

## 分子動力学法による多次元分光シグナルの計算

京大院・理 ○長谷川太祐、谷村吉隆

【序】通常の線形分光法では分子の非調和的な運動やモード間の相互作用を検出することは難しい。しかし、時間変数を二つ以上持つ非線形多次元分光法は、このような運動に大変敏感である。このため2次元赤外分光法等 [1, 2] の非線形分光法が液体や生体系分子のダイナミックスの研究にさかんに用いられるようになった。実験で得られたシグナルと理論計算で得られたシグナルを比較することにより、それらのダイナミックスについてより詳細な知見が得られることとなる。非線形多次元分光シグナルを再現するいくつかのモデル計算も提案されているが、分子間相互作用を露に取り扱って多次元シグナルを計算することは、計算機資源の面から困難であった。我々はこれまでに提案した古典的な分子動力学法による2次元ラマンシグナルの計算法 [3] を改良し、効率的に2次元赤外シグナルを計算する手法を提案した [4]。またその計算手法を用いて具体的な系に対してシグナルの計算を行った。

【結果】2次元赤外シグナルに対応する3次の応答関数は

$$R(t_3, t_2, t_1) = \frac{(i)^3}{\hbar^3} \left\langle \left[ \left[ \left[ \hat{\mu}(t_1 + t_2 + t_3), \hat{\mu}(t_1 + t_2) \right], \hat{\mu}(t_1) \right], \hat{\mu}(0) \right] \right\rangle$$

と記述できる。ここで  $\hat{\mu}$  は dipole 演算子である。応答関数を計算する手法はいくつか提案されているが、我々は Window-doorway 関数による分割 [5] と、Forward-Backward 時間発展および、非平衡分子動力学法 [6] を用いて応答関数の計算を行った。これらの手法を用いることで応答関数は、

$$R(t_3, t_2, t_1) = \left\langle \frac{1}{2E_c \Delta t} \{ \mu_c(t_2 + t_3) - \mu_c(t_2 + t_3) \} \left\{ \frac{-\beta}{2E_b \Delta t} [\dot{\mu}_b(-t_1) - \dot{\mu}_b(-t_1)] + \beta^2 \dot{\mu}(-t_1) \dot{\mu}(0) \right\} \right\rangle \\ - \left\langle \frac{1}{2E_c \Delta t} \{ \mu_c(t_2 + t_3) - \mu_c(t_2 + t_3) \} \right\rangle \left\langle \frac{-\beta}{2E_b \Delta t} [\dot{\mu}_b(-t_1) - \dot{\mu}_b(-t_1)] + \beta^2 \dot{\mu}(-t_1) \dot{\mu}(0) \right\rangle$$

から計算できる。ここで  $\beta$  は逆温度、 $E_x$  は電場  $x$  の強度、 $\mu$  は双極子モーメント、 $\mu_x$  は電場  $x$  を受けた系の双極子モーメント、 $\Delta t$  は電場の照射時間

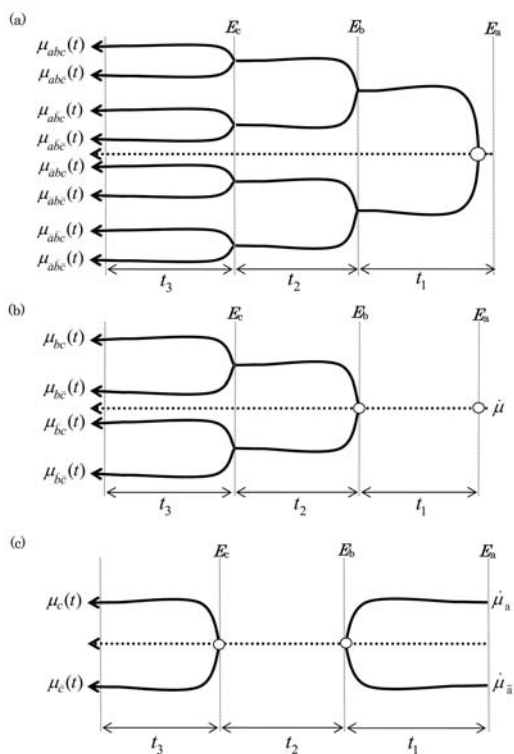


図1 : (a),(b)これまでの方法によるサンプリング手順。(c)新たに導出した方法によるサンプリング手順。実線は非平衡トラジェクトリー、点線は平衡トラジェクトリーを示す。

である。この表式では今までに応答関数に計算に使われていた表式と比較して  $t_2$  時間 (Waiting time) を平衡系のトラジェクトリーからサンプリングできるという利点がある。特に多くの Waiting time で応答関数を計算する場合これまでの非平衡計算では、非平衡トラジェクトリーの計算の繰り返しが必要であったが、新たに導出した表式では平衡トラジェクトリーを繰り返し利用することができ、計算を効率的に実行できる。サンプリング方法の違いについて図1に示す。またこの手法を用いて水素結合を持つ液体について2次元赤外シグナルの計算を行った。計算結果の詳細等は当日に報告する。

## 【参考文献】

- [1] P. Hamm, M. Lim, and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6123 (1998).
- [2] N. Demirdoeven, M. Khalil, and A. Tokmakoff, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 237401 (2002).
- [3] T. Hasegawa and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **125**, 074512 (2006).
- [4] T. Hasegawa and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **128**, 064511(2008).
- [5] Y. J. Yan and S. Mukamel, *Phys. Rev. A* **41**, 6485 (1990).
- [6] T. I. C. Jansen, K. Duppen, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. B* **67**, 134206 (2003).