

コンピュータによって切り開く物質科学の世界 -たくさんの電子を計算する方法-

澤端日華瑠

金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程 1 年

2016/10/29

目次

- ① 物質科学の研究意義？
 - 第一原理計算の必要性？
- ② 電子の厄介な性質
 - 電子の波動性
 - シュレーディンガー方程式
- ③ 沢山の電子を扱う方法
 - 多体問題の難しさ
 - 一電子方程式と平均場近似
- ④ まとめ

「この世で一番小さいもの？」

→ 原子 ということが

- 粘性と気体密度から分子直径の評価 (ロシュミット)
- 気体混合の拡散係数 (マクスウェル)
- ブラウン運動 (アインシュタイン)



という実験からわかった。で終わり????

「この世の物は全て原子から出来ている」

⇔

「この世で一番小さいもの？」

→ 原子 ということが

- 粘性と気体密度から分子直径の評価 (ロシュミット)
- 気体混合の拡散係数 (マクスウェル)
- ブラウン運動 (アインシュタイン)



という実験からわかった。で終わり????

「この世の物は全て原子から出来ている」
⇔ **「原子の情報だけから全ての物の性質は説明出来る」**

物質科学の研究意義 (2)

「原子の情報だけから全ての物の性質は説明出来る」

→ 酸素とか鉄とか金とかの原子の違いは？

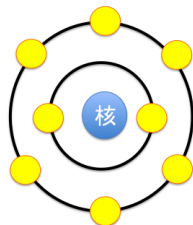
- 「持っている電子の個数」
ということは、

「電子が何個あるか」ということだけから物の性質は決まっている。

→ この情報から物質を計算、解析する研究分野

「第一原理計算」

酸素(O)



鉄(Fe)



● × 26

図を書くのは断念しました

※第一原理… 最も基本的な命題、原理、公理

→ 実験から得るようなデータ、パラメータを用いない

第一原理計算の必要性？ (1)

もし、原子 (の持ってる電子の数) だけから物質の性質を予測出来れば…
(基礎編)

- まだ見つかっていない**新しい物質の性質が予言**出来る。
- よくわからない現象が実験で見つかったとき、
計算で**原因を検証**することが出来る。

※このスペースに当日はドラ
○もんの画像が入っていました

第一原理計算の必要性？ (1)

もし、原子 (の持ってる電子の数) だけから物質の性質を予測出来れば…
(基礎編)

- まだ見つかっていない**新しい物質の性質が予言**出来る。
- よくわからない現象が実験で見つかったとき、
計算で**原因を検証**することが出来る。

ロマンがある

※このスペースに当日はドラ
○もんの画像が入っていました

※身の回りのことすらわからないのに
宇宙に出てる場合じゃない！

第一原理計算の必要性？ (2)

もし、原子 (の持ってる電子の数) だけから物質の性質を予測出来れば…
(応用編)

- 実験で見つかった物質の**効率の良い作り方**がわかる
- 必要な性質を持っている**物質の設計**が**実験をせず可能**になる



第一原理計算の必要性？ (2)

もし、原子 (の持ってる電子の数) だけから物質の性質を予測出来れば…
(応用編)

- 実験で見つかった物質の効率の良い作り方がわかる
- 必要な性質を持っている物質の設計が実験をせず可能になる

金になる



第一原理計算の必要性？ (2)

もし、原子 (の持ってる電子の数) だけから物質の性質を予測出来れば…
(応用編)

- 実験で見つかった物質の効率の良い作り方がわかる
- 必要な性質を持っている物質の設計が実験をせず可能になる

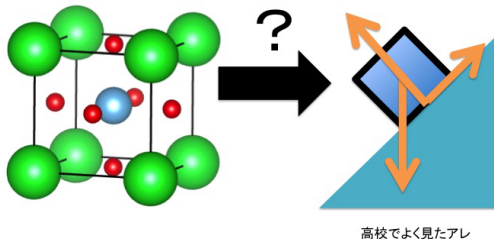
金になる

エネルギー問題とかなんとかで地球を救える



電子の厄介な性質 (1)

で、どうやって計算するの？



こういう感じで電子の状態や動きを計算出来る訳ではない、
なぜなら電子は**波**だからである。

電子の厄介な性質 (2)

電子は**波**だからである。

※このスペースに当日はドラ○もんの
の画像が入ってました

電子の厄介な性質 (2)

電子は**波**だからである。

※このスペースに当日はドラ○ものの画像が入ってました

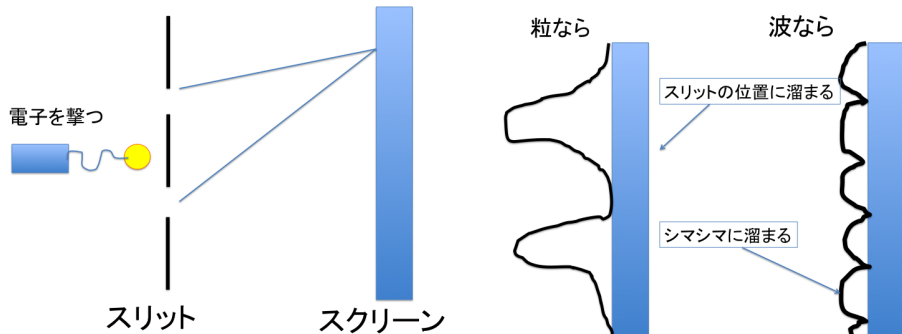
- ×「直感に反している」
「粒と考えるのが普通」
- 「電子は波であることを示す実験結果がある」
「波と考えると多くの現象の説明がつく」

そもそも物理学は直感で自然現象を見る学問ではなく、
実験事実から数学的に物事の背景を
考える学問

→ **目で見えないミクロの世界**を
理解する為に必要な考え方

電子の厄介な性質 (3)

電子の波動性を示す有名な実験



結果はシマシマに溜まった → 電子は粒ではなく波だった。

実際の実験動画を見たい人用 ↓↓↓

<http://www.hitachi.co.jp/rd/portal/highlight/quantum/doubleslit/>

(【日立 二重スリット】で検索)

電子の厄介な性質 (4)-シュレーディンガー方程式-

電子は波動関数 ψ というもので記述され (これが量子力学と呼ばれるモノ)、

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$



系の運動エネルギーを表す部分, 微分演算子



系の相互作用を表す部分



波動関数, 未知の部分
電気分極, 磁化, etc. の情報が詰まっている

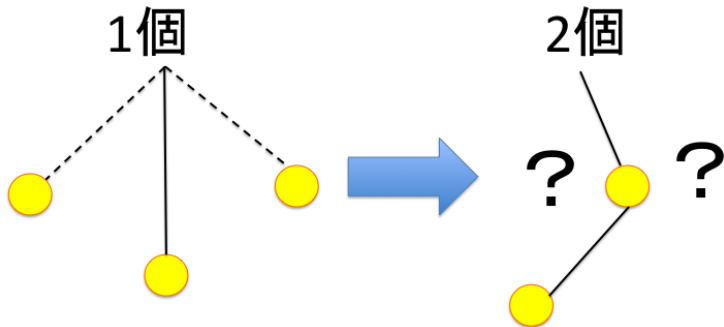


系が取る事を許されるエネルギー、未知
伝導体か絶縁体かの情報が詰まっている

というシュレーディンガー方程式に従う (と考えれば実験と良く合う)。
線形代数で習った 固有値と固有ベクトルを求める作業 と同じ、
しかし、普通に解いたら N (電子の個数) 次元あるから無理

多体問題の難しさ (1)

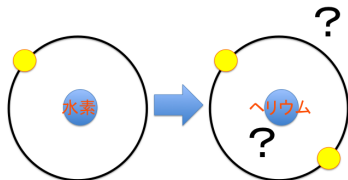
古典力学で有名な振り子の問題は



2 個以上になると挙動が把握不可能になる (【二重振り子】で検索)

多体問題の難しさ (2)

量子力学も



2 個以上になると完全に方程式が解けない → 近似を入れていく.
全て原子は

水素原子の電子がとれる状態に
電子同士の相関なしで下のエネルギーから入っていく
同じ状態を取る電子はない (パウリ排他律)

と考える (こう考えても何故か上手く実験に合う)
→ 軌道、電子殻という考え方の本質はコレ

一電子方程式と平均場近似 (1)

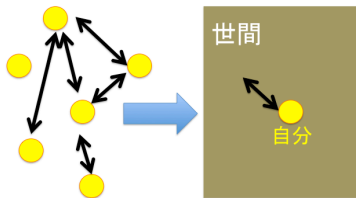
原子それぞれにおける電子の状態は理解出来た。

→ 原子同士まで考えたいとき、どうすれば良いか？

全ての電子は同じくらいの相互作用を周囲から受けると考える

言い換えると、

一個の電子 (自分) と周囲の環境 (世間) に分離する。



一電子方程式と平均場近似 (2)

1つの電子だけに注目した方程式 (コーン=シャム方程式)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$



一電子の運動エネルギー



一電子が世間から受ける作用



一電子の波動関数



一電子のそれぞれの状態でのエネルギー

一電子方程式と平均場近似 (3)

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

電子と原子核の
相互作用

電子-電子の
相互作用(クーロン力)

量子力学的な相互作用
(交換エネルギーと相関エネルギー)

近似した部分をコレで解消してと考えれば良い

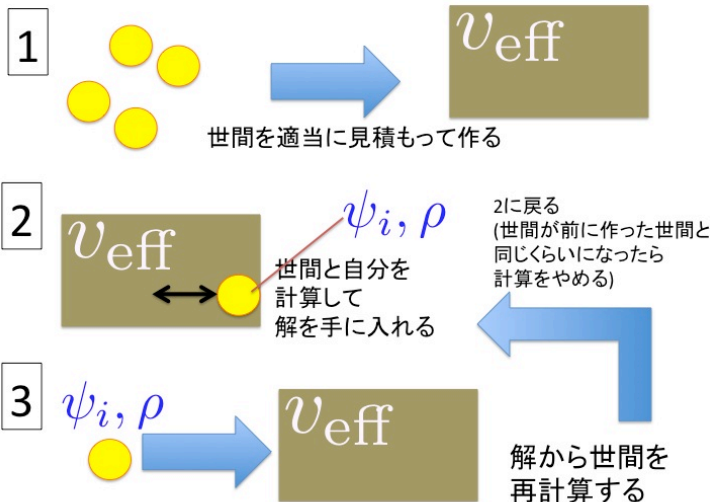
ただし、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

である.

一電子方程式と平均場近似 (4)

コーンシャム方程式をどうやって解くかを絵で説明



一電子方程式と平均場近似 (5)

コーンシャム方程式の $\psi_i(\mathbf{r})$, ϵ_i は元々のシュレーディンガー方程式における $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, E とは**全くの別物**、
ただし実際のシュレーディンガー方程式と同じ
(一番小さなエネルギーにおける) 電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (1)$$

と (一番小さな) 全エネルギー

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + E_{\text{xc}}[\rho] - \int v_{\text{xc}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2)$$

を与えるようになっている。

一電子のみに着目した方程式からシュレーディンガー方程式を解かないと得られない情報を手に入れた。

※ ψ_i, ϵ_i 自体に全く物理的意味が無いワケでもなくて、実はイオン化エネルギーが元の系と全く同じなので実験と対応がつく (Janak の定理)

まとめ

- ① 第一原理計算の発展=ロマンがある、金になる
- ② 電子は波であり、シュレーディンガー方程式によって支配されている
- ③ 直感ではなく実験に合うか、そこから新しい現象を予測出来るかが大事
- ④ 電子が多いとシュレーディンガー方程式は解けないが、コーンシャム方程式に帰着させることで解けるようになる
- ⑤ コーンシャム方程式を解く事で実験と対応する沢山の情報が手に入る
→ 話題のトポロジカル物性もコーンシャム方程式を解いて調べる事が出来る (懇親会にて説明)。

ご清聴ありがとうございました。

参考文献

- 江沢 洋, だれが原子をみたか, 岩波書店 (1976).
- 田崎 晴明, 統計力学 I, 培風館 (2008).
- 小口 多美夫, バンド理論-物質科学の基礎として, 内田老鶴圃 (1999).

本講演にあたり、@dc1394 さんからご助言を多く頂きました。

今回の発表動機は@dc1394 さんの作成したスライド

【第一原理計算と密度汎関数理論】

<http://www.slideshare.net/dc1394/ss-26378208>

にインスパイアを受けた所にあります。この場をお借りしてお礼を申し上げます。