

日経ナノビジネスについて



東北大金研の川添研究室、従来の理論を覆す電子軌道の新理論を第一原理計算で証明。新物質創生に活用

2006-11-17 (柏倉 俊介)



印刷用ページ

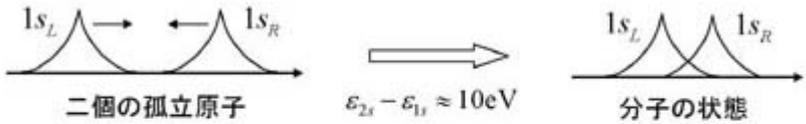
コンピューター・シミュレーション技術の進歩は目覚ましい。東北大学金属材料研究所の川添良幸教授らは従来の分子や結晶に対する電子軌道の理論には間違いがあると予測。スーパーコンピューターを用いた第一原理計算によって同教授らの理論が正しいことを突き止めた。その成果は、このたび専門誌『International Journal of Quantum Chemistry』に掲載されることが決まった。標準的な教科書に載っている物質安定化の理論が本質的に間違っていることを指摘しており、理論物理学者の間で議論されているようだ。

川添教授の研究グループでは、安原洋・東北大学名誉教授が物質の安定性には原子核と電子の引力相互作用が一番効いていると予測。本郷研大・博士研究員が拡散量子モンテカルロ法 (DQMC) を用いた超大規模精密計算でそれが正しいことを突き止めた。従来のハイトラー・ロンドン (HL) 模型や最小基底分子軌道 (MO) 法を用いた計算では、分子や結晶などの系の安定性は電子の運動エネルギーを下げ、ポテンシャルエネルギーを増大させることによって得られていた。その差が実験の束縛エネルギーと似ていたとしても、自然現象とは全く異なるものであることを、今回精密な数値計算によって証明したとしている。

この問題は60年代には既に議論されていた。今回はDQMCを使った第一原理計算を実行し、原子が集まって物質が安定化するの、原子以上に原子核に電子が寄ることに起因するポテンシャルエネルギーの低下が最大の原因であることを定量的に確認した。

水素分子に関しては、結合エネルギーが-4.75eVと完全に実験値と一致することを確認した。「原子同士が寄って分子になる時、よく電子雲が広がっているような説明がなされるが (Fig1)、これは全くの誤解。分子の軌道は原子の軌道の重ねあわせでは記述できない」(川添教授)。引力相互作用は原子核と電子の間でしか働かないので、分子の電子分布は原子に比べ、原子核の周りにより多くの電子が集まっていると解釈するのだと言う。

水素分子結合に対する従来の2つの説明
ハイトラー・ロンドン法と最小基底分子軌道法



ハイトラー・ロンドン (HL) 法

$$\Psi_{HL}(1,2) \propto 1s_L(1)1s_R(2) + 1s_L(2)1s_R(1)$$

電子の棲み分け

最小基底分子軌道 (MO) 法

$$\Psi_{MO}(1,2) \propto (1s_L(1) + 1s_R(1))(1s_L(2) + 1s_R(2))$$

1s軌道の結合状態

結合エネルギー	実験値	HL	MO
$-\Delta E / eV$	4.74	2.48	2.88

何れも水素原子の1s軌道のみ用いる近似

→実は分子結合の本質を記述していない!

Fig1 従来の水素分子結合の説明図

川添教授は今回の成果について数式を使って次のように説明する。「クーロン力で相互作用している孤立系に対しては、3次元空間の性質からビリアル定理 ($2T + V = 0$; $T =$ 電子の運動エネルギー、 $V =$ ポテンシャルエネルギー) が成り立たなければならない (Fig2)。この定理から、系の全エネルギー $E = T + V = -T = V/2$ 。この明白な式から、如何なる系の安定化にも運動エネルギーの増大が必須だと分かる。これは、金属、半導体、絶縁体などすべての物質に対する絶対法則。金属的だから電子が広がっていると言った記述がみられるが、これらもすべて間違い。理論の正当性は、実験との一致も必要であるが、3次元空間の性質から来るビリアル定理をどの程度満たすかによってチェックできる。

- 海外ニュース
編集部が選
ユースへの
- Surface
plc (STS) /
Managemen
- EGL US,
Identifies N
Diamonds
- Live fron
- M.Schae
Pick
- Connect
offer
- Concern
nanotechn
machine
- NVE Aw
Sensor De
- Aviza Te
Fiscal Year
and Year-E
- Nanotec
DNA trans
- Rigaku t
diffraction
nanomateri

今回の水素分子に対しては、ビリアル比 $V/T=-2.00$ までの精度で確認。HLやMOではビリアル比は-0.3とか-0.5と全く意味をなさない(Fig3)。現在、水素分子以外の多くの物質に対して同様の精密数値計算を実行し、この理論の正しさを確認していると言う。

・ビリアル定理:

多電子系の任意の定常状態について厳密に成立
 クーロン力は幾何学;次元で決まる!
 正確な理論が満たすべき必要条件

$$2T+V=0 \Rightarrow E=-T=V/2$$

T: 電子の運動エネルギー

V: 原子核・電子間、電子・電子間、原子核・原子核間ポテンシャルエネルギーの和

・分子形成

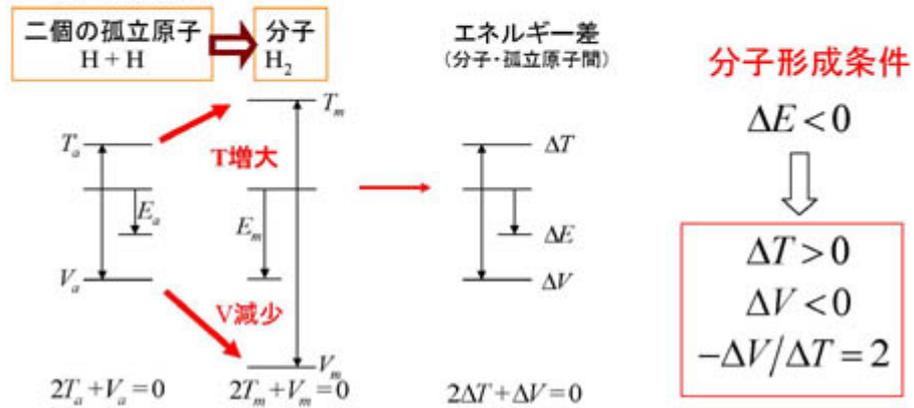


Fig2 ビリアル定理と分子形成の説明図

ビリアル定理による分子形成条件の検証

(eV) 条件	HL	MO	HF	DMC	実験値
ΔE 負	-2.48	-2.88	-3.63	-4.75	-4.75
ΔT 正	-5.01	-4.22	3.63	4.8(1)	
ΔV 負	2.53	1.33	-7.27	-9.6(1)	
$-\Delta V/\Delta T$ 2	0.5	0.3	2.0	2.0(1)	

精度の問題ではなく、正負が逆

絶対値で一致

水素原子の1s軌道のみ用いた従来の分子結合の説明は
 ビリアル定理に反している:空間次元の問題なので本質的な誤り

分子結合を運動エネルギーの低下で誤って解釈している

Fig3 各種計算法で得られたビリアル比の比較

川添教授らは今後も、電子相関を正しく取り込んだ第一原理計算法であるDQMC法やCI法をベースにコンピューター・シミュレーションで新物質の設計・開発を行う。あらかじめ計算で化学的に安定な物質の組成と形状を予測。その結果を物質開発の専門実験家に情報として伝え、共同で新物質を創製する。これまでも、同大学の**粕谷厚生教授**と共同で34個のカドミウム原子と同数のセレン原子からなる安定な2元系かご型クラスター(CdSe)₃₄の構造(Fig4)を計算で決定し、実際にフラーレンより低価格な大量合成に成功している。さらに**医学部の大内憲明教授**らはこれを活用して蛍光物質やがん治療薬のキャリアとして用いる薬物送達システム(DDS)の開発を進めている。

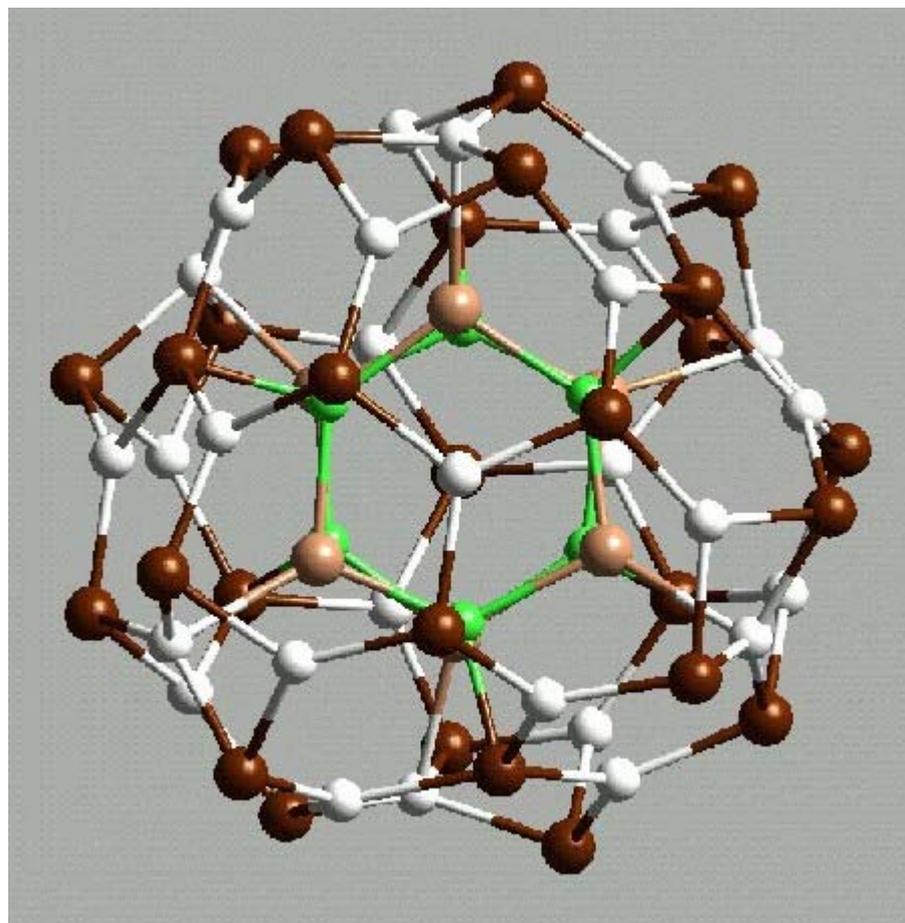


Fig4 コンピューター・シミュレーションによって決定された安定な2元系かご型クラスター(CdSe)₃₄の構造

 [意見を送る・書き込む](#)

投稿された内容の著作権はコメントの投稿者に帰属します。

[個人情報の保護について](#) | [著作権・リンクについて](#) | [お問合せ](#)

Copyright ©2005 Nikkei Research Institute of Industry and Markets all rights reserved.