

二重井戸型ポテンシャル系に対する TRF-NOMO/GCM 計算

(早大理工) 西澤宏晃, 袖山慶太郎, 中井浩巳

【緒言】

当研究室では、電子と原子核の波動関数を同時に決定することのできる *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) 法 [1-5] の開発を行ってきた。*Ab initio* NOMO 法では、原子核の基底関数を Gauss 関数で表現しているため、並進・回転を記述することが困難であった。そこで、その両方を分離する TRF-NOMO 法の開発を行い、原子核の量子効果を精度よく記述することに成功した [5]。この量子効果が特に重要な現象として、プロトン・トンネリングが挙げられる。プロトン・トンネリングはプロトンがポテンシャル障壁をトンネリングするという原子核の量子効果に基づいた現象であり、実験的にはスペクトルにおけるピークの分裂として観測されている。図 1 に示されるマロンアルデヒド (MA-OH) 分子は、図 2 のような二重井戸型ポテンシャルを形成し、プロトン・トンネリングが起こることが知られている。トンネリングに際してプロトンは、骨格構造の核および電子のポテンシャルの影響を受けながら移動するため、この結果を考慮することは重要である。そこで、本研究ではそれら複数の配置間の相互作用を考慮できる generator coordinate method (GCM) [6] を TRF-NOMO 法に適用することを試みた。

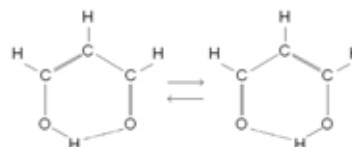


図 1. マロンアルデヒド

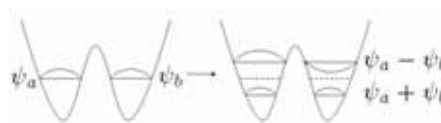


図 2. ポテンシャル曲線

【NOMO/GCM】

NOMO/GCM の波動関数 Ψ は、ある配置 α に対する NOMO/HF 波動関数 $\Phi(\alpha)$ の線形結合で

$$\Psi^{\text{GCM}} = \sum_{\alpha}^{\text{coordinate}} C(\alpha) \Phi^{\text{NOMO}}(\alpha) \quad (1)$$

と表す。さらに展開係数 $C(\alpha)$ は次の変分条件により決定する。

$$\frac{\partial}{\partial C(\alpha)} \frac{\langle \Psi^{\text{GCM}} | \mathcal{H} | \Psi^{\text{GCM}} \rangle}{\langle \Psi^{\text{GCM}} | \Psi^{\text{GCM}} \rangle} = 0 \quad (2)$$

ここでハミルトニアン行列の要素は次式で求められる。

$$H_{\alpha\beta} = \langle \Phi^{\text{NOMO}}(\alpha) | \mathcal{H} | \Phi^{\text{NOMO}}(\beta) \rangle \quad (3)$$

通常の CI 法では異なる CSF 間では直交するが、GCM の配置関数間には非直交なので次の重なりを評価する必要がある。

$$S_{\alpha\beta} = \langle \Phi^{\text{NOMO}}(\alpha) | \Phi^{\text{NOMO}}(\beta) \rangle \quad (4)$$

【水分子】

水分子に対して、TRC-,TF-および TRF-NOMO/GCM 計算を適用した。TRC は並進・回転が含まれている、TF は並進のみを分離、TRF は並進・回転の両方を分離したものである。計算に使用した構造は図 3 に示すように OH 間距離および H-O-H の角度を 4 種類ずつ変化させ、それぞれを組み合わせさせた 16 構造を用いた。表 1 に各方法により求めた基底状態、第 1 および第 2 励起状態の全エネルギーを示す。TRC による計算結果を異なる電子の基底関数 (EBF) で示しているが、2s1p/3s2p1d の結果は 1s/2s1p で得ら

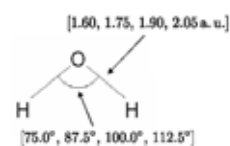


図 3. 水の構造

れる結果より全エネルギーが低い。これから $1s/2s1p$ の EBF は十分な基底でないことが分かる。表 1 より TRC, TF, TRF の順に, 全エネルギーが下がることが分かる。また, 括弧の中に励起エネルギーを cm^{-1} 単位で示す。第 1 および第 2 励起状態はそれぞれ変角と対称伸縮の振動励起状態を表している。TRC-あるいは TF-NOMO/GCM で得られた結果よりも, TRF-NOMO/GCM で得られた結果が実験値により近い値となっている。この結果から TRF-NOMO/GCM を用いる妥当性が示された。

表 1. 水の GCM 計算 [hartree]

NBF	EBF		Ground	1st. Excited	2nd. Excited	
12s	$1s/2s1p$	TRC	-73.784621	(2840.2)	(3929.9)	Ref. [6]
12s	$2s1p/3s2p1d$	TRC	-74.278614	-74.276730 (413.5)	-74.201202 (16990.0)	This work
12s	$2s1p/3s2p1d$	TF	-74.690626	-74.678897 (2574.1)	-74.667898 (4988.3)	This work
12s	$2s1p/3s2p1d$	TRF	-74.757204	-74.751573 (1235.9)	-74.740676 (3627.5)	This work
		Exptl.		(1594.6)	(3755.8)	

【マロンアルデヒド分子】

MA-OH およびトンネリングするプロトンを重水素に変えた MA-OD に TRF-NOMO/GCM を適用した。MA-OH および MA-OD では, プロトンが左に存在する最安定構造と, 右に存在する最安定構造の 2 配置を用いた。電子の基底関数は cc-pVDZ, 核の基底関数は $7s$ を使用した。表 2 に TRF-NOMO/GCM により求めた MA-OH と MA-OD のトンネリング分裂幅の計算値および実験値を示す。分裂幅の計算値は, 実験値と比べて比較的良好な値を与えている。また, 得られたトンネリング分裂幅は MA-OD の方が MA-OH よりも小さくなっている。これは, 原子核の質量が増大するにつれて原子核の量子効果が減少し, トンネリングしにくくなることに対応しており, 実験結果とも対応している。図 4 に TRF-NOMO/GCM 波動関数により求めた MA-OH の基底状態における核密度分布図を示す。より白い部分ほど, 核密度が高いことを表す。トンネリングするプロトンの核密度分布を見ると, プロトン間にトンネリング経路が存在していることが分かる。さらに, 炭素および酸素の核密度分布を見ると, 結合交代によって核密度の分布が歪んでいることが分かる。

表 2. トンネリング分裂幅 [cm^{-1}]

	Calc.	Exptl.
MA-OH	9.7	21
MA-OD	0.5	3

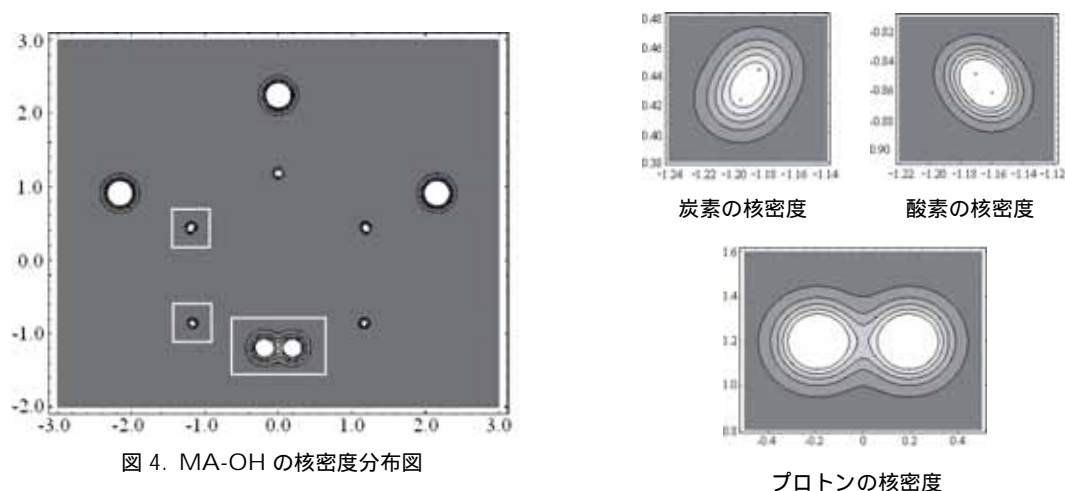


図 4. MA-OH の核密度分布図

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437.
- [2] H. Nakai, Int. J. Quantum Chem., 86 (2002) 511.
- [3] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 118.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119.
- [5] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, J. Chem. Phys., 122 (2005) 164101.
- [6] Y. Shigeta, Y. Ozaki, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, Int. J. Quantum Chem., 69 (1998) 629.