

はじめに

物質の電子状態を記述するのに有効な理論的手法の一つに LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法があります。しかし通常のLCAOでは絶対零度の電子状態しか計算できないため、物質・材料機能と深く関連する有限温度下での相転移現象などを予測することが難しい状況です。

弊財団では、LCAO法の有限温度への理論拡張を行い、それをスーパー・コンピュータ上で効率的に実行するシミュレーション手法の開発を行っています。

スレーター型基底関数を用いた有限温度LCAO法

LCAO法では、基底関数の線形結合によって電子の波動関数を記述するため、波動関数の精度は用いられた基底関数に大きく依存します。一般に広く用いられている基底関数はガウス型基底関数ですが、スレーター型基底関数の方が高い精度を与えるため、スレーター型基底関数を用いたシミュレーション・プログラムの開発が望まれています。

本研究ではスレーター型基底関数を採用し、任意の多電子原子・分子に対して適用可能なモデルを開発しました。

ハートリー・フォック近似を超える試み

物質の電子状態計算においてハートリー・フォック近似が良く知られていますが、この近似では電子相関が考慮されていません。そのため、たとえばフッ素分子の平衡距離の実験値である 1.412 Å を再現できません(図1の青線)。このような問題を克服するために、図2のファインマン図形で表現される修正GW法を開発しました。これによりハートリー・フォック近似では再現できなかったフッ素分子の結合解離ポテンシャルの計算に成功しました(図1の赤線)。

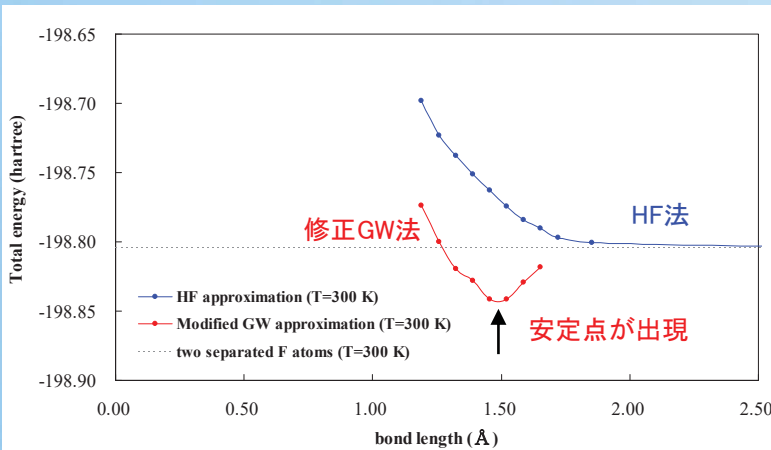


図1: フッ素分子の結合解離ポテンシャル

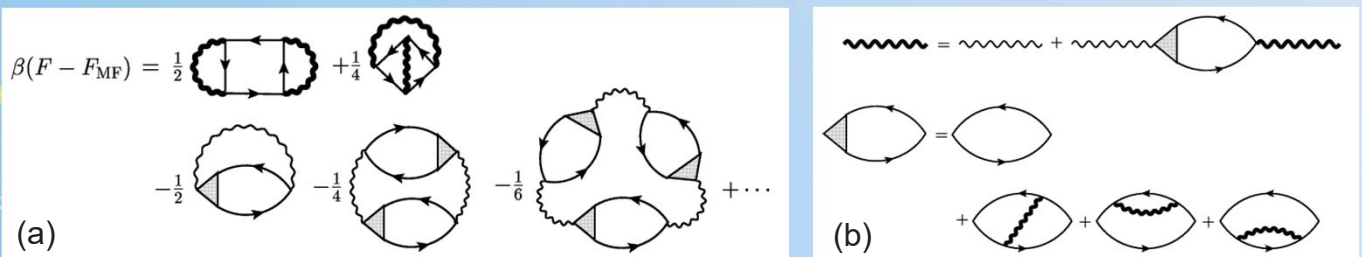


図2: ファインマン図形で表現されたヘルムホルツの自由エネルギー。実線は平均場近似での電子の伝播関数を、細い波線は遮蔽されていないクーロン相互作用を表わしています。ハートリー・フォック近似は、(a)にある等式の右辺で第3項目のみ、(b)にある下の等式の右辺で第1項目のみを考慮することに対応しています。