

界面和周波分光の理論計算手法の改良と大規模並列計算

(分子研、計算センター、総研大、京大化研) 森田明弘

【序】 界面構造を分子レベルで観測する実験手段として、1987年に可視-赤外の和周波発生分光が報告されて以来、近年では実用的な普及をみせている。しかし実験データから分子レベルの界面構造を同定する方法論は多分に経験的で未熟であり、信頼できる理論的支持への要求は非常に大きい。我々は分子軌道計算と分子動力学計算に基づいて、和周波発生スペクトルを計算し、理論的に解析する手法を開発してきた[1-3]。

今回の報告では水表面の和周波発生分光スペクトルを例にとって、現時点で望まれるベンチマーク的な精度の計算を行った[4]。計算にあたっては、以前我々が報告した計算に加えて分子モデリングや境界条件の扱いに数多くの改良を施し、大規模な統計サンプリングをとって、実験データと定量的に比較しうる質の計算結果を得ることができた。

【理論計算の概要】 和周波発生シグナル $I(\omega_{SFG})$ の強度は、基本的には誘起される和周波振動数の分極の2乗で与えられ、和周波分極は、入射する可視光と赤外光の電場に比例する。

$$I(\omega_{SFG}) \sim |P(\omega_{SFG})|^2, \quad P(\omega_{SFG}) = \chi(\omega_{SFG}, \omega_{vis}, \omega_{IR}) E(\omega_{vis}) E(\omega_{IR})$$

ここで $\chi(\omega_{SFG}, \omega_{vis}, \omega_{IR})$ は界面非線形感受率であり、和周波スペクトルを決定する最も本質的な量である。界面非線形感受率は振動数に依存する量であり、分子振動に共鳴する項 χ^R と非共鳴な項 χ^{NR} の和で表される。振動スペクトルの構造を与えるのは、とくに振動共鳴項の方であり、今回採用した時間依存表示では、

$$\chi_{ijk}^R = \frac{i}{\hbar} \int_0^\infty e^{i\omega_{IR}t} \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle dt$$

と与えることができる。ここで A, M はそれぞれ系全体の分極率テンソルと双極子モーメントである。この表式は可視光と和周波光が系の電子状態に共鳴でないときに成り立つ。

今回の分子動力学計算では、この時間相関関数 $\langle A(t)M(0) \rangle$ を直接に計算した。分子の force field モデルには分子振動と分極の両方があらわに含まれ、かつ分子変形に対する分極率テンソルと双極子モーメントのモデルが必要である。水表面の計算には2次元周期境界条件のもとでスラブ上の液体を用意し、その両側面での気液界面を扱った。実際の計算では、日立の分散メモリサーバ HA8000 の 256 ノード (512 cpu) を1週間占有し、通常の MPI 並列に基づいて大規模な並列計算を行った。並列計算にあたってのチューニングや計算効率についての詳細は当日の発表で述べるが、基本的にはほぼ 100% に近い並列化効率を得ている。サンプリングの精度は、以前の我々の計算[2]に比べて約 40 倍の向上に相当する。

【結果と今後】 本計算で得られた水表面のスペクトルを図1に示す。以前の計算と比較して S/N 比の向上のみならず、ice-like peak と呼ばれる 3200cm^{-1} 付近の強度も明らかに見られており、新しい実験スペクトル (図2) と比較すると、全体に良く再現していることがわかる。計算された非線形感受率 χ も図3に示す。この成果は、今後和周波分光の理論計算の他の界面系への展開を図

るうえで **encouraging** であり、重要なステップとなるものである。

今回の計算では、以前に我々が提唱した時間依存表示の理論に十分に数値計算上の改良を行うことによって、界面和周波発生スペクトルを分子モデルから良く計算できることを実証した。以前に我々が初めて報告した計算と比べても明らかに計算精度が向上し、水表面の場合に実験と比較しうるレベルに達していることが確かめられた。

現時点でのプログラム開発・実証段階では水表面を対象としたが、今後はイオンや界面活性種が入った水溶性界面や自己組織化膜なども含めて、研究を展開する。水以外の系を扱うためには、和周波発生スペクトルを扱うことのできる一般的な分子モデルが必要で、現在開発を進めている。

【謝辞】 本計算は、NAREGI ナノサイエンス実証研究（分子研拠点長：平田文男教授）の平成 16 年度大規模実証計算の一部として行われた。

【参考文献】

- [1] A. Morita and J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **2000**, 258, 371.
- [2] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 673.
- [3] A. Morita, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 398, 361.
- [4] A. Morita, submitted for publication.
- [5] E. A. Raymond et al. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 546.

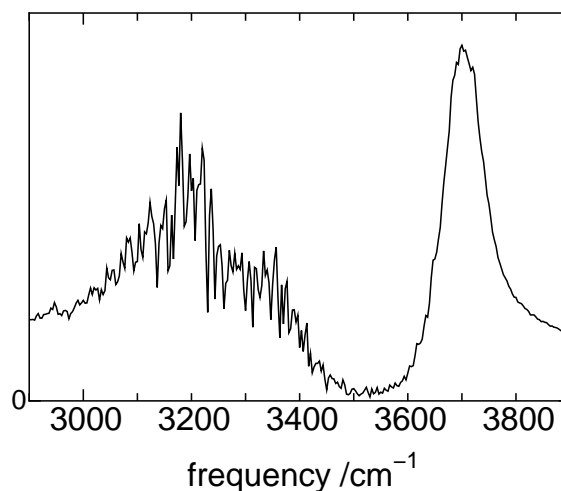


図 1. 計算された水表面の SFG スペクトル(ssp) [4]。

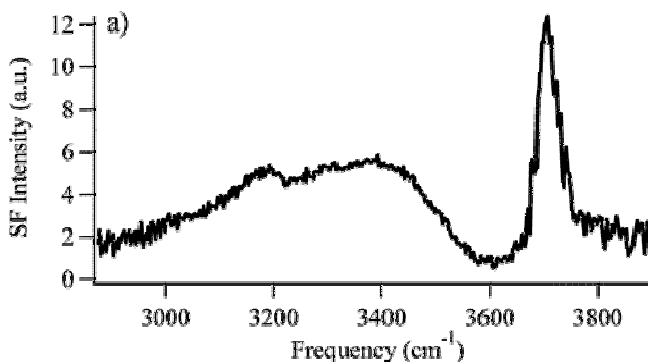


図 2. 実験の水表面の SFG スペクトル(ssp) [5]。

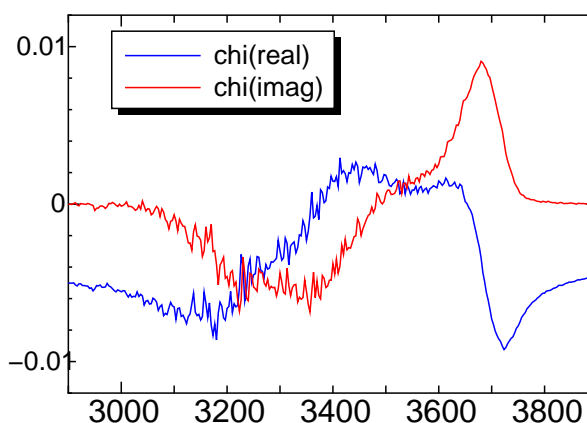


図 3. 計算された水表面の非線形感受率 χ の ssp 成分の実部（青）と虚部（赤） [4]。