

# DV-X $\alpha$ 法によるガラスの電子状態計算

兵庫教育大学

小和田 善之

## Electronic State Calculation of Glassy Materials by the DV-X $\alpha$ Cluster Method

Yoshiyuki Kowada

Hyogo University of Teacher Education

### 1. はじめに

ガラスの電子状態に関する理論的な研究には、分子軌道法、バンド計算、第一原理分子動力学法など、様々な方法が用いられ、数々のガラス材料に応用されている。筆者は、10年近く前の1998年本誌の「ニューガラスの計算化学的アプローチ」という特集に、ニューガラスの電子状態に関する記事を執筆したが、その後のコンピュータの能力の発展は目覚ましいものがある。その結果、単に計算の高速化や大規模化だけでなく、理論的には確立していても、実際に計算を行うことが困難であった、より近似の少ない手法が利用可能となり、新たなプログラムの開発が進んできた。今回は、DV-X $\alpha$ 法を中心に分子軌道計算法の現状について、いくつかの例を挙げ、解説する。

### 2. DV-X $\alpha$ 法

本稿に例としてあげている結果は、分子軌道

計算法のひとつである、DV-X $\alpha$ 法を用いて算出している。DV-X $\alpha$ 法の詳細については、既にくつかの成書で詳しく解説されているため、<sup>1,2)</sup>ここでは、DV-X $\alpha$ 法の特徴についてのみに簡単に述べる。

DV-X $\alpha$ 法は、J.C.スレーターにより提唱されたハートリー・フォック・スレーター法、通称X $\alpha$ 法<sup>3)</sup>のひとつであり、Northwestern大学D.E.Ellisや京都大学・足立裕彦らにより開発された方法である。<sup>4)</sup>この方法では、一般的な第一原理分子軌道計算法であるハートリー・フォック法で非常に長い計算時間を必要とする交換積分項に、スレーターにより提案された(1)式を用いる。

$$V_{xc}(r_{\uparrow}) = -3\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

ここで、 $\rho_{\uparrow}$ は上向きスピンの電子密度、 $\alpha$ はこの方法に必要なパラメータであり、これまでの報告から $\alpha=0.7$ とすると、どのような原子についても計算結果が実験値をよく再現できることがわかっている。<sup>5,6)</sup>この式は、電子密度の $1/3$ 乗に比例する簡単な形を取るため、

兵庫教育大学

TEL 0795-44-2202

FAX 0795-44-2189

Email: ykowada@hyogo-u.ac.jp

計算時間を非常に短縮することが可能となる。さらにDV-X $\alpha$ 法では、永年方程式を次の(2)、(3)式のように実空間にサンプル点を取り数値的に計算する。

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \phi_i^*(r_k) \phi_j(r_k) \quad (2)$$

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \phi_i^*(r_k) h(r_k) \phi_j(r_k) \quad (3)$$

ここで、 $H$ は一電子ハミルトニアン、 $S$ は重なり積分、 $r_k$ は $k$ 番目のサンプル点で、合計 $N$ 個のサンプル点の和として計算を行っている。 $\omega(r_k)$ は、各点での重みで、サンプル点の密度の逆数になる。

上記のような手法を取り入れたことにより、DV-X $\alpha$ 法は(1)X $\alpha$ ポテンシャルを用いているので、正確さを失うことなく計算時間を大幅に短縮した第一原理の計算ができる、(2)数値基底関数を用いるため、水素からアクチノイドまで、周期表の全元素について、同じ精度で計算ができる、(3)スレーターの遷移状態法を用いることで、種々の電子遷移の際の軌道エネルギーを正確に計算できる、(4)DV数値積分法で積分を行うので、任意の物性値に対する種々の多中心積分を第一原理から求めることができ、その結果、分光スペクトルのピーク強度などを正確に計算できる、といった特長を有している。

### 3. 硫化物系Liイオン伝導ガラスの電子状態とイオン伝導性

超イオン伝導性材料において、伝導イオンの多くは1価カチオンであるが、対になるアニオンは、ハロゲン化物イオン、硫化物イオン、酸化物イオン、窒化物イオンなど様々である。特にイオン伝導性の高い物質は、ヨウ化物、窒化物、硫化物など、一般に共有結合性の相互作用を持つとされる化合物が多いが、イオン伝導性と共有結合性について、その関係を検討した報告は数少ない。我々は、このように多種多様

な構造や組成を持つ超イオン伝導体のうち、典型的なものについて、伝導カチオンと周辺イオンとの化学結合状態に注目し、高いイオン伝導性との関係について検討を行ってきた。<sup>7-9)</sup>その結果、高いイオン伝導性に対して、一般には伝導カチオンのイオン結合性の相互作用が重要であると考えられているが、いずれの超イオン伝導体においても、むしろ伝導カチオンの共有結合性が重要な役割を果たすことを示してきた。そこで、新しい超イオン伝導体の設計を模索するために、硫化物系Liイオン伝導ガラスにおける組成に伴う結合状態の変化とイオン伝導性の関係について検討を行った結果を示す。<sup>10)</sup>

図1に、計算に用いたLi<sub>16</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>16</sub>クラスターの概略を示す。超イオン伝導ガラスのようなアモルファスについて、構造に関する詳細な情報は実験的に得ることは一般に困難であり、非常に局所的な構造についてのみ報告されている。そこでこのクラスターは、Shanonにより報告されている各イオンのイオン半径を元に、LiおよびSiに対するSイオンの配位数を4、Sイオンに対するカチオンの配位数を2として構築した仮想的なクラスターである。また、末端のSイオンはLiイオンでターミネートしている。ここでは、計算の一例として、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>系に

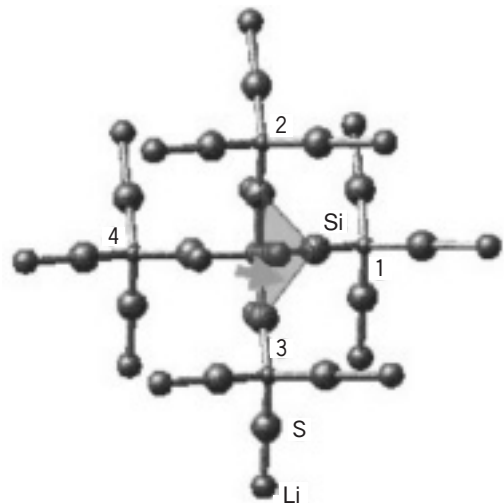


図1 Li<sub>16</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>16</sub> クラスターの概略

対して、 $P_2S_5$  を添加した  $Li_2S-SiSi_2-P_2S_5$  系について、電子状態の計算結果を示すことにする。図2に、 $75 Li_2S \cdot 25(xPS_{2.5} \cdot (1-x) SiSi_2)$  ガラスにおける、Li イオン伝導度 ( $\sigma$ ) および中心の  $L_3$  を移動させた際の有効共有結合電荷の変化量 (DBOP) の、図3に伝導の活性化エネルギー ( $E_a$ ) の実験値および DBOP の組成依存性を示す。計算における組成は、Si に対する P の置換率から算出し、直線補間して、実験データの組成における値を概算した。また、有効共有結合電荷は、いわゆる結合次数に対応する値であり、その差を取ることは、共有結合性の相互作用の変化を見ることになる。

まず図2において■で示したイオン伝導度を見ると、 $P_2S_5$  含量の増加に伴い、伝導度が増加する傾向を示すことがわかる。一方で、◆で示した DBOP は、減少する傾向を示す。次に図3において、▲で示した伝導の活性化エネルギーは、 $x$  が 0.8 以上で減少する傾向を示す

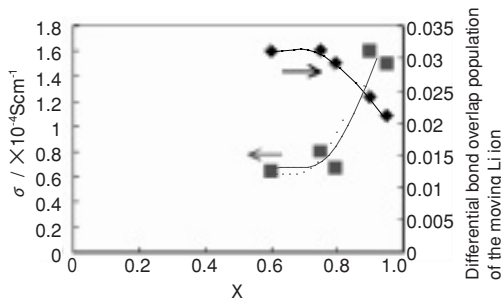


図2  $75 Li_2S \cdot 25(xPS_{2.5} \cdot (1-x) SiSi_2)$  ガラスにおけるイオン伝導度  $\sigma$  と DBOP の組成依存性

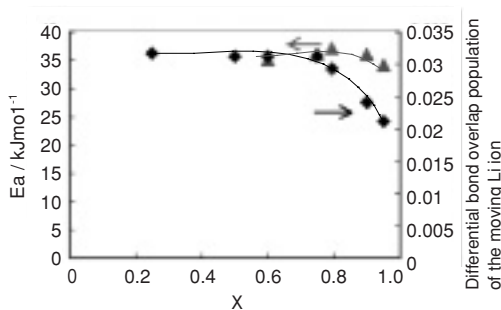


図3  $75 Li_2S \cdot 25(xPS_{2.5} \cdot (1-x) SiSi_2)$  ガラスにおけるイオン伝導の活性化エネルギー  $E_a$  と DBOP の組成依存性

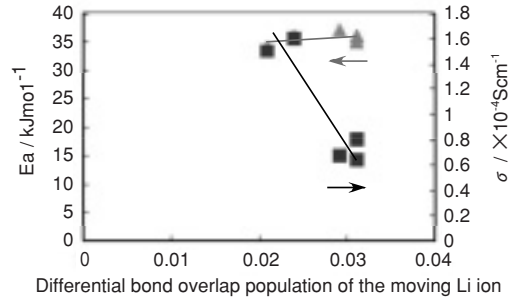


図4  $75 Li_2S \cdot 25(xPS_{2.5} \cdot (1-x) SiSi_2)$  ガラスにおけるイオン伝導度  $\sigma$  および活性化エネルギー  $E_a$  と DBOP の関係

が、同様に DBOP は 0.75 付近から減少し始めていることがわかる。このように、DBOP の変化は、基本的にイオン伝導度や伝導の活性化エネルギーの組成依存性とよい相関があるように見えるため、図4に両者をプロットした結果を示す。実験データは、 $Li_2S$  含量が 75 mol% と  $Li_2S-SiSi_2$  系のオルト塩よりも含量が多くなっていることから、単純に両者を比較することには若干の問題があると思われるが、DBOP と活性化エネルギーの間には正の、伝導度との間には負の比較的良好な相関が見られることがわかった。また、組成や成分の異なる硫化物系 Li イオン伝導ガラスについても計算を行っており、同様に DBOP とイオン伝導性の間に良好な相関が見られるという結果を得ている。このように硫化物系超イオン伝導ガラスにおいて、共有結合性相互作用の変化とイオン伝導度やその活性化エネルギーの間に良好な相関のあることがわかった。

#### 4. 相対論 DV- $X\alpha$ 法

原子番号 50 程度までの比較的軽い原子の場合、原子軌道や分子軌道を取り扱う際には、シュレディンガー方程式を解くことで、波動関数を得ることができる。このシュレディンガー方程式は、電子の速度が光速よりもずっと遅い場合に成り立つ非相対論的理論であり、内殻軌道や、原子番号が 50 を越える原子の場合には、電子の速度が大きいことから相対論の効果が無

視できなくなり、シュレディンガー方程式では正確に取り扱うことができなくなる。特に重元素では、外殻軌道においても相対論的効果が表れることから、これらの原子を含む物質の電子状態を正確に求めるためには、相対論を考慮したディラック方程式を解く必要がある。ディラック方程式では、ハミルトニアンは以下の(4)式のように表される。<sup>1)</sup>

$$H = c \alpha p + \beta mc^2 + V(r) \quad (4)$$

ここで、 $c$ は光速、 $\alpha$ 、 $\beta$ はディラック行列、 $p$ は運動量演算子、 $m$ は電子の質量、 $V(r)$ は静電ポテンシャルと交換ポテンシャルの和である。このディラック方程式による方法では、シュレディンガー方程式の場合に比べ桁程度長い計算時間を要することが知られている。DV-X $\alpha$ 法では、開発の始まった1970年代より既にディラック方程式に基づいたプログラムが開発されていたが、計算機の高速化に伴い、最近、ベータ版が限定ではあるが一般に公開されるまでに至っている。<sup>11)</sup>この相対論DV-X $\alpha$ 法を利用することで、重元素の電子状態を正確に取り扱うことができるようになった。

## 5. DV-ME 法

希土類元素の吸収スペクトルや、遷移金属のL<sub>2,3</sub>-edgeにおけるXANESなどを第一原理的に解析するためには、多体効果によって生じる多重項状態を計算により求める必要がある。一電子近似の計算では、電子相関が厳密には取り入れられていない。しかしながら、例えば希土類イオンの4f軌道では、5s, 5p軌道による遮蔽効果のため、電子相関の影響が強く現れ、電子配置による多重項状態をとることになる。この多体効果を考慮する方法として、配置間相互作用(Configuration Interaction, CI)法があり、近年、第一原理一電子近似計算であるDV-X $\alpha$ 法をもとに、関西学院大学・小笠原一禎氏が精力的にプログラム開発を行っている。<sup>12)</sup>こ

の方法はDV-ME (Discrete-Variational Multi-Electron) 法と呼ばれ、既に様々な酸化物結晶中の希土類イオンの電子状態などの解析に適用されている。<sup>13-16)</sup>

DV-X $\alpha$ 法をはじめとする、通常の一電子近似の計算法では、多電子の波動関数を1つのスレーター行列式で表すという近似を行っている。しかし、多重項状態では、多電子の波動関数が様々な電子配置の重ね合わせとなっており、多電子系の波動関数 $\Psi$ は、スレーター行列式 $\Phi$ の線形結合として(5)式のように表されることになる。

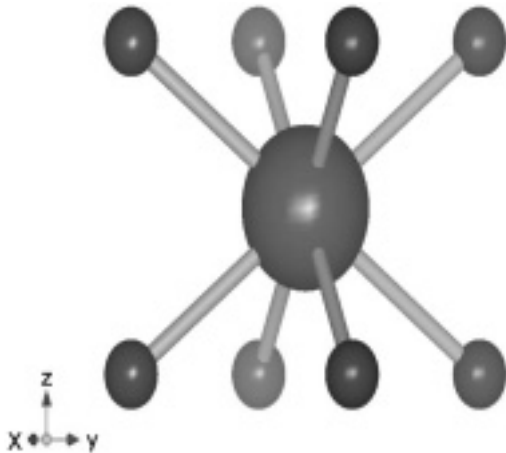
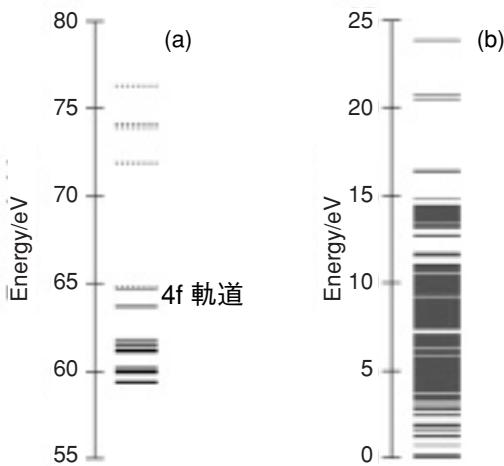
$$\Psi = \sum_{j=1}^k W_j \Phi_j \quad (5)$$

ここで、 $W_j$ は係数、 $k$ はここで用いられるスレーター行列式の総数である。相対論DV-ME法では、この配置間相互作用の計算を行う際に、相対論DV-X $\alpha$ 法により求めた分子軌道を用いる。この方法は、第一原理に基づき、相対論を考慮し、多重項状態を計算する数少ない方法であり、この方法により、はじめてガラス中の希土類イオンの電子状態やその吸収スペクトルを理論的に取り扱うことができる。

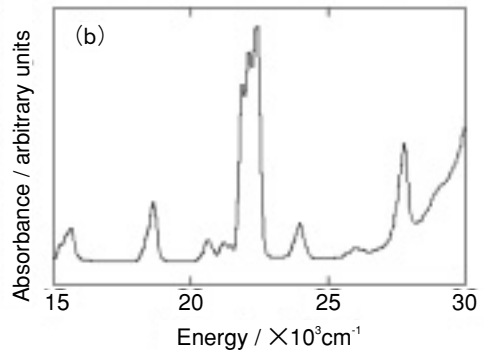
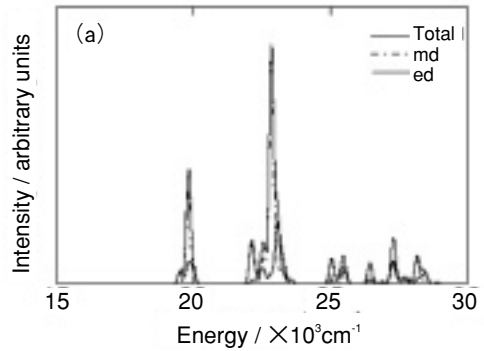
## 6. 希土類イオンの電子状態とスペクトル

ガラス材料において、現在、大きく取り上げられる研究テーマのひとつとして、希土類イオンを含むガラスの光物性がある。このようなガラス中の希土類イオンのスペクトルを理解するためには、理論的な解析が必要であるが、前述のように、これまで第一原理計算法を用いて取り扱うことは困難であり、実験値を元に配位子場理論<sup>17)</sup>やJudd-Ofelt理論<sup>18,19)</sup>のような経験的な解析手法に頼らざるを得ない状況が続いていた。そこで、ここでは酸化物ガラス中の希土類イオンの電子状態を、相対論DV-ME法を用いて検討した例を示す。<sup>20)</sup>

図5に、計算に用いたモデルクラスターを示す。相対論を考慮した多重項計算には計算時間

図5  $\text{HoO}_8^{13-}$  クラスタ図6  $\text{HoO}_8^{13-}$  クラスタのエネルギー準位図  
(a)一電子計算, (b)多重項計算

を要するため、ここでは最も簡単なモデルとして、中心の  $\text{Ho}^{3+}$  イオンに対し、酸素イオンが八配位したモデルについて示した。このモデルにおいて、多重項計算を行った結果、得られた分子軌道のエネルギーレベル図を図 6 (b) に示す。ここでは比較のために、相対論一電子計算により得られた結果(a)もあわせて示している。一電子計算の結果(a)には、7つの4f軌道が存在し、これらの軌道を合計9つの電子が占有しているが、軌道間で配置間相互作用を考慮すると、(b)のように、非常に多くの状態が存在していることが明らかになる。これらの準位間の遷

図7  $\text{Ho}^{3+}$  イオンの吸収スペクトル(a)理論スペクトル  
(b)実測スペクトル ( $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ガラス)

移確率を算出し、酸化ガラス中の  $\text{Ho}^{3+}$  イオンの吸収スペクトルを求めた結果を図 7 (a) に示す。また(b)は、1 mol%の  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  を添加した、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  ガラスの実測スペクトルを示している。相対論 DV-ME 法により得られた理論スペクトルは、実測のスペクトルとよく対応しており、酸化ガラス中の希土類イオンの電子状態を理論的に検討できることが確認できた。ただし、このモデルでは、周辺のガラスマトリックスの影響が考慮されていないため、スペクトル中に見られるピークの強度比やピーク位置などに差異が見られており、今後、周辺環境も考慮した計算が必要であると思われる。

## 7. VENUS, VESTA との関係による 3D 可視化<sup>21,22)</sup>

最後に、波動関数や電子密度の可視化に関する

る最近の進展について述べる。物質中の化学結合や、波動関数、電子密度の変化を直感的に観察するためには、三次元的な図示することが非常に有効である。これまでも、市販の3D可視化ソフトを利用することで、このような図を作成することは可能であったが、現在、DV-X $\alpha$ 法により算出した計算結果は、フリーの3D可視化ソフトであるVENUSを使って簡単に図示できるようになっている。これは、VENUSのプログラム開発者である物質・材料機構の泉富士夫氏らの多大なるご協力によるもので、計算に用いる入力データから分子模型を表示し、それに重ねて電子密度や波動関数の等値面を表示できる。その一例として、Li<sub>3</sub>N結晶中の等電子密度図を図8に示した。このような図を示すことで、Li-N間の共有結合や、Liイオンの移動に伴う結合の変化を直接見て取ることができ、電子状態の理解を深める強力なツールとなる。現在、次世代のプログラムとして、VESTAが開発中で、この記事が掲載されるころには一般に公開されている予定であるが、このVESTAを利用すると、波動関数や電子密度の足し算、引き算なども簡単に行うことができ、DV-X $\alpha$ 法を使用する上で、必要不可欠なツールであると考えている。図8はこのVESTAを使用して作図している。一般的な第

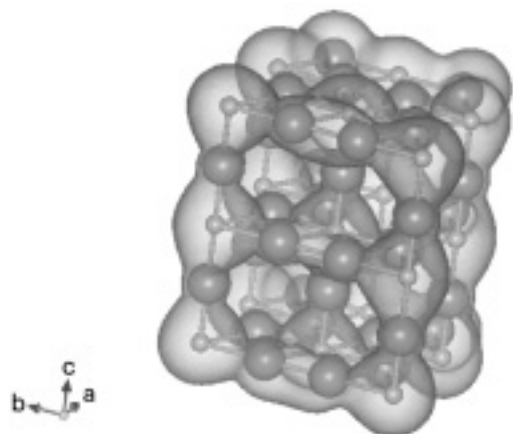


図8 VESTAにより描いたLi<sub>3</sub>N結晶のモデルクラスターにおける等電子密度マップ

一原理電子状態計算のソフトウェアは市販品であり、また高価であることが多いが、今回示した結果は、すべてほぼ無償で提供されているプログラムを利用して得られており、実験データを解析する有力なツールとして、今後ますます利用されていくことを期待している。

## 参考文献

- 1) 足立裕彦,「量子材料化学入門——DV-X $\alpha$ 方からのアプローチ——」,三共出版(1991).
- 2) 足立裕彦監修,小和田善之,田中功,中松博英,水野正隆 共著,「はじめての電子状態計算」三共出版(1998).
- 3) J. C. Slater, Phys. Rev., 81 (1951) 385.
- 4) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1978) 874.
- 5) E. J. Baerends and P. Ros, Chem. Phys., 2 (1973) 52.
- 6) E. J. Baerends and P. Ros, Molecular Phys., 30 (1975) 1735.
- 7) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 232-234 (1998) 497.
- 8) Y. Kowada, Y. Yamada, M. Tatsumisago, T. Minami, and H. Adachi, Solid State Ionics 136-137 (2000) 393.
- 9) Y. Kowada, M. Okamoto, I. Tanaka, H. Adachi, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Non-Cryst. Solids, 345 & 346 (2004) 489.
- 10) Y. Kowada, M. Tatsumisago, T. Minami, and H. Adachi, J. Non-Cryst. Solids 投稿中.
- 11) DV-X $\alpha$ 研究協会会員向け限定ベータ版の公開:  
<http://www.dvxa.org> 参照のこと
- 12) K. Ogasawara, T. Ishii, I. Tanaka, and H. Adachi, Phys. Rev. B 61 (2000) 143.
- 13) K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka, and H. Adachi, Phys. Rev. B 64 (2001) 115413.
- 14) M. G. Brik, I. Tanaka, T. Ishii, K. Ogasawara, A. Nakamura, S. Watanabe, J. Alloys comps. 408-412 (2006) 753.
- 15) H. Yoshida, R. Yoshimatsu, S. Watanabe, K. Ogasawara, Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) 146.
- 16) K. Ogasawara, S. Watanabe, T. Ishii, M. G. Brik, Jpn. J. Appl. Phys., 44 (2005) 7488.
- 17) 上村洗, 菅野暁, 田辺行人, 配位子場理論とその応用(裳華房, 東京, 1969)
- 18) B. R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750.
- 19) G. S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511.
- 20) 野間祥子, 小和田善之, 吉田尚史, 小笠原一禎,

日本化学会第 87 春期年会講演予稿集, 2 PC 046.  
 21) F. Izumi and R. A. Dilanian, Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsltt., No. 32 (2005) 59.

22) K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newsltt., No. 7 (2006) 106.

