

# 1P101

## 2次元 THz-ラマン分光の 非マルコフ・ブラウン振動子モデルによる解析

(京大院・理\*)。池田龍志\*, 伊藤広伸\*, 谷村吉隆\*

### Analyzing 2D THz-Raman spectroscopy with non-Markovian Brownian oscillator model

(Graduate School of Science, Kyoto Univ. \*)

Okeda Tatsushi\*, Ito Hironobu\*, Tanimura Yoshitaka\*

【序】 近年液体の分子間相互作用の測定のために 2次元 THz-ラマン分光が開発された.[1] これは 3 次の非線形光学効果によるものであり, 2つの THz パルスと 1つのラマンパルスを用いてポンプ・ポンプ・プローブの多次元分光を行う. この際にパルスの順番からラマン-THz-THz (RTT) 応答関数, TRT 応答関数, TTR 応答関数の 3つの分類があり, 水について RTT, TRT 応答関数を得る実験と MD 計算が行われている.[1, 2, 3] 非線形性の強いラマンパルスを 1回しか用いないので RRR 応答関数を得る 2次元ラマン分光に比べて解析が容易だろうと予測されているが, 分子振動領域の複雑さのために MD 計算からピークの由来を同定することは困難であり, モデルによる計算が必要とされている.

我々は今回我々は系をポテンシャル上にある 1つの振動子に単純化し, ポテンシャルの非調和性と熱浴との結合, THz パルス・ラマンパルスの効果をパラメータとして RTT, TRT, TTR 応答関数についての計算を行った. これは 2次元ラマン分光について同様の 1振動子近似をした先行研究で MD 計算の傾向を再現することが示されていたためである.[4] この結果, 水の MD 計算のスペクトルの傾向が再現され, 1振動子モデルでのピーク解析を行うことができた.

【理論】 系を 1つの振動子に近似し, その振動子は THz 活性・ラマン活性の両方を持つとする. 場との相互作用を含めた全ハミルトニアン  $\hat{H}_{\text{Total}}$  は  $E(t)$  をパルスの電場として

$$\hat{H}_{\text{Total}} = \hat{H} - E(t)\hat{\mu}(\hat{q}) - E(t)^2\hat{\alpha}(\hat{q})$$

という形で表現される.  $\hat{\mu}(t)$ ,  $\hat{\alpha}(t)$  はそれぞれ系の双極子モーメント・分極率の演算子である.

3 次の THz-ラマン分光の各々の応答関数は以下のように表現される.

$$R_{\text{RTT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle\langle[\hat{\mu}(t_1 + t_2), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\alpha}(0)]\rangle\rangle$$

$$R_{\text{TRT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle\langle[[\hat{\mu}(t_1 + t_2), \hat{\alpha}(t_1)], \hat{\mu}(0)]\rangle\rangle$$

$$R_{\text{TTR}}^{(3)}(t_2, t_1) = \langle\langle[[\hat{\alpha}(t_1 + t_2), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\mu}(0)]\rangle\rangle$$

ただし,  $\hat{\mu}(t)$ ,  $\hat{\alpha}(t)$  はハイゼンベルグ表示である. これを変形し, 古典極限をとると,

$$R_{\text{RTT}}^{(3)}(t_2, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} dq \int_{-\infty}^{\infty} dp \sigma_2 \mathcal{G}(t_2) \frac{\partial \sigma_1}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \left( \mathcal{G}(t_1) \frac{\partial \sigma_0}{\partial q} \frac{\partial W_{\text{eq}}}{\partial p} \right)$$

となる ( $\sigma_i = \mu$  or  $\alpha$ ). ここで,  $W$  は位相空間上の分布関数であり,  $\mathcal{G}$  は系の時間発展演算子である.  $\mathcal{G}$  の計算を位相空間表示の縮約階層型運動方程式 [4] を積分することで行う. この手法では熱浴を調和振動子熱浴とすることで, 熱浴との結合強度を任意とした厳密解を得ることができる.

縮約階層型運動方程式は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W^{(n)}(q, p; t) = & \left( -\frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial U(q; t)}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} - n\gamma \right) W^{(n)}(q, p; t) \\ & + n\gamma \zeta (V_{LL} + V_{SL}q) \left( p + \frac{m}{\beta} \right) W^{(n-1)}(q, p; t) + (V_{LL} + V_{SL}q) \frac{\partial}{\partial p} W^{(n+1)}(q, p; t) \end{aligned}$$

$W^{(n)}(q, p; t)$  は  $n = 0$  のとき位相空間上の分布関数  $W$  に一致するものであり  $n \neq 0$  のものは熱浴の記憶効果による補助分布関数となる。  $\beta$  は逆温度,  $\zeta$  は熱浴との結合強度,  $\gamma$  は熱浴のノイズの相関時間の逆数を表す。また,  $V_{LL}$  と  $V_{SL}$  は系と熱浴の結合の関数形のパラメータであり, 相互作用ハミルトニアンに対して

$$H_I = -\hat{\mathbf{X}}[V_{LL}\hat{q} + V_{SL}\hat{q}^2]$$

という関係がある ( $\hat{\mathbf{X}}$  は熱浴の集合座標)。

【結果】 計算の詳細は当日に述べるが, 図 1 で示すように MD による水の THz-ラマン分光の計算の傾向を再現することができている。TRT シグナルに現れている  $t_1 = t_2$  上の正のピークはエコーピークと呼ばれ, このピークを用いることで  $\gamma$ , すなわち熱浴の相関時間 (の逆数) の効果を観測できる。また RTT, TRT の双方に現れている  $t_2$  方向に伸びたピークは振動子のポテンシャルを調和ポテンシャルとした場合には現れず, 非調和性の効果となっていることが分かった。

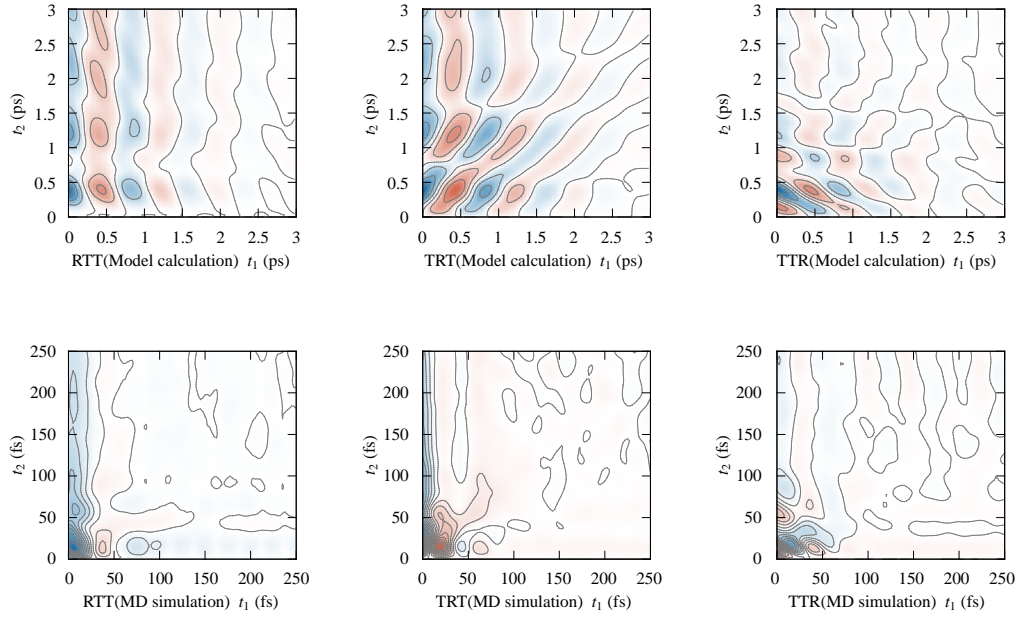


図 1 モデル計算 と MD シミュレーションの比較

- [1]: P. Hamm, J. Savolainen, J. Chem. Phys. **136**, 094516 (2012)
- [2]: J. Savolainen, S. Ahmed, P. Hamm, PNAS, **110**, 20402 (2013)
- [3]: H. Ito, T. Hasegawa, Y. Tanimura (subsubmitted)
- [4]: Y. Tanimura, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 082001 (2006)