

氏名	なが た ゆう き 永 田 勇 樹
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3154 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	TWO - DIMENSIONAL SPECTROSCOPY IN SOLID, LIQUID, AND SURFACE (液体・固体・表面における2次元分光法)
論文調査委員	(主 査) 教 授 谷 村 吉 隆 教 授 加 藤 重 樹 教 授 松 本 吉 泰

### 論 文 内 容 の 要 旨

二次元分光法は近年、純液体のダイナミクスを調べるだけでなく、半導体や蛋白のダイナミクスを調べることにも使われている。この二次元分光法の利点として、均一広がりと不均一広がりを区別できること、モード間のカップリングを検出できること、更には線形分光では検出できない、ポテンシャルの非調和性や分極率の非線形性を検出できることなどを挙げることができる。しかし、ここで同時に二次元分光法の問題点が呈出される。二次元マップをどのように解釈し、解析すれば良いかという問題である。

この問題点の内包する一つの問題として、二次元マップを解析する際にどのような手法を用いれば、より量的な議論ができるかということがある。というのも、二次元マップを解析するために、ブラウン運動モデルなどの過度に単純化されたモデルとの比較をし、その質的な議論をしてきたが、例えばシミュレーションと実験結果を比較するという段になると、このような質的な議論以上の量的な議論が必要となることは、既に今までの科学の進歩から明らかである。そこで、私は二次元マップを一次元プロットに縮約することで実験結果なりシミュレーション結果なりの比較を容易にしようと考えた。一次元プロットへの縮約の過程で二次元マップ自体の情報も縮約されるが、二次元分光を特徴付ける量だけは保持するという考えの下に、私は反対称積分応答関数を導入し、二次元分光を特徴付けられる安定性行列の情報を失わずに一次元プロットに縮約することに成功した。この反対称積分応答関数を用いて、ソフトコアポテンシャル系で、数百フェムト秒に対応する短時間ダイナミクスの液体・固体相でのダイナミクスの違いを示した。

しかし、上記の研究ではシグナルの違いを与えるダイナミクスの違いを特定することまでは出来なかった。ここで、二次元周波数領域マップを用いることで、ポテンシャルの非調和性と分極率の非線形性の寄与を特定する方法を見出し、それをソフトコアポテンシャル系で計算したシグナルに適用した。すると、ソフトコアポテンシャル系が持つ非局在化モードと局在化モードのうち、非局在化モードのみが分極率の非線形性からの寄与を通して、固体・液体相で大きく変化することが示された。

このような二次元分光法の発展は、当然バルク以外を系とする分光での応用を期待せずには居られない。実際、そのような先駆的な試みは表面分光で行われ始めていた。しかし、それらは二次元マップの特徴を最大限生かしているものとは言い切れないものであり、実際どの程度のシグナルが得られ、どのような情報を導き出せるか示唆する理論的研究は全くない状況であった。そこで私は Cu (100) 面上に吸着する CO 分子の系の二次元赤外表面分光の応答関数を計算することで、吸着子同士の非調和カップリングが見出せることを示した。この研究によると、温度が上がることで、吸着子の回転モードが活性化され、それがお互いの吸着子同士の非調和ポテンシャルを変化させ、 $C^{12}O$  と  $C^{13}O$  によって作られるクロスピークを変化させることがわかった。

## 論文審査の結果の要旨

二次元分光法は1993年に理論的に提唱されて以来、実験・理論・シミュレーションの各方面から精力的に研究されてきた。特に、二次元ラマン分光法に関しては、実験でCS<sub>2</sub>を用いてデモンストレーションがなされて以降、ベンゼンなどにも適用範囲が広がり、シミュレーションでは、水、液体キセノン、ホルムアルデヒドなどの純液体でシグナルが計算されている。しかし、それらのシグナルを解析するには、どのような方法を用いれば良いのか、あるいはシグナルがどのようなダイナミクスを反映しているのか、定かでない。

申請者は、応答関数を積分することによって得られた関数を  $t_1=t_2$  に対して対称部分と反対称部分に分けることによって、平衡分子動力学シミュレーションでの5次のラマン応答関数を特徴付ける安定性行列の寄与と導き出すことを見出した。安定性行列はコヒーレントなダイナミクスを反映する量であり、従って反対称積分応答関数は、線型応答関数では表現できないコヒーレントなダイナミクスを表現している。それらをソフトコアのポテンシャル系に適用することで、液体と固体のフェムト秒オーダーに対応するダイナミクスに違いがあることを見つけた。

5次のラマン応答関数はポテンシャルの非調和性と分極率の非線形性からくることが知られている。申請者は5次の応答関数をフーリエ変換した周波数領域の2次元マップを解析することで、ポテンシャルの非調和性から来る項と分極率の非線形性から来る項とに分類できることを示した。この周波数領域2次元マップを用いて、ソフトコアポテンシャル系のシグナルを解析すると、局在モードと非局在モードのうち、非局在モードの非線形性のみが、固体・液体間で有意な違いを示していることを見出した。即ち、固液間の短時間ダイナミクスの違いとして、非局在モードが重要であることが分かった。

次に、申請者はこれらの二次元分光を表面に適応することで、従来の線型分光や和周波発生法では得られなかった情報を得ることを考えた。具体的にはCu(100)表面上にCOを吸着させ、吸着子同士の分子間カップリングを分子動力学シミュレーションで観測した。それらのクロスピークは温度によって大きく変化したが、その変化は次のようなストーリーで説明されることを見出した。温度が上がることによって吸着子の回転モードが大きく活性化され、それがお互いの感じるポテンシャルを変化させる。そのポテンシャルの変化は3次の非調和ポテンシャルの変化として表れ、それがクロスピークを変えらるというものである。

二次元分光の解釈方法は今後の多次元分光を議論するうえで、極めて有益な示唆となり得る。また、二次元分光の表面への応用は、表面分光での新たな有力測定方法になりうるものである。よって本論分は、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められた。また、論文内容を試問した結果、合格と認められた。