

## 強磁場中の分子の量子化学計算

(京大院・理) 久保 厚

【序】磁場は伝導電子の振る舞いを研究するには重要な実験手段である。伝導電子について研究されている現象を精密な量子化学計算が可能な分子の系で実現するには強磁場が必要である。例えば  $1\text{nm}^2$  程度の大きさの分子で Aharonov-Bohm 効果を起こすには  $10^4\text{T}$  程度の磁場が必要である。比較的大きな分子の強磁場中の振る舞いは金属と分子の比較を行う上で重要と思われる。一方、白色矮星や中性子星のスペクトルを説明するには  $10^8\text{T}$  程度までの強磁場中での原子のエネルギー準位が必要となってくる。しかしながら分子についての量子化学計算は少ない。あまり強力な磁場のもとではスピン・ゼーマン相互作用ですべての電子の向きがそろってしまい、化学結合では分子が生成されないと考えられていたためだ。そういった思い込みは正しくないことが示されている。[1]  $\text{H}_2^+$  イオンや  $\text{H}_2$  等の簡単な分子について計算が行われている。本研究では Gauge Including Atomic Orbital (GIAO) を基底として用いた量子化学計算のプログラムを作り  $\text{H}_2^+$  イオンについて計算を行った。 $10^7\text{T}$  以下の磁場では  $\text{H}_2^+$  の文献値をうまく再現できた。ただし電子密度分布のプロットから GIAO 計算の問題点が明らかとなった。

【方法】 $\vec{A}$  の座標に中心を持つ GIAO 波動関数は次の式で与えられる。

$$g(\mathbf{z}, \vec{n}, \vec{r}) = N(\mathbf{z}, \vec{n}) \prod_{k=x,y,z} r_A^{n_k} \exp\left(-z r_A^2 - i \vec{A}_A \cdot \vec{r}\right) \quad (1)$$

ベクトル・ポテンシャル  $\vec{A}_A = \frac{1}{2}(\vec{B}_0 \times \vec{A})$  の波数で Gauss 型軌道の位相を変調することにより Lorentz 力による加速の影響を基底関数の中に取り入れている。通常、磁場中の物性を計算する場合は、磁気エネルギーはきわめて弱いので、静磁場の強度  $B_0$  についての微分を  $B_0 = 0$  で計算している。ここでは(1)をそのまま積分して種々の分子積分を計算した。[2-4] (1)の基底関数の指数パラメーター  $z$  としては 631 基底の値を定数 ( $a$ ) 倍して使った。

【結果】水素原子の場合は  $B_{\text{a.u.}} = em_e/4p\hbar e_0 a_0 = 2.35 \times 10^5\text{T}$  の大きさの磁場でクーロン・ポテンシャルと Lorentz 力が同程度の大きさになる。 $B_{\text{a.u.}}$  あたりを境にして軌道が磁場に垂直な平面内で収縮し、球面調和関数で波動関数を表現した時は高次の角関

数を含めないといけなくなってくる。H<sub>2</sub><sup>+</sup>の場合も(1)のような等方的なガウス関数で展開した場合は角度関数の次数  $l = n_x + n_y + n_z$  を大きくとる必要がある。表 1 に最大次

数  $l_{\max}$  が 7 で計算した全エネルギー、核間距離、指数パラメーターの磁場依存性を示

した。全ての量を原子単位で示した。( ) の中は文献値[5]である。最適化された波動関数を用いて、原子核を通る直線上での電子密度を計算し、図 1 に示した。磁場が増大するにつれ電子密度の分子軸に関する対称性が低下していることがわかる。

表 1

$B_0/B_{\text{a.u.}}$	$E_T (l_{\max} = 7)$	$R_{\text{HH}}$	$\mathbf{a}$	Convergence: $l_{\max}$ at the 1E-3 error level.
0	-0.602396	2.00	1.75	2
0.1	-0.600406	1.98	1.75	2
1.0	-0.450477 (-0.44956) [5]	1.64 (1.635)	2.6	2
10.0	3.112032 (3.1159)	0.78 (0.772)	7.6	5
100.0	46.52572 (46.3673)	0.31 (0.320)	56	>6

$B_0=10\text{a.u.}$ の電子密度は  $y$  軸方向に振動している。(1)の式を用いた LCAO 計算では基底関数は  $y$  方向に 0 または  $\vec{k}_{AB} = \pm(\vec{A}_A - \vec{A}_B) = \pm\frac{1}{2}B_0AB = 2\mathbf{p}/1.6$  の波数で変調されてい

る。図 1 (a)に現われた振動は約 2 倍の波数を持っている。原子核の位置に中心を持つ GIAO 関数で LCAO を行う限りこのような異常は避けられないと思われる。

[1] M. D. Jones, et al., Int. J. Quantum Chem. 64, 523 (1997). [2] P. Schmelcher and L. S. Cederbaum, Phys. Rev. A37, 672 (1988). U. Kappes and P. Schmelcher, Phys. Rev. A53, 3869

(1996).[3] K. Ishida, J. Chem. Phys. 118, 4819 (2003). [4] R.Daudel, "Quantum Chemistry", John Wiley & Sons, 1983. [5] A. V. Turbiner and J. C. Lopez Vieyra, Phys. Rev. A68, 012504 (2003).

