

1P070

電気四重極由来のバルク成分を含めた和周波発生界面分光法の包括的な計算

(東北大学理学研究科) ○澤井寛美、白鳥和矢*、石山達也、森田明弘

Comprehensive calculation of sum frequency generation spectroscopy including
the bulk contribution from electric quadrupole

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Hiromi Sawai, Kazuya Shiratori*, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

* 現所属：株式会社 三菱化学科学技術研究センター

Present address: Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.

【序】二次の非線形光学過程である和周波発生は双極子近似の範囲内では、空間反転対称性を持つ系では禁制であることが知られている。そのため、界面のように対称性の破れた部分から選択的に取得できることから、界面分析手法として広く用いられるようになっている。しかし、この界面選択性は双極子近似内においてのみ成り立つものであり、電気四重極などの高次の寄与由来の和周波は反転対称な系でも禁制でないことが知られている。ここで、双極子近似の寄与が電気四重極の寄与よりも大きいことは明確であるが、界面とバルクの体積差を考えるとこれらの高次の寄与が無視できず、界面の情報を精密に得るにはバルク成分を考慮する必要があると指摘される。しかし、実験的に界面成分とバルク成分を分離することは困難である。

近年、和周波発生スペクトルを分子動力学 (MD) シミュレーションにより計算する手法が開発されており、界面付近の分子レベルでの描像を調べるためのツールとして応用されている。また、電気四重極寄与を含んだバルク成分の計算方法についても提案されている[1]。本研究では電気四重極の寄与まで考慮した和周波スペクトルを界面系、バルク系の2つのMDシミュレーションにより計算し、界面成分とバルク成分を分離することを目的としている。

【理論】和周波発生はある系に2つの光が入射された際に

$$\mathbf{P}^{(2)}(\Omega = \omega_1 + \omega_2) = \chi^{(2)}(\Omega, \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)$$

という、2つの光の振動数の和で振動する分極が生ずることで観測される。この光の強度は非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の2乗に比例するため、シミュレーションではこの非線形感受率を計算する。和周波発生の電気四重極の寄与まで含めた非線形感受率の計算は森田[2]によって提案されている。電気四重極まで含んだ感受率は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、 $\chi^{D1}, \chi^{D2}, \chi^Q$ が電気四重極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

$$\chi_{ijk}^{D0} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (1)$$

$$\chi_{ijkl}^{D1} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta'_{ilj}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (2)$$

$$\chi_{ijkl}^{D2} = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \alpha_{ij}(t) q_{lk}(0) \rangle \quad (3)$$

$$\chi_{ijkl}^Q = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle \beta_{ij}(t) \mu_k(0) \rangle \quad (4)$$

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フーリエ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ーは以下のような関係にある。

$$\begin{aligned} \mu(s, E) &= \alpha(s)E + \beta'(s)\nabla E + \dots \\ q(s, E) &= \beta(s)E + \dots \end{aligned}$$

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、これらの分極パラメーターを分子の内部座標から計算できるようなモデルを作成し、非線形感受率の計算を行った。また、分極パラメーターの中でも双極子 μ が水素結合の生成とともにその振る舞いを変化することが知られており[3]、その効果を含めることにした。加えて四極分極率 β 、 β' も水素結合によって変化することがわかったため、本研究ではその効果を MD に組み込むことを考えた。具体的には図1のような、水素結合を生成している3量体の構造を作り、H原子上に生じる電場に対して水素結合存在下での四極分極率 β 、 β' がどのように変化するかをプロットし、その振る舞いを観測した。そして、電場の向きと大きさに対して関数形を決定できた。非線形感受率を計算するには、(1)~(4)式の時間相関関数を MD シミュレーションにより求める必要がある。この時、シミュレーションの各ステップでの H 原子上にかかる電場を計算し、その電場の大きさと向きから四極分極率に補正をかけるという手順で水素結合の寄与を取り入れることにした。

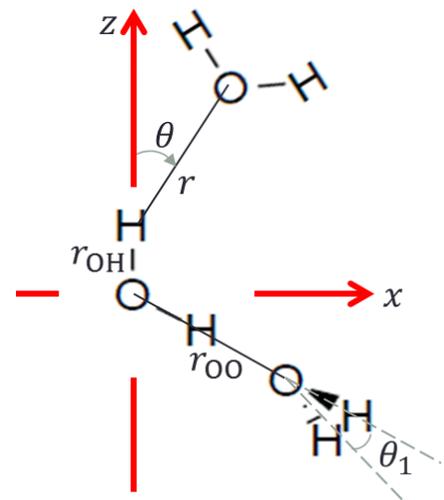


図1

$$r = 2.0 \sim 17.5 \text{ \AA}$$

$$\theta = -90 \sim 30 \text{ degree}$$

$$r_{OH} = 0.9579 \text{ \AA}, r_{OO} = 2.98 \text{ \AA}$$

$$\theta_1 = 60 \text{ degree}$$

実際の研究では自作したプログラムを用いて水 512 分子、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でバルクの系と界面を含む系でそれぞれシミュレーションを行い、非線形感受率の界面成分とバルク成分を計算した。

【結果】本研究によりバルク成分と界面成分を個別に計算することができた。その結果からは水のバルクに固有の振動数 3400cm^{-1} 付近に無視できないくらいの大きさのバルク成分が存在することがわかった。その詳細については当日発表する。

[1] Shiratori, K.; Morita, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 1061.

[2] Morita, A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 361.

[3] Morita, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3158.