

## 分子動力学シミュレーションによる

## スペクトル制御シングルビーム 2次元ラマン分光に関する理論研究

(京大院・理\*)

○趙 珠延\*, 伊藤 広伸\*, 谷村吉隆\*

## Full molecular dynamics simulations for single-beam spectrally controlled two-dimensional Raman spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.\*) ○JO JuYeon\*, Ito Hironobu\*, Tanimura Yoshitaka\*

2次元ラマン分光は系に3回レーザーパルスを与えその応答を測定することで、線形分光法である1次元ラマン分光法では観測が難しい系の非調和性や非線形性、振動モード間のカップリング現象などを観測する分光法である。1990年代末に提案された以来、実験及び理論で様々な研究が行われ、今では単純に現象の有無を確認するだけではなく根本的にどういう分子の動きがどういうシグナルを生成するかという分子レベルでの理解まで深まっている[1]。しかし、時間領域をベースとする通常の2次元ラマン分光の実験にはレーザー励起に起因するカスケード問題が内在している。これは2次元ラマン分光の観測量である5次の応答を測る際に必然的にそれより低次の項である3次の応答も同時に発生し、シグナルを隠してしまう問題で、多くの改良が試みられたが[2,3]、完全な解決には至っていない。

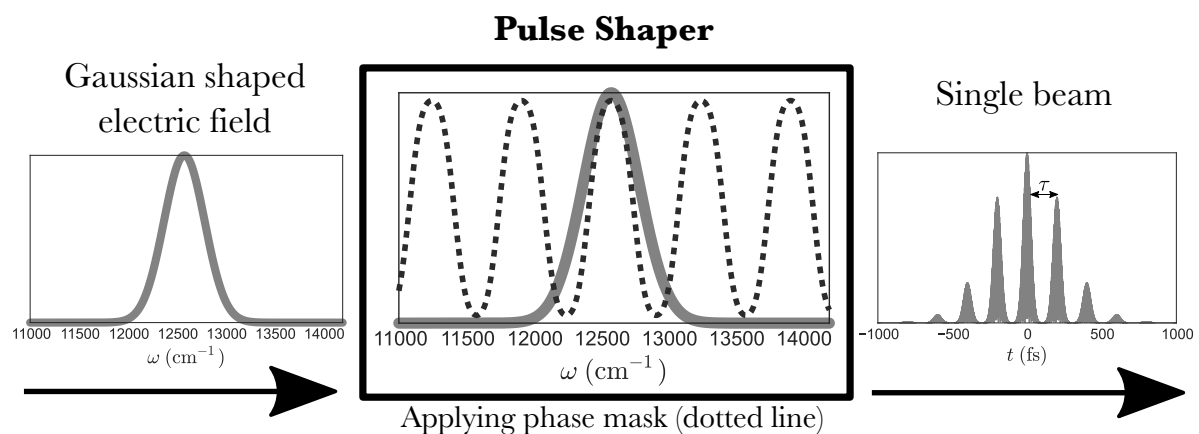


図 1: パルスシェイパーで生成されるシングルビームの例

近年、振動数領域をベースとしてカスケードシグナルを抑えたスペクトル制御シングルビーム 2次元ラマン分光の実験が報告された[4]。この分光法はカスケード問題を解決した上、従来3回照射したレーザーパルスの代わりにパルスシェイパーで生成されたシングルビームを使うことで実験装置が簡素化されシグナルを容易に得るという長点を持つ。しかし、振動数領域をベースにスペクトル制御を行っているため、時間領域で行わ

れた分光法とは異なる性質を持ち、結果として得られるシグナルも従来のものとは違うプロファイルになっている。

本研究では従来の5次の応答関数を用いた2次元ラマン分光のアプローチからシングルビーム2次元ラマン分光法への理論を確立し、分子動力学シミュレーションを用いてスペクトル計算を行う。ここで特に重要なのは、従来2次元ラマン分光の実験では観測量として時間領域での応答関数(式1)が測定されたが、シングルビーム2次元ラマン分光の実験では振動数領域での観測が行われるため時間順序がなくなり、対称化された応答関数(式2)が測定される[5]。

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

$$S^{(5)}[\omega_1, \omega_2] \equiv \frac{1}{2!} \left\{ R^{(5)}[\omega_1, \omega_1 + \omega_2] + R^{(5)}[\omega_2, \omega_1 + \omega_2] \right\} \quad (2)$$

ここで、 $R$ は応答関数、 $S$ は対称化された応答関数、 $\Pi(t)$ 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。対象系は四塩化炭素液体で、図2に32分子系の結果を表す。発表では実験結果との比較が可能であるよう適切な電場を与えた四塩化炭素液体のシングルビーム2次元ラマン分光スペクトルを計算し、1次元ラマン分光スペクトル及び上記の2つの応答関数からの情報を集め、より深い考察を行う予定である。

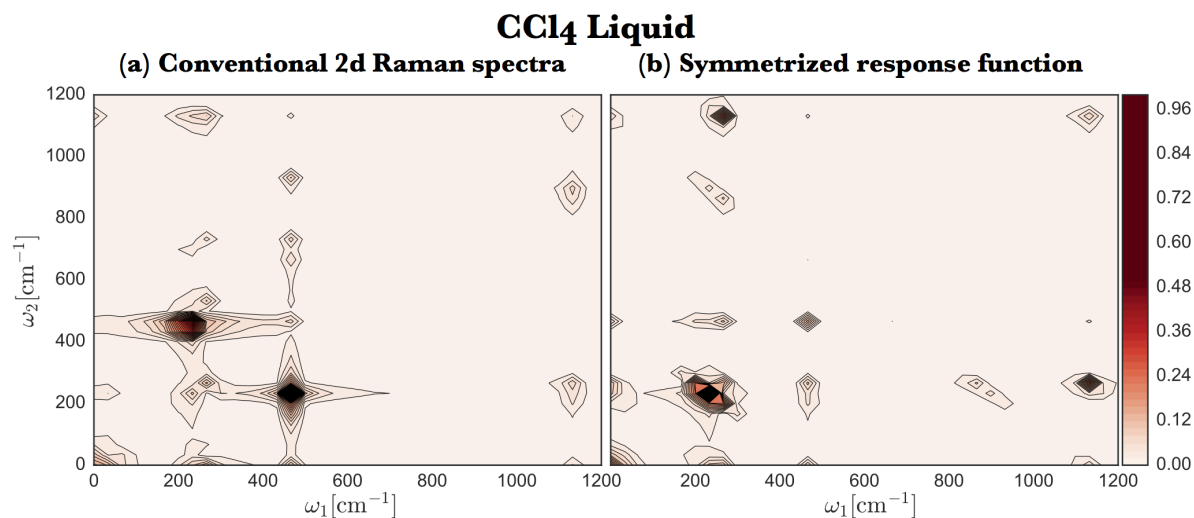


図2: 四塩化炭素液体に対する2次元ラマン分光の結果  
 (a) 振動数領域へフーリエ変換した従来の応答関数,  $R^{(5)}[\omega_1, \omega_2]$   
 (b) 対象化された応答関数,  $S^{(5)}[\omega_1, \omega_2]$

[ 参考文献 ]

- [1] H. Ito and Y. Tanimura, J. Chem.Phys. **144**, 074201 (2016).
- [2] V. Astinov, K. J. Kybarych. C.J. Milne and R. J. D. Miller, Chem. Phys. Lett. **327**, 334 (2000)
- [3] L. J. Kaufmann, D. A. Blank and G. R. Fleming, J. Chem.Phys. **114**, 2312 (2001).
- [4] H. Frostig, T. Bayer, N. Dudovich, Y. C.Eldar and Y. Silberberg, Nat Photonics **9**, 339 (2015).
- [5] J. Jo, H. Ito and Y. Tanimura, Chem. Phys. doi:10.1016/j.chemphys.2016.07.002