

### 3G03

## 温度・圧力制御下での振動差スペクトルの効率的な計算アルゴリズム

(\*東北大院・理、\*\*京都大学触媒・電池元素戦略ユニット)

○城塚 達也\*、森田 明弘\*、\*\*

## Efficient computational algorithm of vibrational difference spectra under control of temperature and pressure

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

○Tatsuya Joutsuka\*, Akihiro Morita\*, \*\*

【背景】 差スペクトルとは系の状態が変化するときの2つのスペクトルの差であるが、観測した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を選択的に解析できる。よって、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きた。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分子動力学 (MD) 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。そこで、我々は MD シミュレーションにより差スペクトルを計算する等温 (*NVT*) アンサンブルでの理論と効率的な計算方法を提唱し純水に応用した。[3,4] しかし、温度だけではなく圧力も制御するためには温度と圧力を制御できる等温等圧 (*NPT*) アンサンブルを用いる必要がある。

【手法】 そこで本研究では、分子動力学法により差スペクトルを計算する理論を等温アンサンブルから等温等圧アンサンブルに拡張した。[4] まず、この理論から説明する。一般に、物理量  $B$  (双極子モーメントや分極率など) に対する差スペクトルの時間相関関数  $\Delta C(t)$  の表式は分布関数  $\rho$  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、 $\Gamma$  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  $\Delta C(t)$  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、この手法では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ためこの  $\Delta C(t)$  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。本手法は *NPT* アンサンブルへの拡張も容易であり、それらの詳細な表式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、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】 まず、本手法の計算精度を確認するためレナード・ジョーンズ粒子からなるアルゴン液体の MD シミュレーションを行った。系に与える摂動として、次の 4 つの場合に対して計算を行った：(1) 圧力を 500 atm から 490 atm に変化。(2) 1 分子のレナードジョーンズパラメーター  $\epsilon$  を 10% 増加。

(3) 温度を 86 K から 86.172 K に上昇。(4) 分子の質量を 2% 増加。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本手法の計算精度と効率を検証する。

更に、本手法を 512 分子からなる純水の圧力変化に適用し、MD シミュレーションを行った。

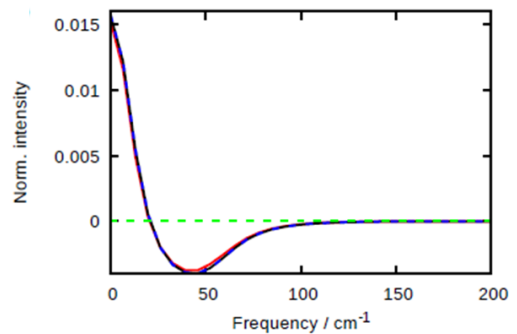


図 1: 液体アルゴンの圧力変化に対する振動差スペクトル。縦軸は元のスペクトルに対する相対強度で数値差分法（赤）と本手法（黒）を示す。緑線と青線は時間発展項と配置項を示す。

【結果】 圧力変化に対する振動差スペクトルを図 1 に示す。差スペクトルの相対強度は、元のスペクトルと比べて約 100 分の 1 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であり、配置項が支配的であると分かる。また、他の 3 つの場合に対しても同様に本手法の高い計算精度が確認できた。更に、本手法によりシミュレーション時間を約 2140 分の 1 から 54500 分の 1 にまで短縮できることが分かった。

次に、圧力を 1 atm から 10000 atm まで変化させたときの差スペクトルを図 2 に示す。1 atm から 2000 atm では水の OH 伸縮はブルーシフトを示していたのに対し、それ以上高压ではレッドシフトを示した。前者は圧力増加に伴い水分子間の水素結合が切れたことによるもので、後者はさらに圧縮されたことにより分子間相互作用が強まったためである。これらは様々な実験で見られる現象であり、詳細は当日発表する。

#### 【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. Joutsuka, A. Morita, submitted for publication (2016).

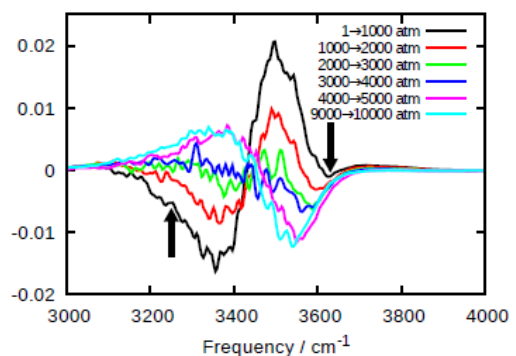


図 2: 圧力変化に対する水の OH 伸縮の振動差スペクトル。矢印は圧力変化の向きを表す。