

解説



分子軌道法の基礎理論とその応用†

高田俊和†† 花村光泰†††

1. スーパーコンピュータと分子軌道法

スーパーコンピュータとグラフィックスを駆使して、あたかも顕微鏡で覗いているように分子の世界を探索できる日が近い将来訪れるであろうか。膨大な計算量をスーパーコンピュータで瞬時にこなす、コンピュータグラフィックスで計算結果を映像化しながら、時間とともに進行する化学現象をディスプレイ上に再現する。これは、シミュレーションによる化学現象の観察であり、あたかも新しいタイプの顕微鏡の出現である。量子力学の誕生以来、量子化学者のもち続けてきた、この夢は実現するのであるか。電子計算機のスピードは、西暦2000年までに1テラ FLOPS に達するというのが、専門家の一致するところである。また、コンピュータグラフィックスにおけるハード・ソフト両面の進歩はここ数年著しい。このような計算機環境の劇的変化を目の当たりにしている今日、量子化学者はこの夢の実現に向けて大きく期待を膨らませている。

ベクトル型計算機に代表されるスーパーコンピュータの出現は、自然科学のさまざまな分野の研究活動に著しい変革をすでもたらし始めている。シミュレーションという、理論、実験に次ぐ第3の方法が、自然現象を理解するための有効な研究手段の一つとして認識されつつある。分子科学の分野では、分子軌道法と分子動力学を軸とした計算化学が、その中心である。分子の中を運動する電子の問題を取り扱うのが分子軌道法であり、解くべき方程式はシュレーディンガーの波動方程式である。一方、原子核は電子に比べて遙かに重いので、ニュートンの運動方程式による古典

的取り扱いで振動・回転などの原子核の運動を記述しようとするのが、分子動力学である。いずれの計算方法においても必要とされる計算量は膨大であり、スーパーコンピュータのずば抜けた処理能力をもって、初めてアプリケーションが現実のものとなる。もちろん、ベクトル化アルゴリズムの開発など計算を実現するための量子化学者の不断の努力が、その背後にある。本論では、分子軌道法を中心にその理論と計算遂行上の問題点を概観し、シリコンの結晶成長メカニズムについての計算を例に、企業研究における最近の計算化学の動向について紹介する。

2. 分子軌道法の基礎

2.1 量子力学と分子軌道法

分子の化学的性質は、分子骨格と強く相互作用をしながら運動している電子により決められている。この電子の振舞いを記述するのが、シュレーディンガーの波動方程式である。しかしながら、この方程式の厳密解は原子核と1個の電子からなる水素擬似原子でしか得られず、多電子系を扱える数値計算法の確立に多大の努力が払われてきた¹⁾。Hartree, Fock らにより提唱された計算方法に、1951年 Roothaan により明確な数学的基礎が与えられ、分子軌道法として確立された²⁾⁻⁴⁾。断熱近似もしくはボルソーオープンハイマ近似と呼ばれているが、分子軌道法では原子核と電子の運動を分離して原子核のつくる場の中を相互に影響し合いながら運動する電子の問題として、シュレーディンガーの波動方程式を解くことになる。回転・振動など原子核の運動に関する問題は分子動力学で扱われるが、その詳細は専門書に譲りたい^{5), 6)}。一言最近の動向について触れるならば、ab initio molecular dynamics という言葉が、論文などでよく見かけられる。その狙いは、分子軌道法と分子動力学を融合して、時間とともに進行

† Ab initio Molecular Orbital Theory and Its Applications by Toshikazu TAKADA (NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories) and Mitsuyasu HANAMURA (NEC Deutschland GMBH, Supercomputer systems division).

†† 日本電気基礎研究所探索研究部

††† NEC ドイツ・スーパーコンピュータシステムズディヴィジョン

する化学現象をシミュレーションにより詳細に再現しようとするところにある。分子軌道計算から得られた波動関数を使って原子核に働く力を求めるのに多大の計算時間を必要とするため、その応用はまだ 10 原子分子程度に留まっているが、将来の計算化学の中心となる領域である。

分子軌道法に話を戻すが、電子に関するシュレーディンガーの波動方程式は、次のように与えられる。

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A} \frac{z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B} \frac{z_A z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

$$\Psi = \sum_I C_I \Phi_I \quad (3)$$

H はハミルトニアンと呼ばれている演算子である。第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は原子核から受ける引力、第 3、4 項は、電子同士、原子核同士の斥力を表している。解くべき分子が決まると、断熱近似にもとづいて原子核の位置すなわち第 4 項が決まる。これらの原子核群のつくるポテンシャルのもとで、互いに影響を及ぼしあいながら運動している電子の挙動を明らかにすることが、ここでのテーマである。解として得られるのは、波動関数 Ψ と全エネルギー E である。量子力学によれば、 Ψ の自乗が空間各点における電子の存在確立を与えるので、この量を計算することにより化学反応過程で分子構造の変化とともに電子分布がどのように移り変わるか知ることができる。波動関数 Ψ の記述にはパウリの排他原理を満たすようにスレーター行列式が用いられるが、数学的にはいろいろな電子配置 Φ の線形結合として定義される。基底状態、励起状態いずれを求めるかにより、その電子状態に対応した電子配置 Φ の係数 C が相対的に大きくなり、異なる電子状態を表現することになる。このスレーター行列式 (多電子関数) は、一般に 1 電子関数 ϕ を用いて、

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\dots \phi_i \alpha \phi_i \beta \dots| \quad (4)$$

のように書かれる。物質には電子が運動している軌道があると想定して、その軌道を分子では分子軌道と呼ぶことにする。この分子軌道は、分子を構成している原子の原子軌道の線形結合で次のように表現される。

$$\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r \quad (5)$$

これが、LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) MO (Molecular Orbital) 法と呼ばれる由縁である。原子軌道 χ は数学的には任意の関数でよいが、後述する 2 電子積分の計算を容易にするため、ガウス型関数の線形結合で定義されることが一般的である。

$$\chi_r = \sum_j d_j x^l y^m z^n \exp(-\alpha_j r^2) \quad (6)$$

ここで、 l, m, n は s, p, d など軌道の型を指定する量子数である。 d と α は原子軌道として使われているスレーター型軌道を再現するように当初決められていたが、原子の基底状態のエネルギーを最小にするように決められることが多くなり、Huzinaga らによりほとんどの原子種について統一的に決められ報告されている⁷⁾。

(1) 式の左から波動関数 Ψ をかけて積分すると、

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_I \sum_J C_I C_J \int \Phi_I H \Phi_J d\tau \quad (7)$$

のようになる。期待値 E が係数 C 、 c の微小変化に対して極小になるという条件から、係数を求める方程式を導出できる。これらの係数を求める計算方法として SCF (Self Consistent Field), CI (Configuration Interaction) 及び MCSCF (Multi-Configuration SCF) 法などが提唱されているが、ここでは代表的な SCF 法について簡単に述べる⁸⁾。

2.2 SCF (Self Consistent Field) 法

分子の基底状態が閉殻構造をとる場合、その波動関数は基底状態の電子配置に対応する 1 個のスレーター行列式で大変良く近似できることが、これまでの分子軌道計算における経験から知られている。波動関数 Ψ を基底状態に対応する一つの電子配置 Φ で近似すると、全エネルギーは $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ となる。分子軌道間の直交関係を付加条件として、分子軌道の係数 c で偏分すると、係数 c を求める方程式は、

$$\sum_r (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) c_{ri} = 0 \quad (8)$$

$$S_{rs} = \int \chi_r \chi_s d\tau \quad (9)$$

$$F_{rs} = \int \chi_r \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_{A} \frac{z_A}{r_{rA}} \right) \chi_s d\tau + \sum_{tu} P_{tu} \{ \langle \chi_r \chi_s | \chi_t \chi_u \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_r \chi_t | \chi_s \chi_u \rangle \} \quad (10)$$

$$P_{i\mu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{ri} c_{si} \quad (11)$$

のような1電子関数の固有値問題に帰着する。ここで、 $\langle \chi_r \chi_s | \chi_i \chi_u \rangle$ は電子間反発積分と呼ばれている積分で、その処理が分子軌道計算遂行上克服すべき大きな課題であるが、その点については後で詳しく説明する。ε はラグランジェの未定係数で、物理的には分子軌道の軌道エネルギーと解釈されている。詳細は Roothaan の論文を参照していただきたいが、Fock 演算子 F 自体が係数の関数であり一度の解法で係数を決定することができず、前回の係数と新しく得られた係数が一致するまで計算を繰り返すので、自己無撞着場 (Self Consistent Field) の法と呼ばれている。SCF 法と組み合わせて、よく用いられる方法にエネルギー勾配法がある。エネルギー勾配法とは、分子軌道法により得られた波動関数を用いて原子核に働く力を正確に計算し、力の方向に原子核を移動させながら力がゼロになる、すなわち安定な分子構造を捜す方法である⁹⁾。この方法が確立されたことにより、未知分子の安定構造を計算したり、その構造でのさまざまな物理量を予測することが可能となった。最近、新聞や雑誌で分子設計、ドラッグデザインに分子軌道法を利用しようとする試みが頻繁に紹介されているが、これらは全てエネルギー勾配法の確立に起因しているといっても過言ではない。

3. 電子間反発積分とベクトル計算

これまでみてきたように、分子軌道法の数学的・物理的意味は明快であり、理論の大枠はすでに完成されている。しかしながら、分子軌道計算を実際の分子について行おうとするとさまざまな困難に遭遇する。ここでは、電子間反発積分を例に、量子化学者がこれらの困難をどのように克服してきたか、なぜスーパーコンピュータなどの超大型計算機が必要とされるか、など実際の計算にかかわる問題について紹介する。

電子間反発積分は原子軌道 χ を用いて、

$$\langle \chi_r \chi_s | \chi_i \chi_u \rangle = \iint \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (12)$$

のように定義される。この積分は、(10)式で定義された Fock 演算子の計算に必要である。この電子間反発積分の取り扱いが分子軌道計算遂行上の

最も大きな障害の一つとなる理由は、計算に現れる積分の数の多さの一言につきる。SCF 法では繰り返し計算が必要とされるので、計算した電子間反発積分をいったんディスク上に保存し、必要のあるたびごとにコア内に読み込んで計算処理を行うという方法が伝統的に行われてきた。原子軌道の数を変数として、電子間反発積分の数、必要とされる CPU 時間、保存のためのディスクスペースの大きさを、表-1 に示した。分子軌道計算の本質的困難さは、計算する分子の大きさを2倍にすると、計算量は16倍になることである。電子計算機が今日のように普及していなかった1950年代から60年代の前半にかけては、大部分の電子間反発積分を単純に無視してしまう半経験的分子軌道法が広く用いられていたが、信頼性の問題から次第に量子化学者から見放されてしまった^{10), 11)}。電子間反発積分を数学的に厳密に取り扱う非経験的分子軌道法が主流となり、電子計算機の大型化・高速化とともに計算規模・信頼性を向上させてきた。しかしながら、スカラ演算を主体とする汎用計算機を利用している限りいずれ限界がくることは表-1 から明白であり、分子軌道計算の将来に陰りが見え始めていた。

しかしながら、ベクトル型演算機能を備えたスーパーコンピュータの出現は、この不安を一蹴してしまっただけで、電子間反発積分は互いに独立なので、廉価なスカラ演算機を多数並列に並べたパラレルプロセッサの発展に多くの期待が注がれていた。ところが、京都大学の小原・雑賀により電子間反発積分の計算をベクトル化できる新しいアルゴリズムが発見されたのである^{12), 13)}。科学技術分野で必要とされる計算需要の伸びにベクトル型計算機の並列化で対応しようとする動きが当分続くと思われるので、この発見は実に機を得ていた。このアルゴリズムにより積分1個当りの計算時間が従来の計算方法に比べて、約10分の1に

表-1 2電子積分の数と CPU 時間^{a)}

原子軌道数	2電子積分の数	CPU 時間 (時間)	ディスク (GB)
200	2.0×10^8	0.6	1.6
400	3.2×10^8	9.0	25.6
600	1.6×10^9	45.0	129.6
800	5.1×10^9	140.0	409.6
1000	1.3×10^{10}	350.0	1002.0

^{a)} 20 MFLOPS, STO-3G を仮定

短縮された。この比率は現在使用されているベクトル型計算機における値であり、ベクトル演算機の並列化により計算速度の大幅な改善が予想されるので、電子間反発積分の計算時間の一層の短縮が期待されている。他方、計算する分子が大きくなるにつれて、大部分の電子間反発積分は絶対値としてきわめて小さな値をとる。したがって、簡単な方法で積分値を見積り値の小さな積分の計算を除外できれば、著しい計算時間の短縮につながる。電子間反発積分について、次の関係式の成立することが、Schwartz の不等式を用いて証明することができる¹⁴⁾。

$$|\langle \chi_r \chi_s | \chi_i \chi_u \rangle|^2 \\ \leq |\langle \chi_r \chi_s | \chi_r \chi_s \rangle| \cdot |\langle \chi_i \chi_u | \chi_i \chi_u \rangle| \quad (13)$$

右辺に現れる電子間反発積分は交換積分と呼ばれているが、その数はたかだか原子軌道の数の自乗である。したがって、交換積分を全て計算しておけば、この関係式を使って絶対値の小さな電子間反発積分を計算精度を失わずにスキップできる。しかしながら、この計算方法は本質的にベクトル化とは相反するので、前述のベクトル化計算技法といかにバランス良くプログラムを組むかが、スーパーコンピュータの性能を引き出す鍵となる。現在、われわれのグループではスーパーコンピュータ向けの非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS (Ab initio Molecular Orbital System for Supercomputers) を開発しているが、AMOSS を用いてこれらの効果を実際に調べた結果を表-2 に示す。一口に言って、ベクトル化で 10 倍、積分評価で 10 倍高速化されており、相乗効果として計算時間は 100 分の 1 に短縮されている。これにより繰り返し計算のたびに電子間反発積分を計算することが可能になり、従来の方法におけるディスクスペースの確保、長時間にわたるアク

セス時間などの問題から解放された。この方法は Direct SCF 法と呼ばれ、新しく開発されている非経験的分子軌道計算プログラムには、ほとんど採用されているアルゴリズムである。このような量子化学者による計算手法の改良と電子計算機の長足の進歩により、1000 原子軌道を越すような大型の非経験的分子軌道計算がすで実現されている。ミネソタ大学の Almlöf らにより 1560 原子軌道を用いてグラファイト (C₁₅₀H₃₀) について行われた計算が、これまでのところ世界最大の非経験的分子軌道計算である¹⁵⁾。

4. 企業研究における分子軌道計算の役割

シリコン LSI の集積度は、2~3 年に 4 倍の割合で向上している。現在、16 Mbit DRAM (Direct Random Access Memory) の量産体制の整備を各メーカー共に精力的に進めている。一方、すでに 64 Mbit DRAM の研究開発が着々と進行する中で、256 Mbit DRAM に向けて必要なさまざまな微細加工技術の開発が行われている。このような微細加工技術の開発には、シリコンの結晶成長のメカニズムを原子・分子レベルで明らかにする必要がある。ここでは、シリコンの気相エピタキシャル成長のプロセスを解明するために行った一連の計算を例に、企業研究において分子軌道計算がどのように使われ始めているか、簡単に紹介する。

シリコンのエピタキシャル成長法では、ガス状のジクロロシラン (SiH₂Cl₂) を反応槽に注入し、その熱分解過程で生成される反応活性種をシリコン基板上に吸着させ、シリコンの薄膜を形成することを目的としている^{16)~21)}。この一連の反応過程のメカニズムが、分子軌道計算から大体明らかになっている。その詳細については紙面の関係上論文を参照していただきたいが、次のように進むと

表-2 2電子積分の計算時間

分子	原子軌道数	原子数	基底関数	2電子積分の数 ^{**} ($\times 10^4$)	CPU 時間 ^{**} (秒)
シクロヘキサン (C ₆ H ₁₂)	42	18	STO-3G	0.4(50%)	2.8
シリコンクラスタ (Si ₁₁ H ₁₄)	117	29	STO-3G	8.5(36%)	33.6
液晶 (C ₁₁ H ₁₀ NO ₂)	218	78	STO-3G	26.7(9%)	113.7
クロロフィルダイマ (C ₅₅ H ₇₂ N ₄ O ₇ Mg ₂)	550	166	藤永(43/4)	1056.4(3%)	7053.0

^{**} 実際に計算した積分の数で括弧内の数字は全個数に対する割合

^{**} 日本電気社製スーパーコンピュータ SX-2 で測定

考えられている^{22), 23)}。まず、ジクロロシランが熱分解して反応活性種である SiCl_2 が生成される。この SiCl_2 が結合可能なホロブリッジサイトに吸着する。このときの安定化エネルギーは 146Kcal/mol と大きいので、吸着した SiCl_2 はこの位置に留まって、キャリアガス H_2 と反応すると考えられる。その結果、シリコン原子が基板に残り、シリコンの薄膜が形成される。反応性の高い塩素系のガスを用いて高温・高圧の条件下で結晶成長は行われるので、この成長メカニズムを実験的に解明することはきわめて困難である。このように、分子軌道計算は LSI 開発の最先端で重要な研究ツールとして利用されるようになりつつあり、この傾向は今後ますます加速されると期待される。シリコンの結晶成長過程全体を通じて、吸着した SiCl_2 とキャリアガス H_2 との表面反応による塩素原子の離脱反応が律速段階であることが実験的に確認されている。この過程が原子・分子レベルで明らかになれば、結晶成長を促進できる方法が発見できる可能性があり、このプロセスの分子軌道計算を行ったので、その結果について若干詳しく説明する。

5. 塩素原子の表面離脱反応

表面反応のメカニズムを説明するモデルとして、Langmuir-Hinshelwood と Rideal-Eley により提唱された二つの考え方がある。前者のモデルによれば、 SiCl_2 , H_2 共にシリコン表面上にいったん吸着し、互いに接近することにより反応が進

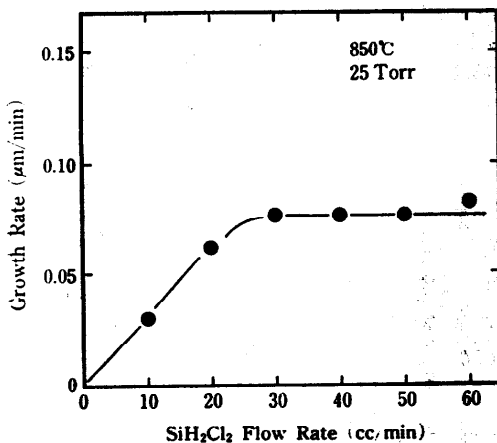


図-1 ジクロロシランの流量に対するシリコン結晶成長速度の変化

むことになる。それぞれの表面被覆率を θ_{SiCl_2} , θ_{H_2} とすると、反応速度は次式で与えられる。

$$R = k\theta_{\text{SiCl}_2} \cdot \theta_{\text{H}_2} \quad (14)$$

Rideal-Eley モデルでは SiCl_2 , H_2 のいずれかが先に表面に吸着しており、後からもう一方が表面に接近し反応することになる。この場合、二通りの可能性があり、 P_{SiCl_2} , P_{H_2} をそれぞれの分圧とすると、反応速度は

$$R = k\theta_{\text{H}_2} P_{\text{SiCl}_2} \quad (15)$$

$$R = k\theta_{\text{SiCl}_2} \cdot P_{\text{H}_2} \quad (16)$$

となる。どちらのモデルが塩素離脱反応をうまく説明できるか調べるために、次の実験を行った。

まず、ジクロロシランの流量に対する成長速度の変化をプロットしたのが、図-1である。ジクロロシランすなわち SiCl_2 の濃度に対して、ある濃度以降成長速度が変化しなくなることが分かる。もしこの成長過程が Langmuir-Hinshelwood モデルに従うとすれば、ある濃度以降成長速度は減少することが予想される。 SiCl_2 の流量の増加とともに θ_{SiCl_2} は増大するのに対して θ_{H_2} は減少するので、どこかで成長速度は最大になり、その後 θ_{H_2} の減少とともに遅くなるはずである。したがって、ここでの実験結果は、Langmuir-Hinshelwood モデルでは説明できないことになる。次に、キャリアガス H_2 の分圧を変えて成長速度の変化

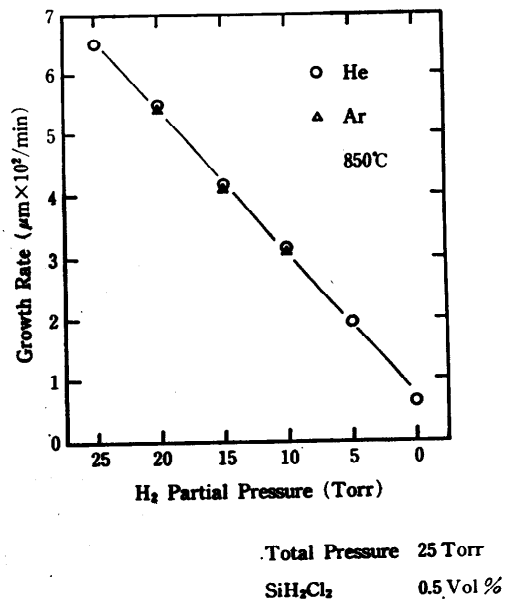


図-2 水素分子の分圧に対するシリコン結晶成長速度の変化

を調べたところ、図-2 に示したような結果が得られた。ここでは He, Ar それぞれと混合ガスをつくることにより H_2 の分圧を調整しているが、いずれの場合においてもきれいな線形関係が見られる。これらの結果より、 $SiCl_2$ が先に吸着した後から表面に接近してくる H_2 と反応を起こし、HCl として塩素原子が表面から離脱すると推測される。

表面反応過程を詳細に検討するため、クラスターモデルを用いて塩素原子の離脱過程について分子軌道計算を行った。図-3 に、計算に用いた系と結果のポテンシャルサーフェスを示す。中央の3原子が吸着した $SiCl_2$ で上方より H_2 が接近し反応することになる。ここでは、水素原子間の距離 R と、 H_2 と表面との距離 D をパラメータとして、2次元のポテンシャルサーフェスを求めている。クラスター側のシリコンと水素の位置は固定しているが、塩素原子については最もエネルギーの低くなる位置に自由に移動できるようにして、表面からの離脱がどのように起こるか見ようというわけである。

H_2 が塩素原子の間を通り表面に接近するのに

つれて、全エネルギーが点A, B, Cと次第に高くなる。しかしながら、もし H_2 が十分な運動エネルギーをもち点Cに到達すると、HCl として表面から離脱する経路である点Dに向かってポテンシャルサーフェスを自然に下って行くことができる。このポテンシャルサーフェスから、塩素原子の離脱反応においては準安定な反応中間体は存在せず、単に H_2 分子のもつ運動エネルギーの大きさにより支配されていることが明らかになった。点Dでは、HCl がすでに生成されており、シリコン原子上にある2個の電子は sp^2 混成軌道に対をなして存在する。A, B, C, D各点における価電子分布をコンピュータグラフィックスで示したのが図-4 である。点Cに接近するにつれて Si-Cl 結合に向いていた電子分布がなくなり、点Cではほとんど H-Cl 結合が形成されていることが分かる。

この塩素離脱反応が、全体の結晶成長にかかわる律速段階であることが実験的に確認され、その活性化エネルギーは約 50 Kcal/mol と見積もられている。これに対して、本計算で得られた活性化エネルギーは、110 Kcal/mol と大きな値となってい

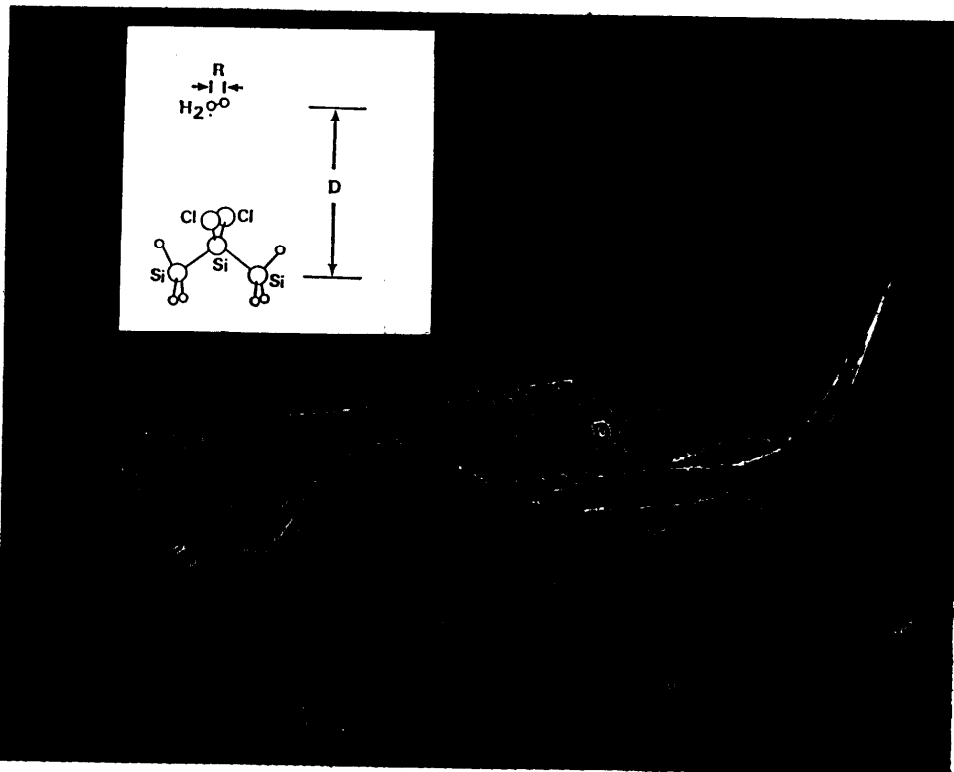


図-3 塩素原子離脱反応のポテンシャルサーフェス

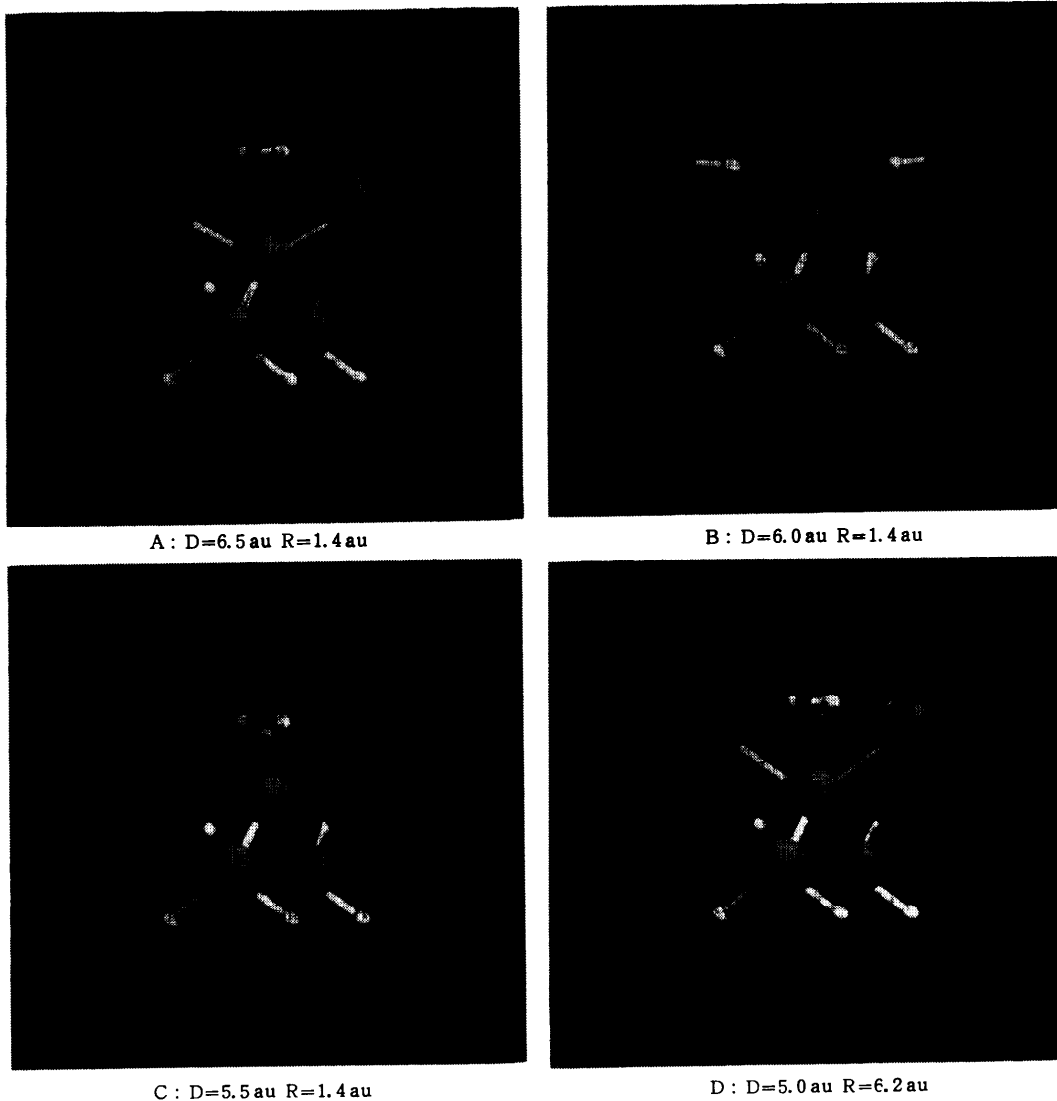


図-4 $\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$ 表面反応における価電子分布

る。その主な理由は、次の二つである。塩素原子の離脱が起こる前、Si-Si 結合は sp^3 混成軌道からできているのに対し、離脱後は sp^2 混成軌道へと変化する。このため、シリコン原子間の結合距離が短くなることが予想されるが、本計算ではシリコン原子の位置を固定してあり、この効果が計算の中に取り入れられていない。この効果を考慮すると、約 30 Kcal/mol のエネルギーの安定化を得る。もう一つの理由は、電子相関の取り扱いである。点Cでは多数の電子が集まっており、電子が互いに避け合おうとする効果は H_2 が遠く離れているときより相対的に大きいはずである。CI計算から、電子相関の効果として 10 Kcal/mol ほど

全エネルギーが低くなると推測される。これらの効果を合わせると、活性化エネルギーの計算値は 70 Kcal/mol とかなり小さくなる。ここで行った計算の水準では、この程度の不一致はやむをえず、むしろ良い結果であると解釈するべきであろう。

塩素原子のシリコン表面からの離脱が結晶成長過程全体にわたる律速段階であることはすでに述べたが、この計算結果は成長を促進する新しい手法を示唆している。すなわち、問題はいかに多くの H_2 分子に点Cに到達できるだけの運動エネルギーを与えるかである。その方法としては、 H_2 分子の電子状態の励起、振動モードの励起などを引き起こし、それが失活するとき最終的に運動エネ

ルギに変換されるプロセスを利用することが考えられる。実験的にはまだ確認されていないが、もし成功すれば計算の有用性を示す一例となるであろう。

6. おわりに

本論では、計算の詳細にはまったく触れなかったが、それらについては文献を参照していただきたい。計算に使用した分子軌道計算プログラムは、GAMESS, JAMOL3 と MICA 3 である²⁴⁻²⁶⁾。共同研究者である石谷、大下の両氏には本稿を書くにあたり、実験データの使用を快諾していただき、深く感謝の意を表する次第である。また、日本電気技術情報システム開発(株)の半田氏にグラフィックスを作成していただいたので、併せて謝意を表したい。

非経験的分子軌道法の企業研究における本格的利用はまさに始まったばかりであり、今後の進展に多くの期待が寄せられている。スーパーコンピュータの進歩による計算コストの著しい低減は、採算の取れる計算に向けて確実に進んでいる。しかしながら、計算化学における問題の一つは、プログラム開発のほとんどをアメリカの研究者に依存していることである。知的所有権の問題が取り沙汰されている今日、日本側でも分子軌道計算のプログラムを製作し、相互に利用できる環境を整備することが急務である。プログラム開発には多大の努力が必要であり、その実現には官・民の研究者の協力が不可欠であると考えている。

参考文献

- 1) Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E.: *Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1944).
- 2) Hartree, D. R.: *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, 111 (1928).
- 3) Fock, V.: *Z. Physik*, 61, 126 (1930).
- 4) Roothaan, C. C. J.: *Revs. Mod. Phys.* 23, 161 (1951).
- 5) *Molecular Liquids—Dynamics and Interactions*, edited by Barnes, A. J. et al., NATO ASI Series C: *Mathematical and Physical Sciences* Vol. 135.

- 6) McCammon, J. A. and Harvey, S. C.: *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge University Press, Cambridge (1987).
- 7) *Gaussian Basis Set for Molecular Calculations*, edited by Huzinaga, S., *Physical Sciences Data* 16, Elsevier (1986).
- 8) *Modern Theoretical Chemistry*, edited by Schaefer, H. F. III, Vol. 4, Chapt. 4, Plenum Press (1977).
- 9) *Modern Theoretical Chemistry*, edited by Schaefer, H. F. III, Vol. 3, Chapt. 6, Plenum Press (1977).
- 10) Pople, J. A., Santry, D. P. and Segal, G. A.: *J. Chem Phys.*, 43, S 136, S 126.
- 11) Pople, J. A. and Segal, G. A.: *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1966).
- 12) Obara, S. and Saika, A.: *J. Chem. Phys.*, 84, 3963 (1986).
- 13) Head-Gordon, M. and Pople, J. A.: *J. Chem. Phys.*, 89, 5777 (1988).
- 14) Whitten, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 58, 4496 (1973).
- 15) Almlof, J. and Luthi, H. P.: *Theoretical Methods and Results for Electronic Structure Calculations on Very Large Systems: Carbon Clusters: private communication.*
- 16) Kumagawa, M., Sunami, H., Terasaki, T. and Nishizawa, J.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7, 1332 (1968).
- 17) Freiser, R. G.: *J. Electrochem. Soc.*, 115, 40 (1968).
- 18) Ishitani, A., Kanamori, M. and Tsuya, H.: *J. Appl. Phys.*, 57, 2956 (1985).
- 19) Ishitani, A., Ohshita, Y., Tanigaki, K., Takada, T. and Itoh, S.: *J. Appl. Phys.*, 61, 2224 (1982).
- 20) Yamazaki, T., Ito, T. and Ishikawa, H.: *IEEE Symposium on VLSI Technol. Dig. Tech. Papers*, pp. 56-57 (1984).
- 21) Ishitani, A., Takada, T. and Ohshita, Y.: *J. Appl. Phys.*, 63, 390 (1988).
- 22) Ohshita, Y., Takada, T. and Ishitani, A.: *Phys. Rev. B*, 41, 12720 (1990).
- 23) Ohshita, Y., Ishitani, A. and Takada, T.: *J. Cryst. Growth*, 108, 499 (1991).
- 24) Dupuis, M., Spangler, D. and Wendoloski, J. J.: *NRCC Software Catalog QGO 1.*
- 25) Kashiwagi, H., Takada, T., Miyoshi, E. and Obara, S.: *Program Library at Hokkaido University Computing Center.*
- 26) Murakami, A., Iwaki, H., Terashima, H., Shoda, T., Kawaguchi, T. and Noro, T.: *developed at Department of Chemistry, Hokkaido University.*

(平成3年2月21日受付)



高田 俊和

昭和 22 年 4 月 24 日生。昭和 54 年 3 月北海道大学理学部化学第 2 学科博士課程修了。理学博士。カナダブリティッシュコロンビア大学化学科、米国ローレンスバークレイ研究所、シカゴ大学ジェームスフランク研究所の博士研究員を経て、昭和 58 年日本電気(株)に入社。以来、基礎研究所探索研究部に勤務し、非経験分子軌道計算プログラム AMOSS の開発とシリコンなど結晶成長のメカニズム解明を目的とした応用計算の遂行に従事。主管研究員。日本化学会及び生物物理学会会員。



花村 光泰 (正会員)

昭和 28 年 8 月 12 日生。昭和 58 年 3 月東北大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。翌 59 年、日本電気(株)に入社。以来、C & C システム技術本部、スーパーコンピュータ販売促進本部を経て、現在 NEC ドイツ・スーパーコンピュータシステムズディビジョンに勤務。数学ライブラリ、AMOSS といったスーパーコンピュータ用アプリケーションプログラムの開発・整備を主業務として担当主任。日本化学会会員。

