

分子動力学シミュレーションによる 2次元ラマン分光の実験解析：CHCl₃/CCl₄ 溶液

(京大院・理*)

○趙 珠延*, 谷村吉隆*

Analysis of 2D Raman spectroscopy experiments using molecular dynamics simulations : CHCl₃/CCl₄ liquid

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.*)

○JO JuYeon*, Tanimura Yoshitaka*

1993年にY. TanimuraとS. Mukamelにより提案された2次元ラマン分光は[1]、系にレーザーパルスを3回照射することにより従来のラマン分光では得られなかった系の非調和性や非線形性に対する情報が得られる分光法である。低振動数領域での振動分光が測れるため[2]、液体の分子間振動を2次元ラマン分光法で調べることに実験的にも理論的にも注目が集まった。さらにA. TokmakoffとG. R. Flemingはヘテロダイン検出法を用いた2次元ラマン分光の実験に成功し、分子間振動に続き分子内振動についても調べられる可能性を与えた[3]。しかし、2次元ラマン分光の実験にはターゲットにしている5次のシグナル以外に3次のシグナルも結果として同時に出てしまうカスケードリングという問題が内在し、今までに意味のある実験結果としては二硫化炭素、ベンゼン、ホルムアミドなどのいくつかの液体に対してしか得られていない。

今年、Y. Silberbergらにより新しい実験法でカスケードシグナルを抑えた2次元ラマン分光の研究が報告された[4]。彼らは四塩化炭素とクロロホルムの液体及びそれらの混合系で200 cm⁻¹から700 cm⁻¹までの分子内の振動モードについて調べたのである。結果の2次元ラマン分光のスペクトルに、それぞれの液体の分子内振動のモード間カップリングシグナルは出ているが、混合系でカスケードシグナルに相当する両液体間の振動モードカップリングシグナルは出していない。

本研究では分子動力学シミュレーションを用い、四塩化炭素とクロロホルム液体の分子内振動の2次元ラマン分光シグナルを計算する。2次元ラマン分光の実験で観測される物理量は2つの時間変数を含む3体の非線形応答関数である。

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \{ \Pi(t_1, t_2), \{ \Pi(t_1), \Pi(0) \}_{PB} \}_{PB} \rangle \quad (1)$$

ここで、 $\Pi(t)$ は時刻 t での系全体の分極率で、 $\{ \}_{PB}$ はポアソン括弧である。本研究では非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法[5]を用いてこの応答関数を計算するため、平衡MDから得られたトラジェクトリと外力を与えて時間発展させた非平衡MDから得られたトラジェクトリが必要である。これらのトラジェクトリの生成にはGromacsパッケージ

ジを使う。分極率の計算は式 (2), (3), (4) で与えられているよう Direct Reaction Field method を用いる [6]。

$$\mathbf{\Pi} = \sum_a \boldsymbol{\pi}_a \quad (2)$$

$$\boldsymbol{\pi}_a = \boldsymbol{\alpha}_a - \sum_{b \neq a} \boldsymbol{\alpha}_a \tilde{\mathbf{T}}_{ab} \boldsymbol{\pi}_b \quad (3)$$

$$\tilde{\mathbf{T}}_{ab} = \frac{3f_1(s_{ab})\mathbf{r}_{ab}\mathbf{r}_{ab} - f_2(s_{ab})r_{ab}^2\mathbf{I}}{r_{ab}^5} \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{\Pi}$ は系全体の分極率で $\boldsymbol{\pi}_a$ は原子間相互作用を含んだ原子 a の分極率、 $\boldsymbol{\alpha}_a$ は原子 a の分極率、 $\tilde{\mathbf{T}}_{ab}$ は指数型の減衰関数を含んだ双極子・双極子相互作用のテンソルを表す。長距離力の影響を正しく与えるために力場の計算に加え、さらに分極率の計算にもエワルド和を取り入れる。周波数領域で表されている実験結果との直接比較、また振動モード間のカップリング現象を直接観測するためには得られた応答関数にフーリエ変換を行う必要がある。

発表では四塩化炭素とクロロホルム液体の分子内振動に対する 1次元ラマン分光スペクトル及び2次元ラマン分光プロファイルを計算し、実験結果との比較を行う。特に2次元ラマン分光のシグナル強度比を他の液体と比較することで今後の実験や計算において有益な情報を与えられる。

[参考文献]

- [1] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).
- [2] K. Tominaga and K. Yoshihara, Phys. Rev. Lett. **74**, 3061 (1995).
- [3] A. Tokmakoff and G. R. Fleming, J. Chem. Phys. **106**, 2569 (1997).
- [4] H. Frostig, T. Bayer, N. Dudovich, Y. C. Eldar and Y. Silberberg, Nat Photonics **9**, 339 (2015).
- [5] T. Hasegawa, Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **125**, 074512 (2006).
- [6] S. Saito, I. Ohmine, J. Chem. Phys. **119**, 9073 (2003).