタデカンチオールが吸着した系に対する Hedberg らの SFG スペクトルの解析 [5] では、吸着種の傾きが 39° から 65° の間として得られており、この結果は界面にある分子配向の定量的な解析が困難である事を示している。この誤差の大部分は ϵ' が不確定である事に起因するものである。

ϵ' は分子レベルの薄さを持つ界面の光学的性質によって決まるため、その値を決定するためには分子レベルでの微視的な議論が必要である。そこで我々は分子レベルでの議論を可能とする分子動力学シミュレーションに基づいて界面の光学的性質を計算し、 ϵ' を決定する事とした。これを通して ϵ' の物理的な意味を明らかにし、従来の誘電体モデルの持つ曖昧さを解消する事を試みる。

本研究では ϵ' を計算するために、分子動力学シミュレーションから界面における局所電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ を計算し、電気変位 $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$ との関係

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{r}, \omega)} \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega)$$

を考えて、これより界面の誘電率 $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ を求める。従来の誘電体モデルでは界面は無限に薄い薄膜として考えていたが、ここでは界面は有限の厚さを持っており、その位置によって誘電率の値が異なる状況を考えている。得られた誘電率 $\epsilon(\mathbf{r}, \omega)$ を ϵ' と対応させる事で、誘電体モデルで用いるべき ϵ' の値を求める事が出来る。

以上の方法を水の界面に適用し、解析を行っている。これにより今まで不明確なまま残されていたパラメーター ϵ' が決定され、誘電体モデルに基づいた SHG 及び SFG に対する理論の曖昧さを解消する事ができると考えている。理論の詳細と水の界面へ適用した結果は当日報告する。

【参考文献】

- [1] T.F. Heinz, "Second-Order Nonlinear Optical Effects at Surfaces and Interfaces" in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, H.-E. Ponath and G.I. Stegeman eds. (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991), pp. 353-416.
- [2] C. Hirose, N. Akamatsu, and K. Domen, *Appl. Spectrosc.* **46**, 1051 (1992).
- [3] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. B* **59**, 12632 (1999).
- [4] G.R. Bell, C.D. Bain, and R.N. Ward, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 515 (1996).
- [5] J. Hedberg, C. Leygraf, K. Cimat, and S. Baldelli, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17587 (2007).