

2P110

水の分子間運動の二次元赤外分光に関する理論計算

(分子科学研究所) ○矢ヶ崎琢磨, 斉藤真司

目的

近年, 様々な系の 2次元赤外分光 (2DIR) の実験が盛んに行われている. 2DIR は系の電場に対する 3次の応答を測定する手法であり, 1次の応答を測定する通常の赤外分光に比べて格段に多くの情報を含んでいる. 本研究は非平衡分子動力学法により水の 2DIR スペクトルを計算し, その分子間モードに関する運動の詳細を明らかにすることを目的とする.

方法

3 次の応答関数は, 非平衡分子動力学法と平衡状態における線形応答理論を組み合わせた手法により計算した. この方法で得られるのは t_1, t_2, t_3 の 3 個の時間の関数である時間領域の 3 次応答関数である. これを t_1, t_3 についてフーリエ変換することで振動数領域の 2DIR スペクトルが得られる. 時間, 振動数領域の双方のシグナルの t_2 依存性を解析することにより, 時間 t_1 における運動と t_3 における運動の相関を調べた.

結果

時間領域の $t_2 < 30$ fs の応答関数では, 強い対角的なシグナル(エコーシグナル)が見られる(図 1a). このエコーシグナルは t_2 の増加とともに徐々に失われ, 200 fs でほとんど無くなってしまふ(図 1b). これは水分子の分子間モード (主に衡振運動) の相関がわずか数 100 fs の時間スケールで失われていることを示している.

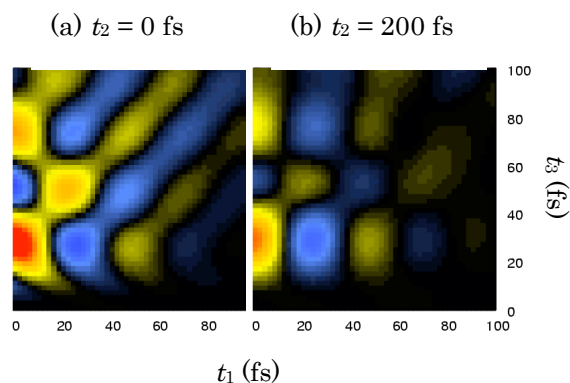


図 1: 時間領域のシグナル.

実験と違い, 計算では非現実的な環境を容易に再現することができる. 水分子の重心運動を拘束し回転運動だけが許される仮想的な条件でシミュレーションを行ったところ, $t_2 > 200$ fs でもエコーシグナルが残った. このことから, 水の運動の相関の減衰が主に水分子の拡散的な運動によることが明らかになった.

振動数領域では運動の相関をより明確に示すことができる. Correlation spectrum の実部を図 2 に示す. Correlation spectrum とは Rephasing と Non-Rephasing のシグナルの和である. 図 2 の $(\omega_1, \omega_3) \sim (700 \text{ cm}^{-1}, 800 \text{ cm}^{-1})$ の領域が水の衡振モードの bleaching と

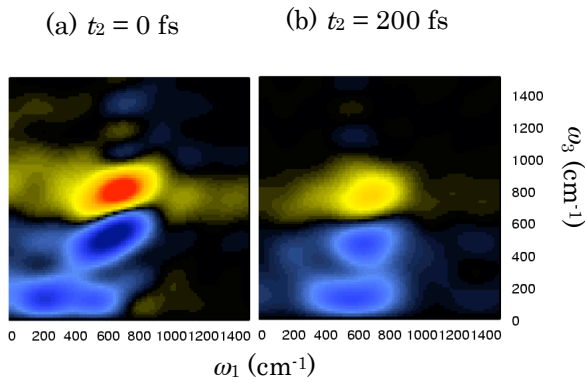


図 2: 振動数領域のスペクトル. 赤, 黄の部分が正, 青の部分が負

fs の緩和時間で失われていることがわかる. 一方, 拡散運動が抑制された場合の緩和時間は 400 fs である.

図 3 の t_2 が小さい部分は振動的な振る舞いをしている. 通常の実験ではこのような振る舞いは見られない. 実験では Rephasing のシグナルは $-k_1+k_2+k_3$, Non-Rephasing のシグナルは $k_1-k_2+k_3$ の位相整合条件で測定される. これらの位相整合条件に対応するダイアグラムは時間 t_2 で population state になるために振動しない. 一方, 非平衡 MD の方法の場合は事情が異なる.

非平衡 MD の方法では電場の波数が考慮されないために, 計算される 3 次の応答関数はあらゆる波数ベクトル方向で測定される応答の情報を含んでいる. そのうえ電場もデルタ関数型であるため, あらゆる振動数のモードが励起されることになる. その結果, 計算結果には図 4 に示すようなダイアグラムのシグナルも含まれることになる. これらのダイアグラムに対応するシグナルは時間 t_2 において coherent state にあり, 2ω の振動数で振動する. 時間

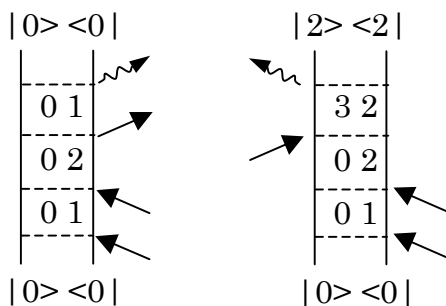


図 4: 時間 t_2 で振動するダイアグラムの例.

stimulated emission, その下側の $(\omega_1, \omega_3) \sim (700 \text{ cm}^{-1}, 500 \text{ cm}^{-1})$ の領域が excited absorption のシグナルを表している. $t_2 = 0 \text{ fs}$ でこれらのピークは対角線に沿った向きにねじれているが, t_2 が長くなると ω_1 軸と水平の向きになる. この傾きは時間 t_1 における振動数と t_3 における振動数の相関の大きさを示している. これを図 3 に示す. 水の平衡振運動の振動数の相関がおよそ 120

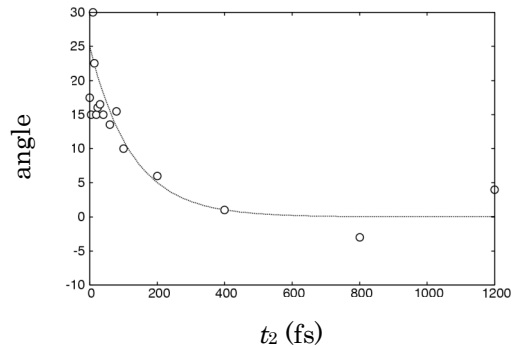


図 3: ねじれ角度の減衰.

t_1 と t_3 に加え t_2 についてもフーリエ変換を行ったところ, 小さい t_2 における振動的な振る舞いが確かにこれらのダイアグラムに対応することが明らかになった.

その他の解析結果(異なる振動状態のカップリングによる off-diagonal ピークについての解析, 位相整合条件ごとにシグナルを分割する, 等)は会場にて示す.