

溶媒の量子化学効果を取り込んだ赤外分光計算

¹東大先端研, ²東大工応化, ³カールスルーエ工大,
○渡邊宙志^{1,2}, 石北央^{1,2}, Tomáš Kubař³,

Infrared spectrum calculations with incorporated quantum chemical effect of solvent.

○Hiroshi C. Watanabe^{1,2}, Hiroshi Ishikita^{1,2} Tomáš Kubař³

¹ *Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Japan*

² *Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Japan*

³ *Institute of Physical Chemistry and Center for Functional Nanostructure, Karlsruhe Institute of Technology*

【Abstract】 Quantum chemical effects of solvent are critical determinants in infrared spectroscopy for liquids. In molecular simulations, therefore, a quantum chemical (QM) molecular description is required for both solute and solvent for accurate evaluation of infrared spectrum. However, it is challenging to conduct molecular dynamics simulations for condensed phase of sufficient scale when adapting QM potentials. To overcome this problems, we recently developed the size-consistent multipartitioning QM/MM method, and realized stable and accurate MD simulations using QM potential. Here, we present the infrared spectrum obtained by SCMP method applying to various liquid solutions comparing with the conventional calculations.

【序】 理論的にスペクトルを算出するアプローチは normal mode analysis (NMA)と Fourier transformation of time-correlation function (FTTCF)の2つに大別できる。NMAにおいては、系がポテンシャルの最小点にあるとして調和振動子近似を用いる。真空中ではこの近似はこれは真空中でも比較的成立し、系のサイズも適切であるために良く用いられている。しかし凝縮系ではポテンシャルが溶媒の配向にも依存し、多くの局所的な極小点が生み出されるために簡単にはいかない。また NMA では非調和の効果が無視されるためにピークは3-10%のシフトすると言われる。

一方、FTTCF は分子動力学 (molecular dynamics:MD)シミュレーションを前提にした動的な計算方法であり、調和振動子近似は用いない原理的なアプローチである。溶媒の電荷のふらつきや多体効果などの量子化学効果は液相の赤外分光スペクトルにおいて重要な要素である。したがって MD シミュレーションにおいて、赤外分光スペクトルを正確に見積もるためには、溶質だけでなく溶媒も量子化学的に取り扱う必要がある。しかし溶液のような巨大な系に対する静的な解析の際に用いられる quantum

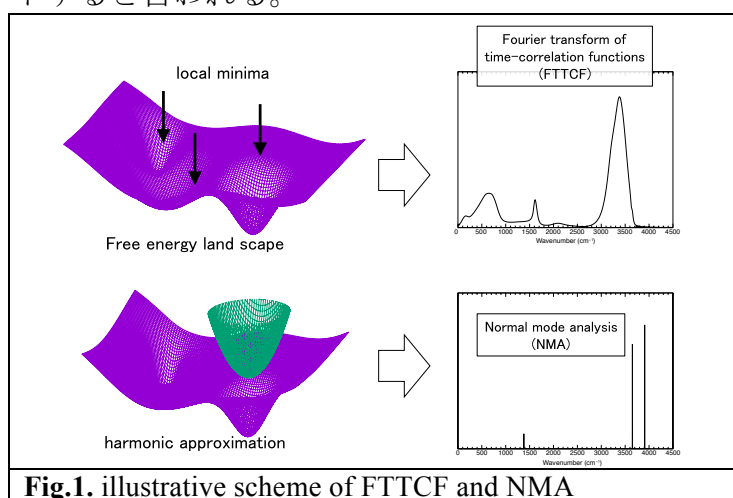


Fig.1. illustrative scheme of FTTCF and NMA

mechanics/molecular mechanics(QM/MM)法は、拡散のために溶媒を量子化学的に取り扱うことができなかつた。

したがって、これら分子シミュレーションにおける制約のために、従来の赤外分光スペクトル計算においては真空を仮定して NMA 法を適用したものが一般的であった。近年、我々は Size-consistent multipartitioning QM/MM 法を開発し、溶媒の量子化学効果を取り込んだ分子動力学計算を実現した。これにより量子化学的效果を取り込み FTTCF アプローチに基づいた赤外分光計算を可能になった。

【方法 (実験・理論)】

SCMP 法では、MD における各スナップショットに対して、 N の QM/MM 分割を考え。この際、各分割における QM 領域のサイズは同一になるようにする。SCMP 法における有効ポテンシャルは式(1)のように表される[2, 3]。

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_{t=T}) = \sum_n \sigma^{(n)}(\mathbf{r}) V^{(n)}(\mathbf{r}) - \sum_n \sum_m \sum_{t=0}^T V^{(n)}(\mathbf{r}) (\nabla_m \sigma^{(n)} \cdot \mathbf{v}_m) \Delta t \quad (1)$$

ここで σ は各 QM/MM 分割の重み、 \mathbf{v}_m は粒子 m の速度、 $V^{(n)}$ は n 番目の QM/MM 分割におけるポテンシャルエネルギー。

【結果・考察】

図 2、3 に示すように従来の QM/MM 法と比較して、SCMP 法は、(1) 主要な吸収バンドピーク位置の変化、(2) 液体での吸収バンドの広がり (3) 相対的な吸収バンドの強度、(4) 遠赤外の連続した吸収バンドにおいて顕著な改善を見せた。これらは、組み込まれた溶媒の量子効果によるものである。また従来の adaptive QM/MM 法と比較して 10 倍以上長い MD 計算 SCMP 法により 800ps というが可能になり、シミュレーションの長さがスペクトルに及ぼす影響も議論が可能になった。[2, 3]

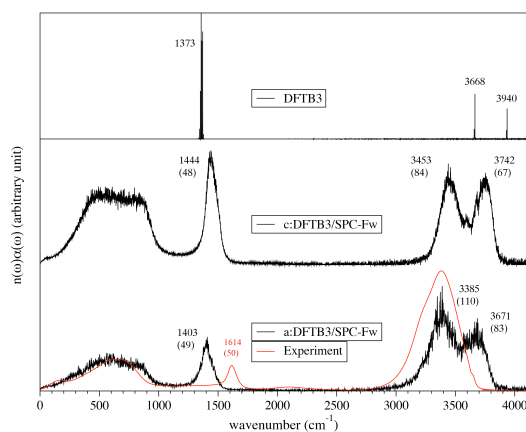


Fig.2. Calculated infrared spectra of (top) H_2O in *vacuo*. Liquid H_2O obtained by (middle) conventional and (bottom) SCMP QM/MM method. Red line stands for experiment.

【参考文献】

- [1] H.C. Watanabe, *et al. J. Chem. Theory. Comput.* **10**, 4242-4252 (2014).
- [2] H. C. Watanabe, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7318-7333 (2016)
- [3] H. C. Watanabe, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 17985-17997 (2017).

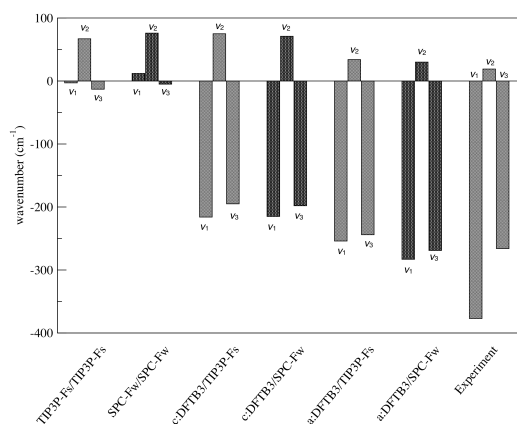


Fig. 3. Frequency shifts of major band peak in liquid H_2O infrared spectra from those in *vacuo*.