

液体界面の局所電場理論と分子シミュレーション

(東北大院・理) 白鳥 和矢, 森田 明弘

【はじめに】 和周波発生 (SFG) 分光は, 界面を分子レベルで解析する有力な手段として発展してきており, 固体界面で主に用いられる高真空中での分光や走査型プローブ顕微鏡等では扱いにくい液体界面にも適用可能であるという特徴を持つ. しかし, これまで界面の局所電場に対する理解が不十分であったため, 得られたスペクトルから配向など界面分子の情報を精確に抜き出す事が出来ず, 理論の発展が望まれてきた [1]. 例えば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 SFG スペクトルの解析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 [2]. 一般的に界面の局所電場は界面誘電率 ϵ' により決定されるが [3], ϵ' の値が不明確であるためにこのような不確定な結果が得られてしまう. そこで我々は ϵ' に対する分子レベルでの定義を与え, 分子動力学シミュレーションに基づいて ϵ' を計算する方法を開発してきた.

バルク中の局所電場については古くから研究があり, 誘電体モデルを用いて容易に計算する事ができる. 一方界面における局所電場については, 誘電体モデルを拡張したモデルも提唱されているが, 分子レベルのミクロな情報が考慮できないため新たな計算方法の確立が望まれてきた [4]. そこで我々は, MD シミュレーションにより界面を分子レベルで取り扱う事で局所電場を決定する理論の構築を行った.

MD シミュレーションにより得られる局所電場は深さ方向の位置に対する連続的な関数として定義されるが, 界面誘電率 ϵ' は定数として与えられる. そこで界面誘電率 ϵ' を MD シミュレーションにより得られる局所電場を用いて定義し, ϵ' を計算する方法についても確立した. 水表面に適用した結果を紹介する.

【局所場補正係数と誘電率】 物質に外場が印加されると, 物質を構成する各分子に双極子モーメントが誘起される. 誘起された双極子モーメントは周囲に電場を作り出すので, 物質内の分子が感じる局所電場は印加した外場と周囲にある分子の誘起双極子モーメントによる電場の和となる. 液体界面に一様な外場 E^{ext} が印加された場合を考えると, 界面法線方向 z の関数として局所電場 $E(z)$ が得られる. そこで, E^{ext} と $E(z)$ の関係を

$$E(z) = s(z)E^{\text{ext}}$$

と表す事とする. ここで, $s(z)$ は局所場補正係数であり, 物質固有の量として定義できる.

この局所場補正係数を用いて誘電率は $\epsilon = s_{xx}/s_{zz}$ により計算される. 従って, 界面誘電率を決定するためには界面における局所場補正係数を決定すれば良い事になる. 界面誘電率 ϵ' は定数であるが, $s(z)$ は z の関数として与えられるので, まず z の関数としての局所場補正係数を計算し, それを何らかの方法で平均して定数とする必要がある.

【局所場補正係数の計算】 $s(z)$ を決定するにあたり, 界面から十分離れたバルク部分では誘電体モデルが有効である. しかし, 誘電体モデルは物質が等方的である事を仮定しており, 界面のように非等方な系には適用できない. そこで我々は界面を分子動力学法によりシミュレーションし, $s(z)$ を計算する方法を確立した.

ここでは水表面に注目し，スラブモデルを用いた MD シミュレーションにより $s(z)$ を計算した結果を紹介する．そのうち s_{zz} 成分について図 1 (a) に示す． $z = 0$ 付近が界面であり， z が正の方向に気層，負の方向に液層が形成されている．比較の為，誘電体モデルにより得られる局所場補正係数をあわせて図 1 (a) に示す．界面から十分深いバルク領域では今回の計算と誘電体モデルがよく一致している事が分かるが，両者は界面において大きく異なっており，誘電体モデルが界面では破綻する事が明らかである．

【界面誘電率の決定】 局所場補正係数 $s(z)$ のミクロな描像は図 1 (a) のように深さの関数として与えられるべきものであるが，界面誘電率 ϵ' は定数として定義されるので，それを計算するために定数としての局所場補正係数を決める必要がある．そこで和周波の発生過程を考察した結果，その値は局所電場補正係数について二次分極の重みつき平均として定義すれば良い事が明らかとなった．これは和周波が二次分極から生じる事から，二次分極が大きな値を持つ位置での局所場補正係数が重要である事を示している．そこで MD シミュレーションにより二次分極を計算し (図 1 (b))，これを重みとして $s(z)$ の重みつき平均を z に対してとることで定数としての局所場補正係数を得た．得られた定数の局所場補正係数より界面誘電率を計算すると， $\epsilon' = 1.6$ という値が得られた (図 2)．これは水のバルクの誘電率に近いものであり，図 1 (b) で明らかなように二次分極が比較的バルクに近い領域で値を持つ事が影響している．またこの結果は，これまでの拡張誘電体モデルではむしろ気相に近い値が得られていた事と対照的な結果となっている．拡張誘電体モデルでは二次分極がどのような位置に生じるかを考慮できないためこのような違いが生じており，二次分極の位置を知る事が界面誘電率を決定する上で重要であると言える．

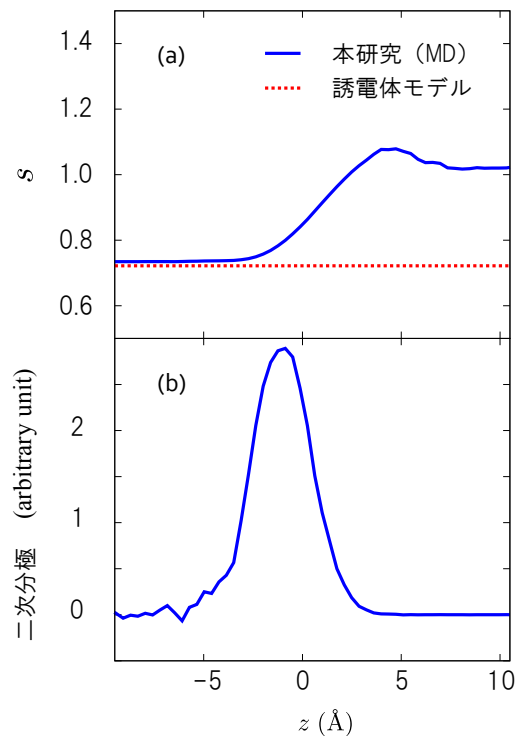


図 1: 横軸を深さ z の関数としたときの (a) 局所場補正係数の zz 成分及び (b) 指定した外場を印加した際に誘起される二次分極の z 成分．

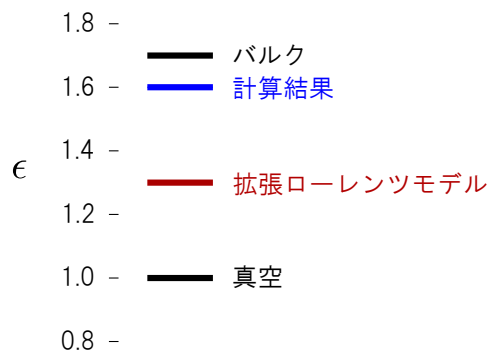


図 2: 計算により得られた界面誘電率の値．比較としてバルクと真空及び拡張ローレンツモデルによる結果を示す．

【参考文献】

- [1] K. Shiratori, A. Morita, J. Chem. Phys. **134**, 234705 (2011)
- [2] J. Hedberg, C. Leygraf, K. Cimatu, and S. Baldelli, J. Phys. Chem. C **111**, 17587 (2007)
- [3] S. Yamaguchi, K. Shiratori, A. Morita, and T. Tahara, J. Chem. Phys. **134**, 184705 (2011)
- [4] X. Zhuang, P.B. Miranda, D. Kim, and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **59**, 12632 (1999)