

# プロトン移動と分子内電子流のダイナミクス

(東大院・総合文化)

奥山倫弘, 高塚和夫

【序】化学反応過程を理解する上で最も重要なことは、ある分子が異なる分子に変化するまでの幾何構造と化学結合状態の時間変化を決定することである。このことを決定するためには、分子内部の原子核の幾何構造の時間変化の他に、原子核の周りに分布する電子密度がどのような方向に流れ、また、どのような化学結合を形成していくのかを決定することが不可欠となる。ここでは、電子密度の流れを1体電子密度の流れとして定義することにより、この密度の流れの方向と大きさを得る。次に、1体電子密度の流れを求めるために、量子力学的電子と古典原子核が非断熱的に結合しながら時間発展する半古典 Ehrenfest ダイナミクスに従うものとする [1]。このダイナミクスでは、電子が時間依存型の Schrödinger 方程式により記述されているため、定常状態の Schrödinger 方程式では求めることが不可能な1体電子密度の流れを求めることができる。また、この流れにより形成されていく分子内部の結合状態を決定するために、結合次数を定義し、不對電子密度を導入する [2]。以上の3つの物理量をプロトン移動反応に適用し、そのダイナミクスを詳細に解析する。

【方法】半古典 Ehrenfest ダイナミクスの従って運動する原子核と電子の時間発展方程式を示す。これらの方程式は  $|\Psi, t; \mathbf{R}(t)\rangle$ ,  $\mathbf{R}(t)$ ,  $M$ ,  $\hat{\mathcal{H}}_e$  をそれぞれ、電子の状態ケット、原子核の位置座標、原子核の質量、電子ハミルトニアンとすると原子単位系で、

$$M\ddot{\mathbf{R}}(t) = - \left\langle \Psi, t; \mathbf{R}(t) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_e}{\partial \mathbf{R}} \right| \Psi, t; \mathbf{R}(t) \right\rangle \quad (\text{原子核})$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi, t; \mathbf{R}(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}_e |\Psi, t; \mathbf{R}(t)\rangle \quad (\text{電子})$$

となる。上式を数値的に解いて得られた解を用いて、以下で定義される結合次数、不對電子密度、1体電子密度、

$$B(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \sum_{\mu \neq \nu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rho_{\mu\nu}(t) \chi_{\nu}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \quad (\text{結合次数})$$

$$D(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = 2\rho(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) - \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (\text{不對電子密度})$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t; \mathbf{R}(t)) = \frac{1}{2i} (\nabla_{\mathbf{r}} - \nabla_{\mathbf{r}'} ) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t; \mathbf{R}(t)) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (\text{1体電子密度})$$

を計算する。ここで、 $\chi, \mathbf{r}(\mathbf{r}'), \rho$  はそれぞれ、原子軌道、電子座標、1体密度行列である。以下にこれらの関数の具体例として NaCl と  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  のスナップショットを示す。

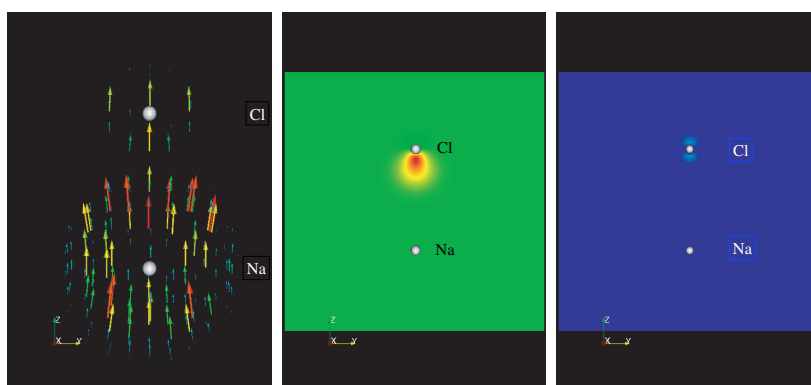


図 1: NaCl(基底状態) の 1 体電子流密度 (左上), 結合次数 (中上), 不對電子密度 (右上)

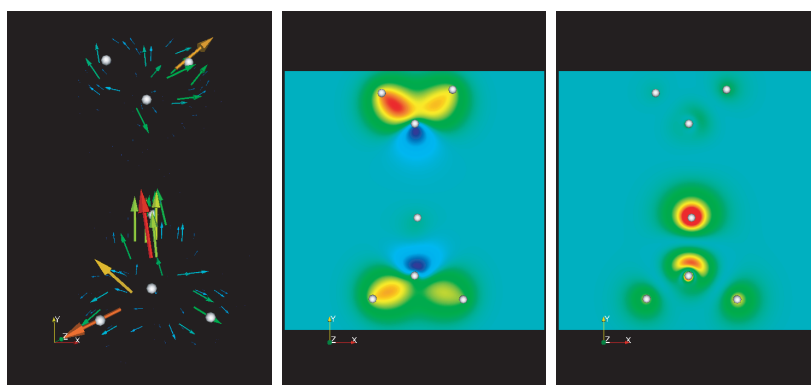


図 2:  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ (第 1 励起状態) の 1 体電子流密度 (左下), 結合次数 (中下), 不對電子密度 (右下)

図 1, 2 から, 任意の時刻の原子核配置において電子の結合強度, 不對電子の密度, 電子密度の流れを可視化することができ, したがって, 化学反応ダイナミクス, すなわち, 化学結合の形成過程を明らかにするための指標になると考えられる. 当日は半古典 Ehrenfest ダイナミクスから得られた結果と以上で定義した式をプロトン移動反応を起こす系に用いて解析を行うことにより, 化学結合の形成過程を詳細に議論する.

#### 【参考文献】

- [1] M.Amano and K.Takatsuka, *J. Chem. Phys.*, **112**, 084113 (2005).
- [2] K.Takatsuka, T.Fueno and K.Yamaguchi, *Theoret. Chim. Acta.*, **48**, 175 (1978).