

## 2E07

### 液体ベンゼン界面の和周波発生における対称性の破れのメカニズム

(東北大院・理) ○川口達也、石山達也、森田明弘

【序】和周波発生(Sum Frequency Generation: SFG)は2次の非線形光学過程であり、これを応用した振動分光法は、界面の振動スペクトルを与えるので表面科学の分野で広く用いられている。近年、液体ベンゼンの気液界面の SFG スペクトルが Hommel と Allen により報告された<sup>1</sup>。ところで、ベンゼンのような反転中心をもつ分子から成る系では、理論的に SFG は起こらないと予想される。これは、系の2次の非線形感受率が構成分子の超分極率の和で表され、ベンゼンのような反転中心をもつ分子の場合、赤外-ラマン相互禁制律からその超分極率が0となるからである。この理論と実験の不一致はベンゼンの対称性( $D_{6h}$ )が界面で破れていることを示唆する。本研究では、液体ベンゼン界面の和周波発生における対称性の破れのメカニズムを、分子動力学(Molecular Dynamics: MD)シミュレーションを用いて解析する。この解析結果は、ベンゼンに限らず、反転中心をもつ分子のみからなる系の SFG スペクトルを解析する上で役立つだろう。

【モデル】SFG スペクトルは系の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を計算すれば求められる。我々のグループは $\chi^{(2)}$ の時間相関関数表示を提唱し<sup>2</sup>、さらに、そのように表示された $\chi^{(2)}$ を計算するのに適切なモデリング手法として Charge Response Kernel (CRK)理論を提唱した<sup>3</sup>。また、本研究では界面における分子の対称性からの破れを議論するので、使用する分子モデルは厳密に  $D_{6h}$  対称性をもつことが望ましい。そこで、本研究では群論と CRK 理論を用いて振動かつ分極する全く新しいベンゼンの分子モデルを構築した。

【計算】 $33.56 \times 33.56 \times 167.78 \text{ \AA}^3$ のシミュレーションセルを用い、分子数256で、3次元周期境界条件のもと液体ベンゼンのスラブを形成し、z軸に垂直な気液界面のシミュレーションを実行した。計算アルゴリズムは Velocity Verlet 法で、時間刻みは0.544 fsである。アンサンブルは NVE (平均温度293 K)を用いた。

【結果と考察】まず、モデルの妥当性の確認のため、拡散係数や動径分布、蒸発エンタルピーなどを計算し、実験値と比較した。これらの結果はいずれもよく実験値を再現した。図1は、界面垂直方向(z軸方向)に対するベンゼン分子の密度分布を表す。この分布から $|z|=16.8 \text{ \AA}$ にて界面が形成されていることがわかる。図2は ssp スペクトル強度の計算と実験の比較である。計算は実験をよく再現している。なお、 $\chi^{(2)}$ の非共鳴項は主要ピークの強度とバックグラウンドの強度の比が実験と同程度となるように決定し、値は-0.46であった。また、実験で観測されている  $3010 \text{ cm}^{-1}$  付近の小さなピークは倍音であると帰属されており、本研究で用いたモデルにはそのような効果は含まれていないので、計算には現れていない。

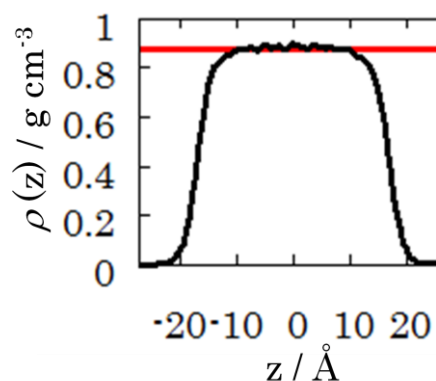


図1. 界面垂直方向の密度分布  
黒：計算、赤：実験（液体）

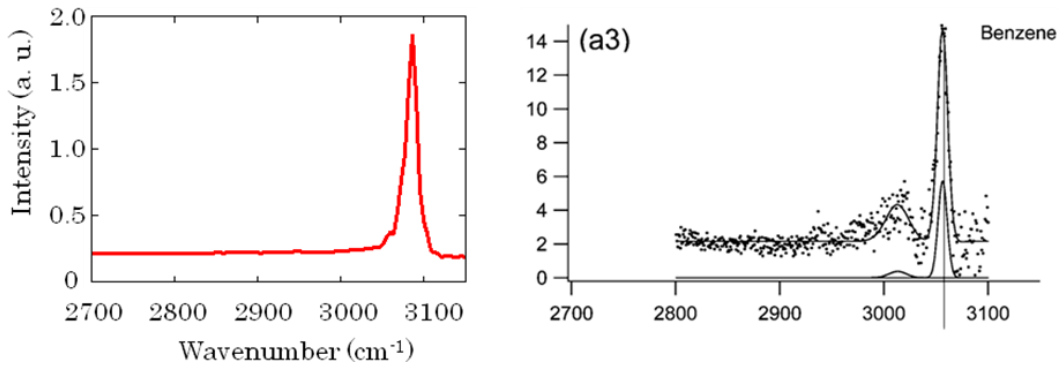


図 2. SFG (ssp) スペクトル強度の計算と実験の比較。左：計算、右：実験<sup>1</sup>

このピークがどのような振動によるものかを解析するため、今回注目している CH 伸縮振動領域の非線形感受率を以下のように各基準振動成分に分解した。

$$\chi_{pqr}^{(2),\text{res}}(\omega_{\text{IR}}) \approx \sum_i^{\text{molecule}} \sum_{m,n}^{\text{CHstr.}} \rho_{pqr,i}^{mn}(\omega_{\text{IR}})$$

$$\rho_{pqr,i}^{mn}(\omega_{\text{IR}}) = \frac{i\omega_{\text{IR}}}{k_{\text{B}}T} \left( \frac{\partial \alpha_{pq}}{\partial Q_m} \right)_{\text{eq}} \left( \frac{\partial \mu_r}{\partial Q_n} \right)_{\text{eq}} \int_0^\infty dt \langle Q_{m,i}(t) Q_{n,i}(0) \rangle e^{i\omega_{\text{IR}}t}$$

この解析の結果、得られた SFG のピークはラマン活性な  $A_{1g}$  対称性 CH 伸縮振動モード( $\nu_2$ )と赤外活性な  $E_{1u}$  対称性 CH 伸縮振動モード( $\nu_{20}$ )によるローカルモードであることがわかった。界面における気相側と液相側の周辺環境の違いがベンゼンの対称性を崩し、もともと近い振動数を持ち、混ざりやすい状況にあったこれら 2 つのモードが混ざり合い、ローカルモードが生じたと考えられる。なお、この振動モードは図 3 のようにベンゼン分子の片側が激しく振動し、他方はほとんど振動しない振動モードであると考えられる。これまで、液体ベンゼンの SFG スペクトルに対して双極子の寄与を考えて解析してきたが、ベンゼンの性質から考えて四重極の寄与も考慮する必要がある。現在はスペクトルに対する四重極の寄与の見積もりを行っており、さらなる解析を進めている。詳細は当日議論する。

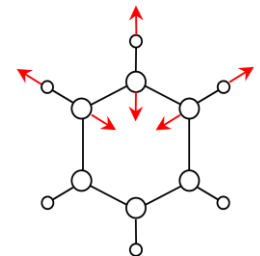


図 3. ローカルモードの概念図

【参考文献】

- <sup>1</sup> E. L. Hommel and H. C. Allen, *Analyst* **128**, 750 (2003).
- <sup>2</sup> A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **106**, 673 (2002).
- <sup>3</sup> T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).