

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	J0 Ju-Yeon
論文題目	Full molecular dynamics simulations of molecular liquids for single-beam spectrally controlled two-dimensional Raman spectroscopy (分子動力学シミュレーションを用いた凝縮系のシングルビーム2次元ラマン分光法)		
(論文内容の要旨)			
<p>2次元ラマン分光法は系に2つのペアのレーザーパルスを与えることで2回ラマン励起させ、その応答をさらにレーザーパルスを与えて測定する非線形分光法である。この方法は通常の1次元ラマン分光法のような線形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できる分光法である。1990年代始めに提案されて以来、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、複雑な分子の動きがシグナル生成にどのように影響するかなど、分子レベルでの理解にまで深まっている。しかし、従来の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ディング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あった。</p> <p>近年、波形変調技術を用いてシングルビームで2次元ラマン分光を行う手法が開発され、カスケードシグナルを抑えた実験結果が報告された。しかし、分子励起も測定方法も通常の分光方法と大きく異なっており、その解析は難しい。</p> <p>本論文では古典分子動力学法による応答関数の計算を基に、シングルビーム2次元ラマン分光のスペクトルを計算する方法を開発した。また、計算されたスペクトルからモード間のカップリングシグナルが観測され、詳細な液体分子の振動ダイナミクスについて調べた。対象系は水と四塩化炭素液体で、低振動領域で現れる分子間振動から高振動領域で現れる分子内振動まで含んだフル分子動力学シミュレーションを行った。さらにパルス制御時に違う関数を用いることで、与えるパルスの波形に依存したスペクトルの特徴についても調べた。</p> <p>結果として、四塩化炭素液体の214cm^{-1}の分子内振動モードと460cm^{-1}の振動モードの間にカップリングシグナルが観測され、実験結果と一致することを確認した。5次の応答のみを考えた場合、元は214cm^{-1}と313cm^{-1}で現れる2つの振動モードが一つのピークに重なってしまったが、その場合でも460cm^{-1}の振動モードとのカップリングシグナルが観測され、これらは5次の応答に由来していることが分かった。2つの振動モードの信号が互いに重畳するのは、分子動力学シミュレーションで用いたポテンシャル関数による問題で、より適切な関数を用いることで改善できる。水のスペクトルには3500cm^{-1}近くの分子内振動モードと$0\sim 200\text{cm}^{-1}$の分子間振動モードの間でカップリングシグナルが観測され、先行研究との比較からこのカップリングシグナルは分子内O-H伸縮振動モードと分子間並進振動モードに起因することが分かった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は本学位論文において、分子動力学シミュレーションを用いて、さまざまな分子性液体の応答関数を計算する方法とその問題点を明らかにし、さらにそれらの結果からシングルビーム2次元ラマン分光のスペクトルを計算する方法を明らかにした。シングルビーム分光は独特の機構で分子励起し、また放出スペクトルと入力スペクトルのシフトから強度を測定するなど、検出にも独特の機構を用いる。これに対応したシミュレーションを、本研究により確立できた。これを元に、四塩化炭素液体と水のシングルビーム2次元ラマン分光スペクトルの計算を行い、詳細な液体分子の振動ダイナミクスを調べた。これまでの研究において分子間及び分子内振動をすべて考慮した多次元振動スペクトルの計算は少なく、特に水のシングルビーム2次元ラマン分光スペクトルを計算した研究結果は初めてである。水について得られたシミュレーション結果は学問的価値が高い。さらに、パルス制御によるスペクトルの特徴を調べた結果を活用して、最も有効に情報を得られる適切なパルスをデザインすることが出来るため、実験との相互発展が期待できる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和3年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降