

化学結合に対する電流の効果の研究

(京大院工) ○瀬波 大土, 市川 和秀, 池田 裕治, 立花 明知

senami@me.kyoto-u.ac.jp

われわれの研究室が開発してきた外部電磁場や電流密度の存在下での電子状態計算について紹介する。これは Rigged QED (Quantum ElectroDynamics) に基づく手法である [1]。これで得られる波動関数をもとに、ストレステンソルによる化学結合理論 [2, 3] を適用して、電磁場や電流存在下での化学結合を議論することができる。

電磁場・電流の効果はベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r})$ として取り入れられる。電子状態を求めるためのシュレディンガー方程式は運動量演算子を共変微分 $\vec{D} = \vec{\nabla} + (ie/\hbar c)\vec{A}(\vec{r})$ を用いて書くことで電磁場の効果入りに拡張できる。

電流密度、ベクトルポテンシャル、波動関数の間の関係は以下で示す様になっており、図1のような手続きに従って、セルフコンシステントに決定する。

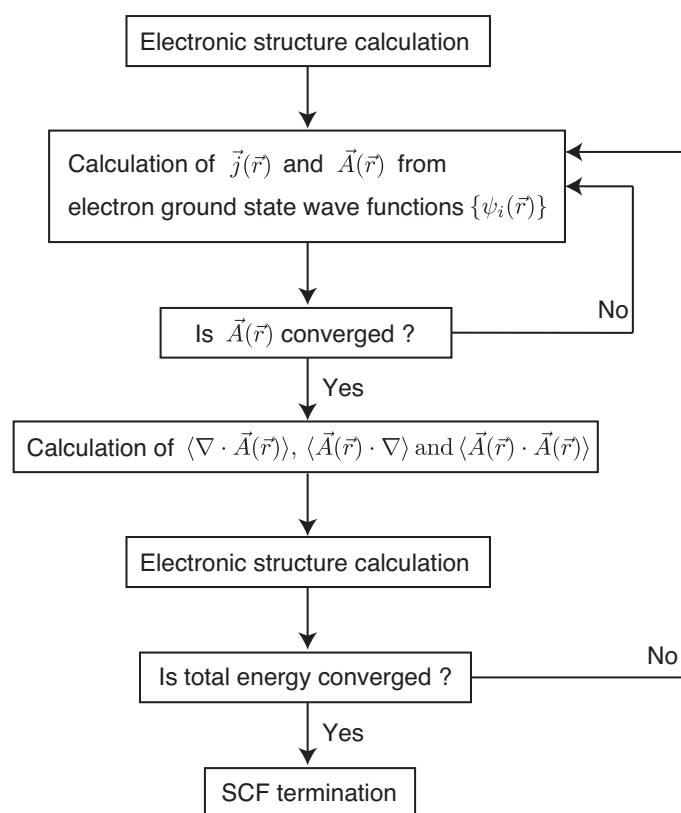


図 1: 電流および電磁場存在下での電子状態計算の手続き。

非相対論極限で、自然軌道 ψ_i 、その占有数を ν_i とすると、系内の電子に誘導される電流密度は

$$\vec{j}_e(\vec{r}) = -\frac{e}{2m} \sum_i \nu_i \left[-i\hbar\psi_i^*(\vec{r})\vec{\nabla}\psi_i(\vec{r}) + \frac{e}{c}\psi_i^*(\vec{r})\vec{A}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + c.c. \right], \quad (1)$$

で、交換項、原子核の電流項、外部電流・電磁場項、および輻射場項を除くベクトルポテンシャルは

$$\vec{A}_A(\vec{r}) = \frac{1}{c} \int d^3\vec{s} \frac{j_{eT}(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|}, \quad (2)$$

で、 j_{eT} は電流密度の横波成分 (*i.e.* $\text{div}j_{eT} = 0$) である。一電子系ではパウリの原理から (2) の寄与は消える。このようにして、Rigged QED に基づく分子内 Biot-Savart law [1] が導かれる。

ベクトルポテンシャル存在下でのストレステンソルの表式は

$$\tau_e^{Sk}(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nu_i [\psi_i^*(\vec{r})D_kD_l\psi_i(\vec{r}) - D_k^*\psi_i^*(\vec{r})D_l\psi_i(\vec{r}) + c.c.], \quad (3)$$

となる。

参考文献

- [1] A. Tachibana, in *Fundamental World of Quantum Chemistry, A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, ed. by E. J. Brändas and E. S. Kryachko, (Kluwer Academic, Dordrecht, 2003), Vol. 2, p. 211.
- [2] A. Tachibana, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 981 (2004).
- [3] P. Szarek and A. Tachibana, *J. Mol. Model.* **13**, 651 (2007).