

ストレステンソルによるリチウムクラスターの理論的研究

(京大院工) 駒沢 尚哉, 市川 和秀, 立花 明知

naoya.k@ax7.ecs.kyoto-u.ac.jp

本研究では、電子ストレステンソルをもとにした化学結合の理論 [1] を小さなりチウムクラスター (Li_n , $n = 2-8$) [2] について適用した。この解析法はこれまで典型元素のダイマー [3] や炭化水素 [4] などについて行われてきたが、今回リチウムクラスターについて行ったものである。

電子ストレステンソル密度 $\tau^{Sk l}(\vec{r})$ は、 i 番目の自然軌道を $\psi_i(\vec{r})$ 、その占有数を ν_i としたとき

$$\tau^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^l} + \frac{\partial^2 \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k \partial x^l} \psi_i(\vec{r}) - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^l} \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right], \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 m は電子の質量で、 $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$ は空間座標の添字である。このテンソルの固有値を調べることによって、電子に働く応力の様子を知ることができ。例えば、水素分子の原子核間の中心付近ではストレステンソルの最大固有値が正(引張り応力に対応)で、その固有ベクトルは核間を結ぶ方向である。テンション密度 $\bar{\tau}^S(\vec{r})$ はストレステンソルの発散 $\sum_i \partial_i \tau^{Sk l}(\vec{r})$ で与えられ、

$$\tau^{Sk}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i \left[\psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \Delta \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} - \frac{\partial \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \Delta \psi_i(\vec{r}) + \frac{\partial \Delta \psi_i^*(\vec{r})}{\partial x^k} \psi_i(\vec{r}) - \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \frac{\partial \psi_i(\vec{r})}{\partial x^k} \right], \quad (2)$$

となる。この力が空間の各点で、原子核からのクーロン力および注目する電子以外の電子が及ぼすクーロン力と交換力を打ち消して定常状態を作っている。

各点で定義されるエネルギー密度 $\varepsilon_\tau^S(\vec{r})$ は、

$$\varepsilon_\tau^S(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \tau^{Sk k}(\vec{r}). \quad (3)$$

のようにストレステンソルのトレースから計算される。実際、この量を全空間で積分すると、ビリアル定理によって $\int \varepsilon_\tau^S(\vec{r}) d\vec{r} = E$ となり、電子の全エネルギー E を求められる。このエネルギー密度を用いて結合次数を定義することが提案されているが [3]、どの場所でもってそれを計算するか、つまり結合を特徴付けるかについては、テンション密度がゼロになる点とする。すなわち、 $\tau^{Sk}(\vec{r}_L) = 0$ となる \vec{r}_L で、これを “Lagrange point” と呼ぶ。これを用いて、結合次数は

$$b_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\tau\text{AB}}^S(\vec{r}_L)}{\varepsilon_{\tau\text{HH}}^S(\vec{r}_L)}, \quad (4)$$

と定義される。AB は原子核 A-B 間を、HH は水素原子間を表しており、結合次数が同じ計算モデルや基底関数で計算された水素分子の値で規格化されたものであることを示している。Li_n, n = 2-8 について計算したものを図示した (図 1)。

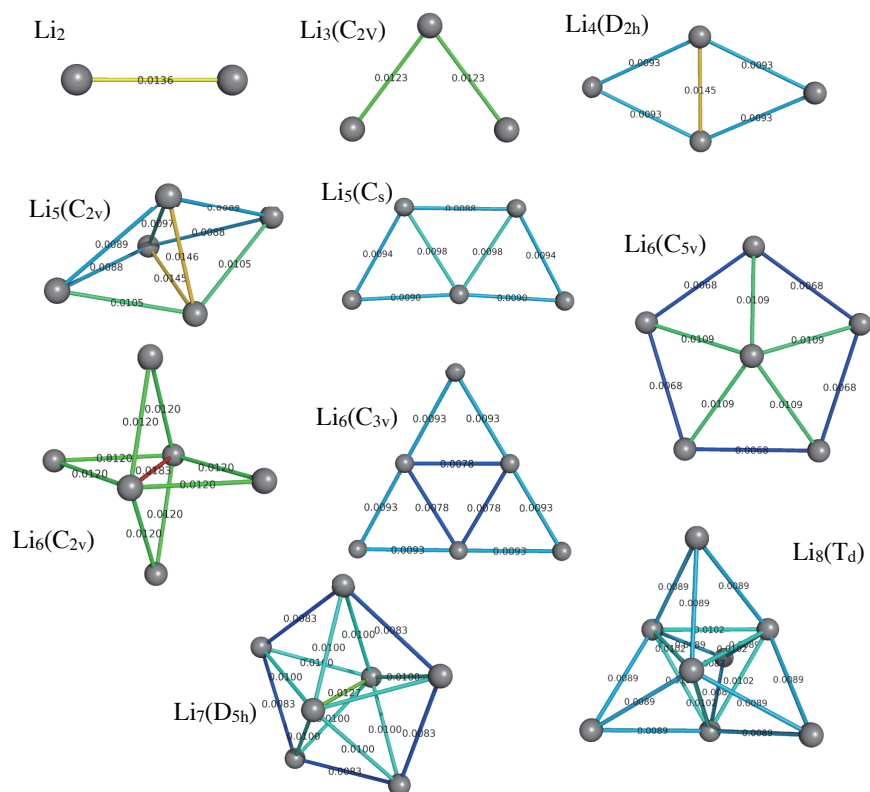


図 1: リチウムクラスター (Li_n, n = 2-8) の結合次数

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001); Int. J. Quant. Chem. **100**, 981 (2004); J. Mol. Model. **11** 301 (2005); J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **943**, 138 (2010).
- [2] G. Gardet, F. Rogemond and H. Chermette, J. Chem. Phys. **105** 9933 (1996).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, J. Mol. Model, **13**, 651 (2007).
- [4] P. Szarek, Y. Sueda, and A. Tachibana, J. Chem. Phys. **129**, 094102 (2008).