

## 振動差スペクトルの理論と効率的な計算方法

(\*東北大院・理、\*\*京都大学触媒・電池元素戦略ユニット)

坂口 俊\*、○城塚 達也\*、森田 明弘\*、\*\*

## Theory and efficient computation of differential vibrational spectra

(\*Graduate School of Science, Tohoku University, \*\*ESICB, Kyoto University)

Suguru Sakaguchi\*, Tatsuya Joutsuka\*, Akihiro Morita\*, \*\*

【背景】 赤外分光やラマン分光などの振動分光は、観測されたシグナルを振動数領域で様々なバンドに分解し、分子振動を解析するのに広く用いられる。しかし、それらのバンドが重なってしまうと解析は難しくなるが、その困難を克服するためにしばしば差スペクトルが用いられる。差スペクトルとは系の状態が変化するとき、変化前と変化後の2つのスペクトルの差であるが、系の変化に関する振動成分にのみピークが現れるため興味のある分子振動のみ解析できる。しかし、系の変化が小さい時、差スペクトルの強度が相対的に非常に小さいためシミュレーションを用いて高い精度で差スペクトルを計算するのはほとんど不可能だった。

【手法】 そこで本研究では、分子動力学法 (MD) により差スペクトルを計算する理論と効率的な計算方法を提唱し、液体アルゴンに応用した[1]。まず一般に、物理量  $B$  (双極子モーメントなど) に対する差スペクトルの時間相関関数 ( $\Delta TCF$ ) の表式は分布関数  $\rho$  を用いて

$$\Delta TCF = \int d\Gamma \rho B \exp(iL t) B - \int d\Gamma \rho_0 B \exp(iL_0 t) B$$

と表される。ここで、 $\Gamma$  は位相変数 (座標と運動量) で  $L$  はリウヴィル演算子であり、 $\rho_0$  と  $L_0$  は変化前に  $\rho$  と  $L$  は変化後に対応する。この  $\Delta TCF$  は第1項と第2項を別々の MD シミュレーションを実行し差分をとれば計算でき、この方法を数値差分法と呼ぶことにする。しかし、このままだと収束するまでにかかなりのシミュレーション時間を要する。よってこの  $\Delta TCF$  を

$$\Delta TCF = \int d\Gamma (\rho - \rho_0) B \exp(iL_0 t) B - \int d\Gamma \rho B [\exp(iL t) - \exp(iL_0 t)] B$$

と変形することにより計算を効率化する。この  $\Delta TCF$  を系の変化に対応する摂動ハミルトニアンで解析的に展開し1次の項で打ち切るため、この方法を解析的な手法と呼ぶことにする。この詳細な表式は当日発表する予定であるが、それによって大きなバックグラウンドに埋もれたスペクトルの差を計算するのではなく、スペクトルの差そのものを直接計算することが可能となった。

【計算】 50個のレナード・ジョーンズ・ポテンシャル

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

をもつ粒子 ( $r$  は分子間距離、 $\epsilon = 119.8\text{K}$ 、 $\sigma = 3.405\text{\AA}$ ) からなる系を液体アルゴンとし、時間ステップ  $5\text{fs}$  で MD シミュレーションを行った。温度は Nose-Hoover 法で  $86\text{K}$  とした。差スペクトルの計算で変化させるパラメーターをレナードジョーンズ粒子の (i) 質量、(ii)  $\epsilon$ 、および (iii) 温度とし、それぞれを  $1\%$  増加させたときの差スペクトルを計算した。また、速度の自己相関関数 (上式で  $\mathbf{B} = \mathbf{v}$  (速度) の場合) のフーリエ変換 (振動差スペクトル) を数値差分法と比較することにより計算精度と効率を検証する。

【結果】 まず、振動スペクトルを図 1 (0) に示し、振動差スペクトルを図 1 (i-iii) に示す。この (i-iii) は上記の変化させるパラメーターの種類に対応する。縦軸は強度で (0) の最大ピーク強度で全て規格化されている。差スペクトルの相対強度は、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$  のオーダーである。赤線が数値差分法による計算結果で、黒線が解析的な手法による結果である。

両者の結果が (i-iii) いずれの場合も良く一致していることから、解析的な手法は十分に正確な差スペクトルを計算出来ることが分かる。また、数値差分法では収束するまでに  $337\ \mu\text{s}$  かかったのに対し解析的な手法では同じ精度に達するのに  $10.8\ \text{ns}$  しかかからなかった。よって、数値差分法に比べると解析的な手法は同じ精度のスペクトルに収束するのにシミュレーション時間を約  $1/30,000$  に短縮できることが分かる。

更に、この手法は現実的な分子系にも適用可能であることを示すため、本発表では水への応用についても発表予定である。

#### 【Reference】

[1] S. Sakaguchi, T. Ishiyama, A. Morita, *Journal of Chemical Physics* **140**, 144109 (2014).

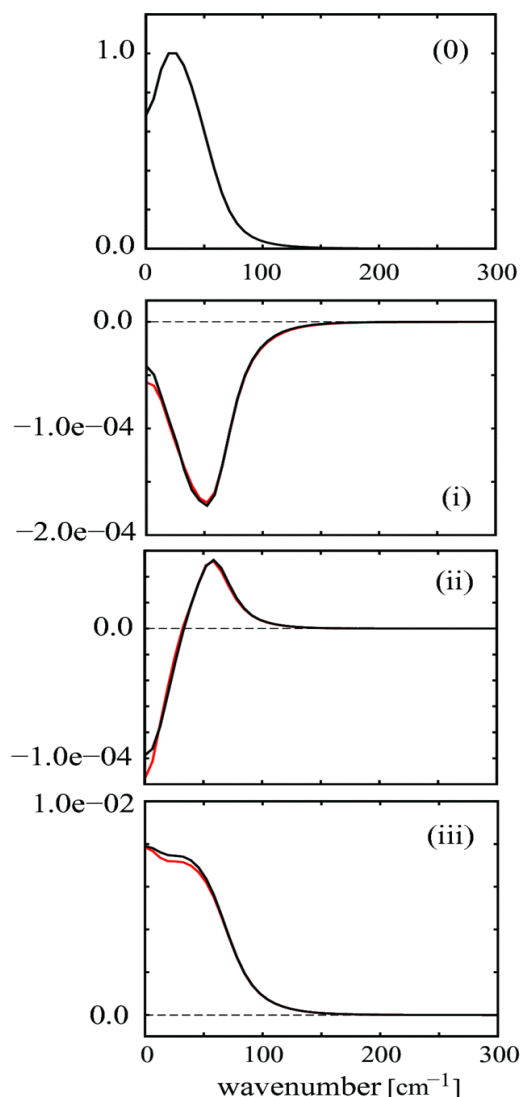


図 1 (0) 振動スペクトル。(i) 質量 (ii) レナードジョーンズパラメーター  $\epsilon$  (iii) 温度の変化に対する振動差スペクトル。縦軸は強度で (0) の最大ピーク強度で全て規格化されている。数値差分法 (赤) と解析的な手法 (黒) を示す。