

スパコン利用結果は教科書の基礎を書き換える！ 確実に物性を予測できる！

拡散量子モンテカルロ法による
分子の安定性とフント則成立理由の正しい理解
～クーロン多体系の本質と超大規模計算～

東北大学金属材料研究所

川添良幸、本郷研太、小山田隆行、前園涼、安原洋

2006年4月4日

第二回「計算科学による新たな知の発見・統合・創出」シンポジウム
「計算科学の戦略と次世代コンピュータ」
つくばエポカル



IMR

東北大学金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University

第一原理計算とは言えけれど！

- 化学：ハートリー・フォック法 + CI
- 精度を上げるには計算量が膨大
- 物理：DFT+LDA
- 粒子数増大でも $O(n^3)$ 程度



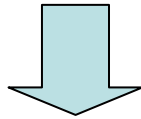
- DFT利用の一般化



- 問題点は？

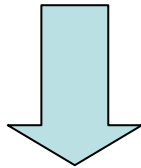
実験のパラメーターは使わないが近似は沢山！
近似レベルによる限界あり。

DFTは縮退の無い基底状態を正しく記述



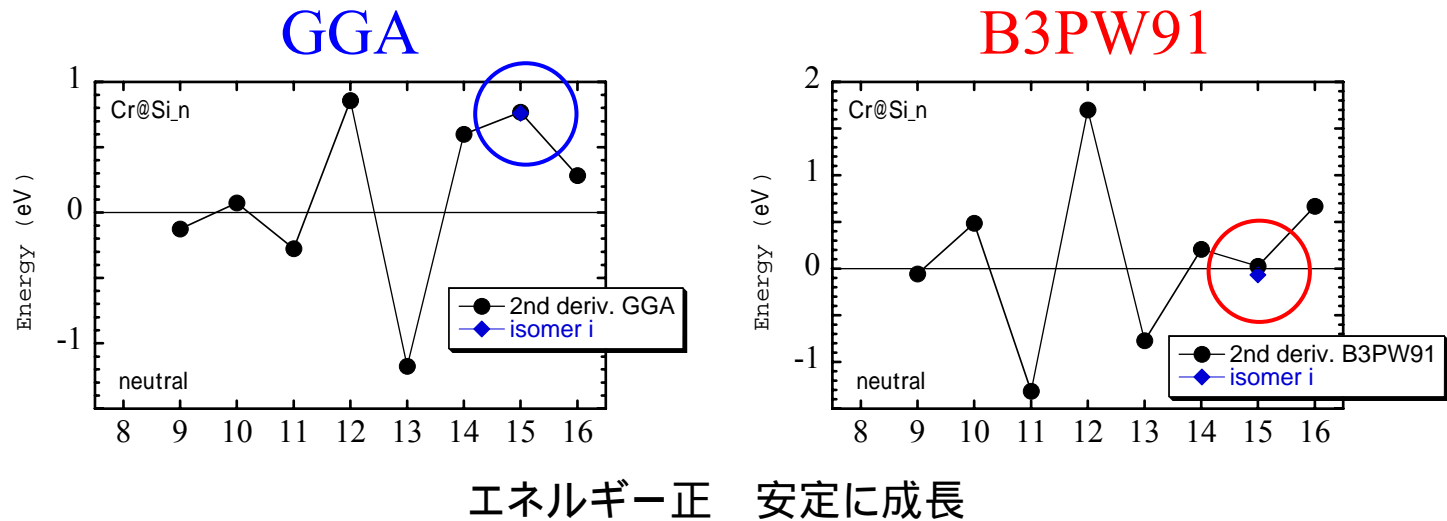
現在の標準であるLDAやGGAレベルの 第一原理計算の信頼性は？

- 電子間交換・相関相互作用依存
- 基底関数依存
- ファンデルワールス力は扱えない
- 多粒子系への適用のために更なる近似 精度低下



- 例：金属内包シリコンクラスター

Cr@Si_n クラスタースタビリティの安定性算定



・ $n=15$ (構造異性体)

GGAとB3PW91の理論予測が定性的にも異なる

絶対値が算定可能な計算レベルが必要！

クーロン系量子力学方程式の完全解

- 電子の交換・相関相互作用の完全な計算!

full-CI : 小さい分子に有効 ただし $O(n^6)$

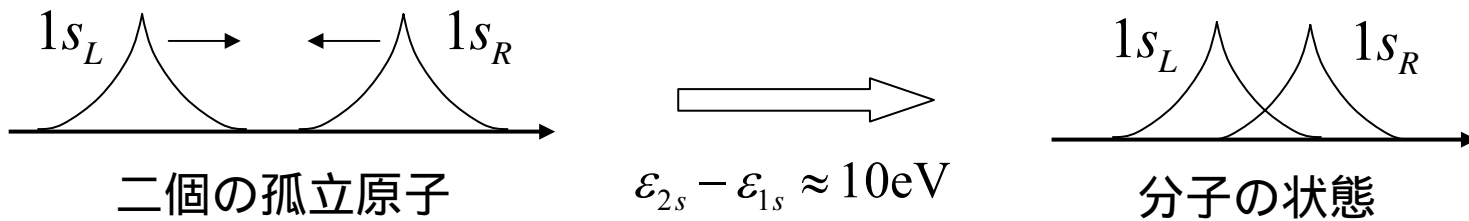
量子モンテカルロ法: ある程度のサイズ
の系も取り扱える! $\sim O(n^{3\sim 4})$



膨大な計算量は京速計算機が解決!

1. 水素分子の化学結合

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
$-\Delta E / \text{eV}$	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!

・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

二個の孤立原子
 $H + H$

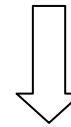


分子
 H_2

エネルギー差
(分子・孤立原子間)

分子形成条件

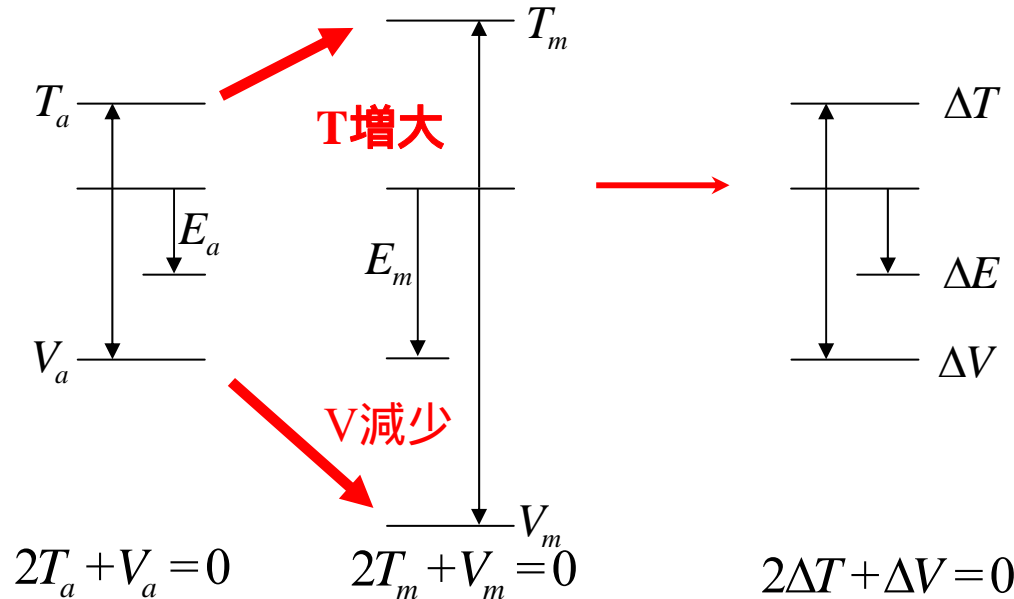
$$\Delta E < 0$$



$$\Delta T > 0$$

$$\Delta V < 0$$

$$-\Delta V / \Delta T = 2$$



ビリアル定理による分子形成条件の検証

精度の問題ではなく、正負が逆

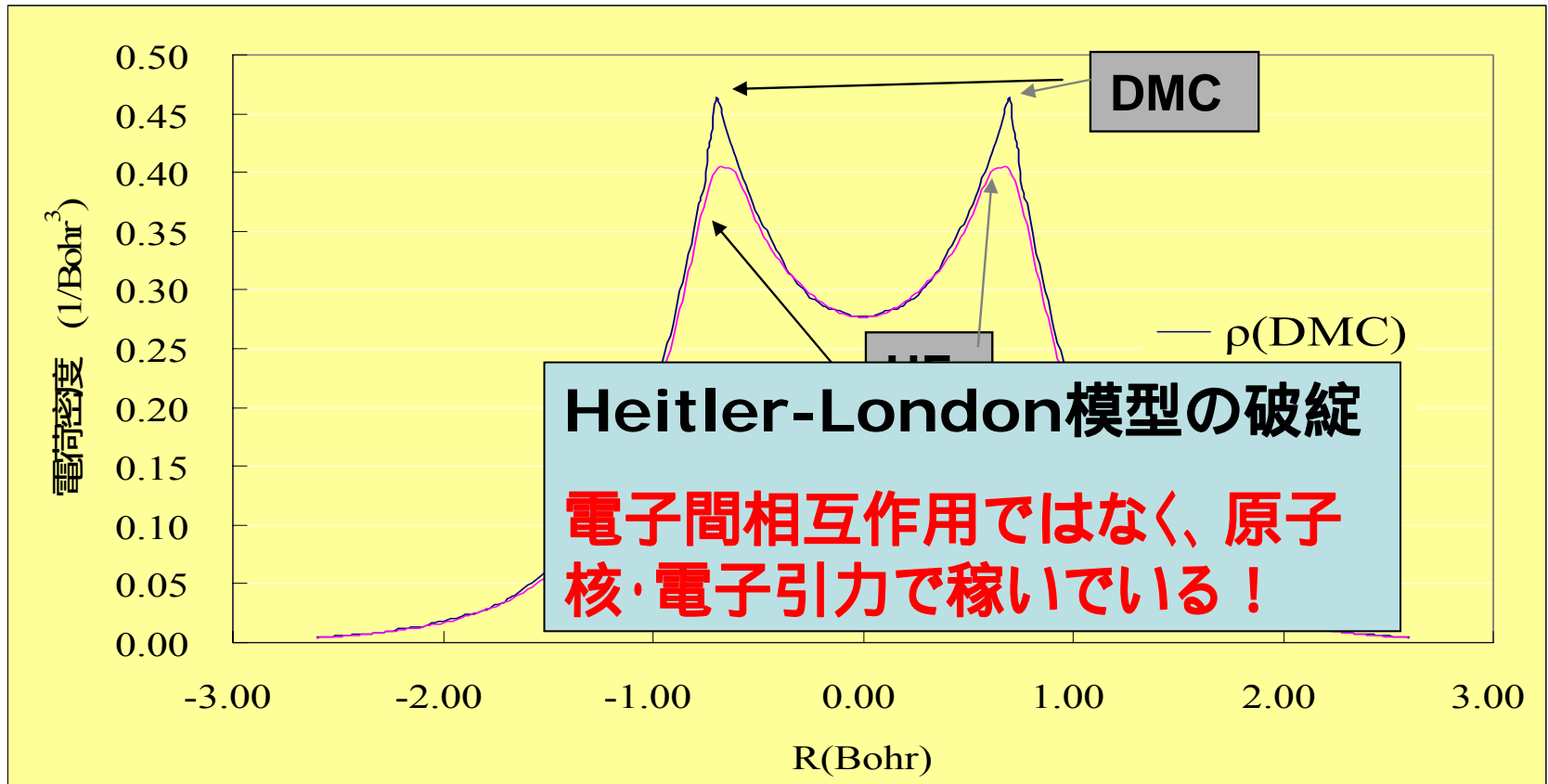
(eV)	条件	HL	MO	HF	DMC	実験値
ΔE	負	-2.48	-2.88	-3.63	-4.75	-4.75
ΔT	正	-5.01	-4.22	3.63	4.8(1)	
ΔV	負	2.53	1.33	-7.27	-9.6(1)	
$-\Delta V / \Delta T$	2	0.5	0.3	2.0	2.0(1)	

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

分子や結晶が安定化する本当の理由は？ 教科書と本質的に違う！



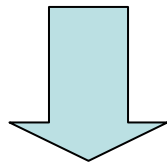
Heitler-London theory (LCAO with 1s atomic orbital) fails!

Virial theorem ($2T+V=0$) should be satisfied!

DMC: kinetic energy increases and potential energy more decreases!

2. フント則成立の正しい解釈

- 電子間交換相互作用？
- これは、電子が同一粒子であることに驚いた当時の解釈・・・
- 磁性の本質 = ハイゼンベルグ模型？交換項は小さいので、間違い！



- 電子と原子核の作る量子クーロン多体系に対する厳密数値計算！

フント則の成立理由 拡散量子モンテカルロ法による厳密解釈

教科書……電子交換・相関相互作用……???
実は、原子核と電子の相互作用の差

炭素原子の例 単位=hartree

<i>DMC</i>	E_{total}	V_{ee}	V_{en}	V_{total}	<i>Vrial ratio</i>
<i>Triplet</i>	-37.8280(7)	12.545(6)	-88.253(27)	-75.658(27)	1.99996
<i>Singlet</i>	-37.8107(5)	12.460(4)	-88.053(18)	-75.622(18)	1.99997

エネルギー差

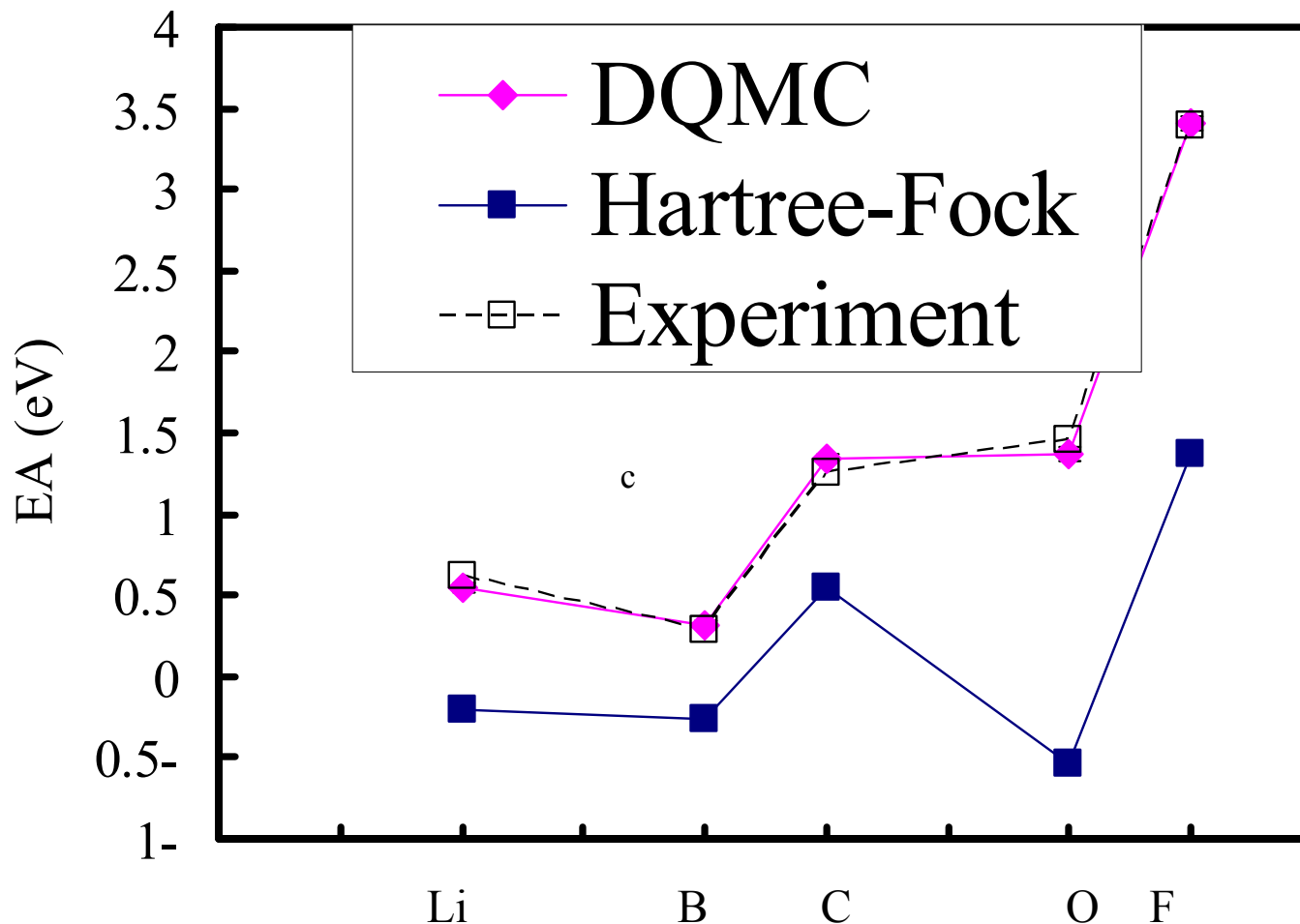
+0.08

-0.20

電子・原子核相互作用の差が大きい！

電子間相互作用は符号さえ逆！

その他の物理量の絶対値算定例 原子の電子親和力



若い世代に期待すること

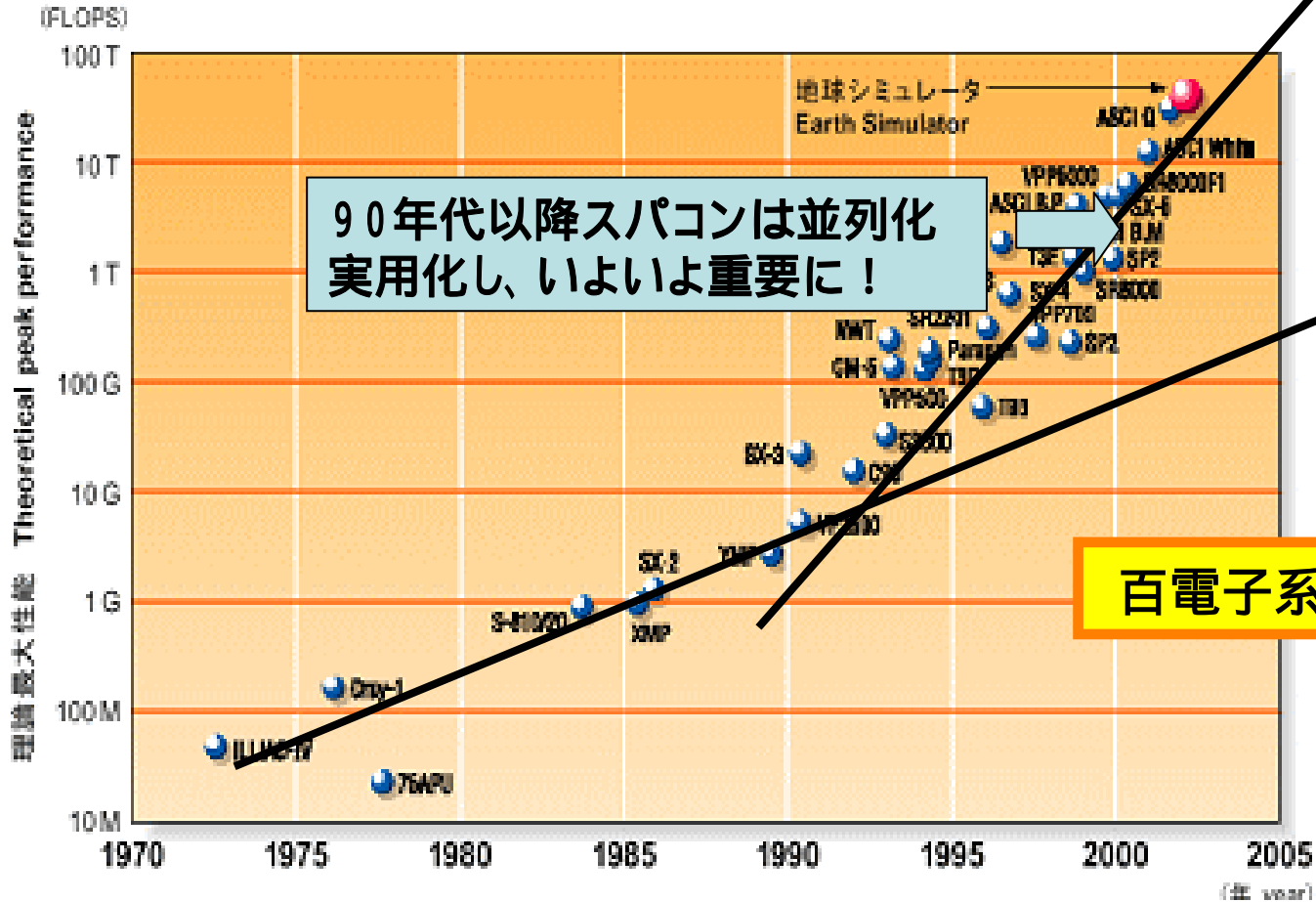
- 教科書に書いてあることを鵜呑みにしない！
- 原子核や素粒子と違い、化学や物性物理の対象物は、量子力学に従うクーロン多体系なので、完全に解ける！
- 第一原理計算と言っても、近似の仕方によっては、精度が落ちるところか、定性的にも全く間違ってしまうこともある！
- 先ず、電子と原子核の作る量子多体系に対する勉強！

スーパーコンピュータの進展と クーロン多体系に対する完全解

処理速度

2012年に1京に

千電子系
が可能！



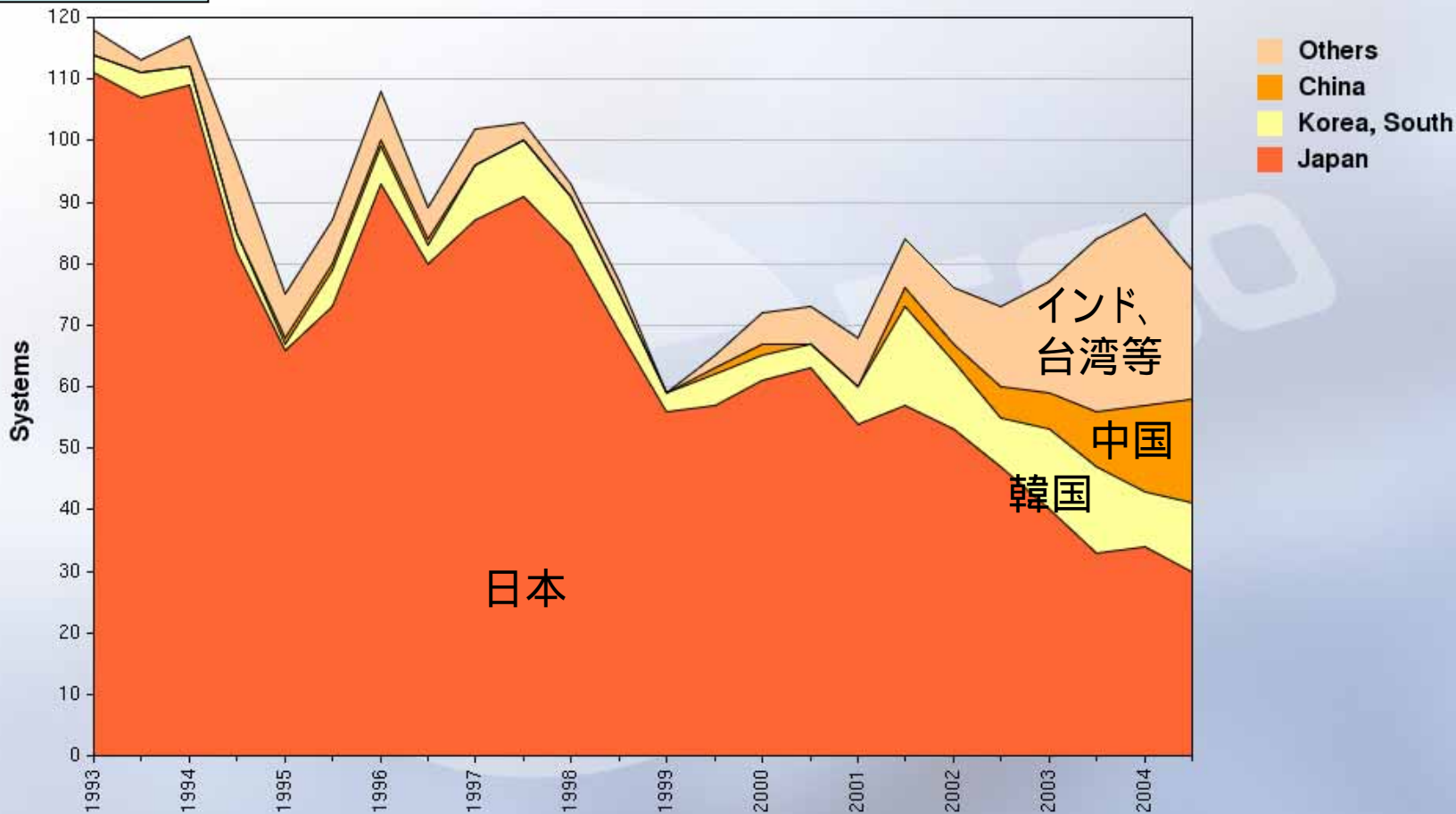
百電子系

年

国別割合 (アジア)

アジア諸国の急速な追い上げ

台数



日本の技術が創る世界最先端・高性能スーパーコンピュータ

低電力高速論理方式

多階層メモリ

プロセッサメモリ ... プロセッサメモリ

メモリ

絶縁薄膜 極薄SOI

しきい電圧制御回路

従来デバイス構造

低電力高速デバイス・回路技術

日立・東大・筑波大ほか

低電力高速デバイス技術が必要

CPU・メモリ間光配線技術

CPUモジュール

メモリモジュール

LSI

光素子

光配線

光素子

LSI

メモリ

ドライバー/アンプ

ドライバー/アンプ

NEC・東工大ほか

汎用サーバ

計算ノード群

IPストレージシステム

動的MPG通信最適化技術

計算ノード群

計算ノード群

計算ノード群

リーフスイッチ

リーフスイッチ

リーフスイッチ

OE(光-電気)ハイブリッド・スイッチネットワーク(高バンド幅)

高速なノード間接続技術が必要

高機能スイッチネットワーク(低レイテンシー)

コレクティブ通信サポート

ペタスケール・システムインターコネクト

超低遅延時間光ネットワーク

高機能ルータ

外部IPネットワーク

適応型コンバイラによる動的適応

トータルシステム・コンダクタ

IPネットワーク技術とスーパーコンピューティング技術の融合

アラクサラネットワークス・東大・慶大ほか

富士通・九大ほか

【京速計算機システムの要素技術】

放熱器(愛知県B社で製造)

LSI(NEC山形で製造)

プリント基板(NEC富山で製造)

メモリ(富士通で製造)

ノードモジュール(NEC甲府で製造)

LSI(NEC山形で製造)

CPUモジュール

メモリモジュール(NEC甲府で製造)

コネクタ(東京都C社で製造)

管体(NEC甲府で製造)

ノード内電気ケーブル(栃木県A社で製造)

ノード間電気ケーブル(栃木県A社で製造)

【地球シミュレータ】

パソコンとスパコン(地球シミュレータ)の違い

パソコン : 部品の大半は、海外からの調達

地球シミュレータ: 重要部品は、全て日本国内で開発・製造

これまでのフント則 (第一則) に関する研究

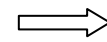
・交換エネルギーの利得による伝統的説明 [Slater, PR **34**, 1293 (1929).]

一次摂動計算 自己無撞着性の欠如 ビリアル定理に反する 誤り

一次摂動計算ではフント則の統一的説明は不可能

・原子核・電子間引力エネルギーの利得による説明

自己無撞着な変分計算 ビリアル定理を満たす



電子間斥力エネルギーの増加！
運動エネルギーの不可避的増加
原子核・電子間引力エネルギーの低下

・中性原子のフント則に関する研究

He原子の低励起状態

自己無撞着なHF計算: Davidson, JCP **41**, 656 (1964).

高精度変分計算: Boyd, Nature **310**, 480 (1984).

2電子以上の系の基底・低励起状態

2004年以前: 自己無撞着なHF計算のみ [cf, Koga, et. al., JCP **110**, 5763 (1999).

炭素原子の拡散モンテカルロ(DMC)計算: Hongo, et. al., JCP **121**, 7144 (2004).

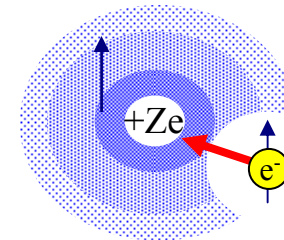
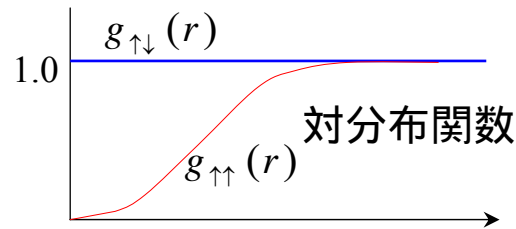
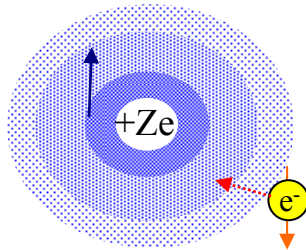
本郷ら, 日本物理学会誌, **60**(10), 799, (2005).

・CI法による計算は計算量が膨大

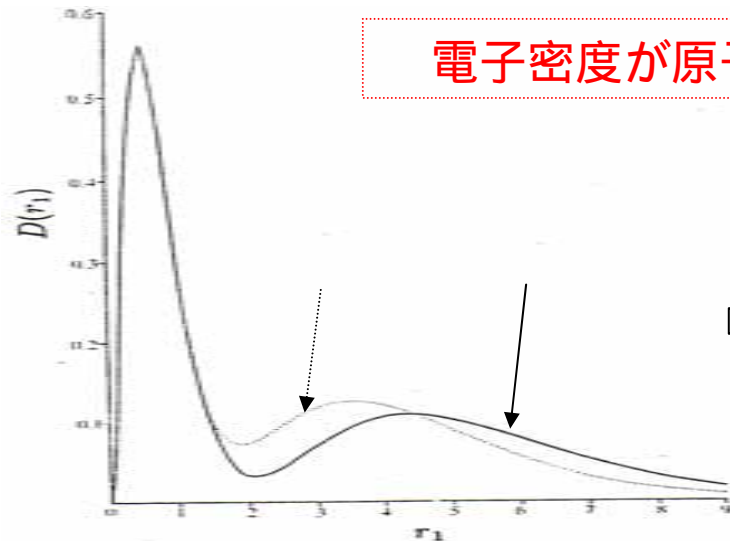
フント則の正しい解釈

自己無撞着なハートレー・フォック計算

HF方程式中の**交換項**が**ハートレー項**による**原子核遮蔽**を短距離で**弱める**



平行スピンを持つ電子対数が多い状態の方が**原子核引力**を強く感じる



電子密度が原子核方向に収縮する

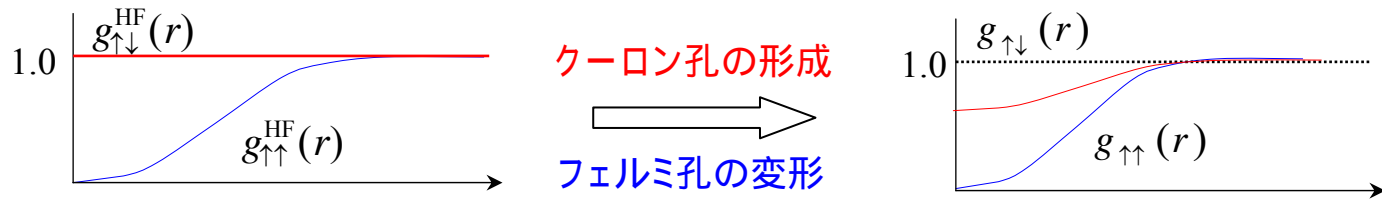
$$V_{ne}(\uparrow\uparrow) < V_{ne}(\uparrow\downarrow)$$

$$V_{ee}(\uparrow\uparrow) > V_{ee}(\uparrow\downarrow)$$

$$T(\uparrow\uparrow) > T(\uparrow\downarrow)$$

フント則の正しい解釈

電子相関



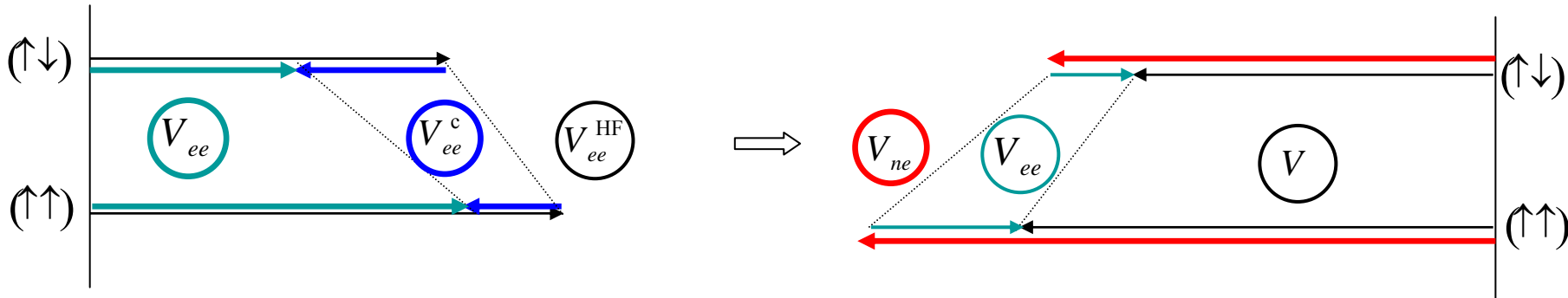
相関は交換と共にハートレー項による原子核遮蔽を短距離で弱める
 両スピン状態: HF近似に比べて, V_{ee} の低下; T の増加; V_{en} の低下

・フント則に対する相関効果: HFの結果を変えない

低スピン状態: 反平行スピンを持つ電子対数が多い 電子相関は V_{ee} をより低下させる

$$0 > V_{ee}^c(\uparrow\uparrow) > V_{ee}^c(\uparrow\downarrow); V_{ee}^{HF}(\uparrow\uparrow) > V_{ee}^{HF}(\uparrow\downarrow) > 0$$

$$V_{ee}(\uparrow\uparrow) > V_{ee}(\uparrow\downarrow) > 0; V(\uparrow\uparrow) < V(\uparrow\downarrow) < 0$$



$$V_{ee}(\uparrow\uparrow) > V_{ee}(\uparrow\downarrow) > 0$$

$$V_{ne}(\uparrow\uparrow) < V_{ne}(\uparrow\downarrow) < 0$$

窒素原子の結果

方法	状態	E	T	V_{en}	V_{ee}	$-V/T$
HF	四重項	-54.399	54.41	-128.34	19.540	2.000
HF	二重項	-54.263	54.26	-128.00	19.471	2.000
DMC	四重項	-54.5744(4)	54.58(4)	-128.42(5)	19.24(1)	2.000(1)
DMC	二重項	-54.459(4)	54.49(5)	-128.12(5)	19.15(1)	2.000(1)

・電子相関の効果

$$T^{HF} < T^{DMC}, \quad V_{en}^{HF} > V_{en}^{DMC}, \quad V_{ee}^{HF} > V_{ee}^{DMC}$$

・フント則の正しい解釈

$$\left. \begin{array}{l} \text{HF法} \\ \text{DMC} \end{array} \right\} \Longrightarrow T^{(S=1/2)} < T^{(S=3/2)}, \quad V_{en}^{(S=1/2)} > V_{en}^{(S=3/2)}, \quad V_{ee}^{(S=1/2)} < V_{ee}^{(S=3/2)}$$

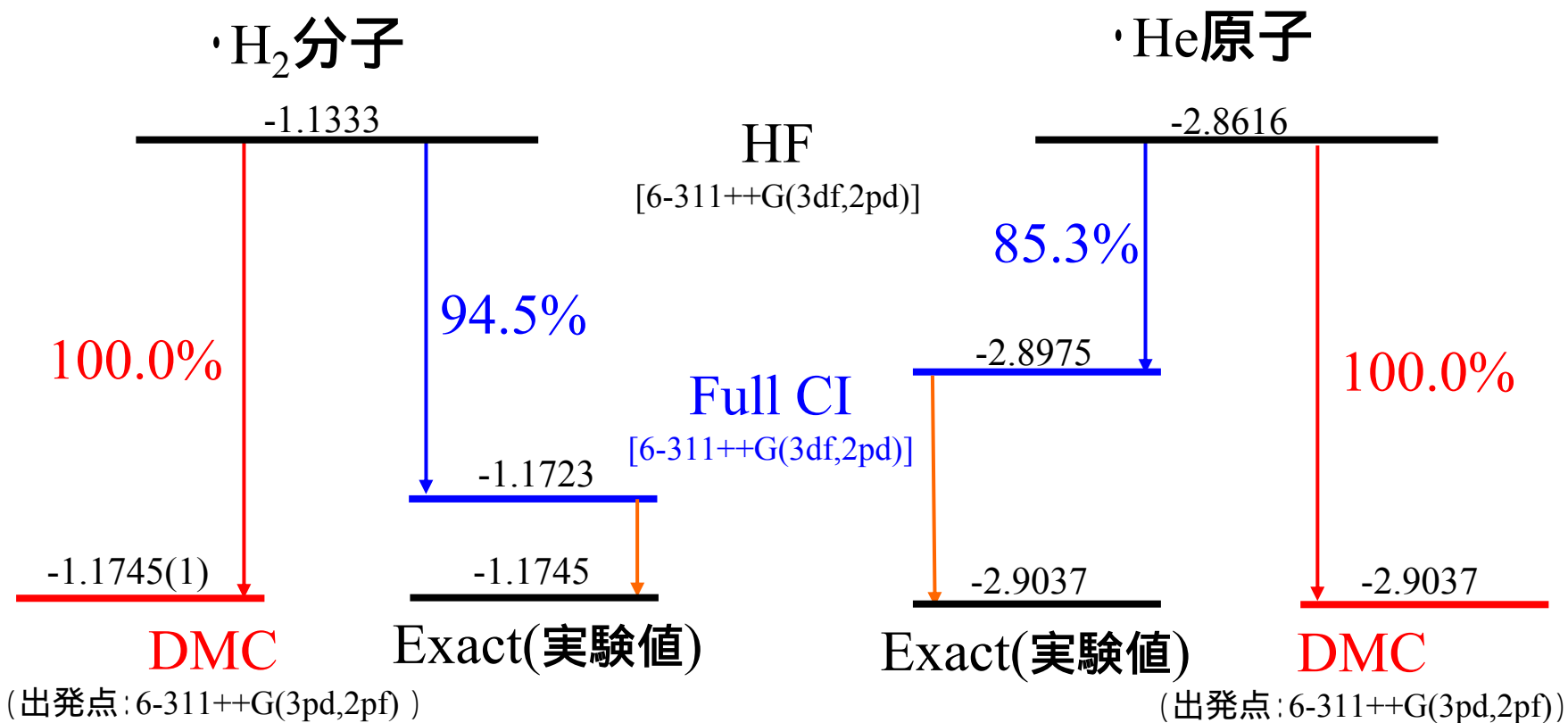
炭素原子と同じ傾向を示す

その他の物理量の絶対値算定

- 電子親和力
- イオン化ポテンシャル
- HOMO - LUMOギャップ

- 3p系の計算は完了、遷移金属原子を対象に計算中
- 結晶系への拡張

電子系の相関エネルギー



Full CI は現実には困難

数值的厳密解

DQMC

まとめ

- ・フント則の伝統的説明の誤り: **ビリアル定理に違反**

パウリの排他原理に起因するが、
交換エネルギーに直接原因するものではない

- ・フント則の起源: 高スピン状態の安定性

運動エネルギーの不可避的増加
電子間斥力エネルギーの増加 } を代償として得られる

原子核・電子間引力エネルギーの低下による利得

↔ **電子密度の原子核方向への収縮**

交換・相関効果がハートレー項による原子核遮蔽を短距離で弱める

- ・定常状態の安定性に関する議論

分子の安定性は、フント則の成立理由と同様、

原子核・電子間引力エネルギーの低下による利得

ビリアル定理の重要性

ナノ医療：ナノ粒子の医療への適用例

鼠径部scanning中（体外・皮膚の上から）

