

水素化金属クラスターの電子ストレステンソル密度による理論的研究

(京大院工) ○宮本 英宜, 埜崎 寛雄, 市川 和秀, 立花 明知

Theoretical study of hydrogenated metal clusters by electronic stress tensor density

(Kyoto University) ○Hidenori Miyamoto, Hiroo Nozaki, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

我々は電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Sk l}$ [1] およびその発散で定義されるテンション密度というベクトル場を用いて、化学結合に関する理論的研究を行ってきた。この $\tau_e^{Sk l}$ は物質内で電子に働く応力に関連付けられるテンソルであり、

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

と定義される。ここで、 ψ_i と ν_i は自然軌道とその占有数であり、 $\{k, l\} = \{1, 2, 3\}$ である。

この $\tau_e^{Sk l}$ を対角化することで、三つの固有値 $\tau_e^{Sii} (i = 1, 2, 3)$ ($\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$ とする) と、それぞれに対応する固有ベクトルを得る。これまでの我々の研究によって、この固有値・固有ベクトルが、化学結合性を特徴付ける指標となりうる事が示されている。例えば文献 [2] ではプログラムパッケージ QEDynamics[3] を用いて炭化水素分子とアルカリ金属クラスター ($\text{Li}_n, \text{Na}_n (n = 2-8)$) に対する $\tau_e^{Sk l}$ の計算を行い、共有結合性や金属結合性がラグランジュ点と呼ばれる点 [4] での τ_e^{Sii} の最大固有値や差固有値によって特徴付けられるということが示されている。(なおラグランジュ点とは原子間でテンションが $\vec{0}$ になる点であり、本研究ではこの点を化学結合を代表する点とみなす。) 図 1 に、 H_2 分子と Li_4 クラスターの τ_e^{S33} と、それに対応する固有ベクトルを示す。 H_2 分子では、原子間に正の τ_e^{S33} を有し、同時に原子を結びつけるような方向の固有ベクトル (スピンドル構造) を確認できるが、 Li_4 クラスターでは、どの Li-Li 間にも明白なスピンドル構造は見られない。

本研究ではこのような電子ストレステンソルを用いた手法を水素化金属クラスターに適用する。 $\text{Al}_n\text{H}_m (n=2-7, m=0,2)$ クラスターを計算対象とし、 $\tau_e^{Sk l}$ を通じて金属-金属結合、共有結合などの化学結合、また、原子価拡張効果について議論する。図 2 に、 Al_4H_2 クラスター内の Al-Al 結合と Al-H 結合についての τ_e^{S33} とそれに対応する固有ベクトルを示す。Al-H 結合はスピンドル構造を有するが、これに対して Al-Al 結合はスピンドル構造を有していない。ここで、図 2 の原子間における菱形の点は、ラグランジュ点を示している。次に、 Al_nH_m クラスターのラグランジュ点における差固有値を図 3 に示す。 Al_nH_m クラスターはアルカリ金属と炭化水素の中間的な位置にあり、Al-Al と Al-H 結合のうち Al-Al 結合の方が Al-H 結合よりアルカリ金属に近い傾向を有している。この他に、パラジウム水素化物クラスターとプラチナ水素化物クラスターに対して同種の計算を行い、それらの結合について、 $\tau_e^{Sk l}$ によってそれぞれどのように評価されるかを議論する。

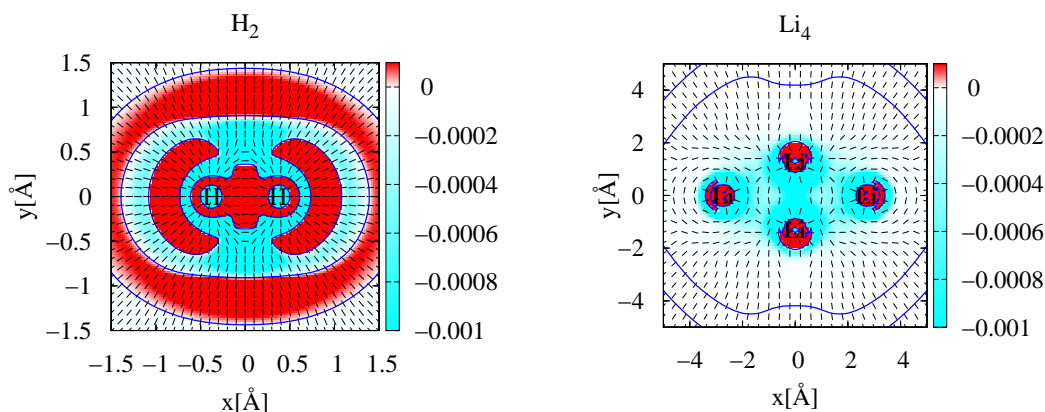


図 1: H_2 分子、 Li_4 クラスターのそれぞれに関する τ_e^{S33} とそれに対応する固有ベクトル

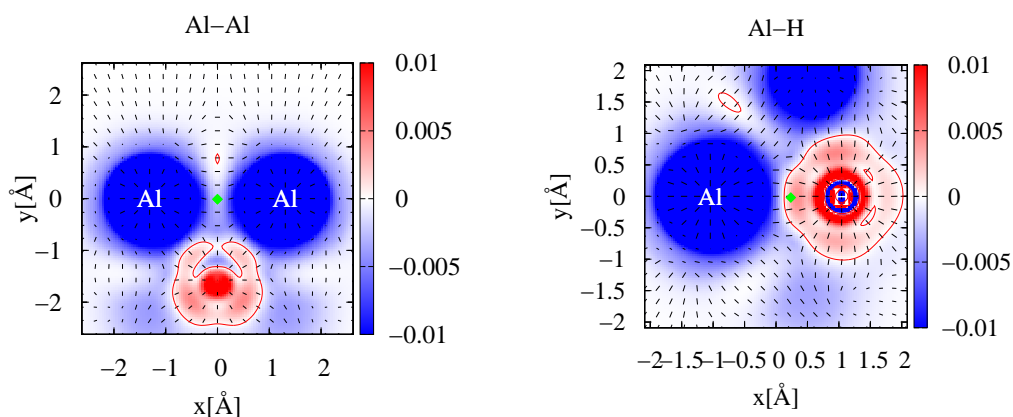


図 2: Al_4H_2 分子の Al-Al 結合、Al-H 結合それぞれに関する τ_e^{S33} とそれに対応する固有ベクトル

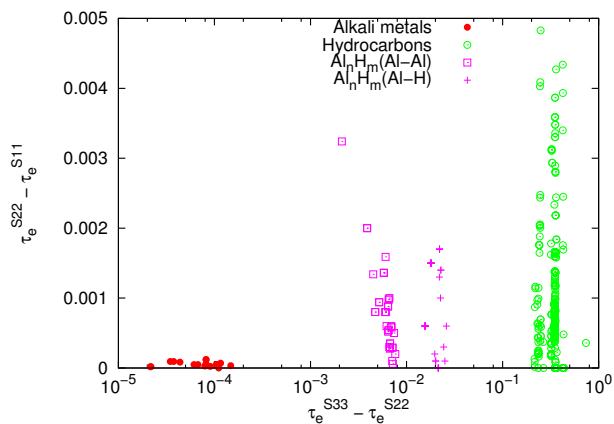


図 3: アルカリ金属、 Al_nH_m ($n=2-7, m=0,2$) クラスターおよび、炭化水素分子のラグランジュ点における τ_e^{Skl} の差固有値

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys., **115**, 8 (2001).
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [3] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>
- [4] P. Szarek, A. Tachibana, J Mol Model. **13**, 651 (2007).