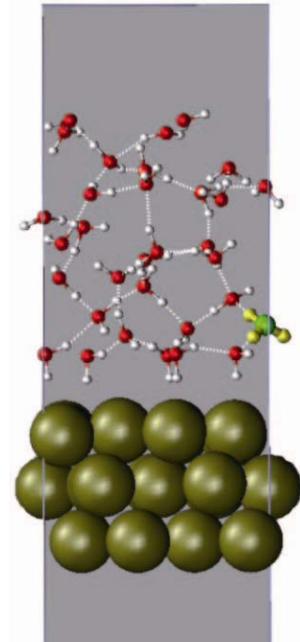


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-1. 表面・界面
小項目	3-1-5. 表面・界面における第一原理計算

<p>概要（200字以内）</p> <p>量子力学に基づく第一原理電子状態計算法は、近年の飛躍的な進歩によって従来の実験物理学や理論物理学では到達し得なかった現象の解明や発見・予測を可能にし、基礎物質科学において不可欠な「計算物理学」の主要な手法として確立されてきた。特に表面科学においては、原子レベルで表面構造が良く規定された理想的な実験が多く行われ、第一原理電子状態計算との詳細な比較・対応づけが可能になっている。さらに、新たな物質を設計する指針を与える応用上強力なツールともなりつつある。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>第一原理電子状態計算とは、量子力学、電磁気学、統計力学、相対性理論など物理学の基本原則に基づき、原子番号のみを実験的なパラメータとして用いて、物質の電子状態を精密に計算する方法である。通常、電子間の量子力学的な多体相互作用による交換相関エネルギーを局所密度近似(LDA)、あるいは、一般化密度勾配近似(GGA)によって近似する。LDAは非常に大胆な近似であるにもかかわらず、固体のバンド構造や波動関数の性質に関してはかなり良い結果を与えるので、固体のバンド計算に良く用いられていたが、原子間の結合エネルギーを10%以上過大評価してしまう点や、半導体のバンドギャップを半分程度に過小評価してしまうという欠点があった。結合エネルギーに関しては、密度の一階微分まで含めて交換相関エネルギーを記述するGGAによって大幅に改善されることが示された。このことにより原子間結合エネルギーは精度が良くなった。さらに、GGAはハートリー・フォック近似に比較して計算量が大幅に少なくすむという利点もあって、固体物理分野のみならず、量子化学分野における分子構造や化学反応過程の研究にも広く用いられている。また、最近のパーソナル・コンピュータの進歩により比較的簡単に物質の構造と電子状態の計算が行えるような環境が整えられつつあり、実験家が実験結果を解析するためのツールとしても近年爆発的に利用が広まっている。しかしながら、GGAにも次のような欠点がある。1)半導体・絶縁体のバンドギャップを過小評価する、2)原子間結合エネルギーに30kJ/mol程度の誤差がある、3)長距離の電子相関に由来する分散力は記述できない、4)金属表面近傍の鏡像力ポテンシャルが記述できない。</p> <p>原子や、CO、N₂等の比較的小さな分子の固体表面への吸着構造はGGAを用いて比較的簡単に</p>	

計算が行うことが可能であり、多くの場合実験的に求められた構造とよく一致した結果が得られている。しかしながら、Pt(111)表面上のCO分子吸着に関しては、GGAによる計算ではホロウサイトが安定であるが、実験的にはオントップサイトと結論されており、実験結果と明らかに矛盾する場合がある。これは、COのHOMO-LUMOギャップをGGAは過小評価するため、LUMOと基板金属のdバンドとの混成を過大評価することに原因があることがわかっている。GGAによる分子振動の基準振動数は実験結果と約 60cm^{-1} 程度の誤差で比較的良く一致し、赤外吸収スペクトルなども良く再現できる。小さな分子のみならず、最近では有機分子など大きな分子の吸着構造も計算可能になってきている。しかしながら、上に挙げたようにGGAによる物理吸着状態の記述は問題があり、特に有機分子吸着系では吸着エネルギーに対する分散力の寄与が大きい場合が多く、注意を要する。分散力を取り入れたエネルギー汎関数も提案されているが、実用化のためにはさらに改良が必要である。



図：濱田, 大谷, 杉野, 森川, 岡本, 池庄司らによる電極界面のシミュレーション.

分子吸着状態のみならず、固体表面上での化学反応過程も良く計算されるようになってきている。GGAによる活性化障壁も概ね実験結果に近い値を与えるが、過小評価する場合もある。水と金属電極との

界面での電極反応は燃料電池などで重要であり、複雑な水の構造と電極界面での電場の影響を取り入れた精度の良い反応シミュレーションが行われるようになってきた。

参考文献

- 1) 固体物理「計算機ナノマテリアルデザイン特集号」(2004年11月号)
- 2) 「計算機マテリアルデザイン入門」笠井秀明、赤井久純、吉田博編、(大阪大学出版会 2005)
- 3) 「ナノシミュレーション技術ハンドブック」、ナノシミュレーション技術ハンドブック委員会編、(共立出版, 2006)

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

分子の物理吸着、および、化学吸着構造を精密に計算できる手法の確立

固体表面における励起状態の高精度計算

水と電極界面における量子-古典ハイブリッド計算を用いた化学反応計算

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

金属表面における励起状態でのダイナミクスの高精度計算

遷移金属酸化物や分子吸着表面などにおいてLDAが破綻する電子相関の強い系の電子状態計算

キーワード

密度汎関数理論、LDA、GGA、第一原理分子動力学法、電子状態

(執筆者： 森川 良忠)