

## 2P018 エネルギー移動スペクトログラム(ETS)による化学反応の解析

(早大理工) 山内佑介, 中井浩巳

【序】反応ダイナミクスを理解する上で、エネルギー移動と振動モードとの関係は重要であり、古くから研究が行われてきた。本研究では、*ab initio* molecular dynamics (AIMD)シミュレーションにより反応ダイナミクスを追跡し、その結果からエネルギー移動に関与しているモードを定量的に取り出す方法を検討した。

【理論】ミクロカノニカルアンサンブルを扱うMDシミュレーションで保存される全エネルギー $E$ は、ポテンシャル $V$ と運動エネルギー $T$ に分けることができる。これまで $T$ を部分系 $T_m$ に分割することは可能であったが、 $V$ の分割は不可能であった。Energy Density Analysis (EDA)の開発によって部分系のポテンシャルエネルギー $V_m$ が求まり、結果として部分系の全エネルギー $E_m$ が計算可能になった。 $E_m$ の変化によって、系内のエネルギー移動量が見積もられる。

$$E = \sum_{m \in \text{system}} E_m = \sum_m (T_m + V_m) \rightarrow \text{conserv.} \quad (1)$$

さらにシミュレーションから得られた非平衡状態の時系列データを解析するために、短時間フーリエ変換(ST-FT)の手法を用いた。ST-FTでは無限時間のデータ $f(t, t')$ の一部を窓関数 $h(t-t')$ によって切り出し、フーリエ変換を行う。ST-FTの結果得られる $S(t, \omega)$ の像をスペクトログラムと呼ぶ。

$$S(t, \omega) = \int f(t, t') h(t'-t) \exp(-i\omega t') dt' \quad (2)$$

速度の自己相関関数のフーリエ変換はパワースペクトルとしてよく知られている。今回は上で示されたエネルギー $E_m$ の時間変化に対して自己相関関数を求め、そのフーリエ変換をエネルギー移動スペクトログラム(ETS)と名付けた。

$$f(t, t') \equiv \langle \dot{E}_m(t) \cdot \dot{E}_m(t-t') \rangle_m \quad (3)$$

【結果と考察】はじめに、熱振動をしているアンモニアクラスターイオン $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$ のAIMDシミュレーションを行い、エネルギー移動スペクトロ

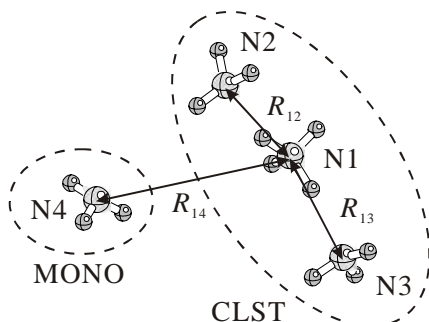


Fig. 1. Labeling of nitrogen atoms and definition of monomer, cluster and N-N distances in the system.

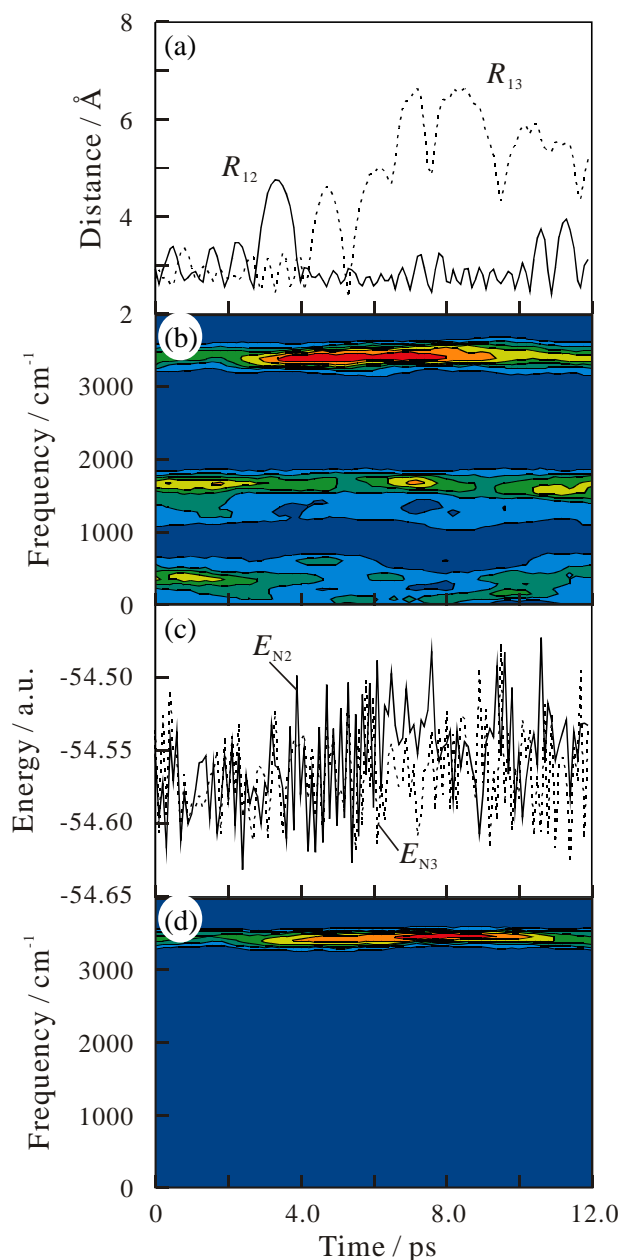


Fig. 2. (a) Time evolution of the N-N distances defined in Fig. 1, (b) power spectrogram, (c) time evolution of the local energies in nitrogen atoms, and (d) energy transfer spectrogram (ETS) in thermal motion of  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$ .

グラムの振舞いを検討した。熱運動によって中心イオンの組換えが起こっており、図 2(a)における 4.0 ps 以降の  $R_{13}$  の増加はこれを示している。図 2(b) は、速度自己相関関数から得られたスペクトログラムである。約  $3500\text{ cm}^{-1}$  の N-H 伸縮、 $1200 - 1800\text{ cm}^{-1}$  の H-N-H 変角、 $0 - 600\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{NH}_3$  横揺やひねり振動が、時間変化する様子が現れている。4.0 ps あたりで変角や低波数のピークが弱くなる一方、N-H 伸縮のピークが強くなり、分子間結合の開裂のためにひとつのモードに運動エネルギーが集中している。図 2(c) は、EDA によって分割された  $E_{N1}$ 、 $E_{N2}$  の時間変化を示している。これらの  $E_m$  を用いて描かれた ETS が図 2(d) に示されている。全時間を通して約  $3500\text{ cm}^{-1}$  の位置にのみピークが見られる。これは、熱振動しているアンモニアクラスターイオンにおけるエネルギーのゆらぎが、主に N-H 伸縮振動に対応することを意味している。続いて、 $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$  とアンモニアモノマー  $\text{NH}_3$  の衝突過程のシミュレーションを多数行い、ETS による解析を行った。図 3 は無反応衝突と吸着過程についてそれぞれ N-N 距離の時間変化、モノマーのエネルギーの時間変化、そしてモノマーとクラスター間の ETS を示している。無反応衝突(図 3(b))では衝突の瞬間にのみモノマーのエネルギー変化が見られる。さらに ETS(図 3(c))では約  $2800\text{ cm}^{-1}$  にピークが見られ、これは中心イオンの N-H 伸縮振動に対応している。一方、図 3(e) には吸着によるエネルギー変化が徐々に緩和している様子が示されている。またその ETS(図 3(f))では広い振動数領域にピークが存在する。 $1100\text{ cm}^{-1}$  のピークは N-H...N 伸縮振動であり、これらの振動がエネルギー移動に関与していると考えられる。このように ETS によって、反応中のエネルギー移動と振動モードの関係を明らかにすることができた。

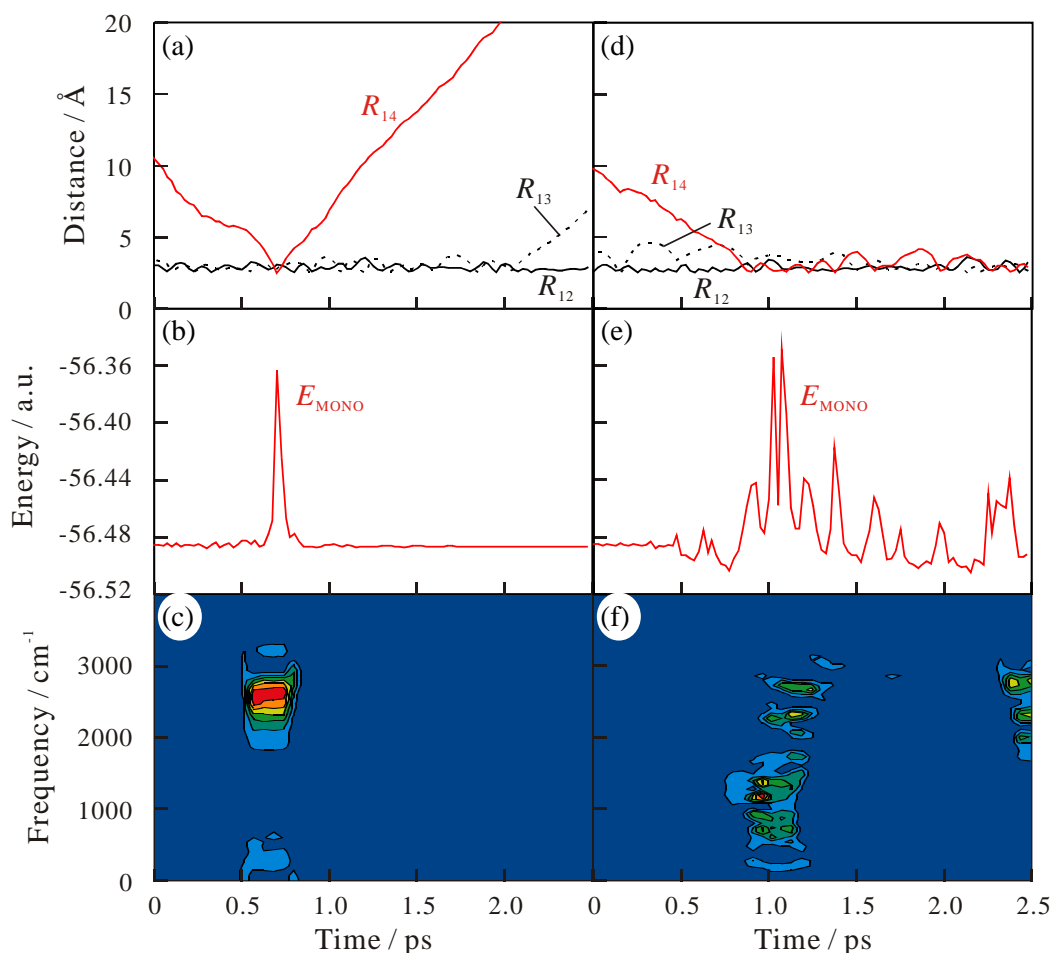


Fig. 3. Time evolution of the N-N distances defined in Fig. 1 [(a) and (d)], the local energy in the monomer [(b) and (e)], and the ETS [(c) and (f)] in non-reactive collision and incorporation, respectively.

[1] H. Nakai, Chem. Phys. Lett. **363** (2002) 73.

[2] Y. Yamauchi, H. Nakai, and Y. Okada, J. Chem. Phys., *submitted*.