

平衡 - 非平衡ハイブリッド法による 2次元振動  
分光法の分子動力学シミュレーション

量子化学分科 長谷川太祐

平成19年2月5日

# 目次

<b>1</b>	<b>序説</b>	<b>4</b>
1.1	2次元振動分光法 . . . . .	4
1.2	古典応答関数による定式化 . . . . .	9
1.2.1	シュレーディンガー的描像における応答関数 . . . . .	9
1.2.2	ハイゼンベルグ的描像における応答関数 . . . . .	12
1.2.3	中間的描像における応答関数 . . . . .	15
1.3	平衡分子動力学法による古典応答関数の計算 . . . . .	18
1.4	非平衡分子動力学法による古典応答関数の計算 . . . . .	22
<b>2</b>	<b>非平衡-平衡ハイブリッド分子動力学法</b>	<b>27</b>
2.1	非平衡 - 平衡ハイブリッド分子動力学法による古典応答関数の計算 . . . . .	27
<b>3</b>	<b>2次元ラマン分光シグナルの計算結果</b>	<b>33</b>
3.1	計算の詳細 . . . . .	33
3.2	非平衡計算におけるシグナルの計算精度と収束速度 . . . . .	33
3.3	Xe 液体 . . . . .	34
3.4	二硫化炭素 . . . . .	35
3.5	水 . . . . .	36
3.6	アセトニトリル . . . . .	36
3.7	ホルムアミド . . . . .	37

3.8 シグナルの強度 . . . . .	37
4 考察および結論	38
5 参考文献	40

# 1 序説

## 1.1 2次元振動分光法

凝縮相中の分子のダイナミクスの理解は生物、物理そして化学にとって中心的な問題であり続けている。そのため凝縮相における分子の分子間、分子内振動の理解は極めて重要な問題であるが、これらの高速な振動運動を検出するための手法にフェムト秒分光法がある。フェムト秒の非線形分光法による実験結果から、分子の双極子モーメントや分極率の相関関数で表される非線形応答関数による非線形分光の定式化を通して、分子のダイナミクスに関する多くの物理的洞察を得ることができる。[1] 特に非線形応答関数に含まれる多時間相関関数は系のダイナミクスに敏感なため、多時間相関関数をシグナルとして検出する多次元非線形分光法は液体や生体系のような複雑な系の研究で非常に役に立つと考えられている。そのような多次元分光法として5次の2次元ラマン分光法 [2, 3, 4, 5, 6] や、3次の2次元赤外分光法 [7, 8, 9, 10, 11, 12] が挙げられる。二体相関関数による応答関数で記述される線形分光法ではそのシグナルの多くが調和的振動からの寄与であり、非調和的振動による寄与は少ない。一方、高次の非線形振動分光法ではそのシグナルが非線形応答関数で記述されるため、ポテンシャルの非調和性 [13, 14, 15, 16, 17]、非調和的モードカップリング [18, 19, 20, 21, 22]、そして振動緩和のプロセス [23, 24, 25, 26, 28, 27] がそのシグナルに大きく寄与する。そのため線形振動分光法は系の調和的運動を検出し、一方の高次の振動分光法は非調和的運動を検出するものであると考えることもできる。[28]

最初に液体のダイナミックスの均一性と不均一性を検出するために提案された 2 次元ラマン分光法は、分子系に瞬間的な振動励起を引き起こし、そしてそのコヒーレンスをレーザーによって検出できるので、分子間相互作用の機構についての研究にも適している。この実験では 2 つのラマン励起のための  $t_1$  間隔のレーザーパルスペアとその  $t_2$  後の観測のための分極を誘起するレーザーパルスを用いるので時間変数を 2 つ持つことになる。[29] このような 2 次元ラマン分光法はこれまでの実験では 3 次のカスケードシグナルが 5 次のシグナルに混入していたため観測が非常に困難であったが Miller らのグループは位相整合条件を調節して 3 次のカスケードシグナルを抑えることにより、二硫化炭素液体の 5 次のラマン応答関数のさまざまな成分を初めて観測することに成功した。[5] 一方で分子動力学シミュレーションによるシグナルの計算法も開発されその結果は Miller らの実験の結果と比較されている。しかし分子動力学シミュレーションのシグナルに特徴的な  $t_2$  軸にそった節は、実験で得られたシグナルには見られないなど両者は一致しない部分があり、その原因についてはまだ解決されていない。[30, 31, 32, 33, 6] 2 次元ラマン実験は分光法のなかでも極めて難しい実験であり、今までに大きな分極率を持つ二硫化炭素やベンゼンのシグナルしか実験では観測されていない。

2 次元ラマンシグナルはその応答関数に系の位相空間の情報を豊富に含む量である安定性行列を含んでおり、シグナルの解析が非線形ダイナミックスを明らかにする可能性があるため、実験家だけでなく理論家も 2 次元ラマン分光法を研究対象としてきた。そして 2 次元ラマンシグナルは適切に解析することにより、不均一広がり、[13, 14, 15, 16, 17, 53, 54, 33]、ポテンシャルの非調和性、電気的非調和性、[18, 19, 20, 21, 22] モード結

合、[49, 37, 38, 39] 分子内や分子間の振動緩和過程 [40, 41, 23, 24, 25, 26, 28, 27] について豊富な情報を与えるものであることが理解された。

一方で応答関数に含まれる安定性行列そのものについてもその性質について多くの研究がなされている。[42, 43, 44] またシグナルの計算法としてもランジュバンの取り扱い等の現象論的手法が開発された。[45, 46, 47, 48] 2次元ラマン分光シグナルはこれまでに二硫化炭素とベンゼン液体のものだけしか得られていないので、このようなモデル計算の結果の是非は分子動力学シミュレーションによる正確に計算されたシグナルと比較してその正当性等を評価しなければならない。しかし一方で完全な分子動力学シミュレーションによるシグナルの計算は今までのところキセノン液体 [49, 50, 51]、二硫化炭素 [30, 31, 52, 32, 33]、水 [32]、ソフトコアポテンシャルの単原子液体 [53, 54] のみに限られている。これは2次元ラマン応答関数の計算は複雑でまた計算コストが大きく、また数値誤差による影響を受けやすいからである。

これまでに完全な分子動力学シミュレーションより2次元ラマンシグナルを計算する方法として、平衡系分子動力学シミュレーションによる計算と [49, 50, 51, 32, 33, 53, 54, 34]、非平衡分子動力学シミュレーションによる計算がなされてきた。[30, 31, 52, 33, 34] 平衡系の分子動力学シミュレーションでは平衡状態での分子の軌道についての多重のポアソンブラケットによって非線形光学過程の応答関数が計算されるがその中に含まれる安定性行列の計算が非常に難しい。カオス的運動の解析にも使用される安定性行列は、位相変数の軌道の変化に非常に敏感であるため、安定性行列の要素は膨大なトラジェクトリーの集合から平均化して求めなければならない。このため安定性行列の計算には非常

に強力な計算機資源が必要である。一方2次元ラマンの実験をそのまま分子動力学シミュレーションで再現する非平衡分子動力学法も5次のラマン分光シグナルを計算するために使用された。実験で測定される分極率は、異なった順序で系と相互作用するレーザーパルスによって分子動力学シミュレーションによって生成される非平衡トラジェクトリーから直接計算される。この手法ではシグナルの計算に安定性行列の計算が不必要であり、その部分では計算コストを減少させることができるが、シミュレーションから計算される分極率から5次のラマンシグナルを分離する必要がある、そのためにいくつかの別の非平衡分子動力学シミュレーションが必要となる。[31, 52] また時間変数を変化させる毎に別の非平衡分子動力学シミュレーションが必要となるので2次元シグナルの計算のためには膨大な計算機資源が必要である。これら2つの手法について分子動力学法によるシグナルの計算の比較や異なった表式からのシグナルの計算についての研究もなされているがこれらの問題は依然として残っていた。[55]

非平衡、平衡分子動力学法による計算は計算機資源の制限によって部分的にしかなされていなかったので、そこで我々は既存の非平衡、平衡分子動力学法を組み合わせた計算機資源の制限されない効率的な計算手法を提案する。この手法では5次のラマンシグナルは1重のポアソン括弧とひとつのラマン励起を含む非平衡計算によって計算される。最初のラマン励起は分布関数の時間発展に取り込みこれを摂動展開することでポアソン括弧から計算し、次のラマン励起は力学変数の時間発展に取り込むことで非平衡計算によって計算する。この手法によって安定性行列の計算という計算コストの大きい部分を避けることが可能となり、また非平衡計算における計算量も大幅に減少させることが可能と

なる。我々はこの手法を用いてキセノン液体、二硫化炭素液体、水の5次のラマンシグナルを計算し、これをこれまでに得られている結果と比較することで、新たな手法の計算精度と効率を検証した。また2次元ラマン分光についてさらに知見を得るために新たにアセトニトリルとホルムアミドのシグナルを計算した。

1.2節では2次元振動分光の古典応答関数による定式化についていくつかの表現を用いて説明を行い、1.3節では平衡系の分子動力学法による古典応答関数の計算手法を解説する。1.4節では非平衡分子動力学法の解説と、それを用いた古典応答関数の計算手法について解説する。2節で平衡-非平衡ハイブリッドな方法での応答関数の計算を行うための表式を導出と、計算方法の解説を行う。3節ではいくつかの2次元ラマンシグナルの計算結果を示す。4節で以上の結果についてまとめを述べる。



## 1.2 古典応答関数による定式化

2次元ラマン分光や2次元赤外分光の実験の観測量に対応する古典応答関数は、系の力学変数が時間発展すると考えるシュレーディンガー的描像、分布関数が時間発展すると考えるハイゼンベルグ的描像、または分布関数と力学変数がどちらも時間発展すると考えるその中間的描像で表すことができる。[55] これらのどの描像からも同じ古典応答関数が計算可能であるがその取り扱いや計算過程での物理的内容が異なる。それぞれの描像の導出について説明を行う。

### 1.2.1 シュレーディンガー的描像における応答関数

シュレーディンガー的描像では、系の分布関数  $W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t)$  が電場との相互作用しながら時間発展し、座標と運動量は変化しないと考える。

例1) 2次元赤外分光実験におけるハミルトニアンは

$$H(t) = H_0 + \sum_{i=1}^3 V_i(t), \quad (1)$$

と表される。ここで  $H_0$  は系の平衡状態でのハミルトニアン、 $V_1(t)$ 、 $V_2(t)$ 、 $V_3(t)$  はそれぞれ系とレーザーとの相互作用項である。双極子近似において相互作用項は

$$V_i(t) = -\mathbf{E}_i(t) \boldsymbol{\mu}, \quad (2)$$

と表される。ここで  $\mathbf{E}_i(t)$  は実験で  $i$  番目に印加される電場で  $\boldsymbol{\mu}$  は系の双極子モーメント

トである。ここで系の分布関数  $W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t)$  は Liouville 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = - \left[ \hat{L}_0(t) + \sum_{i=1}^3 \hat{L}_i(t) \right] W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t), \quad (3)$$

に従う。Liouville 演算子は

$$\hat{L}_0(t)W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) \equiv \{W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t), H_0(t)\}_{PB}, \quad (4)$$

$$\hat{L}_i(t)W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) \equiv \{W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t), V_i(t)\}_{PB}, \quad (5)$$

となる。 $\{\}_{PB}$  はポアソン括弧であり、ある関数  $A$ 、 $B$  について

$$\{A, B\}_{PB} \equiv \sum_i \left[ \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right], \quad (6)$$

で定義される。さらに系の分布関数の時間発展演算子

$$\vec{U}_{E1:E2:E3}(t) = \exp_+ \left[ - \int_0^t \left( \hat{L}_0(\tau) + \sum_{i=1}^3 \hat{L}_i(\tau) \right) d\tau \right], \quad (7)$$

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) = \vec{U}_{E1:E2:E3}(t) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad (8)$$

を導入する。また電場との相互作用がない場合の時間発展演算子は

$$\vec{U}_0(t) = \exp_+ \left[ - \int_0^t \hat{L}_0(\tau) d\tau \right], \quad (9)$$

となる。 $\exp_+[ ]$  は時間順指数関数である。これより 2 次元赤外分光実験で系に誘起される分極は、

$$\mathbf{P}(t) = \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t) \} \rangle \quad (10)$$

$$= \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) \vec{U}_{E1:E2:E3}(t) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \} \rangle, \quad (11)$$

と表される。 $\langle \dots \rangle$  は平均値を表し、 $W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  は系の平衡状態での分布関数である。これを各相互作用項で1次まで展開し生じた項のうち、 $\mathbf{E}_1$ 、 $\mathbf{E}_2$ 、 $\mathbf{E}_3$  による電場の3次の項は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(3)}(t) &= \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_3 \mathbf{E}_3(t-t_3) \mathbf{E}_2(t-t_3-t_2) \mathbf{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\ &\times \mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3), \end{aligned} \quad (12)$$

となる。ただし

$$\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \left\langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) \vec{U}_0(t_3) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_2) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_1) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \}_{PB} \}_{PB} \}_{PB} \right\rangle, \quad (13)$$

である。式(12)が2次元赤外分光実験で観測される分極で、式(13)が対応する3次の古典応答関数である。ここで $\hat{U}_0(t)$ は平衡状態での分布関数の時間発展演算子である。レーザーと3回相互作用した分布関数の、平衡状態の分布関数からのずれを

$$\Delta W^{IR(3)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2, t_3) = \vec{U}_0(t_3) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_2) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_1) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \}_{PB} \}_{PB} \}_{PB}, \quad (14)$$

とすれば3次の応答関数は

$$\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \left\langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) \Delta W^{IR(3)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2, t_3) \right\rangle, \quad (15)$$

と表すことができる。

例2) 2次元ラマン分光実験の場合ハミルトニアンは

$$H(t) = H_0 + \sum_{i=1}^2 V_i(t), \quad (16)$$

と、相互作用項

$$V_i(t) = -\frac{1}{2}\mathbf{E}_i(t)\mathbf{\Pi}(\mathbf{q})\mathbf{E}_i(t), \quad (17)$$

で表される。ここで  $\mathbf{\Pi}(\mathbf{q})$  は系の分極率テンソルである。2次元赤外分光法の場合と同様にして観測される分極は

$$\mathbf{P}^{(5)}(t) = \frac{1}{4}\mathbf{E}(t) \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \mathbf{E}_2^2(t-t_2)\mathbf{E}_1^2(t-t_2-t_1)\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) \quad (18)$$

となる。ただし

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \left\langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{q})\vec{U}_0(t_2)\{\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_1)\{\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}_{PB}\}_{PB} \right\rangle, \quad (19)$$

である。ここで (19) が2次元ラマン分光法に対応する5次の応答関数である。電場と4回相互作用した分布関数の、平衡系の分布関数からのずれを

$$\Delta W^{Raman}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) = \vec{U}_0(t_2)\{\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}), \vec{U}_0(t_1)\{\mathbf{\Pi}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}_{PB}\}_{PB}, \quad (20)$$

と書けば応答関数は

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \left\langle \mathbf{\Pi}(\mathbf{q})\Delta W^{Raman}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \right\rangle, \quad (21)$$

と表すことができる。

### 1.2.2 ハイゼンベルグ的描像における応答関数

次は力学変数が  $\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)$  の時間変化を通して電場と相互作用しながら時間発展し、分布関数  $W(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$  は時間には陽に依存しないとみなすハイゼンベルグ的描像によって応答関数を導出する。

例 1) 系の双極子モーメント  $\mu(\mathbf{q}(t))$  の時間発展は Liouville 方程式

$$\frac{d}{dt}\mu(\mathbf{q}(t)) = \mu(\mathbf{q}(t)) \left[ \hat{\mathcal{L}}_0(t) + \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{L}}_i(t) \right], \quad (22)$$

に従う。ここで Liouville 演算子を

$$\mu(\mathbf{q}(t))\hat{\mathcal{L}}_0(t) \equiv \{\mu(\mathbf{q}(t)), H_0(t)\}_{PB} \quad (23)$$

$$\mu(\mathbf{q}(t))\hat{\mathcal{L}}_i(t) \equiv \{\mu(\mathbf{q}(t)), V_i(t)\}_{PB}, \quad (24)$$

と定義し、さらに力学変数の時間発展演算子

$$\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_1:E_2:E_3}(t) = \exp_+ \left[ \int_0^t \left( \hat{\mathcal{L}}_0(\tau) + \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{L}}_i(\tau) \right) d\tau \right], \quad (25)$$

$$\mu(\mathbf{q}(t)) = \mu(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_1:E_2:E_3}(t), \quad (26)$$

を定義する。このとき 2 次元赤外分光実験で系に誘起される分極は (11) 式と同じように

$$\mathbf{P}(t) = \langle \{ \mu(\mathbf{q}(t)) W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \} \rangle \quad (27)$$

$$= \langle \{ \mu(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_1:E_2:E_3}(t) W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \} \rangle, \quad (28)$$

と表される。これを各相互作用項で 1 次まで展開し生じた項のうち、 $\mathbf{E}_1$ 、 $\mathbf{E}_2$ 、 $\mathbf{E}_3$  による電場の 3 次の項は

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(3)}(t) &= \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_3 \mathbf{E}_3(t-t_3) \mathbf{E}_2(t-t_3-t_2) \mathbf{E}_1(t-t_3-t_2-t_1) \\ &\times \mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \{ \{ \{ \mu(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_3), \mu(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_2), \mu(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \\ &\times \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_1), \mu(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \} \rangle, \end{aligned} \quad (30)$$

となる。式 (29) がハイゼンベルグ的描像による 2 次元赤外分光実験で観測される分極であり、式 (30) が対応する 3 次の古典応答関数である。電場と 3 回相互作用した力学変数の、そのトラジェクトリーの平衡系からのずれを、

$$\Delta\boldsymbol{\mu}(t) = \{ \{ \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_3), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_2), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_1), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB}, \quad (31)$$

とすれば、3 次の応答関数は

$$\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \langle \Delta\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t)) W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)), \rangle \quad (32)$$

と表すことができる。ただしここで  $t = t_1 + t_2 + t_3$  とした。

例 2) 2 次元ラマン分光法の場合も 2 次元赤外分光法の場合と同様にして、観測される分極

$$\mathbf{P}^{(5)}(t) = \mathbf{E}(t) \int_0^\infty dt_1 \int_0^\infty dt_2 \mathbf{E}_1^2(t - t_2) \mathbf{E}_2^2(t - t_2 - t_1) \mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2), \quad (33)$$

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \left\langle \{ \{ \{ \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_2), \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_1), \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \right\rangle, \quad (34)$$

が得られる。ここで (34) が 5 次の応答関数である。電場と 4 回相互作用した力学変数の、そのトラジェクトリーの平衡系からのずれを

$$\Delta\boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(t)) = \{ \{ \{ \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_2), \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_1), \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB}, \quad (35)$$

と書けば応答関数は

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \Delta\boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(t)) W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)), \rangle, \quad (36)$$

と表すことができる。

### 1.2.3 中間的描像における応答関数

シュレーディンガー的描像では系の分布関数が陽に時間発展するとして応答関数、式 (15) を導き、ハイゼンベルグ的描像では系の力学変数が時間発展するとして応答関数、式 (30) を導いた。これに対して 1 回目の電場との相互作用までは分布関数が時間発展し、その後は力学的変数が発展するという中間的な描像による応答関数も導出できる。すなわちこの描像では、ある時刻  $t = \tau$  までは固定された位相空間の一点  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  でその密度の時間変化  $W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t)$  を追い、 $t = \tau$  以降はその位相空間の一点  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  の時間変化  $\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)$  を追うことになる。

例 1 ) 1 回目の電場との相互作用を含んだ分布関数の時間発展演算子を

$$\vec{U}_{E1}(t) = \exp_+ \left[ - \int_0^t \left( \hat{L}_0(\tau) + \hat{L}_1(\tau) \right) d\tau \right], \quad (37)$$

2 回目、3 回目の電場との相互作用を含んだ力学変数の時間発展演算子を

$$\overleftarrow{U}_{E2:E3}(t) = \exp_+ \left[ \int_0^t \left( \hat{L}_0(\tau) + \sum_{i=2}^3 \hat{L}_i(\tau) \right) d\tau \right], \quad (38)$$

とすれば、2 次元赤外分光実験で誘起される分極は

$$\mathbf{P}(t) = \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t_2 + t_3)) W(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \} \rangle \quad (39)$$

$$= \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{U}_{E2:E3}(t_2 + t_3) \overrightarrow{U}_{E1}(t_1) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \} \rangle, \quad (40)$$

となる。時間発展演算子の相互作用項を展開すれば 3 次の応答関数

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \{ \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{U}_0(t_3), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \overleftarrow{U}_0(t_2), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \}_{PB} \\ &\quad \times \overrightarrow{U}_0(t_1) \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \}_{PB} \} \rangle, \end{aligned} \quad (41)$$

が得られる。ここで力学変数と分布関数のそれぞれの平衡系からのずれを

$$\Delta\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t_2 + t_3)) = \{\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_3), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\}_{PB}\overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_2), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\}_{PB}, \quad (42)$$

$$\Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) = \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t_1)\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}_{PB}, \quad (43)$$

とすれば、応答関数は

$$\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \langle \Delta\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t_2 + t_3))\Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle, \quad (44)$$

と表される。

例 2 ) また 1 回目と 2 回目の電場との相互作用を含んだ分布関数の時間発展演算子を

$$\overrightarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2}(t) = \exp_+ \left[ - \int_0^t \left( \hat{L}_0(\tau) + \sum_{i=1}^2 \hat{L}_i(\tau) \right) d\tau \right], \quad (45)$$

3 回目の電場との相互作用を含んだ力学変数の時間発展演算子を

$$\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E3}(t) = \exp_+ \left[ \int_0^t \left( \hat{L}_0(\tau) + \hat{L}_3(\tau) \right) d\tau \right], \quad (46)$$

とすれば、同様にして 3 次の応答関数

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &= \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_3), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\}_{PB} \\ &\quad \times \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t_2)\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t_1)\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}_{PB}\}_{PB} \rangle, \end{aligned} \quad (47)$$

が導かれる。力学変数と分布関数のそれぞれの平衡系からのずれを

$$\Delta\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t_3)) = \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_0(t_3), \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\}_{PB}, \quad (48)$$

$$\Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) = \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t_2)\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t_1)\{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\}_{PB}\}_{PB}, \quad (49)$$



とすれば、応答関数は

$$\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) = \langle \Delta\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t_3))\Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1 + t_2) \rangle, \quad (50)$$

と表される。

例 3 ) 2次元ラマン分光法では、一回目の相互作用を分布関数の時間発展で、二回目の相互作用を力学変数の時間発展に入れることで応答関数

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \{ \Pi(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{U}_0(t_2), \Pi(\mathbf{q})(0) \}_{PB} \overrightarrow{U}_0(t_1) \{ \Pi(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \}_{PB} \rangle, \quad (51)$$

が得られる。電場と4回相互作用した力学変数の、そのトラジェクトリーの平衡系からのずれを

$$\Delta\Pi(\mathbf{q}(t_2)) = \{ \Pi(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{U}_0(t_2), \Pi(\mathbf{q}) \}_{PB}, \quad (52)$$

$$\Delta W^{Raman}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) = \overrightarrow{U}_0(t_1) \{ \Pi(\mathbf{q}), W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \}_{PB}, \quad (53)$$

と書けば応答関数は

$$\mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \Delta\Pi(\mathbf{q}(t_2))\Delta W^{Raman}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle, \quad (54)$$

と表すことができる。

### 1.3 平衡分子動力学法による古典応答関数の計算

平衡分子動力学シミュレーションで古典応答関数を計算する場合には、まず応答関数中に現れるポアソン括弧の部分の数値計算が問題となってきた。まず齋藤らはポアソン括弧中の物理量を基準座標で近似展開することにより二硫化炭素液体の2次元ラマンシグナルの計算を行った。[36] その後 Ma と Stratt はポアソン括弧中の展開によって現れる安定性行列を厳密に計算することによりキセノン3分子系において2次元ラマンシグナルの計算を行った。この計算により基準座標による近似では分子の拡散的な運動が正確に計算できていないことが理解された。[49] シグナルを正確に予測するには分子動力学シミュレーション中でポアソン括弧を厳密に評価する必要があるが、キセノン以外には水や二硫化炭素など少数の物質のシグナルしか計算がされていない。[32, 33]

さて実際に応答関数の計算を進めるにあたって、力学変数や分布関数の電場との相互作用による平衡系からのずれを表す、 $\Delta\mu(\mathbf{q}(t))$ ,  $\Delta\Pi(\mathbf{q}(t))$ ,  $\Delta W^{IR}$ ,  $\Delta W^{Raman}$  を評価しなければならない。このうち  $\Delta\mu(\mathbf{q}(t))$ ,  $\Delta\Pi(\mathbf{q}(t))$  はポアソン括弧を展開し、その中に含まれる力学変数を分子動力学シミュレーションから得られた座標  $\mathbf{q}(t)$  を用いて評価すればよい。一方の  $\Delta W^{IR}$ ,  $\Delta W^{Raman}$  は分布関数のずれの時間変化であるので力学変数の時間変化を追う分子動力学シミュレーションから直接評価することはできない。このためハイゼンベルグ的描像からシュレーディンガー的描像に移って  $\Delta W^{IR}$ ,  $\Delta W^{Raman}$  を評価しなければならない。

まず固定された位相空間のある一点  $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  における密度の時間変化は式 (8) と表された。これに対して位相空間のある一点  $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$  が時間とともに発展する場合の密度、

すなわち分布関数の時間変化は

$$\frac{d}{dt}W(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) = W(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) \left[ \hat{\mathcal{L}}_0(t) + \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{L}}_i(t) \right], \quad (55)$$

となる。よって分布関数の時間発展演算子は

$$\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2:E3}(t) = \exp_+ \left[ \int_0^t \left( \hat{\mathcal{L}}_0(\tau) + \sum_{i=1}^3 \hat{\mathcal{L}}_i(\tau) \right) d\tau \right], \quad (56)$$

$$W(\mathbf{q}(t)) = W(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2:E3}(t), \quad (57)$$

となり、力学変数の時間発展演算子と一致する。これより分布関数も他の力学変数と同様に  $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$  によって発展するとみなせる。また分布関数の時間発展演算子が力学変数に作用した場合、逆向きの時間発展が起こり

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(-t)) = \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t) \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)), \quad (58)$$

$$W(\mathbf{q}(-t), \mathbf{p}(-t)) = \overrightarrow{\mathcal{U}}_0(t) W(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)), \quad (59)$$

となる。この関係式を用いて、ハイゼンベルグ的描像からシュレーディンガー的描像に移行が可能である。

以上の関係式を用いて、本節では応答関数の平衡系分子動力学シミュレーションによる計算手法を2次元ラマン分光の5次の応答関数を例として説明を行う。ただし以下ではすべての応答関数はシュレーディンガー的描像に移行した視点で計算する。従って分布関数と力学変数はどちらも  $(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$  の時間変化に従って時間発展するので、以下ではそれを明示はせず、時間だけを明示した  $\Pi(t)$  のように表記する。

2次元ラマン分光法の5次のシュレーディンガー描像の応答関数の式(21)を、ポアソン括弧の定義の式(6)と任意の力学変数  $A$  に対してカノニカル分布について成立する等式

$$\{A, W^{eq}\}_{PB} = -\beta \dot{A} W^{eq}, \quad (60)$$

を用いて変形すると

$$\begin{aligned} \Delta W^{Raman}(t_1, t_2) &= \{\Pi(-t_2), \{\Pi(-t_1 - t_2), W^{eq}\}_{PB}\}_{PB} \\ &= -\beta \{\Pi(-t_2), \dot{\Pi}(-t_1 - t_2)\}_{PB} W^{eq} + \beta^2 \dot{\Pi}(-t_2) \dot{\Pi}(-t_1 - t_2) W^{eq} \\ &= -\beta \sum_i \left\{ \frac{\partial \Pi(-t_2)}{\partial q_i(-t_2)} \frac{\partial \dot{\Pi}(-t_1 - t_2)}{\partial p_i(-t_2)} \right\} W^{eq} \\ &\quad + \beta^2 \dot{\Pi}(-t_2) \dot{\Pi}(-t_1 - t_2) W^{eq}, \end{aligned} \quad (61)$$

となる。ここで

$$\frac{\partial \dot{\Pi}(-t_1 - t_2)}{\partial p_i(-t_2)} = \sum_j \left\{ \frac{\partial \dot{\Pi}(-t_1 - t_2)}{\partial p_j(-t_1 - t_2)} \frac{\partial p_j(-t_1 - t_2)}{\partial p_i(-t_2)} - \frac{\partial \dot{\Pi}(-t_1 - t_2)}{\partial q_j(-t_1 - t_2)} \frac{\partial q_j(-t_1 - t_2)}{\partial p_i(-t_2)} \right\} \quad (62)$$

とさらに変形すれば、あとは  $(\partial p_j(-t_1 - t_2))/(\partial p_i(-t_2))$  と  $(\partial q_j(-t_1 - t_2))/(\partial p_i(-t_2))$

を計算すれば応答関数が求められる。この量は安定性行列

$$\mathbf{M}(t, 0) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{q}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \\ \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{q}(0)} & \frac{\partial \mathbf{p}(t)}{\partial \mathbf{p}(0)} \end{pmatrix} \quad (63)$$

について、微分方程式

$$\dot{\mathbf{M}}(t, 0) = \begin{pmatrix} -\frac{\partial^2 H(t)}{\partial \mathbf{q}(t) \partial \mathbf{p}(t)} & \frac{\partial^2 H(t)}{\partial \mathbf{p}(t) \partial \mathbf{p}(t)} \\ \frac{\partial^2 H(t)}{\partial \mathbf{q}(t) \partial \mathbf{q}(t)} & \frac{\partial^2 H(t)}{\partial \mathbf{p}(t) \partial \mathbf{q}(t)} \end{pmatrix} \mathbf{M}(t, 0), \quad (64)$$

を速度ベルレ法などを用いて平衡系の分子動力学シミュレーションで解くか、直接  $(\partial p_j(-t_1 - t_2))/(\partial p_i(-t_2))$  と  $(\partial q_j(-t_1 - t_2))/(\partial p_i(-t_2))$  を数値微分によって計算することで求めることができる。[53]

中間的描像の応答関数 (54) の計算についても同様にして

$$\Delta\Pi(t_2) = \{\Pi(t_2), \Pi(0)\}_{PB} \quad (65)$$

$$= \sum_i \left\{ \frac{\partial\Pi(t_2)}{\partial p_i(0)} \frac{\partial\Pi(0)}{\partial q_i(0)} \right\} \quad (66)$$

$$\Delta W^{Raman}(t_1) = \{\Pi(-t_1), W^{eq}\}_{PB} \quad (67)$$

$$= -\beta \dot{\Pi}(-t_1) W^{eq} \quad (68)$$

と

$$\frac{\partial\Pi(t_2)}{\partial p_i(0)} = \sum_j \left\{ \frac{\partial\Pi(t_2)}{\partial q_j(t_2)} \frac{\partial q_j(t_2)}{\partial p_i(0)} \right\} \quad (69)$$

から計算できる。

2次元赤外分光法の応答関数 (50) 式も同様の展開を用いることで平衡系分子動力学シミュレーションより計算ができる。しかしそれ以外の応答関数の表式ではその中に含まれる多重のポアソン括弧を展開すると2階の安定性行列が生じる。2階の安定性行列は数値計算上極めて不安定のためこれらの式を用いて応答関数を計算することは難しい。[55] また1階の安定性行列も自由度の大きな系では計算が困難となる。このため自由度の大きな系では次節で説明する非平衡分子動力学シミュレーションが応答関数の計算により適している。

## 1.4 非平衡分子動力学法による古典応答関数の計算

平衡分子動力学法以外で 2 次元振動分光シグナルやその応答関数を分子動力学法から直接計算する方法として非平衡分子動力学法がある。この方法は分子動力学シミュレーションの中で実際の実験を再現するように系に電場を印加しその応答を計算するもので、ラマン分光シグナルについては Evans らによって初めて計算がなされた。[35] その後この手法は Jansen らによって 2 次元ラマン分光シグナルの計算に用いられ、二硫化炭素液体やベンゼンのシグナルが計算されている。[31, 6]

非平衡分子動力学シミュレーションでは平衡系のハミルトニアンに電場による摂動を加えた新しいハミルトニアンを分子動力学法で直接解いていく。2 次元ラマン分光法では

$$H(t) = H_0 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \mathbf{E}_i(t) \Pi(\mathbf{q}) \mathbf{E}_i(t) \quad (70)$$

のハミルトニアン、2 次元赤外分光法では

$$H(t) = H_0 - \sum_{i=1}^3 \mathbf{E}_i(t) \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}) \quad (71)$$

のハミルトニアンに従って系を発展させる。特に電場をデルタ関数形として計算を行った場合には、分極が応答関数に比例するのでこれより応答関数が計算できる。二次元赤外分光シグナルを求める場合に分子  $i$  が電場  $\mathbf{E}$  と相互作用するときに印加される力は、系の双極子モーメントの座標による微分

$$\mathbf{F}_i = \frac{\partial \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \mathbf{E}, \quad (72)$$

となり、2次元ラマン分シグナルを求める場合に分子  $i$  が電場  $\mathbf{E}$  と相互作用するときに印加される力は、系の分極率の座標による微分

$$\mathbf{F}_i = \frac{1}{2} \mathbf{E} \frac{\partial \Pi(\mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}_i} \mathbf{E}, \quad (73)$$

となる。

分子動力学シミュレーション中で、分子に何回か力を印加することにより系の全応答を計算することができるが、実験の観測量に対応する電場について特定の次数の応答はそのままでは取り出すことができない。このため特定の次数の応答を全応答より取り出すために次のような手法が用いられる。

まず系に一つのパルス電場  $E_1$  による外力を与えた場合に誘起される分極  $\mathbf{P}_{E_1}(t)$  を、電場強度で展開すると

$$\mathbf{P}_{E_1}(t) = \mathbf{P}_{E_1}^{(1)} + \mathbf{P}_{E_1:E_1}^{(2)} + \mathbf{P}_{E_1:E_1:E_1}^{(3)} + \cdots, \quad (74)$$

となる。ここで  $\mathbf{P}_A(t)$  は電場  $A$  によって誘起される全分極であり、 $\mathbf{P}_{A:B:\dots:C}^{(n)}$  は電場  $A$ 、電場  $B$ 、 $\dots$ 、電場  $C$  に比例する  $n$  次の分極である。同様にして2つのパルス電場  $E_1, E_2$  によって誘起される分極は3次の項まで書き出すと

$$\mathbf{P}_{E_1:E_2}(t) = \mathbf{P}_{E_1}^{(1)} + \mathbf{P}_{E_2}^{(1)} \quad (75)$$

$$+ \mathbf{P}_{E_1:E_1}^{(2)} + \mathbf{P}_{E_2:E_2}^{(2)} + \mathbf{P}_{E_1:E_2}^{(2)} \quad (76)$$

$$+ \mathbf{P}_{E_1:E_1:E_1}^{(3)} + \mathbf{P}_{E_2:E_2:E_2}^{(3)} + \mathbf{P}_{E_1:E_1:E_2}^{(3)} + \mathbf{P}_{E_1:E_2:E_2}^{(3)} + \cdots \quad (77)$$

となる。

2次元赤外分光法の実験では系は3回レーザーと相互作用する。このときの電場を  $E_1, E_2, E_3$  として系に誘起される分極は

$$\mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}(t) = \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots, \quad (78)$$

ただし

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \sum_{i=1}^3 \mathbf{P}_{E_i}^{(1)}(t) \quad (79)$$

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i}^3 \mathbf{P}_{E_i:E_j}^{(2)}(t) \quad (80)$$

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i}^3 \sum_{k=j}^3 \mathbf{P}_{E_i:E_j:E_k}^{(3)}(t), \quad (81)$$

である。

(74),(77),(78) 式より2次元赤外分光法で観測される3次の分極は4次より高次の分極が無視できるほど電場が弱い場合に

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}^{(3)}(t) &= \mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}(t) - \mathbf{P}_{E_1:E_2}(t) - \mathbf{P}_{E_2:E_3}(t) - \mathbf{P}_{E_1:E_3}(t) \\ &+ \mathbf{P}_{E_1}(t) + \mathbf{P}_{E_2}(t) + \mathbf{P}_{E_3}(t) - \mathbf{P}(t), \end{aligned} \quad (82)$$

となる。つまり3次の分極は、時刻  $\tau_1, \tau_2, \tau_3$  に3回力を印加して分子動力学シミュレーションより計算した分極  $\mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}(t)$  や、時刻  $\tau_1, \tau_2$  に2回力を印加して計算した分極  $\mathbf{P}_{E_1:E_2}(t)$  等の合計8つの分極を計算することで求めることができる。



また逆位相の電場を印加した場合、系の分極が逆向きになることを利用した逆電場法

[52] を用いて

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}^{(3)}(t) &= \mathbf{P}_{E_1:E_2:E_3}(t) - \mathbf{P}_{\overline{E_1}:\overline{E_2}:\overline{E_3}}(t) + \mathbf{P}_{E_1:\overline{E_2}:\overline{E_3}}(t) - \mathbf{P}_{\overline{E_1}:E_2:E_3}(t) \\ &\quad - \mathbf{P}_{E_1:E_2:\overline{E_3}}(t) + \mathbf{P}_{\overline{E_1}:\overline{E_2}:E_3}(t) + \mathbf{P}_{\overline{E_1}:E_2:\overline{E_3}}(t) - \mathbf{P}_{E_1:\overline{E_2}:E_3}(t) \end{aligned} \quad (83)$$

でも計算できる。ここで上線は電場の位相が逆であることを表す。

2次元ラマン分光法の実験で誘起される分極率は、最初のパルス電場ペアを  $E_1, E'1$ 、次のパルス電場ペアを  $E_2, E'2$  として

$$\Pi_{E_1:E'1:E_2:E'2}(t) = \Pi_{E_1:E'1}^{(2)}(t) + \Pi_{E_2:E'2}^{(2)}(t) \quad (84)$$

$$+ \Pi_{E_1:E_1:E'1:E'1}^{(4)}(t) + \Pi_{E_2:E'2:E_2:E'2}^{(4)}(t) \quad (85)$$

$$+ \Pi_{E_1:E'1:E_2:E'2}^{(4)}(t) + \cdots, \quad (86)$$

となる。実験ではもう一つレーザーパルスを印加するので誘起された分極は

$$\mathbf{P}_{E:E_1:E'1:E_2:E'2}(t) = \mathbf{E}\Pi_{E_1:E'1:E_2:E'2}(t) \quad (87)$$

となる。この誘起された全分極率より2次元ラマン分光法で観測される5次の分極

$$\mathbf{P}_{E:E_1:E'1:E_2:E'2}^{(5)}(t) = \mathbf{E}\Pi_{E_1:E'1:E_2:E'2}^{(4)}(t) \quad (88)$$

を取り出すためには2次元赤外分光法と同様の手法を用いて

$$\mathbf{P}_{E:E_1:E'1:E_2:E'2}^{(5)}(t) = \mathbf{E}(\Pi_{E_1:E'1:E_2:E'2}(t) - \Pi_{E_1:E'1}(t)) \quad (89)$$

$$- \Pi_{E_2:E'2}(t) + \Pi(t)) \quad (90)$$

または、逆電場法を用いて

$$\mathbf{P}_{E:E1:E'1:E2:E'2}^{(5)}(t) = \mathbf{E}(\Pi_{E1:E'1:E2:E'2}(t) + \Pi_{\overline{E1}:E'1:\overline{E2}:E'2}(t)) \quad (91)$$

$$- \Pi_{E1:E'1:\overline{E2}:E'2}(t) - \Pi_{\overline{E1}:E'1:E2:E'2}(t)) \quad (92)$$

で計算できる。

以上の手法では印加する電場が強すぎると高次の応答がシグナルに混入し目的の次数の応答が得られず、また電場強度が弱すぎるとシグナルの収束が悪くなるため、非平衡計算では適度な電場強度を設定する必要がある。応答の計算に逆電場法を使用すると計算すべき非平衡計算の量は増加するが、その一方で非平衡計算で混入する高次のシグナルを打ち消すことができる。したがって電場の強度がある程度強い場合にも逆電場法を使用してシグナルを精度良く計算できる。

非平衡分子動力学シミュレーションによる応答の計算はその中に安定性行列の計算を含まないため平衡系の分子動力学シミュレーションと比較してシグナルを高速に計算できる。特に自由度の大きな系ではその差が大きくなる。ただしこの方法では  $t_1, t_2$  を変化させる毎に計算を繰り返さなければならない弱点がある。特に  $t_1, t_2$  軸方向にフーリエ変換を行う場合などではそのサンプル点の数に比例して計算を繰り返すことになり、膨大な計算時間が必要となる。このため多くのサンプル点を必要とする場合には次の非平衡-平衡ハイブリッド分子動力学法による計算が最も効率がよい。

## 2 非平衡-平衡ハイブリッド分子動力学法

### 2.1 非平衡 - 平衡ハイブリッド分子動力学法による古典応答関数の計算

平衡系の分子動力学シミュレーションより応答関数を計算するためには膨大な計算量が必要であり、そのため系の自由度が大きくなるの計算が困難となる。一方の非平衡系の分子動力学シミュレーションによる応答関数の計算では、系の自由度の制約はそれほどないが、多時間について応答関数を計算するためにはやはり膨大な計算量が必要となる。開発した新しい計算法では非平衡と平衡での計算を混合しより高速に応答関数の計算を可能とする。

非平衡分子動力学法ではシミュレーション中に分子に電場との相互作用に対応する力を印加してその応答を計算している。この計算は式 (28) の時間発展演算子を相互作用項で展開せずにそのまま分子動力学法で解くことに対応する。すなわち、非平衡分子動力学法で計算される分極はシュレーディンガー的描像による分極

$$\mathbf{P}_{E1:E2:E3}(t) = \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(t)) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \} \rangle \quad (93)$$

$$= \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2:E3}(t) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \} \rangle, \quad (94)$$

に対応する。以下では非平衡計算においてデルタ関数形の電場を印加するものとする。

ここでシュレーディンガー的描像による分極と、ハイゼンベルグ的描像による分極と、

その中間的描像による分極のそのいずれもが同じ分極を表していることより

$$\mathbf{P}_{E1:E2:E3}(t) = \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E3}(t_2 + t_3) \overrightarrow{\mathcal{U}}_{E1}(t_1) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\} \rangle \quad (95)$$

$$= \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E3}(t_3) \overrightarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2}(t_1 + t_2) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\} \rangle \quad (96)$$

$$= \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overrightarrow{\mathcal{U}}_{E1:E2:E3}(t_1 + t_2 + t_3) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})\} \rangle \quad (97)$$

と表すこともできる。これらの式に基づいて非平衡分子動力学法からシグナルを求めることも原理的には可能であるが  $\overrightarrow{\mathcal{U}}_{E1}(t) W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ,  $\overrightarrow{\mathcal{U}}(t)_{E1:E2} W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ ,  $\overrightarrow{\mathcal{U}}(t)_{E1:E2:E3} W^{eq}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  といった分布関数の非平衡の発展を多自由度の系において直接計算するのは困難である。しかし系の力学変数の発展部分は非平衡分子動力学法で計算し、分布関数は時間発展演算子に含まれる電場との相互作用項を展開して、

$$\mathbf{P}_{E1:E2:E3}(t) \propto \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E3}(t_2 + t_3) \Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1)\} \rangle \mathbf{E}_1 \quad (98)$$

$$= \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E3}(t_3) \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2)\} \rangle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \quad (99)$$

$$= \langle \{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \Delta W^{IR(3)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2, t_3)\} \rangle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_3 \quad (100)$$

として計算しても必要な次数の応答関数を計算することができる。(100) 式では非平衡の計算がなくなり、ハイゼンベルグ的描像による応答関数の表式そのものが現れる。(98) 式と (99) 式は、まず分布関数の平衡からのずれを計算して、次にその分布から力学変数を電場と相互作用させながら発展させている。非平衡分子動力学シミュレーションの場合と同様に非平衡計算の部分には目的とする次数以外の応答も含まれるので、目的とする次数の応答を全応答より取り出さなければならない。これは非平衡分子動力学シミュ

レーションと同様の手法で計算できるので、(98) 式を (83) 式に代入して整理すれば

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &\propto \frac{1}{4} \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:E_3}(t_2 + t_3) + \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \\
&\quad - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:E_3}(t_2 + t_3) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \} \\
&\quad \times \Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle \mathbf{E}_1 \\
&\quad - \frac{1}{4} \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:E_3}(t_2 + t_3) + \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \\
&\quad - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:E_3}(t_2 + t_3) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \} \\
&\quad \times \Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle \overline{\mathbf{E}}_1
\end{aligned} \tag{101}$$

が得られる。ここで  $\mathbf{E}_1 = -\overline{\mathbf{E}}_1$  の関係を用いれば

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &\propto \frac{1}{2} \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:E_3}(t_2 + t_3) + \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \\
&\quad - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E_2}:E_3}(t_2 + t_3) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:\overline{E_3}}(t_2 + t_3) \} \\
&\quad \times \Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle \mathbf{E}_1
\end{aligned} \tag{102}$$

となる。この式は分布関数のずれ  $\Delta W^{IR(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1)$  が計算できれば、そのずれから出発して発展させた電場との相互作用をふくむ 4 個の非平衡分子動力学シミュレーションから計算できる。

また (99) 式を (83) 式に代入し整理すれば

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &\propto \frac{1}{4} \langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_3}(t_3) \\
&\quad \times \{ \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \overline{\mathbf{E}}_1 \overline{\mathbf{E}}_2 \\
&\quad - \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \overline{\mathbf{E}}_1 \mathbf{E}_2 - \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \mathbf{E}_1 \overline{\mathbf{E}}_2 \} \rangle \\
&\quad - \frac{1}{4} \langle \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}(t_3) \\
&\quad \times \{ \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 + \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \overline{\mathbf{E}}_1 \overline{\mathbf{E}}_2 \\
&\quad - \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \overline{\mathbf{E}}_1 \mathbf{E}_2 - \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \mathbf{E}_1 \overline{\mathbf{E}}_2 \} \rangle \quad (103)
\end{aligned}$$

ここで  $\mathbf{E}_1 = -\overline{\mathbf{E}}_1$ ,  $\mathbf{E}_2 = -\overline{\mathbf{E}}_2$  の関係を用いれば

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &\propto \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_3}(t_3) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E}_3}(t_3) \} \\
&\quad \times \Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2) \rangle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \quad (104)
\end{aligned}$$

が得られる。この式は  $\Delta W^{IR(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1, t_2)$  が計算できれば、その分布から出発した電場との相互作用をふくむ 2 個の非平衡分子動力学シミュレーションから計算できる。さてこれまで分布関数はハイゼンベルグ的描像で発展するとみなしてきたが、このままでは分子動力学シミュレーションから計算できないので、分布関数もシュレーディンガー的描像で発展するとみなす。すると (102) 式は

$$\begin{aligned}
\mathbf{R}^{(3)}(t_1, t_2, t_3) &\propto -\frac{1}{2} \beta \langle \{ \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:E_3}(t_2 + t_3) + \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E}_2:\overline{E}_3}(t_2 + t_3) \\
&\quad - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E}_2:E_3}(t_2 + t_3) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0)) \overleftarrow{\mathcal{U}}_{E_2:\overline{E}_3}(t_2 + t_3) \} \\
&\quad \times \dot{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{q}(-t_1)) W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \rangle \mathbf{E}_1 \quad (105)
\end{aligned}$$

となり

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E3}(t_2 + t_3), \quad (106)$$

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E2}:\overline{E3}}(t_2 + t_3), \quad (107)$$

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E2}:E3}(t_2 + t_3), \quad (108)$$

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:\overline{E3}}(t_2 + t_3) \quad (109)$$

で表される 4 個の非平衡分子動力学シミュレーションと、

$$\dot{\boldsymbol{\mu}}(\mathbf{q}(-t_1))W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \quad (110)$$

で表される 1 個の平衡系の分子動力学シミュレーションを用いて計算できる。

(105) 式は応答関数の計算に安定性行列が必要でなく、さらに  $t_3, t_2$  の計算が  $t_1$  に依存しないため、非平衡で必要であった繰り返し計算も避けることができ、非常に効率よく 3 次の応答関数が計算できる。一方の (104) 式は分布関数のずれにその中に安定性行列を含む表式となりこのままでは計算量が多い。

2 次元ラマン分光法の 5 次の応答関数も中間的描像の応答関数を同様に展開し、シュレーディンガー的描像とみなすことで

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(5)}(t_1, t_2) &\propto \frac{1}{4} \langle \{ \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E'2}(t_2) - \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E2}:E'2}(t_2) \} \\ &\quad \times \Delta W^{Raman(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{q}; t_1) \rangle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}'_1 \end{aligned} \quad (111)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{4} \beta \langle \{ \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E'2}(t_2) - \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E2}:E'2}(t_2) \} \\ &\quad \times \dot{\boldsymbol{\Pi}}(\mathbf{q}(-t_1))W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \rangle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}'_1 \end{aligned} \quad (112)$$

となる。この式は

$$\Pi(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{E2:E'2}(t_2) \quad (113)$$

$$\Pi(\mathbf{q}(0))\overleftarrow{\mathcal{U}}_{\overline{E2}:E'2}(t_2) \quad (114)$$

で表される 2 個の非平衡分子動力学シミュレーションと、

$$\dot{\Pi}(\mathbf{q}(-t_1))W^{eq}(\mathbf{p}(0), \mathbf{q}(0)) \quad (115)$$

で表される 1 個の平衡系の分子動力学シミュレーションを用いて計算できる。(112) 式も中に安定性行列を含まず、さらに  $t_1, t_2$  がそれぞれ互いに依存していないので効率よく応答関数を計算できる。



## 3 2次元ラマン分光シグナルの計算結果

### 3.1 計算の詳細

サンプリングに用いる分子動力学シミュレーションはエネルギー一定、体積一定、粒子数一定のNVEアンサンブルで行った。またサンプリング点の初期値は温度一定、体積一定、粒子数一定のNVTアンサンブルよりサンプルを行った。NVTアンサンブルには能勢-フーバー熱浴を使用した。すべての分子は剛体として扱い、時間発展には剛体用の2次のシンプレクティック法を用いた。[57]分極率計算では分子の重心に分極率を配置しさらに双極子誘起双極子モデルを使用して全分極率を計算した。[56]二硫化炭素液体の計算には完全な、その他の計算では1次の双極子誘起双極子モデルを使用した。短距離力は単位セルの半分の長さでスムージング関数によって切断した。クーロン力はエワルドの方法によって計算を行った。2次元ラマン分光シグナルは非平衡-平衡ハイブリッドの(112)式より計算した。応答関数に現れる分極率の時間微分は数値微分により計算した。電場強度はそれぞれの計算において高次の応答が混入せず、良好な収束が得られるように適切に設定した。また電場は時間発展の1ステップにパルス電場として系に印加した。

### 3.2 非平衡計算におけるシグナルの計算精度と収束速度

非平衡分子動力学シミュレーションでは電場の強度にシグナルの計算精度と収束速度が依存する。その依存効果を電場強度を変えた非平衡分子動力学シミュレーションを3

2 分子の二硫化炭素の系で計算して評価した。

図 1 にいくつかの電場強度で非平衡分子動力学シミュレーションから計算した 2 次元ラマンシグナルを示す。(a) と (c) は電場強度  $5 \text{ V}/\text{\AA}$  で 2,000,000 サンプルから計算し (b) は電場強度  $0.5 \text{ V}/\text{\AA}$  で 5,500,000 サンプルから計算し (a) と (b) はほとんど同じ傾向を持ち電場強度の依存性がみられないが、この 2 つの計算ではシグナル計算を逆電場法で行い非平衡 MD シミュレーション部分に含まれる高次のシグナルからの寄与を打ち消している。一方の (c) は逆電場法を用いずにシグナルを計算した。この場合 (c) のシグナルは (a) や (b) に示した正しい 5 次のシグナルとは一致しない。このシグナルのずれは非平衡 MD シミュレーション部分に含まれる高次のシグナルによるものである。逆電場法を用いると非平衡 MD シミュレーションの計算量が増加するが一方で強い電場を用いることが可能となりシグナルが早く収束することがわかった。

### 3.3 Xe 液体

MD 計算では Ma と Stratt が使用したのと同じキセノンのポテンシャル関数と分極率を使用した。[50] 32 粒子系でのシグナルと 216 粒子系でのシグナルを比較し系のサイズによるシグナルの依存性がないことを確認し、ここでは 108 粒子系によってシグナルの計算を行った。運動方程式は時間幅 5fs の速度ベルレ法で時間発展させた。単位セルの長さは無次元化密度が 0.74 になるように決定した。MD 計算は 220K で行った。非平衡計算において  $5.0 \text{ V}/\text{\AA}$  のパルス電場を使用した。5 次の応答関数は 10,000,000 サンプルを平均化して求めた。

図 2a にキセノン液体の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分を示す。 $t_2$  軸に沿って強いシグナルが現れ、 $(t_1, t_2) \approx (50, 330)$  fs にそのピークが観測される。 $t_2 > 500$  fs に見られる弱いノイズは応答関数が完全に収束していないためのものである。

$t_2$  軸に沿ったシグナルを図 2(b) に示す。シグナルは  $t_2 \approx 350$  fs にピークを持ちその後緩やかに減衰している。このようなシグナルの形状は Ma と Stratt による計算結果と一致した。[50]

### 3.4 二硫化炭素

計算には らによる二硫化炭素の分極率と [58]、Moore と Keys による分子間ポテンシャル関数を使用した。[59] 32 分子系のシグナルと 216 分子系のシグナルを比較しシグナルにサイズ依存性がないことを確認して 108 分子系で計算を行った。単位セルは密度が  $1.27 \text{ g/cm}^3$  となるよう決定した。運動方程式は速度ベルレ法を使用し 2fs の時間幅で発展させた。系の温度は 270K とした。非平衡計算では  $5.0 \text{ V/\AA}$  のパルス電場を使用した。1,500,000 以上のサンプルで応答関数を計算し、シグナルが収束したのを確認した。

図 3(a) に二硫化炭素の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分を示す。シグナルは  $(t_1, t_2) \approx (90, 90)$  fs 付近にピークを持ち、また  $t_2$  軸にそって  $t_2 > 200$  では負のシグナルが見られそれに伴った節が見られる。この傾向は齋藤らによる平衡分子動力学シミュレーションの計算結果と一致する。[32, 33]

### 3.5 水

水のシグナル計算には TIP4P ポテンシャル関数と [60] Huiszoon による分極率を使用した。[61] 108 分子系、216 分子系でシグナルを計算し、シグナルにサイズ依存性がないことを確認し、108 分子系で本計算を行った。運動方程式は 1fs の時間幅で積分を行った。密度は  $\text{g}/\text{cm}^3$  とし、また非平衡計算では  $15 \text{ V}/\text{\AA}$  のパルス電場を系に印加した。5 次の応答関数は 4,000,000 サンプルの計算から平均して求めた。

図 4(a) に 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分を示す。 $(t_1, t_2) \approx (35, 15)$  付近にシグナルのピークが見られまた、 $t_2$  軸にそって負のピークを持つ強い稜線が見られる。 $t_2$  軸の切断面、図 4(b) には  $t_2 \approx 40 \text{ fs}$ 、 $90 \text{ fs}$ 、付近に明瞭なピークと  $t_2 \approx 20 \text{ fs}$  付近にシグナルの肩を見ることができる。この結果は齋藤らによる平衡系の分子動力学シミュレーションから計算された水の 2 次元ラマンシグナルとよく一致している。[32]

### 3.6 アセトニトリル

計算には文献 [65] による分子間ポテンシャル関数と文献 [64] による分子分極率をそれぞれ使用した。64 分子系、108 分子系、216 分子系でシグナルを計算し 64 分子系はシグナルを計算するのに十分な大きさであることを確認した。ここでは 108 分子系による計算の結果を示す。運動方程式は時間幅 2fs で時間発展させた。系の密度は  $0.777 \text{ g}/\text{cm}^3$  とし、非平衡計算では  $5 \text{ V}/\text{\AA}$  のパルス電場を印加した。5 次の応答関数は 2,000,000 サンプルの計算を平均化し求めた。図 5(a) に 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分を示す。アセ

トニトリルは  $\text{CS}_2$  と異なり双極子モーメントを持つがシグナルの特徴は  $\text{CS}_2$  のものとよく似ている。図 5(a) より  $(t_1, t_2) \approx (80, 80)$  fs にシグナルのピークがありまた  $t_2$  に沿った切断面の図 5(b) より  $t_2 > 150$  fs に負のシグナルが見られる。

### 3.7 ホルムアミド

ホルムアミドのシグナル計算には修正 T-model ポテンシャル関数 [62, 63] と、文献 [64] の分子分極率を使用した。64 分子系、108 分子系、216 分子系でシグナルを確認し、108 分子系で信頼できる 2 次元ラマンシグナルが計算できることを確認した。運動方程式は時間幅 2fs で発展させた。密度は  $1.2 \text{ g/cm}^3$  と設定し、非平衡計算では系に  $5 \text{ V/\AA}$  のパルス電場を印加した。5 次の応答関数は 2,000,000 サンプルの計算を平均化して求めた。

図 6(a) に 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分を示す。 $(t_1, t_2) \approx (120, 140)$  fs にシグナルの正のピークと  $(t_1, t_2) \approx (20, 70)$  fs に負のピークが見られる。

### 3.8 シグナルの強度

実験でのシグナルの検出の可能性を調べるために 5 次のラマンシグナルと 3 次のラマンシグナルの相対強度の比較を行った。5 次のラマンシグナルは (112) 式を使用して計算し、3 次のラマンシグナルは平衡分子動力学シミュレーションによって計算した。その結果を表 1 に示す。ホルムアミドの 5 次のシグナルは水、液体キセノン、アセトニトリルの 5 次のシグナルよりとても強く、実際に実験で観測されている二硫化炭素のシグナ

ルに対して 30 分の 1 の強度であることがわかった。これはホルムアミドと二硫化炭素が分子の回転運動のシグナルに寄与する大きな分極率の異方性成分をもっているためだと考えられる。水は分極率の異方性成分が少ないためホルムアミドや二硫化炭素と比較して弱いシグナルしか観測されないものと考えられる。また、キセノンは分極率の異方性成分がゼロのため、シグナルには並進運動しか寄与しないため、非常に弱いシグナルになっていると考えられる。

## 4 考察および結論

アセトニトリル分子と二硫化炭素分子はどちらも分子軸に対称な分極率をもっている。一方アセトニトリル分子はその軸に平行な双極子モーメントを持っているが二硫化炭素分子は双極子モーメントを持たない。アセトニトリルと二硫化炭素の 5 次のラマンシグナルは非常によく似た形状をしており、これはアセトニトリルの双極子モーメントが分子運動に対してあまり寄与していないか、2 次元ラマンシグナルが双極子モーメントによって引き起こされる分子運動に敏感でないためであると考えられる。これはさらにシミュレーションを行うことで解決すべき課題である。

分極率の非線形性からのシグナルとポテンシャルの非線形性からのシグナルへの寄与の度合いは二硫化炭素の場合  $t_2$  軸に沿ったシグナルから検出される。負のシグナルはポテンシャルの非線形性から、正のシグナルは分極率の非線形性による。[33]

$t_2$  軸に沿った 5 次のラマンシグナルを 図 2(b)-6(b) 示した。二硫化炭素 (図 3(b)) とア

セトニトリル (図 5(b)) は  $t_2$  軸に沿って正のシグナルが  $t_2$  の小さいところで見られるが、一方で水 (図 4(b)) とホルムアミド (図 6(b)) では  $t_2$  軸に沿って負のシグナルが見られる。これより水とホルムアミドではポテンシャルの非線形性がシグナルに大きく寄与しているものと考えられる。5 次のラマンシグナルの起源については、とくに位相空間の情報を豊富に含む安定性行列からの寄与が重要になってくるが、位相空間の情報を取り出す定量的な解析法は確立されておらず解明すべき問題が多く残っている。

これまで分子動力学シミュレーションで非線形応答関数を計算するためには膨大な計算機資源が必要であり、2次元ラマン、2次元赤外シグナルの計算はほとんどなされていなかった。開発した平衡系の分子動力学シミュレーションと、非平衡系の分子動力学シミュレーションを混合した手法は、これまでの手法と比較し同じ精度で、高速にシグナルを計算することができることがわかった。

本手法では2次元ラマンシグナルだけではなく2次元赤外シグナルも分子動力学シミュレーションを用いて計算することが可能である。これまでに分子内振動を起源とした2次元赤外分光法は理論的にも実験的にも数多く研究がなされているが、分子間振動を対象とした2次元赤外シグナルの研究はこれからの課題である。本手法によって2次元赤外シグナルを計算し解析することにより2次元赤外分光の実験結果をさらに深く理解することが可能になると期待される。

## 5 参考文献

### 参考文献

- [1] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, 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 J. D. Miller, *J. Chem. Phys.* **116**, 2016 (2002).
- [5] K. J. Kubarych, C. L. Milne, and J. D. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 635 (2003).
- [6] C. L. Milne, Y. L. Li, T. L. C. Jansen, L. Huang, and J. D. Miller, *J. Phys. Chem. B* **110**, 19867 (2006).
- [7] P. Hamm, M. Lim and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **1002**, 6123 (1998).
- [8] M. T. Zanni, S. Gnanakaran, J. Stenger, and R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6520 (2001).
- [9] S. Woutersen and P. Hamm, *J. Phys. Chem. B* **104**, 11316 (2000).



- [10] M. Khalil, N. Demirdöven, and A. Tokmakoff, J. Phys. Chem. A **107**, 5258 (2003).
- [11] K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito and K. Tominaga, J. Phys. Chem. A **107**, 5643 (2003).
- [12] J. B. Asbury, T. Steinel, C. Stromberg, S. A. Corcelli, C. P. Lawrence, J. L. Skinner, and M. D. Fayer, J. Phys. Chem. A **108**, 1107 (2004).
- [13] K. Okumura and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **106**, 1687 (1997).
- [14] K. Okumura and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **107**, 2267 (1997).
- [15] K. Okumura and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **277**, 159 (1997).
- [16] M. Cho, K. Okumura, and Y. Tanimura, J. Chem. Phys. **108**, 1326 (1998). A. Piryatinski, V. Chernyak and S. Mukamel, Chem. Phys. **266**, 311 (2001); V. Khidekel, V. Chernyak and S. Mukamel, J. Chem. Phys. **105**, 8543 (1996); (a)S. Hahn, K. Park and M. Cho, J. Chem. Phys. **111**, 4121 (1999) ; (b)K. Park, M. Cho, S. Hahn and D. Kim, *ibid.* **111**, 4131 (1999); (c)M. Cho, *ibid.* **111**, 4140 (1999).
- [17] Y. Tanimura, Chem. Phys. **233**, 217 (1998).
- [18] K. Okumura and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett. **278**, 175 (1997).
- [19] A. Tokmakoff, M.J. Lang, D.S. Larsen, G.R. Fleming, V. Chernyak and S. Mukamel, Phys. Rev. Lett. **79**, 2702 (1997).

- [20] K. Okumura, A. Tokmakoff, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **111**, 492 (1999).
- [21] K. Okumura, D. M. Jonas, and Y. Tanimura, *Chem. Phys.* **266**, 237 (2001).
- [22] K. Hyeon-Deuk and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **123** 224310 (2005).
- [23] T. Steffen and, Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3135 (2000).
- [24] Y. Tanimura and, T. Steffen, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 4095 (2000).
- [25] T. Kato, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **117**, 6221 (2002).
- [26] T. Kato, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **120**, 260 (2004).
- [27] A. Ishizaki, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **123**, 014503 (2005).
- [28] Y. Tanimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* submitted.
- [29] J. T. Fourkas, *Adv. Chem. Phys.* **117**, 235 (2001).
- [30] T. I. C. Jansen, J. G. Snijders, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **113**, 307 (2000).
- [31] T. I. C. Jansen, J. G. Snijders, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **114**, 10910 (2001).
- [32] S. Saito and I. Ohmine, *Phys. Rev. Lett.* **88** 207401, (2002).
- [33] S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **119**, 9073 (2003).
- [34] S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (2006).

- [35] D. Evans and K. Gaylor, *Mol. Phys. Rev.* **49**, 963
- [36] S. Saito and I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **108**, 240 (1998).
- [37] R. A. Denny and D. R. Reichman, *J. Chem. Phys.* **116**, 1979 (2002).
- [38] J. Cao, J. Wu, and S. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 3739 (2002).
- [39] J. Cao, J. Wu, and S. Yang, *J. Chem. Phys.* **116**, 3760 (2002).
- [40] T. Steffen, J. T. Fourkas, and K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **105**, 7364 (1996).
- [41] T. Steffen, and K. Duppen, *Chem. Phys.* **233**, 267 (1998).
- [42] W. G. Noid, G. S. Ezra, and R. F. Loring, *J. Phys. Chem. B* **108**, 6536
- [43] M. Kryskov and J. Cao, *J. Chem. Phys.* **122**, 024109 (2005).
- [44] M. Kryvohuz and J. Cao, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 180405 (2005).
- [45] T. Keyes and J.T. Fourkas, *J. Chem. Phys.* **112**, 287 (2000).
- [46] J. Kim and T. Keyes, *Phys. Rev. E* **65**, 061102 (2002).
- [47] T. Keyes and J. Kim, *J. Chem. Phys.* **122**, 244502 (2005).
- [48] R. DeVane, C. Ridley, B. Space and T. Keys, *J. Chem. Phys.* **123**, 194507 (2005)
- [49] A. Ma and R.M. Stratt, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1004 (2000).

- [50] A. Ma and R.M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **116**, 4962 (2002).
- [51] A. Ma and R.M. Stratt, *J. Chem. Phys.* **116**, 4972 (2002).
- [52] T. I. C. Jansen, K. Duppen, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. B* **67**, 134206 (2003).
- [53] Y. Nagata and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **124**, 024508 (2006).
- [54] Y. Nagata, T. Hasegawa, and Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* in press.
- [55] C. Dellago, and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **119**, 9344 (2003).
- [56] B. M. Ladanyi, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 351 (1985).
- [57] A. Dullweber, B. Leimkuhler, and R. McLachlan, *J. Chem. Phys.* **107**, 5840 (1997).
- [58] M. P. Bogaard, A. D. Buckingham, R. K. Pierens, and A. H. White, *Trans. Faraday Soc.* **74**, 3008 (1978)
- [59] P. Moore and T. Keyes, *J. Chem. Phys.* **100** 6709 (1994).
- [60] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey , and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [61] C. Huiszoon, *Mol. Phys.* **58**, 865 (1986).
- [62] K. P. Sagarik, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **86**, 5117 (1987).

- [63] M. C. Wojcik, K. Hermansson, and H. O. G. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **113**, 3374 (2000).
- [64] J. Applequist, J. R. Carl, and K.-K. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* **94** 2952 (1972).
- [65] J. Richardi, P. H. Fries, and H. Krienke, *J. Chem. Phys.* **108** 4079 (1998).

Molecule	$ R^{(5)}/V ^2$	$ R^{(3)}/V ^2$
CS <sub>2</sub>	1	1
Xe	$4.8 \times 10^{-8}$	$3.4 \times 10^{-5}$
water	$8.7 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-3}$
acetonitrile	$1.7 \times 10^{-4}$	$4.2 \times 10^{-3}$
formamide	$3.6 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-1}$

表 1: シグナルの相対強度。二硫化炭素液体のシグナル強度を基準とした。 $V$  は系の体積。

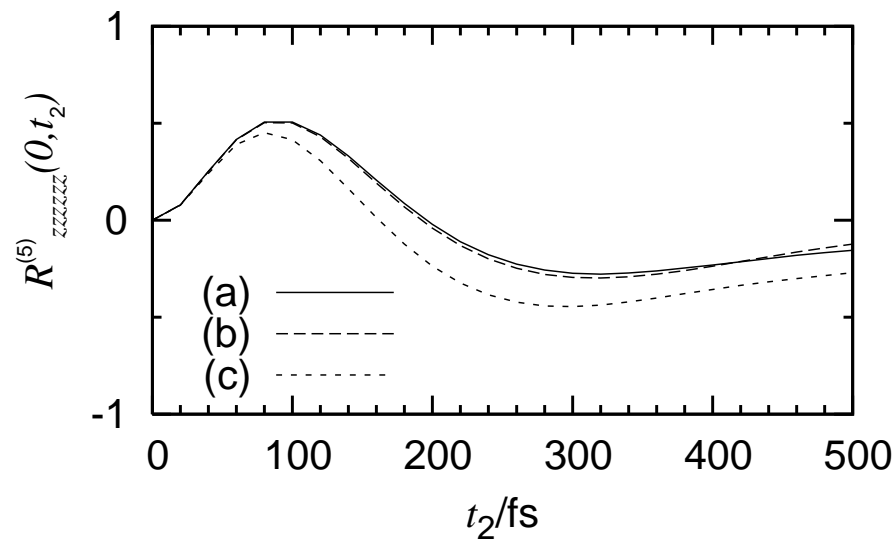


図 1: 異なる電場強度によって計算された二硫化炭素の 5 次のラマンシグナルの  $t_2$  軸に沿った  $zzzzzz$  成分。それぞれ (a)  $E = 5$  [V/Å], (b)  $E = 0.5$ [V/Å], (c)  $E = 5$ [V/Å] の電場強度で計算を行った。(a),(b) では逆電場法によってシグナルを計算した。

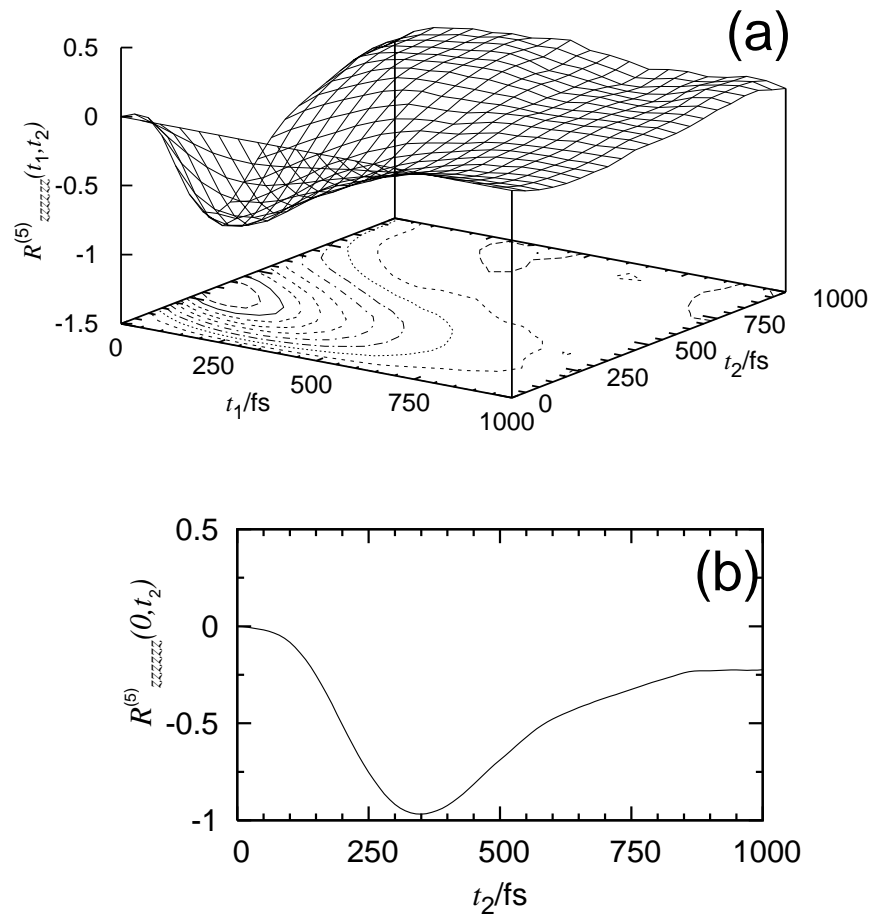


図 2: (a) キセノン液体の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分。ピークのシグナル強度からの相対強度を示す。(b) キセノン液体の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分の  $t_2$  軸に沿った切断面。



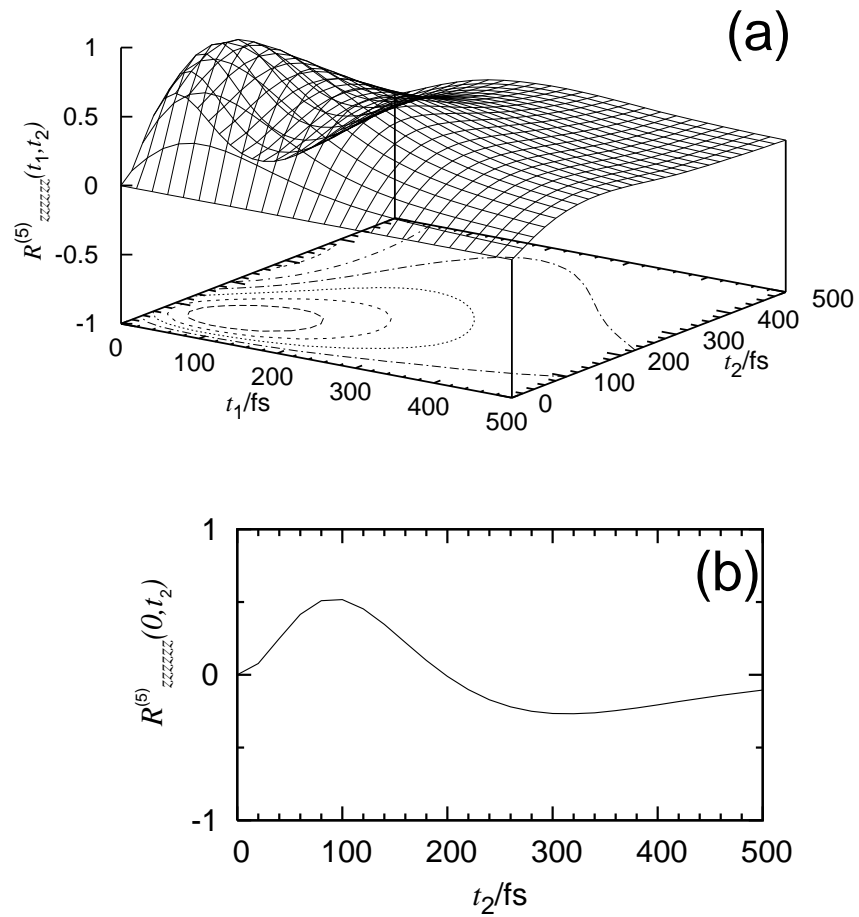


図 3: (a) 二硫化炭素液体の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分。ピークのシグナル強度からの相対強度を示す。(b) 二硫化炭素液体の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分の  $t_2$  軸に沿った切断面。

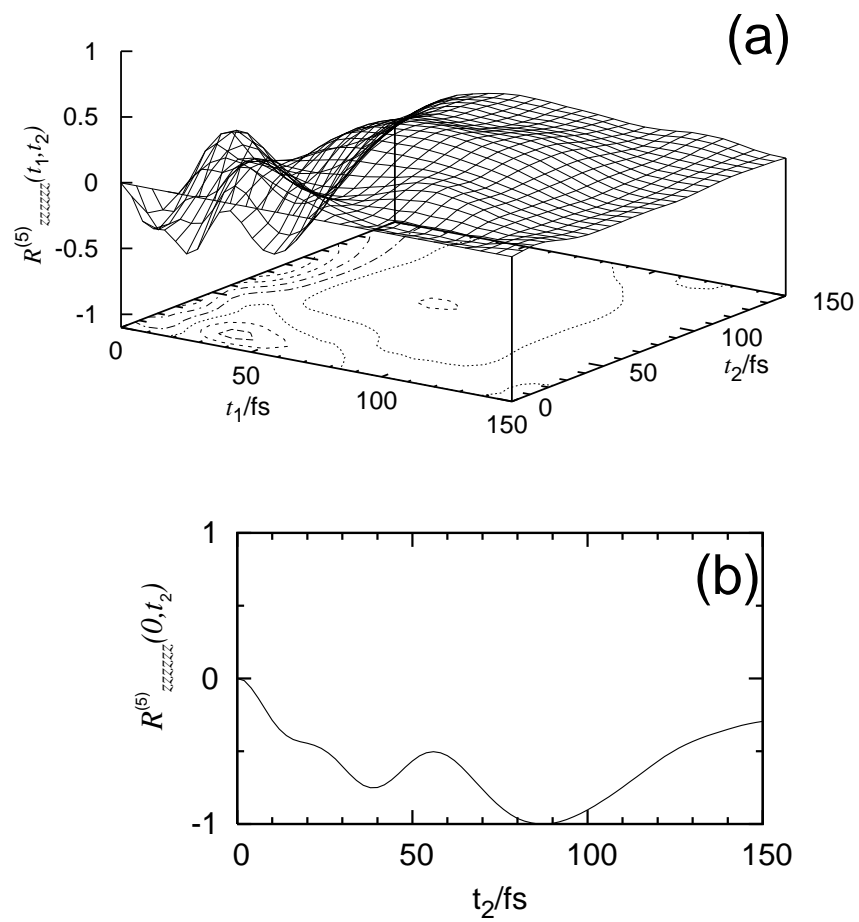


図 4: (a) 水の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分。ピークのシグナル強度からの相対強度を示す。(b) 水の 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分の  $t_2$  軸に沿った切断面。

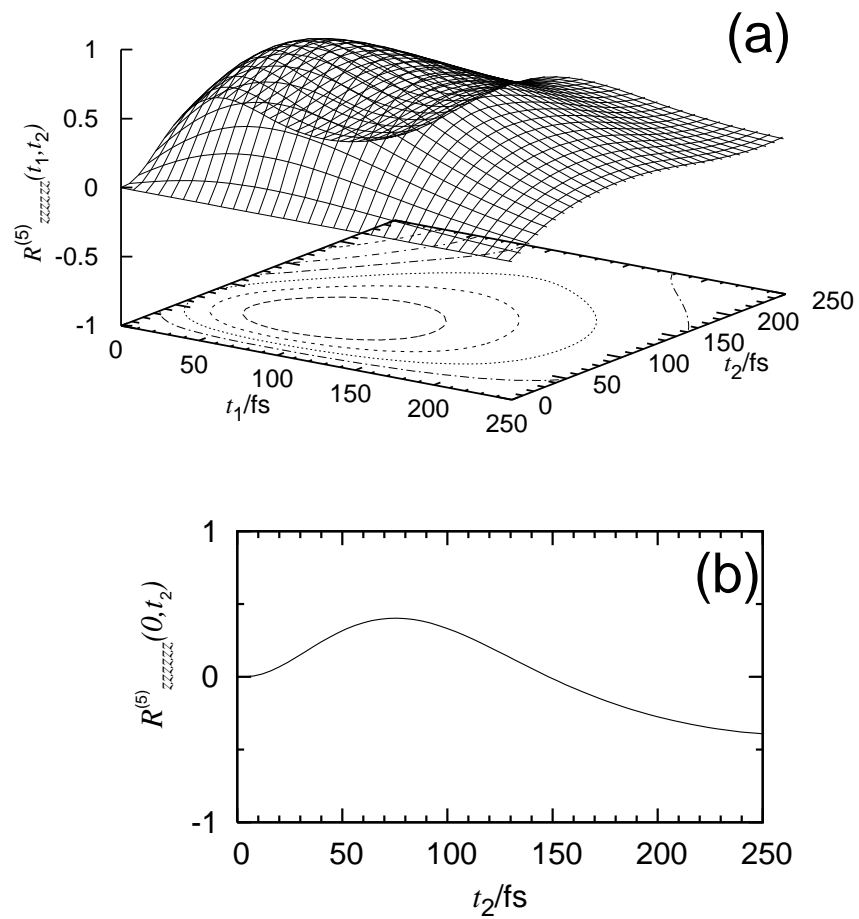


図 5: (a) アセトニトリルの 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分。ピークのシグナル強度からの相対強度を示す。(b) アセトニトリルの 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分の  $t_2$  軸に沿った切断面。

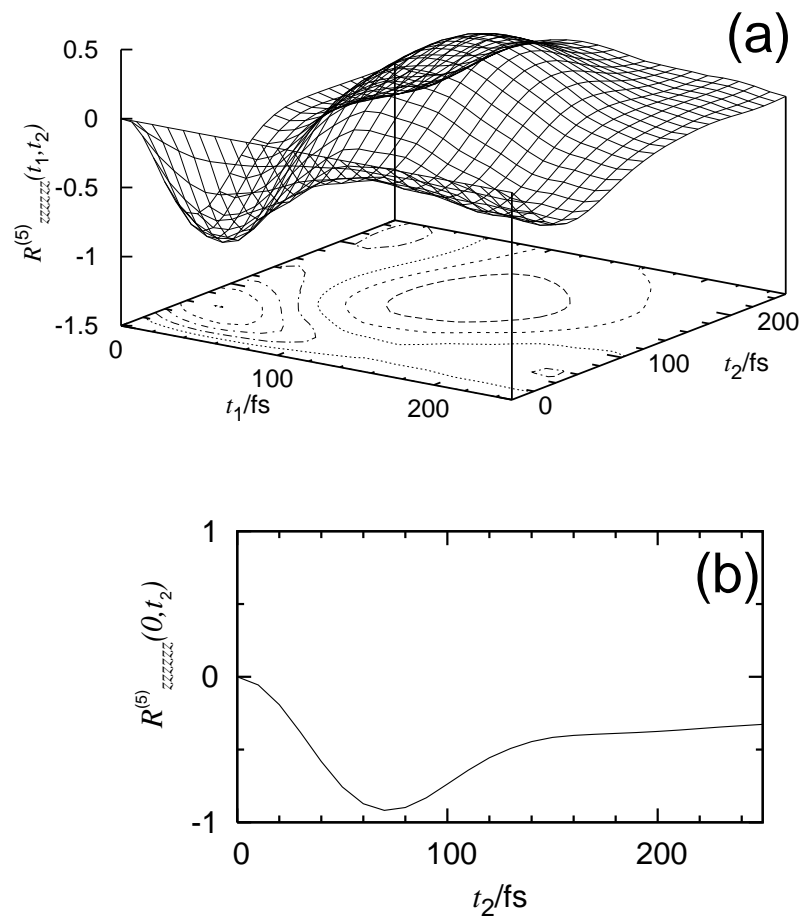


図 6: (a) ホルムアミドの 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分。ピークのシグナル強度からの相対強度を示す。(b) ホルムアミドの 5 次の応答関数の  $zzzzzz$  成分の  $t_2$  軸に沿った切断面。