

フル分子動力学法による様々な液体分子の
二次元テラヘルツ-ラマンシグナルの計算と解析

(京大院・理¹, UHH,MPSD,CFEL²) ○伊藤広伸¹, 長谷川太祐^{2,1}, 谷村吉隆¹

Calculating two-dimensional THz-Raman signals for
various molecular liquids

(Kyoto Univ. Science¹, UHH,MPSD,CFEL²) ○Hironobu Ito¹, Hasegawa
Taisuke^{2,1}, Yoshitaka Tanimura¹

【序】 多次元振動分光法は1993年にY. TanimuraとS. Mukamelにより理論モデルに基づき提案され、[1]液体のダイナミックスの均一性と不均一性、ポテンシャルの非調和性、非調和モードカップリング、振動緩和過程を検出することができる。その有用性から非マルコフ型ブラウン振動モデルなどの理論モデルや分子動力学法による計算や実験による2次元ラマン分光法が活発に行われてきた。しかしながら、実験による2次元ラマン分光法から観測される5次のシグナルは、より低次のカスケードシグナルの混入のため実験的な観測が困難であり、今までに二硫化炭素、ベンゼン、ホルムアミドのような大きな分極率を持つ液体分子しか観測されていない。

近年P. Hammらにより、液体の分子間振動の挙動を観測するための新しい分光法である2次元テラヘルツ-ラマン分光法が提案された。[2, 3]この振動分光法は3次の非線形光学効果によるものであり、2次元ラマン分光法の実験的観測の難点となっていた低次のカスケードシグナルの混入を抑えることができ、彼らは2次元ラマン分光法では観測することができなかった液体水の2次元シグナルを実験的に得ることに成功した。[4]我々はこの結果を受け、種々の液体分子の2次元テラヘルツ-ラマンシグナルの計算を行い、2次元ラマンシグナルの計算結果や非マルコフ型ブラウン振動モデルとの比較・解析により、その有用性を確認したので報告する。

【計算、結果】

物理学的な見地から多次元振動シグナルは双極子モーメント μ や分極率 Π によって表現される応答関数から定義され、2次元ラマン分光シグナルは分極率 Π のみと相互作用から表現される応答関数

$$R_{2DR}^{(5)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\Pi(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \Pi(0)] \rangle \quad (1)$$

から求められる。一方、2次元テラヘルツ-ラマン分光シグナルは系が双極子モーメント

μ や分極率 Π と相互作用する順番によって決定され、

$$R_{RTT}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\mu(t_1 + t_2), \mu(t_1)], \Pi(0)] \rangle, \quad (2)$$

$$R_{TRT}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\mu(t_1 + t_2), \Pi(t_1)], \mu(0)] \rangle, \quad (3)$$

$$R_{TRR}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\Pi(t_1 + t_2), \mu(t_1)], \mu(0)] \rangle \quad (4)$$

のように順にラマン-テラヘルツ-テラヘルツ、テラヘルツ-ラマン-テラヘルツ、テラヘルツ-テラヘルツ-ラマンシグナルをそれぞれの応答関数を通じて観測することが出来る。

図1は我々が分子動力学法により計算した液体水の2次元テラヘルツ-ラマン分光シグナルであり、Hammら計算した結果とよく似ている。[2,3] 図1の(I)では時刻 $-t_1 = t_2$ の方向に分極率の非線形性から生じるシグナルが強く寄与し、明確なエコーが観測され、(II)では時刻 t_2 方向へ伸びるポテンシャルの非調和性から生じるシグナルが強く観測される。2次元ラマン分光法では、この非線形性と非調和性から生じるシグナルは、いずれも強く観測されるが、2次元テラヘルツ-ラマン分光法では、これらの寄与を分離することができ、実験から得られるシグナルの解析も容易になると考えられる。各種液体のシグナルの計算結果や具体的な詳細は当日発表する。また、当日はテラヘルツ-テラヘルツ-ラマンシグナルの計算結果も報告する予定である。

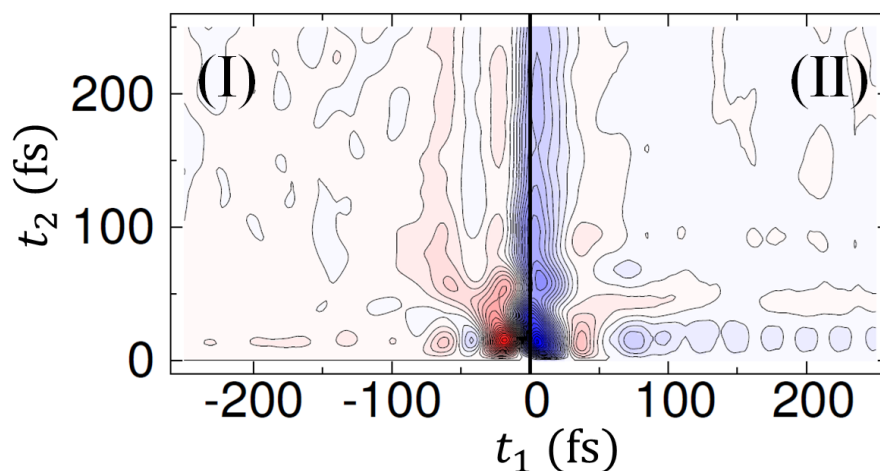


図 1: 室温における液体水の (I) 2次元テラヘルツ-ラマン-テラヘルツ (II) 2次元ラマン-テラヘルツ-テラヘルツシグナル

【参考文献】

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993).
- [2] P. Hamm and J. Savolainen, *J. Chem. Phys.* **136**, 094516 (2012).
- [3] P. Hamm, J. Savolainen, J. Ono, Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **136**, 236101 (2012).
- [4] J. Savolainen, S. Ahmed, and P. Hamm, *PNAS* **110**, 20402 (2013).