

周期系における電子ストレステンソル密度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 by electronic stress tensor density in periodic systems

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

本発表で用いる電子ストレステンソル密度 [1] は, RiggedQED 理論における電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ に由来する. この $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ は, 電子の 4 成分ディラック場演算子 $\hat{\psi}_e(x)$ によって

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

と記述される. ここで, x は時空座標 $x = (ct, \vec{r})$ で, $\hat{D}_{ek}(x)$ はクーロンゲージ ($\text{div} \hat{A}(x) = 0$) でのベクトルポテンシャル $\hat{A}_k(x)$ によって, $\hat{D}_{ek}(x) = \partial_k + i \frac{Z_e e}{\hbar c} \hat{A}_k(x)$ と定義される共変微分である. また, $Z_e = -1$ かつ $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$ である. この演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ に対し, Primary rigged QED 近似 [2] (4 成分電子場の small 成分 $\hat{\psi}_{eS}(x)$ を large 成分 $\hat{\psi}_{eL}(x)$ によって $\hat{\psi}_{eS}(x) \approx -\frac{1}{2m_e c} i\hbar \sigma^k D_k \hat{\psi}_{eL}(x)$ のように表し, spin-dependent 項を無視する近似) を適用し, さらに静電ハミルトニアン¹の定常状態で期待値を取る事によって, 本発表で用いる電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Skl}(\vec{r})$

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

を得る. ここで, ψ_i と ν_i は自然軌道とその占有数である.

τ_e^{Skl} を対角化することで, 我々は三つの固有値 ($\tau_e^{Sii}, i = \{1, 2, 3\}$ ただし $\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$) と, それに対応する固有ベクトルを得る事ができる. これらが化学結合の共有結合性や金属結合性を特徴付ける指標となりうる事が, 我々がこれまで行なってきたアルカリ金属クラスター ($\text{Li}_n, \text{Na}_n (n = 2 - 8)$), および炭化水素に対する有限系での計算 [4] によって示されている. 具体的には, 原子間における負で縮退した τ_e^{Sii} (“液体的”ストレステンソル) の存在は結合の金属性を特徴付け, 正の最大固有値とそれから大きく離れた値を持つ残り二つの固有値は, (最大固有値の固有ベクトル方向の) 共有結合性を特徴付ける事が報告されている. なお, この τ_e^{Skl} の計算は, プログラムパッケージ QEDynamics [3] を用いて行ったものである.

文献 [4] においては, 周期境界条件を課した計算により, Li と Na の結晶構造の原子間における電子ストレステンソルが, 上と同様に負で縮退していることも見いだされた. これは, 先述した QEDynamics を周期境界条件に対応させたコードを作成し, それを用いて計算したものである. τ_e^{Skl} の最大固有値とそれに対応する固有ベクトルを, Li, Na(構造は BCC) について計算した結果を以下の図 1 に示す. Li, Na いずれに対しても, 原子間に負の固有値を確認する事が出来る. (なお, これは BCC の底面における計算結果を描画したものである.) しかし, この他には周期系に関する計算はあまり行なわれてこなかった. 本研究では, 周期境界条件を課した場合でも τ_e^{Skl} の固有値と固有ベクトルが化学結合性に対する指標となるかどうかを明らかにするために, 他の金属や非金属の結晶構造の周期系計算を行い, スピンドル構造の有無や固有値の縮退などの傾向を, 従来¹の結果と比較する.

周期境界条件が課された場合の $\tau_e^{Sk l}$ に特徴的な性質は、文献 [5] に示されているように、 $\tau_e^{Sk l(\vec{r})} = \tau_{e, \text{molecule-like}}^{Sk l}(\vec{r}) + \tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r})$ と、二種類の項の和で書くことが出来る点である。この二つの項はそれぞれ、ブロッホ関数 $\psi_{\vec{K}} = \exp(i\vec{K}(R) \cdot \vec{r}) u_{\vec{K}}(\vec{r})$ の $u_{\vec{K}}(\vec{r})$ を用い、

$$\tau_{e, \text{molecule-like}}^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m_e} \left(u_{\vec{K}}^\dagger(\vec{r}) \frac{\partial^2}{\partial x^k \partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) - \left(\frac{\partial}{\partial x^k} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \right)^\dagger \frac{\partial}{\partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + c.c. \right), \quad (3)$$

$$\tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m_e} \left(-2K^k(R)K^l(R)|u_{\vec{K}}(\vec{r})|^2 + 2iK^k(R)u_{\vec{K}}^\dagger(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x^k} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + 2ik^j(R)u_{\vec{K}}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial x^l} u_{\vec{K}}(\vec{r}) + c.c. \right), \quad (4)$$

のように表す事が出来る。特に、 $\tau_{e, \text{band-like}}^{Sk l}(\vec{r})$ は、核から充分離れて $\vec{\nabla} u_{\vec{K}}(\vec{r}) \rightarrow 0$ となる場所においては、負の固有値を与え、電子ストレステンソルの液体的な特徴に寄与するものである。本研究では、このようなことを数値的に確認し、物理的意味を考察する事も行う。

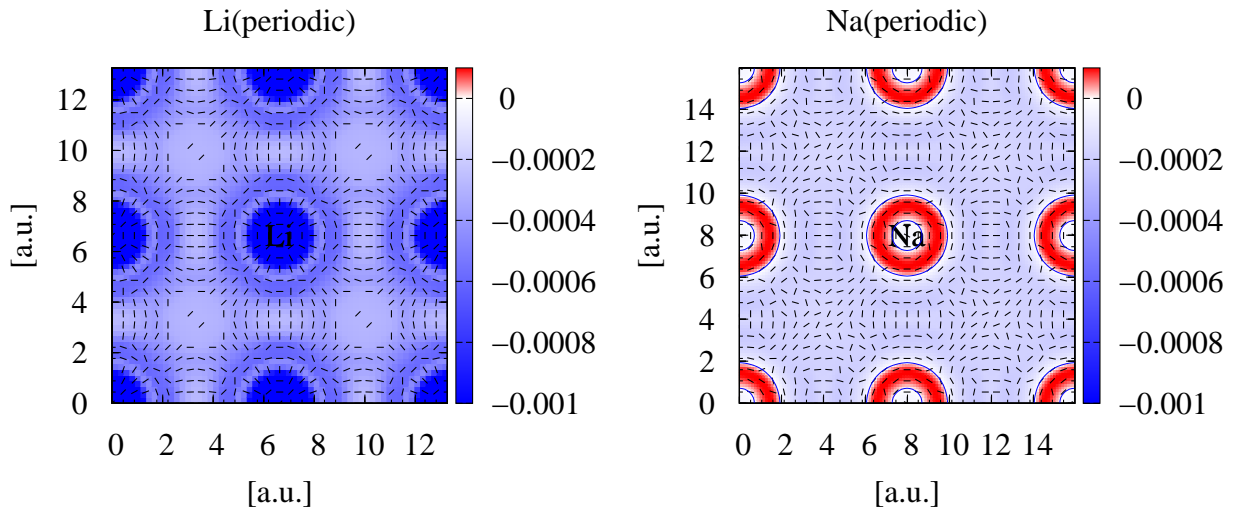


図 1 周期境界条件を課して計算した Li(左図) と Na(右図) の電子ストレステンソル密度の最大固有値と、それに対応する固有ベクトル。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys., **115**, 8 (2001).
- [2] A. Tachibana, Electronic Stress with Spin Vorticity. In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, S. K. Ghosh and P. K. Chattaraj Eds., CRC Press, Florida (2013), pp.235-251.
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [4] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [5] A. Tachibana, J. Comput. Chem. Jpn., **13**, No. 1, 18 (2014).