

ab initio MD 計算による非平衡ダイナミクスの局所時間解析

○大塚 教雄、山内 佑介、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】

近年、*ab initio* 分子動力学(MD)法は、化学反応といった非平衡状態を探る手法として広く用いられている。非平衡ダイナミクスにおける分子の動的挙動（エネルギー移動、構造変形等）の本質理解には、局所時間からの有意な動的情報の抽出が必要となる。我々はこれまで、電子状態理論と時間一周波数解析に立脚した精密な非平衡ダイナミクス解析手法を提案し、*ab initio* MD 計算による非平衡状態のメカニズム解明を行ってきた。

【エネルギー移動ダイナミクス】

エネルギー移動スペクトログラム(ETS)は、時間一周波数解析によってエネルギー移動と分子振動の関係を明らかにする。まず部分系のエネルギーを、運動エネルギーは原子核速度、ポテンシャルはエネルギー密度解析(EDA)から見積もる。更に分割されたエネルギーの時間発展に対して短時間フーリエ変換(ST-FT)を適用してETSを得る。図1は、CO₂の2分子衝突についての*ab initio* MD計算結果である。(a)は分子間距離、(b)は各分子に分割されたエネルギーの時間発展である。2分子が十分離れた距離では相互作用がほとんどなく、分割されたエネルギーの傾きはほぼゼロである。衝突時刻付近の局所時間において、分子間の激しいエネルギーのやり取りが見られる。(c)は(b)のエネルギー変化に対するETSである。CO₂はおよそ 670, 1390, 2350 cm⁻¹にそれぞれ変角、全対称伸縮、逆対称伸縮の基準振動を持つ。特に逆対称伸縮に対応する 2350 cm⁻¹の強度が特に大きく、この衝突過程に伴うエネルギー移動は、逆対称伸縮モードが支配的である。

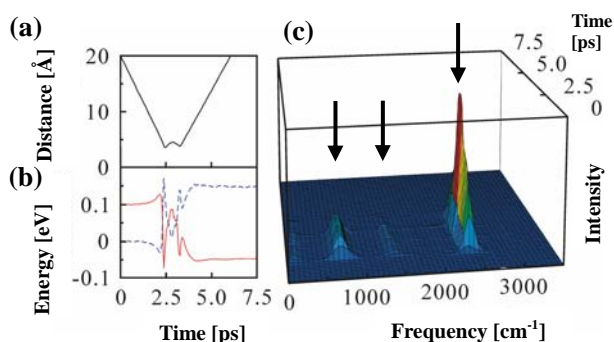


図1. CO₂衝突反応のエネルギー移動スペクトログラム

【内殻励起超高速分子ダイナミクス】

内殻励起状態とその分子運動は、脱励起後の分子の断片化・イオン化反応に大きな影響を与える。内殻励起寿命は数 10 fs 程度であり、内殻励起状態での超高速分子ダイナミクスの情報を得ることが重要となる。ST-FTでは、不確定性原理による時間一周波数分解能の関係（例えば、時間幅 100 fs に対し、振動数分解能約 330 cm⁻¹）があるため内殻励起直後の超高速運動の十分な知見が得られない。我々は、ウェーブレット変換(WT)を用いる事で、局所時間に対する局所振動数解析を可能とした。図2は、BF₃の内殻励起状態(B1s→2a₂'')の*ab initio* MD計算による結果である。(a)は3つのF原子平面に対するB原子の変位である。BF₃分子は、内殻励起に伴い構造変形を行う。(b)は30 fs 以内の構造変形に対するWT解析の1例である。内殻励起BF₃は、およそ 510, 663, 1165, 1495 cm⁻¹にそれぞれ非対称ゆれ、対称変角、対称伸縮、非対称伸縮の基準振動を持つ。内殻励起直後の分子振動と30 fs以内の構造変形の関係は、対称変角と対称伸縮モードの同調運動が支配的であることが分かる。

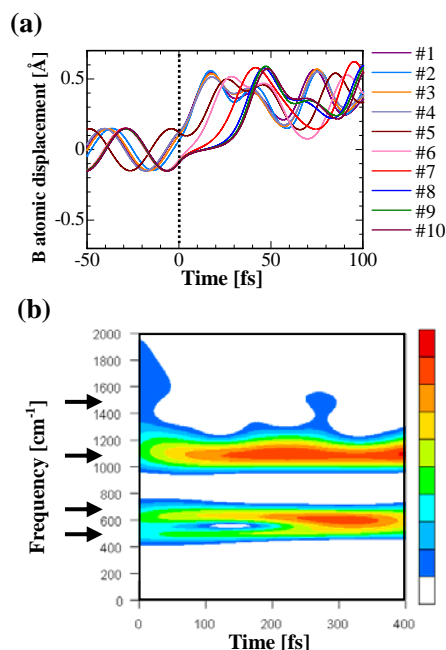


図2. 内殻励起BF₃のウェーブレットスペクトログラム

参考文献：[1] Y. Yamauchi, H. Nakai, J. Chem. Phys. 123, 034101 (2005). [2] H. Nakai, Chem. Phys. Lett. 363, 73 (2002). [3] T. Otsuka, H. Nakai, to be appeared.