

短時間フーリエ変換を用いたAIMDシミュレーションの解析

○玉置麻理、山内佑介、瀧美照夫、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）

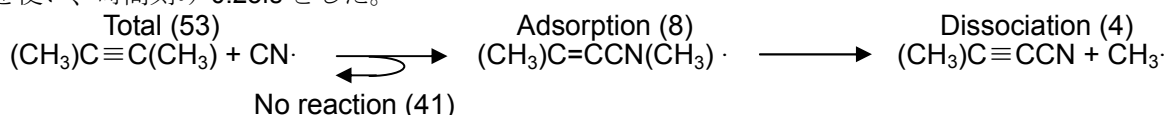
【緒言】 化学反応に伴う個々の原子の運動を時々刻々と追跡することは、化学における大きな目標の1つである。この目標に対するアプローチの1つとして、理論面では分子シミュレーションのテクニックが発展した。*ab initio* 分子動力学(AIMD)シミュレーションは、量子化学計算によって得られたポテンシャル超曲面(PES)上で古典運動方程式を解くことで、核座標の時間変化を計算する強力な手法である。しかしながらこれまでのところ、この AIMD シミュレーションの結果に対する解析手法は、従来の分子シミュレーションに適用されていたものが主であった。本研究では星間分子のラジカル反応のシミュレーション結果に対して短時間フーリエ変換を適用することにより、この新しい解析手法の有用性およびその拡張性について検討する。

【理論】 AIMD シミュレーションは、上述のとおり、従来の分子シミュレーションで扱うことが困難であった結合の生成や開裂を含む化学反応を、化学的～分光学的な精度で記述できる。本研究では特に振動モードの時間変化に注目し、非平衡ダイナミクスを表現するために短時間フーリエ変換による解析を AIMD シミュレーションに初めて利用した。短時間フーリエ変換は、本来定常信号に対する解析手法であるフーリエ変換を、**window function** と呼ばれる関数を使って非定常の信号に対しても使えるようにする理論である。速度の相関関数とスペクトルの関係を示す以下の式

$$S(\omega, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-T}^T \langle v(t+\tau) \cdot v(\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$

を用い、得られたスペクトルの時間変化をスペクトログラムと呼ばれるグラフを用いて表すことにより、化学反応における振動モードの移り変わりを視覚的、数値的に解析することが可能となる。

【結果と考察】 上記の解析手法の適用対象として、星間物質として知られるシアノラジカル(CN \cdot)とジメチルアセチレン(C $_4$ H $_6$)の衝突反応を扱った。この反応は、土星の衛星 Titan のシアノ化学や、生物以前の原始地球における窒素化学などを知る上で非常に興味深い。初期条件として CN \cdot に衝突エネルギー0.32eVを与えて C $_4$ H $_6$ に衝突させる AIMD シミュレーションを行った。初期配向の異なる 53 本のトラジェクトリを計算した。シミュレーションの AI 部分(量子化学計算)には非制限 Hartree-Fock 法、基底関数に 6-31G(d,p)を用いた。また、MD 部分(運動方程式の数値積分)には速度 Verlet アルゴリズムを使い、時間刻み 0.25fs とした。



53 本の AIMD シミュレーションのうち、41 本が無反応性衝突、8 本が吸着、4 本がメチルラジカル(CH $_3\cdot$)解離であった。これら三種類の反応について、それぞれ代表的なスペクトログラムを下に示す。(a)無反応の図では衝突過程を通じて振動モードにほとんど変化が見られない。(b)吸着の図では CH $_3$ 横揺れ($\sim 1150\text{cm}^{-1}$)や CH $_3$ 変角($\sim 1550\text{cm}^{-1}$)、CH 伸縮($\sim 3200\text{cm}^{-1}$)といったモードが誘起されており、新たに生成した C-CN 間の結合エネルギーが、C $_5$ H $_6$ N \cdot の内部振動エネルギーに分配している様子が見られる。(c)ラジカル解離の図では、CCN 変角 ($\sim 350\text{cm}^{-1}$)が誘起しており、結合エネルギーを分子内の運動エネルギーで分配できないためにポテンシャルエネルギーによる緩和、すなわち CH $_3\cdot$ 解離へと反応が進行することが確認できた。このように AIMD シミュレーションと ST-FT による解析方法は非平衡ダイナミクスを詳細に記述することが可能である。また、本研究で扱った反応は、明らかなラジカル反応である。そこで、スピン密度変化に対しても短時間フーリエ変換を適用することにより、どのような情報が引き出されるかを検討した。

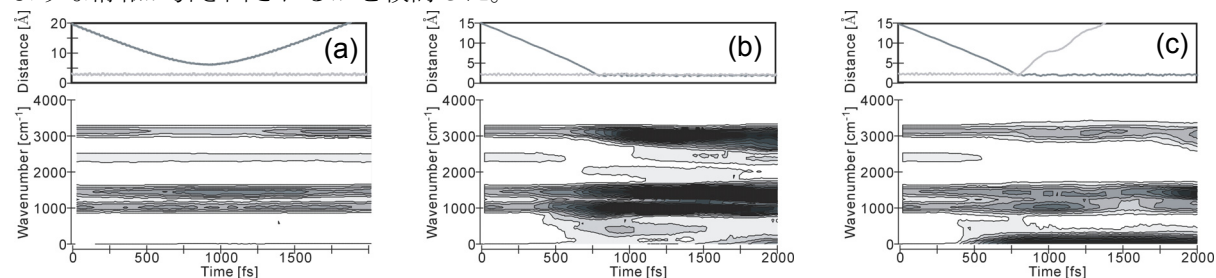


Fig. 1. Time dependency of distance from C \equiv C (blue:CN, red:CH $_3$) and spectrogram;

(a)no reaction, (b)adsorption, and (c)CH $_3$ dissociation.