

## 和周波発生分光におけるバルク四重極効果の検討

<sup>1</sup>東北大院理, <sup>2</sup>筑波大院数理, <sup>3</sup>京都大ESICB

○森渉<sup>1</sup>, 近藤正人<sup>2</sup>, 奥野将成<sup>2</sup>, 王琳<sup>1,3</sup>, 石橋孝章<sup>2</sup>, 森田明弘<sup>1,3</sup>

### Investigation of bulk quadrupole effect in sum frequency generation spectroscopy

○Wataru Mori<sup>1</sup>, Masato Kondoh<sup>2</sup>, Masanari Okuno<sup>2</sup>, Wang Lin<sup>1,3</sup>,  
Taka-aki Ishibashi<sup>2</sup>, Akihiro Morita<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

<sup>3</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

**【Abstract】** The sum frequency generation (SFG) spectroscopy is considered to have interface selectivity because induced SF dipole is generated only in interface. However, the sources of SFG include electric quadrupole contribution beyond the dipole approximation, and the SF quadrupole can arise from the bulk region. To clarify the contribution, we investigated liquid-vapor interface of propylene carbonate in combination of heterodyne-detected SFG measurement and molecular dynamics (MD) simulation. As a result, MD simulation showed that only the interface-dipole term  $\chi^{\text{ID}}$  does not reproduce the experimental SFG spectra in the C=O stretching band. We assigned the discrepancy to the contribution of the bulk quadrupole term,  $\chi^{\text{IQB}}$ . The calculated value of  $\chi^{\text{IQB}}$  is larger than that of  $\chi^{\text{ID}}$ . Therefore, the bulk contribution is dominant in the experimental SFG spectra in the C = O stretching band.

#### 【序】

和周波発生 (SFG) 分光は界面を選択的にプローブする手法として広く用いられている。しかし、観測するシグナルに四重極由来の成分が含まれているという指摘が近年なされている。SFG 分光は双極子近似によれば界面選択性を有するが、四重極まで考慮するとバルクからの寄与が現れる。実際に水の変角振動においてはバルク四重極成分が支配的であることが報告されているが[1], 他の系での四重極成分の効果については未だあまり明らかでない。本研究ではヘテロダイン SFG の実験と理論計算の共同により炭酸プロピレンの C=O 伸縮振動におけるバルク四重極の効果を検討した。

ヘテロダイン検出 SFG 分光は二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の強度に加えて位相も計測できるので、より詳細にバルク四重極の効果を議論することが可能である。分子動力学シミュレーションを用いた SFG スペクトル計算との対応を議論した。

#### 【方法 (実験・理論)】

ヘテロダイン検出振動 SFG 測定では、可視光を 630 nm に、赤外光を 1700-1900 $\text{cm}^{-1}$  に設定した。z-cut 水晶を参照試料に用いて、スペクトルの強度と位相の規格化を行い、試料の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。SFG, 可視, 赤外光の偏光は、それぞれ, S, S, P とした (SSP 偏光配置)。炭酸プロピレンの SFG スペクトルの理論計算は、双極子近似に基づくもの[2]を用いた。

C=O 伸縮振動に対する四重極由来の成分 $\chi^{\text{IQB}}$ は、バルク中の分子の寄与の和として以下のエネルギー表現式で計算した[3]。

$$\chi_{ijk}^{\text{IQB}}(\omega_{\text{IR}}) = -\rho_{\text{bulk}} \langle D_{ii} D_{jj} D_{kk} D_{zl} \rangle \sum_a^{\text{mode}} \frac{1}{\omega_a} \left( \frac{\partial \beta_{IJL}}{\partial q_a} \right) \left( \frac{\partial \mu_K}{\partial q_a} \right) \frac{1}{\omega_{\text{IR}} - \omega_a + i\Gamma_a}$$

但し、 $D$ は分子の回転行列、 $\partial\beta/\partial q_a$ は四重極分極率 $\beta$ の振動モード微分、 $\partial\mu/\partial q_a$ は遷移双極子モーメント、 $\omega_a$ は共鳴振動数、 $\Gamma_a$ はダンピング項である。 $\partial\beta/\partial q_a$ と $\partial\mu/\partial q_a$ はB3LYP/aug-cc-pVTZの量子化学計算で求めた。この $\chi^{\text{IQB}}$ を任意の分子で計算するツールを開発した。そのツールを用いて炭酸プロピレンのC=O伸縮振動の $\chi^{\text{IQB}}$ を求め、バルク四重極の効果を界面双極子成分と比較し考察した。

### 【結果・考察】

炭酸プロピレンのC=OバンドにおけるSSP偏光の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部の実験と計算の結果をFig.1に示す。(a)の実験ではC=Oバンド全体にわたって負のシグナルが得られたが、(b)のMD計算では負のバンドと正のバンドが分かれて現れ、計算が実験結果を再現しない。

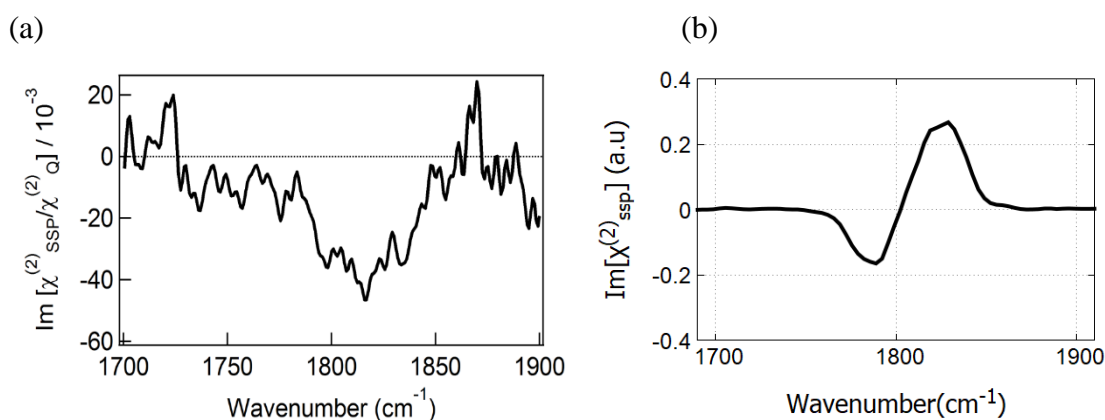


Fig. 1.  $\text{Im}[\chi^{(2)}]$  spectrum (SSP) of propylene carbonate by (a) heterodyne experiment and (b) MD simulation.

この食い違いを解明するために、計算したSSP偏光の $\chi^{\text{ID}}$ と $\chi^{\text{IQB}}$ をFig.2に示す。破線のバルク四重極成分が実線の界面双極子成分の正のバンドを打ち消すほどの寄与があることが明らかになった。よって炭酸プロピレンのC=O伸縮振動領域においてバルクからの四重極の寄与が支配的であることが示唆された。このようにバルク四重極の効果を考慮することでより実験結果に即した理論計算が可能になった。

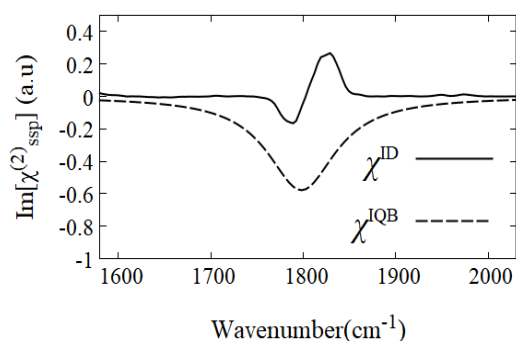


Fig2. Calculated dipole contribution  $\text{Im}[\chi^{\text{ID}}]$  and quadrupole  $\text{Im}[\chi^{\text{IQB}}]$

### 【参考文献】

- [1] A.Kundu, et al, *J. Phys.Chem. Lett.*, **7**, 2597-2601 (2016).
- [2] L. Wang, et al, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15185-15197 (2016).
- [3] A. Morita, Theory of Sum Frequency Generation Spectroscopy, Lecture Notes in Chemistry **97**, Springer (2018).