

二原子様分子描像と条件付き確率密度関数

(東大院理) ○ 加藤 毅, 山内 薫

[序] メタノールやアレンなどの炭化水素分子を, 超短パルス・強レーザー場 (~ 800 nm, ~ 50 fs, $\sim 10^{14}$ W/cm²) と相互作用させ, 単一の親分子から生成する複数のフラグメントイオン種の運動量を同時に観測する実験から, 分子 (イオン) 内超高速プロトン (あるいは水素原子, 以下ではプロトンと記す) 運動の存在が報告された [1,2]. 分子内プロトン移動過程は, 入射パルスの時間幅より短い (< 60 fs) 時間内で進行していることが実験的に結論されている. すなわち, 分子内プロトン移動は, 分子が強高度入射パルスと相互作用している間に, 分子骨格を形成している結合の解離反応に先行する形で進行する. 我々は, レーザー場と相互作用している炭化水素分子における (i) プロトン移動反応の時間スケールを見積もること, (ii) プロトン移動反応は電子運動とどのような相関を持つのかを明らかにすること, (iii) プロトンの持つ量子性 (波動性) がどの程度顕在化するのか, を明らかにすることを最終的な目的としている. そのために, 電子に対する時間依存多配置波動関数理論 [3] を拡張し, レーザー場中での超高速分子内プロトン移動過程を, 電子-プロトン波動関数のダイナミクスとして記述した [4]. 本研究では特に, CH₃OH, C₂H₂, C₂H₄, H₅O₂⁺ のような, (電子)+(プロトン)+(2つの重原子核) から構成される分子を考察の対象とする. これらの分子は, 電子-プロトン構造に対して軌道関数を導入するとき, あたかも二原子分子のように取り扱うことができるので “二原子様分子” と呼ぶことにする. 二原子様分子は, 強レーザー場中におけるプロトンダイナミクスを含む分子ダイナミクスを考える上で, 最も単純なモデル分子系である.

[目的] 運動方程式を虚時間発展させることによって, 電子-プロトン構造に対する基底状態波動関数を求めることが出来る. 本研究の目的は, 二原子様分子描像から導かれる分子構造が, BO 近似に基づく分子構造と比較して無矛盾であるかを調べることにある. そのために, メタノール分子を対象として, プロトン構造に対する条件付き確率密度関数を計算する. ここでは特に, BO 近似に基づく構造最適化計算で得られるメチル基を構成しているプロトンと, 水酸基を構成しているプロトン間の相対配置の異方性が, プロトン構造に対する条件付き確率密度関数によって適切に表現されるのか, という基本的な問題点を取り扱う.

[理論] 分子波動関数を展開定理に基づいて, 次のように展開する [4].

$$\tilde{\Phi}(\{\vec{x}_e\}, \{\vec{y}_p\}, t; R) = \sum_{IA} C_{IA}(t; R) \Phi_I(\{\vec{x}_e\}, t; R) \Psi_A(\{\vec{y}_p\}, t; R) \quad (1)$$

ここで, $\{\vec{r}_e\}$ は電子のスピン座標, $\{\vec{r}_p\}$ はプロトンのスピン座標を表し, R は C-O の核間距離である. Φ_I と Ψ_A はそれぞれ, 電子構造, プロトン構造に対するスレーター行列式である. 本研究では, 変数 R を, STO-3G を使った HF 構造最適化計算で求められた 1.4331 \AA に固定した ($E_{\text{HF}} = -113.55 E_h$).

[計算・結果]

電子, プロトンの空間軌道関数は, 円筒座標系で $|z| \leq 7.0 a_0$, $\rho \leq 6.0 a_0$ の領域で定義される数値グリッドによって表現した. 軌道関数の虚時間発展には, dual transformation 法を用いた. メタノール分子の電子構造は, 一つの Slater 行列式関数で表現する. 18 電子系であるので, 9 つの空間軌道が必要となる. 他にも可能な行列式関数を作成することができるが, ここでは, σ 軌道と π 軌道とから構成される行列式関数をのみを考える. この場合, 形式的には, 軌道関数の組として, $(7\sigma, \pi)$, $(5\sigma, 2\pi)$, $(3\sigma, 3\pi)$, $(1\sigma, 4\pi)$ の 4 組が可能となるが, 最後の組は O1s と C1s

を表現できないことから対象外となる．プロトン構造に関しては， $(2\sigma, 3\pi, 2\delta)$ と $(2\sigma, 3\pi, 2\delta, 2\phi)$ の2つの軌道関数の組で作られる多配置構造を考慮した．変分原理から，系の全エネルギーとして最低の値を与える軌道関数の組が最良の軌道関数の組みであると考えられる．軌道関数の組み合わせの中では，電子系が $(5\sigma, 2\pi)$ ，プロトン系が $(2\sigma, 3\pi, 2\delta, 2\phi)$ でスピン5重項の場合に最も低いエネルギー期待値が得られた ($E_g = -112.91 E_h$)．以下に示す図1および図2は，この軌道関数の組を使った波動関数から作成されている．図1にプロトンの確率密度関数を示す．

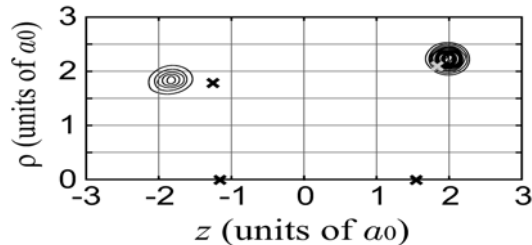


図1．基底状態におけるプロトンの存在確率密度の等高線図．C原子 ($z > 0$) とO原子 ($z < 0$) の位置をz軸上にx印で示す．また，STO-3Gを使ったHF計算で最適化されたプロトンの位置も2つのx印で示してある ($\rho > 0$)．

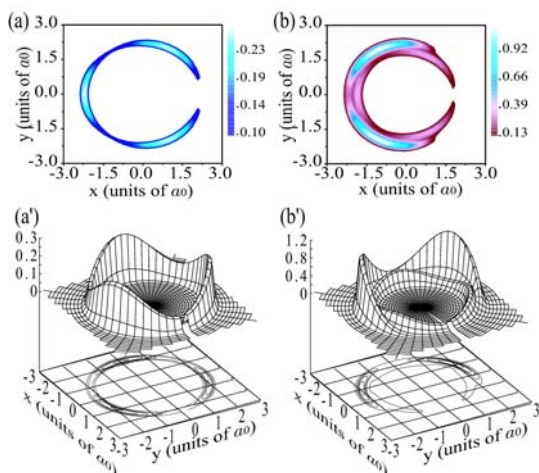


図2．条件付き確率分布密度 $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ の (a) $(\rho_0, z_0) = (1.9044, -1.8383)$: 水酸基側のプロトン位置付近, (b) $(\rho_0, z_0) = (2.1559, 1.9531)$: メチル基側のプロトン位置付近, とした場合の等高線図．(a'), (b') はそれぞれ, (a), (b) に対応した鳥瞰図．固定化されたプロトンの xy 平面上での位置は $x > 0$ かつ $y = 0$ としてある．

相対配置が，プロトン構造に対する条件付き確率密度関数によって適切に表現されていると結論され，二原子様分子描像から導かれる分子構造が，BO近似に基づく分子構造と矛盾の無いものであることが分かる．プロトンの軌道関数の組として， $(2\sigma, 3\pi, 2\delta)$ を用いた場合には，条件付き確率密度関数はより等方的な振る舞いを示し，BO近似に基づく分子構造との対応関係を議論することができない．この意味で， ϕ 軌道を含んだ計算を行うことは，メタノール分子の二原子様分子描像から導かれる分子構造とBO近似に基づく分子構造とを比較するためには必須の条件となることが分かる． [1] T. Okino *et al.*, Chem. Phys. Lett. **423**, 220 (2006). [2] H. Xu, T. Okino, K. Yamanouchi, Chem. Phys. Lett. **469**, 255 (2009). [3] T. Kato and H. Kono, J. Chem. Phys. **128**, 184102 (2008). [4] T. Kato and K. Yamanouchi, J. Chem. Phys. **131**, 164118 (2009).

自然軌道解析の結果，プロトンの存在比は 3.0 ($z > 0$) : 1.0 ($z < 0$) と計算された．この値は，BO近似に基づく値と一致する．次に，プロトンの条件付き確率密度関数を求めるため，プロトン構造の2次の縮約密度関数の対角要素 $\Gamma_p^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')$ において，一つの変数 \vec{r}' を \vec{r}_0 に固定する． $P_p(\vec{r}|\vec{r}_0) = \Gamma_p^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' = \vec{r}_0)$ ．関数 $P_p(\vec{r}|\vec{r}_0)$ は4個のプロトンのうち1つのプロトンが位置 \vec{r}_0 に置かれた場合の，他のプロトンの存在確率密度関数となる．ここでは，2次元平面内で視覚化するため，z軸方向で積分した $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0) = \int dz P_p(\vec{r}|\vec{r}_0)$ を用いる．図2 (a) は，固定するプロトンの座標 \vec{r}_0 を，水酸基のプロトン付近のグリッド上に置いた場合の $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ を示す．メチル基の1つのプロトンの位置が，水酸基のプロトンの位置と，スタagger型的位置にあり，メチル基の3つのプロトンが三角形に配置されることが分かる．図2 (b) は，固定するプロトンの座標 \vec{r}_0 を，メチル基のプロトン付近のグリッド上に置いた場合の $\tilde{P}_p(x, y|\vec{r}_0)$ である．メチル基内でプロトンが三角形を取る配置にあること (外側のリングの2つの極大) と水酸基のプロトンの位置がメチル基の3つのプロトンの位置から見て，スタagger型的位置にあることが分かる (内側のリングの3つの極大)．ここで，水酸基のプロトンの位置に対応する極大が3つ存在することは，メチル基の3つのプロトンが水酸基のプロトンに対して互いに等価であることを示す．以上から，BO近似に基づく構造最適化計算で得られるメチル基と水酸基を構成しているプロトン間の相対配置とメチル基内でのプロトンの