表面和周波発生 (SFG) スペクトルの 非経験的シミュレーションと理論解析

森 田 明 弘^{*1}

(受理2003年 7 月30日, 掲載決定2004年 1 月10日)

Theoretical Analysis and Non-empirical Simulation of Sum Frequency Generation Spectroscopy

Akihiro MORITA

Department of Chemistry, Kyoto University Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

(Received July 30, 2003, Accepted January 10, 2004)

1. はじめに

可視-赤外の組み合わせによる和周波発生 (SFG) スペクトルは, 1987年に Berkeley の Ron Shen らによって初めて実験的に報告されて以来¹⁾, 表面の振動スペクトルとしてまだ比較的新しい分光法である. しかし界面の構造を分子レベルでプローブできる分光法として, 多くのユニークな特長をもっており, 本特集にもあるように近年非常に注目を集めている. 最大の特徴は, シグナルとなる誘起分極が 2 次の感受率によるため, その表面感度の由来が界面における対称性の破れによることで, そのため他の多くの表面実験手法と異なり真空条件を原理的に必要としない. そのため, 固体表面のみならず気液界面, 液液界面など他の実験的プローブが極めて限られている界面構造を研究する上では, とりわけ有力な手法となる. 実験技術の進歩に伴って今後もさらに大きく応用範囲が広がっていくことは確実である.

一方理論的には SFG 分光法は, 2 次の非線形分光法として第二高調波発生 (SHG) と同様の枠組みのなかで捉えることができる²⁾. その中では非線形感受率やその凝縮相中での摂動など物質の化学的特徴を表わすパラ

メーターが必要であるが, その情報が著しく不足している. そのため, 廣瀬らによる先駆的な仕事³⁾などがあるにもかかわらず, 物質に即して実験を解釈する理論的手段としての有用性は非常に限られていた. そこで近年筆者らは, *ab initio* 分子軌道計算と分子動力学シミュレーションを用いて, 分子モデルに基づいて SFG スペクトルを非経験的に計算する手法を初めて提出した^{4,5)}. 本稿では, その計算手法及びその理論解析から引き出される表面構造についての情報について紹介する.

2. SFG スペクトルの理論解析

可視光 (角周波数 ω_{vis}) と赤外光 (ω_{ir}) の電場の和周波 $\omega_{\text{sfg}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$ で発生する誘起分極は,

$$P(\omega_{\text{sfg}}) = \chi(\omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) E(\omega_{\text{vis}}) E(\omega_{\text{ir}}) \quad (1)$$

で与えられる. ここで $\chi(\omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}})$ は振動数依存の非線形感受率テンソルであり, SFG スペクトルを支配する上で系の特徴を表わす最も重要な量である. SFG スペクトルの形状は, 実験系の配置に依存する Fresnel 因子を除いて本質的には $|\chi|^2$ で与えられる. SFG の場合, χ が純粋に電子的な応答だけでなく, 分子振動に由来する寄与が加わり, それらをどのようにモデル化するかが最大の問題となる. それに対して, 筆者らは以下のように 2 通りの理論を提出した. すなわち, (A) エネルギー表示による理論と (B) 時間依存表示による理論である.

^{*1} 京都大学大学院理学研究科化学専攻 (〒606-8502 京都市左京区北白川追分町)

現住所: 自然科学研究機構 分子科学研究所

(〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38)

Present Address: Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

(A) エネルギー表示の理論⁴⁾

系が分子からなるとき、 χ は局所電場補正の効果を除いて本質的には、全系の構成分子 i の振動数依存超分極率 $\beta(i; \omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}})$ の和で与えられる。

$$\begin{aligned} \chi_{\text{lmn}}(\omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \\ = \left\langle \sum_i^{\text{molecule}} \sum_{pqr} D_{lp}(\Omega_i) D_{mq}(\Omega_i) D_{nr}(\Omega_i) \beta_{pqr} \right. \\ \left. \times (i; \omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \right\rangle \quad (2) \end{aligned}$$

l, m, n はテンソル成分の実験室系での添字、 p, q, r は分子固定系での添字で、通常 x, y, z のいずれかである。その間の座標変換が方向余弦 D で与えられる。(2)式において構成分子 i についての和 $\sum_i^{\text{molecule}}$ は、原理的には全系にわたってとられるが、しかし系のバルクが等方的なときにはバルク中での β の和の統計平均がゼロになるので、界面における対称性の破れのみがゼロでない χ を与えることが保障される。そこで問題は β のモデル化に帰着されるが、電場に対する摂動論によれば、 β は振動に対する共鳴項 β^R と非共鳴項 β^{NR} の和として与えられ、可視光が電子励起に非共鳴な通常の条件下では次のように表わされる。

$$\begin{aligned} \beta_{pqr}(\omega_{\text{sfg}}, \omega_{\text{vis}}, \omega_{\text{ir}}) \\ = \beta_{pqr}^R + \beta_{pqr}^{\text{NR}} \\ = \sum_v \frac{\langle 0 | \hat{\alpha}_{pq} | v \rangle \langle v | \hat{\mu}_r | 0 \rangle}{\omega_{0-v} - \omega_{\text{ir}} - i\gamma} + \beta_{pqr}^{\text{NR}} \quad (3) \end{aligned}$$

ただしここで、 $\langle 0 | \hat{\alpha}_{pq} | v \rangle$, $\langle v | \hat{\mu}_r | 0 \rangle$ は振動基底状態 $|0\rangle$ と励起状態 $|v\rangle$ の間の分極率および双極子モーメントの遷移行列要素で、 ω_{0-v} はその間の振動エネルギー差、 γ は減衰項を表わす。共鳴項 β^R は、赤外光の振動数 ω_{ir} が振動エネルギー差 ω_{0-v} と近いときに共鳴的に増大し、振動スペクトルを与える原因となっていることがわかる。

この共鳴項の中の分子に対する遷移行列要素と振動エネルギー差は、*ab initio* 分子軌道法によって容易に計算することができる。したがって γ 及び β^{NR} を経験的なパラメーターとして決めれば、振動数依存の超分極率 β を *ab initio* 法から求めることができることになる。さらに界面を含んだ系を分子動力学 (MD) シミュレーションによって扱って、構成分子の配向についての β の和と統計平均を (2) 式に基づいてとることによって、 χ を計算することができる。これが、エネルギー表示による SFG スペクトル計算の基本的な考えである。

上の量子化学計算で注意すべき点として、孤立分子ではなく凝縮相中での値が必要であり、溶媒効果がしばしば重要になる。たとえば水溶液など水素結合性の物質の場合、とくに遷移双極子モーメントが著しく水素結合に

よって増加することが知られている。

(B) 時間依存表示の理論⁵⁾

上のエネルギー表示の理論は、構成分子の量子化学計算を通して系の化学的特徴を取り込むことができ、物質に即して実験的な SFG スペクトルを解析する実用的なツールとなる。しかし上にも示されるように β のモデル化の中に若干の経験的要素が含まれており、理論として完全ではない。その点を改良するために、 χ の共鳴項を時間相関関数に基づいて

$$\chi_{\text{lmn}}^R = i \int_0^\infty dt \exp(i\omega_{\text{ir}} t) \langle A_{lm}(t) M_n(0) \rangle \quad (4)$$

と与えた。ここで A は全系の分極率、 M は全系の双極子モーメントである。時間相関関数による赤外吸収やラマン散乱の理論は広く知られているが⁶⁾、類似の表式を SFG に対しても与えることができる。

(4) 式の時間相関関数のよる表示は、エネルギー表示と原理的にはほとんど等価であるが、始状態 $|0\rangle$ について熱平衡分布を含んでおり、また中間状態 $|v\rangle$ についてあらゆる振動モードからなる完全系を暗に含んでいる点、むしろ近似の度合いが少ない。また (A) のように全系の非線形感受率 χ を分子の寄与 β の和に分解する必要がなく、上の理論では無視されていた局所電場補正の効果も正しくとりこまれている。さらに以下に述べるように実際の利点として、エネルギー表示の理論 (A) に含まれていた経験的なモデル化を必要とせず、MD 計算から直接に χ^R を計算することを可能とする。

ここでの A や M は、構成分子の配向のみならず分子内振動や分極の関数ともなるため、実際上の MD 計算では分子内振動と分極を陽に含めた分子モデルを用いるのが望ましい。そうすれば上でのエネルギー表示の理論 (A) のように振動数シフトや減衰などをあらわに取り扱う必要がなく、凝縮相中での MD において周囲の溶媒和による分子振動のゆらぎのなかに含まれている。また分極可能モデルを使用することで、たとえば水溶液など水素結合性液体中での遷移双極子モーメントへの大きな摂動も良好に記述できる。要するに分子振動・分極に由来する効果には近似が必要なく、基本的にすべて分子モデルの中で扱うことができるわけである。

また、 χ の非共鳴項 χ^{NR} は分子振動の寄与を除いた残りであり、純粋に電子的な寄与を表わすとみなすことができる。そこで可視光が電子共鳴から十分遠いとき、分子の超分極率の (局所電場補正を考慮した) 和として与えられるとみなすことができる。

$$\chi_{lmn}^{NR} = \left\langle \sum_i^{\text{molecule}} \sum_{m'n'} f_{mm'}(i) f_{nn'}(i) \sum_{pqr} D_{lp}(\Omega_i) D_{m'q}(\Omega_i) \times D_{n'r}(\Omega_i) \beta_{pqr}^0(i) \right\rangle \quad (5)$$

ここで β^0 は分子の静的な超分極率で、ab initio 法から容易に計算できる。 $f(i)$ が i 番目の分子にかかる局所電場補正テンソルで、外場として与えられる可視光および赤外光の電場を補正する。これはマクロにみれば誘電的効果として理解できるが、分子レベルでみると個々の構成分子 i に対して定義でき、周囲の溶媒和配置の関数として分極可能な MD から計算することができる。その結果、界面など異方的な環境下でも問題なく f が求められる。

3. 水表面への応用と実験との比較

上の理論に対する最初の応用例として、水の気液界面に対する SFG スペクトルを解析した。水表面のスペクトルは1993年に Du らによって初めて報告されて以来⁷⁾、多くの研究例があり⁸⁻¹⁰⁾、さまざまな水溶液界面を扱う出発点といえる系である。まず、エネルギー表示の理論によって計算された水表面の ssp スペクトルを Du らの実験と比較した結果を図1に示す。ssp とは、和周波光、可視光、赤外光のそれぞれが界面に対して s 偏光、s 偏光、p 偏光をもつ組み合わせに対する結果を意味する。3000-4000 cm^{-1} 領域の OH 伸縮振動に対する水の通常の赤外吸収スペクトルはブロードな単一のバンドから成るのに対して、図1のように SFG スペクトルは二つのバンドから成り、理論計算は実験の特徴をよく捉えている。ここで3700 cm^{-1} 付近の比較的鋭いバンドは表面で水素結合からあぶれた dangling OH に由来

し、3000-3500 cm^{-1} の広いバンドは表面で水素結合している OH に由来すると解釈されている。

さらに理論計算ならではの特長を生かして、スペクトルの中身を分子レベルで解析した。SFG スペクトルの解釈にあたって問題となる点の一つは、その表面感度である。SFG は原理的に対称性の破れる界面に敏感であるが、それが分子レベルでどの程度の厚みに対応しているのかを実験のスペクトルのみから知ることは容易でない。理論計算は非線形感受率 χ を解析して、それに対して答えることができる。 χ を(2)式のように構成分子

図2 水表面の厚みに対する非線形感受率 χ の共鳴項虚部の収束の様子。上パネルは気液界面での密度分布と Gibbs 面 Z_{Gib} 。下パネルは積分の z 下限の変化に対する χ の収束。

図1 水表面の ssp 型分極の SFG スペクトル。左：実験値⁷⁾ (Copyright 1993, American Physical Society), 右：シミュレーション。

図3 (a) dangling OH (3600 cm^{-1} 以上), (b) 水素結合 OH (3600 cm^{-1} 以下) それぞれの振動数領域での非線形感受率 χ の共鳴項虚部の $(\cos \theta, \phi)$ の2次元分布. 明るい領域が正に対応する. θ, ϕ の定義および各々の振動数領域で χ に最も大きな寄与をもつ分子配向 ((a)で $(\cos \theta, \phi) \sim (-0.35, 0^\circ)$, (b)で $(-0.5, 90^\circ)$) も図示する.

の和として表わすとき, その和をとる領域の表面からの厚みを増やしていくことによって, 収束に要する厚みを観察できる. その結果, 図2のように 3700 cm^{-1} のバンドはほぼ完全に Gibbs 面から第1層 ($\sim 3\text{ \AA}$) の水分子に由来し, $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ のバンドは表面2, 3層の水分子に由来することを明らかにした. SFG は実際に分子レベルで極めて表面感度の高い方法であることが確認された.

また, それぞれのバンドに寄与する表面水分子の主な配向構造を同定した. 図2からも見られるように, 3700 cm^{-1} のバンドと $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ のバンドでは χ の虚部の符号が異なっており, これは表面での分子配向の違いを示唆している. それをさらに解析するため, 表面配向を表わす2つの座標 (θ, ϕ) を定義し, (2)式における χ の和を $(\cos \theta, \phi)$ 上に分解して, 最も χ への寄与の大きい配向構造を取り出した. その結果, 図3のように

図4 実験で報告された水表面の ssp 型 SFG スペクトル. 左: 文献 [11] (Copyright 1999, American Chemical Society), 右: 文献 [12] (Copyright 2002, American Chemical Society). 図1の左パネルの実験スペクトル⁷⁾も参照.

両者のバンドは際立って異なる表面配向を検出していることが明らかにされた. 3700 cm^{-1} のバンドは, dangling OH によると言われているが, 必ずしも垂直に近いわけではなく, 実際にはかなり傾いた構造が主に観測されていることもわかった.

以上の解析の例にも明かなように, いったん SFG スペクトルが理論的に計算されれば, それを解析して表面構造の分子レベルでの詳細な知見を引き出すことができる. さらに理論と実験の定量的な比較を追求する上では, 実験の側にも問題点が残されている. 水表面の場合でも実験的なスペクトルは必ずしも確立されておらず, 観測者によってかなり大きな食い違いが見られる. 図1の左パネルおよび図4は, 従来までに報告されている水 SFG スペクトルの実験結果の例^{7,11,12)}である. 今度 SFG スペクトルの定量的な解釈のためには, これらの食い違いを解決することが, 実験家にとって差し迫った課題であるといえる.

4. 今後の展望

以上のように SFG スペクトルを理論的に計算する方法はまだ提示されたばかりであり, 一般的な有用性のためには今後さらに研究が必要である. 筆者らが提出した二つの理論のうちでは, 時間依存形式の理論の方が経験的なあいまいさが少なく, 将来的には実験を予測できる可能性もあり, 今後の主流となると考えている.

しかしこの方法を真に実用化するには, 次のように課題も残されている. (i)計算時間. 分子内振動・分極を含んだ MD 計算が必要で, 計算時間に対する要求がかなり大きい. 時間相関関数中の A, M は各時刻で全系に対して一つ与えられる値であり, 十分な統計平均をとるにはかなりの計算量が必要である. 筆者らは水表面に対し

てこの計算を実行したが, 今後さらに大きな系を扱うには, 計算機性能の向上が望まれる. しかしこれに関しては, 近年の計算機環境の目覚ましい進歩からみて, かなり楽観的な見通しをもっている. (ii)分子内振動・分極を含んだ分子モデルの開発. 分子内振動に対するポテンシャル関数および分極可能モデルはすでに一般的に用いられているが, 両者を併用したモデルが必要であり, さらに分子内振動に対する双極子モーメントと分極率の関数形も与える必要がある. これらに対する一般的なモデルの開発が, 今後必要とされるであろう. (iii)高次の誘起分極の扱い. 本研究は(1)式に基づく誘起双極子分極のみを扱っているが, 実験との定量的な比較のためには, 誘起四重極や3次の感受率の寄与も無視できない可能性が大きい. これらの寄与は(1)式の χ と異なり, 系の対称性の破れを原理的に必要としないため, 表面感度についても2次の誘起双極子分極とは異なる性質をもっていると考えられる.

なお, 本研究は筆者がコロラド大学に滞在している間に始められ, 同大学の James T. Hynes 教授に感謝する. この研究は不均質大気化学の一部として, 大気中でのエアロゾル表面構造を解析する動機から始められたものである. SFG はこのように従来の表面科学の枠を超えた応用の可能性をもっており, 今後実験・理論ともさらなる発展を期待したい.

【文 献】

- 1) X. D. Zhu, H. Suhr and Y. R. Shen: Phys. Rev., B 35 (1987) 3047.
- 2) Y. R. Shen: *Principle of nonlinear optics*, (Wiley, New York, 1984).
- 3) 広瀬による前稿とその中の引用文献参照. 例えば, C. Hirose, H. Yamamoto, N. Akamatsu and K.

- Domen: J. Phys. Chem., **97** (1993) 10064.
- 4) A. Morita and J. T. Hynes: Chem. Phys., **258** (2000) 371.
 - 5) A. Morita and J. T. Hynes: J. Phys. Chem., B **106** (2002) 673.
 - 6) 例えば, D. A. McQuarrie: *Statistical Mechanics*, (Univ. Sci. Books, Sausalito, 2000), Chap. 21.
 - 7) Q. Du, R. Superfine, E. Freysz and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett., **70** (1993) 2313.
 - 8) M. J. Shultz, C. Schnitzer, D. Simonelli and S. Baldelli: Int. Rev. Phys. Chem., **19** (2000) 123.
 - 9) G. L. Richmond: Chem. Rev., **102** (2002) 2693.
 - 10) X. Wei and Y. R. Shen: Phys. Rev. Lett., **86** (2001) 4799.
 - 11) C. Schnitzer, S. Baldelli, D. Campbell and M. J. Shultz: J. Phys. Chem., A **103** (1999) 6383.
 - 12) E. A. Raymond, T. L. Tarbuck and G. L. Richmond: J. Phys. Chem., B **106** (2002) 2817.