

『序』 溶液や生体系をはじめとする凝縮系の化学反応は、溶媒やアミノ酸残基の揺らぎの影響を受ける。また、生物学的過程においてはタンパク質の揺らぎが機能発現に不可欠である。この時間的・空間的揺らぎは相転移過程、過冷却液体のダイナミクスの本質であり、超臨界状態のような高温・高圧状態においても、その物性、反応過程に非常に大きな影響を及ぼしている。このように、揺らぎの理解は、生体系をはじめとする凝縮系の反応ダイナミクスの解明に不可欠であり、揺らぎの詳細な情報を獲得するための方法論および解析法を確立する必要がある。

我々は多次元分光による反応や液体のダイナミクスに重要な揺らぎの解明を進めている。多次元分光法は多時間相関で表され位相空間ダイナミクスの情報をもち、1次元の分光法では得られない詳細な構造・ダイナミクスに関する情報を得ることができる。このことは多次元 NMR 法が1次元NMRに比べ詳細な構造の情報を提供することに対応する。また、水の低振動数領域のラマン分光法ではネットワーク組み替えダイナミクスに由来する $1/f$ 的スペクトルが見られるなど、分極率の揺らぎを通し液体の構造変化に関係する詳細なダイナミクスが可能である。そこで、我々は時刻 0 、 t_1 、 t_1+t_2 に電場と相互作用し、時間領域では t_1 と t_2 の2つの時間変数で表される2次元ラマン分光法[1]の解析を進めてきた。特に、最近我々は、分子動力学計算および非平衡分子動力学計算を用い、全てのダイナミクスを取り込んだ2次元ラマン分光の解析を進めた。その結果、 CS_2 液体の $zzzzzz$ 分極成分などにおいて t_2 軸近傍で符号が変化するなど調和振動子近似をしたシグナル[2]にはない特徴が見られ、これらが(3次)非調和ダイナミクスによるものであることを明らかにした。[3, 4]この特徴は Fleming のグループの実験結果においても見られる。[5]さらに、回転運動による動的なカップリングがこの符号の変化に特に重要な寄与をしていることを明らかにした。[3, 4]また、水においても t_2 軸近傍では調和振動的なダイナミクスを仮定したシグナルとは非常に異なる振る舞いをしていることを明らかにし、分子の並進・衡振(回転)的運動の寄与についても調べた。さらに、2次元ラマン分光の温度依存性を調べ、これらの液体の構造変化ダイナミクスの影響を明らかにした。[4]

『計算方法』 量子力学的5次応答関数に高温近似を課して得られる古典的応答関数を用いて解析を行った。2次元ラマン分光法のみならず多次元分光法の計算においては、応答関数の計算に座標や運動量に加え、変分方程式を解くことにより得られる安定性行列が必要となる。これらの量は6次のシンプレクティック法により求めた。さらに、256 分子系の非平衡分子動力学法計算を行いサイズ効果がないことを確かめた。また、分極率の計算には主に双極子-誘起双極子(DID)方法を用いたが、直接反作用場(DRF)方法による計算もおこない、両者の間に大きな違いが見られないことも確認した。

『結果と考察』 分子動力学計算のデータを用いた応答関数により得られた CS_2 液体の $zzzzzz$ および $yyzzzz$ 成分の2次元ラマンシグナルを図1に示す。 $zzzzzz$ 成分においては t_2 軸近傍にシグナル符号の変化、 $yyzzzz$ 成分では t_2 軸に沿って明確な尾根が見られる。図2には水の2次元ラマンシグナルを示す。水の $zzzzzz$ 成分では、 t_2 軸に沿って負符号となっている。 t_2 軸近傍に見られる CS_2 液体や水のこのような特徴は基準振動を用いたシグナルには見られず、非調和的ダイナミクスに

由来することが分かる。

シグナルの起源を明らかにするために、系と電場との相互作用を分類し、 t_1 から t_1+t_2 の間の(3次の)非調和ダイナミクスにより生じる項が t_2 軸近傍に特異的に現われ(図3)、この項と調和近似において許容な(非線形分極率)項の重ね合わせにより、 t_2 軸近傍のシグナルが生じていることが明らかにした。

また、CS₂ 液体の2次元ラマン分光に見られる位相空間ダイナミクス $dq(t_2)/dp(0)$ を調べ、時刻0の回転運動と時刻 t_2 の回転運動のカップリングが重要であることを明らかにし、自由度間のカップリングの影響についても解析を行った。

さらに、CS₂ 液体の低温(10K および100K)のアモルファス状態のシグナルを解析した。その

結果、アモルファス状態においても t_2 軸近傍の特徴が見られることから、CS₂ 液体の t_2 軸近傍のシグナルは構造変化ダイナミクスには直接強く関係しないポテンシャルの basin 内の(3次)非調和的ダイナミクスによるものであることが分かった。一方、アモルファス状態では $t_1=t_2$ のエコーシグナルの緩和が液体状態よりも遅くなっており、構造変化ダイナミクスが抑制され pure dephasing 等による周波数変調の影響が小さくなることによりエコー部分がテイルを引くことが分かった。このように2次元ラマン分光により液体の basin 内および basin 間の構造変化に敏感であることを明らかにした。

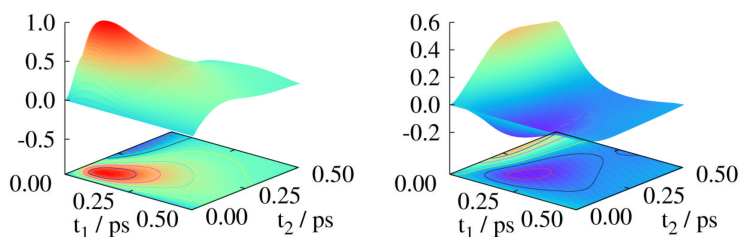


図1 CS₂ 液体の2次元ラマンシグナル。zzzzzz 成分(左)、yyzzzz(右)

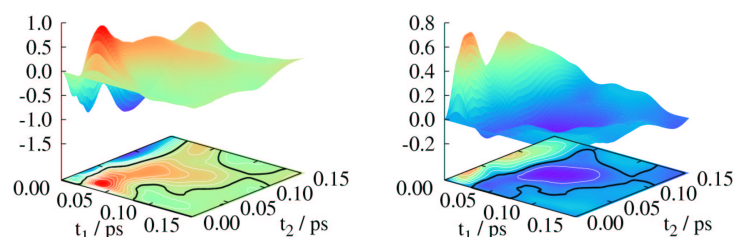


図2 水の2次元ラマンシグナル。zzzzzz 成分(左)、yyzzzz(右)

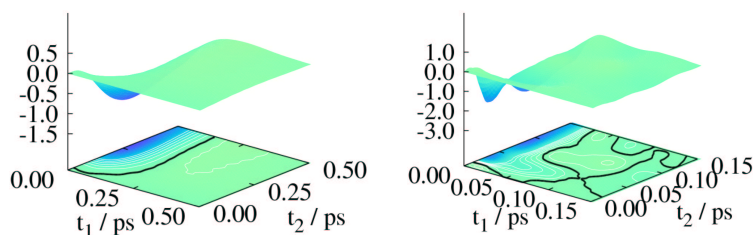


図3 CS₂(左)および水(右)における(3次)非調和ダイナミクスによる寄与

[1] Y. Tanimura and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **99**, 9496 (1993).

[2] S. Saito and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **108**, 240 (1998).

[3] S. Saito and I. Ohmine, Phys. Rev. Lett. **88**, 207401 (2002).

[4] S. Saito and I. Ohmine, J. Chem. Phys. (in press).

[5] L. Kaufman, J. Heo, L. Ziegler, and G. R. Fleming, Phys. Rev. Lett. **88**, 207402 (2002), L. Kaufman, S. Saito, L. Ziegler, I. Ohmine, and G. R. Fleming, in 'Ultrafast Phenomena XIII', pp.554, Eds. R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, A. M. Weiner, (Springer, Germany, 2003).