

## ハイブリッド分子動力学法による液体の2次元分光シグナル

(京大院理) ○長谷川太祐、 谷村吉隆

### 【序論】

時間変数を二つ以上持つ多次元分光法は、通常の線形分光法と比較して非調和的な運動やモード間の相互作用を敏感に検出することが可能である。<sup>[1][2]</sup>2次元ラマン分光法は液体の分子運動のダイナミックスの研究に非常に適した分光法であり、実験もなされている。<sup>[3][4]</sup>また2次元赤外分光法はたんぱく質のダイナミックスや溶媒和ダイナミックスの研究に適しており、多くの実験やシミュレーションによってそのシグナルが得られている。<sup>[5]</sup>2次元ラマン分光で得られるシグナルは液体のダイナミックスに関する情報を豊富に含んでいるが、その複雑なシグナルから必要となる情報を抽出するのは非常に難しい。得られた複雑なシグナルを解析するために多くの理論モデルが提案されてきたが、実験結果が限られている現状において、理論モデルの正当性を検討するには、シミュレーションの結果が鍵となる。分子動力学法により様々な液体に対する2次元分光スペクトルが得られたなら、理論モデルから予測されたシグナルと、シミュレーションによって得られたシグナルを比較することによって、液体の分子運動のダイナミックスについてより詳細な知見を得ることが可能となる。ここでは非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法によって2次元ラマン、2次元赤外分光のシグナルを計算した。ここでは計算に使用したハイブリッド計算法についてと2次元ラマン分光のシグナルの結果について報告し、時間に余裕があれば計算中の2次元赤外分光のシグナルの結果についても報告する。

### 【計算法】

2次元ラマン、2次元赤外分光のシグナルは非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法を用いて対応する応答関数を計算した。非平衡分子動力学法では分子にパルス電場を印加して応答関数を計算した。分極率は双極子・誘起双極子モデルを用いた。計算は108分子系で行い、長距離力はエワルド和によって取り入れた。

### 【結果】

CS<sub>2</sub>液体、Xe液体の2次元ラマン分光の5次の応答関数は非平衡分子動力学法による計算と平衡系の分子動力学法によって計算された結果<sup>[6][7][8]</sup>とよく一致し、非平衡・平衡ハイブリッド分子動力学法は信頼できる計算法であることがわかった。またこのハイブリッド計算

法は既存の計算法よりも高速に5次の応答関数を計算することが可能であることがわかった。ハイブリッド分子動力学法で計算したホルムアミドの2次元ラマン分光の5次の応答関数の  $z z z z z z$  成分を図1に示す。

次に計算中の双極子液体の2次元赤外分光の3次の応答関数の  $z z z z$  成分を図2に示す。分子間振動の双極子モーメントへの寄与のみを考慮した結果と、分子内振動と分子間振動両方の双極子モーメントへの寄与を考慮した結果をそれぞれ計算中であり、その詳細については発表当日に議論する予定である。

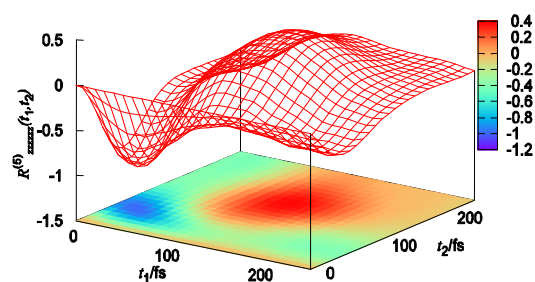


図1：分子動力学法で計算したホルムアミドの2次元ラマン分光のシグナル

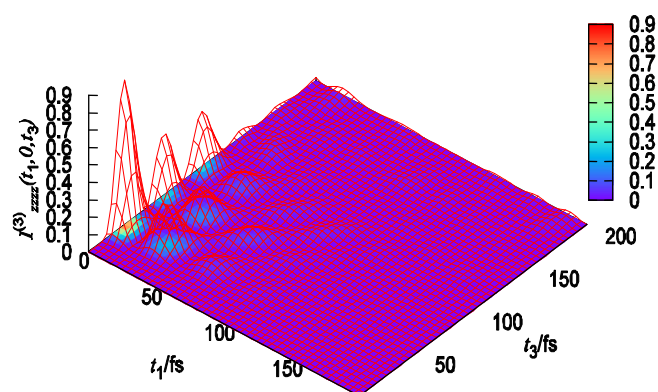


図2：計算中の双極子液体（分子内振動なし）の2次元赤外分光のシグナル

#### 【参考文献】

- [1] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (University Press, Oxford, 1995)
- [2] Y. Tanimura and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **99**, 9496 (1993)
- [3] L. J. Kaufman, J. Heo, L. D. Ziegler, and G. R. Fleming, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207402 (2002)
- [4] K. J. Kubarych, C. L. Milne, S. Lin, V. Astinov, and R. J. D. Miller, *J. Chem. Phys.* **116**, 2016 (2002)
- [5] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6123 (1998)
- [6] A. Ma and R. M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **116**, 4962 (2002)
- [7] T. I. C. Jansen, J. G. Snijders, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **113**, 307 (2000)
- [8] S. Saito and I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207401 (2001)