

強磁場中の水素分子の波動関数

(京大理) 久保 厚

【序】強磁場のもとでは、Aharonov-Bohm 効果によりエネルギー準位の交差が起こる。このような準位交差を理解することは半導体デバイスの設計等にも役に立つと思われる。ここでは H_2 や H_3^+ の比較的小さな分子について、精密な計算により磁場誘起準位交差について調べる。1 a.u. = 2.35×10^5 T の近傍あるいは超える強磁場中では原子波動関数は Lorentz 力のため磁場に垂直な方向に収縮する。そのため Schmelcher らが磁場に平行に配向した水素分子の計算で使用した様に、非等方 Gauss 軌道で分子軌道を表現する必要がある。¹ 本研究では、1-100 a.u. の磁場について Gauss 基底の exponent を決定し、それを用いて H_2 および H_3^+ のエネルギーを GIAO Hatree Fock 法で計算した。

【方法】

1 . 非等方 Gauss 軌道を用いた強磁場中の水素原子の基底関数の決定。

基底関数として用いた非等方 Gauss 軌道は次の式で表される。

$$|\vec{a}_{A,k}\rangle = \mathcal{N}(\vec{a}, k) \prod_{l=x,y,z} r_{A,l}^a \exp\left\{-z_{k,\perp} (r_{A,x}^2 + r_{A,y}^2) - z_{k,\parallel} r_{A,z}^2 - i\vec{\mathcal{A}}_A \cdot \vec{r}\right\} \quad (1)$$

ここで $\vec{\mathcal{A}}_A = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \times \vec{A}$ は原子核の位置 \vec{A} における静磁場 \vec{B}_0 によるベクトルポテンシャルである。 $z_{k,\parallel}, z_{k,\perp}$ は exponent の磁場に平行な成分と垂直な成分である。1s 軌道を表現するのに N_{GTO} の非等方 Gauss 軌道を用いた。初めに $z_{1,\parallel}, z_{R,\parallel}, a, b$ をパラメーターとし

次の式で $2N_{\text{GTO}}$ 個の exponent を生成し軌道エネルギーを最小化した。

$$z_{k,\parallel} = z_{1,\parallel} \exp\left\{-\ln z_{R,\parallel} \times (k-1)^a\right\} \quad k = 1, \dots, N_{\text{GTO}} \quad (2)$$

$$z_{k,\perp} = \left\{z_{k,\parallel}^b + \left(\frac{1}{4} B_0\right)^b\right\}^{1/b} \quad (3)$$

次に上で求めた exponent を初期値とし $2N_{\text{GTO}}$ 個のパラメーターすべてを変化させ、最適化した。

2 . p 軌道の Gaussian exponent の決定。

p 軌道は簡単のため 1 個の等方的な Gauss 軌道で表し、 H_2 や H_3^+ の Hatree Fock エネルギーを最小化するように決めた。s 軌道は 1 で求めた 5 個 Gauss 基底を、311 に短縮して用いた。

【結果と考察】

式(2,3)を使った最適化では $a = 0.75$, $b = 2.32$ とした。結果を表 1 にまとめた。5 個の Gauss 基底関数を用いると 1 番目の最適化で 1×10^{-3} のエネルギーの精度が得られた。10 個の Gauss 基底を用いた場合は 2 番目の最適化を組み合わせると 5×10^{-7} のエネルギーの精度が得られた。

表 1 . 水素原子の 1s 状態のエネルギー

$B_0/a.u.$	N_{GTO}	$e_{1s}/a.u.$		
		Eq.(2,3)による最適化	すべての指数の最適化	Kravchenko ² の厳密解
1.0	5	-0.33098	-0.33103	-0.331168896733
1.0	7	-0.331139	-0.331157	
1.0	10	-0.331154	-0.33116836	
10	5	3.25250	3.25237	3.252202836286
100	5	46.21091	46.21057	46.210195763695

次に上で決めた基底関数を用い H_2 および H_3^+ のエネルギーを計算した。 H_2 で分子が磁場に平行な場合は Detmer らによる計算が行われている。それ以外のデータは本研究が最初のデータである。磁場に垂直に H_2 分子が配向した場合、平行配向に比べてエネルギーが高くなり、結合長が短くなる。

表 2 . H_2 および H_3^+ のエネルギーの磁場依存性

$B_0/a.u.$	$H_2 : ^1\Sigma_g$						$H_3^+ : ^1\Sigma_g$	
	$\overline{HH} \parallel \vec{B}_0$				$\overline{HH} \perp \vec{B}_0$		$\overline{HH} \perp \vec{B}_0$	
	this work (HF)		Detmer (CI)		this work(HF)		this work(HF)	
	$e/a.u.$	$R_{HH}/a.u.$	$e/a.u.$	$R_{HH}/a.u.$	$e/a.u.$	$R_{HH}/a.u.$	$e/a.u.$	$R_{HH}/a.u.$
0.0	-1.1326	1.39	-1.173436	1.40	-1.1326	1.39	-1.2986	1.64
1	-0.8465	1.22	-0.890336	1.24	-0.8159	1.15	-1.0056	1.37
10	5.9532	0.69	5.889023	0.70	6.3332	0.56	6.1458	0.65
100	90.637	0.33	90.506974	0.334	92.728	0.225	93.4550	0.25

1.T. Detmer, et al., PRA 56, 1825 (1997).

2.Y.P.Kravchenko, et al.,PRA 54, 287 (1996).