

異核二原子分子の領域エネルギーの核間距離依存性に関する研究

(京大院工) ○内藤 健人, 埜崎 寛雄, 市川 和秀, 立花 明知

Study on interatomic distance dependence of the regional energy of heteronuclear diatomic molecules

(Kyoto University) ○Kento Naito, Hiroo Nozaki, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana

Rigged QED 理論において、電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ [1] は式 (1) で定義される。

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

ここで、 $\hat{\psi}(x)$ は電子の 4 成分ディラック場演算子であり、 x は時空座標を表わす ($x = (ct, \vec{r})$)。

電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ に対して Primary rigged QED を用いて非相対論的近似 (2), (3) を適用し、静電ハミルトニアン の定常状態に関して期待値を取ること で、電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Sk l}$ [2] が得られる。

$$4 \text{ 成分電子場の Small 成分の近似 } \hat{\psi}_S \approx -\frac{1}{2mc} i\hbar \sigma^k D_k \hat{\psi}_L(x) \quad (2)$$

$$\text{Spin-dependent 項を無視 } \sigma^k e_k^\mu D_\mu \cdot \sigma^l e_l^\nu D_\nu \approx (e_k^\mu D_\mu)^2 \quad (3)$$

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

ここで、 $\hat{\psi}_S$ と $\hat{\psi}_L$ はそれぞれ 4 成分電子場 $\hat{\psi}$ の small 成分と large 成分である。また、 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。

また、Rigged QED 理論において定義されている電子運動エネルギー密度演算子 \hat{T}_e [1] に対して同様の手順を踏むことで、電子運動エネルギー密度 n_T [2] を得ることができる。

$$\hat{T}_e(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{\psi}^\dagger(x) \hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) + \left(\hat{D}_e^2(x) \hat{\psi}(x) \right)^\dagger \cdot \hat{\psi}(x) \right) \quad (5)$$

$$n_T(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r}) + \Delta \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})] \quad (6)$$

我々は、この電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Sk l}$ や電子運動エネルギー密度 n_T などの密度量を用いて、化学結合に対する理論的研究を行ってきた。これまでの研究から、電子ストレステンソル密度 $\tau_e^{Sk l}$ が化学結合の共有結合性・金属結合性の指標となりうるということがわかっている [3]。

また、電子運動エネルギー密度 n_T が正である領域を分子の領域と定義し、さらにその領域をラグランジュ面で分割することで、原子固有の領域を定義する研究も行われている。 n_T がゼロとなる面は electronic interface と呼ばれ、分子の表面を表わすと解釈でき

る。ここで、ラグランジュ面はテンション密度 τ_e^{Sk} のセパトリクスとして定義される。テンション密度 τ_e^{Sk} は電子ストレステンソル密度 τ_e^{SkI} の発散から得られるベクトル場である ($\tau_e^{Sk} = \sum_{l=1}^3 \partial_l \tau_e^{SkI}$)。また、テンション密度 τ_e^{Sk} がゼロとなる点はラグランジュ点と呼ばれる。

本研究では、いくつかの二原子分子を対象に、この原子固有の領域それぞれについてエネルギー密度を積分し、それぞれの原子の領域エネルギーを求める。特に、異核二原子分子について、領域エネルギーの核間距離依存性から、化学結合についての議論を行う。ここで、エネルギー密度 ε_τ^S は電子ストレステンソル密度 τ_e^{SkI} のトレースから得られ ($\varepsilon_\tau^S(\vec{r}) = \sum_{k=1}^3 \tau^{Skk}(\vec{r})/2$)、全空間で積分を行うと系の全エネルギー E に一致する ($\int \varepsilon_\tau^S(\vec{r}) d\vec{r} = E$)。

なお、核間距離が大きい場合の電子状態を正確に取り扱うために、MOLPRO パッケージを使用し、多参照配置間相互作用法 (Multireference configuration interaction method, MRCI 法) を用いて自然軌道 ψ_i を求める。この自然軌道を使用し、我々の開発したプログラムコード QEDynamics [4] を用いて領域エネルギーの計算を行う。

図1は平衡核間距離 (1.59Å) における LiH 分子、図2は核間距離 9.00Å における LiH 分子の図である。図1において、Li 原子は (-0.42Å, 0.00Å)、H 原子は (1.17Å, 0.00Å) に位置している。また、図2において、Li 原子は (-1.14Å, 0.00Å)、H 原子は (7.86Å, 0.00Å) に位置している。カラーバーはエネルギー密度 ε_τ^S を、矢印はテンション密度 τ_e^{Sk} を、青の点はラグランジュ点を、黒太線はラグランジュ面を、青細線は electronic interface を示す。

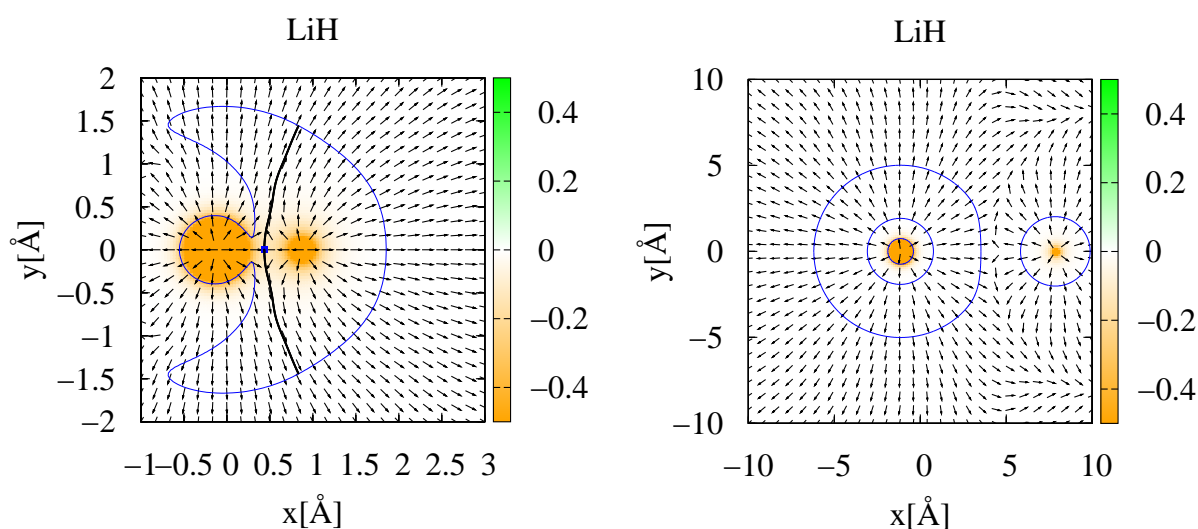


図 1: 平衡核間距離 (1.59Å) における LiH

図 2: 核間距離 9.00Å における LiH

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 3497 (2001).
- [2] A. Tachibana, J. Chem. Phys. **115**, 8 (2001).
- [3] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, and A. Tachibana, AIP ADVANCES, **2**, 042195 (2012).
- [4] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa and A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>