

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな)	はせがわ たいすけ
氏 名	長谷川 太祐
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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) Full molecular dynamics simulation approach to multi-dimensional vibrational spectroscopies (多次元振動分光法の分子動力学法による直接計算を用いた研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 谷村 吉隆 教授 寺嶋 正秀 教授 松本 吉泰 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	長谷川 太祐			
論文題目	Full molecular dynamics simulation approach to multi-dimensional vibrational spectroscopies (多次元振動分光法の分子動力学法による直接計算を用いた研究)					
(論文内容の要旨)						
本論文では2次元分光法の分子動力学法を使用した直接計算についての研究と分極水ポテンシャルの開発について報告する。申請者はこれまでに2次元ラマンシグナルの効率的な計算法を開発した。この手法では5次非線形応答関数によるラマンシグナルの計算法と、非平衡分子動力学法によるラマンシグナルの計算法を組み合わせることによってより効率的に5次非線形応答関数を計算することができる。本研究ではこの計算法を発展させ、応答関数の分割と、位相変数の後退-前進時間発展の手法を導入した。これにより本手法では2次元赤外シグナルの計算に必要な3次非線形応答関数を平衡系と非平衡系の分子動力学法で得られたトラジェクトリーから直接、効率的に計算することができる。この手法の精度と適用範囲を調べるために、テスト計算としてフッ化水素液体の分子間振動領域の2次元赤外シグナルを計算した。この計算結果より、新たに開発した手法で3次非線形応答関数が実際に分子動力学法で計算可能であり、また非平衡分子動力学法だけを用いて2次元赤外シグナルを計算する手法と同等の精度で計算できることを確かめた。計算効率については、既存の手法の場合と比較して平均して10倍程度高速であり、また3次非線形応答関数を幅広い時間領域で求める場合にはさらに効率よく計算できることが確かめられた。この新たに開発した3次非線形応答関数の計算手法を用いて分子動力学法から直接2次元赤外シグナルを計算することはできる。しかし分子動力学計算に用いるモデルの赤外応答が正確でなければ、実験で得られた2次元赤外シグナルと計算結果を比較する場合にポテンシャルモデルに依存するシグナルの精度が問題となる。本論文では水の2次元赤外シグナル計算のために分極水ポテンシャルを開発した。これまでに水の赤外吸収の再現を目的としたポテンシャルはいくつか提案されているが、それらのポテンシャルは構造の再現や赤外吸収の線形の再現に問題がある。このため申請者は水のOH伸縮振動の赤外吸収を再現することのできるポテンシャルの開発を行った。赤外吸収再現のために整合性のある分子の双極子モーメント面と分極モデルを導入した。また水の構造の再現性を向上させるために四重極子相互作用を導入した。計算した動径分布関数より、開発した分極ポテンシャルは室温の水の構造を再現することを確認した。計算した自己拡散係数は実験値よりも低めであるが、回転緩和の時定数などは実験値と矛盾せず、水の動的性質をある程度再現することを確認した。分子間振動の赤外スペクトルには既存のポテンシャルモデルでは再現できていなかった束縛並進モードの強いピークが観測される。変角振動モードについては実験と比較して弱い強度のスペクトルが得られた。OH伸縮振動の赤外スペクトルは線形、強度とも実験を良く再現する。計算した分子内振動のラマンスペクトルは実験結果と矛盾しないが、低振動数領域のラマンスペクトルには実験では観測される水素結合の変角振動モードのピークが得られなかった。これは分極率を記述するモデル不十分であるからと考えられる。得られた赤外吸収とラマンスペクトルのピークは実験と比較して全体的に高振動数側にシフトしている。これは分子動力学計算に振動の量子効果が入っておらず、ポテンシャルの非調和性の程度に応じてスペクトルのブルーシフトが起きたためと考えられる。開発したポテンシャルは赤外応答を十分再現し、水の構造と動的性質もある程度再現しているので、これを2次元赤外シグナルの計算のために使用することが可能であると考えられる。						

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子動力学法を用いて分子性液体に対する多次元赤外振動スペクトルを直接計算する方法論を確立し、近年盛んに行われている多次元分光スペクトルの実験結果と比較解析することにより、溶液分子の動力学的性質を解明することを主眼としている。申請者はまず2次元赤外シグナルの計算に必要な3次非線形応答関数を分子動力学的に直接計算する方法論の開発を行い、平衡系と非平衡系の分子動力学法で得られたトラジェクトリーから直接、効率的に計算できることを示した。そして本手法の精度と適用範囲を調べるために、フッ化水素液体の分子間振動領域の2次元赤外シグナルを計算した。結果は本手法で3次非線形応答関数が実際に分子動力学法で計算可能であり、計算効率も既存の手法と比較し10倍程度高速であり、また3次非線形応答関数を幅広い時間領域で求める場合にはさらに効率よく計算できることが確認された。この方法を用いて水の多次元分光スペクトルを計算するため、水のモデルポテンシャルの開発を行った。水に対する振動分光を目的としたポテンシャルで、分子内と分子間振動の赤外応答を正確に再現できるポテンシャルは開発されておらず、モデルの精度に特に敏感な多次元分光スペクトルを計算するため、よいポテンシャルを開発することは大変重要である。申請者は水のOH伸縮振動の赤外吸収を再現することのできるポテンシャルの開発を行った。赤外吸収再現のために整合性のある分子の双極子モーメント面と分極モデルを導入し、水の構造の再現性を向上させるために四重極子相互作用を導入した。モデルの妥当性を検証するため動径分布関数を計算し、開発した分極ポテンシャルは室温の水の構造を再現することを確認した。また自己拡散係数は実験値よりも低めであるが、回転緩和の時定数などは実験値と矛盾せず、水の動的性質をある程度再現することを確認した。OH伸縮振動の赤外スペクトルは線形、強度とも実験を良く再現する。計算した分子内振動のラマンスペクトルは実験結果と矛盾しないが、低振動数領域のラマンスペクトルには実験では観測される水素結合の変角振動モードのピークが得られなかった。これは分極率を記述するモデル不十分であるからと考えられる。得られた赤外吸収とラマンスペクトルのピークは実験と比較して全体的に高振動数側にシフトしている。これは分子動力学計算に振動の量子効果が入っておらず、ポテンシャルの非調和性の程度に応じてスペクトルのブルーシフトが起きたためと考えられる。開発したポテンシャルは赤外応答を十分再現し、2次元赤外シグナルの計算のために使用することが可能であり、その確認もおこなった。

これまでの研究では分子動力学から直接多次元振動分光スペクトルを計算した例はなく、得られる情報の多さから本研究の学術的価値は高い。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、平成23年1月19日論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降