

3E08

界面及びバルクにおける誘起四極子を考慮した二次非線形分光の理論

(東北大院・理) 白鳥 和矢, 石山 達也, 森田 明弘

【序】

第二高調波発生 (SHG) や和周波発生 (SFG) 等の二次非線形光学応答は, 選択則により反転対称性を持つ物質では起こらないため, 反転対称性が崩れる界面の解析に対して大きな可能性を持っている. 界面の解析と言えば走査型プローブ顕微鏡や高真空中での分光, 粒子線を用いた手法等による固体表面を対象とした研究が進んでいるが, 液体界面に関しても適用可能な二次非線形分光の出現によりこれまでその多くが謎とされてきた液体表面の分子レベルでの理解が期待されている. しかしながら, 二次非線形分光により得られる信号には界面の分子レベルでの情報が含まれているものの, それを解析する理論は発展段階にあり今後の進展が望まれている状況にある.

真空中の分子と異なり, 凝縮系の光学応答を考慮する際には局所電場が重要となる. すなわち物質の内部にある分子が感じる電場 (局所電場) は印加された外部電場とは異なっており, この効果を考慮することで適切な議論が可能となる. しかしながら, バルク中の局所電場については古くから研究が行われてきた一方で, 界面に対しては理論が確立されていないのが現状である. 界面の二次非線形分光ではバルクに比べてより問題が複雑である [1]. まず界面では物質が空間的に一様に分布していないためにローレンツ電場のような誘電体モデルによる解析が困難であり, さらにバルクの応答まで考慮した際には入射波の屈折まで問題になるため注意深い解析が必要となる (次項図). そこで本研究では, 誘電体モデルによる決定が困難な界面における局所電場を分子動力学 (MD) シミュレーションにより求める理論を開発し, そのひとつの適用例として, 水の表面及びバルクにおける誘起四極子を考慮した SHG スペクトルの解析を行った.

【理論】

局所電場 \mathbf{E} は, 外部電場 \mathbf{E}^{ext} を印加した際のパラメータ $\overleftarrow{s}(z, \omega)$ により決定される. すなわち

$$\mathbf{E}(z, \omega) = \overleftarrow{s}(z, \omega) \mathbf{E}^{\text{ext}}(\omega)$$

である. ここで ω は振動数, z は界面に垂直な方向を表し, 外部電場は空間的に一様とした. パラメータ $\overleftarrow{s}(z, \omega)$ は印加する電場に依存せず物質固有の量として定義できるため, 局所電場を考察するにあたりこのパラメータ $\overleftarrow{s}(z, \omega)$ を計算することとした.

このように局所電場と外部電場が異なるのは, 外部電場が印加された際に周囲の分子が分極を起しその分極が電場を作り出すことによる. ここでの分極の物理的な起源は印加した外部電場の振動数に依存し, 赤外光付近の光であれば振動分極, より高振動数であれば電子分極が重要となる. 本研究では SHG スペクトルについて考察するが, SHG スペクトルでは通常, 分子の固有振動数より十分に高振動数である可視光を用いるため, 電子分極を考慮する必要がある.

そこで, MD シミュレーションで用いるモデルとして, 分子に電場が印加されたときに電子分極が誘起される point dipole (PD) モデルを想定し, 理論を構築した. PD モデル

では， ω の振動成分を持つ分子 i の双極子モーメント $\mu_i(\omega)$ 及び分子 i にかかる電場 $E_i(\omega)$ は以下のように書かれる．

$$\begin{aligned}\mu_i(\omega) &= \overleftrightarrow{\alpha}_i(\omega) E_i(\omega) \\ E_i(\omega) &= E_i^{\text{ext}}(\omega) - \sum_{j(\neq i)} \overleftrightarrow{T}_{ij} \mu_j(\omega)\end{aligned}$$

ここで， $\overleftrightarrow{T}_{ij}$ は，分子 i の位置座標を r_i として， $r_{ij} = r_i - r_j$ を定義すれば，

$$\overleftrightarrow{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{I} - \frac{3}{r_{ij}^5} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}$$

である．ここで， $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ であり， \mathbf{I} は単位行列である．以上を元にして， $E^{\text{ext}}(\omega)$ と $E(\omega)$ の関係を求めることで，分子 i の位置におけるパラメーター $\overleftrightarrow{s}_i(\omega)$

$$\overleftrightarrow{s}_i(\omega) = \left\{ \mathbf{I} + \sum_{j(\neq i)} \overleftrightarrow{T}_{ij} \overleftrightarrow{\alpha}_j(\omega) \right\}^{-1}$$

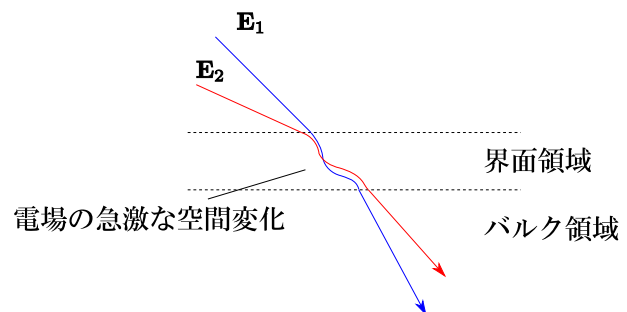
が得られる．これを x, y 方向について平均することで， $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$ を得ることができる．

これを基に，水の界面をスラブモデルにより近似し，MDシミュレーションを実行することでパラメーター $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$ を決定した．バルク中の局所電場では遠方の分子からの寄与が重要であることが知られているが，界面についても同様に大きな寄与があることが明らかとなり，遠方の補正も考慮して計算を行った．結果として界面に対して垂直な成分と平行な成分ではパラメーター $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$ の振る舞いが大きく異なり，また，深さ方向に対しても強く依存することが明らかとなった．

【四極子の寄与への適用】

局所電場を考慮しなければならない一つの例として，誘起四極子の寄与 [2] についての考察を行った．通常，双極子近似が成り立つ範囲では四極子の寄与を考慮する必要はないが，界面では分子サイズでの急激な電場の空間的变化が起こり得るため重要となる可能性がある．また，バルク中にも弱い四極子の寄与があるが，バルクは界面と比べて体積が圧倒的に大きいためこちらも重要となりうる．どちらも物質中の電場の空間的变化が重要であり，これらの寄与を考察するためには先に議論した局所電場についての知見が必要である．

そこで誘起四極子の寄与を含めた二次非線形分光の理論を先のパラメーター $\overleftrightarrow{s}(z, \omega)$ を用いた形で構築し，今回計算した局所電場を用いて四極子の寄与を見積もった．その結果についても報告する．



図：表面に電場が入射した際のイメージ図

【参考文献】

- [1] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, Y.R. Shen, Phys. Rev. B **59**, 12632 (1999)
- [2] P. Guyot-Sionnest, Y.R. Shen, Phys. Rev. B **38**, 7985 (1988)