1E14

溶液中の振動差スペクトルの効率的な計算方法

（*東北大院・理、**京都大学触媒・電池元素戦略ユニット）
〇城塚　達也*、森田　明弘*, **

Efficient calculation of vibrational difference spectra in solution

(*Graduate School of Science, Tohoku University, **ESICB, Kyoto University)
〇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、系の変化に関係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。差スペクトルは水溶液[1]や界面[2]や生体系など幅広い領域で応用されている。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[3]、純水に応用した。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（ΔC(t)）の表式は分布関数 ρ を用いて

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

と表される。ここで、Γ 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、ρ_0 と L_0 は変化前に ρ と L は変化後に対応する。この ΔC(t)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なりのシミュレーション時間を要する。よってこの ΔC(t)を

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

と変形することにより計算を効率化し、この方法を解析的な手法と呼ぶことにする。第 1 項は配置項と呼び第 2 項は時間発展項と呼ぶ。この詳細な表式などは当日発表する予定であるが、この定式化により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て、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】　本手法を 100 個の水分子からなる純水に適用した。水の分子モデルは分極モデル[4]を用いて MD シミュレーションを行った。1 分子のレナードジョーンズパラメーター ε を 1%増加させた場合（ii）水 1 分子を HOH から HOD に変えた場合（iii）温度を 300K から 303K に 1%上げた場合の 3 つの摂動に対して計算を行った。また、速度の自己相関関数（上式で B = 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本手法の計算精度と効率を検証する。

【結果】　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。差スペクトルの相対強度は、元のスペクトルと比べて 10^{-2} ~ 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、緑線と青線は時間発展項と配置項を示す。更に、図 2 に図 1 における本手法によるシミュレーション時間の高速化をログスケールで示す。高速化は T（数値差分法）/T（本手法）（T は収束までにかかるシミュレーション時間）とする。図 2 から本手法によるシミュレーション時間の高速化は 100 倍から 1000 倍のオーダーになることが分かった。

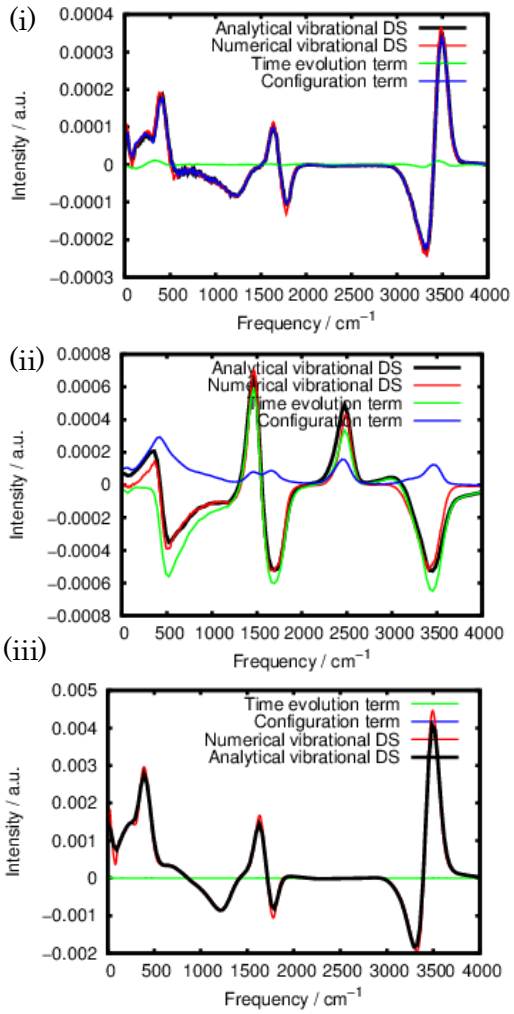

図 1（i）レナードジョーンズパラメーター（LJ）ε（ii）質量（iii）温度の変化に対する振動差スペクトル。縦軸は強度で数値差分法（赤）と本手法（黒）を示す。緑線と青線は時間発展項と配置項を示す。

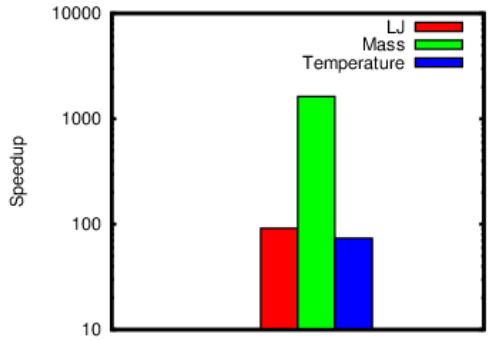

図 2 図 1 における本手法によるシミュレーション時間の高速化。縦軸はログスケール。

【References】

[1] J. G. Davis, K. P. Gierszal, P. Wang, D. Ben-Amotz, *Nature* **491**, 582-5 (2012)

[2] A. Yamakata, E. Soeta, T. Ishiyama, M. Osawa, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc*. **135**, 15033-15039 (2013).

[3] S. Sakaguchi, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **140**, 144109 (2014); *ibid* **141**, 149901 (2014).

[4] T. Ishiyama, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **131**, 244714 (2009).