

界面の二次非線形分光における局所電場の理論と 界面誘電率の決定

(東北大院・理) ○白鳥 和矢、石山 達也、森田 明弘

【序】

界面は自然界における様々な化学的現象に影響を与えており、界面の性質を分子レベルで知る事は化学的現象一般を知るための足掛かりとして非常に重要である。界面の研究としては走査型プローブ顕微鏡や高真空中での分光、粒子線を用いた固体界面の研究が盛んであるが、液体界面へこれらの手法を応用する事は容易ではなく、液体界面に関する知見は限られたものであった。そのような中、ここ 20 年ほどで第二高調波発生 (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、その特異な界面選択性から液体界面を分子レベルで研究する手法として有力である事が実証され、盛んに研究が行われている。しかしながら、現状では SHG・SFG スペクトルを解析する理論は完全には確立されておらず、理論のさらなる発展が望まれている。

SHG・SFG スペクトルの解析においては、界面に生じる局所電場の効果が必要である事が知られている。スペクトル解析において一般に用いられる三層誘電体モデル [1] (図 1) では、界面誘電率 ϵ' を定義する事で局所電場を考慮している。しかし、現状では ϵ' の値が不明であるため局所電場も事実上決定できていない状況にあり、 ϵ' として適切な値を決定する事が求められている。

分子動力学シミュレーションによる界面の分子レベルでの解析は、局所電場及び ϵ' の決定に有力な手段となりうる。その為には、分子動力学シミュレーションにより

SHG・SFG スペクトルを計算する理論を確立する必要がある。SHG・SFG スペクトルは界面の二次感受率 $\chi^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2)$ を計算する事により得られるが、これは赤外光に対する共鳴項 $\chi^{(2), res}(\omega, \omega_1, \omega_2)$ と非共鳴項 $\chi^{(2), nonres}$ に以下のように分解する事ができる。

$$\chi^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) = \chi^{(2), res}(\omega, \omega_1, \omega_2) + \chi^{(2), nonres}$$

近年の分子動力学シミュレーションに基づいた理論の発展 [2] により、 $\chi^{(2), res}(\omega, \omega_1, \omega_2)$ の計算は可能となっているが、 $\chi^{(2), nonres}$ については実験のスペクトルと一致するような値を経験的に与えているのが現状である。その為実験のスペクトルが得られなければ、分子動力学シミュレーションのみによるスペクトルの再現は不可能であり、 $\chi^{(2), nonres}$ の計算は理論計算における基礎的な問題として残されている。そこで今回は非共鳴項 $\chi^{(2), nonres}$ を計算する理論及び計算結果について議論する。

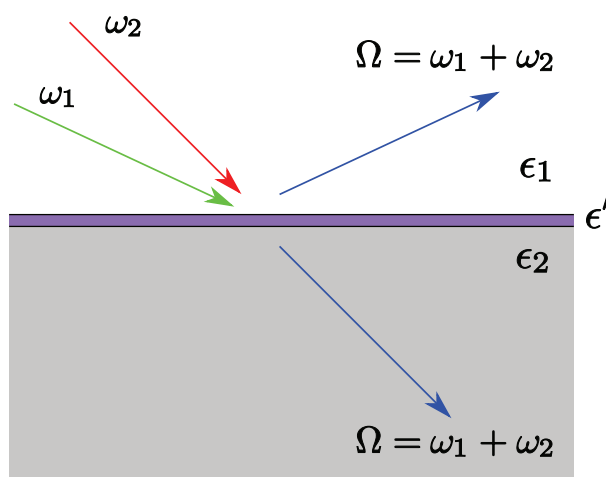


図 1: 三層誘電体モデルの模式図

【理論・計算】

界面の二次感受率の非共鳴項 $\chi^{(2), nonres}$ を計算する為、 $\chi^{(2), nonres}$ に対して分子動力学シミュレーションで計算可能な形への定式化を行った。この定式化に基づいた計算が正しい事を検証する為に、SFG スペクトルの分子動力学シミュレーションによる計算において最も研究が進んでいる水界面について計算を行った。その結果を図2に示す。縦軸が $\chi^{(2), nonres}$ の値、横軸はバルク方向へ向かってサンプリングする深さを表している。サンプリングする深さが深いほど誤差が大きくなっているのは、誤差が大きいバルクからの寄与を拾っているためである。二次感受率は界面でのみ値を持つ事から、バルクからの寄与を加えても値は変化しないはずであり、図2でも誤差を考慮に入れればある程度より深い部分ではあまり変化が見られず値が収束していると言える。

$\chi^{(2), nonres}$ の値とサンプリングの深さとの関連については、界面における水分子の配向及び数密度を見るとここでより明確に理解できる。図3 (a) は水分子の配向、(b) は数密度を表している。これより水分子は数密度が急激に変化する界面近傍で一定の配向を持ち、バルクに近づくともランダムな配向をとる事が分かる。図2において、 $\chi^{(2), nonres}$ の値もサンプリングの深さに対して同様の依存性を示しており、 $\chi^{(2), nonres}$ が配向構造と深い関連があることがわかる。理論の詳細については当日議論する。

【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] A. Morita, T. Ishiyama, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 5801 (2008)

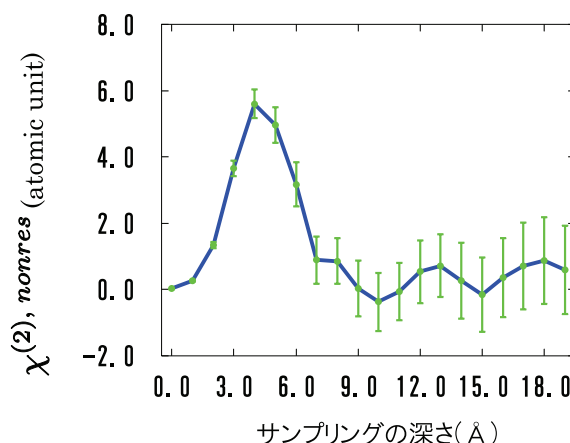


図2: サンプリングの深さと二次感受率の非共鳴項の関係

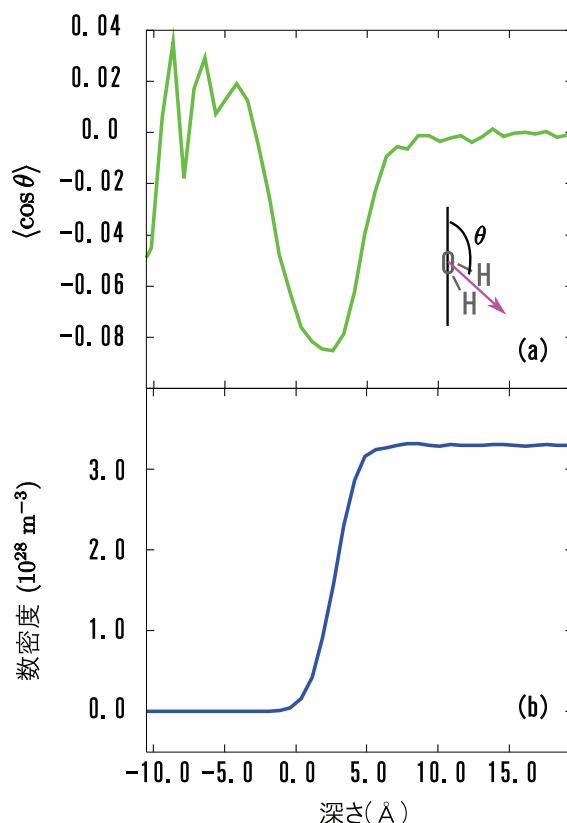


図3: (a) 深さと配向の関係、(b) 深さと数密度の関係