

多原子分子におけるラグランジュ面による化学結合の理論的研究

(京都大学¹) ○埜崎 寛雄¹, 市川和秀¹, 立花明知¹

Theoretical study of chemical bond using Lagrange surface in polyatomic molecules

(Kyoto Univ.¹) ○Hiroo Nozaki¹, Kazuhide Ichikawa¹, Akitomo Tachibana¹

本発表では、電子ストレステンソル密度 τ^{SkI} の発散であるテンション密度というベクトル場および電子の運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ を通じ、化学結合に対する理論的な研究を行う。この電子ストレステンソル密度とは、物質内部で電子に加わる力と関連付けられるテンソルである。Rigged QED 理論 [1] における電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x)$ と電子運動エネルギー密度演算子 $\hat{T}_e(x)$ の定義は、 $\hat{\psi}$ を電子場の演算子、 \hat{A} を光子場の演算子としたとき、

$$\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x) = \frac{i\hbar c}{2} \left[\hat{\psi}(x) \gamma^l \hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) - \left(\hat{D}_{ek}(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \gamma^0 \gamma^l \hat{\psi}(x) \right], \quad (1)$$

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) + \left(\hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \cdot \hat{\psi}(x) \right), \quad (2)$$

$$\hat{D}_{ek}(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x), \quad Z_e = -1, \quad (3)$$

である。ここで \hbar は換算プランク定数であり、 m は電子の質量である。本発表では、4成分の電子場について primary rigged QED 近似 [2] を行い、静電場極限のハミルトニアン の定常状態の波束で期待値をとった以下の量を用いる。

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

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})], \quad (5)$$

ここで ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

これまで我々は、この電子ストレステンソル密度を用いた化学結合に対する理論的な研究を行っており、原子間でテンション密度がゼロとなる点 (これをラグランジュ点と呼ぶ) を結合を代表する点として結合次数 (b_e) を定義する研究 [3] 等をその例として挙げる事が出来る。この b_e は任意の原子対において、その原子対のラグランジュ点におけるエネルギー密度を、水素分子の値で規格化することで定義されており、エネルギー密度とは、電子ストレステンソル密度のトレースの 1/2 で定義される量である。

また、テンション密度のセパトトリクスを分子内部における原子の境界面 (この境界面はラグランジュ面 [4] と呼ぶ) として考える研究も我々によって行われている。一例として、 H_2 および HF 分子のラグランジュ面を図 1 に示す。図中に黒の太線で示したのがラグランジュ面である。ラグランジュ面が分子間にて原子の境界面を明らかにしている事が確認できる。なお矢印はテンションに対応し、原子の位置は点で示す。細い実線は分子の表面を表すと考えられている electronic interface(S) [1] であり、これは電子の運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ が 0 となる領域である。なお、これらストレステンソル密度等はプログラムパッケージ QEDynamics [5] によって得られた値を使用している。

このように、二原子分子の様な軸対称性を有する分子に対し、ラグランジュ面を数値的に定義する事は容易である。しかしながら、軸対称性を有さない一般的な分子の場合、その数値的な定義は自明でない。これを受け、本発表では、多原子分子に対する探索方法や可視化法について議論し、特にテンション密度のゼロ点や極小点との関係を調べる。

さらに、探索したラグランジュ面上で先述のエネルギー密度を積分し、 b_e に替わる新たな結合の強さの指標として b_{eLS} の定義も行う。これによって、結合の空間的広がりを反映した結合次数を定義する事が出来る。

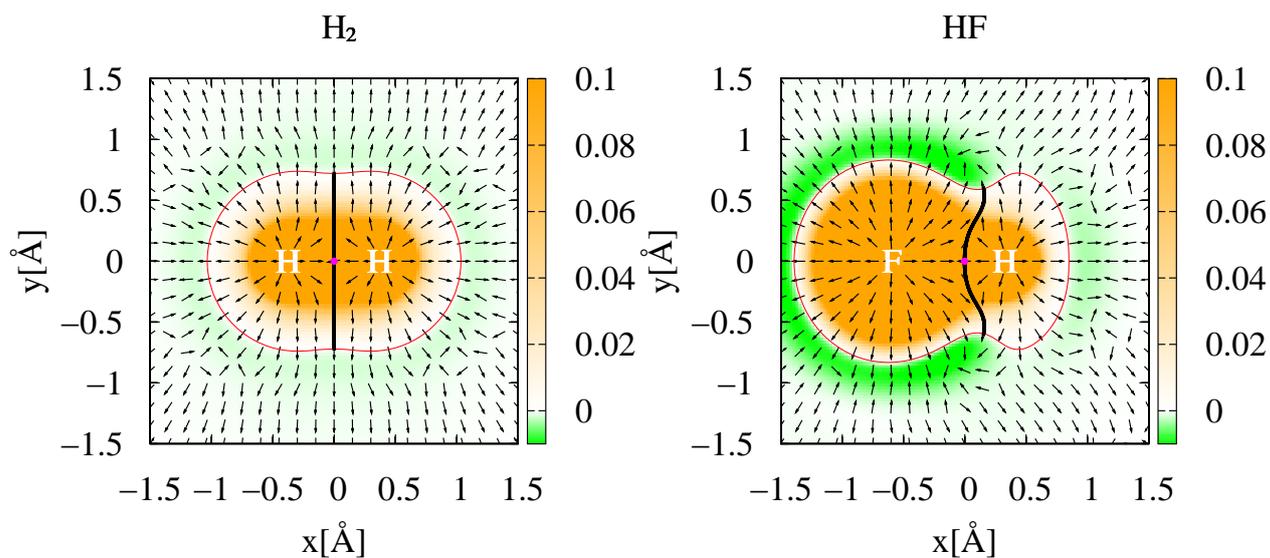


図1 H₂ および HF 分子のラグランジュ面 (太線). 図中の実点はラグランジュ点の位置を示し, 細かい実線は分子の当断面における electronic interface である.

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 8 (2001).
- [2] “Electronic Stress with Spin Vorticity,” A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry: Electronic Structure and Reactivity (Atoms, Molecules, and Clusters): CRC Press, Chap. 12, pp. 235-251 (2013).
- [3] P. Szarek, A. Tachibana, J Mol Model. **13**, 651 (2007).
- [4] A. Tachibana, J. Mol. Structure. **943**, 138 (2010).
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>