

運動エネルギー密度ゼロ面による分子境界面の表現について

(京大院工) 市川 和秀, 立花 明知

kazuhide@me.kyoto-u.ac.jp

通常、量子化学においてはエネルギーは期待値として全空間で積分された量であるが、その密度(空間の各点での値)を考えることは、化学現象を考えるうえで有用であることがある。運動エネルギーについてもその密度は何通りかの定義が議論されているが [1]、本講演では負の値もとるような運動エネルギー密度を用い [2,3]、そのゼロ面でもって原子や分子の実効的な「表面」を定義することを水素分子イオンの結合形成を例にして考察する。

われわれが用いる運動エネルギー密度 n_T の定義は、

$$n_T = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \sum_i \nu_i (\psi_i^* \nabla^2 \psi_i + c.c.). \quad (1)$$

で、ここで m は電子質量、 ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。このゼロ面を electronic interface と呼び、S と略記する。

水素分子イオンについては、厳密解が知られており、文献 [4] でいくつかの核間距離について解の係数が求められている。これの平衡核間距離のものをういたいろいろな量が文献 [5] で計算され、ガウス型関数を用いた近似波動関数を用いて計算した場合との比較が文献 [6] で行われた。これにより、基底関数 cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z を用いれば、厳密解を用いたものとほぼ同じ electronic interface が得られることがわかっており、本講演の結果もこれらの基底関数を用いたものである。

図 1 に水素分子イオンの結果を結合軸 (図では z 軸としている) を含む平面において示した。これは、HF/cc-pV6Z の計算である。水素分子イオンの平衡核間距離は 2.0 bohr であるが、このとき electronic interface は閉じた曲面を成しており、分子の実効的な表面を表している。核間距離を大きくしていてもこの曲面は核を常に含んでおり、結合軸方向に伸びて行く。核間距離が非常に大きくなると、この曲面は 2 つに分裂し、核間距離 9.0 bohr においては 2 つの球面に近い曲面となっている。これらの中間には 2 つの曲面が接している状態があり、これは 5.77 bohr 付近である。この距離は運動エネルギー密度の期待値を核間距離の関数としてみたときの変曲点に近く、この距離において結合が形成されはじめたという見方を支持すると考えられる。

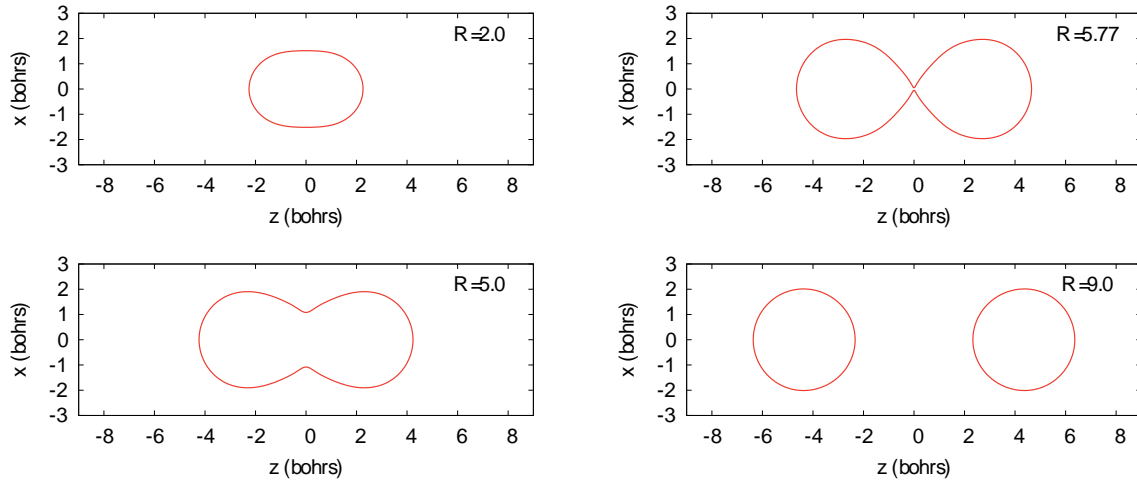


図 1: 核間距離 2.0, 5.0, 5.77, 9.0 bohrs における水素分子イオンの electronic surface。

参考文献

- [1] P. W. Ayers, R. G. Parr and A. Nagy, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 309 (2002).
- [2] A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **115**, 3497 (2001).
- [3] A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **943**, 138 (2010).
- [4] D. R. Bates, L. Kathleen, and A. L. Stewart, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **246**, 215 (1953).
- [5] K. Ichikawa and A. Tachibana, *Phys. Rev. A* **80**, 062507 (2009).
- [6] K. Ichikawa, A. Wagatsuma, M. Kusumoto and A. Tachibana, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **951**, 49 (2010).