

液体水の分子動力学法による2次元振動分光スペクトル計算と
分子内OH伸縮振動および分子間水素結合並進運動間における
振動カップリングの解析

(京大院・理) ○伊藤広伸、谷村吉隆

Analyzing a mode-mode coupling between
OH-stretching intra-molecular mode and
hydrogen bond translational inter-molecular mode
for water liquid with 2D vibrational spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ)

○Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

【序】凝縮系における化学反応や構造変化に関する動力的機構を解明するうえで、振動エネルギー移動や緩和過程などの役割を示す振動モード間カップリングについての基礎研究は、化学や生物学の分野において重要な意味を持つ。液体水において、その複雑な水素結合ネットワークによって生じる分子内及び分子間振動モードの揺動散逸に関する動力的機構の解明のため、赤外吸収分光やラマン散乱分光法による解析が実験・理論計算ともに行われてきた。しかしながら、これら1次元振動分光法では各モードの調和振動的振る舞いと光学的性質(双極子モーメントや分極率)の線形性による寄与が強く観測されるため、振動モード間カップリングのみの寄与を観測することは困難である^[1]。一方、式(1)–(3)で示されるような三体相関型の2次元振動分光法は振動ポテンシャルの非調和振動子性や光学的性質の非線形性がリーディングオーダーとなるため、振動モード間カップリングの寄与のみを直接観測することができる。

今回我々は、液体水においてフル分子動力学法(MD)による三体相関型の2次元振動スペクトルを計算した結果、分子内振動と分子間振動間における振動モード間カップリングを観測した。加えて、スペクトルピークの物理的由来の解析のため非マルコフ・ブラウン振動子モデル(BOモデル)による計算も行ったので、これら計算結果を報告する。

【理論、計算手法】振動モード間カップリングの観測には、2つのIR過程と1つのRaman過程による3次の非線形光学効果を利用した2次元IR-Raman分光法を用いる。この分光法は過程の順番からRaman-IR-IR(RII)応答関数、IR-Raman-IR(IRI)応答関数、IR-IR-Raman(IIR)応答関数の3つの分類があり、それぞれ次の式で表現される。

$$R_{\text{RII}}^{(3)}(t_2, t_1) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \langle [[\hat{\mu}(t_2 + t_1), \hat{\mu}(t_1)], \hat{\Pi}(0)] \rangle, \quad (1)$$

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

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

これらの応答関数は数式上, P. Hamm 教授らにより開発された 2次元 THz-Raman (Raman-THz) 分光法^[2]と等価である. そのため, 以前我々が MD 計算から得られた 2次元 THz-Raman シグナルの解析で行ったような非マルコフ型の BO モデルによる解析が有用である^[3,4].

液体水の MD 計算には CCSD/aug-cc-pVQZ レベルの電子状態計算から電荷密度・分極率を見積もった POLI2VS ポテンシャルモデル^[5]を利用した. BO モデルによる計算では, 系のハミルトニアンを調和振動子熱浴と結合した 2つの振動子で近似し, 熱浴の記憶効果を取り入れるため位相空間表示での縮約階層型運動方程式を利用した. 2次元振動スペクトルは, 計算によって得られた時間領域の 2次元シグナルに以下で定義される 2次元サイン変換を行うことで求めた.

$$I^{(3)}(\omega_2, \omega_1) = \iint_0^\infty R^{(3)}(t_2, t_1) \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_2) dt_1 dt_2. \quad (4)$$

【結果】 図 1 の (a)–(c) は液体水の MD シミュレーションによる 2次元振動分光スペクトルの計算結果であり, 分子内の OH 伸縮振動と分子間並進振動間で生じる振動モードカップリングに関するスペクトルが直接観測されている. 図 1 (d) は BO モデルによる 2次元振動分光スペクトルの計算結果である. 解析の結果, 負のスペクトルピーク (青色) はポテンシャルの非調和振動子による寄与であり, 正のスペクトルピーク (赤色) はポテンシャルの非調和振動子と光学的性質の非線形性いずれの寄与も含んでいることが分かった. また, スペクトル強度についてポテンシャルの非調和振動子と光学的性質の非線形性による寄与がおおよそ 1 : 1.6 の割合で含まれていることが分かった. 理論や計算, 他の振動モード間カップリングなどの具体的な詳細については当日報告する.

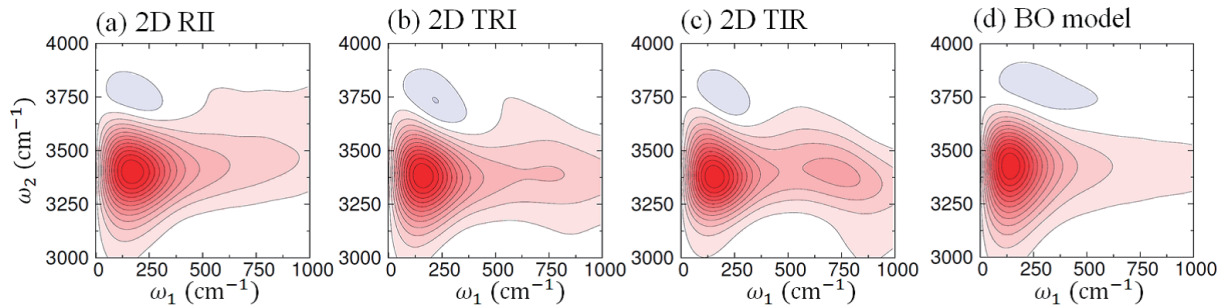


図 1: (a)–(c) 水の MD シミュレーションと (d) BO モデルによる 2次元振動分光スペクトルの計算結果

【参考文献】

- [1] S. Mukamel, Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [2] P. Hamm and J. Savolainen, J. Chem. Phys. **136**, 094516 (2012).
- [3] H. Ito, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **141**, 124503 (2014).
- [4] T. Ikeda, H. Ito, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **142**, 212421 (2015).
- [5] T. Hasegawa and Y. Tanimura, J. Phys. Chem. B **115**, 5545 (2011).