

3P106

電子ストレステンソル密度の原子核間距離依存性による化学結合性の理論的研究

○谷内公紀¹、埜崎寛雄¹、市川和秀¹、立花明知¹

¹ 京大院工

taniuchi.koki.68n@st.kyoto-u.ac.jp

電子ストレステンソル密度は、Rigged QED 理論から得られる電子ストレステンソル密度演算子 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ [1] に由来するものである。 $\hat{\tau}_e^{\Pi kl}$ は電子の 4 成分ディラック場演算子 $\hat{\psi}_e(x)$ を用いて以下のように書ける。

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

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 (4 成分電子場の small 成分 $\hat{\psi}_{eS}(x)$ を large 成分 $\hat{\psi}_{eL}(x)$ で $\hat{\psi}_{eS}(x) \approx -\frac{1}{2m_e c} i\hbar \sigma^k D_k \hat{\psi}_{eL}(x)$ のように近似し、スピン依存項を無視する) を適用し、静電ハミルトニアンのみで計算した電子状態で期待値をとることで電子ストレステンソル密度は以下のように得られる。

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

ここで $\psi_i(\vec{r})$ は自然軌道を、 ν_i は占有数を示す。電子ストレステンソル密度を対角化すると 3 つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) ($\tau_e^{S33}(\vec{r}) \geq \tau_e^{S22}(\vec{r}) \geq \tau_e^{S11}(\vec{r})$) が得られる。また、Rigged QED 理論から運動エネルギー密度演算子 $\hat{T}_e(x)$ も得ることが出来るが、この演算子に電子ストレステンソル密度演算子と同様の手順を適用させれば運動エネルギー密度 $n_T(\vec{r})$ を得ることが出来る。

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

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

我々のこれまでの研究から、電子ストレステンソル密度の固有値 τ_e^{Sii} と最大固有値 τ_e^{S33} に対応する固有ベクトルが共有結合性や金属結合性を特徴付ける指標となり得ることが分かっている [2]。共有結合性が強いとされる二原子分子の原子核間では τ_e^{S33} が正となり、これは引張応力が働いていることを示す。なおかつ対応する固有ベクトルが二つの原子核を紡錘型に結びつけるような構造を有する。この構造のことをスピンドル構造という [3]。一方の金属結合性が強いとされる二原子分子の原子核間では τ_e^{S33} が負となり、これは圧縮応力が働いていることを示す。また、それに加えて 3 つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) が縮退している傾向にあることが分かっている。

原子核間にまたがる Lewis 電子対は共有結合的なスピンドル構造を示すことが議論されている [4]。たとえ金属結合的な二原子分子であっても、核間距離を平衡核間距離よりも大きくすると同様の構造を示し、共有結合的であるとされている。

これまで我々は、主として平衡核間距離において電子ストレステンソル密度の計算を行ってきた。共有結合的な二原子分子に関しては平衡核間距離においてスピンドル構造の存在が数値的に確認されている。しかし、平衡核間距離よりも核間距離を大きくした場合に関しては、電子ストレステンソル密度の計算は共有結合的・金属結合的な分子の何れについてもあまり行われていない。

本発表では、H から Cl までの原子からなる二原子分子に対し、平衡核間距離から核間距離を変化させたときの電子ストレステンソル密度がどのように変化するかを計算する。また、核間距離

が大きいときの電子状態を正確に計算すべく、多参照配置間相互作用 (MRCI) 法を使用する。それによって得られた電子状態を使用し、我々の開発したプログラムコード QEDynamics[5] を用いて電子ストレステンソル密度を計算する。

また、イオン結合性についても議論する。共有結合性や金属結合性が強いとされる二原子分子に関しては基底状態での計算を主に行ってきたが、イオン結合性が強いとされる二原子分子に関しては同一対称性の基底状態と第一励起状態について電子ストレステンソル密度の計算を行う。同一対称性の二状態において、平衡核間距離では一方の状態が共有結合的で他方がイオン結合的となる。二状態のポテンシャルエネルギー曲線は非交差則より交わることはないが、エネルギー値が非常に近くなる点が存在し、その付近を境に結合性が入れ替わることが知られている。結合性が入れ替わった後もやはり、一方は共有結合性を示し、すなわちスピンドル構造が現れるものと考えられる。そして、他方はイオン結合性を示し、スピンドル構造は現れないと考えられる。これを数値的に確認する。

下図は Li_2 の平衡核間距離 2.70\AA (左図) と平衡核間距離よりも大きい核間距離 6.35\AA (右図) での電子ストレステンソル密度の図である。図中の緑破線は運動エネルギー密度が 0 となる領域であり electronic interface (S) という。これにより原子や分子の表面を定義できる。図中の青線は最大固有値が 0 となる等高線を示す。左図ではスピンドル構造を確認できないが、右図ではスピンドル構造を確認できる。

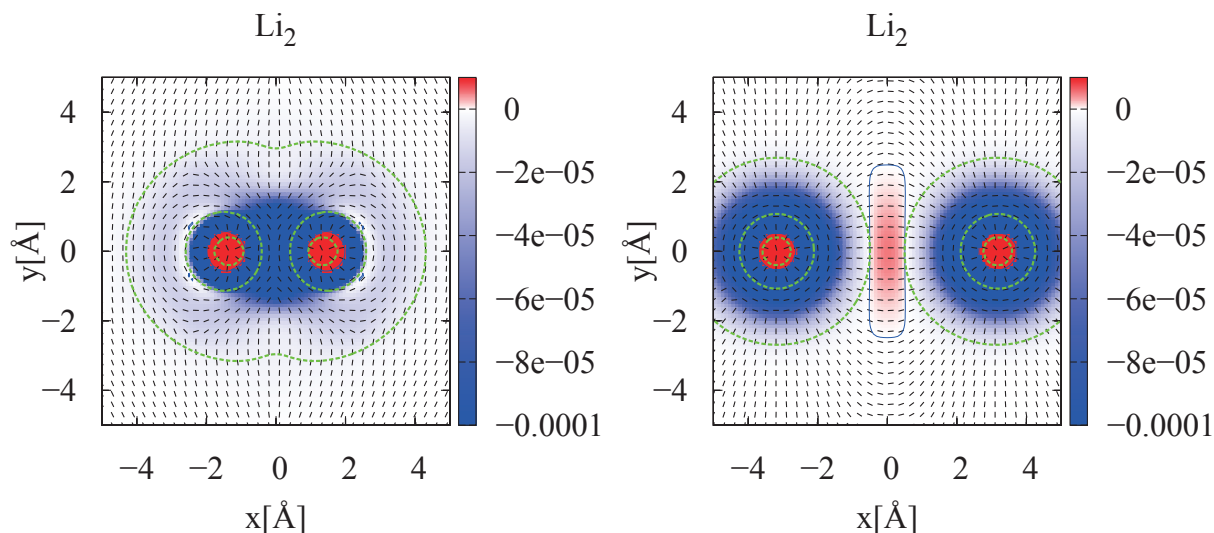


図 1: Li_2 の平衡核間距離 2.70\AA (左図) と平衡核間距離よりも大きい核間距離 6.35\AA (右図) での電子ストレステンソル密度の最大固有値と、それに対応する固有ベクトル。原子核の位置は左図が $x = \pm 1.35\text{\AA}$ 、右図が $x = \pm 3.175\text{\AA}$ である。

参考文献

- [1] A. Tachibana, J. Chem. Phys., 115, 3497 (2001)
- [2] K. Ichikawa, H. Nozaki, N. Komazawa, A. Tachibana, AIP ADVANCES 2, 042195 (2012)
- [3] A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. 100, 981 (2004)
- [4] A. Tachibana, In Concepts and Methods in Modern Theoretical Chemistry, CRC Press, Florida (2013) pp235-251
- [5] QEDynamics, M. Senami, K. Ichikawa, A. Tachibana
<http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html>