

和周波発生分光法における三次感受率の効果： 水の分子動力学シミュレーションによる研究

¹東北大院理, ²ケンブリッジ大, ³京都大学触媒・電池元素戦略ユニット

○城塚達也¹, 平野智倫¹, Michiel Sprik², 森田明弘^{1,3}

Effect of Third-Order Susceptibility in Sum Frequency Generation Spectroscopy: Molecular Dynamics Study in Liquid Water

○Tatsuya Joutsuka¹, Tomonori Hirano¹, Michiel Sprik², Akihiro Morita^{1,3}

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Department of Chemistry, University of Cambridge, UK

³ ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 When sum frequency generation (SFG) spectroscopy is applied to charged solid/liquid interfaces, the observed SFG signals include both the second-order and third-order polarizations. The latter is called the $\chi^{(3)}$ effect, which mainly includes induced molecular orientation by electric fields at charged interfaces. We theoretically evaluate the $\chi^{(3)}$ effect on the SFG spectroscopy of liquid water using molecular dynamics (MD) simulations. The MD simulations enable us to definitely calculate the $\chi^{(3)}$ susceptibility as a bulk property, and thereby separating it from the usual $\chi^{(2)}$ effect shown in the SFG spectra. The calculated results of $\chi^{(3)}$ for liquid water are fairly consistent with the experimental estimates. The present finding is utilized to analyze the spectral change of SFG at the air/water interface under electric fields and at the charged silica/water interface. The present analysis of the spectral changes allows for distinguishing the intrinsic change of the interface structure and the $\chi^{(3)}$ effect from bulk liquid.

【序】 和周波発生 (SFG) 分光法や第二次高調波発生 (SHG) 分光法は様々な界面構造の詳細を明らかにすることができる。しかし荷電した固液界面では、電荷のつくる電場が液体内部に浸透して、新たな三次の寄与が生じる。これは表面第一層ではなく拡散層からの信号となって、界面選択性にも影響する。二次 ($\chi^{(2)}$) と三次 ($\chi^{(3)}$) の応答を実験的に区別するのは必然的に曖昧さが含まれ、これまで理論的にも明らかにされていない。

よって、本研究では水に対する SFG 分光法における三次の感受率 $\chi^{(3)}$ の効果を理論的に調べる。[1] 明確に二次と三次の応答を区別するためバルク水の分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて $\chi^{(3)}$ を計算し、実験と比較する。更に、得られた $\chi^{(3)}$ を用いて荷電したシリカ・水界面 (Fig. 1) の SFG スペクトルを解析する。

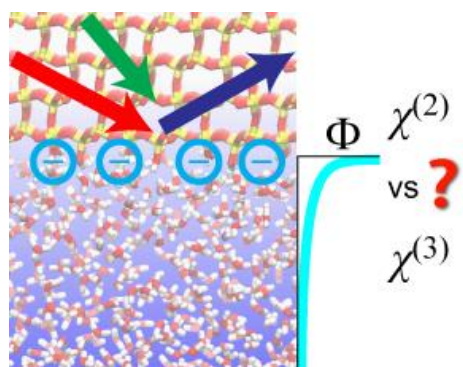


Fig. 1. SFG spectroscopy at a charged silica/water interface.

【方法】 ここで、バルク水で $\chi^{(3)}$ を計算する条件を説明する。三次元周期境界条件で 500 個の水分子[2]を用いた。電場強度は $E_0 = 0.1, 0.3 \text{ V/\AA}$ とした。次に、同じ水モデル 500 個と 2 つのシリカの板を用いて MD シミュレーションを実行した。シリカの構

造は表面のヒドロキシル基以外 α -石英に拘束した。脱プロトン化した表面は4つのプロトンを引き抜いてモデル化し、この負電荷を相殺し水中に電場をかけるため反対側のヒドロキシル基の部分電荷を増加させた。

【結果・考察】 計算された yyz , yzx , zzz 分極の $\chi^{(3)}$ を Fig. 2 に示す。このスペクトルの虚部は 3250 cm^{-1} 付近にピークを持ち 3500 cm^{-1} 付近に小さなピークが見られる。その線形は IR や Raman スペクトルに似ているが低振動数側が強調されていて、free OH のバンドは見られない。一方、実部は低振動数側で正のピーク高振動数側で負のピークを示す。これらの線形は実部・虚部共に荷電した水界面での実験の見積もり[3]と一致する。

得られたスペクトルを更にシリカ・水界面 (Fig. 1) におけるスペクトル変化に適用する。Fig. 3 は中性と脱プロトン化した界面における計算された SFG スペクトル ($\text{Im}\chi^{(2)}_{yyz}$) を示す。2つのスペクトルはそれぞれ低い pH と高い pH で測定された実験の SFG スペクトル[4]を定性的に再現した。バルク成分を排除し界面における本質的なスペクトルを抽出するため、脱プロトン化したシリカ・水界面における $\text{Im}[\chi^{(2)}_{yyz} + \chi^{(3)}_{yyz}\Phi]$ をさまざまな深さ方向のカットオフに対して Fig. 4 に示す。このスペクトルは界面から約 7 Å で収束し、正のピークは中性の界面 (Fig. 3) と比べると強くなっていることが分かる。

同様の解析で空気・水界面における電場によるスペクトル変化を説明できた[1]ことから、この解析は界面構造の本質的な変化とバルク溶液の $\chi^{(3)}$ 効果を分離するのに強力な手法であると分かった。

【参考文献】

- [1] T. Joutsuka, T. Hirano, M. Sprik, A. Morita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/C7CP01978E (2017). (PCCP HOT Articles)
- [2] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).
- [3] Y.-C. Wen, S. Zha, X. Liu, S. Yang, P. Guo, G. Shi, H. Fang, Y. R. Shen, and C. Tian, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 016101 (2016).
- [4] A. Myalstin, S. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **120**, 9357 (2016).

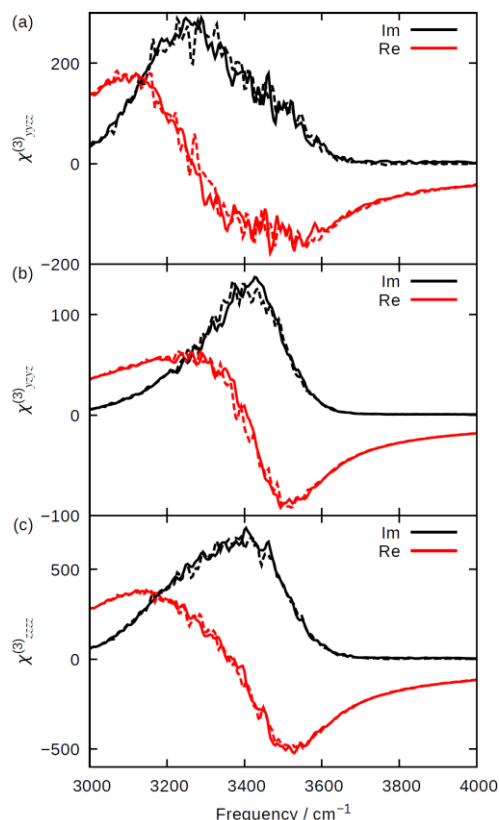


Fig. 2. (a) $\chi^{(3)}_{yyz}$, (b) $\chi^{(3)}_{yzx}$, (c) $\chi^{(3)}_{zzz}$ of bulk water. The solid and dashed lines are calculated with $E_0 = 0.1, 0.3\text{ V/Å}$, and the black and red lines denote the imaginary and real parts.

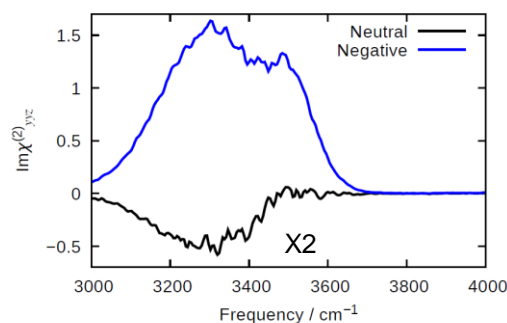


Fig. 3. $\text{Im}\chi^{(2)}_{yyz}$ at neutral and deprotonated (negative side) silica/water interfaces.

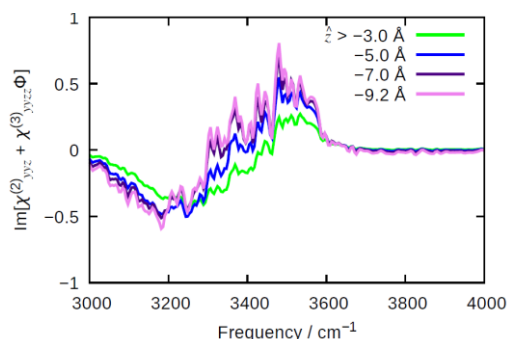


Fig. 4. $\text{Im}[\chi^{(2)}_{yyz} + \chi^{(3)}_{yyz}\Phi]$ at the deprotonated silica/water interface.