

3P057

二次の非線形界面分光における電気四極子由来のバルク成分の計算
(東北大学理学研究科¹、三菱化学²) 澤井寛美¹、白鳥和矢²、石山達也¹、森田明弘¹

Calculation of bulk contribution via electric quadrupole
in second-order nonlinear interfacial spectroscopy
(Graduate School of Science, Tohoku University¹, Mitsubishi Chemical²)
Hiromi Sawai¹, Kazuya Shiratori², Tatsuya Ishiyama¹, Akihiro Morita¹

【序】二次の非線形光学過程である第二高調波発生 (SHG) や和周波発生 (SFG) は、双極子近似内において空間反転対称性を持つ場合には禁制であることが知られている。そのため、これらを用いた界面選択的な分光法は近年広く用いられている。しかし、二次の非線形光学過程の界面選択性は双極子近似内において成り立つものであり、電気四極子の寄与などの高次の項を考えるとバルクのような反転対称な系からも禁制でないことも知られている。ここで、界面とバルクの体積の差を考えると、バルクからの寄与を考慮する必要があることが指摘される。実験的に界面寄与とバルク寄与の分離というものは難しい。

分子動力学 (MD) 法を用いた双極子近似内の二次の非線形感受率の計算方法、およびスペクトルの再現はすでに行われており、さらに電気四極子の寄与を含んだ感受率の計算方法もすでに提案されている。本研究はこれらの方法を用いて、水の気液界面の和周波スペクトルの電気四極子由来のバルク成分の計算を行うものである。

【理論】SFG の電気四極子由来の感受率の計算は森田[1]によって提案されている。摂動ハミルトニアンとして、静電ポテンシャルの多極子展開の電気四極子の項まで含めた摂動密度行列を考え、その密度行列で双極子演算子、四極子演算子を挟んで期待値を計算する式を導出する。それらの期待値を分極の多極子展開の式に代入してやると、和周波分極を計算する式が導かれるという流れである。これらの手順を踏むと、電気四極子まで含んだ感受率を4つの感受率 $\chi^{D0}, \chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$ を用いて表すことができる。この感受率のうち、 χ^{D0} は双極子寄与から生じる項であり、 $\chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$ が電気四極子寄与から生じる項である。これらの感受率は赤外光と共鳴する振動共鳴項と振動非共鳴項に分けられ、振動共鳴項は

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{D0} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^{D1} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta'_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^{D2} &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) q_{lk}(0) \rangle \\ \chi_{ijkl}^Q &= \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle\end{aligned}$$

のように、双極子 μ 、電気四極子 q 、双極分極率 α 、四極分極率 β, β' を用いた時間相関関数のラプラス変換によって計算される。ただし、これらの分極パラメータは以下のような関係にある。

$$\mu(s, E) = \alpha(s)E + \beta'(s)\nabla E + \dots$$

$$q(s, E) = \beta(s)E + \dots$$

ここで、 s は分子の内部座標、 E は電場、 ∇E は電場勾配を表す。

本研究ではこれらの時間相関関数を MD 法から計算するために、分極パラメーターが時間に依存して振動するモデルを新たに作成した。水分子の 2 つの OH 結合距離と HOH 角を内部座標として、内部座標を実験値から少しずらした構造の双極子モーメント、四極子モーメントを Gaussian で計算 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) して、4 点差分から分極パラメーターを内部座標の 1 次の関数として定式化した。双極分極率、四極分極率については、外場として電場がかかった時の双極子モーメント、四極子モーメント、電場勾配がかかった時の双極子モーメントをそれぞれ計算して、同様に 4 点差分より定式化した。すると、分極パラメーターは

$$f = f_0 + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f}{\partial s_i} \Delta s_i \quad \begin{array}{l} s: \text{内部座標} \\ f: \mu, q, \alpha, \beta, \beta' \end{array}$$

となる。水分子の振動モデルについては Marti[2]らの分子内力場を用いて、赤外スペクトルを再現するモデルとなっている。これらを組み合わせることによって、時間に依存して振動する水モデルとした。

実際の研究では自作したプログラムを用いて、上記の水 512 分子、1 辺 24.8 Å の立方体セル (密度 = 1.0 g/cm³)、NVE アンサンブル、速度ベルレ法、時間刻み 0.5 fs、3 次元周期境界エワルドという条件の水バルクをシミュレーションした。分極パラメーターを計算する際に、上記の式は分子固定系での式であるため、空間固定系での座標を慣性主軸に回転させる回転行列を作成する、上記の式で分子固定系での分極パラメーターを計算する、回転行列を用いて空間固定系にする、という計算を行っている。

これらの手順によって電気四極子寄与まで含む二次の感受率を計算することができる。また、バルク成分を計算する方法は白鳥[3]らによって提案されている。すると、二次感受率は

$$\chi^{(2)} = \chi^{\text{ID}} + \chi^{\text{IQ}} + \chi^{\text{IQB}} + \chi^{\text{B}}$$

のように 4 つの項に分けることができる。

【結果】二次の感受率のうち、バルクの情報を持つものとして χ^{IQB} 、 χ^{B} の 2 項があげられる。本研究ではこの 2 項の赤外振動数依存性を含めて MD 計算から求め、それを表面項と定量的な比較を試みた。詳細については当日発表する。

[1] A. Morita, Chem. Phys. Let, 398, 361 (2004)

[2] J. Marti et al, J. Mol. Liq, 62, 17 (1994)

[3] K. Shiratori and A. Morita, Bull. Chem. Soc. Jpn. Submitted.