

電子ストレステンソル密度と運動エネルギー密度による化学結合のイオン性に関する理論的研究

(京大院工¹) 藤井 洋介¹, 埜崎 寛雄¹, 市川 和秀¹, 立花 明知¹

Theoretical study of ionic nature of chemical bonding by electronic stress tensor density and kinetic energy density

(Kyoto Univ.¹) Yosuke Fujii¹, Hiroo Nozaki¹, Kazuhide Ichikawa¹, Akitomo Tachibana¹

本研究では、電子ストレステンソル密度 $\tau^{Sk l}(\vec{r})$ と運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ を用いてイオン結合性について議論する。Rigged QED 理論 [1] における電子ストレステンソル演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}(x)$ 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¹の定常状態の波束で期待値をとった以下の量を用いる。

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

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

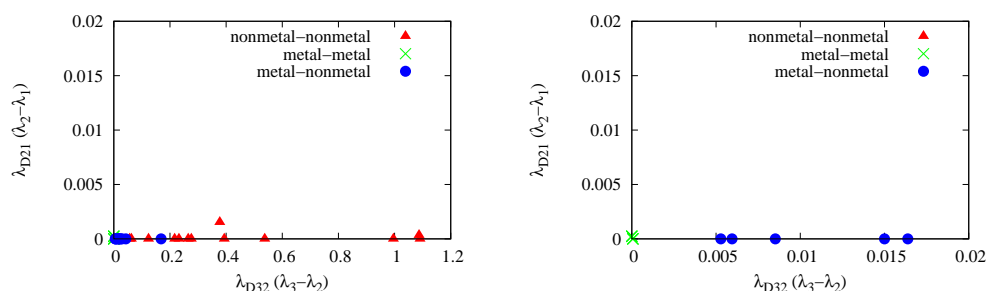
ここで ψ_i は自然軌道、 ν_i はその占有数である。

近年、この電子ストレステンソルを用いて化学結合を理論的に研究しようとする動きが高まっている。我々の先行研究において例えば、共有結合性を有するとされる分子に対し、この電子ストレステンソルは結合領域において正の最大固有値を持ち、スピンドル構造 [3] という特徴的な形態を示すことが報告されている。また、リチウムクラスターなど、金属原子から成る分子に対する電子ストレステンソルの研究も行われている。例えば文献 [4] では、ラグランジュ点における電子ストレステンソルの三つの固有値 $\lambda_{1,2,3}$ ($\lambda_3 \geq \lambda_2 \geq \lambda_1$) が全て負の値をとり、かつ互いに縮退している場合、その結合は金属結合的である事が示唆されている。なお、このラグランジュ点とは、原子間で電子ストレステンソルの発散で定義されるベクトル場テンションのノルムが0になる点であり、結合を特徴付ける点であると考えられている。

このように共有結合性と金属結合性に関しては電子ストレステンソルによる研究は行われてきたが、イオン結合性に関する研究はあまり行われていない。そこで本研究では、金属原子のみ、非金属原子のみ、金属原子と非金属原子の両方、で構成される二原子分子・周期系に対して電子ストレステンソルを計算する。これらの計算を通じ、電子ストレステンソルの固有値の正負や縮退パターンなどを調べ、それら三種の結合がどのように特徴付けられるかを議論する。なお、電子ストレステンソルは、当研究室により開発された QEDynamics [5] を用いて計算する。

まず、二原子分子の計算結果として、下図に非金属-非金属分子 ($H_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, HF, HCl, BN, BP, FCl, NP, SO$), 金属-金属分子 ($Li_2, Be_2, Na_2, Mg_2, LiNa, BeMg$), 金属-非金属分子 ($LiH, LiF,$

LiCl, BeO, NaH, NaF, NaCl, MgO, AlB, AlP) のラグランジュ点における、電子ストレステンソルの差固有値を示す。(ただし、 $\lambda_{Dij} = \lambda_i - \lambda_j$ である。)



(a) 差固有値

(b) (a) の原点付近の拡大図

図 (a),(b) より、固有値は金属-金属分子、金属-非金属分子、非金属-非金属分子の順に縮退する傾向が存在すると考えられる。なお、以上の電子状態の計算には CCSD 法、基底関数には 6-311++G** を用いている。

次に、周期系の計算結果として、右表に非金属原子のみ (C, Si), 金属原子のみ (Li, Na), 金属原子と非金属原子 (LiH, LiF, LiCl) の最近接結合上のテンションノルム極小点における電子ストレステンソルの差固有値を示す。結晶構造は C, Si はダイヤモンド型構造、Li, Na は体心立方型構造、LiH, LiF, LiCl は塩化ナトリウム型構造である。また、表中の距離とは、最近接二原子の結合距離である。

結晶	距離 [Å]	λ_3	λ_{D32}	λ_{D21}
C	1.545	6.845×10^{-2}	2.335×10^{-1}	1.452×10^{-6}
Si	2.351	-1.658×10^{-3}	2.419×10^{-2}	1.595×10^{-7}
Li	3.023	-4.717×10^{-4}	2.417×10^{-4}	4.700×10^{-11}
Na	3.659	-2.532×10^{-4}	9.550×10^{-10}	3.949×10^{-5}
LiH	2.042	-1.232×10^{-4}	3.117×10^{-3}	5.041×10^{-9}
LiF	2.014	-9.546×10^{-3}	4.996×10^{-3}	1.839×10^{-4}
LiCl	2.570	4.910×10^{-4}	3.248×10^{-3}	2.802×10^{-8}

表 1: 各周期系の最大固有値 λ_3 および差固有値 λ_{Dij}

以上の電子状態の計算には、Fritz-Haber-Institute type の擬ポテンシャル、および、PBE 交換汎関数を用いた GGA 密度汎関数法を用いている。また、平面波カットオフエネルギーは 40.0 hartree ($2 \times 2 \times 2$ k-point set) としている。表 1 より、固有値は金属原子のみ、金属原子と非金属原子、非金属原子のみの順に縮退する傾向が存在すると考えられる。以上の傾向は二原子分子の結果と同様のものである。

本発表では、二原子分子において運動エネルギー密度を計算し、そのゼロ面から intrinsic electronic transition state におけるスピンドル構造の有無などを発表する予定である。なお、運動エネルギー密度は、電子ストレステンソルと同様、QEDynamics[5] を用いて計算する。また、より多くの種類の周期系計算や多原子系の計算結果について発表する予定である。

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] A. Tachibana, Int. J. Quantum Chem. **100**, 981 (2004).
- [4] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa and A. Tachibana, AIP Advances **2**, 042195 (2012).
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>