

QEDの局所物理量に基づく水素結合に関する理論的研究

¹京大院工○伊藤圭人¹, 瀬波大士¹

Theoretical Study of Hydrogen Bonds by Local Physical Quantities of Quantum ElectroDynamics

○Ito Keito¹, Senami Masato¹¹ Department of Micro Engineering, Kyoto University

【Abstract】

We have been studying the nature of chemical bonding by the electronic stress tensor density and the electronic kinetic energy density which are local physical quantities of rigged quantum electrodynamics (RQED) theory. The electronic stress tensor density is known to classify the covalency and metallicity. In addition, the ionic bonding can be distinguished by the morphology of the electronic interface, the zero surface of the kinetic energy density. In this study, we discuss how the hydrogen bonding is expressed using these quantities. The hydrogen bonding shows the same degeneracy of the eigenvalues of the electronic stress tensor density as the covalent bonding and has “spindle structure”, which means bonds have strong directionality. The morphology of electronic interface of the hydrogen bonding is the same as that of the ionic bonding. This similarity is because both the hydrogen bonding and the ionic bonding are formed by electrostatic interaction.

【序】

Rigged QED[1]の局所物理量である電子ストレステンソル密度や運動エネルギー密度を用いて化学結合性の評価と分類が行われている。電子ストレステンソル密度の3つの固有値と対応する固有ベクトルを見ることで共有結合性と金属結合性を特徴づけることができる[2]。共有結合では結合領域で最大固有値が正であり、対応する固有ベクトルが各々の原子核を結ぶような向きに並ぶ。この構造を「スピンドル構造」と呼び、結合の強い方向性という共有結合の特徴を表している。また、金属結合では3つの固有値が負の値であり縮退している。電子ストレステンソル密度の固有値の縮退度を見ることで共有結合性と金属結合性を判別できる。半金属の結合は共有結合と金属結合の中間の縮退度を持っている。イオン結合は Rigged QED における運動エネルギー密度を用いて特徴づけられる[3]。運動エネルギー密度は正と負の両方の値を取りうる物理量であり、正の領域は古典的な運動が可能な領域、負の領域は古典的な運動が制限される領域を表す。運動エネルギー密度のゼロ面を *electronic interface* と呼び、これにより原子や分子の表面の定義として用いる。イオン結合では *electronic interface* がそれぞれの原子で分離しており、結合領域は運動エネルギー密度が負となっている。これはカチオンとアニオンで分離していることを意味している。

水素結合は一般に電気陰性度の差による静電的な相互作用による結合であり共有結合と同様に強い方向性を持つと知られている。本研究では Rigged QED の局所物理量を用いて水素結合の特徴がどのように表されるかを示し、他の結合とどのように区別できるか説明する。

【理論・計算手法】

電子ストレステンソル密度 τ_e^{SkL} は電子ストレステンソル密度演算子に対し非相対論近似を適用し静電ハミルトニアン H_0 の定常状態の期待値をとることで得られ、自然軌道を ψ_i 、占有数を v_i として次のように書ける。

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

τ_e^{SkL} を対角化することで3つの固有値 τ_e^{Sii} ($i = 1, 2, 3$) ($\tau_e^{S33} \geq \tau_e^{S22} \geq \tau_e^{S11}$)が得られる。

τ_e^{SkL} の発散を電子テンション密度と定義する。原子間の結合に対し、テンション密度のどの成分も0となる点が存在する場合に、この点をラグランジュ点と呼ぶ。ラグランジュ点における物理量を見ることでその結合の特性を評価できる。

運動エネルギー密度 n_{Te} は運動エネルギー密度演算子を静電ハミルトニアンの定常状態で期待値を取って得られ、以下のように定義される。

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

n_{Te} が正の領域を electronic drop region (R_D)、負の領域を electronic atmosphere region (R_A)、 $n_{Te} = 0$ で定義される面を electronic interface (S)と呼ぶ。

計算対象は水クラスター $(H_2O)_n$ とし最適化構造を用いる。DFT計算により電子状態を計算し、局所物理量計算には我々のグループが開発した QEDynamics を用いる。

【結果・考察】

Fig. 1 に水クラスターのラグランジュ点における τ_e^{SkL} の固有値の縮退度を示す。以前の研究で使用した炭化水素、Al クラスター、GeSbTe クラスター、アルカリ金属、イオン化合物のデータも合わせて示した。固有値の差を取り、それぞれの絶対値で割ることで縮退度を表している。水クラスターの縮退度は共有結合である炭化水素と同様のものとなった。また、水素結合の最大固有値の固有ベクトルはスピンドル構造を持っており、共有結合と同様に方向性を持つ結合であることが確認できた。

Fig. 2 は水素結合の運動エネルギー密度を図示したものである。結合間の黒点はラグランジュ点を表している。イオン結合と同様に、それぞれの水分子で electronic interface は分離している。イオン結合も水素結合も静電的な力による結合であるという類似性が表れたと考えられる。

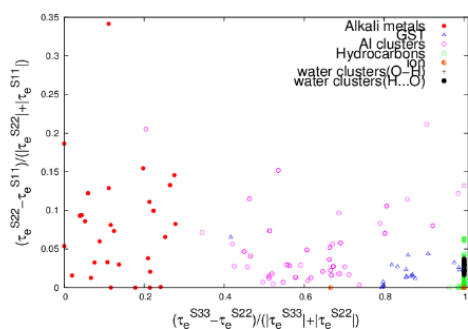


Fig. 1. The degeneracy of eigenvalue of the electronic stress tensor density at the Lagrange point

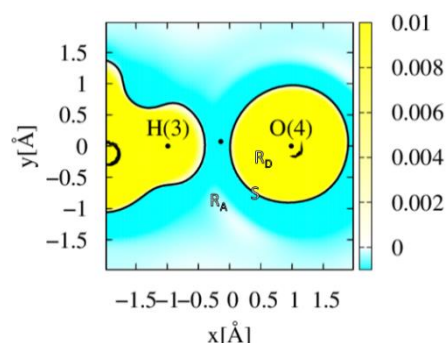


Fig. 2. The kinetic energy density map of $(H_2O)_2$

【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] H. Nozaki, Y. Fujii, K. Ichikawa, T. Watanabe, Y. Aihara, A. Tachibana, J. Comput. Chem., 37, 1924 (2016)