3P057　界面和周波発生におけるバルク四重極効果の理論

(分子科学研究所 計算分子科学研究系・計算科学研究センター) 森田 明弘

【序】　可視‐赤外光の組み合わせによる和周波発生(SFG)分光は、界面構造を分子レベルで研究する手段として近年急速な発展を遂げている[1]。界面をプローブする手段として十分な表面感度をもち、かつ原理的に真空を必要としないため、とりわけ大気圧下での wet な表面や液液、固液界面のような埋もれた界面構造の研究にはユニークで有力な方法となる。また光パルスの時間分解を生かした表面ダイナミックスの研究にも、高いポテンシャルが期待される。

SFG は第２高調波発生(SHG)と同様に２次の非線形光学過程であるために、バルクが等方的な場合には誘起電気双極子が対称性の破れた界面からのみ発生し、それが表面選択性の理由となっている。しかし実際には四重極など高次の誘起分極がバルク中から発生し、分極強度自体は小さくても、SFG シグナルにとって界面誘起双極子と同程度のオーダーの寄与になりうる。界面双極子とバルク四重極の強度比および分極を発生する体積比が、ほぼ同じオーダー(分子スケール/光波長)と見積もられるためである。バルク効果については古くから指摘があるにもかかわらず、定量的な議論は非常に不十分である。実験的には、SFG で表面構造が実際に観測されること、および透過シグナルと反射シグナルの比較から、表面分光としての有用性自体は確立していると考えられる。しかし、SFG 分光を定量的に解釈するためには、バルク効果を実際の物質に即して計算し、表面効果と比較することが必要である。

近年我々は電子状態理論および分子動力学シミュレーションを用いて、SFG スペクトルを理論的に計算し解析する方法論を提唱した[2,3]。本研究では、それをバルク四重極に拡張する理論を提示し、それをシミュレーション計算に載せていく方法を示す[4]。

【理論】　可視、赤外の振動数をω_p, ω_qとするとき、和周波の誘起双極子 $P_i(\omega_{SFG}=\omega_p+\omega_q)$と四重極子 $Q_{ij}(\omega_p+\omega_q)$は、　(i-l = x, y, or z)

$$P_i(\omega_{SFG}) = \chi^{D}_{ijk}(\omega_{SFG},\omega_p,\omega_q)E_j(\omega_p)E_k(\omega_q) + \chi^{Qp}_{ijkl}(\omega_{SFG},\omega_p,\omega_q)E_j(\omega_q)\partial_k E_l(\omega_p) + \chi^{Qq}_{ijkl}(\omega_{SFG},\omega_p,\omega_q)E_j(\omega_p)\partial_k E_l(\omega_q) + \dots \tag{1}$$

$$Q_{ij}(\omega_{SFG}) = \chi^{Q}_{ijkl}(\omega_{SFG},\omega_p,\omega_q)E_k(\omega_p)E_l(\omega_q) + \dots \tag{2}$$

と展開される。これらの展開項の中には k-l の反対称成分として磁気双極子の寄与も暗に含まれているが、ここでは電気四重極子の分のみを取り扱った。(1)式の第１項χ^Dは界面誘起双極子に対応し、それ以外の 3 項χ^{Qp}, χ^{Qq}, χ^{Q}が四重極項になる。後者は４つの添字 ijkl をもつように対称性からの界面選択性がなく、バルク中で有限の値をとる。これら四重極の非線形感受率に対して摂動展開した表式を求めると、双極子感受率χ^Dの場合と同様に、振動スペクトルを与える共鳴項χ^{res}と非共鳴項χ^{nonres}の和として与えることができる。可視光が電子遷移に対して非共鳴な場合には、振動共鳴項χ^{res}は共通して

$$\chi^{res} = \frac{1}{\hbar}\sum_{o,v}\rho_o \frac{\langle o|a|v\rangle\langle v|b|o\rangle}{\omega_{vo}-\omega_q-i\gamma_{vo}} \tag{3}$$

の形で表現される。ρ_oは初期状態 o の分布関数、ω_{vo}は v-o 間のエネルギー差、γ_{vo}は v-o 間

dephasing の減衰項である。χ^{res}, a, b については、以下の対応が成り立つ。

$\chi^{res}=$	$\chi_{ijk}^{D,res}$	$\chi_{ijkl}^{Qp,res}$	$\chi_{ijkl}^{Qq,res}$	$\chi_{ijkl}^{Q,res}$
$a=$	α_{ij}	β'_{jkl}	α_{ij}	β_{ijk}
$b=$	μ_k	μ_j	q_{kl}	μ_l

(4)

ここでμ, q, αはそれぞれ双極子モーメント、四重極子モーメントおよび双極子分極率である。β, β'は四重極分極率で、$\mu_i = \beta_{ikl}' \partial_k E_l$, $q_{ij} = \beta_{ijk} E_k$ で与えられるが、両者には$\beta_{ijk} = \beta'_{kij}$の関係がある。

(3)式は時間相関関数を用いて

$$\chi^{X,res} = \frac{i}{\hbar}\int_0^{\infty} \langle a(t)b(0) \rangle \exp(i\omega_q t)dt \qquad (5)$$

とも表される。この形はエネルギー表示の(3)式と等価であるが、実際の計算に適用する際には、近似の少ない計算をする上で利点が大きい。以上の議論は構成分子に対しても系全体に対しても同様に成立する。

振動非共鳴項χ^{nonres}については、電子的な分極の寄与として、構成分子の電子状態計算から（数値的な微分によって）求められる。系全体の値は、局所場補正を考慮して構成分子の和として計算される。

【計算手法】 上の(4)で与えられている a, b はいずれも量子化学計算に基づく分子モデリングが可能な量で、文献[2,3]と同様にして四重極感受率χ^{Qp}, χ^{Qq}, χ^{Q}を分子動力学(MD)計算から求めることができる。正味のバルク効果の計算に対しては、表面からのコヒーレント長オーダーの厚みをあらわに MD 計算で扱う必要がなく、3 次元周期境界条件のもとでの計算で求めることが可能である。この計算は現在進行中で、詳細については討論会で議論する。

【参考文献】

1. たとえば「真空」47 巻第 6 号、7 号 (2004).
2. A. Morita and J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **258** (2000) 371-390.
3. A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 673-685.
4. A. Morita, submitted for publication (2004).