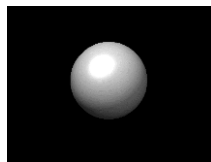


定常状態の波動関数 ψ ～電子がN個あるとき～

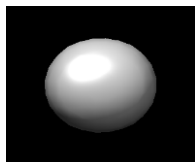
時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

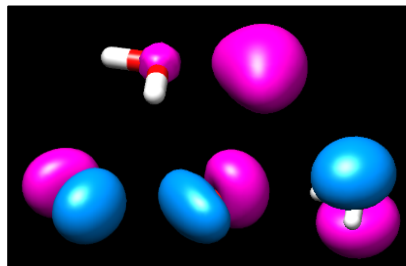
を解く。N 個の電子の状態を表す ψ を求めねばならない。そのために、 ψ を N 個の関数 $\phi_i(x, y, z)$ の積などで表現することが最初の初歩的な近似である。 ϕ_i は分子軌道または原子軌道、1 電子波動関数などと呼ばれる。いくつかの ϕ_i の形（等値面）を下に示す。 ϕ_i から化学反応性などいろいろなことがわかります。



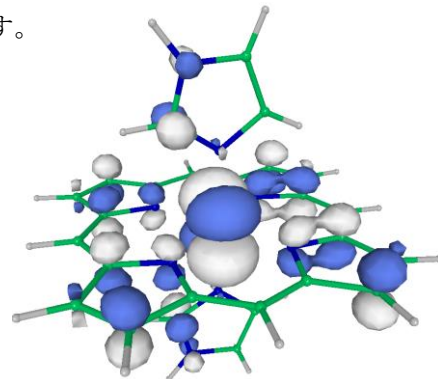
水素原子の原子軌道



水素分子の分子軌道。2 個の電子はいずれもこの形をした関数で表されている。



水分子の分子軌道。5 個あり、それぞれ 2 個ずつの電子がこの形をしている。赤色は+の値の等値面、青色は-の値の等値面を示す。



生物の中で電子を運搬する蛋白質に含まれる分子(モデル)の分子軌道のひとつ。白色は+の等値面、青色は-の等値面である。

ぶちクイズ：水素原子について、電子は原子核のまわりを回転しているのでしょうか？

このような計算手法やソフトウェアの開発をしたポープル（英国）は 1998 年にノーベル化学賞を受賞。福井謙一（日本）も化学反応過程の理論的研究で 1981 年にノーベル化学賞を受賞しています。

Ψ の時間変化(電子ダイナミクス)を調べるには？ NEW

レーザーに対する物質の振る舞い、レーザーによる物質の状態制御の研究が最先端のひとつである。そのために

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi$$

時間に依存するシュレディンガー方程式と呼ばれます。

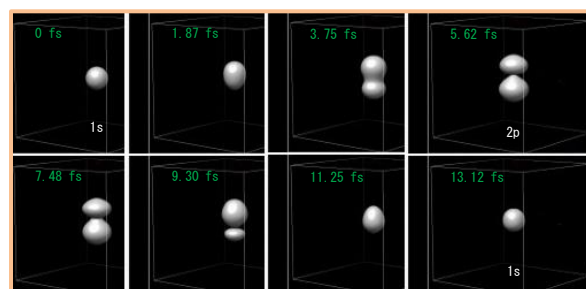
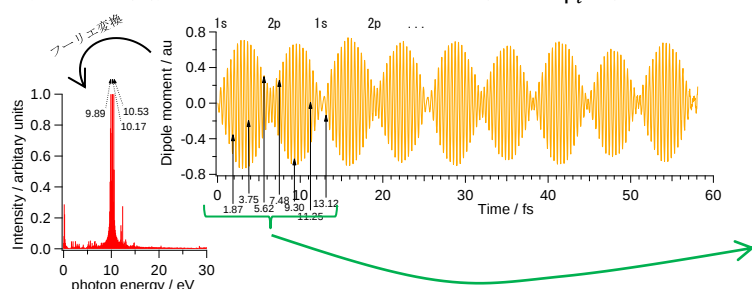
を解かなくてはならない。例えばこの式から下の式を導くことができ[1]、 ϕ_i の時間変化を計算できます。

$$\phi_i(x, y, z, t + \Delta t) \approx \exp \left[\frac{i\hbar \Delta t}{4m} \nabla^2 \right] \prod_{A=1}^{N_A} \prod_{j=1}^{N_j} \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A| \right] \exp \left[-\frac{i\Delta t}{\hbar} (V_{loc} + V_H + V_{XC} + V_{ext}) \right] \\ \times \prod_{A=N_A}^1 \prod_{j=N_j}^1 \exp \left[-\frac{i\Delta t}{2\hbar} \lambda_j^A |\alpha_j^A\rangle \langle \alpha_j^A| \right] \exp \left[\frac{i\hbar \Delta t}{4m} \nabla^2 \right] \phi_i(x, y, z, t)$$

この計算のためにソフトウェアを開発する。計算量が多いため

- 効率的なアルゴリズム
- 並列分散処理が必要である。

研究室で開発しているソフトウェアで求めた ϕ_i の例



水素原子にレーザー光 (photon energy 10.2eV) を当てたときに生じる水素原子の電荷のかたより (中央の図)。このとき水素原子から散乱されてくる光のスペクトル (左図)。電子の存在する確率密度の変化 (右図)。確率密度は $|\Psi|^2$ の等値面を描いています。時間の単位 fs (フェムト秒) は 10^{-15} 秒のこと。

[1] 岡崎功, "Vanderbilt擬ポテンシャルの時間依存コーンシャム法プログラムへの導入", 日本コンピュータ化学会, 秋年会予稿集 (2016).