

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810004

研究課題名(和文)場の量子論に基づく化学理論の研究

研究課題名(英文)Study of Chemical Theory Based on Quantum Field Theory

研究代表者

市川 和秀 (Ichikawa, Kazuhide)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50401287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子ストレステンソル密度や場の量子論に基づいた他の密度量を用いて化学結合性・反応性を理解するという手法を深化・発展させることを、より多くの分子系に適用してその有用性を示す研究を行った。従来までわかっていた共有結合・金属結合に加え、半金属同士の結合やイオン結合がどのように表されるのかが明らかとなった。電子テンション密度のセパトリクスが分子内原子の境界のよい定義となる事が数値的に検証された。電子運動エネルギー密度のゼロ面が、原子やイオンの外側の境界を与えるよい指標となる事がわかった。

研究成果の概要(英文)：The concepts of electronic stress tensor density and energy density give new viewpoints for conventional ideas in chemistry. In this study, we scrutinize the electronic stress tensor and energy density and other related quantities such as tension density and kinetic energy density, which are based on quantum field theory, and show their connection to the concepts in chemistry. The findings are: (i) relation between zero surface of the electronic kinetic energy density and size of atoms, (ii) meaning of separatrix of the tension field as a boundary surface of atoms in a molecule, (iii) interpretation of energy density based bond order as directional derivative of a total energy of a molecule regarding the bond direction, and (iv) eigenvalues of the stress tensor as tools to classify types of chemical bond.

研究分野：理論化学

キーワード：電子ストレステンソル密度 量子電磁力学 化学結合理論

1. 研究開始当初の背景

1927年のハイトラ・ロンドン理論により化学結合の本質が量子力学で説明された。以来、化学が物理学で理解されるようになったという意味で画期的な理論である。一方、物理学ではより基本的な理論として、特に素粒子理論として場の量子論が発展し、およそ一世紀後の現在でも実験で証された最先端の理論として成功をおさめている。その中でも荷電粒子と光子の相互作用を扱う量子電磁力学(Quantum Electrodynamics, QED)はもっとも精密な物理理論とされている。原子核と電子からなる原子分子系も深いレベルではこのQEDで記述されるべきであるが、化学分野におけるQEDはクーロン力に対する非常に小さい補正としてのみ扱われ、QEDを用いて化学結合・反応が議論されることは長く行われてこなかった。近年になって、立花が原子核をシュレディンガー場として含むQEDであるRigged QED理論およびそれを用いた化学理論を提案し(A. Tachibana, J. Chem. Phys. (2001)), 場の量子論に基づく化学理論の研究が始まった。

Rigged QEDに基づく化学理論では、基本的な量は場の量、つまり空間各点で定義される密度量である。これは量子力学ではエネルギーなどの積分量(期待値)のみを扱うのと大きな違いがある。従来の化学理論でも電子の電荷密度は議論されるが、場の量子論であるRigged QEDの運動方程式に基づく他の重要な密度量が定義される。代表者はこのような密度量を用いて化学現象を理解する研究を行ってきた

ここでは最も重要な電子ストレステンソル密度について詳述する。一般にストレステンソルは応力の空間的異方性を表現する 3×3 の行列だが、対角化したときの固有値が正ならば、その固有ベクトルに直交する面を隔てた両側が互いに相手側を引き上げる引っ張り応力が働き、逆に負ならば相手側を押しやる圧縮応力が働く。化学結合理論として重要な発見は、共有結合性が電子ストレステンソル密度の正の固有値で表されるということである(A. Tachibana, Int. J. Quant. Chem. (2004))。また、最大固有値を与える固有ベクトルが共有結合の方向性を示す。一方、共有結合とは全く異質の金属結合については3つの固有値が負で縮退しており、共有結合におけるパターンと大きく異なる。負で縮退したストレステンソル固有値は、古典的な物質では液体が持つ様式であり、液体の等方性や融通無碍に動き回る性質を表しているが、金属結合に関与する電子が「自由電子」「電子の海」と形容されることと合致する。このことはアルカリ金属において検証が行われた。(K. Ichikawa et. al., AIP Advances (2012))

このように、電子ストレステンソル密度を用いることで化学結合のより深い本質への

扉が開かれた。そこで、電子ストレステンソル密度や場の量子論に基づいた他の密度量を用いて化学結合性・反応性を理解するという手法を深化・発展させることは有望であり、より多くの分子系に適用してその有用性を示すことが重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は場の量子論、特に量子電磁力学を用いて化学結合・反応を理解するという手法を深化・発展させるとともにより多くの分子系に適用してその有用性を示そうとするものである。具体的な研究目的は以下の三つである。

- (1) 電子ストレステンソル密度による化学結合理論の展開
- (2) 電子運動エネルギー密度と電子テンション密度による分子内原子の境界面の定義とその応用
- (3) 領域化学ポテンシャルによる局所的な化学反応性指標の定義とその応用

量子化学の分野においては、電子状態計算理論の進展と計算機性能の発展が相まって、分子の全エネルギーや電子密度を計算することは比較的容易に行うことができる。これらの量に加えてさらに多くの本質的な情報を取り出すための有用な手段が電子ストレステンソル密度を初めとした場の量子論に基づく密度量である。代表者はこれらの量を計算する独自のプログラムコードを開発し、場の量子論に基づく化学結合や化学反応の研究を世界に先駆けて行ってきた。本研究によりその手法を深化・発展させるとともにより多くの分子系に適用してその有用性を示すことができる。

従来の手法では分子系は分子軌道法、周期系はバンド理論というように、それぞれの系の電子状態計算理論に依拠した解析方法が行われていたが、場の量子論に基づく方法は実空間上に分布する様々な密度量で解析を行うことが可能なため、統一的な評価が可能である。これは、電池系や量子エレクトロニクス系といった社会的ニーズの高い複雑な量子系についての評価方法の向上に貢献することができ、大きな意義があると考えている。

3. 研究の方法

前節の(1)(2)(3)それぞれについて述べる。

(1) 金属原子からなるクラスター構造および非金属原子からなるクラスター構造を作成し、電子ストレステンソル密度の固有値の符号と縮退度で結合性を特徴付けるといった手法を検証する。金属性と共有結合性の間の定量的な分類を行うために、二種類ある差固有値の2次元プロットを用い、異なる種類のクラスター毎にグループ化するかを調べる。特に、半金属といわれている元素の位置づけに注目する。周期系の場合を同様に

計算し、クラスターモデルとの比較を行う。

次に、この知見をもとに、イオン結合性についての研究を行う。電子ストレステンソル密度の固有値の符号と縮退度でイオン結合性が特徴づけられるかどうか、また、他の指標が必要かを調べる。また、水素と金属原子が作る3中心2電子結合といった原子価拡張効果(hypervalency)が電子ストレステンソル密度でどのように表現されるかを調べる。

(2)電子テンション密度は空間の各点で定義されたベクトル場であるが、これは一般に各原子核から放射状にのびており、これらが衝突する面(セパラトリクス)でもって分子内原子の境界を定義する。セパラトリクスの効率的な探索プログラムを開発し、金属-非金属クラスターモデル(最小の二原子分子を含む)を用いて検証する。各原子の領域内での電荷密度を積分し、各原子に付随した電荷の値を求め、従来法との比較を行う。このような手法が周期系についても有効かどうかを調べる。

(3)金属クラスターに水素が吸着する過程において、電子運動エネルギー密度のゼロ面(これはクラスターの表面に相当する)上での領域化学ポテンシャルを計算し、その大小と吸着のしやすさについて関連性を調べる。これは既にPtクラスターでの先行研究において有効である(領域化学ポテンシャルが低いところに水素が吸着する)ことがわかっているが、これを他の金属および周期系で検証する。

以上に述べた基礎的な研究の応用として、Li電池電解質系への応用を行う。電解質の安定性やLiイオンの移動度といった重要な物性について、電子ストレステンソル密度や領域化学ポテンシャルによる予測方法を開発する。具体的な対象物はLi₃PS₄やLi₇P₃S₁₁といった硫化物電解質などであり、酸化物との物性の比較や、異なる結晶相やアモルファス相による違いを調べる。

4. 研究成果

- (1) Ge, Sb, Te 原子(GST)間に結合を持つ分子について、電子ストレステンソル密度の固有値の符号と縮退度で結合性を特徴付けるといった手法を検証した。二つある差固有値の散布図を用いて金属性と共有結合性の間の定量的な分類を行った。GST間の結合はアルカリ金属と炭化水素分子の中間的な値を持つことが見出され、これはGSTが従来半金属と分類されてきたことと合致する。電子テンション密度は空間の各点で定義されたベクトル場であるが、一般に各原子核から放射状にのびており、これらが衝突する面(セパラトリクス)でもって分子内原子の境界を定義する。セパラトリクスの

効率的な探索プログラムを開発し、上記のGST分子で検証した。また、境界面上でのエネルギー密度の積分値と結合の力の定数の間の相関が高いことを数値的に示し、電子ストレステンソル密度から定義されるエネルギー密度と実測値の間に関係がつく可能性を見出した。

- (2) 上の項目(1)と同様の半金属としての分類が、Gaクラスターについて同様になされることを見出し、また、Gaクラスター中のGa二量体の存在をラグランジュ点(電子テンション密度のゼロ点)の存在から確認することができた。Gaクラスターの運動エネルギー密度のゼロ面上での領域化学ポテンシャルを計算し、その値が小さい(負で絶対値が大きい)場所で水素吸着が起こりやすいことを見出された。これは領域化学ポテンシャルの値が小さい領域が求電子性であることから理解される。
- (3) 電子テンション密度のセパラトリクスでもって分子内原子の境界を定義するという手法の前提として、原子の電子テンション密度が原子核から放射状に出るといったパターンがあることを第1~3周期の原子で数値的に検証した。また、それら原子の運動エネルギー密度のゼロ面の大きさと従来の原子半径・イオン半径が相関していることを検証した。ゼロ面(これは原子の表面に相当する)上での領域化学ポテンシャルを計算し、電気陰性度との相関が大きいことを見出した。
- (4) リチウムイオン伝導体(Li₃PS₄)について電子ストレステンソル密度及び電子運動エネルギー密度(われわれの定義では正負いずれの値もとりの)を計算し、その値がゼロとなる等値面の形状によってイオン結合と共有結合ないし金属結合が区別されることを見出した(前項で挙げた差固有値では、イオン結合と半金属間の結合とが区別できない)。Li原子及びS原子のゼロ面の形状をLi-S間結合のものと比較することで、中性のLi原子の価電子がS原子に移動した結果できた結合である事がわかる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

Hiroo Nozaki, Yuji Ikeda, Kazuhide Ichikawa, and Akitomo Tachibana, "Electronic Stress Tensor Analysis of Molecules in Gas Phase of CVD Process for GeSbTe Alloy", Journal of Computational Chemistry, 36, 1240-1251 (2015)

DOI: 10.1002/jcc.23920 査読有
Hiroo Nozaki, Kazuhide Ichikawa, and Akitomo Tachibana, "Theoretical study of atoms by the electronic kinetic energy density and stress tensor density", International Journal of Quantum Chemistry, 116, 504-514 (2016)

DOI: 10.1002/qua.25073 査読有
Hiroo Nozaki, Masato Senami, Kazuhide Ichikawa, and Akitomo Tachibana, "Tension density as counter force to the Lorentz force density", Japanese Journal of Applied Physics, 55, 08PE01(8) (2016) 査読有

DOI: 10.7567/JJAP.55.08PE01
Masahiro Fukuda, Kazuhide Ichikawa, Masato Senami, Akitomo Tachibana, "Dynamical Picture of Spin Hall Effect Based on Quantum Spin Vorticity Theory", AIP Advances, 6, 025108(8) (2016)

DOI: 10.1063/1.4942087 査読有
David J. Henry, Kazuhide Ichikawa, Hiroo Nozaki, Akitomo Tachibana, "Bonding in doped gallium nanoclusters: Insights from regional DFT", Computational Materials Science, 115, 145-153 (2016)

DOI: 10.1016/j.commsci.2016.01.008 査読有
Masahiro Fukuda, Kento Naito, Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana, "Computational Method for the Retarded Potential in the Real-Time Simulation of Quantum Electrodynamics", International Journal of Quantum Chemistry, 116, 932-938 (2016)

DOI: 10.1002/qua.25103 査読有
Hiroo Nozaki, Yosuke Fujii, Kazuhide Ichikawa, Taku Watanabe, Yuichi Aihara, and Akitomo Tachibana, "Theoretical Study of Lithium Ionic Conductors by Electronic Stress Tensor Density and Electronic Kinetic Energy Density", Journal of Computational Chemistry 37, 1924-1934 (2016)

DOI: 10.1002/jcc.24409 査読有

[学会発表](計19件)

市川和秀、福田 将大、立花 明知、4成分 Rigged QED における遅延ポテンシャル項の計算について、第17回理論化学討論会、2014/5/22

桒崎 寛雄、市川和秀、立花 明知、電子ストレステンソル密度による Ge, Sb, Te 原子を含む化学結合に対する理論的

研究、第17回理論化学討論会、2014/5/22

市川和秀、福田 将大、立花 明知、4成分 Rigged QED における電子質量のくりこみについて、第8回分子科学討論会、2014/9/22

桒崎 寛雄、市川和秀、立花 明知、周期系における電子ストレステンソル密度による化学結合の理論的研究、第8回分子科学討論会、2014/9/22

宮本 英宜、桒崎 寛雄、市川和秀、立花 明知、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、第8回分子科学討論会、2014/9/22

市川和秀、福田将大、内藤健人、立花明知、QED による時間発展: 演算子の時間発展と波束の時間発展、第18回理論化学討論会、2015/5/22、大阪大学

谷内公紀、桒崎寛雄、市川和秀、立花明知、二原子分子における電子ストレステンソル密度の核間距離依存性の理論的研究、第18回理論化学討論会、2015/5/20、大阪大学

内藤健人、桒崎寛雄、市川和秀、立花明知、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、第18回理論化学討論会、2015/5/20、大阪大学

市川和秀、福田将大、立花明知、量子電磁力学による時間空間分解シミュレーション方法の研究、第12回原子・分子・光科学 (AMO) 討論会、2015/6/19,20、東京大学

市川和秀、福田将大、立花明知、量子電磁力学による時間発展シミュレーション方法の研究、基研研究会「量子制御技術の発展により拓かれる量子情報の新時代」,2015/7/14、京都大学

市川和秀、福田将大、立花明知、量子電磁力学に基づく時間空間分解シミュレーション方法の研究、基研研究会「熱場の

量子論とその応用」, 2015/9/1, 京都大学
市川和秀、福田将大、立花明知、量子電磁
力学におけるハイゼンベルク演算子の時
間発展と波動関数の時間発展、第9回分
子科学討論会、2015/9/17, 東京工業大学
内藤健人、埜崎寛雄、市川和秀、立花明
知、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、第9回分
子科学討論会、2015/9/18, 東京工業大学
谷内公紀、埜崎寛雄、市川和秀、立花明
知、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、第9回分子科学討論会、2015/9/18,
東京工業大学

Kazuhide Ichikawa, Masahiro Fukuda,
Akitomo Tachibana, Study of
Spacetime-Resolved Simulation Method
Based on QED, 6th JCS International
Symposium on Theoretical Chemistry
(JCS-2015), 2015/10/12, Congress
Center of the Slovak Academy of
Sciences, Smolenice Castle, Slovakia
(招待講演)

Kazuhide Ichikawa, Hiroo Nozaki,
Akitomo Tachibana, Theoretical study
of atomic and molecular systems by
electronic stress tensor density and
kinetic energy density, 日本化学会第
96 春季年会(2016), 2016/3/25, 同志社
大学

Hiroo Nozaki, Masato Senami, Kazuhide
Ichikawa, Akitomo Tachibana,
Theoretical Study of Local Electric
Conductive Properties by Electronic
Tension Density, Thermec ' 2016,
2016/5/30, Graz, Austria, (招待講演)
Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana,
Study of atomic and molecular systems
by electronic stress tensor density
and kinetic energy density, 4th

Changsha International Workshop on
Theoretical and Computational
Chemistry with Materials 2016,
2016/6/11, Changsha, China (招待講演)
Kazuhide Ichikawa, Akitomo Tachibana,
電子ストレステンソル密度と電子運動エ
ネルギー密度による原子分子系の理論的
研究、第4回 CUTE シンポジウム、
2016/6/16、三重大学(招待講演)

〔その他〕
ホームページ
QEDynamics
[http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp
/qed/index.html](http://www.tachibana.kues.kyoto-u.ac.jp/qed/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 和秀(ICHIKAWA, Kazuhide)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：5 0 4 0 1 2 8 7

(2) 研究協力者

立花 明知(TACHIBANA, Akitomo)
京都大学・大学院工学研究科・教授

瀬波 大士(SENAMI, Masato)
京都大学・大学院工学研究科・講師