

# 非键体系中计算红外光谱学的发展与应用: 量子与经典体系

翟羽, 李佳芮, 李辉\*

吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算实验室, 长春 130012

\* 联系人, E-mail: prof\_huili@jlu.edu.cn

2018-08-28 收稿, 2018-09-23 修回, 2018-09-25 接受, 2018-10-30 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFB0700801, 2017YFB0203401)和国家自然科学基金(21773081, 21533003, 91541124)资助

**摘要** 红外光谱是解析分子体系运动性质的重要方式. 随着科学计算技术的不断发展以及实验探测领域的扩大, 理论计算成为理解红外光谱不可或缺的手段, 计算红外光谱学应运而生. 在以非键相互作用为连接纽带的体系中, 由于分子的运动情况复杂, 所对应的红外光谱难以用经验指认, 理论计算显得尤为重要, 并逐渐成为了目前理论计算化学的研究热点之一. 本文回顾了可以用于非键体系光谱精度计算的一系列方法, 从第一性原理出发, 通过合理的近似, 能够较好地复现实验结果, 并且可以获得从光谱学不能直接得到的信息. 回顾从小体系到大体系红外光谱的发展思路, 本文亦对该领域的未来发展方向做了展望.

**关键词** 非键体系, 理论红外光谱学, 量子振动微扰

红外光谱学(Infrared spectroscopy)是解析化学体系结构和运动的重要方式, 其波段对应着分子的振动跃迁. 高解析度红外光谱提供了分子振动及转动的丰富信息, 从而能够在绝热近似(adiabatic approximation)下反映体系的势能函数(potential function). 然而, 由于红外光谱往往谱线繁杂, 难以指认, 且稍大分子的振动自由度就远超出了人们通常能够理解的空间维度, 光谱实验很难以一种纯粹经验的角度直接给出分子的结构和运动性质. 例如, 多原子的分子由于振动自由度很高, 振动光谱较为复杂, 并且转动导致的精细结构进一步提高了谱线的复杂度; 分子的某一振动模式的倍频或多振动模式的合频与另一振动模式的能量相近发生费米共振, 使光谱的谱线位置和强度都变得难以解释; 分子大幅振动导致的离域效应使得分子体系构型难以推测. 随着光谱实验技术的不断提高, 更高分辨率的光谱可以被

探测, 更不稳定的分子体系的光谱可以被测量. 这些光谱手段在给人们提供更多信息的同时, 也向光谱学家提出了更多的挑战.

在此背景下, 从第一性原理(first principle)出发直接模拟分子体系的红外光谱的计算红外光谱学成为了一种重要的研究方式. 这里所说的第一性原理, 主要分为两部分: 分子势能面(potential energy surface, PES)的计算以及核运动的计算与模拟.

电子结构从头算(*ab initio* calculation)提供了分子振动的势能面, 其精度直接决定了计算红外光谱的精度. 为使我们的计算达到“高解光谱精度”(误差小于 $1\text{ cm}^{-1}$ ), 计算化学的“金标准”: 包含了单重、双重激发且用非迭代方式考虑三重激发的耦合簇方法(CCSD(T))<sup>[1,2]</sup>搭配较大的基组已经成为了目前计算小体系光谱性质的入门方法. 此外, 键函数(bond function)<sup>[3-6]</sup>、显相关方法等已经被应用于提高小体

**引用格式:** 翟羽, 李佳芮, 李辉. 非键体系中计算红外光谱学的发展与应用: 量子与经典体系. 科学通报, 2018, 63: 3396–3402

Zhai Y, Li J R, Li H. Developments and applications of computational infrared spectroscopy in non-bonded systems: Quantal and classical systems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3396–3402, doi: 10.1360/N972018-00887

系光谱学的计算精度. 密度拟合(density fitting)技术<sup>[7]</sup>也进一步地降低了这些高精度理论方法的计算成本.

对于以溶液、生物体系代表的大体系而言, 由于计算成本问题, 上述从头算方法几乎都不适用, 大体系计算达到高解光谱精度目前似无可能. 然而, 对于分子内振动问题, 事实证明, 密度泛函理论(density functional theory, DFT)、半经验方法(semi-empirical method)往往能得到差强人意的结果. 上述方法的色散校正(dispersion correction), 虽然无法在根本上解决光谱学问题, 但作为一种有益的尝试, 也被广泛应用于分子间运动的处理.

对于特定的体系分析势能面的构建也是很重要的技术手段. 以分子间相互作用为例, 虽不具有严格的可加和性, 但往往可以用两体势的加和做很好的近似. 因此, 两分子的分子间相互作用经常被拟合成分析函数形式. 通过分子动力学/蒙特卡洛方法预筛选关键构型, 针对这些关键点做高精度量子化学计算, 利用神经网络方式训练得到势能面<sup>[8]</sup>, 也是目前重要发展方向之一.

核运动的计算与模拟的方法也多种多样. 例如, 大多数读者都熟悉的简谐近似就是一种在某一分子平衡点邻域进行的分析方法. 这种方法将分子的绝热势能函数在其平衡点的邻域做截断在二阶的泰勒展开, 基于此简化的势能函数可以迅速得到单分子的“谐振子频率”. 此方法的原理在大部分计算化学入门教科书中都有提及, 而且计算的工具有已经内建于大多数的量子化学软件包中, 受到化学家的青睐. 简谐近似在大量的(准)刚性分子的红外光谱解析中已经可以做到半定量. 振动自洽场方法(vibrational self consist field, VSCF)<sup>[9~11]</sup>则可类比于电子结构方法里的电子自洽场方法, 当考虑一种振动模式时, 其他振动模式扮演平均场的角色. 这种方法虽将分子的非谐振动和部分振动模耦合考虑在内, 但如同电子自洽场近似仅为单行列式一样, 振动自洽场方法依然是一种单振动模的方法. 类比于电子结构的后自洽场方法, 振动二阶微扰理论(second-order vibrational perturbation theory, VPT2)<sup>[12~14]</sup>、振动耦合簇方法(vibrational coupled cluster, VCC)<sup>[15]</sup>、振动组态相互作用(vibrational configuration interaction, VCI)<sup>[16]</sup>等方法能够以更高的计算成本提供更加准确的振动态描述. 这些方法已有较多综述介绍, 但是分子振动

方法的发展较电子结构方法尚不成熟, 且分子振动问题总是要依赖于电子结构计算提供势能, 高精度的分子振动处理方法在尚未达到光谱精度的电子结构方法面前对于复现实验结果显得无能为力, 更多还停留在一种定性分析的层次. 但我们看到这一系列较为普适的分子振动理论计算方法已经被逐渐建立起来并且得到了一定的应用, 这对于费米共振等关键科学问题提供了方法的基础.

以上简要介绍了目前发展分子红外光谱计算方法的一些通用手段, 这些方法针对的是稳定分子在其平衡点附近振动的红外光谱. 在体系平衡点邻域的振动模型从根本上不能处理很多复杂的情形, 例如分子的高振动激发态<sup>[17]</sup>、分子内转动<sup>[18]</sup>、分子内量子隧穿<sup>[19]</sup>等. 针对特定体系所建立的红外光谱模拟方法也在不断发展. 范德华复合物的振转光谱就是其中一个例子. 此外, 由分子间相互作用集结而成的分子团簇光谱、溶液相光谱、生命体系光谱等均需要通过更加特异化的方法研究. 从最简单的范德华复合物出发, 以红外光谱为基本研究工具, 我们发展了包括量子振动微扰方法在内的一系列的计算光谱学方法. 在本文中, 我们将回顾这一系列计算光谱方法的发展历程, 并在文末对本领域的发展方向进行展望.

## 1 范德华复合物的红外光谱

范德华复合物(van der Waals complex)是指分子以分子间相互作用力(范德华力)组合而成的复合物, 是分子间相互作用的研究模型体系. 这一领域涉及分子复合物的形成和探测、酶的活性位点的作用机制、分子识别、药物设计、表面功能材料设计等诸多关键科学问题和关乎国计民生的实际应用问题.

在低温低压条件下, 分子之间由于范德华力的作用, 可以形成分子复合物. 在范德华复合物中, 两分子复合物的研究处于基石地位. 以色散力为主导的生色分子与稀有气体的复合物的相互作用首先成为理论红外光谱学的研究重点. 稀有气体通常作为超声喷射傅里叶变换光谱学的载气出现, 因此这一系列的研究也具有较为重要的实际价值. 生色分子与氢气的复合物、生色分子与氮气的复合物, 也分别因为氢气有望成为微观超流的备选物种, 以及基质隔离光谱受到关注. 这一类复合物具有以下特征:

- (1) 稀有气体、氢气、氮气对于生色分子的影响较小,

生色分子红外段光谱可以使用微扰法做很好的近似; (2) 稀有气体与生色分子的相互作用势能较小, 稀有气体可在生色分子的周围做大幅运动, 对于最轻的稀有气体原子氦而言, 甚至可以做角度方向的离域运动. 因此, 应当使用量子力学来描述这样的核运动; (3) 由于实验上目前仅关注生色分子的低振动激发态, 故简谐振动模式依然可以在一定程度上被使用, 但非谐振效应以及振动模式耦合必须加以考虑.

基于上述特点, 可以构建分子复合物的理论模型. 首先, 生色分子最为人们所关心的振动频率被找到, 即可在离散变量表象(discrete variable representation, DVR)<sup>[20]</sup>下进行振动分析. 在此步骤中, 分子振动的非谐振效应、分子振动模式间的耦合完全被仔细考虑, 以在离散变量表象下尽量准确地表示分子对应的两个振动态. 次之, 包括分子内振动的分子间相互作用势可以用高精度的量子化学方法计算出来. 再次, 基于绝热近似和一阶瑞利-薛定谔微扰理论, 分别对应于两个振动态的振动平均的分子间相互作用势能面被构建出来, 并被拟合成为我们发展的高维莫尔斯长程(multi-dimensional Morse/Long-Range, mdMLR)势能函数形式<sup>[21]</sup>. 最后, 推导了基于刚性分子转动和分子间振动-转动的哈密尔顿量, 并在混合离散变量表象(径向)/有限基表象(角度)下进行表示, 求解定态薛定谔方程, 计算谱线位置和强度, 进而得到和实验结果良好吻合的光谱.

这里对刚体近似的采用作一简要说明. 对于分子采用刚体近似广泛地出现在结构化学的教科书内, 在讨论分子的转动光谱(微波波段)时经常会直接不加说明的加以应用. 应当注意到, 这样的近似当然只适用于外界势能和振转耦合均较小的情形. 一般地, 对于主要以色散相互作用相连接的刚性分子(分子内振动均为高频振动)所构成的复合物, 刚性转子近似是较好的近似. 以CO<sub>2</sub>-He体系为例, 其误差小于0.01 cm<sup>-1</sup><sup>[22]</sup>.

与实验结果的吻合是理论计算红外光谱工作发展的开端, 我们当然不应满足于重复实验结果. 通过求解体系的定态薛定谔方程得到体系的状态函数, 原则上可以了解在刚体近似下体系的一切性质. 其中最基础的就是体系的基态几何模型. 刚性分子的平衡几何构型可以通过所谓“几何构型优化”得到. 但对于松散连结的分子复合物, 情况并非如此. 实验结果与几何构型优化之间的矛盾, 可以通过精确的

求解分子复合物的核运动薛定谔方程解决. 在CO-N<sub>2</sub>体系的研究中发现<sup>[23]</sup>, 由于体系中两分子的空间相对朝向极度离域, 单纯的几何构型优化得到的是与光谱实验完全相反的结果. 而通过体系波函数对体系内坐标的平均, 我们可以得出与微波光谱实验一致的结论, 而这是由于分子间势能面各向异性很弱, 这完全通过理论计算得到了解决.

## 2 掺杂量子团簇的红外光谱: 探测分子超流

分子复合物的量子效应直接造就了相关体系的红外光谱. 由此出发, 我们进一步想了解更多小分子聚集时的行为. 其中, 微观Andronikashvili实验是一种典型的利用光谱手段解明分子与氦构成团簇的超流行为的方式. 在微观Andronikashvili实验中<sup>[24]</sup>, 生色分子被置于量子团簇中, 通过测量其振转光谱, 尤其是生色分子的有效转动常数, 可以探测分子团簇的微观超流. 然而, 表述“生色分子被置于量子团簇中”是站在理论化学家构建理论模型的角度. 实验上进行探测时, 只能通过诸如超声喷射等手段生成大量团簇, 对这些团簇同时测量. 因此, 实验上无法很自信地指出每一条谱线所对应的团簇的大小. 相关研究中, 理论化学计算功不可没. 氦的两种同位素的超流效应已经为大众所知, 并且对于氦超流的认识已经获得了数次诺贝尔奖. 在氦之外, 仲氢(*para*-hydrogen)也被认为是一种重要的超流物质. 氢分子质量较轻, 氦原子更轻, 因此前者的量子效应更加明显. 但由于氢分子本身具有更大的极化率, 与其他分子间色散相互作用更强, 导致其在温度下降到超流行为发生之前便已经凝结为固体, 使其宏观超流现象不可能被观测到, 但其微观超流则有望被发现.

在前期生色分子与氢分子准确势能函数构建的基础上, 进一步利用包含了蠕虫(Worm)算符的路径积分蒙特卡罗方法对包含生色分子的超流团簇进行了模拟<sup>[25]</sup>. 体系的势能由分子间势的两体加和而来. 由于氢分子具有2个原子, 如果进行直接模拟, 刚性的氢分子具有5个自由度, 计算成本较高. 而实际上, 仲氢分子总是具有中心对称的转动波函数, 又由于氢分子的转动常数很大, 在低温下可以认为完全处于基态. 基于上述事实, Li等人<sup>[26]</sup>提出了“绝热受阻转子”(adiabatic hindered rotor, AHR)模型: 在固定氢分子的质心与生色分子相对位置不变的前提下, 使用变分法解氢分子的转动薛定谔方程, 并以此能量

为仲氢分子质心运动的势能. 如此, 我们将刚性氢分子的运动约化为仲氢分子的平动.

仲氢分子是一种玻色子. 量子统计力学告诉我们, 整体的波函数应具备交换对称性. 氦-4与仲氢的超流作为一种玻色-爱因斯坦凝聚现象, 玻色子的交换相互作用起了很大的作用. 利用蠕虫算符对氦-4和仲氢分子的交换行为做了模拟, 结合实验工作, 成功地发现了仲氢分子的微观超流行为<sup>[25,27]</sup>. 对应前文所提的实验上的实际问题, 分子在团簇中的振动频率位移被用于直接确认分子团簇的尺寸. 实验值和理论值的良好吻合直接确认了这一物理量的作用. 通过双流体模型, 我们在理论上也可以模拟生色分子在量子团簇中的有效转动常数和超流分数.

### 3 量子振动微扰方法的发展及其应用

溶质的溶剂化效应是理解和控制化学反应的重要现象, 其红外光谱随时间的变化也显示了其周围化学环境的动力学行为. 类似地, 生命体系中的生色团的振动频率也展现了体系周围环境的结构信息和动力学行为. 这些体系的红外光谱无疑值得重点研究. 无论是范德华复合物、量子团簇, 这些体系都属于模型体系, 其量子行为是准确理解其光谱的关键. 在更为常见的溶液体系、生物体系中生色分子/生色团而言, 化学环境更多扮演的是经典热浴(thermal bath)的角色. 从理论方法的角度来说, 上面提及的范德华复合物采用解定态薛定谔方程的方法, 以及路径积分蒙特卡洛的方法, 其本质都是静态的方法, 所研究的是体系的定态性质. 要包含动态性质, 我们必须采用动力学方法. 一方面, 使用全量子方法解宏观实际体系成本过高; 另一方面, 实际测量得到的光谱是连续的谱带而不是量子团簇的尖锐谱. 量子/经典混合的模拟方法显然更切合实际. 由此, 量子振动微扰(quantum vibrational perturbation, QVP)方法<sup>[28]</sup>应运而生.

QVP方法的关键是估计与溶剂环境相互作用而引起的溶质分子的振动能量偏移, 并将溶剂的波动视为微扰, 而且不需要采用对角化方法求解振动薛定谔方程. 某时刻下, 选定参考构型, 根据基态和激发态二者在认为外界为微扰时的能量差求解瞬时频率位移:

$$\omega_{10}(t) = \omega_{10}^0 + \Delta\omega_{10}(t), \quad (1)$$

$$\Delta\omega_{10}(t) = \frac{\Delta V_1(t) - \Delta V_0(t)}{\hbar}, \quad (2)$$

其中,  $\omega_{10}$ 为参考态的振动频率,  $\Delta\omega_{10}(t)$ 为频移,  $\Delta V_0(t)$ 和 $\Delta V_1(t)$ 分别是基态和第一激发态在外界环境视为微扰时的能量变化. QVP方法的计算量, 很大程度上取决于所选的PODVR点的量. 通过简单测试, 很容易就能确定满足计算精度要求的最少PODVR格点数目. 采用简谐振动模式的PODVR格点作为参考态, 并对微扰能量平均, 通过一阶微扰得到能级 $v$ 的能量:

$$\begin{aligned} \Delta V_v(t) &= \int dQ \Delta H(Q, R[t]) |\varphi_v(Q; R_0)|^2 \\ &= \Delta H(Q_i, R[t]) c_{vi}^2 \chi^2(Q_i; R_0), \end{aligned} \quad (3)$$

其中,  $R_0$ 为参考态,  $Q_i$ 表示第 $i$ 个PODVR点的坐标,  $c_{vi}$ 是采用PODVR时需要的系数,  $\Delta H(Q_i, R[t])$ 是生色团分子位于 $Q_i$ 而外界位于 $t$ 时刻的坐标 $R[t]$ 时的微扰能量. 通过半经典谱线理论, 红外光谱线性光谱可以通过对瞬时跃迁频率随时间变化的函数的变换得到:

$$I_{sc}(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \left\langle \mu_{01} e^{i \int_0^t d\tau \omega_{10}(\tau)} \right\rangle e^{-t/2T_1}, \quad (4)$$

其中,  $T_1$ 为弛豫时间, 通过采取Condon近似, 将跃迁偶极的大小表示为常数, 进一步减少计算量. 通常, Condon近似的采用仅能微弱地影响谱线的形状, 当然, 目前, 非Condon近似的体系也是重要的研究课题, 相关问题有待进一步研究.

在电子结构计算方法选择方面, 密度泛函方法虽然会带来较大的误差, 但其误差主要是参考态不准造成的, 而密度泛函方法可以节省大量的计算资源, 且由于参考态只需计算一次, 不用考虑计算成本, 可以使用精度高的耦合簇方法, 提高整体计算的准确性, 因此可以选择耦合簇/密度泛函相结合的方法. 测试结果表明, 峰的位置和形状都与实验值吻合, 证明了用QVP方法计算大分子体系红外光谱的可行性.

### 4 总结与展望

计算红外光谱学是一个很大的领域. 限于篇幅, 本文只介绍了我们较为熟悉的在非键体系中的应用部分. 本文提及的范德华复合物、量子团簇、溶液体系等的红外光谱的计算与模拟, 均得到了能够与实验吻合的结果, 对实验光谱的指认、理解等做出了一定的贡献. 但我们也清楚地认识到目前理论计算研究的不足之处.

在上述研究中, 我们深切地感受到, 势能面的精

度对于光谱的模拟至关重要. 从化学精度迈向光谱精度所需努力甚多. 尤其是非键相互作用体系的光谱精度计算, 目前仍然是一个巨大的挑战. 一方面可以寄希望于计算机技术的迅猛发展; 另一方面, 更希望能够有更多的像耦合簇方法、显相关方法、密度拟合方法、键函数理论这样大幅改善高精度量子化学计算精度和速度的方法和技术, 从理论计算化学的角度提振计算光谱学的发展.

核运动的量子多体问题目前受到的关注还不够. 核运动的量子效应和超导、超流、神经科学等多个重要研究方向息息相关, 但目前受限于计算能力, 大部分研究中核运动还仅限于谐振子近似和经典力学描述. 量子溶剂的计算还远不能令人满意. 尽管已经有了路径积分蒙特卡罗等有限温度方法和扩散蒙特卡罗等基态方法, 但对于光谱问题来说, 解出所有量子态永远是我们的期望. 例如量子溶剂中生色分子红外光谱实际上远比目前可以研究的振动频率位移和转动常数复杂. 如何结合分子模拟方法和本征态求解方法获得更多态以解释光谱现象显然是未来计算

红外光谱学的重要研究方向.

过去, 实验光谱和理论常常不能很好地吻合. 尤其是气相光谱的测量难度较大, 实际体系、反应往往也在具体化学环境中发生, 而溶液、化学环境中的光谱的理论模拟难度较大, 理论和实验的难点恰恰相反. 量子振动微扰方法是最近提出的一个新方法, 目前很多细节问题尚未厘清. 然而, 我们已经看到这个尚在襁褓中的新方法已经展现了其优越性, 是理论工作向实际体系迈进的重要一步. 相比其他方法, 量子振动微扰方法采取了更少的近似, 因此得到了更准确的结果. 这种不依赖于研究者个人经验的方法有望在今后帮助解析更多的光谱, 摆脱目前教科书中对于“溶剂化效应”的模棱两可的叙述.

现代科学的发展史已经证明对于实验的定量预测是一个学科现代化的重要里程碑. 分子红外光谱学作为一个突破口, 实验上已经提供了大量精确的数据可以供理论计算工作者参照. 我们真诚地希望有更多学者能够进入这一领域, 将化学学科推向定量预测的新高度.

**致谢** 感谢高加力教授长期以来的合作和支持.

## 参考文献

- 1 Čížek J. On the use of the cluster expansion and the technique of diagrams in calculations of correlation effects in atoms and molecules. In: LeFebvre R, Moser C, eds. *Advances in Chemical Physics*, 2007
- 2 Čížek J. On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in urself-type expansion using quantum-field theoretical methods. *J Chem Phys*, 1966, 45: 4256–4266
- 3 Hirsch G, Bruna P J, Peyerimhoff S D, et al. *Ab initio* CI study of the stability and electronic spectrum of the HOCl molecule. *Chem Phys Lett*, 1977, 52: 442–448
- 4 Butscher W, Shih S K, Buenker R J, et al. Configuration interaction calculations for the N<sub>2</sub> molecule and its three lowest dissociation limits. *Chem Phys Lett*, 1977, 52: 457–462
- 5 Tao F M, Pan Y K. An accurate *ab initio* calculation of the Ne<sub>2</sub> potential. *Chem Phys Lett*, 1992, 194: 162–166
- 6 Tao F M, Pan Y K. Møller-Plesset perturbation investigation of the He<sub>2</sub> potential and the role of midbond basis functions. *J Chem Phys*, 1992, 97: 4989–4995
- 7 Whitten J L. Coulombic potential energy integrals and approximations. *J Chem Phys*, 1973, 58: 4496–4501
- 8 Liu Q, Zhou X, Zhou L, et al. Constructing high-dimensional neural network potential energy surfaces for gas-surface scattering and reactions. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 1761–1769
- 9 Bowman J M. The self-consistent-field approach to polyatomic vibrations. *Acc Chem Res*, 1986, 19: 202–208
- 10 Gerber R B, Ratner M A. Self-consistent-field methods for vibrational excitations in polyatomic systems. In: LeFebvre R, Moser C, eds. *Advances in Chemical Physics*, 2007
- 11 Hansen M B, Sparta M, Seidler P, et al. New formulation and implementation of vibrational self-consistent field theory. *J Chem Theory Comput*, 2009, 6: 235–248
- 12 Willetts A, Handy N C, Green W H, et al. Anharmonic corrections to vibrational transition intensities. *J Phys Chem*, 1990, 94: 5608–5616

- 13 Vázquez J, Stanton J F. Simple(r) algebraic equation for transition moments of fundamental transitions in vibrational second-order perturbation theory. *Mol Phys*, 2006, 104: 377–388
- 14 Vázquez J, Stanton J F. Treatment of Fermi resonance effects on transition moments in vibrational perturbation theory. *Mol Phys*, 2007, 105: 101–109
- 15 Christiansen O. Vibrational coupled cluster theory. *J Chem Phys*, 2004, 120: 2149–2159
- 16 Carney G D, Sprandel L L, Kern C W. Variational approaches to vibration-rotation spectroscopy for polyatomic molecules. In: LeFebvre R, Moser C, eds. *Advances in Chemical Physics*, 2007
- 17 Bernath P F. Extracting potentials from spectra. *Science*, 2009, 324: 1526–1527
- 18 Lee Y P, Wu Y J, Lees R M, et al. Internal rotation and spin conversion of CH<sub>3</sub>OH in solid para-hydrogen. *Science*, 2006, 311: 365–368
- 19 Rauk A, Allen L C, Mislow K. Pyramidal Inversion. *Angew Chem Int Ed*, 1970, 9: 400–414
- 20 Harris D O, Engerholm G G, Gwinn W D. Calculation of matrix elements for one-dimensional quantum-mechanical problems and the application to anharmonic oscillators. *J Chem Phys*, 1965, 43: 1515–1517
- 21 Zhai Y, Li H, Le Roy R J. Constructing high-accuracy intermolecular potential energy surface with multi-dimension Morse/Long-Range model. *Mol Phys*, 2018, 116: 843–853
- 22 Li H, Le Roy R J. Analytic three-dimensional “MLR” potential energy surface for CO<sub>2</sub>-He, and its predicted microwave and infrared spectra. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 4128–4137
- 23 Liu J M, Zhai Y, Zhang X L, et al. Intermolecular configurations dominated by quadrupole-quadrupole electrostatic interactions: Explicit correlation treatment of the five-dimensional potential energy surface and infrared spectra for the CO-N<sub>2</sub> complex. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 2036–2047
- 24 Grebenev S, Toennies J P, Vilesov A F. Superfluidity within a small helium-4 cluster: The microscopic Andronikashvili experiment. *Science*, 1998, 279: 2083–2086
- 25 Li H, Le Roy R J, Roy P N, et al. Molecular superfluid: Nonclassical rotations in doped para-hydrogen clusters. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 133401
- 26 Li H, Roy P N, Le Roy R J. An “adiabatic-hindered-rotor” treatment allows *para*-H<sub>2</sub> to be treated as if it were spherical. *J Chem Phys*, 2010, 133: 104305
- 27 Raston P L, Jäger W, Li H, et al. Persistent molecular superfluid response in doped *para*-hydrogen clusters. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 253402
- 28 Xue R J, Grofe A, Yin H, et al. Perturbation approach for computing infrared spectra of the local mode of probe molecules. *J Chem Theory Comput*, 2017, 13: 191–201

Summary for “非键体系中计算红外光谱学的发展与应用: 量子与经典体系”

## Developments and applications of computational infrared spectroscopy in non-bonded systems: Quantal and classical systems

Yu Zhai, Jia-Rui Li & Hui Li\*

*Theoretical and Computational Chemistry Laboratory, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China*

\* Corresponding author, E-mail: prof\_huili@jlu.edu.cn

Infrared (IR) spectroscopy, responding to molecular vibrations, is one of the most important tools in understanding the behavior of molecules. For complex systems, because of the relatively dense spectra lines, it could be very difficult to assign IR spectra merely by experience, an instance of which is non-bonded system. For middle-size system, theory and computation, however, can handle part of this problem by construct the potential energy surfaces (PESs) of system following a nuclear motion calculation classic or quantum mechanically. For large-size non-bonded system, although it is hard to calculate the properties of the whole system directly, by decomposing the system into quasi-isolated parts, the spectra can be calculated from the first principle using some approximations, which belong to the toolchain of computational spectroscopy. In this review, we recall some of these methodology based on perturbation theory. (1) In the research of van der Waals complexes, intramolecular vibrations are separated from intermolecular motion via Born-Oppenheimer approximation and first order Rayleigh-Schrodinger perturbation theory. For the ground and first excited state of the chromophores, rigid body intermolecular PESs are build including the relative orientation of the rigid molecules. Based on the intermolecular PESs, rotation and intermolecular radial stretching are treated using Discrete Variable Representation/Finite Basis Representation (DVR/FBR) fully quantum mechanically. The rovibrational spectra are then obtained by the gap between energy levels and the transition dipole moments. (2) Spectroscopy of quantum clusters, where chromophores molecules are caged in helium or hydrogen molecules solvent, are another important topic where perturbation theory and quantum simulation get involved. As previous systems, accurate two-body intermolecular PESs are also needed. The potential of the system is then represented by the many-body expansion, often truncated at two-body term. Quantum effect of the rigid molecules is simulated by finite temperature Path Integral Monte Carlo (PIMC) method. Worm operator is used to take exchange phenomena of the boson into account. Rotation of the chromophore molecule and the boson exchange were found to be very important in the simulation of quantum clusters. By studying IR spectra of quantum cluster, microscopic superfluidity was discovered and confirmed. (3) In bulk system like solution and biological systems, computation of IR spectra remains a challenge. The birth of quantum vibrational perturbation (QVP) theory gives an opportunity of considering the quantum effect and the chemical environment in the same scheme. Regular molecular dynamics simulation (MD) is executed to deal with the solvent fluctuation, and then quantal molecular vibration of chromophore is calculated via DVR quantum solver based on low dimensional cut of intramolecular vibrational coordinate. At each MD step, the instantaneous vibration frequencies are computed by perturbation theory. This mixed quantum mechanical/classic mechanical, or quasi-classical MD simulation will generate the instantaneous frequencies as function of time. Using line shape theory for quasi-classical MD, the spectra line of such system can be obtained. All three situations rely on perturbation theory more or less, which can be very computationally efficient. Because the main part of the IR transition gap can be corrected by experimental data, these methods can focus on transition frequency shift without considering “error canceling” artifact. In the future, systems containing stronger secondary bond need more efforts in the development of calculation methodology. Kinetic coupling is also an interesting topic to be developed in the coming days. Besides, the new proceeding in electronic structure theory helps a lot in the computational IR spectroscopy.

**non-bonded system, theoretical infrared spectroscopy, quantum vibration perturbation**

doi: 10.1360/N972018-00887