

## 分子動力学シミュレーションによる溶液中過渡ホールスペクトルの解析

<sup>1</sup>名大院工, <sup>2</sup>九大院理, <sup>3</sup>名城大理工○山口毅<sup>1</sup>, 吉田紀生<sup>2</sup>, 西山桂<sup>3</sup>

## Molecular dynamics simulation analysis of transient hole-burning spectrum in solution

○Tsuyoshi Yamaguchi<sup>1</sup>, Norio Yoshida<sup>2</sup>, Katsura Nishiyama<sup>3</sup><sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan<sup>3</sup> Department of Environmental Science and Technology, Meijo University, Japan

**【Abstract】** A method to calculate the transient hole-burning spectrum using equilibrium molecular dynamics (MD) simulation was proposed, and it was applied to a model solute molecule immersed in tetrahydrofuran. The relaxation of the spectral width was strongly dependent on the excitation energy, and it sometimes became slower than that predicted from the relaxation of the spectral center based on the harmonic approximation, as had been reported experimentally by Nishiyama and Okada. The free-energy profile along the solvation coordinate was anharmonic, and the characteristics of the transient hole-burning spectrum described above was reproduced qualitatively by the diffusion model along the solvation coordinate. It indicates that the slow relaxation of the spectral width reflects the anharmonicity of the free-energy profile.

**【序】** 溶液中の溶質分子の周りの溶媒のダイナミクスを溶質の電子遷移エネルギーのダイナミクスとして観測する溶媒和ダイナミクス測定は、動的溶質-溶媒相互作用の研究手法として広く行われている。その中で、基底状態にある溶質の一部を励起し、基底状態の分布に生じた欠損の時間変化を測定する過渡ホールバーニング分光は、励起光の影響を受けていない基底状態のダイナミクスを測定できるという利点を有している。吸収スペクトルより狭い線幅を持つ励起光で励起した場合、過渡ホールスペクトルの平均エネルギーの緩和だけでなく、その線幅の緩和も測定できる。溶質の電子遷移に対する溶媒の影響を調和振動子で近似すると、平均エネルギーと線幅の緩和の間には、ある特定の関係が成り立つが[1]、西山、岡田らの実験では、線幅の緩和は平均エネルギーの緩和から前述の理論で予想されるものよりも遅いことが見いだされている[2]。本研究では、平衡分子動力学(MD)シミュレーションから過渡ホールスペクトルを計算する手法を提案し、その手法を用いて線幅の緩和の解析を行う。

**【理論】** 溶質が基底状態にあるときの系の古典ハミルトニアンを  $H_g(\Gamma)$ 、励起状態にあるときのものを  $H_g(\Gamma) + \Delta H(\Gamma)$  ( $\Gamma$ は位相空間の座標)、励起光のスペクトルを  $w(\Delta E)$  とすると、励起から時刻  $t$  後に励起光によって生じた基底状態の分布の欠損は、 $\propto \exp(iL_g t) w[\Delta H(\Gamma)] \rho_{g,eq}(\Gamma)$  で与えられる。ここで  $L_g$  は  $H_g(\Gamma)$  に対応する時間発展演算子、 $\rho_{g,eq}(\Gamma)$  は基底状態における平衡分布である。したがって時刻  $t$  後の過渡ホールスペクトル  $I(\Delta E, t)$  は、 $I(\Delta E, t) \propto \int d\Gamma \delta(\Delta E - \Delta H(\Gamma)) \exp(iL_g t) w[\Delta H(\Gamma)] \rho_{g,eq}(\Gamma) = \langle \delta(\Delta E - \Delta H(\Gamma; t)) w[\Delta H(\Gamma; 0)] \rangle_g$  ( $\langle \dots \rangle_g$  は基底状態における統計平均) となり、溶質の基底状態において平衡 MD シミュレーションを行って上記時間相関関数を評価することによって、過渡ホールスペクトルを計算することができる。

**【計算】** 常温常圧のテトラヒドロフラン(THF) 999 分子中にモデル溶質分子を 1 分子溶解させた系で平衡 MD シミュレーションを行った。溶質は THF と同じ幾何形状

の多原子分子であり、基底状態と励起状態で部分電荷のみが変化するものとした。MD 計算には GROMACS を使い、100 ns のシミュレーションを行った。励起エネルギー  $\Delta H$  を 10 fs おきに保存し、その時系列から過渡ホールスペクトルを計算した。

**【結果・考察】** Fig. 1 に過渡ホールスペクトルの一例を示す。平衡吸収スペクトルの低エネルギー側に形成されたホールが、高エネルギーシフトしながら線幅が広がっていることが分かる。Fig. 2 に低エネルギー側（赤）、中央（緑）高エネルギー側（青）にそれぞれ同じ幅のホールを形成させたのちの、ホールスペクトルの線幅（二次キュムラント）の時間変化を示す。黒点線は平衡吸収スペクトルの線幅である。低エネルギー、中央励起では、線幅は 100 fs 程度での速い緩和ののち、1 ps 程度の遅い緩和を示している。この成分の緩和は、平均エネルギーの緩和から調和振動子近似で理論的に予想されるものよりも遅く、西山、岡田らの実験[2]に対応する計算結果が得られている。一方高エネルギー励起では、線幅は平衡スペクトルのものよりも広くなった後、ps の時間スケールで平衡値まで狭まっている。このような線幅の挙動は時間分解蛍光スペクトルにおいては実験的に報告されている[3]。

Fig. 1 の平衡吸収スペクトルを見ると、その形状は対称ではなく、高エネルギー側に裾を引いていることに気付く。溶媒和座標に沿った自由エネルギープロファイルが調和的であるときにはスペクトル形状がガウス型になることから、このスペクトル形状の非対称性は、自由エネルギープロファイルの非調和性を示している。溶媒和ダイナミクスを吸収スペクトルで与えられる一次元の自由エネルギープロファイル上での拡散として計算したホールスペクトルの線幅の時間変化を Fig. 3 に示す。遅い成分の特徴的な励起エネルギー依存性は良く再現されており、線幅の緩和は自由エネルギープロファイルの非調和性を反映していることが明らかとなった。

**【参考文献】**

[1] S. Kinoshita, *J. Chem. Phys.* **91**, 5175 (1989).  
 [2] K. Nishiyama et al, *J. Mol. Liq.* 65/66, **41** (1995); K. Nishiyama et al, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5729 (1997).  
 [3] M. L. Horng et al., *J. Phys. Chem.* **99**, 17311 (1995).

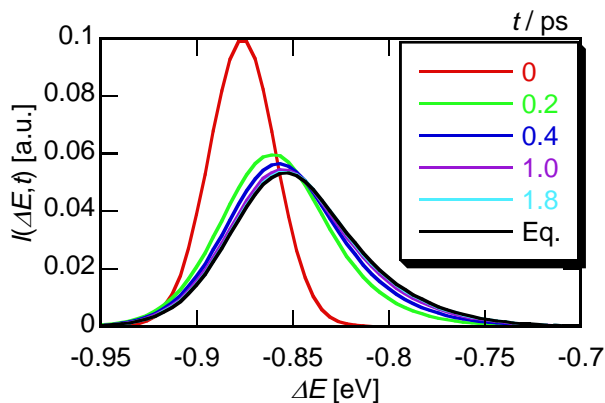


Fig. 1. Transient hole spectra.

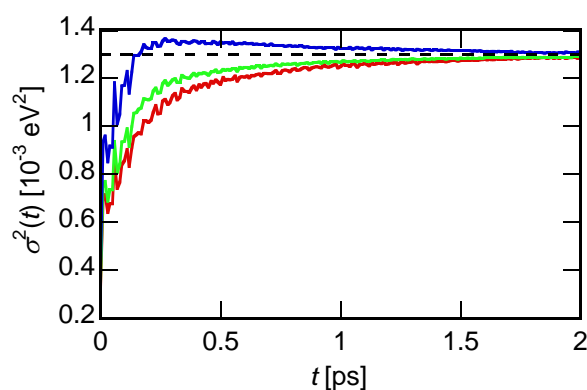


Fig. 2. Time dependence of the widths of transient hole spectra arising from various excitation spectra.

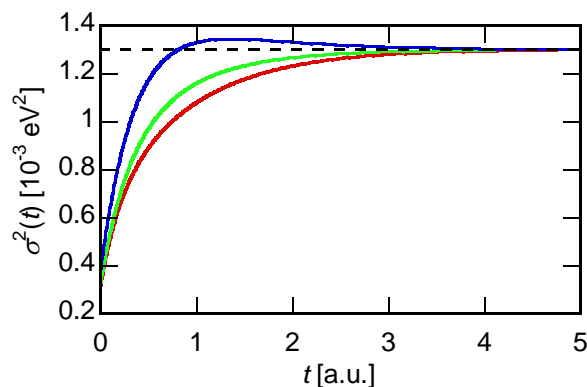


Fig. 3. Time dependence of the widths of transient hole spectra obtained by the diffusion model.