

## 凝縮相ダイナミクスにおける時間スケールのエネルギー地形への影響

(北大電子研) 河合 信之輔, 小松崎 民樹

Effect of Time Scales on Energy Landscape in Condensed Phase Dynamics

(Hokkaido Univ, RIES) Shinnosuke KAWAI, Tamiki KOMATSUZAKI

**【序】**「エネルギー地形」、すなわち系のエネルギーを座標の関数として描いたものは、化学現象の解明において最も有用でよく使われる概念のひとつである。エネルギー地形の主な役割は、(i)地形の勾配が系の感じる力を与える、(ii)系の平衡分布が Boltzmann 因子の形で与えられる、の 2 点を指摘することができる。凝縮相中や生体分子のような大きな系では、系を構成する全ての自由度ではなく、いくつかの選ばれた自由度のみを用いて現象を考察することが多く、その場合は他の自由度に関して平均化されたエネルギー地形を考えることになる。このような平均化されたエネルギー地形は、「平均力ポテンシャル」「自由エネルギー地形」などと呼ばれる。本研究では、しばしば同義で使われるこれら 2 つの概念に対して、明確な区別を与えるとともに、現象を捉える時間スケールとエネルギー地形との関係を議論する。時間スケールに応じてエネルギー地形が変化すること、特に、元の座標では上記の 2 種類のエネルギー地形が一致する場合でも時間を粗視化して観測すると次第に両者の違いが顕在化することを理論および数値計算例で示す。

**【理論】**系の持つ全ての自由度を  $\mathbf{X}=(X_1, X_2, \dots, X_N)$  とし、 $\mathbf{X}$  の関数  $Q(\mathbf{X})$  を 1 つ選んでこれに系の運動を射影して記述することを考える。エネルギー地形の役割のうち「(i)地形の勾配が系の感じる力を与える」に対応して、平均力ポテンシャル  $V_{MF}$  を、その勾配が系の感じる平均的な力を与えるもの

$$-\frac{dV_{MF}(q)}{dq} = \langle \ddot{q}; q \rangle = \frac{\int \ddot{Q}(\mathbf{X}) \delta(Q(\mathbf{X}) - q) \rho_{eq}(\mathbf{X}) d\mathbf{X}}{\int \delta(Q(\mathbf{X}) - q) \rho_{eq}(\mathbf{X}) d\mathbf{X}} \quad (1)$$

と定義する。ここで、 $\rho_{eq}$  は系の平衡分布、 $\delta$  はディラックのデルタ関数であり、 $\langle \ddot{q}; q \rangle$  は  $q$  を与えたときの加速度  $\ddot{q}$  の平均値を表す。一方、エネルギー地形のもう 1 つの役割「(ii)系の平衡分布が Boltzmann 因子で与えられる」に対応して、自由エネルギー地形  $G$  を

$$G(q) = -k_B T \ln P(q), \quad P(q) = \int \delta(Q(\mathbf{X}) - q) \rho_{eq}(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \quad (2)$$

で定義する。 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $P(q)$  は  $q$  の平衡分布である。Ching ら[1-3]は、一般的な確率過程の平衡分布に対して

$$P(q) \propto \frac{1}{\langle \dot{Q}^2; q \rangle} \exp\left( \int^q \frac{\langle \ddot{Q}; q' \rangle}{\langle \dot{Q}^2; q' \rangle} dq' \right) \quad (3)$$

が成り立つことを証明した。以上の式から、平均力ポテンシャル  $V_{MF}$  と自由エネルギー地形  $G$  とが一致するための条件が

$$\langle \dot{Q}^2; q \rangle \equiv k_B T \quad \forall q \quad (4)$$

即ち、速度の 2 乗平均が位置に依らず一定であることだと分かる。

### 【時間スケールの問題】

大規模な系は、しばしば多様な時間スケールの運動を内包している。速い振動成分の詳細に囚われずに長時間ダイナミクスのみを解析したい場合、物理量の局所時間平均を取ってその時間変化を考察するという手法が考えられる：

$$\bar{q}(t) = \int_{t-\tau/2}^{t+\tau/2} q(t') dt' \quad (5)$$

また、実験系の時間分解能の限界により、観測量がある物理量の時間平均になっている場合も考えうる。これらの場合には元の  $q$  ではなく  $\bar{q}$  に対するエネルギー地形を考察するのが自然であるが、それが元の  $q$  に対するエネルギー地形に比べてどのように変化するかを、簡単な数値例で考察する。モデルとしては、Morse ポテンシャル上の Langevin 方程式を用いた。

$$\frac{d^2}{dt^2} q = -\frac{\partial V_0(q)}{\partial q} - \gamma \frac{d}{dt} q + \xi(t), \quad V_0(q) = D_e [1 - \exp(-\alpha(q - q_e))]^2 \quad (6)$$

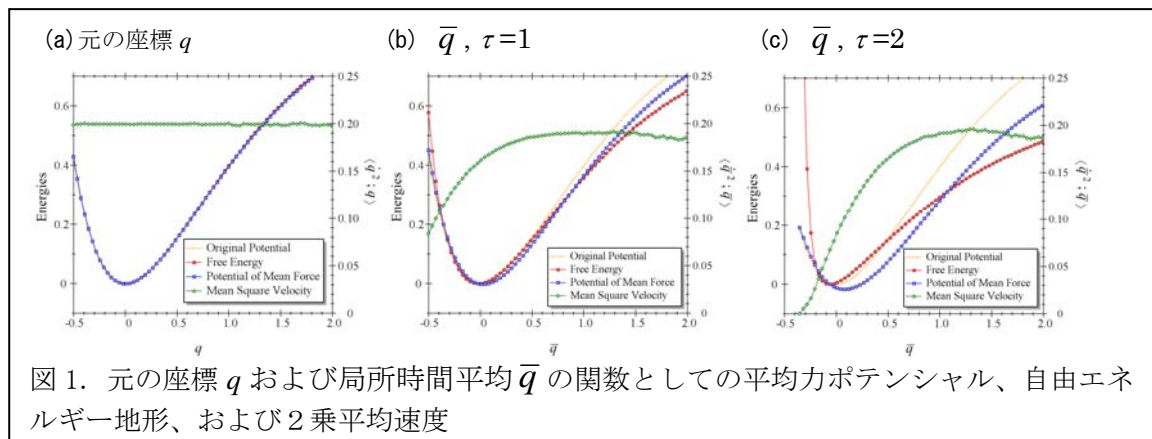
$\gamma$  は摩擦係数、 $\xi$  はランダム力で、揺動散逸定理  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t-t')$  を満たす。

パラメータの値は  $\gamma=0.1$ ,  $k_B T=0.2$ ,  $D_e=1$ ,  $q_e=1$ ,  $\alpha=1$  とした。

**【結果と考察】** 図 1 に元の座標  $q$  および局所時間平均  $\bar{q}$  に対するエネルギー地形を示す。元の座標  $q$  に対しては、平均力ポテンシャルと自由エネルギー地形は同一でポテンシャルエネルギー  $V_0$  に等しいが、時間平均を取るとともに両者の違いが顕在化してくることが分かる。これは、平均化によって速度の速い変化が打ち消され、速度の 2 乗平均  $\langle \dot{Q}^2; q \rangle$  が小さくなること、

さらに、系の時間スケールが位置によって異なるために  $\langle \dot{Q}^2; q \rangle$  の減る程度が位置によって異なり (4) の条件が満たされなくなることから説明できる。また、平均力ポテンシャル・自由エネルギー地形の両者とも時間平均を取った後は元のポテンシャルエネルギー  $V_0$  とは一致しておらず、エネルギー地形は時間スケールに依存して変化することにも注意が必要である。

大規模な系において、“熱浴”自由度について平均化されたエネルギー地形の概念も、運動と観測の時間スケールの問題も、多くの分子系に普遍的なテーマであることから、本研究の考察で得られた結果が、大規模な系のダイナミクスを論じる上で重要な基礎を与える事が期待される。



- [1] S. B. Pope and E. S. C. Ching, *Phys. Fluids A* **5**, 1529 (1993).
- [2] E. S. C. Ching, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 283 (1993).
- [3] G. Stolovitzky and E. S. Ching, *Phys. Lett. A* **255**, 11 (1999).

1D11

## 分子動力学法による、極性分子の水相から SDS ミセルへの移行に伴う自由エネルギー計算

(名大院・工<sup>1</sup>、名大院・工計算セ<sup>2</sup>)

藤本和土<sup>1</sup>、吉井範行<sup>2</sup>、岡崎 進<sup>1</sup>

## Free energy of transfer of polar molecules from water phase to the micelle by molecular dynamics calculations

(Department of Applied Chemistry Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Center for Computational Science Nagoya Univ.<sup>2</sup>)

Kazushi Fujimoto<sup>1</sup>, Noriyuki Yoshii<sup>2</sup>, and Susumu Okazaki<sup>1</sup>

### 【序】

界面活性剤分子を臨界ミセル濃度以上に水の中に溶かしていくと、疎水基を内側に親水基を外側に向けて会合することが知られており、この会合体はミセルと呼ばれている。ミセルの性質で最も重要なものの一つに可溶化と呼ばれる現象があるが、これは水に難溶または溶けない有機物質が水に溶解する現象である。このミセルの可溶化は工業的に重要で、薬物輸送、油回収、化粧品開発等様々な用途で用いられている。しかしながら、可溶化の理論・熱力学的研究は必ずしも十分に行われているとは言い難い。

以前より、メタン、エタン、ブタン、ヘキサン、オクタンの一連の炭化水素の Sodium dodecyl Sulfate (SDS)ミセル水溶液の水相から SDS ミセル核中へ移行するときの自由エネルギーを計算してきた[1]。さらに、可溶化の取り込み過程を明らかにするため、メタン分子の自由エネルギープロファイルを求めてきた[2]。これらから、炭化水素の増加に伴い自由エネルギーが直線的に減少すること、メタンはミセル核中へ障壁なく取り込まれ、その安定性は疎水性相互作用によることを明らかにしてきた。

本討論会では、可溶化への極性基の影響を明らかにするために、メチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの四つの極性基を持つ分子の SDS ミセル内への移行に伴う自由エネルギー変化について報告する。

### 【計算系】

SDS 分子 60 個で構成されるミセルを用いた。基本セルあたり、SDS 分子 60 個、水分子 8 360 個、極性分子としてメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノール 1 分子配置した。ポテンシャルモデルとして水分子には TIP4P、その他の分子には CHARMM27 を用いた。圧力、温度を Andersen、Nosé-Hoover の方法を用いて 0.1 MPa、300 K に制御した。時間刻み幅 1 step あたり 2 fs とした。

### 【自由エネルギー計算】

極性分子の SDS ミセルの水相から SDS ミセルへの移行に伴う自由エネルギーは、以下に示す熱力学的積分法を用いて計算した [3]。

$$\Delta G = \int_C \left( \left\langle \frac{\partial \Delta V}{\partial \lambda_1} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_1 + \left\langle \frac{\partial \Delta V}{\partial \lambda_2} \right\rangle_{\lambda_1, \lambda_2} d\lambda_2 \right) \quad (1)$$

$$\Delta V = \lambda_1 \sum_{i \in M} \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \lambda_2 \sum_{i \in M} \sum_j \left\{ \frac{A}{(r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2))^6} - \frac{B}{(r_{ij}^2 + \delta(1 - \lambda_2))^3} \right\} \quad (2).$$

$C$ は $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ から $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ までの積分経路。 $\Delta V$ は透過分子とその他の系 (SDS ミセルと水) との相互作用である。また、 $\delta = 0.05 \text{ nm}^2$ とした。

### 【計算結果】

今回求めたメチルアミン、オクチルアミン、メタノール、オクタノールの自由エネルギーと以前求めたメタン、オクタンの自由エネルギーを Fig. 1 に示す。メタンはもともと気体であるため、水相、ミセル中ともに正の自由エネルギーであるが、水相よりミセル中の方が安定である。一方、極性基がついたメチルアミン、メタノールは、理想気体状態より水中やミセル中の方が安定であった。しかしながら、移行に伴う自由エネルギー差はほとんどなく、水相、ミセル中ともに存在できることが

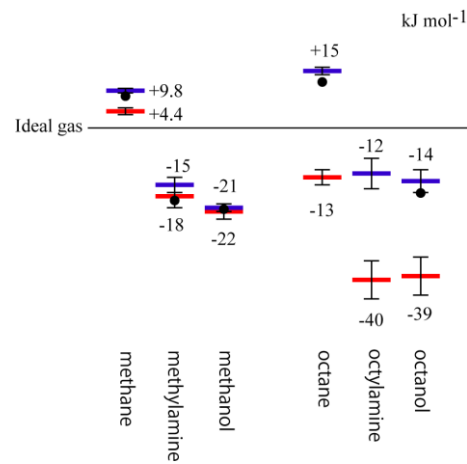


FIG. 1. 気相中からミセル水溶液の水相(—)およびミセル(—)へ移行した時の自由エネルギー差。数字は自由エネルギーを表しており、●は実験より求められた水の自由エネルギー[4]。

わかった。また、オクタンの理想気体状態から水相中への自由エネルギー変化は正であったがミセル中は負であり、ミセル中の方が水相より $-28 \text{ kJ mol}^{-1}$ も安定である。オクチルアミン、オクタノールは、メチルアミンおよびメタノール同様、ともに理想気体状態よりミセル水溶液の方が安定であるが、炭素鎖が長い為、水相よりミセル中の方が安定あることもわかった。また、通常の分子動力学計算により、これら分子の SDS ミセル水溶液中での分布を調べた結果、メタン、オクタノールは SDS ミセル中心付近に局在することがわかった。一方で、メチルアミンは SDS ミセルの親水基に吸着するように可溶化し、メタノールは SDS ミセルの親水基から水相にかけて一様に分布することがわかった。オクチルアミン、オクタノールは層状的に可溶化することもわかった。

### 参考文献

- [1] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.* **133**, 074511 (2010).
- [2] K. Fujimoto, N. Yoshii, and S. Okazaki, *J. Chem. Phys.*, **136**, 014511 (2012).
- [3] M. Zacharias, et al., *J. Chem. Phys.* **100**, 9025(1994).
- [4] S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica, and L. Lepori, *J. Solution Chem.* **10**, 563 (1981).

## 分子動力学計算による球状ミセル形成過程の研究

(名大院・工<sup>1</sup>、名大院・工計算セ<sup>2</sup>)河田 真治<sup>1</sup>、小森 美佳<sup>1</sup>、藤本 和士<sup>1</sup>、吉井 範行<sup>2</sup>、岡崎 進<sup>1</sup>

Molecular dynamics calculation of spherical micelle formation

(Department of Applied Chemistry Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Center for Computational Science Nagoya Univ.<sup>2</sup>)Shinji Kawada<sup>1</sup>, Mika Komori<sup>1</sup>, Kazushi Fujimoto<sup>1</sup>, Noriyuki Yoshii<sup>2</sup>, Susumu Okazaki<sup>1</sup>

**【諸言】**界面活性剤とは、分子内に親水基と疎水基を併せ持つ分子の総称である。界面活性剤は水溶媒中において、ある濃度を越えた場合に親水基を外側に、疎水基を内側にしてミセルと呼ばれる会合体をつくる。ミセルの応用の歴史は長く、熱力学等巨視的な研究は相当に進んでいるが、基礎化学としての微視的な研究、特にミセル会合のダイナミクスについてはほとんど未知のままである。一方で、相転移現象においてドメインが拡散的に成長するモデルを考えた場合、そのダイナミクスはLifshitz-Slyozov(LS)[1]則に従うと言われている。界面活性剤が系に分散している状態からミセルへと会合するダイナミクスがLS則に従うならば会合数は時間に比例して成長するはずである。そこで本研究ではイオン性界面活性剤Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)および非イオン性のOctaethyleneglycol monododecyl Ether( $C_{12}E_8$ )について、水中に分散した状態から自発的にミセルを形成する過程を分子動力学(MD)法を用いて追跡し、LS則と比較して会合機構に関する知見を得ることを目的とする。なお、親水基の有無による影響の比較のために、ドデカンの油滴生成シミュレーションもあわせて行った。

**【計算方法】**MD計算は当研究室を中心に開発した高並列計算が可能な汎用のMD計算ソフトmodylasを用いた。水のポテンシャルにはTIP4Pを、それ以外の分子のポテンシャルにはCHARMMを用い、静電相互作用の計算にはparticle mesh Ewald法を採用した。SHAKE/ROLL、RATTLE/ROLL法により水素を含む化学結合の距離を固定し、時間刻みは2.0 fsとした。圧力制御はAndersenの方法、温度制御にNose-Hoover chain法を用い、系の温度300 K、圧力0.1 MPaとなるように温度と圧力を制御した。個々の分子が会合せずセル中に分散したものを初期配置とし、SDS 60分子、 $C_{12}E_8$  100分子およびドデカン60分子の系について、それぞれ100 ns×6本、40 ns×1本と15 ns×2本、および5 ns×6本のMD計算を行った。SDS、 $C_{12}E_8$ の分子数は実験[2][3]およびシミュレーション[4]の結果から報告されているミセルの安定な会合数である。

**【結果と考察】** SDSの会合過程のスナップショットをFig. 1に示す(水分子は非表示)。

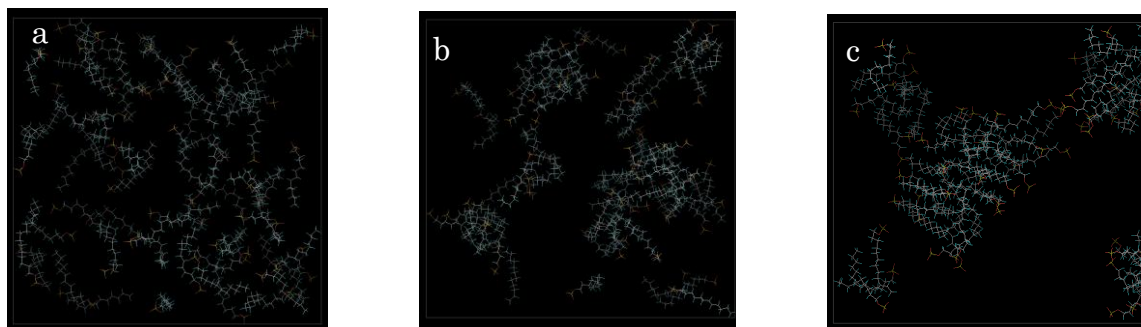


Fig.1 SDSの会合過程におけるスナップショット a: 初期状態( $t=0$  ns), b:  $t=1$  ns, c:  $t=10$  ns

時間の経過とともに会合体の会合数が増加している様子が見て取れる。しかし、SDSの会合は10 nsまでは急速に会合数が増加したが、それ以降は会合が停滞し、100 nsという時間スケールにおいても全て会合することはなかった。また、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>も40 nsという時間スケールでは全て会合しなかった。それに対し、ドデカンは5 nsという短い時間スケールで全て会合した。これは、SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>は会合が進むと表面が親水基に覆われてある程度安定化するのに対し、親水基を持たないドデカンにはこのような会合が進むことによる安定化の寄与がないからだと考えられる。ここで分子どうしの会合をボロノイ多面体解析からもとめた分子間の接触面積を用いて定義した。SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、

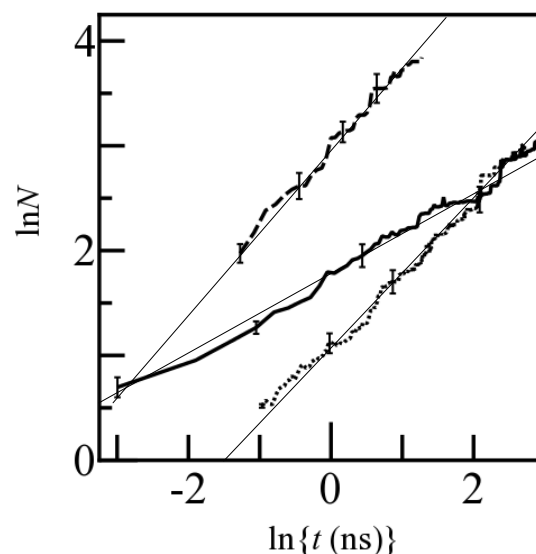


Fig. 2 会合数  $N$  と時間  $t$  の関係.  
実線 : SDS、点線 : C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、鎖線 : ドデカン.

の会合初期過程(0 ns ~ 10 ns)における平均会合数  $N$  の時間  $t$  に対する変化を両対数プロットで Fig. 2 に示す。またドデカンは3 nsまでを同様に Fig. 2 に示す。ここで、 $N$  は次の式で定義した。

$$N = \frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i}$$

$N_i$  はセル内にある会合数  $i$  の会合体の個数を示し、 $N$  は個々の分子の会合数の期待値を表す。Fig. 2 より SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>、ドデカンそれぞれにおいてグラフが直線的に増加していることが分かる。つまりいずれの分子も  $N \propto t^\alpha$  の関係を満たす。線形フィッティングにより得られたべきの値  $\alpha$  を Table 1 にまとめる。

Table 1 . SDS、C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>およびドデカンの  $\alpha$  の値

	SDS	C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	ドデカン
$\alpha$	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.3

C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> とドデカンについては、拡散的に会合が進む際のモデルであるLS則から導かれる  $\alpha = 1$  とよい一致を示した。一方、SDSのべきの値はLS則のべきの値よりかなり小さな値となった。つまり、SDSの会合は単純な拡散律速ではない。これはSDSはC<sub>12</sub>E<sub>8</sub>やドデカンと異なり親水基に負電荷を持つため、SDSの会合には電荷反発による会合を阻害する要因が存在するからだと考えられる。

### 参考文献

- [1] I.M.Lifshitz, V.V.Slyozov, L.Phys.Chem.solid,(1961)
- [2] J.B.Heyter, J.Penfold, Colloid Polym. Sci. 261, 1022(1983)
- [3] R.Zana, H.Levy, K.Kwetkat, J.Colloid Sci.197,370(1998)
- [4] N.Yoshii, K.Iwahashi, S.Okazaki, J.Chem.Phys 124,189401(2006)

## ガラス系における不均一ダイナミクスの多点相関関数による解析

(分子所<sup>1</sup>, 筑波大数理物質<sup>2</sup>, CEA/Saclay<sup>3</sup>, Columbia Univ.<sup>4</sup>)  
金 鋼<sup>1</sup>, 齊藤 真司<sup>1</sup>, 宮崎 州正<sup>2</sup>, G. Biroli<sup>3</sup>, D. R. Reichman<sup>4</sup>

### Dynamic length scales in glass-forming liquids identified by multi-point correlation functions

(IMS<sup>1</sup>, Univ. Tsukuba<sup>2</sup>, CEA/Saclay<sup>3</sup>, Columbia Univ.<sup>4</sup>)  
K. Kim<sup>1</sup>, S. Saito<sup>1</sup>, K. Miyazaki<sup>2</sup>, G. Biroli<sup>3</sup>, D. R. Reichman<sup>4</sup>

ガラス転移とは、凝固点以下の過冷却状態でも構成する分子がランダムな配置のまま運動が凍結してしまう現象であり、金属、高分子、分子性やイオン性液体、コロイド分散系など様々な物質群で共通して見られる。特にガラス転移点近傍になると、粘性率や緩和時間といった輸送係数がわずかに数ケルビン程度の温度幅で10桁以上も増大し、分子振動から非常にゆっくりした構造緩和まで様々な時間スケールの運動モードを有することが大きな特徴として知られている。ところが、ガラスのランダムな構造は液体のものと酷似しており、「なぜ分子の運動が急激に緩慢になるのか？」というガラス転移の本質的なメカニズムは未解明のままである。この難問は物理化学における最後の未解決問題とも言われるようになり、過去数十年間にわたり世界中の研究者が精力的に研究を進めている。

最近、ガラス転移に伴って不均一で協動的な運動が分子スケールを超えた領域で存在することが数多く報告されている。この「動的不均一性」と呼ばれる協同運動とそれを特徴づける相関長の増大は気液相転移の臨界現象との類推から、ガラス転移点近傍における緩和時間の発散を決める鍵を握っているという認識が高まり、動的不均一性の時空間構造を定量化することが緊急の課題となっている。液体から過冷却状態、さらにガラスにかけてどのように動的性質が変化するのは統計力学理論に立脚した液体論を出発点としてアプローチされることが多いが、そこで主に用いられる密度場の2点相関関数は不均一に発生する協同運動を平均化してしまうので、2次より高次の多点相関関数を解析しなければならない。そこで密度場の2点相関関数の分散によって4点相関関数を導入し、それを分子動力学シミュレーションで得られる軌道解析に用いることで、動的不均一性の長さスケールである動的相関長を決定する試みが精力的になされている。

理論サイドからも最近になって大きな進展があり、ガラス転移に対する液体論を出発点としたモード結合理論(MCT)を密度場の3点相関関数まで拡張して、動的相関長を理論的に捉えることに成功している [1]。ここでは、平衡状態における3点相関関数を調べるために、密度場の空間変調が系に印加された外場中での2点相関関数の応

答関数を調べる手法を開発しており、現在そのフォーマリズムは非一様モード結合理論(Inhomogeneous MCT, IMCT)とよばれ、その理論的妥当性についてガラス転移研究における中心的な話題のひとつになっている。

IMCT が取り扱う 3 点相関関数と、上述したシミュレーションで使われる 4 点相関関数は 2 次以上の多点相関に関する情報を扱っているが、しかしそれらの物理的な由来は全く異なっている。よって動的相関長について同じ情報を提出できるのかは全く自明ではない。そこで本研究では、IMCT の理論予測をシミュレーションによって直接検証することを目的とし、ガラス形成物質の単純モデルに対する非平衡分子動力学(NEMD) シミュレーションによって 3 点相関関数の数値計算をおこなった [2]。より具体的には、IMCT と全く同じプロトコルにしたがって、NEMD によって求められる非一様外場下における 2 点相関関数と、平衡系 MD におけるものとの変分を計算することで、目的である密度場の 3 点相関関数の計算をした。計算された 3 点相関関数の外場として印加した密度変調の波数依性から動的相関長を決定することに成功し、温度が低下されガラス転移点に近づくにしたがってそれが増加していくことを見出している。

本講演では、NEMD で計算された 3 点相関関数から決められる動的相関長と、さらに 4 点相関関数からも動的相関長を決定し、それらの温度依存性、時間スケール依存性を IMCT による解析結果と比較しながら議論したい。

## 参考文献

- [1] G. Biroli, J-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, Phys. Rev. Lett. 97, 195701 (2006).
- [2] K. Kim, *et al.*, in preparation.



## 水の変角運動の振動数変動およびエネルギー緩和に関する理論研究

(総合研究大学院大学<sup>1</sup>, 分子科学研究所<sup>2</sup>) 井本 翔<sup>1</sup>, 斉藤 真司<sup>1,2</sup>

## Theoretical study on frequency fluctuation and energy relaxation of HOH bend in liquid water

(Graduate University for Advanced Studies<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>)Sho Imoto<sup>1</sup> and Shinji Saito<sup>1,2</sup>

## 【序】

水は多くの熱力学的・動力学的な特異性を持つ物理化学的に興味深い液体である。特に近年の非線形分光法の発達により分子の運動の時間スケールでのダイナミクスが可能となり、水のOH伸縮運動の振動数変動やエネルギー緩和については精力的に研究が行われている。一方、HOH変角運動については実験・理論研究ともあまり行われておらず、そのダイナミクスについても不明な点が多い。本研究では分子動力学計算(MD)による三次赤外分光法の理論計算、基準振動解析、非平衡MDを用いてHOH変角運動の振動数変動およびエネルギー緩和のダイナミクスについて解析を行った。

## 【方法】

本研究では凝縮相中におけるHOH角やHOH変角運動の性質を精度よく再現することが知られているTTM3-Fポテンシャルを用いた。系は温度300 K、密度1.0 g/cm<sup>3</sup>、非線形応答及び非平衡MDでは64分子、平衡系では125分子でMD計算を行った。

## 【結果と考察】

図1に本研究から求めたHOH変角運動の二次元赤外(2D IR)スペクトルを示す。2D IR法は待ち時間 $T_w$ だけ離れた異なる二つの時間の遷移振動数 $\omega_1$ と $\omega_3$ の相関を測定する分光法である。振動数変動の時間スケールが $T_w$ よりも長ければ $\omega_1$ と $\omega_3$ は強い相関を持つためにスペクトルは対角方向に伸び、変動の時間スケールが $T_w$ よりも短ければ $\omega_1$ と $\omega_3$ の間の相関は失われスペクトルは丸くなる。HOH変角運動の2D IRスペクトルは $T_w \sim 100$  fs程度という非常に短い時間で丸くなっており、早い時間で急激に振動数の相関が失われていることを示している。HOH変角運動の振動数変動の詳細

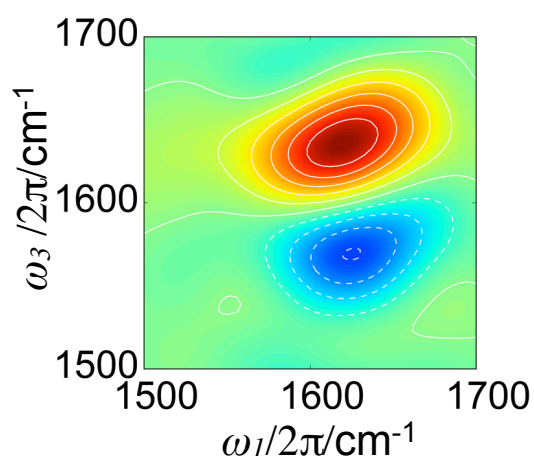
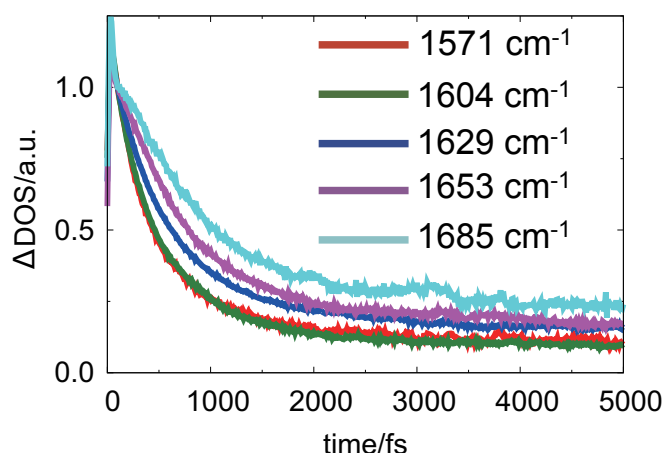


図1: 本研究で求めたHOH変角運動の $T_w = 100$  fsの2D IRスペクトル。

## 1D14

を調べるために平衡系のトラジェクトリーを用いて系全体の基準振動解析を行い、どのような運動が変調を起こしているか解析した。その結果、HOH変角運動の振動数は分子間運動だけでなくOH伸縮運動にも強く依存していることが明らかになった。HOH変角運動の振動数に対するOH伸縮運動の寄与をより詳しく調べるために、OH間距離を固定して(HOH変角運動および分子間運動はそのまま)HOH変角運動の2D IRスペクトルを求めた結果、100 fs程度で生じる振動数変調の大きさがOH伸縮運動を考慮した場合の半分程度になることが明らかになった。これは速い振動数変調ではOH伸縮運動と分子間運動がほぼ同程度で寄与していることを示している。

次に振動電場を用いてHOH変角運動を励起し、その後の時間における系の振動状態密度の変化を調べる方法を用いてHOH変角運動から分子間運動へのエネルギー緩和の様相を解析した(図2)。その結果、HOH変角運動のエネルギー緩和は250 fsと750 fsの二つの時定数で精度よくフィッティングできること、また高振動数側と比較して低振動数側のエネルギー緩和は速いことが明らかになった。そこで各振動数における250 fsと750 fsの時定数の成分の比率を解析した結果、低振動数側では250 fsの時定数の成分と750 fsの時定数の成分がほぼ同じ割合で寄与しているのに対して、高振動数側では250 fsの時定数の成分がほとんど無いことが明らかになった。HOH変角運動のエネルギー緩和ダイナミクスの更なる詳細については当日発表する予定である。



**図2 : HOH変角運動の各振動におけるエネルギー緩和の様子。比較のために100 fsで規格化してある。**

## 1D15

MF-QM/MM法による化学反応の自由エネルギー計算と溶液・酵素反応への応用

(京大院・理) 山本 武志, 中農 浩史

Free energy calculation of chemical reactions using MF-QM/MM method  
and its application to solution and enzyme reactions

(Kyoto University) Takeshi Yamamoto, Hiroshi Nakano

【序】 計算機性能の進歩と電子状態理論の発展によって、様々な分子のエネルギーを正確に求める事が可能になってきている。特に、限られた数の構造サンプルに対してエネルギー計算を行う場合、非常に高精度な電子状態理論を用いる事が出来る。一方、系の時間発展を追跡したい場合や、自由エネルギーなど統計平均を必要とする場合、電子状態計算の回数が非常に多くなるため、コストの高い理論を用いるのは事実上困難になる。すなわち、ダイナミクスや自由エネルギーの計算では、計算レベルと計算コストに関するジレンマの問題が大きく、それを軽減するための方法が模索されている。同じ問題はいわゆるQM/MM計算(系の一部を電子状態理論で記述し、残りを経験的力場で記述する方法)でも同様に起きる。特に、化学反応のQM/MM自由エネルギー計算は負荷が大きいため、これを現実的なコストで行うための方法が研究されている。

【方法】 このような背景から、発表者らはQM波動関数に統計的な平均場近似を入れるタイプのアプローチ(ここではMF-QM/MMと呼ぶ)を研究している。QM/MM計算に部分的な平均場近似を入れるアイデアは昔からいくつかのグループによ

て使われているが([1,2]のIntroductionを参照)、その妥当性や根拠はあまりはっきりしておらず、精度に関する検証も不十分であった。そこで発表者らはまず自由エネルギーの変分法を用いてQM/MM自由エネルギーと平均場近似の関係を定式化した[1]。具体的には次のような量を考える：

$$\tilde{A}(\mathbf{R}; \tilde{\Psi}) = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \tilde{E}_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \tilde{\Psi})].$$

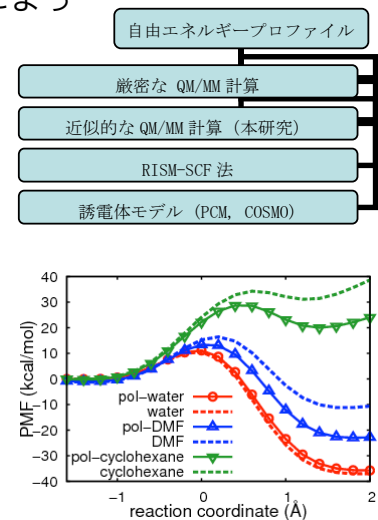
ここで $\tilde{A}(\mathbf{R}; \tilde{\Psi})$ は溶質が構造 $\mathbf{R}$ を持つときの全系のHelmholtz自由エネルギーで、 $E(\text{tot})$ は系の全エネルギーである( $\mathbf{r}$ はMM部分の座標)。 $E(\text{tot})$ として次のような形を仮定する：

$$\tilde{E}_{\text{tot}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}; \tilde{\Psi}) = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_0 + \int dx \hat{\rho}(\mathbf{x}) v(\mathbf{x}) | \tilde{\Psi} \rangle + E_{\text{QM/MM}}^{\text{vdW}} + E_{\text{MM}},$$

ここで、 $\tilde{\Psi}$ は溶質の(統計的な)試行波動関数、 $v(\mathbf{x})$ はMM部分がQM部分にかける(瞬間的な)静電ポテンシャルである。 $A(\mathbf{R})$ を系の厳密なQM/MM自由エネルギーとする

と、 $\tilde{A}(\mathbf{R}; \tilde{\Psi})$ は次の不等式を満たすことが分かる[1,2]。

$$A(\mathbf{R}) \leq \tilde{A}(\mathbf{R}; \tilde{\Psi}),$$



従って、 $\tilde{A}(\mathbf{R}; \tilde{\Psi})$  を  $\tilde{\Psi}$  について最小化すればベストな自由エネルギーの近似が得られることが分かる。また、 $\tilde{\Psi}$  はMM部分を作る平均的な場の下で計算することになる。

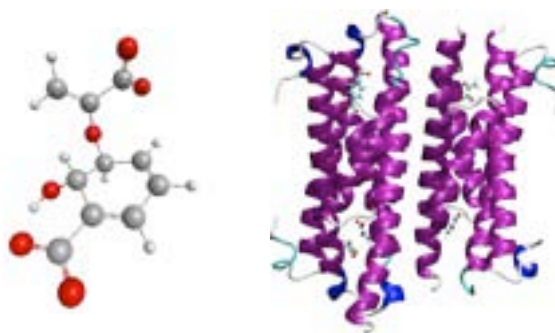
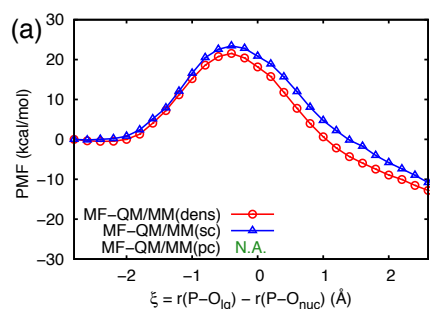
$$\left[ \hat{H}_0 + \int d\mathbf{x} \hat{\rho}(\mathbf{x}) \langle v(\mathbf{x}) \rangle \right] |\tilde{\Psi}\rangle = \mathcal{E}_{\text{QM}} |\tilde{\Psi}\rangle.$$

その結果、ベストな近似的自由エネルギーは下の形で得られる [1,2,4] :

$$A_{\text{MF}}(\mathbf{R}) = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_0 | \tilde{\Psi} \rangle + \Delta\mu(\mathbf{R}, \tilde{\rho}),$$

上の方法は、明らかに従来の誘電体モデルやRISM-SCF法をQM/MM法に拡張したものになっている。この方法の利点は以下の通りである：（１）誘電体モデルと同程度のQM計算で自由エネルギーが求められるため、比較的高精度な電子状態理論を用いることが出来る；（２）QM計算のステップとMMサンプリングのステップをself-consistentになるまで繰り返す必要があるが、MMサンプリングのステップは完全に古典的な計算となるため、高速なMDプログラムやハードウェアを利用する事が出来る；（３） $\Delta\mu(\mathbf{R}, \tilde{\rho})$  の評価をMMモデルで行うため、均一な溶液系だけでなく、酵素など特異な反応部位を持つ系にも使うことが出来る[5,6]。また、溶媒だけでなくタンパク質の揺らぎを考慮出来る。

**【結果】** ここでは、まず上の方法をいくつかの典型的な溶液反応に適用し、厳密なQM/MM計算と比較することでその信頼性について検証した。単純なSN2反応では、MF-QM/MM計算によって求めた自由エネルギープロファイルは厳密なQM/MM結果と非常に良く一致することが分かる。これは、真の波動関数の（ $\tilde{\Psi}$  まわりの）統計揺らぎが自由エネルギーにほとんど影響しないことを示している（詳細はポスター発表[7]を参照）。次に、より現実的な反応として、水中のphosphate diester monoanionとその誘導体の加水分解 [4]、および、PchB中のisochorismate pyruvate lyase酵素反応への応用を行い、その結果について説明する（左図：phenyl methyl phosphateのMP2レベルでのPMF、中・右図：isochorismateとPchB）



- [1] T. Yamamoto, J.Chem.Phys. 129, 244104 (2008)
- [2] H. Nakano, T. Yamamoto, J. Chem. Phys. 136, 134107 (2012)
- [3] H. Nakano, T. Yamamoto, Chem. Phys. Lett. (2012, in press)
- [4] H. Nakano, T. Yamamoto, J. Chem. Theory Comput. (submitted)
- [5] T. Kosugi, S. Hayashi, J. Chem. Theory Comput. (2011)
- [6] T. Kosugi, S. Hayashi, J. Am. Chem. Soc. 134, 7045 (2012)
- [7] 1P097 QM/MM計算における波動関数の統計揺らぎの効果と平均場近似の妥当性の検証

カルボニル基を持つシクロペンタン-1,3-ジイル型  
一重項ビラジカル種の時間分解赤外分光

(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大QuLiS<sup>2</sup>) 背山 信<sup>1,2</sup>, 三島 愛<sup>1</sup>, 前田 晃宏<sup>1,2</sup>, 安倍 学<sup>1</sup>, 石橋 孝章<sup>1,2</sup>

Time-resolved infrared spectroscopy  
of a singlet cyclopentane-1,3-diyl with carbonyl groups

(Graduate School of Science<sup>1</sup> and QuLiS<sup>2</sup>, Hiroshima University)

Shin Seyama<sup>1,2</sup>, Megumi Mishima<sup>1</sup>, Akihiro Maeda<sup>1,2</sup>, Manabu Abe<sup>1</sup>, Taka-aki Ishibashi<sup>1,2</sup>

【序】電子のスピン多重度は分子の構造や反応性に深く関係しており、一重項ビラジカルはホモリシス過程において重要な中間体として注目されている。これまで一重項ビラジカルの測定には、その特徴的な可視領域の電子吸収が利用されてきた。しかし、電子吸収分光は感度が高いが、得られるスペクトルがブロードなため構造情報を得にくいといった不利な点が存在する。そこで、振動分光である時間分解赤外分光を用いることで構造情報を得ることにした。孤立した波数領域に強い赤外振動バンドが期待されるカルボニル基を有する一重項ビラジカル種を測定対象とした。図1に測定対象とした一重項ビラジカル種(以下TB)について、その発生方法と時間分解紫外可視吸収分光によって予想された反応性を示す。

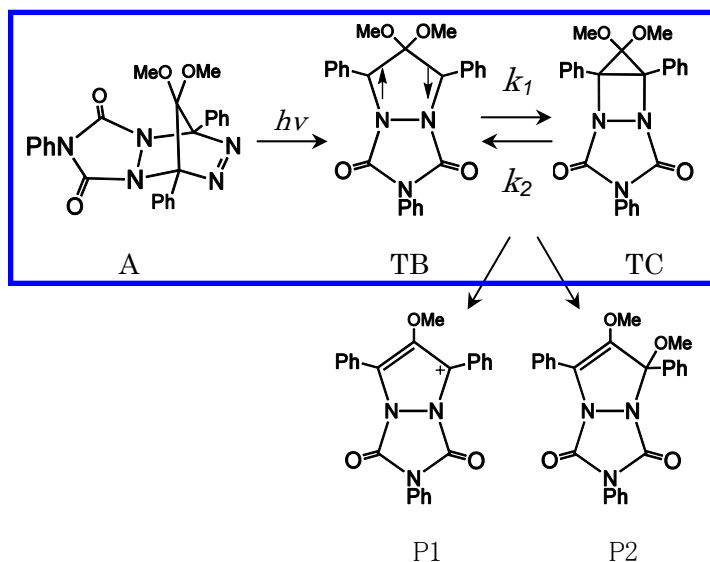


図1 ビラジカル種の発生方法と反応性のモデル

図1に測定対象とした一重項ビラジカル種(以下TB)について、その発生方法と時間分解紫外可視吸収分光によって予想された反応性を示す。

【実験】アゾ化合物(以下A)の10 mMアセトニトリル溶液を紫外光励起 (Nd:YAGレーザーの4倍波266 nm, パルスエネルギー2.5 mJ/pulse, 周波数2 Hz) することでTBを発生させた。(図1)TBの生成および減衰過程はAC結合方式分散型赤外分光装置(赤外光源:セラミック光源, 検出器:光起電力型MCT, 波数分解:8 cm<sup>-1</sup>)で観測した。測定には溶液フローセルを用いた。

【結果と考察】図2に測定された時間分解赤外スペクトルを示す。これらのスペクトルは定常状態との差スペクトルであり、下向きと上向きのバンドはそれぞれ分子種の減少と増加を表している。

励起後の全てのスペクトルに共通して現れている  $1745\text{ cm}^{-1}$ の大きな下向きバンドは光励起によって減少したAのC=O逆対称伸縮振動バンドである。 $1760\text{ cm}^{-1}$ にある励起後すぐに増加し、その後減少しているピークは光誘起脱窒素反応によって生成されたTBに帰属した。TBの減衰と同期して増加している  $1730\text{ cm}^{-1}$ のピークはTBから生じるシクロプロパン型過渡種(以下TC)に帰属した。2  $\mu\text{s}$ 以降、これら2つのバンドの強度に変化はなく、生成物(P1、P2)のバンドも確認されていない。このことから、この時間領域(0-17  $\mu\text{s}$ )では図1の囲み部分の平衡化反応のみが進行していることがわかる。

これらの帰属を用いてスペクトルの定量的解析を行った。各分子種は  $1840\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ の範囲に、対称および逆対称のC=O伸縮バンドを持つと仮定し、図1の反応モデルから各濃度が下に示すような時間変化となるように、全ての時間領域での赤外スペクトルに対してフィッティング操作を行った。

$$\begin{aligned} \text{A種の時間変化} & -C_A \theta(t) \\ \text{TB種の時間変化} & (C_{\text{TB1}}e^{-t/\tau} + C_{\text{TB2}}) \theta(t) \\ \text{TC種の時間変化} & C_{\text{TC}}(1 - e^{-t/\tau}) \theta(t) \end{aligned}$$

[ $\theta(t)$ はステップ関数である。]

フィッティングの際、装置の時間応答(半値全幅 30 ns のガウス型関数)を畳み込みにより考慮した。

フィッティングの結果、平衡が成立する過程の時定数( $\tau$ )が 0.51  $\mu\text{s}$ であることが分かった。また、図3にフィッティングで得られたA、TB、TCの赤外スペクトルを示す。C=O逆対称伸縮バンドの振動数はAが  $1744\text{ cm}^{-1}$ 、TBが  $1752\text{ cm}^{-1}$ 、TCが  $1737\text{ cm}^{-1}$ である。今回の測定に用いたピラジカル種のC=O逆対称伸縮バンドの振動数は、AやTCなどの通常の閉殻一重項安定分子よりも高い振動数を持つことが明らかになった。

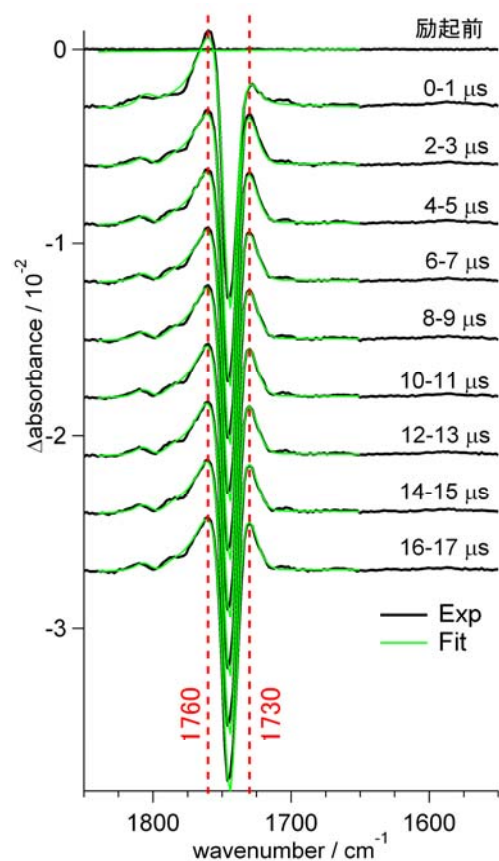


図2 時間分解赤外スペクトル(黒)とフィッティングスペクトル(緑)

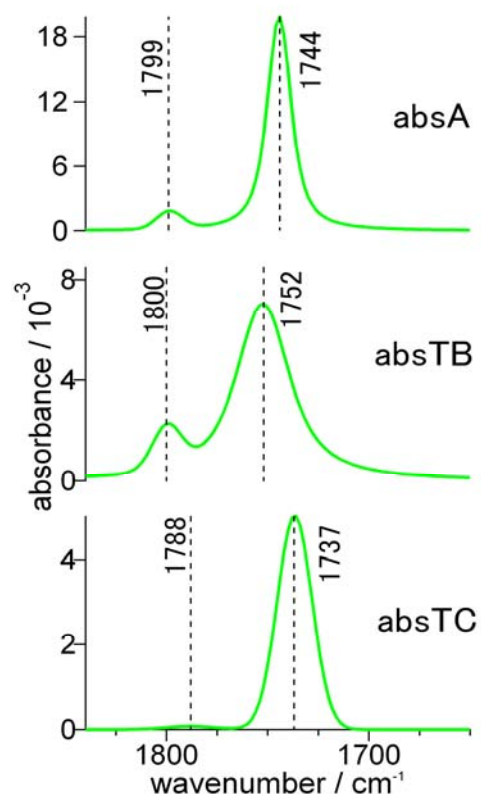


図3 フィッティングによって得られたA、TB、TCのスペクトル

1D17

赤外分光法, 時間領域テラヘルツ分光法, DFT 法を用いた,  
「弱い水素結合 : CH $\cdots$ O」の形成による  
プロピオンアルデヒド, ジメチルスルホキシドの自己会合

(福井大院・工<sup>1</sup>, 福井大・遠赤セ<sup>2</sup>)水野 和子<sup>1</sup>, 菊地 巧也<sup>1</sup>,  
村上 公祐介<sup>2</sup>, 永岡 一<sup>2</sup>, 青池 祐樹<sup>2</sup>, 山本 晃司<sup>2</sup>, 谷 正彦<sup>2</sup>, 福井 一俊<sup>2</sup>

Self-association of propionaldehyde and dimethyl sulfoxide  
through “weak hydrogen bond:C-H $\cdots$ O”

probed by IR and THz-TD spectroscopies and DFT calculations

(Grad. Scho. of Engi.<sup>1</sup> and Far IR Res. Cent.<sup>2</sup>, Univ. of Fukui) Mizuno, K.<sup>1</sup>, Kikuchi, T.<sup>1</sup>,  
Murakami, K.<sup>2</sup>, Aoike, Y.<sup>2</sup>, Nagaoka, H.<sup>2</sup>, Fukui, K.<sup>2</sup>, Yamamoto, K.<sup>2</sup>, and Tani, M.<sup>2</sup>

【はじめに】 昨年の7月に IUPAC Physical and Biophysical Chemistry Division から, ” IUPAC Recommendations 2011” の一つとして「水素結合の定義」が提出された.<sup>1</sup>その定義では, 「水素結合のドナーとしての分子・分子団 X—Hにおいて, Xが水素よりもより電気陰性度が高い場合」とし, 「アクセプターは H とのあいだに結合形成の証拠がある原子・原子団」とされて制限が明記されていない. この定義に従うと, C—H $\cdots$ O/N, O/N—H $\cdots$  $\pi$ などの「弱い水素結合」が水素結合であると, 言わば公式に認められたことになる. 「結合形成の実験的な証拠」として最もよく用いられてきた赤外およびラマン分光法において, 「強い」あるいは「中程度の水素結合」では X—H 伸縮振動バンドの振動数が水素結合形成によってレッドシフトしてかつ吸収強度が増加するのに対して, 「弱い水素結合」ではブルーシフトして強度が弱くなる. このような極端な違いが, C—H $\cdots$ O/N, O/N—H $\cdots$  $\pi$ などを水素結合と分類することに長い時間が必要だった理由と言える.

これまで、従来の遠赤外分光法によって、THz (FIR) 領域で観測されてきた液体試料の分子間水素結合は、水 (O—H $\cdots$ OH<sub>2</sub>) やカルボン酸会合体 (O—H $\cdots$ O=C) 等の「中程度の水素結合」であった. 本研究では、THz-TD 分光法によって分子間振動モードの吸収バンドを観測することで水素結合そのものを測定の対象とし、赤外分光法と量子力学的な計算を併用して「弱い水素結合形成の実験的な証拠」を得ることを目的とした. 測定に用いた系は、I) プロピオンアルデヒド (Et—CHO) と、プロピオン酸 (Et—COOH) のシクロヘキサン溶液、および、II) ジメチルスルホキシドのシクロヘキサン溶液で、自己会合の際に形成される分子間水素結合の観測を試みた.

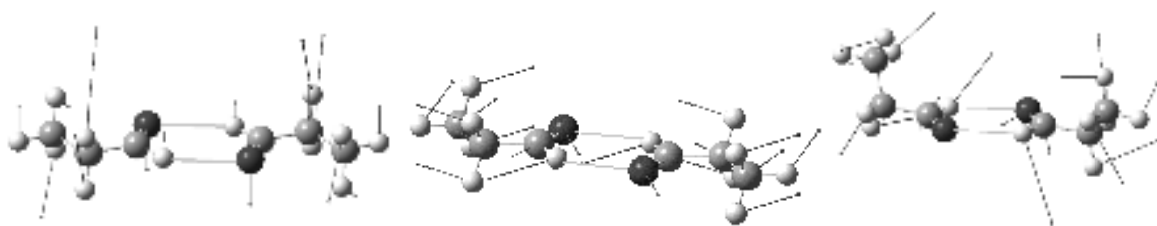
【実験】 THz-TD スペクトルは、フェムト秒パルスファイバーレーザー (FS-100, IMRA、出力: 20 mW, ダイポール型光伝導アンテナ素子を用いた先端赤外社のテラヘルツ時間領域分光装置 (福井大学特別モデル) を用いて、測定波長領域を 5 ~ 80 cm<sup>-1</sup> で、厚さ 3 mm のシリコン板で自作した液体セル (光路長 0.2, 0.5, 1.0, 10.0, 20.0 mm) 中で測定した. データの取得と解析を自作のプログラムで行った.<sup>2</sup>

【結果と解析】 アルデヒド基の C—H は最も早くから赤外分光法による弱い水素結

合 $C-H\cdots O=C$  の測定・報告がなされてきた。私達も 四塩化炭素溶液中で Et-CHO の濃度を変化させて IRスペクトルを測定してきた。<sup>3</sup> その結果、濃度の増加につれて、 $\nu(C-H)$ 伸縮振動バンドはブルーシフトと吸収強度の減少を示すのに対して、エチル基部分のスペクトルには大きな変化がみられず、 $\nu(C=O)$ バンドのレッドシフトが観測された。これらのスペクトル変化は、 $C-H\cdots O=C$ の形成を実験的に支持した。本研究では、溶解性の高い、したがって、溶媒との相互作用の大きい四塩化炭素のかわりに、溶解度は低い溶媒との相互作用がもたらすスペクトルへの効果を小さくできるシクロヘキサンを溶媒として、低濃度での測定を試みた。さらに、対応するカルボン酸であるEt-COOHが形成する $O-H\cdots O=C$ についても実験と計算をして、比較した。

DFT(B3LYP 6-311++(G(d,p)))法による配座探索と構造最適化の結果、炭素鎖の軸に対してCHO基が平行と垂直なモノマーが存在することから、安定なダイマー a, b が存在する。測定波長領域で観測される振動モードは Fig. 1 の3つであることが計算結果として得られた。アルデヒド二量体の $C-H\cdots O$ 水素結合はTHz 領域でも特にエネルギーが低い低波数側の $3cm^{-1}\sim 70cm^{-1}$  の範囲に分子間振動に対応する吸収があるという計算結果を得たことになる。さらに、シクロヘキサン溶液中での濃度増加に対して、四塩化炭素溶液中と同様に  $\nu(C-H)$ の高波数シフトと吸収強度の減少、 $\nu(C=O)$  の低波数シフトが観測されて、 $C-H\cdots O=C$  形成の実験的な支持を得たうえで、THz-TD分光法による測定を試みた。

THz-TD分光法による測定はまず、Et-COOH のシクロヘキサン溶液について試み、すでに報告されているFar-IR分光法によって得られたスペクトルと同じ波数領域にEt-COOHダイマー中の  $O-H\cdots O=C$  分子間水素結合モードの吸収バンドを得た。これはまた、計算の結果とも良く対応した。次に、Et-CHOのシクロヘキサン溶液についての測定を行い、Fig. 1に示した波数に対応した領域で、濃度の増加に応じて吸収強度が強くなるバンドを観測できた。以上の結果から、THz-TDS法による、Et-CHOダイマー中の弱い分子間水素結合  $C-H\cdots O=C$  を観測できたと結論した。



a-1-out of plane-Tw;33cm<sup>-1</sup>    a-2-in plane-antisym-St;42cm<sup>-1</sup>    b-out of plane-antisym-St;55cm<sup>-1</sup>

Fig.1 Inter-molecular vibration modes of propionaldehyde dimers to be observable in the range of 5~80cm<sup>-1</sup>.

DMSO のシクロヘキサン溶液についても実験と計算から得た結果を報告する。

【参考文献】

1. Arunan, E. *et al.*, *Pure Appl. Chem.* 2011, 83(8), 1637, 1619
2. Yamamoto, K.; Tani, M.; Hangyo, M., *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 485
3. IR による  $CH\cdots O$  水素結合の研究：プロピオンアルデヒドの分子内及び分子間相互作用，小形寛、水野和子，分子構造総合討論会 2002，2P073.



## $\beta$ -カロテン励起状態の近赤外共鳴逆ラマンスペクトルおよび 二重共鳴 2 光子スペクトルの同時測定

(学習院大・理) 高屋 智久, 岩田 耕一

### Simultaneous measurement of near-IR resonance inverse Raman and double-resonance two-photon spectra of $\beta$ -carotene in excited singlet states

(Gakushuin Univ.) Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

【序】カロテノイドは共役ポリエン構造を持つ生体分子である。励起状態にあるカロテノイドの分子構造，電子構造，および緩和動力学を明らかにすることは， $\pi$ 共役系の基本的な理解，および生体系内のエネルギー移動におけるカロテノイドの役割の理解のためにきわめて重要である。本研究では，フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いて $\beta$ -カロテンの共鳴逆ラマンスペクトルおよび二重共鳴 2 光子スペクトルを同時測定し， $\beta$ -カロテンの分子および電子構造に関して新たな知見を得ることを目指した。

【実験】再生増幅されたフェムト秒チタンサファイアレーザー（波長 800 nm，パルス幅 100 fs）の出力を 3 つに分けた。その 1 つを光パラメトリック増幅器に導入し，シグナル光出力と基本波の和周波をとってポンプ光（波長 480 nm）とした。残る 2 つの出力のうち，一方を自己位相変調により広帯域な  $\omega_1$  光（波長 0.9~1.55  $\mu\text{m}$ ）に変換した。また，他方を光パラメトリック増幅器に導入し，アイドラー光出力をバンドパスフィルターに通して狭帯域な  $\omega_2$  光（波長 1.740  $\mu\text{m}$ ）に変換した。ポンプ光パルスを試料に照射したのち，光学遅延回路を通った  $\omega_1$  光，および  $\omega_2$  光パルスを同時に試料に集光した。試料を透過した  $\omega_1$  光の強度を 512 素子の InGaAs 検出器で検出した。 $\omega_2$  光の照射・非照射を光チョッパーで制御し， $\omega_2$  光による  $\omega_1$  光の強度変化を記録した。ポンプ光と， $\omega_1$  および  $\omega_2$  光との光学遅延を掃引することで，時間分解近赤外逆ラマンスペクトルおよび 2 光子スペクトルを得た。

【 $\beta$ -カロテンの近赤外共鳴逆ラマンスペクトル】 $\beta$ -カロテンを波長 480 nm のポンプ光で  $S_2$  状態に励起し，波数 880~1920  $\text{cm}^{-1}$  における近赤外逆ラマンスペクトル

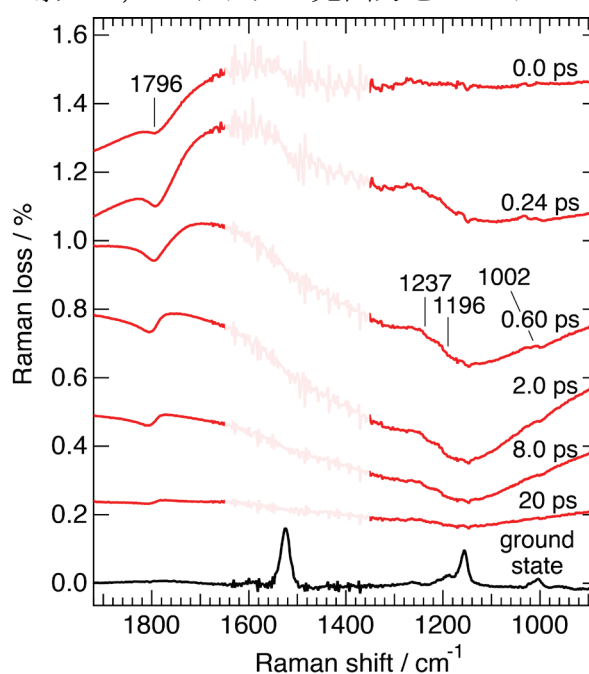


図 1  $\beta$ -カロテンのフェムト秒時間分解近赤外逆ラマンスペクトル。1400~1600  $\text{cm}^{-1}$  の領域は空気中の水蒸気の影響を受けている。

を測定した。結果を図 1 に示す。時刻 0 ps において、波数  $1796\text{ cm}^{-1}$  に負の逆ラマンバンドが現れ、時刻 0.6 ps にかけて強度が増大した。また、時刻 0.6 ps およびそれ以降の時刻で、波数  $1237, 1196, 1002\text{ cm}^{-1}$  に微弱な逆ラマンバンドが観測された。装置の時間分解能に比べて有意に遅い立ち上がりが見られることから、以上のバンドは  $S_2$  状態からの内部転換により生成した  $S_1$  状態の振動に帰属される。 $1796\text{ cm}^{-1}$  のバンドのピーク位置は時間とともに高波数シフトし、同時にバンド形が明確な分散形となった。これらのスペクトル変化は、 $S_1$  状態における振動緩和によって、逆ラマン散乱の共鳴条件が変化したためと考えられる。

そこで、ピーク位置の変化を時間に対してプロットし、指数関数をあてはめて振動緩和時間を見積もったところ、振動緩和時間は 1.2 ps となった。

**【 $\beta$ -カロテンの近赤外二重共鳴 2 光子スペクトル】**  $\beta$ -カロテンの近赤外逆ラマンスペクトルを測定すると、同時に  $\beta$ -カロテンの 2 光子電子遷移による  $\omega_1$  光の吸光度変化が観測された。波長 900~1450 nm における  $\beta$ -カロテンの時間分解近赤外 2 光子スペクトルを図 2 に示す。観測された  $\omega_1$  光の吸光度変化は、時刻 0~0.2 ps では負の値を示すが、時刻 1 ps 以降で正の値となった。2 光子スペクトルの時間変化を解析した結果、負および正の吸光度変化を示す成分はそれぞれ  $S_2$  および  $S_1$  状態に帰属された。

本研究で観測された  $\omega_1$  光の吸光度変化は、一般の 2 光子吸収から予想される値に比べてはるかに大きい。また、本実験で用いた  $\omega_1$  および  $\omega_2$  光のエネルギーの和は、 $\beta$ -カロテンの基底状態から  $S_1$  状態への遷移エネルギーとほぼ同じであるが、基底状態からの 2 光子吸収は観測されなかった。したがって、 $\omega_1$  光の吸光度変化は  $\beta$ -カロテンの二重共鳴電子遷移によって生じることが分かった。

これまでに報告されている  $\beta$ -カロテンの電子状態のエネルギー[1]をもとに、図 2 のスペクトルがどのような 2 光子遷移に帰属されるかを考察した。 $S_1$  状態が示す正の吸光度変化は、 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_n$  の二重共鳴電子遷移により説明される。ここで、 $S_n$  状態は  $S_2$  状態からの過渡吸収の終状態である。一方、 $S_2$  状態が示す負の吸光度変化は、これまでに存在が明らかとなっている電子状態のみではよく説明できなかつた。この信号について、 $S_2$ - $S_1$  状態間の電子ラマン過程、またはこれまでに存在が確立していない電子状態を含む電子遷移への帰属を検討している。

**【参考文献】** [1] T. Polívka and V. Sundström, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004).

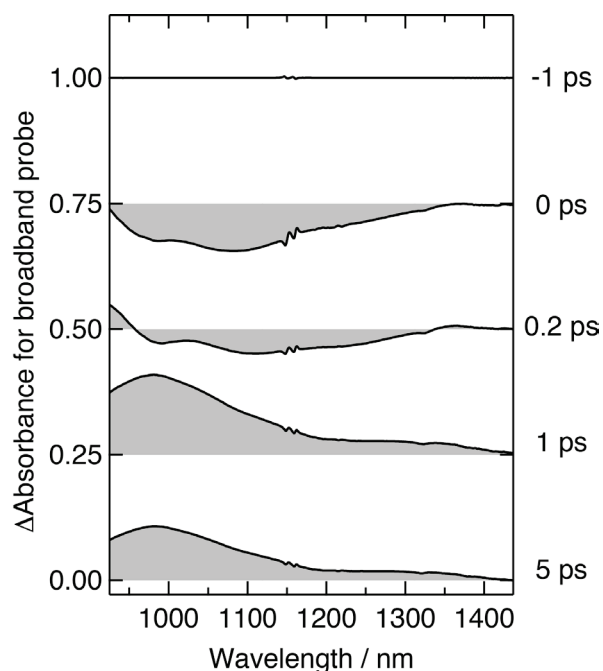


図 2  $\beta$ -カロテンのフェムト秒時間分解近赤外 2 光子スペクトル。

## 整形中赤外パルスによるジカルボニル金属錯体の振動コヒーレント制御

(<sup>1</sup>農工大(光ナノ), <sup>2</sup>農工大(工)) 田山 純平<sup>1</sup>, 榎本 薫里<sup>2</sup>, 芦原 聡<sup>2</sup>

**Vibrational Coherent Control of Metal Di-Carbonyl using Shaped Mid-IR Pulses**  
**(Photon-Nano Science, Tokyo Univ. of Agri. & Technol.<sup>1</sup>, Dept. of Applied Physics,**  
**Tokyo Univ. of Agri. & Technol.<sup>2</sup>) J. Tayama<sup>1</sup>, K. Enomoto<sup>2</sup>, and S. Ashihara<sup>2</sup>**  
**E-mail: ashihara@cc.tuat.ac.jp**

**【序】** レーザーコヒーレント制御とは、波形制御したレーザー光によって物質の波動関数の振幅および位相を制御し、波動関数同士の干渉を操作する技術のことである。<sup>1</sup> これまで、電子遷移に共鳴する紫外・可視領域の光を用いたコヒーレント制御が、分子配向制御<sup>2</sup>、配向選択的解離<sup>3</sup>、波束干渉を利用した量子情報の書き込み・読み出し<sup>4</sup>などを対象に行われてきた。

振動遷移に共鳴する整形中赤外パルスを用いたコヒーレント制御を分子系に適用すれば、振幅と位相の制御された振動波動関数を生成し、それらの重ね合わせ状態を作ることによって、望みの座標に核波束を生成することが可能である。こうして整形中赤外パルスを用いて反応経路上に核波束を生成し、ポテンシャル面上を運動させることで、化学反応の誘起や反応経路の選択を実現することができる(図 1(a))。振動コヒーレント制御による反応制御の対象となるのは熱的に起こる反応であり、電子遷移を利用した場合の光化学反応とは異なる反応を対象にすることができる。

振動コヒーレント制御を用いて反応の誘起や経路の選択を実現するには、振動波動関数の位相と振幅を制御する技術の確立が不可欠である。本研究では、整形中赤外パルスによりヘキサン中のジカルボニル金属錯体、Rhodium dicarbonylacetylacetonate(以降 RDC と略記する。また、図 2 に分子構造を示した。)、および Iridium dicarbonylacetylacetonate を 2 段階振動励起し、励起経路間の干渉を操作した。

**【実験】** 図 1(b)に実験装置の概略を示す。中赤外パルスを回折格子で周波数成分ごとに空間的に分散し、音響光学素子(AOM)で各波長成分に位相変調および振幅変調を与え、回折格子で周波数成分ごとの空間的な分散を除いて整形中赤外パルスを得た。波形整形器の振

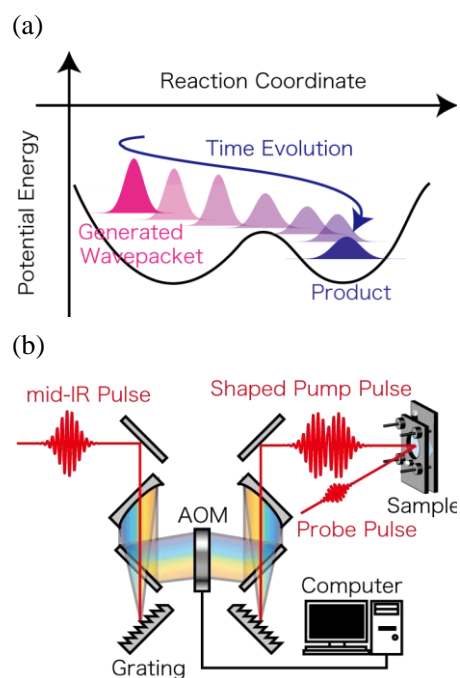


図 1(a)振動コヒーレント制御による化学反応の誘起(b)整形中赤外パルスポンプ-プローブ測定系。

幅・位相変調の波数分解能は  $8.7 \text{ cm}^{-1}$  であった。<sup>5</sup>  
 この整形中赤外パルスを用いてポンプ-プローブ測定を行った。

【結果と考察】図2にRDCの構造及びエネルギー準位図を示す。表記 $|i_s j_A\rangle$ は分子の固有状態を表し、 $i_s$  および  $j_A$  はそれぞれ2つのカルボニル基の対称・反対称伸縮振動モードの $\nu=i$ ,  $\nu=j$ 状態を表す。フーリエ限界パルスによるヘキサン中RDC

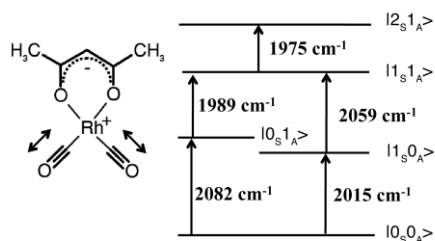


図2 RDCの構造とエネルギー準位.

分子のポンプ-プローブ信号を図3(a)に示す。図3(a)挿入図に示したように、過渡信号には2つのカルボニル基の対称・反対称モードの重ね合わせを起源とする量子ビートが観測された。

ヘキサン中RDCの $|2_s 1_A\rangle \leftarrow |1_s 1_A\rangle$ 遷移領域( $1975 \text{ cm}^{-1}$ )のポンプ-プローブ信号には、コヒーレンス移動を考慮すると8経路の経路間干渉が反映される。ポンプパルスの $2059 \text{ cm}^{-1} (|1_s 1_A\rangle \leftarrow |1_s 0_A\rangle)$ 遷移にステップ状位相変調 $\phi_4$ を与えたところ、図3(b)のように $1975 \text{ cm}^{-1}$ のポンプ-プローブ信号が変調された。これは、整形した中赤外パルスにより、経路間干渉が制御されたことを意味している。

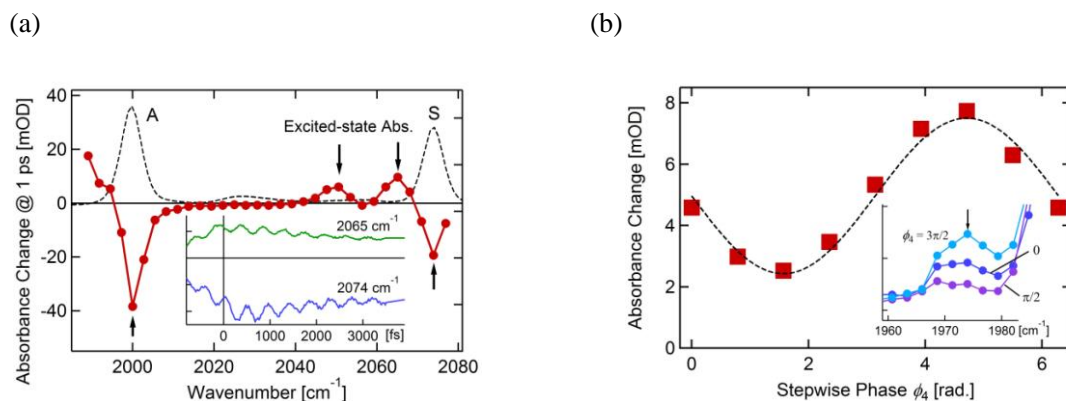


図3 (a) 遅延時間1 psにおけるヘキサン中RDCのポンププローブ信号。挿入図は $2065 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2074 \text{ cm}^{-1}$ における過渡信号。(b)  $1975 \text{ cm}^{-1}$ にステップ状位相変調 $\phi_4$ を与えた時のヘキサン中RDCのポンプ-プローブ信号(遅延時間1 ps)。挿入図は遅延時間1 psにおけるヘキサン中

### 【参考文献】

- <sup>1</sup> H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, and K. Kompa, *Science* **288** (5467), 824 (2000).
- <sup>2</sup> Y. Ohshima and H. Hasegawa, *International Reviews in Physical Chemistry* **29** (4), 619 (2010).
- <sup>3</sup> H. Ohmura, N. Saito, and M. Tachiya, *Physical Review Letters* **96** (17) (2006).
- <sup>4</sup> K. Ohmori, *Annual Review of Physical Chemistry* **60**, 487 (2009).
- <sup>5</sup> S. Ashihara, Y. Hirasawa, and K. Enomoto, *Conference on Lasers and Electro-Optics Europe(CLEO/EUROPE), CF.5.4 ((Munich, 2011))*.