

QED(Quantum Electrodynamics) に基づく局所応力と化学反応性

(京大院工) 立花明知

【序】化学反応の場の理論的研究の一環として、本報告においては、QED(Quantum Electrodynamics)に基づく一般化された化学反応性の統一的スキームに重要な役割を演ずる量子エネルギー密度と応力・張力密度のくりこみ理論を展開する。とりわけ、量子運動エネルギー密度と共有結合を特徴付ける量子応力・張力密度に由来するスピンドル(spindle)構造の輻射場補正はきわめて見通しのよい形で与えられることを示す。

【理論】電子間に働く力は輻射場によってもたらされるという“action through medium”(近接作用)の観点から得られた QED [1]における Hamiltonian energy density operator の non-relativistic 極限をとると次式が得られる (cf. rigged QED theory ; [1-4]) :

$$\hat{H}_{\text{non-relativistic QED}}(\vec{r}) = \frac{1}{8\pi} \left(\hat{E}^2(\vec{r}) + \hat{B}^2(\vec{r}) \right) + \hat{T}(\vec{r}), \quad \hat{T}(\vec{r}) = \sum_a \hat{T}_a(\vec{r})$$

ここで、 $\hat{E}(\vec{r})$ は電場、 $\hat{B}(\vec{r})$ は磁場、 $\hat{T}_a(\vec{r})$ は荷電粒子 a の運動エネルギーを表す：

$$\hat{T}_a(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{c}_a^+(\vec{r}) \hat{D}_{ak}^2(\vec{r}) \hat{c}_a(\vec{r}) + \hat{D}_{ak}^{+2}(\vec{r}) \hat{c}_a^+(\vec{r}) \cdot \hat{c}_a(\vec{r}) \right),$$

$$\hat{D}_{am}(\vec{r}) = \partial_m + i \frac{Z_a e}{\hbar c} \hat{A}_m(\vec{r})$$

nonadiabatic vibronic interaction を含む化学反応ダイナミクスへの応用に向けて、rigged QED theory [1]においては、原子核の運動も正準量子化された場として取り扱われている。このことにより、電子と原子核の荷電密度と電流密度が統一的な Maxwell 方程式に従い、くりこみ理論への見通しもよい。Fock space で ensemble average をとると任意の領域の量子力学的エネルギー密度が得られる。近接作用として Lorentz force に加えて tension が現れる。定常状態においては両 force density は完全に打ち消しあう。とりわけ、電子の kinetic energy density $n_{T_e}(\vec{r}) = \langle \hat{T}_e(\vec{r}) \rangle$, tension density $\vec{t}_a^S(\vec{r}) = \langle \hat{\vec{t}}_a^S(\vec{r}) \rangle$ は化学結合の生成・切断の全く新しい描像を与え、新しい化学反応様式の予言に有用であると期待される。また、電子 energy density $n_E(\vec{r})$ を積分すると任意の領域の電子エネルギー $E_R = \int_{\vec{r} \in R} d^3\vec{r} n_E(\vec{r})$ が計算でき、全系のエネルギー分割 $E = \sum_R E_R$ が得られる。

また、領域エネルギー E_R は Volta 接触電位、仕事関数を与える：

Electronic drop and
atmosphere regions

Electronic drop region R_D
 $R_D: n_T(\vec{r}) > 0 \Rightarrow$ Neoclassical reality
 Electronic atmosphere region R_A
 $R_A: n_T(\vec{r}) < 0 \Rightarrow$ Quantum tunneling
 Electronic interface S
 $S: n_T(\vec{r}) = 0$

Chemical potential inequality
principle

$$m_k = m_k + \sum_{R \in R(k)} a_{RR}$$

$$m_k = \left(\frac{\partial E_R}{\partial N_R} \right)_{S, N, N_{R \in R(k)}}$$

$$a_{RR} = \left(\frac{\partial E_R}{\partial N_R} \right)_{S, N, N_{R \in R(k)}}$$

Volta contact potential
difference

$$f_R - f_{R'} = \Phi_{R'} - \Phi_R$$

f_R : the intrinsic Volta electric potential
 Φ_R : the intrinsic Herring-Nichols work function

$$m_{R'} = -e\Phi_{R'} - e f_{R'} = -e\Phi_R - e f_R$$

$$-e f_R = \sum_{R \in R(k)} a_{RR}$$

$$-e\Phi_R = m_k$$

原子・分子やイオンの電荷を，rigged QED theory に linear response theory を適用して求めると，通常の静止した状態の電荷（direct charge）のみならず，電子の流れに依存した電荷（static wind charge）や原子核の動的状態に特徴的な電荷（dynamic wind charge）の概念が自然に導かれる[3]．とりわけ，分子エレクトロニクスやナノテクノロジーへの応用においては，局所的な電流密度が極めて大きくなるのが十分予想されるので，量子エネルギー密度，量子運動エネルギー密度や量子応力・張力密度に由来する電子ストレス，スピンドル(spindle)構造や dynamic wind charge などの新しい局所力，化学反応性概念が直接的に役立つ．

例えば，基底状態の水素原子の電子の場のエネルギー密度は輻射場，くりこみ補正のない断熱近似で無限大の自己エネルギー密度を除き

$$\begin{aligned} \frac{1}{8p} E_{\text{adiabatic finite}}^2(\vec{r}) &= \frac{4Z^5 e^2}{pa^4} \frac{1}{x^4} \left(-1 + \left(1 + x + \frac{1}{2}x^2\right)e^{-x} \right), \\ &\xrightarrow{x \rightarrow 0} -\frac{2Z^5 e^2}{3pa^4} \frac{1}{x}, \\ &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{4Z^5 e^2}{pa^4} \frac{1}{x^4}, \end{aligned}$$

運動エネルギー密度は，同様に，

$$\begin{aligned} n_{T_e}(\vec{r}) &= \frac{Z^5 e^2}{pa^4} \left(\frac{2}{x} - \frac{1}{2} \right) e^{-x}, \\ &\xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{2Z^5 e^2}{pa^4} \frac{1}{x}, \\ &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} o(e^{-x}), \end{aligned}$$

ここに， $x = \frac{2Z}{a}r$ ， $a = \frac{\hbar^2}{me^2}$ ．従って，全エネルギー密度は

$$\begin{aligned} n_{H_{\text{adiabatic finite}}}(\vec{r}) &= \frac{4Z^5 e^2}{pa^4} \frac{1}{x^4} \left(-1 + \left(1 + x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}x^3 - \frac{1}{8}x^4\right)e^{-x} \right), \\ &\xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{4Z^5 e^2}{3pa^4} \frac{1}{x}, \\ &\xrightarrow{x \rightarrow \infty} -\frac{4Z^5 e^2}{pa^4} \frac{1}{x^4}, \end{aligned}$$

と書け，原点における cusp condition を満足している．全空間にわたる積分は

$$\int d^3\vec{r} n_{H_{\text{adiabatic finite}}}(\vec{r}) = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2},$$

となり，よく知られた値を与える．

講演では，他の反応性指数，輻射場補正やより複雑な原子・分子・凝縮系へのいくつかの応用例を示し，理論の適用範囲を実証する予定である．

References:

- [1] "Field Energy Density in Chemical Reaction Systems," A. Tachibana, in *Fundamental Perspectives in Quantum Chemistry: A Tribute to the Memory of Per-Olov Lowdin*, Eds. by Erkki Brandas and Eugene Kryachko (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003), in press.
- [2] "Energy Density in Materials and Chemical Reaction Systems," A. Tachibana, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contributions of Robert Parr*, edited by Sen, K. D. (World Scientific, Singapore, 2002), Chap. 45, pp. 1327-1366.
- [3] "First-Principle Theoretical Study on the Dynamical Electronic Characteristics of Electromigration in the Bulk, Surface and Grain Boundary," A. Tachibana, in *Stress Induced Phenomena in Metallization*, edited by S. P. Baker (American Institute of Physics, New York, 2002), pp. 105-116.
- [4] "Electronic energy density in chemical reaction systems," A. Tachibana, *Journal of Chemical Physics*, **115**, 3497-3518 (2001).