

## リチウムクラスターの電子ストレステンソルによる解析

(京大院工) ○駒沢 尚哉, 市川 和秀, 立花 明知

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

【序】電子ストレステンソルをもとにした化学結合理論 [1] では、共有結合性は原子間領域の電子ストレステンソルがひっぱり応力を示し、その方向が結合軸を向くということによって表される。これは、電子ストレステンソルの最大固有値が正の領域でその固有ベクトルが原子間をつなぐようになっているという「スピンドル構造」が原子間に現れるということでもある (図1左)。このことは典型元素のダイマーや炭化水素で検証されてきた [2,3] が、本研究ではリチウムクラスターを題材として金属結合性が電子ストレステンソルでどのように表されるかを調べる。

【理論・計算方法】考えるクラスターは  $\text{Li}_n$  ( $n = 2 \sim 9$ ) である。本研究では Gaussian09 を用いて密度汎関数理論に基づいた電子状態計算を行う。汎関数については B3LYP を用い、6-311++G\*\* を基底関数として用いる。これは、 $\text{Li}_2$  の結合長 2.70 Å を与えるが、実験値 2.67 Å とよくあっている。クラスターの電荷は中性とし、スピン多重度はエネルギーが最も低いものを採用する。また電子ストレステンソルの計算には、本研究室で開発した MRDFT program package を用いる。

【結果と考察】図1右に  $\text{Li}_2$  のストレステンソル密度の図を示した。原子間の広い領域で最大固有値が負に出ており、水素分子とは異なった傾向を示すことがわかる。さらに、結合軸上で最大固有値と第2固有値が縮退しており、第1固有値も近い値となっている (図2)。このような傾向は他のリチウムクラスターにも見られる。ストレステンソルの固有値が全て負で縮退しているのは、定常状態の液体のように全ての方向から同じ圧力を受けているような状態である。これは共有結合というよりは金属結合的な状態を表していると考えられる。

また、リチウムクラスターにおいてはエネルギー密度が空間的に広がっており、結合の強さを「ラグランジュ点」におけるエネルギー密度で評価すること [2] より、「ラグランジュ面」においてエネルギー密度を積分することで評価する方が適していると考えられる [4]。この結果についても報告する。

## 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).

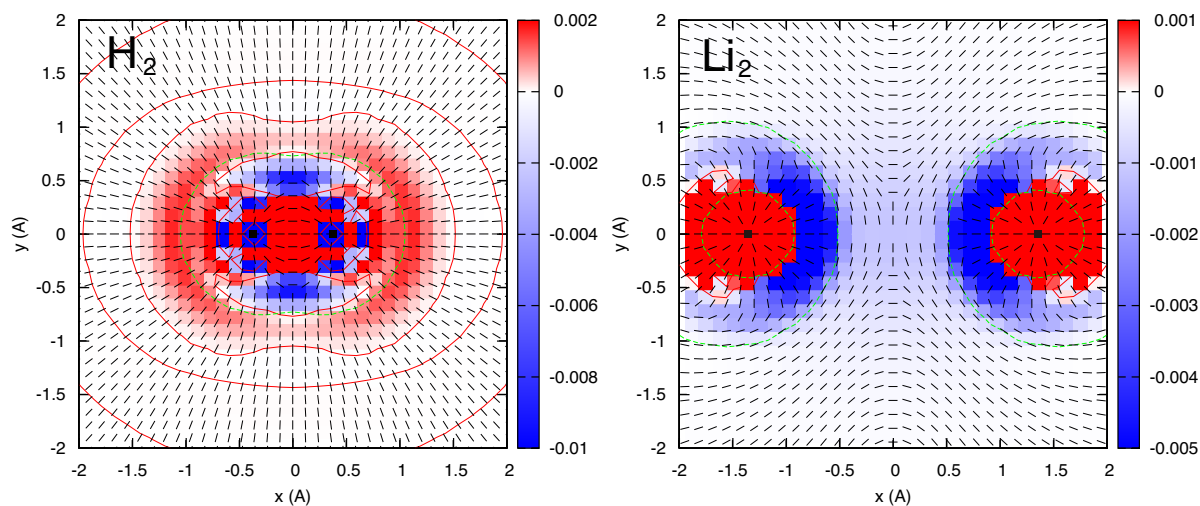


図 1:  $H_2$  と  $Li_2$  のストレステンソル最大固有値とその固有ベクトル。結合軸を含む平面で図示したもの。■が原子の位置を表す。

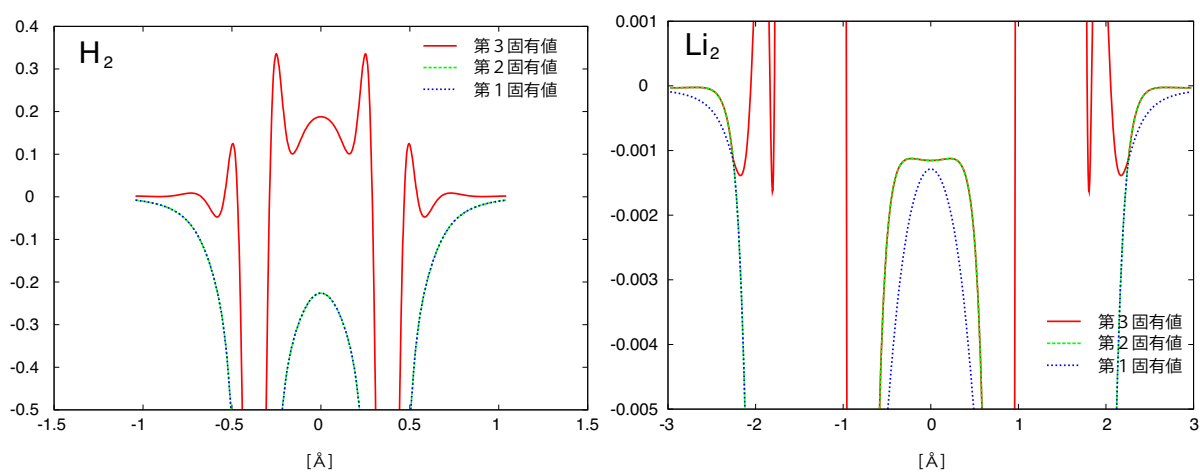


図 2:  $H_2$  と  $Li_2$  のストレステンソルの固有値を結合軸にそってプロットしたもの。

[2] P. Szarek and A. Tachibana, *J. Mol. Model.* **13**, 651 (2007).

[3] P. Szarek, Y. Sueda and A. Tachibana, *J. Chem. Phys.* **129**, 094102 (2008).

[4] K. Ichikawa, A. Wagatsuma, Y. I. Kurokawa, S. Sakaki and A. Tachibana, *Theor. Chem. Acc.* to appear.