

材料工学総論 第3章 計算材料科学より抜粋

1 量子力学

高校で原子の周りには電子が飛び回っているというモデルを習ったでしょう。あるいは窒素原子が2個集まると外側の電子が軌道を共有して共有結合を作るということを知っているでしょう。このような電子の振る舞いを記述するのが量子力学で、これを支配する方程式がシュレーディンガー(Schrödinger)方程式です。この Schrödinger 方程式を精確に解いて、原子の種類だけから電子構造を求め、いろいろな物性を予測する計算を第一原理計算といいます。量子力学の計算は非常に高い精度が要求される複雑なものです。先ずは Schrödinger 方程式の導出と簡単な問題の解を見ておきましょう。

1.1 Schrödinger 方程式の簡単な導出

19世紀の末に、古典物理学ではほぼ統合された宇宙が描けそうに見えました。宇宙は点粒子から成る物質と電磁波からなる輻射とからなると考えられ、それぞれはニュートン(Newton)の運動法則とマクスウェル(Maxwell)の基礎方程式で記述され、両者はローレンツ(Lorentz)の法則で結びつけられていました。これと重力によって宇宙を構成するすべての点粒子は Newton の運動方程式にしたがって記述できそうでした。しかし、黒体輻射、光電効果、コンプトン(Compton)散乱などの実験結果はこの古典的方程式では記述できないことが分かってきました。そして、ド・ブロイ(de Broglie)が波動-粒子の二重性の原理を提案しました。その後、電子はまさに波でも粒子でもなく、両者の性質を兼ね備えた“もの”(物質波)であることが電子線回折によって明らかにされました。では古典力学の Newton の運動方程式に相当する方程式はどのような形をしているのでしょうか。Schrödinger は波の方程式と de Broglie の関係を組み合わせて Schrödinger 方程式を提案しました。

時間に依存しない Schrödinger 方程式の導出

(位相) 速度 v で空間を伝わる波の方程式は

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = 0 \quad (1)$$

で与えられます。ここで、

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2)$$

は Laplacian と呼ばれる演算子で、波の関数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を空間に関して二次の偏微分をとることを意味します。角振動数 ω が決まっている場合は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

とおくと、 $\psi(\mathbf{r})$ に対する方程式として

$$\nabla^2 \psi + \frac{\omega^2}{v^2} \psi = 0 \quad (4)$$

が得られます。 $\omega/v = k$ とおくと

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (5)$$

となります。 k は波数ですから、運動量 p との間には de Broglie の関係式 $p = \hbar k$ があります。ここで $\hbar = h/2\pi$ で h は Planck 定数です。したがって上の式は

$$\nabla^2 \psi + \frac{p^2}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (6)$$

となります。ところでエネルギー ϵ は運動エネルギーと位置エネルギー $V(\mathbf{r})$ の和として

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (7)$$

のように表されます。 m は質量です。これを変形して $p^2 = 2m\{\epsilon - V(\mathbf{r})\}$ として上の式に代入すると

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{\epsilon - V(\mathbf{r})\} \psi = 0 \quad (8)$$

が得られます。

時間に依存しない Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = \epsilon \psi \quad (9)$$

が一般的な形です。

上の記述ではいかにも方程式を導出したように思えるかもしれません、実はそうではありません。ふつうの波動方程式に de Broglie の関係式を適当に組み合わせて、それらしい形の式を出しただけです。これが電子の従うべき方程式であったらしいなど提案しただけなのです。Schrödinger は彼の方程式を水素原子の問題などに適用し、その解が実験結果と合致することを示しました。これらの積み重ねによって、Schrödinger 方程式は物質波の運動を記述する方程式であることが認められてきました。

この Schrödinger 方程式は物質波を表す方程式として原子サイズの“もの”的の運動を記述するには不可欠な方程式です。ここでは、原子の一次元調和振動子を考え、Schrödinger 方程式に適用してみます。ポテンシャル V はあらわに $V = K/2x^2$ ですが、古典的に得られる角振動数 $\omega = \sqrt{K/m}$ を用いて書くと

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi = 0 \quad (10)$$

です。ここで一次元を仮定しているので偏微分が全微分記号に変わっています。これは厳密に解けます（例えば小出昭一郎[1]2章を見よ）。古典的には系は連続したエネルギーを取ることができますが、量子力学で問題を解くと系はとびとびのエネルギー

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, n = 0, 1, 2, \dots \quad (11)$$

しかとれません。

図3-1には、それに対応した波動関数が記されています。これらをそれぞれ固有値（あるいはエネルギー準位）、固有関数と呼びます。

上で見てきたように、電子や原子などの運動を記述する量子力学では、このように系がとりうるエネルギーがとびとびになるというのが特徴です。また、固有関数の二乗が物質波の存在確率を表すと解釈されます。それは古典的な場合と異なりポテンシャルの枠から染み出しています。

量子力学を用いて電子系のエネルギーを計算することによって、原子同士の結合力を精確に求めることができます。先ずは原子間の相互作用の基本的な考え方を化学結合的な視点にたって量子力学からどのように理解できるかを見ておきましょう。

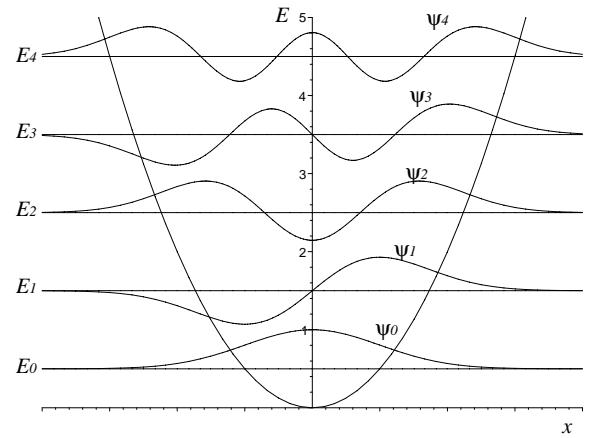


図3-1: 一次元調和振動子のポテンシャル $V = K/2x^2$ 、固有値 E_n 、および固有関数 ψ_n 。

1.2 ばねモデル

図3-2(a)は、原子の球対称ポテンシャルにより原子の周りの電子が示す、原子軌道 (ψ_A, ψ_B) とそのエネルギー準位 (E_A, E_B) の模式図です。この2原子同士を近づけてくると電子の波動関数は重なり合い、あらたな軌道とそれに対応した準位を作ります[2]。これを一般に結合準位 E^+ と反結合準位 E^- と呼びます。電子がそれぞれ一個しかない場合には、遠く離れた自由原子でのエネルギー準位と近づくにつれて下がってくる結合軌道のエネルギー準位との差が、分子の原子間の結合力となるわけです。このエネルギーの変化を模式的に記したのが図3-2(b)です。2原子が十分離れた距離でのエネルギーを基準としてゼロとすると、2原子を近づけてくると結合準位の低下に伴つてある距離までエネルギーは下がっていきます。近づきすぎると電子同士が重なり反発する力が強くなり、エネルギーは急激に上昇します。

固体でもこの2原子分子と同じ、結合エネルギーの距離依存性が求まります。エネルギーが最も低い距離が平衡原子間距離、エネルギー値を凝集エネルギーといいます。また、このエネルギー曲線の2次微分から固さが求まります。この辺りの曲率はほぼ2次曲線で近似できます。このような事実からもっとも単純な固体のモデルとして図3-3(a)に示したばねモデルが得られます。注意して欲しいのは、それぞれのばねは自然長にあり、たとえどれか一つのばねを切ったとしてもどっかへ引っ張られたりはしないということです。

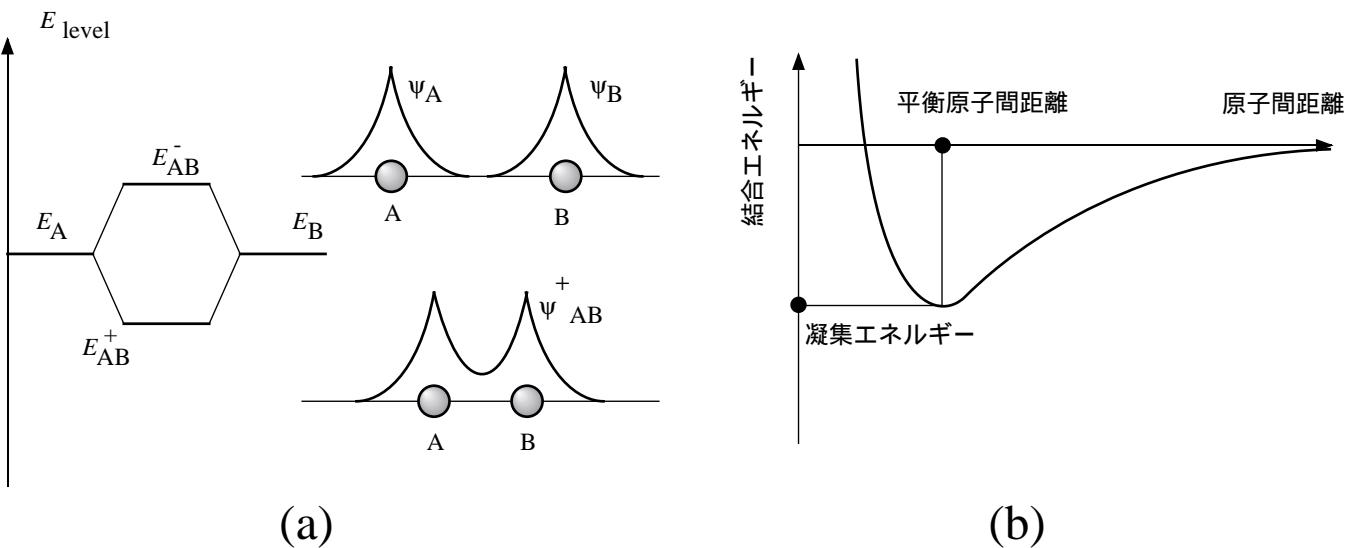


図3-2: 2原子分子の(a)エネルギー準位図と波動関数,(b)2原子分子の結合エネルギーの距離依存性。

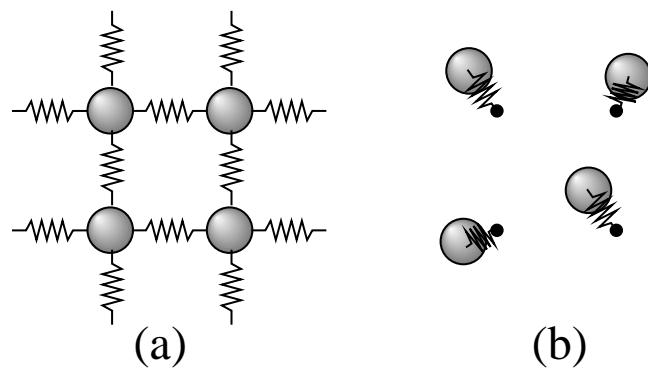


図3-3: (a)ばねモデルと(b)Einsteinモデル。

金属やセラミックスなどの固体は共有結合的な分子とは違うと主張する賢明な学生もいるでしょう。金属は不飽和な共有結合と考えることが出来ます。セラミックスでは確かに共有結合ではなく、それぞれの原子位置での電子数の変化に起因するイオン結合が結合を担っています。その場合でも平衡原子位置の近くでのポテンシャルエネルギーは2次曲線で近似できます。実際にTiの場合に平衡位置のまわりでのエネルギー変化がどうなっているか、第一原理計算の結果を見ておきましょう。

参考文献

- [1] “量子力学”，小出昭一郎著(裳華房，昭和44年)。
- [2] “分子・固体の結合と構造”，David Pettifor著，青木正人，西谷滋人訳(技報堂出版，1997)。