

# スーパーコンピュータによる物理現象シミュレーション 密度汎関数理論に基づく分子軌道法を用いた 多原子系の電子構造解析

Electronic Structure Analysis of Atomic Clusters by Using Molecular Orbital Methods Based on the Density Functional Theory

新素材の研究・開発では、電子レベルでの材料の基礎物性を理解することが不可欠となっている。そこで、実験値を使用せず電子数などの原子固有のデータから多原子系の電子構造を解析できるスーパーコンピュータ向けの分子軌道計算プログラムを開発した。ベクトル化によって計算速度をスカラー計算の12倍以上に高速化し、独自の数値積分法によって軌道エネルギーの数値積分誤差を0.1 eV以内に抑え、実用的時間内での高精度解析を可能にした。この結果、軽分子だけでなくCu金属クラスタの原子価軌道のイオン化ポテンシャルが0.7 eV以内の精度で予測できるようになり、超電導物質のホール軌道が $\sigma$ 結合性であり、銅の磁氣的性質が反強磁性であることが確認できた。

田子一農\* *Kazutami Tago*  
熊洞宏樹\* *Hiroki Kumahora*  
小林金也\*\* *Kin'ya Kobayashi*  
栗田典之\*\* *Noriyuki Kurita*

## 1 緒言

新素材の研究開発では、電子レベルでの材料の基礎物性を理解することが不可欠となっている。特に、測定が困難な物理現象に対しては、実験値を使用せずに電子論的に現象を解析する必要がある。電子数が300個以上の大規模な多原子系を解析できる実用的なシミュレーション技術が要求されている。

このような解析では、シュレーディンガー方程式を経験値を用いずに解いて、分子あるいは原子集団中の1電子波動関数を求める必要がある。膨大な量の計算が要求される。近年のスーパーコンピュータの発達でこのような計算が可能となってきた<sup>1)</sup>。

分子中の1電子波動関数は、原子の場合の飛び飛びのエネルギーを取る電子状態を表す原子軌道に対応して、分子軌道と呼ばれる。図1に示すように、孤立した水素原子の軌道は二つの水素原子が近づくとつれて重なりを持ち、安定状態では電子が二つの原子核に共有された状態となる。分子軌道は、このような分子内の電子状態を指す。

電子状態を解析するためのモデルには、Hartree-Fock-Roothaan<sup>2)</sup>に端を発するいわゆるab initio(非経験的)分子軌道法と、Kohn-Sham<sup>3)</sup>に端を発するDF(密度汎(はん)関数)理

論に基づく分子軌道法が存在する。この論文では、最近のスーパーコンピュータの進歩と手法の改良により、重元素を含む原子集団の電子状態の解析まで可能となってきたDF理論に基づく分子軌道法について述べる。

## 2 分子軌道法の概要

### 2.1 電子状態を扱うためのモデル

DF法では、最初に密度の汎関数としてエネルギーの形を与える。エネルギーを1電子波動関数に関して変分すると、次式のような1電子シュレーディンガー方程式が得られる<sup>3)</sup>。

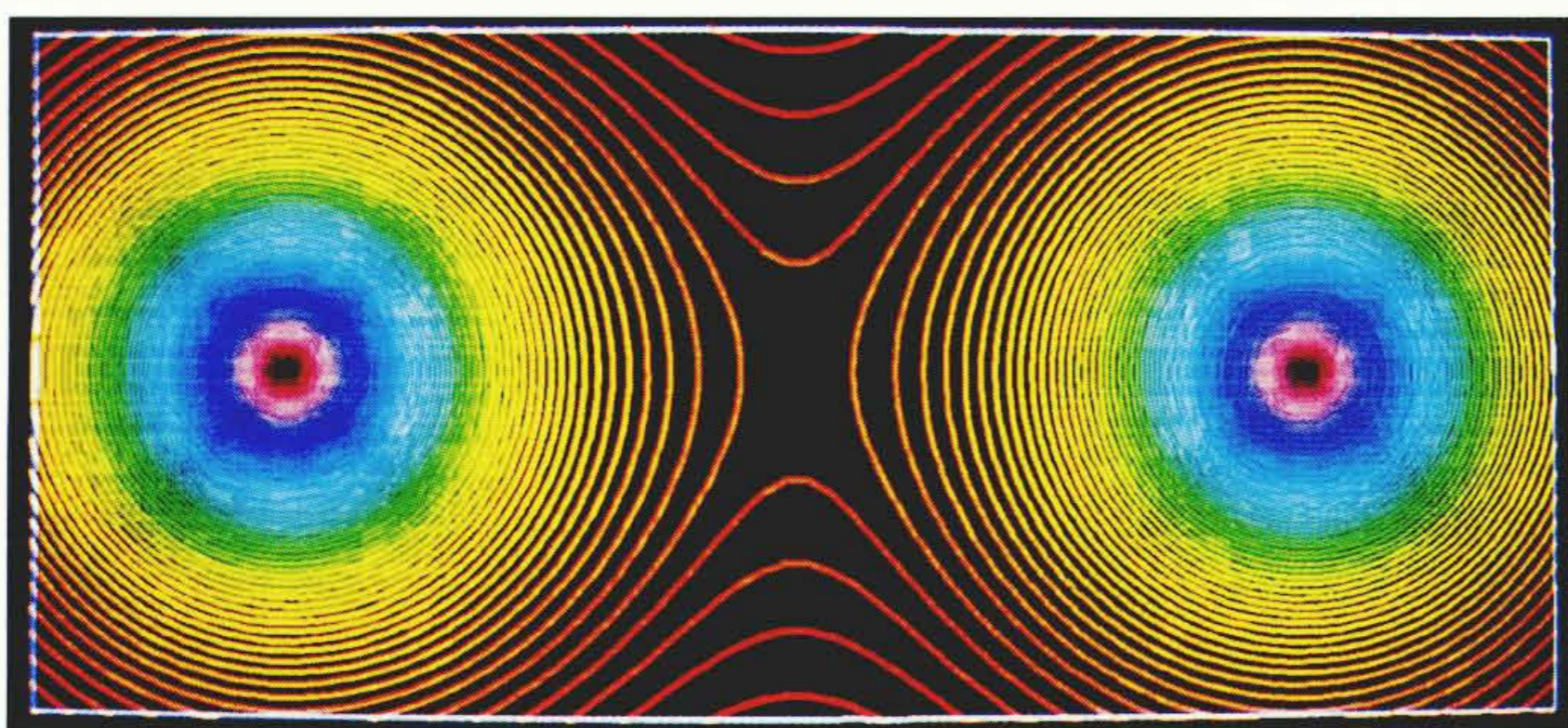
$$h\phi_j(r) = E_j\phi_j(r) \dots\dots\dots(1)$$

$$h = T + V_{\text{core}} + V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}} \dots\dots\dots(2)$$

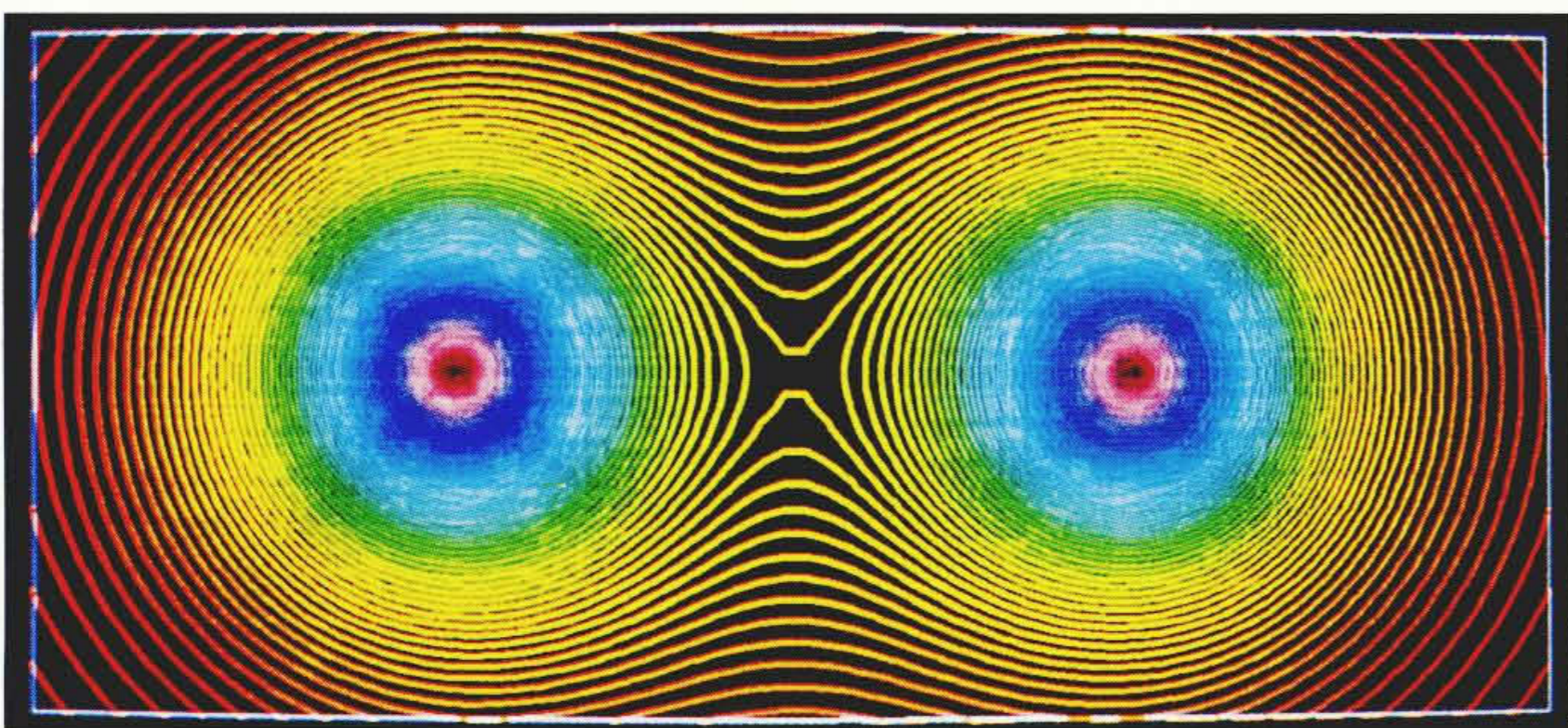
ここに、 $\phi_j$ は1電子波動関数、 $E_j$ は軌道エネルギーである。ハミルトニアン $h$ の中の $T$ は1電子の運動エネルギー、 $V_{\text{core}}$ は原子核からのクーロンポテンシャル、 $V_{\text{coul}}$ は電子間のクーロンポテンシャルである。 $V_{\text{xc}}$ は交換相関ポテンシャルと呼ばれ、量子論的な交換効果や複数電子間でのクーロン相互作用のやり取りの累積による相関の効果を表す。電子状態を正確に扱うための物理モデルの開発は、交換相関ポテンシャルモデルの開発であった。

\* 日立製作所 エネルギー研究所 理学博士 \*\* 日立製作所 エネルギー研究所 工学博士

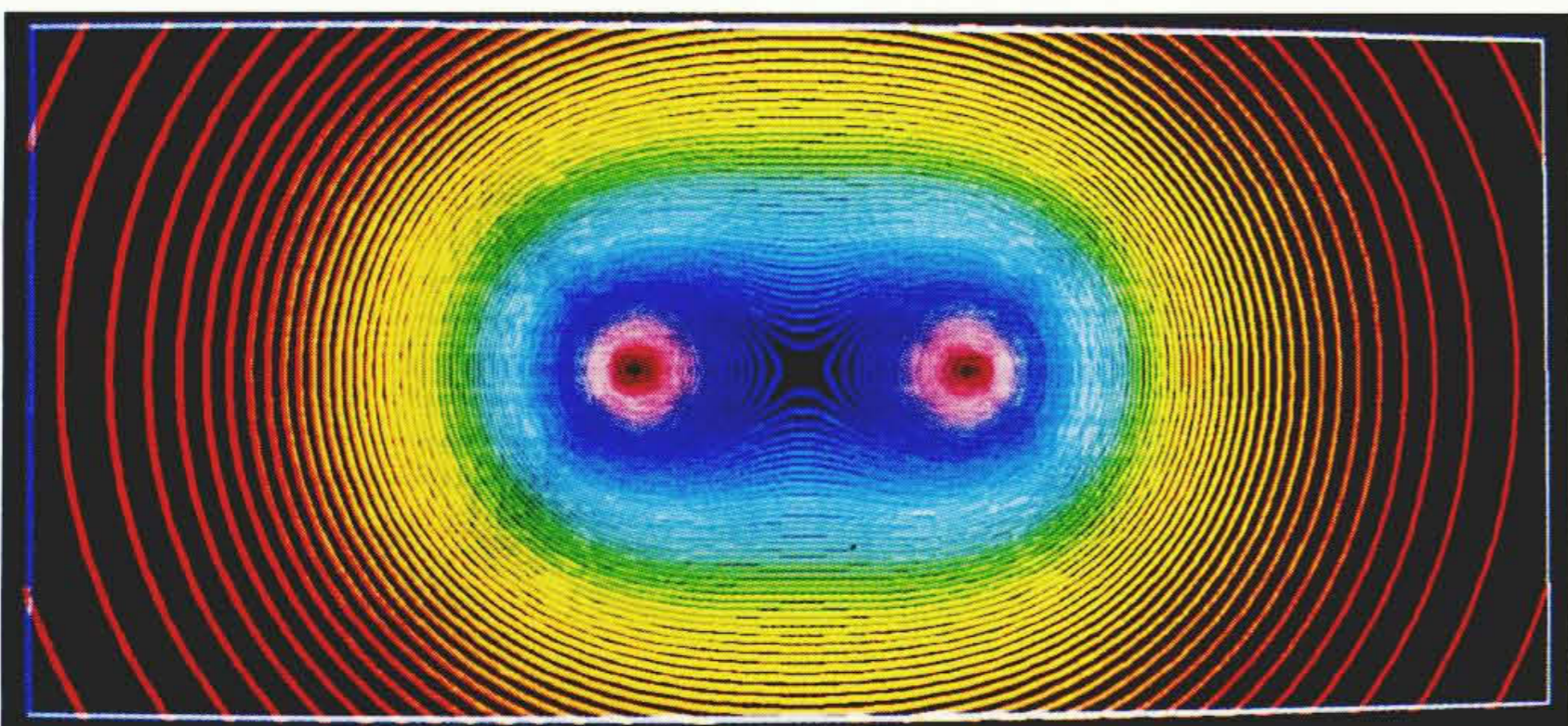




(a) 原子間距離 0.26 nm



(b) 原子間距離 0.17 nm



(c) 原子間距離 0.07 nm

図1 水素分子の結合 水素の原子間距離が近づくに従って分子軌道の重なりが大きくなり、水素分子の安定状態に至るようすを示している。

最初、1951年にSlaterによって電子密度の $\frac{1}{3}$ 乗に比例する交換相関ポテンシャルを用いるX $\alpha$ モデルが提案された<sup>4)</sup>。1965年にはKohn-ShamによりDF法の基本定理が証明され<sup>3)</sup>、DF法によるアプローチが定式化された。その後、自由電子系の交換相関ポテンシャルを用いるLSDA<sup>5)</sup>(局所スピン密度近似)、位置 $r$ のポテンシャルが他の位置の密度にも依存することを考慮したNLSDA<sup>6)</sup>(非局所スピン密度近似)が開発された。NLSDAについては、さらに改良が進められている。

一方、HF(Hartree Fock)モデル<sup>7)</sup>は、交換効果までを正確に取り入れており、それに基づく1電子シュレーディンガー方程式は次式で表される。

$$T\psi_j(r) + V_{\text{core}}\psi_j(r) + V_{\text{coul}}\psi_j(r) - \sum_i \int dr' \frac{1}{|r-r'|} \psi_i(r') \psi_j(r') \psi_i(r) = E_j \psi_j(r) \dots \dots (3)$$

ここに、左辺第4項は交換項である。また、HFモデルは、全波動関数を1電子波動関数を要素とするスレータ行列式と仮定した場合に等価である。HFモデルからの改良には、励起

軌道の1電子波動関数も行列式要素に含めることにより、全波動関数を複数のスレータ行列式の線形結合で表すCI(Configuration Interaction)法<sup>8)</sup>がある。

## 2.2 分子軌道法

分子軌道(すなわち分子中の1電子波動関数)は、原子軌道からの変形が小さいとして、次式のようにLCAO(原子軌道の線形結合)で表す。

$$\psi_j(r) = \sum C_{\mu j} \chi_{\mu}(r) \dots \dots \dots (4)$$

原子軌道 $\chi_{\mu}$ は、普通、自由原子に対する1電子方程式の数値解やスレータ関数などの解析関数で表され、これらは基底関数と呼ばれる。全エネルギーを基底関数の線形結合定数 $C_{\mu j}$ で変分すると分子軌道計算で解くべき一般化固有値方程式が得られる<sup>2),9)</sup>。

$$\sum F_{\nu\mu} C_{\mu j} = E_j \sum S_{\nu\mu} C_{\mu j} \dots \dots \dots (5)$$

$$S_{\nu\mu} = \int dr \chi_{\nu}(r) \chi_{\mu}(r) \dots \dots \dots (6)$$

$$F_{\nu\mu} = \int dr \chi_{\nu}(r) h(r) \chi_{\mu}(r) \dots \dots \dots (7)$$

(DF法)

$$F_{\nu\mu} = \int dr \chi_{\nu}(r) [T + V_{\text{core}}(r) + V_{\text{coul}}(r)] \chi_{\mu}(r)$$

$$- \sum_i \sum_j C_{si} C_{tj} \iint dr dr' \chi_{\nu}(r) \chi_s(r) \frac{1}{|r-r'|} \chi_t(r') \chi_{\mu}(r') \dots \dots (8)$$

(HF法)

ここに、 $C_{\mu j}$ は線形結合定数の列ベクトル、 $E_j$ は軌道エネルギーであり、 $C_{\mu j}$ と $E_j$ は方程式の固有ベクトルと固有値になっている。 $F_{\nu\mu}$ はフォック行列、 $S_{\nu\mu}$ は重なり積分と呼ばれ、フォック行列の積分と重なり積分を合わせて、分子積分と呼ばれる。

DF法の電子交換相関ポテンシャルは、局所密度近似でも電子密度の関数となるので、分子積分は数値的に行う。このため、後述するように数値積分の方法にくふうを要する。また、(7)式のフォック行列は電子密度を通して、 $C_{\mu j}$ に依存するので、同式は非線形の一般化固有値方程式であり、同式の固有値方程式の解の固有ベクトルと同式の入力とした列ベクトルとが一致するまで、反復計算する必要がある。

HF法では、(8)式の左辺第2項の積分は四つの基底関数の積の2座標についての空間積分となり、ガウス基底を用いると、これらは解析式を用いて計算できる。しかし、積分式の数は、電子数 $N$ の4乗に比例するため、コンピュータ上の計算量およびメモリは、電子数が100以上では膨大になってしまう。CI法では、フォック行列を作るために $N$ の6乗以上の計算量の4階テンソルの変換が必要となる。

各手法についての、計算対象による計算精度評価、計算負担の大きさを表1にまとめた。計算対象の大きさについては、密度汎関数法も非経験的方法も膨大な分子積分や積分後のデータの処理が要求されるので、ベクトル計算がきわめて重要となる。計算精度については、X $\alpha$ 法とLSDA法は、軌道エネ



表1 各非経験的分子軌道計算法の特徴比較 密度汎関数法は、非経験的方法と比較して、計算量の点で実用的な手法である。

		密度汎(はん)関数法		非経験的方法		
		X $\alpha$ , LSDA	NLSDA	HF	CI	
手法の精度	軽元素 原子集団	イオン化ポテンシャル	○	○	△	◎
		結合エネルギー	○	◎	△	◎
		全エネルギー	△*	△*	○	◎
	重元素 を含む 原子集団	イオン化ポテンシャル	○	○	△	△*
		結合エネルギー	○	◎	△	○*
		全エネルギー	△*	△*	○	○*
計算対象の大きさ	分子積分計算量	N <sup>2</sup> N <sub>s</sub>	N <sup>2</sup> N <sub>s</sub>	N <sup>4</sup>	N <sup>4</sup>	
	分子積分メモリ	N <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	N <sup>4</sup>	N <sup>4</sup>	
	テンソル変換	—	—	N <sup>5</sup>	N <sup>13</sup>	
	一般化固有値方程式解法	N <sup>3</sup>	N <sup>3</sup>	N <sup>3</sup>	N <sup>6</sup>	

注：略語説明ほか LSDA法(局所スピン密度近似法)  
 NLSDA法(非局所スピン密度近似法)  
 HF法(Hartree Fock法)  
 CI法(Configuration Interaction法)  
 \* 数値計算上の困難によるN(電子数), N<sub>s</sub>(積分点数)

ルギーと結合エネルギーの点でHF法に優り全エネルギーではモデルおよび数値積分上の困難によってHF法に劣る。NLSDA法は、重元素が含まれる場合、軌道エネルギーと結合エネルギーでCI法よりも有利となる。これは、CI計算のための計算機資源が限られていることによる。このため、NLSDA法による分子軌道計算手法を開発中である。また、このことから、重元素を含む原子集団のような1原子に多くの電子が存在し、少ない積分点数で多くの電子を扱うことになる解析には、DF法を用いた分子軌道法が適していることがわかる。ただし、原子集団の全エネルギーについては、数値計算(特に数値積分)上の問題が存在し、精度よく(0.1 eV以内)求めることは今のところ困難である。一方、軌道エネルギーについては、数値積分法の改良により、0.1 eV程度の積分誤差で解析が可能となった。以下では、DF法に基づき、スレータ基底を用いた分子軌道計算の手法と解析例について述べる。

### 3 密度汎関数法を用いた分子軌道計算プログラム

#### 3.1 数値積分

##### (1) フォック行列の計算

密度汎関数法では、重なり積分および分子積分の数値計算から数値誤差が生じるが、電子間クーロンポテンシャルが精度よく与えられれば、EllisとPainter<sup>9)</sup>による積分点生成手法により、1原子当たり1,000点程度の積分点数で、軌道エネルギーを1%程度の数値誤差で求めることができる。このため、電子間クーロンポテンシャルを高精度に計算することが重要となる。また、この手法で用いるスレータ基底は、HF法で通常用いられているガウス形の基底関数よりも実際の電子分布

に近い、基底数が少なく済む。このため、電子数が300個以上の大規模解析体系に適用できる。

##### (2) ハイブリッド法による電子間クーロンポテンシャル計算

1 電子ハミルトニアン中の電子間のクーロンポテンシャル

$$V_C(r_1) = \int dr_2 \rho(r_2) / |r_1 - r_2| \dots \dots \dots (9)$$

の被積分関数は、 $r_2 = r_1$ に特異性を持つ。これをフォック行列計算と同様に数値積分したのでは、積分誤差が大きくなり、軌道エネルギーに大きな影響を及ぼす。このため、解析積分と数値積分を組み合わせたハイブリッド法によるクーロンポテンシャルの計算法を開発した<sup>10)</sup>。

電子密度 $\rho$ は、同一原子核の座標を関数中心に持つ1中心関数 $\rho_1$ と、異なる原子核座標を中心を持つ2中心関数 $\rho_2$ から成る。

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r) \dots \dots \dots (10)$$

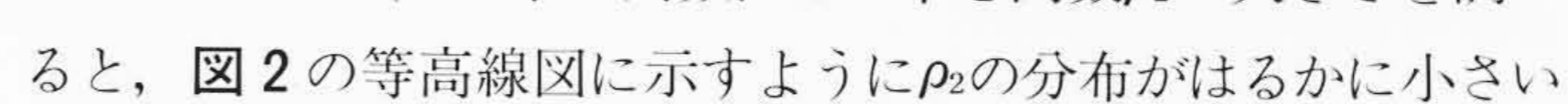
さらに、 $\rho_1$ と $\rho_2$ は、次のように原子基底 $\chi_{i\gamma}$ と電子密度行列 $P_{i\gamma i\delta}$ から成る。

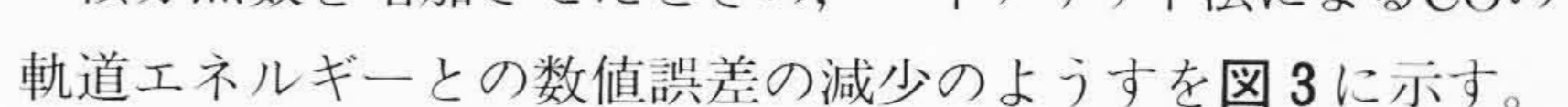
$$\rho_1(r) = \sum \chi_{i\gamma}(r) \chi_{j\gamma}(r) P_{i\gamma j\gamma} \dots \dots \dots (11)$$

$$\rho_2(r) = \sum \chi_{i\delta}(r) \chi_{j\epsilon}(r) P_{i\delta j\epsilon} \dots \dots \dots (12)$$

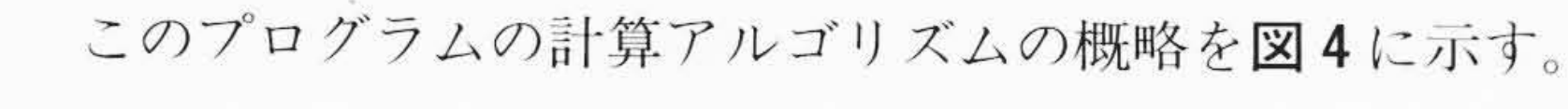
$$\chi_{i\delta}(r) = \sum d_{ij} |r - R_\delta| \exp(-a_{ij} |r - R_\delta|) Y_{lm_i}(r - R_\delta) \dots \dots \dots (13)$$

ここで、添字 $\gamma, \delta, \epsilon$ は原子核の番号、 $R_\gamma$ は $\gamma$ 番目の原子核ベクトル、 $Y_{lm}$ は球面調和関数を示す。

この手法では、スレータ基底を使用しているため、(9)式中の $\rho_1$ のクーロン積分は解析的に計算可能である。そこで、1中心関数 $\rho_1$ を含むクーロン積分は解析的に、2中心関数 $\rho_2$ を含むクーロン積分は(6)式の積分と同様に数値積分する。一酸化炭素COについて、1中心関数 $\rho_1$ と2中心関数 $\rho_2$ の大きさを調べると、 2の等高線図に示すように $\rho_2$ の分布がはるかに小さいことがわかる。安定な分子の場合、 $\rho_2$ の大きさは $\rho_1$ の $\frac{1}{10}$ 以下であり、 $\rho_2$ を含んだクーロン積分の数値誤差は、モデル、基底関数展開の不完全性、(6)式の積分からの誤差に比べて一般的に小さい。

積分点数を増加させたときの、ハイブリッド法によるCOの軌道エネルギーとの数値誤差の減少のようすを 3に示す。ここで、厳密数値解<sup>11)</sup>との差を数値誤差とした。積分点数1万点での軌道3 $\sigma$ , 4 $\sigma$ , 1 $\pi$ , 5 $\sigma$ の誤差はそれぞれ0.3%, 0.4%, 0.1%, 0.5%であり、積分点数の増加によって誤差は一定値に近づいている。積分点数を大きくしても、残る誤差は基底数が不足していること(不完全性)が原因である。以上から、数値積分による誤差だけを考えると、積分点数が1,000点以上では軌道エネルギーへの影響が、0.5%(0.1 eV)以内になっていることがわかる。

#### 3.2 アルゴリズム

このプログラムの計算アルゴリズムの概略を 4に示す。



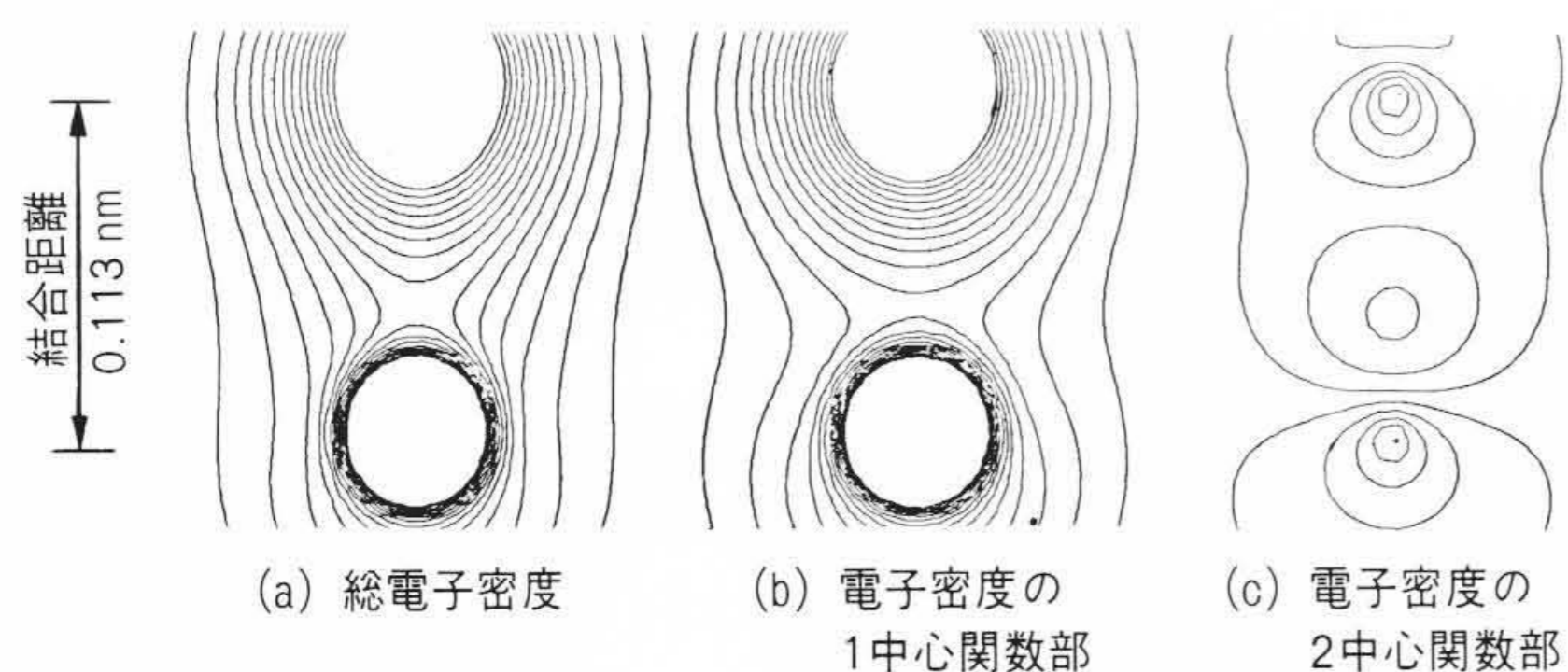


図2 COの電子密度の1中心関数部と2中心関数部の等高線図  
COの結合距離は0.113 nmである。内殻部での1原子単位以上の電子密度は表示していない。等高線間隔は0.064原子単位である。

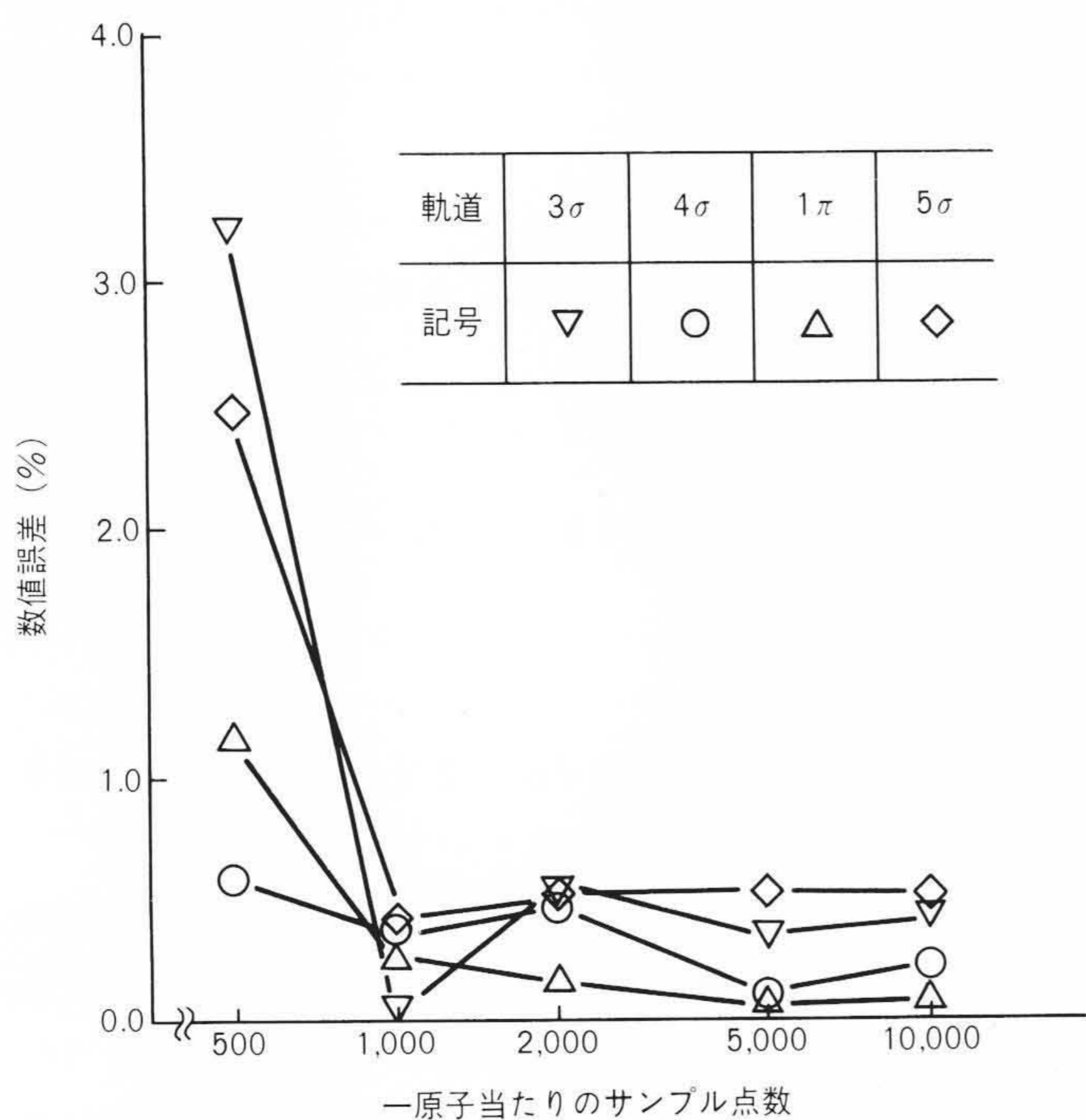


図3 COの軌道エネルギーの数値誤差 数値誤差はXα法の厳密数値解<sup>9)</sup>との差である。

すでに述べたように、一般化固有値方程式(5)式は非線形であるために、固有ベクトルまたは電子密度が収束するまで反復計算して同式を解く。この各反復ごとに電子密度が変化するため、(6)式のフォック行列と同式に含まれるクーロンポテンシャル、交換相関ポテンシャルなどをそのたびに計算する必要がある。したがって、ベクトルアルゴリズムによる計算時間の短縮は、きわめて重要である。

このプログラムでは、常に数百以上の長さを持つ積分点数についてのループを最内側としており、H<sub>2</sub>Oについてベクトル化率を99.7%、高速化率を非ベクトル化時の12倍とすることができた<sup>12)</sup>。より大規模な系では、高速化率はさらに向上する。

#### 4 適用例

##### 4.1 軽分子のイオン化ポテンシャル

IP(イオン化ポテンシャル)は、実験的には、ESCA(化学分

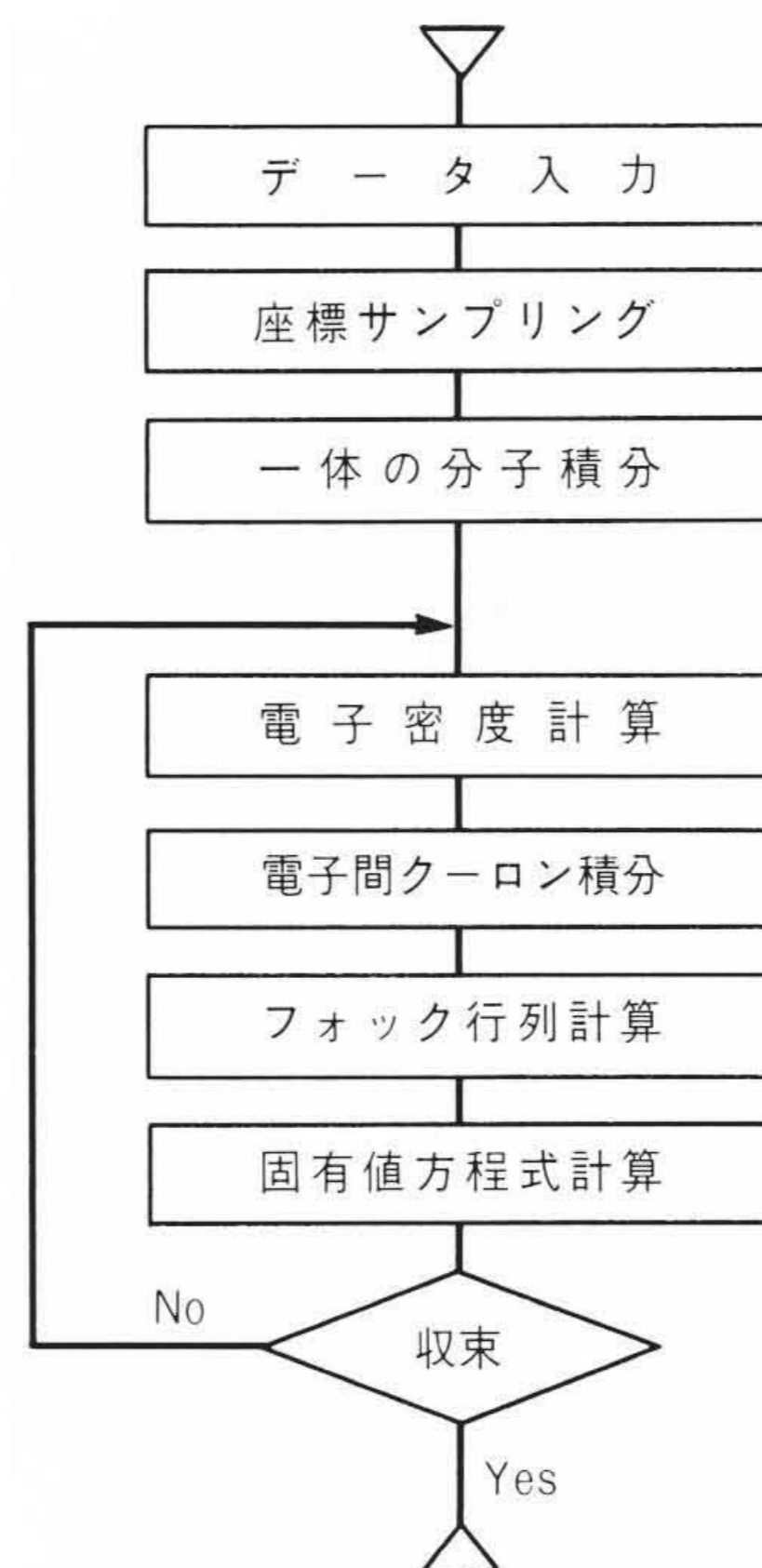


図4 プログラムの概略フロー 非線形の一般化固有値方程式を固有ベクトルまたは電子密度が収束するまで反復計算する。

析用の電子分光)やXPS(X線光電子分光)の手法によって得られ、材料の表面状態の分析に多く用いられる。密度汎関数理論からは、遷移状態( $\frac{1}{2}$ 個の占有状態)の軌道エネルギーとして与えられる。

この手法の精度を検討するため、軽分子のIPを計算して実測値と比較した。N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>のIPのXα法による計算結果と実験値<sup>13)</sup>およびHF法による軌道エネルギー<sup>14)</sup>を図5に示す。同図から、Xα法による計算結果は実験値と7%(内殻2.5 eV, 外殻0.7 eV)以内で一致することがわかる。また、同図のN<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>ではHF法に比べ、Xα法の結果は実験の軌道準位の順序を正しく再現している。

HF法に比べXα法が実験値によく一致するのは、Xα法では電子相関効果が近似的に含まれており、さらに遷移状態法によって電離後の電子構造の緩和効果を取り入れられているためである。この手法による計算結果と実験値の差は、Xα法の電子交換相関ポテンシャルのモデルの誤差である。

##### 4.2 重元素への適用例

###### (1) Cuクラスタ

銅クラスタCu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>, Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>, Cu<sub>8</sub>, Cu<sub>13</sub>の原子核配置を図6に示す。4原子以上の銅クラスタの原子核配置は実験的に測定されておらず、また、全エネルギーが最小となる原子核配置も計算されていないため、舘脇らのHF<sup>15)</sup>法の計算で使用した原子核配置を用いる。銅原子間の距離は金属銅のものを用いた。

銅原子クラスタの第一IPについての、Xα法を用いた遷移状態法による計算値と、実験値<sup>16)</sup>および電離後の電子構造の緩和を考慮したΔSCF法によるHF法<sup>15)</sup>, CI法<sup>17)</sup>の結果の比較を



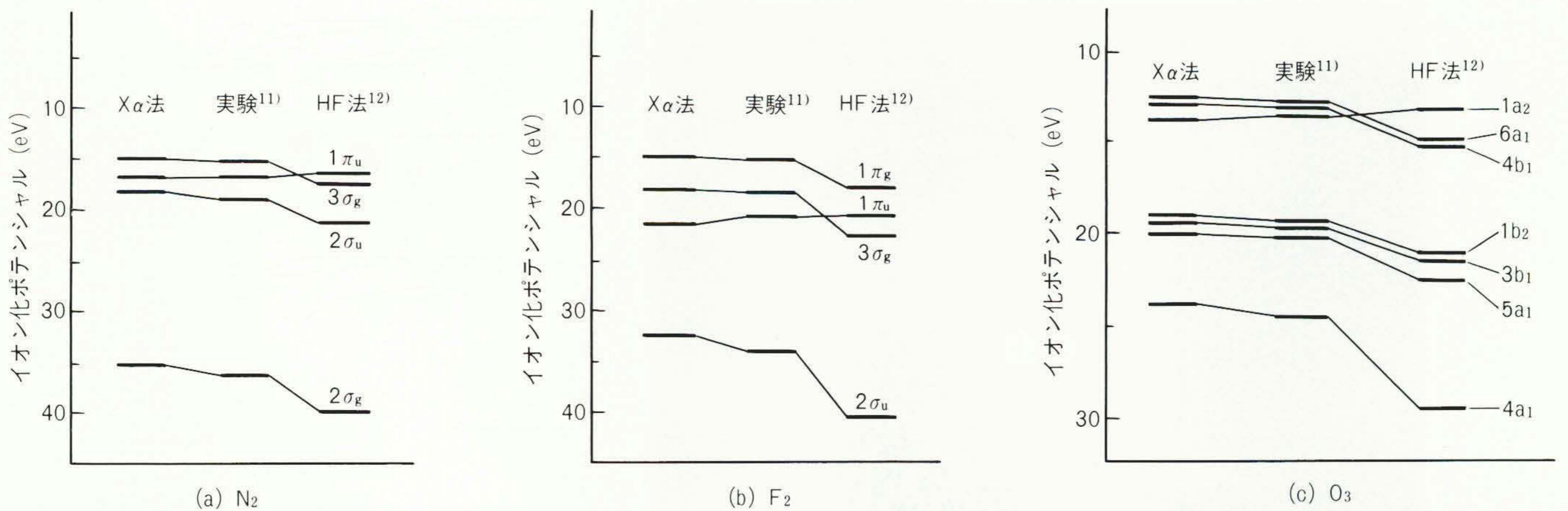
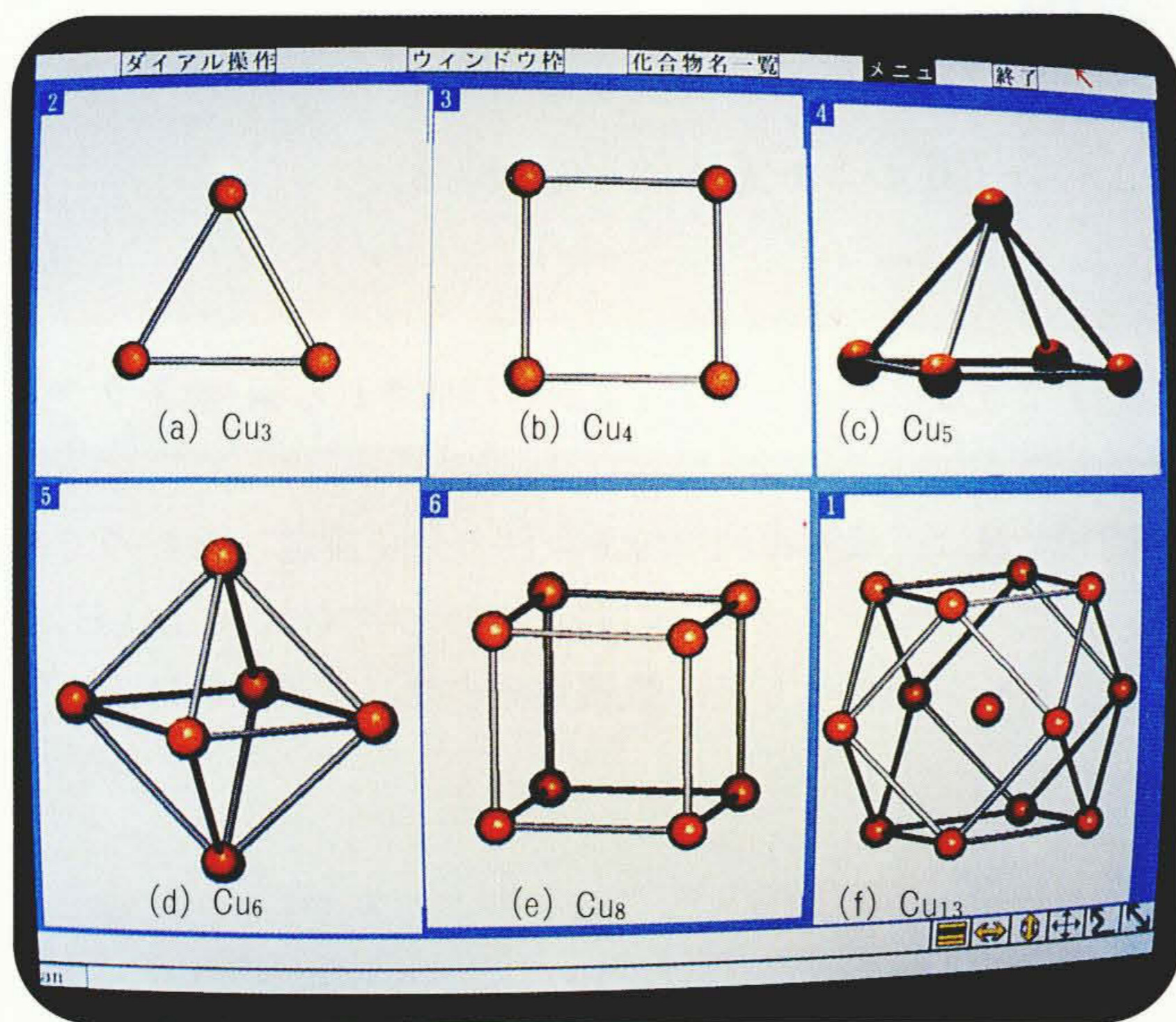


図5 N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>のイオン化ポテンシャルの計算結果 HF法に比べ、Xα法の結果は実験の軌道準位の順序を正しく再現している。



注：Cu~Cu間隔 (0.256 nm)

図6 Cuクラスタの解析体系 Cu<sub>3</sub>~Cu<sub>13</sub>の形状を示す。銅原子間の距離は金属銅の値を用いている。

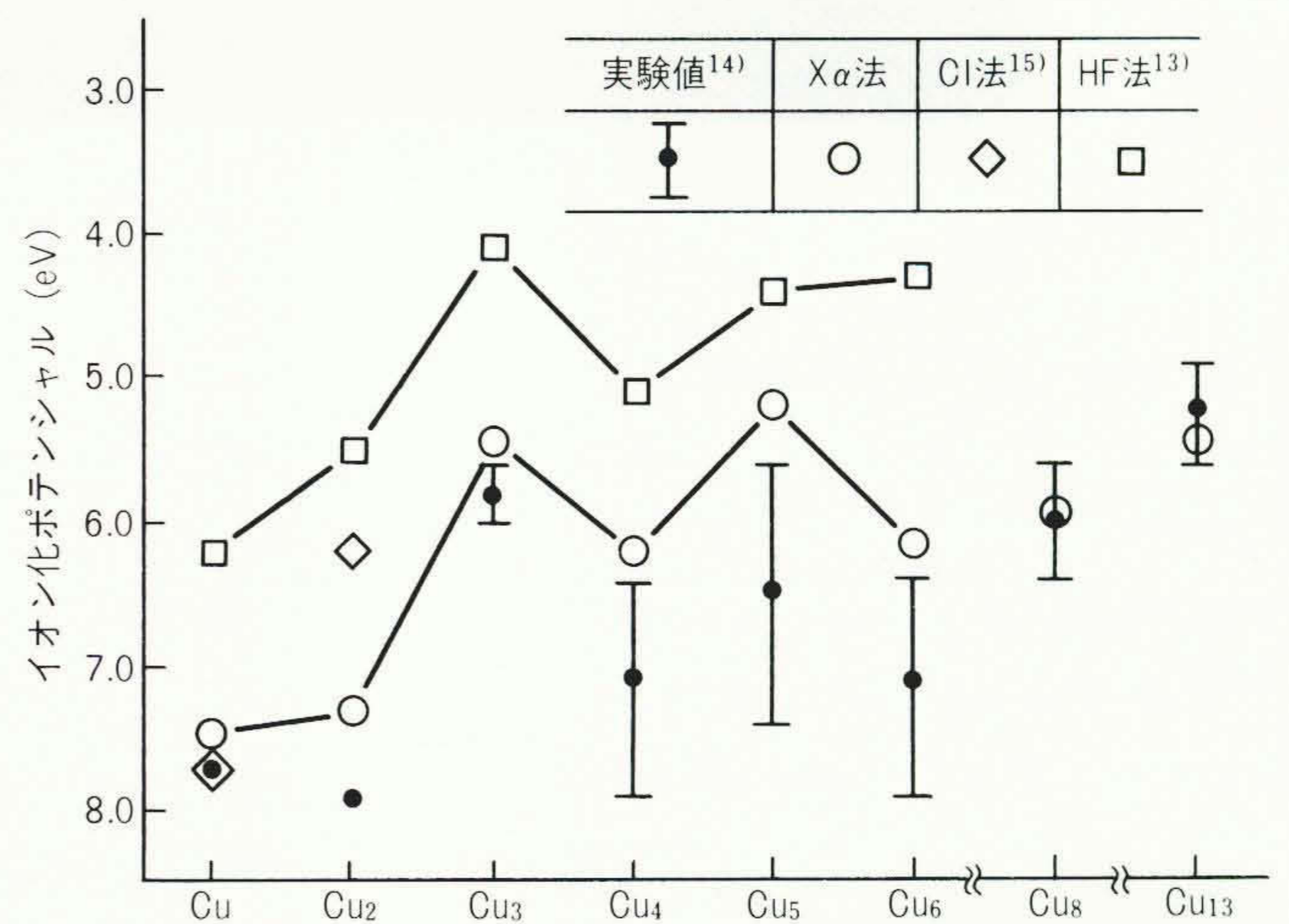


図7 Cuクラスタのイオン化ポテンシャルの計算結果 Xα法では、原子数が大きいほど計算値が実験値に近づく。

図7に示した<sup>10)</sup>。CI法では銅原子の電子相関はすべて考慮しているがCu<sub>2</sub>では4s間の電子相関しか取り入れていない。実験では、異なる波長のレーザーを照射し、電離する銅クラスタの原子数を質量分析器によって測定することでIPを決定している。この実験ではたかだか4種類の波長のレーザーしか用いていないので、同図に示すように測定値の誤差は大きく、示された範囲の中にIPが存在することを意味する。

Cu<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>, Cu<sub>4</sub>, Cu<sub>5</sub>, Cu<sub>6</sub>のXα法による計算結果は、図7からわかるように、実験値の誤差範囲の下限から5% (0.5 eV) 小さいが、HF法、CI法に比べて下限からの差は $\frac{1}{3}$ となっている。実験値と計算値の差の原因は、(a) 測定の誤差、(b) 計算に使用した原子核配置の誤差(4原子以上)、(c) 各理論モデル(HF法、CI法、Xα法)の誤差が考えられる。

原子核配置が確定しているCu<sub>2</sub>の計算では、HF法では電子

相関の効果を見逃し、CI法では4s間だけ取り入れ4sと3d間の相関を考慮せず、Xα法では近似的であるがすべて取り入れている。このため、この順で実験値に近づいていくと考えられる。

Cu<sub>3</sub>~Cu<sub>6</sub>では、IPの位置関係がXα法とHF法と実験値とで同じとなるため、(c)が主要な誤差要因であると考えられる。

原子数が大きいほど計算値が実験値に近づくのは、Cu<sub>8</sub>とCu<sub>13</sub>では電子数がそれぞれ232と377個に達し、価電子の電子密度の非均一性が減少し、局所密度近似法であるXα法が有効になるためと考えられる。

Cu<sub>13</sub>の最高占有軌道の等高線図を図8に示す。4s軌道と3d軌道が混成し、クラスタ全体に広がった軌道になっていることがわかる。

(2) 重金属2原子分子の結合エネルギー

結合エネルギーは分子の全エネルギーから個々の原子のエネルギーを差し引くことによって求めることができる。この解析では、すでに同じモデルによる計算値<sup>18)</sup>が存在するLSDA



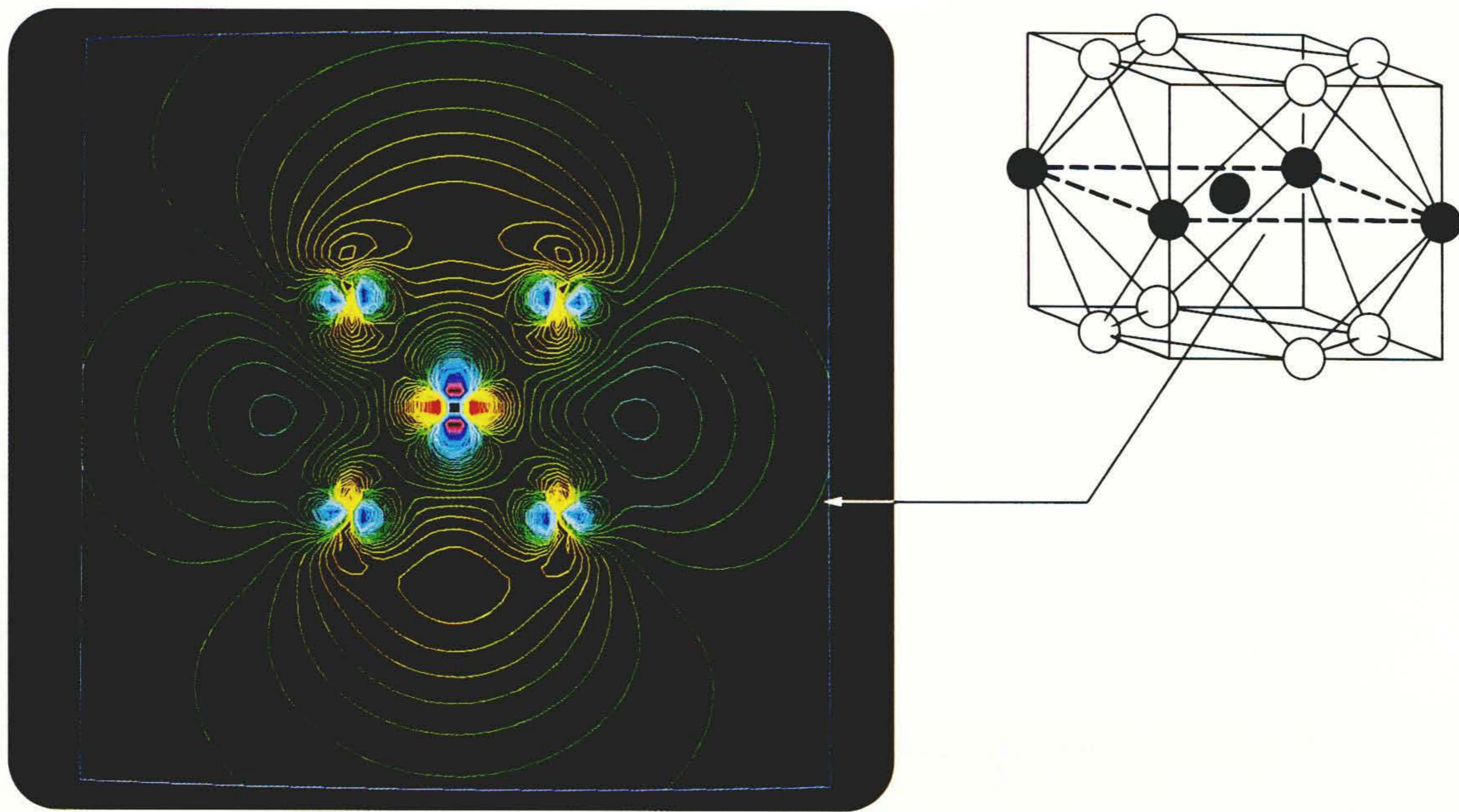


図8 Cu<sub>13</sub>のHOMOのX, Y平面での等高線図 クラスタ内に広がった4s軌道と3d軌道との混成軌道である。

法で計算した。この手法による結合エネルギーと結合長の計算値、実測値<sup>19)</sup>およびHF法<sup>20)</sup>とCI法<sup>21),22)</sup>による計算値を表2に示す。この解析の結果は、Andzelm<sup>18)</sup>らの結果と2%以内で一致している。LSDA法による結合エネルギーは、実測値を30%過大評価し、CI法によるCu<sub>2</sub>の結合エネルギー(実測値と3%で一致)に比べると劣るが、HF法と比較すると実測値との差はHF法の場合の1/3である。結合長については、実測値と2%以内で一致しており、相対論による補正(Cu<sub>2</sub>で-5%, Ag<sub>2</sub>で-10%)を考慮するとHF法と同程度の精度である。

### 4.3 高温超電導物質の電子構造銅-酸素クラスタへの適用

#### (1) 解析体系

酸化物高温超電導体の電子構造解析への適用例について述べる。代表的な酸化物高温超電導体YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造を図9に示す<sup>22)</sup>。同図に示すように座標軸を決めた場合、伝導面はab平面であると推定されている<sup>22)</sup>。そこで、解析体系は図10

表2 金属2原子分子の結合エネルギーと結合長の計算結果

LSDAはHFよりも計算精度が高い。また、計算精度はCIに劣るものの大規模な体系に適用可能である。

手法	対象	Cu <sub>2</sub>		Ag <sub>2</sub>	
		結合エネルギー (eV)	結合長 (nm)	結合エネルギー (eV)	結合長 (nm)
実験 <sup>17)</sup>		2.01±0.08	0.222	1.65±0.03	0.248
LSDA法	本解析	2.60	0.218	2.14	0.250
	Andzelm <sup>16)</sup>	2.65	0.217	2.1	0.248
HF法 <sup>18)</sup>		0.51	0.244	—	0.272
CI法 <sup>19)</sup>		2.07	0.239	—	0.262

に示すような2個のピラミッドから構成される銅-酸素クラスタとした。

図10でHは、最も単純な境界条件として設定したものである。したがって、クラスタの形式的な化学式は、Cu<sub>2</sub>O<sub>9</sub>H<sub>8</sub>となる。解析の条件として、数値積分のサンプル点数は1原子

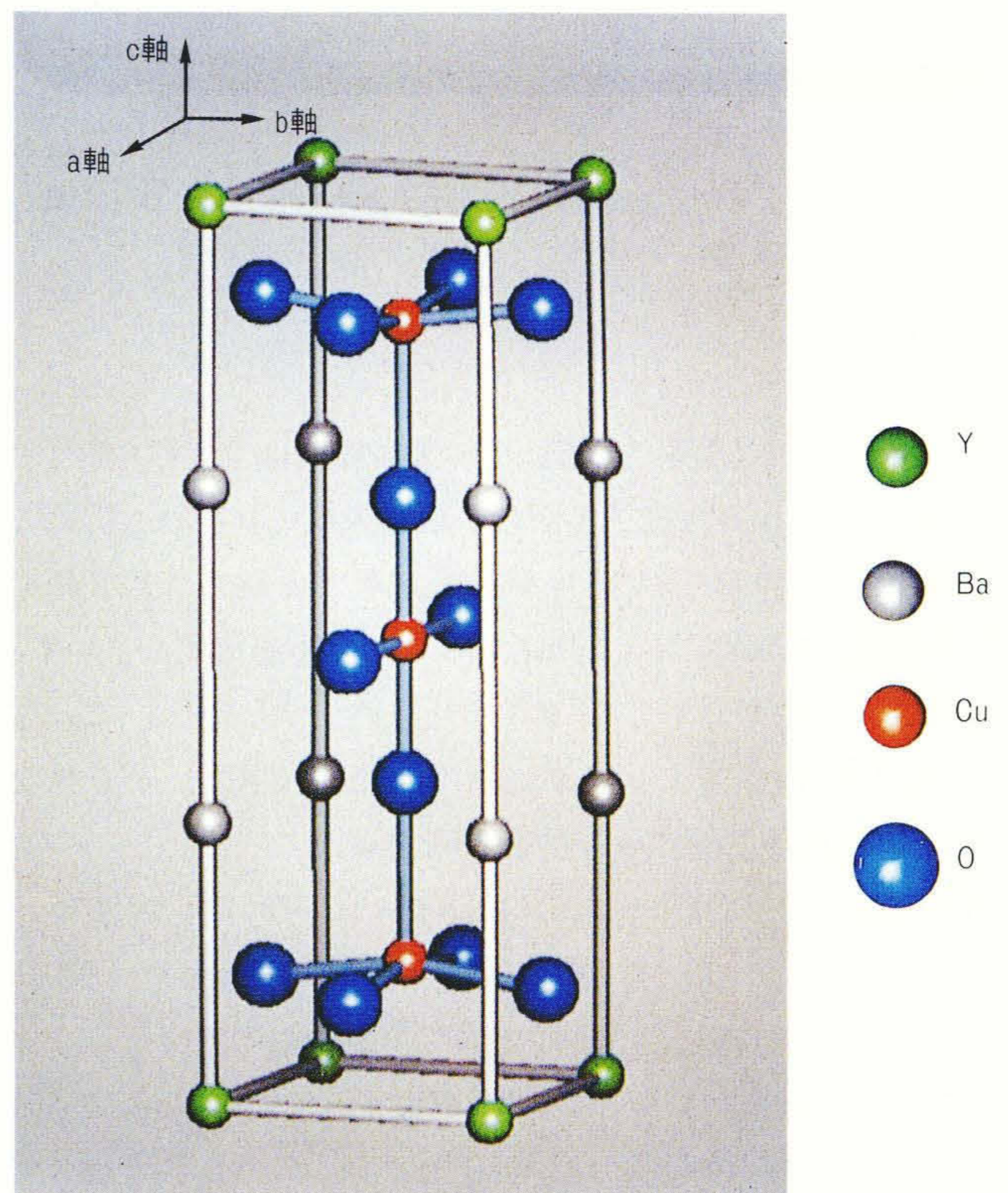


図9 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造 超電導状態での電流は、ab平面と平行に流れている。



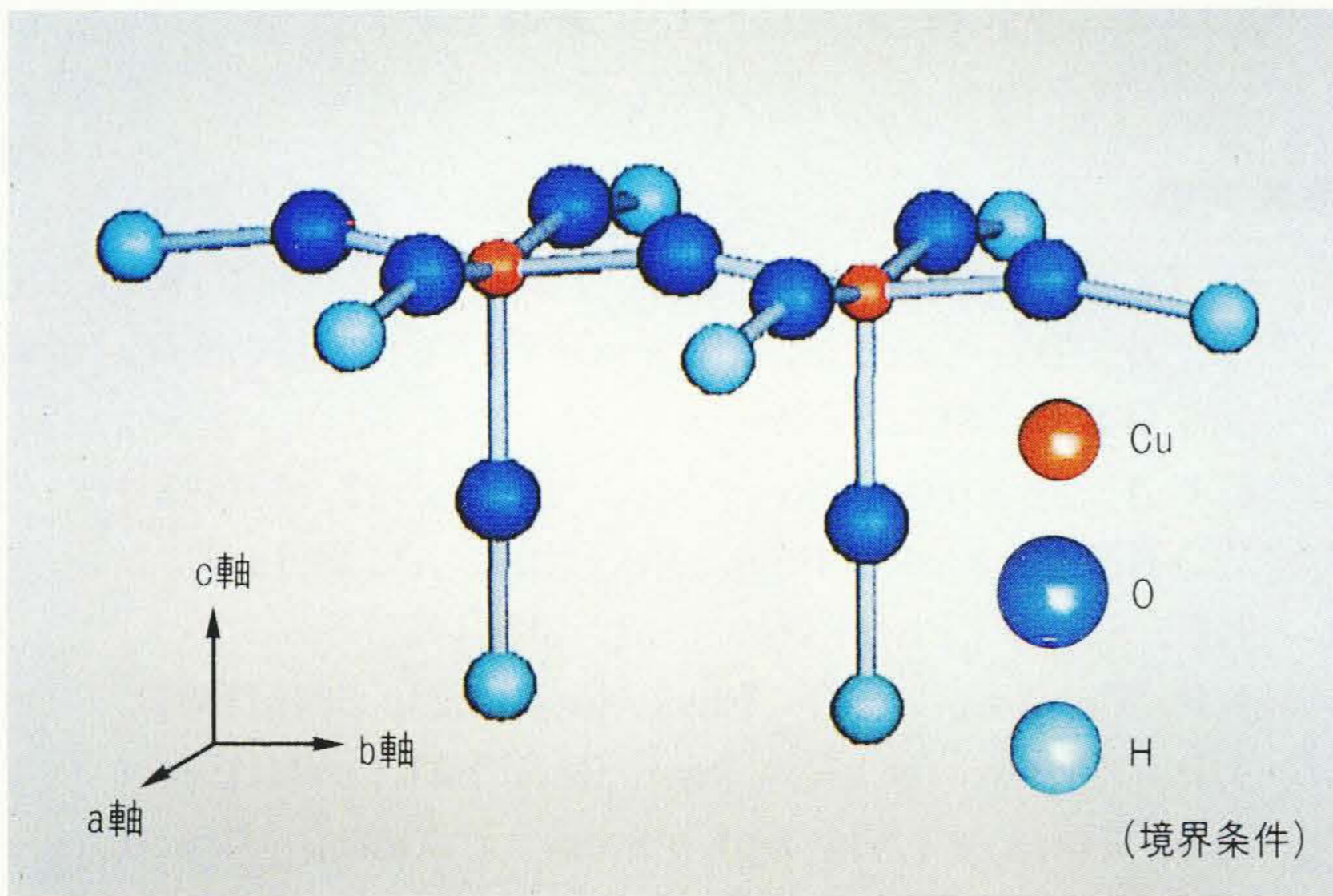


図10 CuOクラスタの解析体系 超電導性に重要な役割をする銅原子を中心とした2個のピラミッド構造を再現している。

当たり1,000点とした。また基底関数としては、Cuは1s軌道から4s軌道、Oは1s軌道から2p軌道、Hは1s軌道から2p軌道までを入力している。

(2) 解析結果

Cu3d軌道とO2p軌道から成る分子軌道のイオン化ポテンシャルの計算結果を図11に示す<sup>23)</sup>。同図は、イオン化ポテンシャルとともに、各分子軌道について銅原子、ab平面上の酸素原

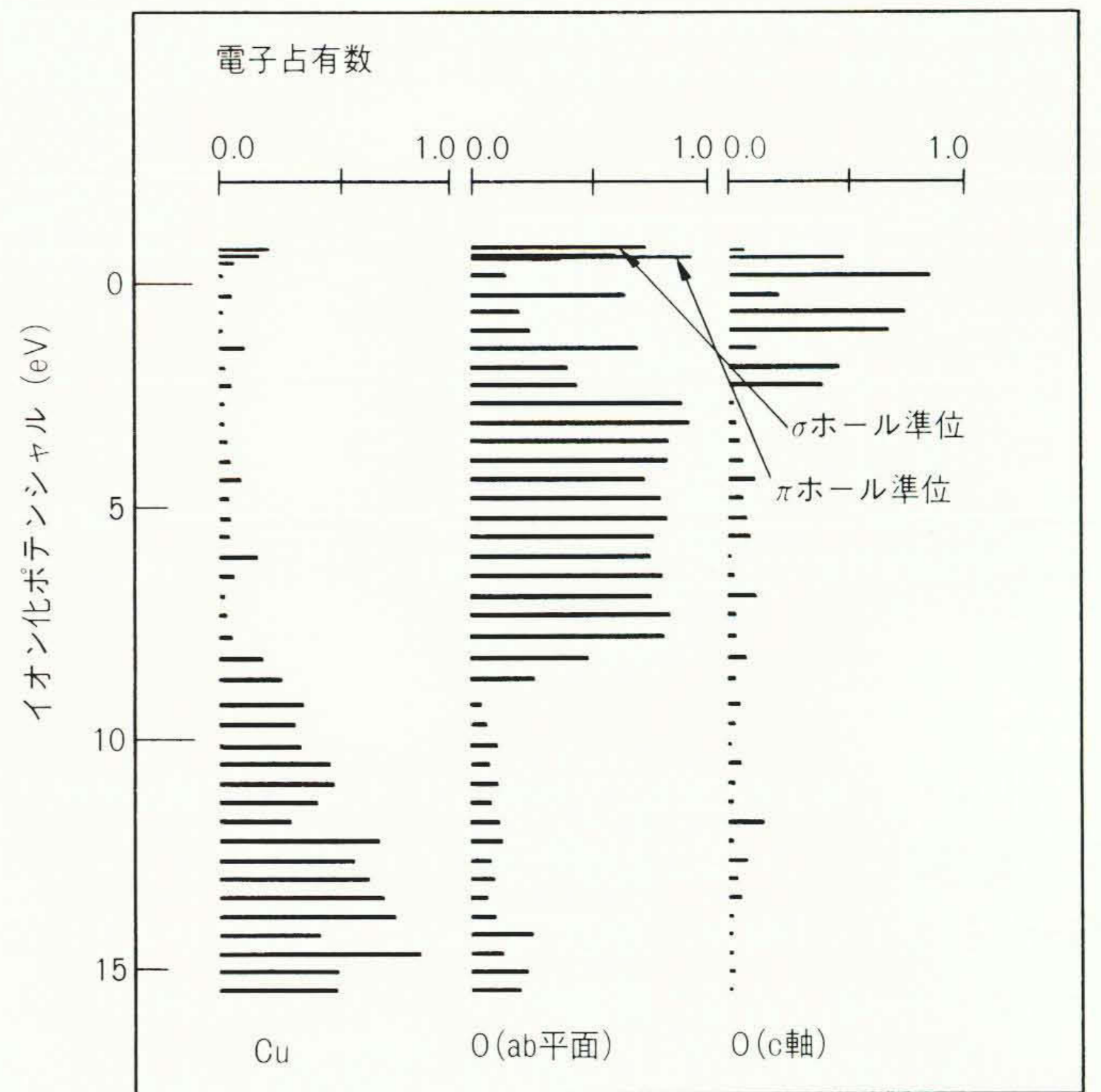
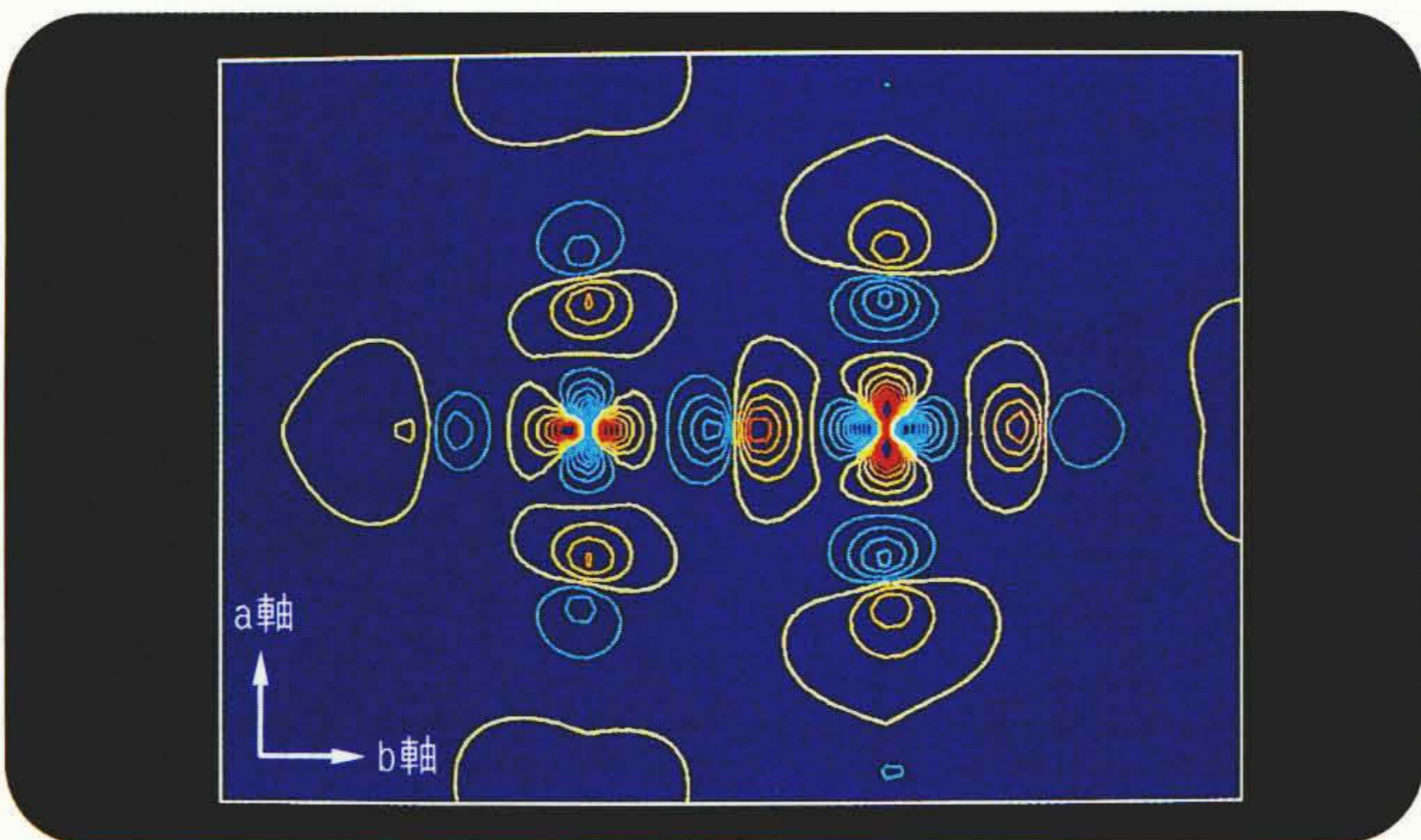
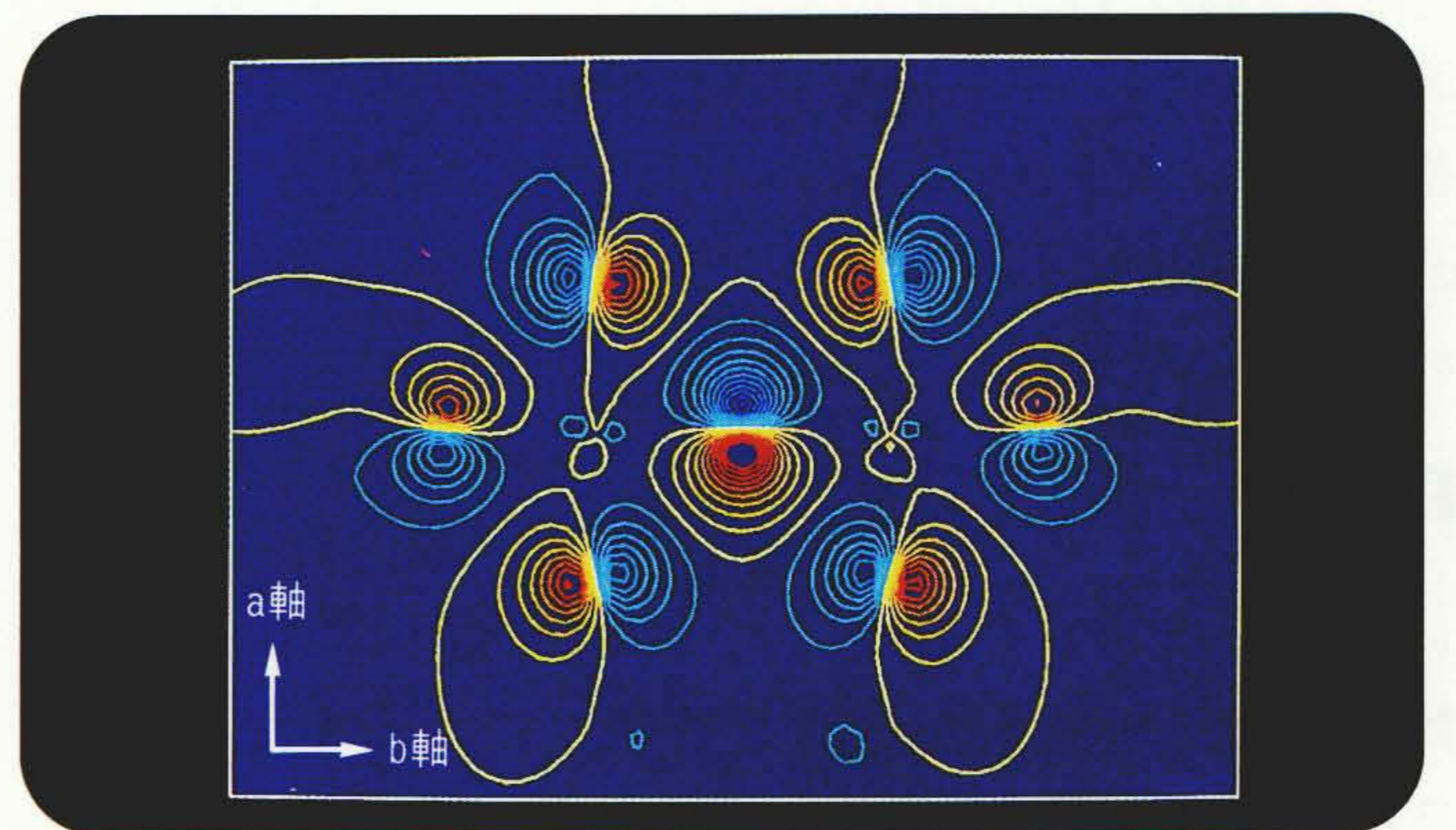


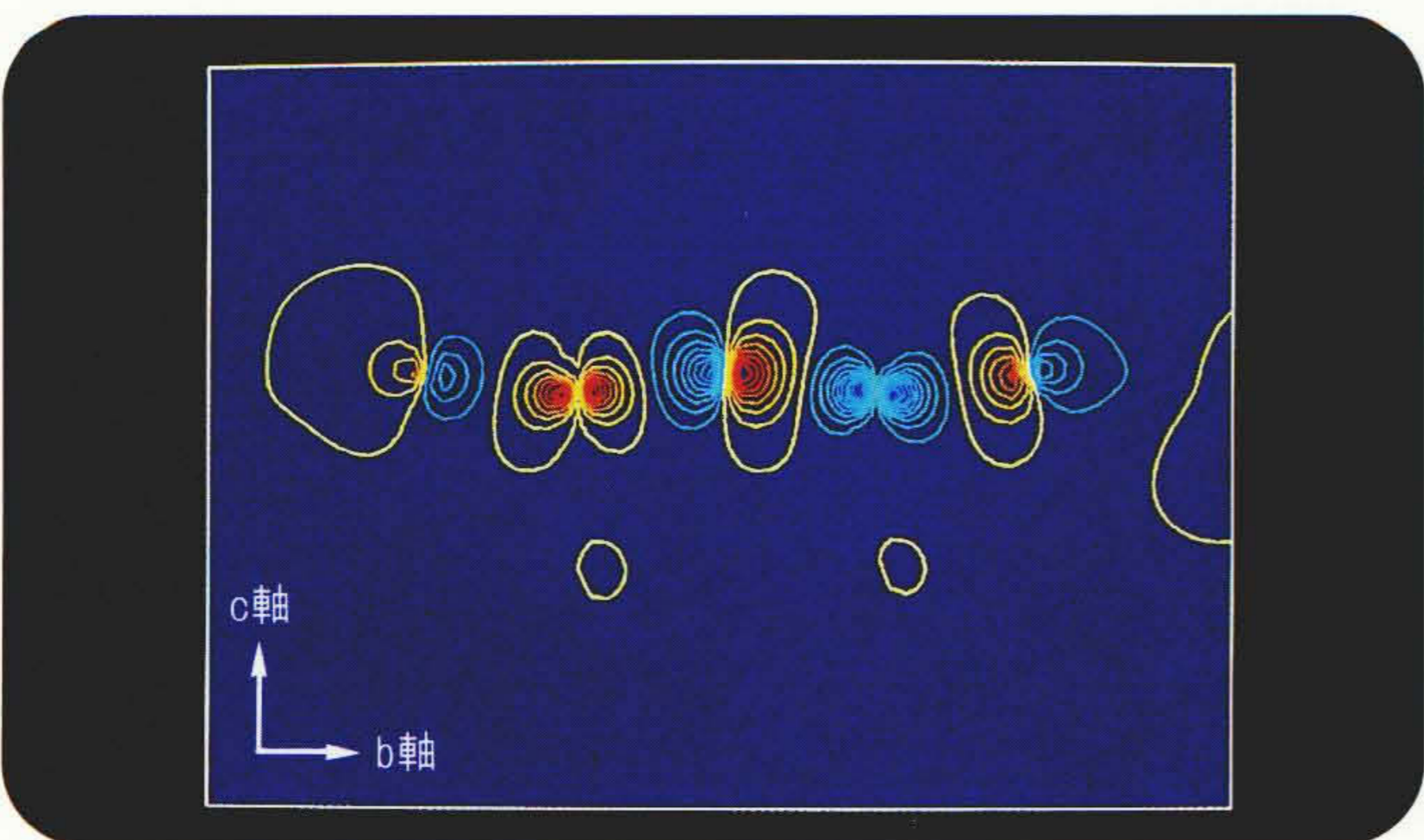
図11 CuOクラスタのイオン化ポテンシャルの計算結果 電子占有数は銅原子、ab平面上の酸素、c軸上の酸素に分類して示した。



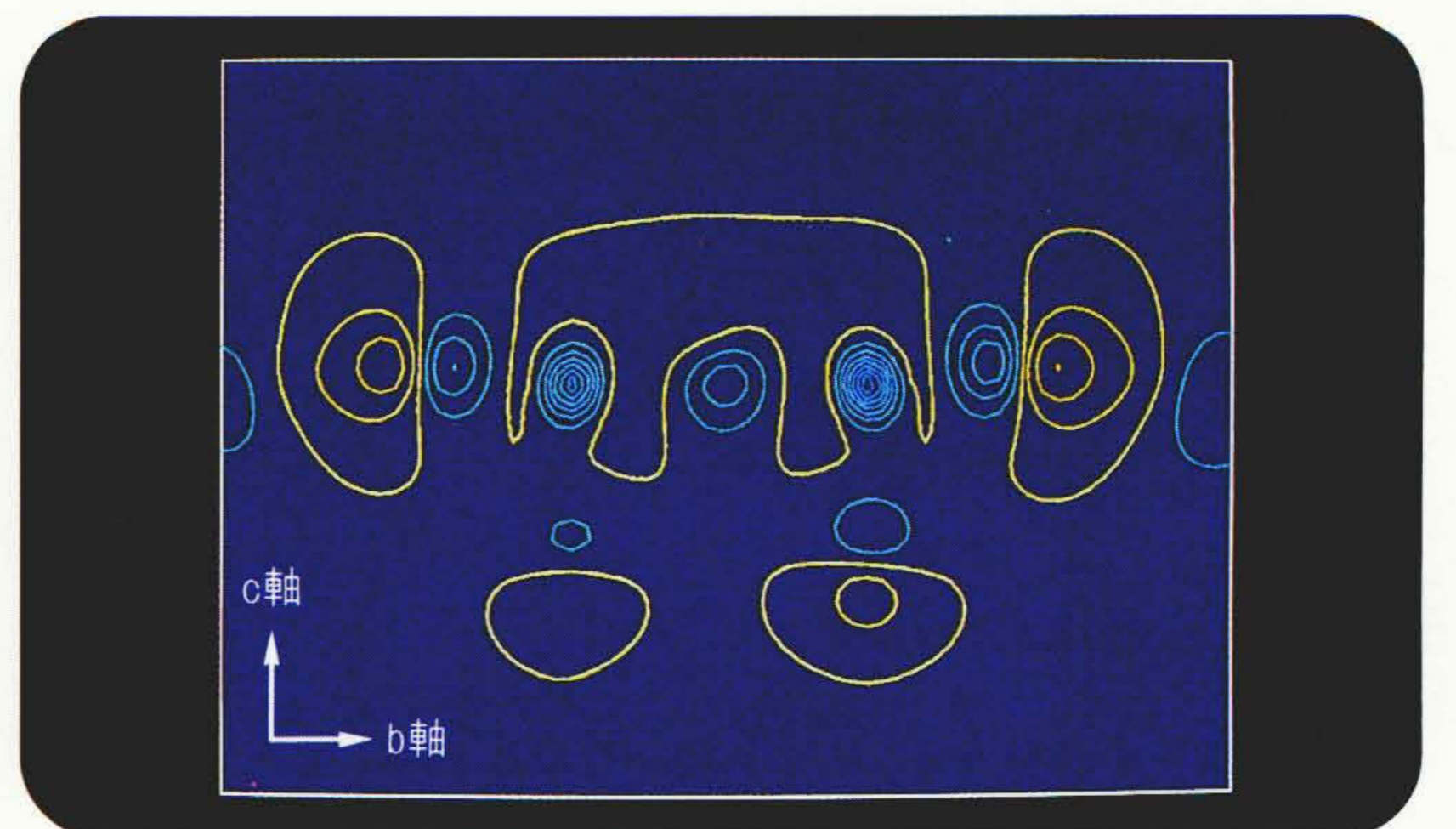
平面図



平面図



側面図



側面図

(a) σホール軌道の等高線図

(b) πホールの軌道の等高線図

図12 ホール軌道の等高線図 ホール軌道がab平面上にだけ分布している。これは伝導面がab平面であることを説明している。



表3 CuOクラスタでのスピン対の安定性 ↑は上向き, ↓は下向きのスピンを示す。J~0.1 eV > 0であり, 銅原子の反平行スピン対に引力が働く。

銅スピン配置	Cu O Cu			全エネルギー	全スピン
	Cu	O	Cu		
平行対	↑	↑↓	↑	E1	S1
反平行対	↑	↑↓	↓	E2	S2

注: 超交換相互作用  $J = (E2 - E1) / (S1 - S2)$ ,  $E2 - E1 \sim 0.1$  eV  
 $S1 - S2 = 1$

子(Plane), c軸上の酸素原子(Apex)に束縛される成分の大きさも同時に示している。同図で負のイオン化ポテンシャルの部分に位置する準位が, 超電導性への寄与が大きいとされているホール軌道である。同図からホール軌道の成分はほとんどab平面上の酸素であり, その大きさは約70%であることがわかる。ホール軌道の等高線図を図12に示す。ホール軌道は銅 $3dx^2-y^2$ 軌道とab平面上の酸素 $2P_x$ 軌道または $2P_y$ 軌道が互いに結合の手を格子状に伸ばしている $\sigma$ 形結合であることがわかる。ホール軌道の主要成分はab平面上の酸素 $2P$ 軌道(約70%)と銅 $3dx^2-y^2$ 軌道(約20%)である。ホール軌道はab平面上にだけ分布し, c軸方向には分布しない。これは伝導面がab平面であることを説明している。

銅原子間のスピン対についての評価結果を表3に示した。計算は, スピン対の反平行状態と平行状態の全エネルギーの差で記述した超交換相互作用の有効積分Jで実施した。J~0.1 eVと正の値となり, スピン対の反平行状態が安定であることがわかった。

## 5 結 言

実験値を使用せずに材料の電子構造を解析可能な密度汎関数理論に基づく分子軌道計算プログラムを開発した。このプログラムを用いて, 分子や電子数300ほどの重原子クラスタのイオン化ポテンシャル, 2原子分子の結合エネルギーを誤差0.7 eVの良い精度で計算できた。また, 酸化物高温超電導体の電子構造解析に適用し, ホール軌道の結合状態および銅原

子間のスピン対の安定性について評価した。

## 参考文献

- 1) S. Obara, et al.: J. Chem. Phys., 84, 3963(1986); 田子, 外: DV- $X\alpha$ 法による原子分子特性解析手法の開発, 情報化学討論会, 8I32(昭62-11)
- 2) C.C.J. Roothaan: Rev. Mod. Phys., 23, 69(1951)
- 3) W. Kohn, et al.: Phys. Rev. 104, A1133(1965)
- 4) J.C. Slater: Phys. Rev., 81, 385(1951)
- 5) J.P. Perdew, et al.: Phys. Rev. B23, 5048(1981)
- 6) J.P. Perdew, et al.: Phys. Rev. B33, 8800(1986)
- 7) D.R. Hartree: The Calculation of Atomic Structures, Wiley, New York(1957); V.I. Fock, Z. Physik, 61, 126(1930)
- 8) A. Szabo, et al.: Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York(1989)
- 9) D.E. Ellis, et al.: Phys. Rev., B2, 2887(1970)
- 10) 小林, 外: DV- $X\alpha$ 法における電子間クーロンポテンシャル計算法の改良, 日本物理学会予稿集, 4P-ZG-14(平1-10)
- 11) D. Heinemann, et al.: Phys. Rev., 38, 4994(1988)
- 12) K. Tago, et al.: Int. J. Supercomputer Applications, 2, 58(1988)
- 13) H. J. Lempka, et al.: J. Chem. Phys., 48, 1875(1968); J. Berkowitz, Chem. Phys. Lett., 11, 21(1971)
- 14) P.E. Cade, et al.: J. Chem. Phys., 44, 1973(1966); A.C. Wahl, ibid., 41, 2600(1964); W.M. Huo, ibid., 43, 624(1965); S. Aung, et al., ibid, 49, 2071(1968)
- 15) H. Tatewaki, et al.: J. Chem. Phys., 78, 815(1982)
- 16) D.E. Powers, et al.: J. Chem. Phys., 78, 2866(1983)
- 17) 山本良一編, 舘脇: 材料の物性予測 (丸善, 1989)
- 18) G.S. Painter, et al.: Phys. Rev., B28, 5536(1983); J. Andzelm, et al., J. Chem. Phys., 83, 4573(1985)
- 19) M.D. Morse: Chem. Rev., 86, 1049(1986)
- 20) M. Klobukowski: J. Comput. Chem., 4, 350(1983); H.J. Werner and R.L. Martin, Chem. Phys. Lett., 113, 451(1985)
- 21) P.J. Hay, et al.: J. Chem. Phys., 83, 5174(1985); C. W. Bauschlicher, et al., J. Chem. Phys., 78, 3347(1983)
- 22) W.E. Pickett: Reviews of Modern Physics, 61, 433(1989)
- 23) 熊洞, 外: DV- $X\alpha$ 法による銅-酸素クラスタの電子構造解析, 日本物理学会予稿集, 3P-ZB-4(平1-10)