

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 6月 20日現在

機関番号：94309

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750027

研究課題名（和文） 超強磁場下の量子化学

研究課題名（英文） Quantum Chemistry for Atoms and Molecules in Strong Magnetic Fields

研究代表者

中嶋 浩之（NAKASHIMA HIROYUKI）

特定非営利活動法人量子化学研究協会・量子化学研究協会研究所・第四部門・部門長

研究者番号：80447911

研究成果の概要（和文）：強磁場下の原子・分子は、スピン磁気エネルギーと電氣的クーロン力の複雑な相互作用から、通常の化学的性質を超越した新奇の物性・反応性が期待できる。本研究では、シュレーディンガー方程式と相対論ディラック方程式の超精密解を直接求めることにより、従来の量子化学では困難であった理論研究による定量的予測を可能にした。実験研究が不可能な宇宙科学への応用など、その幅広い応用可能性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：Atoms and molecules in strong magnetic fields are expected to show interesting phenomena due to a complicated coupling between spin-magnetic interaction and electric Coulomb force. In the present study, we have directly solved the Schrödinger and relativistic Dirac equations of atoms and molecules in strong magnetic fields and it makes possible to give quantitative predictions with their very accurate solutions. We have applied our method to the systems interesting in space science and also showed the wide range of application potentiality.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学・強磁場科学

## 1. 研究開始当初の背景

1896年、Zeemanが磁場下の原子のスペクトル線の分裂を発見して以来、「磁場」の関わる現象は理論的・実験的に様々な科学分野から興味を持たれてきた。近年の強磁場発生装置の進歩により、地球上でも100 T(テスラ)レベルの強磁場下での物質の物性や反応を取り扱うことができるようになった。しかし、宇宙に視野を向けてみると、地球上では想像もつかない超強磁場が存在していることが

分かっている。表1は、宇宙における磁場強度の簡単な比較を表している。地球上で生成可能な強度の磁場下の物質は、化学的(電氣的)クーロン相互作用が主であり、物質の化学的性質を強く反映する。しかし、磁場強度が $10^5$  T(ここで、1 atomic unit (a.u.) =  $2.35 \times 10^5$  T)を超えると、力の主役はクーロン力からスピン磁気相互作用へと変化する。その境界ではこれらの2つの力の拮抗から、より複雑なカオス的挙動を示すことも知られてい

る。このような強磁場下の原子・分子の量子状態は、量子カオスと古典カオスの結び付きを示す数少ない現実的な対象でもある。そして、宇宙の中性子表面では  $10^9$  T に至る超強磁場が存在し、マグネターと呼ばれる特に強い磁場を持つ中性子星では、磁場強度が  $10^{11}$  T に至る宇宙最強磁場の存在が確かめられている。

表 1. 磁場強度比較

Objects	磁場強度 (T)
地磁気	$0.6 \times 10^{-4}$
人工的に安定に得られる 最大強度の磁場	100
人工的に生成できた 最大強度の磁場 (パルス)	$2.8 \times 10^3$
<u>クーロン力からスピン磁気相互作用へ</u>	
白色矮星	$10^4 - 10^5$
中性子星	$10^8 - 10^9$
マグネター (宇宙最強磁場)	$10^{10} - 10^{11}$

以上のように、強磁場下の原子・分子物性は、天文学・物理・化学等の垣根を超え幅広い分野と関連している。これらの現象を量子力学に基づき解明することは、あらゆる分野において重要な共通課題である。しかし、強磁場科学の実験技術や観測技術が進歩する中で、第一原理に基づく量子化学的な理論研究は立ち遅れていた。クーロン力を基本とした通常の化学的相互作用を表現するために開発されてきた従来の量子化学理論では、強磁場下の大きな電子状態の変化への対応が不得手で、強磁場下の物質にはほとんど適用されてこなかった。そのため、強磁場下の物質の理論的研究は、その重要性にも関わらずほとんど未開拓の分野であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、量子力学第一原理に基づき、強磁場下の原子・分子物性を理論的に解明し予測することを目的とした。量子論の支配的方程式であるシュレーディンガー方程式や相対論ディラック方程式を直接解く最もストレートな手法により、強磁場科学の様々な分野に適用可能な「強磁場下の精密量子化学」の確立を目指した。特に、宇宙に存在する磁場は地球上で生成可能な強度の限界を遥かに超え(表 1 参照)、地球上での模擬実験は不可能である。そのため、信頼のおける理論的研究が必須で、天文学・天体物理学分野からもその確立求められていた。

## 3. 研究の方法

様々な量子化学理論が存在する中、これらとは全く異なるアイデアを基盤としたシ

ュレーディンガー方程式の正確な解に収束する理論体系が中辻によって提案された。その基本となる考えは、系を定義するハミルトニアンに基づき、正確な波動関数が変分空間に入る 'Exact Structure' を持つ空間を設計するということにある。これを汎用的な式で表記すれば、

$$\psi = f(H)\psi_0 \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 $f(H)$  はハミルトニアン:  $H$  の形式的な汎関数で、 $\psi_0$  は対称性を保持する適当な初期関数である。(1)式の具体的な形として、漸化式で定義される Iterative Complement (IC) 法がある。

$$\psi_{n+1} = [1 + C_n g(H - E_n)] \psi_n \quad (2)$$

ここで、 $g$  は原子・分子ハミルトニアンに存在するクーロン発散項を抑える関数である。右辺を構成する独立関数(完員関数:  $\phi_i^{(n)}$ )で置き換えると Free Complement (FC) 法が得られる。

$$\psi_{n+1} = \sum_i^{M_n} c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \quad (3)$$

すると、我々の計算は、(3)式中の未知変数:  $c_i^{(n)}$  を決定する問題に帰着する。我々は磁場のない環境下での様々な原子・分子に適用し、この方法で極めて高精度な解が得られることを確かめてきた。例えば、最も簡単な多体系であるヘリウム原子では、シュレーディンガー方程式の正確な解として 40 桁以上も正しいエネルギー値を得ることができ、この手法の確かさを数値的にも示してきた。

この手法の重要な特色の一つとして、波動関数に系を定義しているハミルトニアンそのものが取り込まれていることにある。このように、系のハミルトニアンが波動関数を決定し、系に適した波動関数が生成されるため、本研究のターゲットである強磁場下の原子・分子系のような、特殊な電子状態を持つ系に対しても問題なく適用できる。同様に、相対論ハミルトニアンに置き換えることで、ディラック方程式の解法にも適用できる。このような理論の高い一般性から、相対論効果も含めた強磁場下の原子・分子の計算が可能になり、既存の量子化学理論では及ばない超精密解が得られることが期待できる。

## 4. 研究成果

### ① 理論的手法の確立

まず、シュレーディンガー方程式と相対論ディラック方程式の解を正確に求めるために開発された FC 法を基に、これを強磁場下の原子・分子系に適用するための方法論とプログラムの開発を行った。初期関数として、原子・分子のクーロン場に適した Slater 軌道と磁場下の電子軌道を現す Landau 軌道の

**混合形**を用い、クーロン場とベクトル場の両者に適した関数空間を、FC法によって生成する。ここで生成される関数形は、クーロン場あるいはベクトル場のみが存在する極限を正しく表わし、これらが競合する場に対しても精密な記述が可能である。

しかし、このような関数形は、積分計算に困難が伴うことから、これまでの量子化学ではほとんど用いられたことがなかった。しかし、強磁場下の系に対しこのような波動関数の構造は本質的であり、計算上の理由でその使用を避けることはできない。そこで、サンプリング法を基礎とする **Local Schrödinger Equation (LSE) 法** を導入し、複雑な関数の積分計算を一切行うことなく、どんな波動関数でも扱うことができる手法を用いた。その結果、どのような原子・分子系に対しても、原理的な困難はなく、定量的な精密計算が可能となった。

また、スピンが主役となる強磁場下では、相対論効果の一つであるスピン-軌道相互作用の影響が大きくなり、興味深い物性を生み出す可能性がある。相対論効果を逐次取り込むスカラー型の方法論も大きな系に対しては有用だが、本研究では近似を伴わない相対論ディラック方程式の直接解を求めた。ディラック方程式は、多電子系においてはローレンツ変換に対し不変ではなく、相対論的に不完全ではあるものの、原子・分子系に対しては良い結果を与えることが知られている。

## ② 宇宙最強磁場下の水素原子

まず、宇宙では最も重要な元素でもある水素原子系に適用した。磁場が  $B=1$  (a.u.) ( $=2.35 \times 10^5$  T) の磁場下では、実に 100 桁を超える値まで正しい世界一の精度のシュレーディンガー方程式の解(エネルギー値)を得ることができた(図 1)。このように、**強磁場下の系であっても、我々の手法を用いればいくらかでも高精度な解の計算が可能**であることを示した。ここで、相対論効果等の物理効果は既に早い段階で現れるため、この計算はシュレーディンガー方程式の解を求めるベンチマークであることを注意しておく。次に、中性子星や宇宙最強磁場が観測されているマグネター、さらに、この強度をも超える超強磁場下(宇宙では未観測の強度)での計算を行った(図 1)。このような超強磁場でも安定に解を計算することができ、世界で初めての量子計算に成功した。

図 2 は、非相対論(SE)と相対論(DE)及び、核磁気モーメントの作る磁場と外磁場との相互作用( $A_\mu$ )を取り入れた場合のエネルギーダイアグラムを示している。磁場の強さが増すほど相対論効果は大きくなり、 $B=5 \times 10^6$  (a.u.) の磁場下では、最も軽い元素の水素原子ですら 10 mH(ミリハートリー)のエネルギー

一差に及んだ。また、磁場強度の増加と共に核磁気モーメントによる分裂幅も大きくなり、超強磁場環境における観測値との直接対応のためにはこれらの物理効果も無視できないことを示唆している。図 3 は、磁場による電子密度の変化を示している。相対論波動関数は 4 成分形であり、その各成分の密度も示している。磁場が強くなるほど電子密度は針のような形状になるが、相対論波動関数の 2 つの成分では、軌道の収縮は起こるが形状の変化は見られなかった。

$B=1$ (a.u.) ( $2.35 \times 10^5$ T)	FC法 ( $n=100$ ) 52976 (a.u.)	$E=-0.831168896733158035610298234503559705611004577170022$ $0938818430029569965935934350847856146741513327534829336$ Ref. $E=-0.8311688967331580356102$ (a.u.)
<b>中性子星表面</b>		
$B=5000$ (a.u.) ( $10^{11}$ T)	FC法 ( $n=70$ ) Ref. $E=-11.8734182826812097445465728150860101504772037798$ (a.u.)	$E=-11.873418282681209744$ (a.u.)
<b>宇宙最強磁場 (マグネター表面)</b>		
$B=500000$ (a.u.) ( $10^{13}$ T)	FC法 ( $n=70$ ) Ref. No reference	$E=-32.9152521647235189764462672277$ (a.u.)
<b>さらに強い未観測の超強磁場</b>		
$B=50000000$ (a.u.) ( $10^{15}$ T)	FC法 ( $n=70$ ) Ref. No reference	$E=-69.80569222088335336$ (a.u.)
$B=500000000$ (a.u.) ( $10^{17}$ T)	FC法 ( $n=70$ ) Ref. No reference	$E=-124.2779677099$ (a.u.)

図 1. 超強磁場下の水素原子のエネルギー

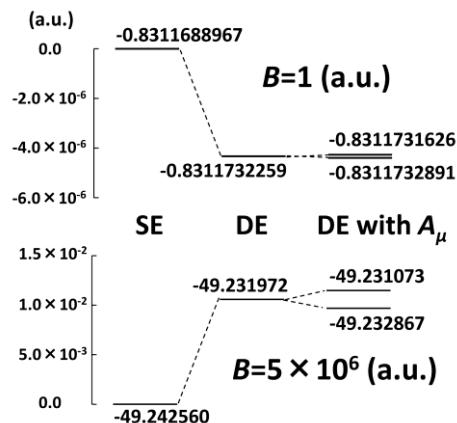


図 2. 非相対論・相対論と核磁気モーメントの効果によるエネルギーダイアグラム

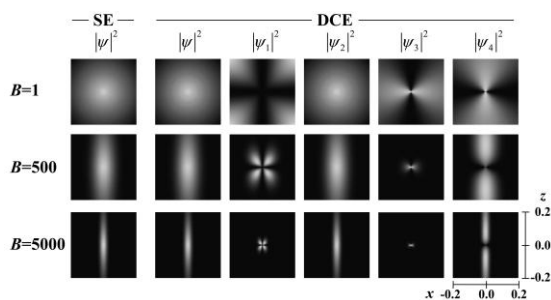


図 3. 磁場による電子密度の変化 (非相対論・相対論)

天文学における観測データとの直接比較のためには、励起状態も含めた電子状態の精密計算も必要となる。図 4(a), (b)は、強磁場下の水素原子の多数の励起エネルギー準位の磁場強度に対する変化を示している。クーロン場とスピン磁気相互作用が競合する磁場強度では、量子状態が互いに準位反発を起し、カオス的な挙動が確認された(図 4(a)中の小グラフ)。強磁場下の原子・分子は量子カオス現象を生み出す数少ない対象であり、本研究の成果は量子カオス研究の貴重なデータと成り得る。また、相対論では全角運動量のみ保存されるため、準位間反発がより顕著で理論的に大変興味深い。磁場強度がさらに強くなると、ある対称性の解の一群は、Landau の予言する一定値へと無限縮約し、完全反磁性を示す(図 4(b))。これほどの強い磁場では、クーロン場の寄与はほとんどなく、ランダウ準位が支配的な状態となっていることが分かる。

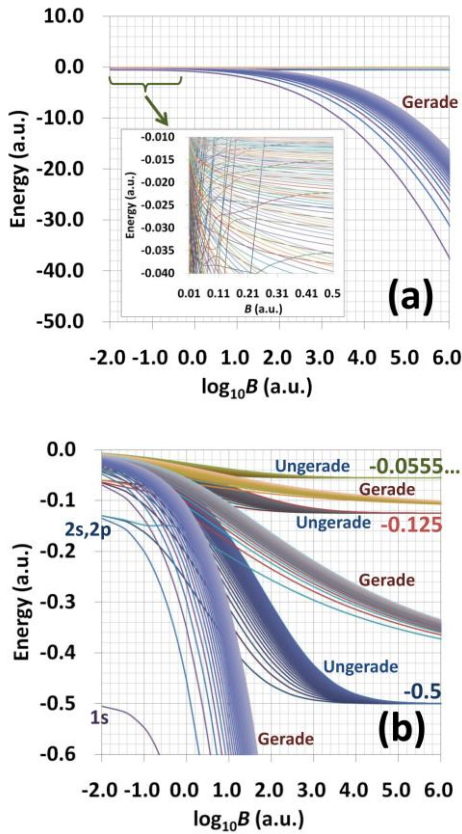


図 4. 励起状態スペクトルの磁場による変化

### ③ 強磁場下の一般原子・分子系の精密計算

次に、強磁場下の少数電子原子系の計算を行った。表 2 に強磁場下のヘリウム原子の計算結果を示す。文献値と比べて、変分解としての最も精密なエネルギー値を計算することができた。また、露わな相関関数を含む相対論ディラック方程式の精密計算も世界で初めて行うことができた。

表 2. 強磁場下のヘリウム原子 (B=1 (a. u.))

n	M <sub>n</sub>	Energy (a. u.)
2	77	-2.730 357 033
3	300	-2.730 378 431
4	921	-2.730 379 283
5	2314	-2.730 379 322
Ref. [1]		-2.730 27(45)
Ref. [2]		-2.730 373

Ref. [1]: X. Wang, J. Zhao, and H. Qiao, *Phys. Rev. A* **80**, 053425 (2009).

Ref. [2]: M. Hesse and D. Baye, *J. Phys. B* **32**, 5605 (1999).

より一般原子系の計算では、①で示したように、Slater 軌道と Landau 軌道から成る初期関数を用い、未知係数の決定には LSE 法を利用した。生成される一般的な関数形は放物線座標で以下のように表わされる。

$$\psi = \sum_i c_i \left[ \prod_k \xi_k^{a_i^{(k)}} \eta_k^{b_i^{(k)}} \exp(-\alpha_k \xi_k - \beta_k \eta_k - \gamma_k \xi_k \eta_k) \cdot (\xi_k \eta_k)^{\frac{|m_i^{(k)}|}{2}} \exp(im^{(k)} \varphi_k) \pm (\xi_k \leftrightarrow \eta_k) \right] \cdot \left[ \prod_{k < l} f_i^{(kl)}(r_{kl}) \right] \quad (4)$$

これは、(磁場に適した関数)と(露わな相関関数)の両者を含み、これまで取り扱われたことのない関数である。表 3 に、強磁場下のリチウム原子(Li)とベリリウム原子(Be)に適用した結果を示す。ここでも、文献値と比べて遥かに精密な結果を得ることができた。

表 3. 強磁場下の Li 原子、Be 原子

	B (a. u.)	Energy (a. u.)	Ref.
Li	0 <sup>a</sup>	-7.478 043	-7.478 060
	0.5 <sup>b</sup>	-7.524 100	
	1 <sup>b</sup>	-7.454 816	-7.408 79
Be	0 <sup>c</sup>	-14.667 300	-14.667 355
	0.5 <sup>d</sup>	-14.413 137	-14.408 18
	1 <sup>d</sup>	-13.931 215	-13.91717

a: n=6 (M<sub>n</sub>=1496), b: n=2 (M<sub>n</sub>=344), c: n=4 (M<sub>n</sub>=1770), d: n=2 (M<sub>n</sub>=747)

Ref.: M. V. Ivanov and P. Schmelcher, *Phys. Rev. A* **57**, 3793 (1998). X. Guan, B. Li, and K. T. Taylor, *J. Phys. B* **36**, 2465 (2003).

各電子(原子・分子軌道)に対する常磁性項・反磁性項の影響や、電子相関と磁場の相互作用など、複雑だが理論的に興味深い電子状態が確認できた。磁場を強くすると低スピン状態から高スピン状態へ基底状態が変化する系間交差が起こり、その化学的な性質が大きく変化する。そのため、強い磁場強度では高スピン状態の精密計算が必要となる。

次に、強磁場下の分子系において、磁場による化学結合の変化を調べた。図5は、 $H_2$ 分子に、分子軸に平行な磁場をかけたときの結合ポテンシャルカーブを示している。(a)は縦軸を絶対エネルギーで示し、(b)は解離極限を0点としたときの相対値で表している。図6に同様にLiH分子の結合ポテンシャルカーブを示す。

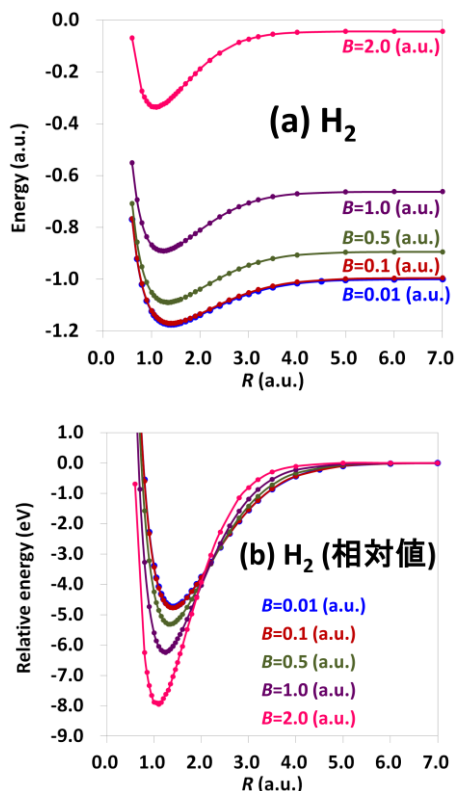


図5. 強磁場下の  $H_2$  のポテンシャル曲線

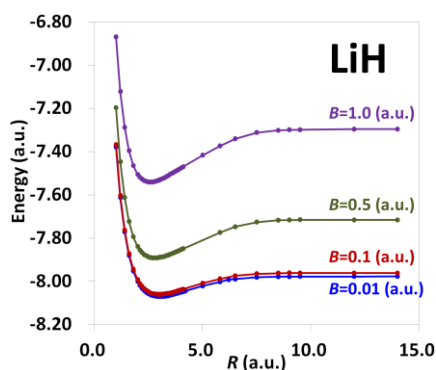


図6. 強磁場下の LiH のポテンシャル曲線

$H_2$  や LiH のような共有結合を持つ分子では、分子軸上に平行な磁場をかけると、絶対エネルギーは高くなるが、結合力がより強まること分かった。また、強磁場では結合距離が小さくなり、磁場が分子構造にも大きく影響を与えることが分かった。図7には  $He_2$  (Helium dimer) 分子のポテンシャルカーブを示す。

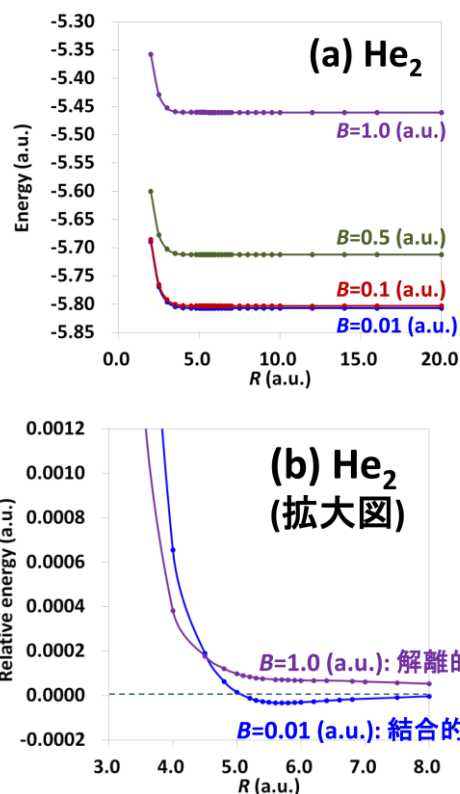


図7. 強磁場下の  $He_2$  のポテンシャル曲線

$He_2$  分子は、磁場がない状態では弱い分散力 (Van der Waals 相互作用) で結合することが知られている。共有結合とは逆に、分散力は磁場を強くするほど弱まること分かった。 $B=0.01$  (a.u.) 程度の弱い磁場下では僅かに結合的だが、 $B=1$  (a.u.) 程度の強磁場では解離的となった(図7(b))。しかし、さらに強い磁場を付加すると、再び結合が生じることを示唆するデータも得ている。このように、強磁場下では予想もつかない新しい原子・分子の反応や物性が期待できる。

#### (4) まとめ

本研究により、強磁場下の原子・分子のシュレーディンガー方程式、ディラック方程式の精密解の計算が可能になり、量子論に基づく定量的計算が可能になった。本研究で得られた基礎的なデータは、未だ謎の多い中性子星等の天体や、宇宙の物質組成や星の進化の過程の研究に活用できるものであることを期待する。また、強磁場下でいったいどのような新しい原子・分子の物性が生まれるのか、まだほとんど研究がないのが現状である。今後は、さらに様々な原子・分子の強磁場下での新奇物質特性を、理論的研究から系統的に探索していきたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① H. Nakashima, H. Nakatsuji,  
“Solving the Schrödinger and Dirac equations for a hydrogen atom in the Universe’s strongest magnetic fields with the free complement method”、*The Astrophysical Journal*、査読有、725 巻、2010、528-533、  
DOI: 10.1088/0004-637X/725/1/528
- ② H. Nakashima, H. Nakatsuji,  
“Relativistic free complement method for correctly solving the Dirac equation with the applications to hydrogen isoelectronic atoms”、*Theoretical Chemistry Accounts*、査読有、129 巻、2011、567-574、  
DOI: 10.1007/s00214-011-0899-7
- ③ C. Wang, P. Mei, Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji,  
“Analytical evaluations of exponentially correlated unlinked one-center, three- and four-electron integrals”、*Physical Review A*、査読有、85 巻、2012、042512-1-14、  
DOI: 10.1103/PhysRevA.85.042512
- ④ A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji,  
“Accurate solutions of the Schrödinger and Dirac equations of  $H_2^+$ ,  $HD^+$ , and  $HT^+$ : With and without Born-Oppenheimer approximation and under magnetic field”、*Chemical Physics*、査読有、401 巻、2012、62-72、  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2011.09.013
- ⑤ A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji,  
“Solving the Schrödinger equation of hydrogen molecular ion in the magnetic field with the free complement method”、*Proceedings of QSCP-XVI*、査読有、in press

[学会発表] (計4件)

- ① H. Nakashima, H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations”、*Pacificchem 2010*、2010年12月18日、Honolulu (USA)
- ② 中嶋 浩之, 中辻 博、” Free Complement 法によるディラック-クーロン方程式の解法に対する考察と最近の進展”、第14回理論化学討論会、2011年5月14

日、岡山

- ③ H. Nakashima, H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations: Applications to a few-electron atoms and molecules”、14th Asian Chemical Congress 2011 (14th ACC)、2011年9月6日、Bangkok (Thailand)
- ④ H. Nakashima, H. Nakatsuji, “Solving the Schrödinger and Dirac-Coulomb equations with and without magnetic fields”  
XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (16th QSCP)、2011年9月15日、Kanazawa (Japan)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中嶋 浩之 (NAKASHIMA HIROYUKI)  
特定非営利活動法人量子化学研究協会  
量子化学研究協会研究所・第四部門・  
部門長  
研究者番号：80447911

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

中辻 博 (NAKATSUJI HIROSHI)  
特定非営利活動法人量子化学研究協会  
量子化学研究協会研究所・研究所長  
研究者番号：90026211