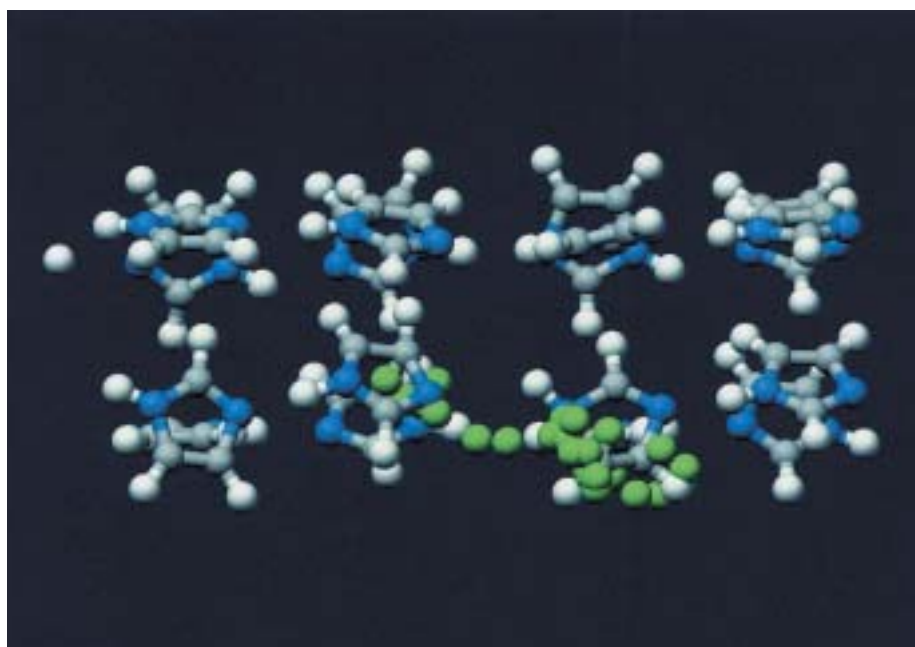


核融合科学研究所 ニュース

2004
FEB/MAR

ISSN 0915-6704



電導性イオン液体中におけるプロトン移動の第一原理分子動力学シミュレーション

NATIONAL
INSTITUTE
FOR
FUSION
SCIENCE

第一原理分子動力学法による物質科学

善 甫 康 成
田 中 基 彦

並列演算を得意とする高速計算機の登場により、量子力学効果を含めた物質（新規材料）の研究が計算機を用いて比較的よい精度で行えるようになりました。そこでは、分子内の（束縛された）電子の分布に基づく「非経験的」な力や分子の結合・解離過程など、これまでの古典的な分子動力学に含まれなかった効果を扱うことができます。これは量子力学の出発点であるシュレーディンガー方程式を多電子系に適用できるように縮約した密度汎関数法において、数値技法が発達したことによります。とくに1985年にCarとParrinelloにより、非励起状態にある電子と原子核のセットに対して自己無撞着な解を求める第一原理（ab initio）分子動力学法が考案されて以降その発展は著しく、原子レベルでの大きな構造の計算が可能となりました。ここではこの手法と応用例を紹介し、今後の発展の方向について述べます。

物質の微視的な構造や性質を調べる手法としては分子動力学法が有名です。そこでは原子間に働く力を「経験的な」関数で与え、原子の運動を追跡して物理量を算出します。しかし構造変化に伴い分子内の電子状態が変化する場合、これは十分な扱い方ではありません。他方で、与えられた構造に対応する電子状態を正確に求める様々なバンド（エネルギー準位）計算手法が開発されましたが、電子状態と原子運動を同時に求める計算が膨大であるため現実的ではありませんでした。しかし、Car-Parrinello法の考案とその後の幾多の改良により、電子とイオンを異なる時間スケールの現象として分離する断熱近似で電子状態を記述して、原子の運動を解析することが可能となりました。この方法の特徴は電子状態（分布）を、シュレーディンガー方程式に対応する行列の対角化では求めずに、電子密度が従うべき方程式を全エネルギー最小化原理により導き、それを反復法により解くことにあります。そこでは一般に共役勾配法が用いられ、最近では残差ベクトルを最小化するRMM-DII法など計算処理に適した改良がなされ、高速に電子状態を求めることが可能となりました。また、この方法は選択する基底関数

（電子状態を基本関数の重ねあわせで表現）に依存しないため、解析したい電子状態に応じて平面波基底法、Tight-Binding（原子基底）法、実空間解析法などが選択されます。

私たちはこの方法を、核融合炉材料やプラズマエッチング過程などの解析・設計に役立てることを目指して、幾つかの系を解析しています。これまでの幾つかの研究例を図1～図3で紹介し

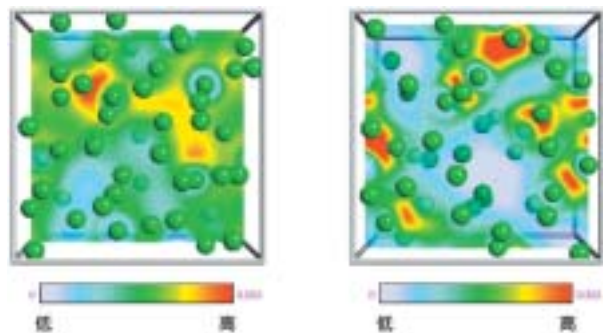


図.1 液体金属ルビジウムの絶対温度350ケルビン（左）、および1400ケルビン（右）における電子密度分布と原子位置（圧力一定）。図中で緑球は原子の位置を示し、赤色（青色）は電子密度が濃い（薄い）領域を表す。



図.2 水素原子の吸着により起きるグラファイト表面での炭化水素分子（メタン）生成と脱離過程。図は上から水素原子を2～4個与えた場合で、白は水素原子、黒は炭素原子を表す。

ます。はじめは、電荷移動が大きく半導体の性能を左右するアルカリ金属のルビジウムに関する研究です。図1は、ルビジウム原子どうしが電子を介して強く相互作用する液体状態で、固体・液体・気体相が接する三重点の近傍（左）および高温（右）における原子配置と電子状態の一断面を示します。三重点の近傍では電子の分布が空間全体にわたって比較的一様ですが、高温では電子分布の空間的な粗密が大きくなり原子間に蓄積します。この解析では、単色波の重ねあわせで系を表現する平面波基底を用い、セル内に54個の原子を置いて計算しています。

図2は水素原子の吸着によるグラファイト表面のエッチングと炭化水素生成過程の解析で、原子内電子軌道の重ねあわせで系の状態を表現するTight-Binding基底を用いています。簡単のため1層モデル（グラフェン）を採用し、炭素原子C（黒）を24個、水素原子H（白）は数個で、原子層の上下に真空層を置いています。これらの図は水素を2～4個付加した別々の解析の結果を示しますが、表面へ吸着された水素原子との相互作用で炭素原子の電子軌道が2次元的 sp^2 から3次元的 sp^3 様に変化して、炭素原子が表面から突き出す形状をとることがわかります。これは次の水素原子が炭素原子へ吸着されやすい構造であり、次々と水素原子が炭素原子と結合し、最終的に CH_4 （メタン分子）が形成されて表面から離脱します。

同様にTight-Binding基底を用いた研究の例として、図3に有機分子イミダゾールからなるイオン液体中を移動するプロトン（水素イオン）の運動を解析した計算機シミュレーションを示し

ます。この物質は高い電気伝導性をもつため燃料電池や携帯電池に使われ、また蒸発せず廃棄処理が容易という利点もあわせもちます。図3にはプロトン（緑色）が分子間をわたり歩く様子がスナップショットで描かれています。この拡散移動につれて、分子を構成する窒素（紺色）、炭素（灰色）、水素（白色）、そしてプロトンの電子分布が量子力学的に変化します。すなわち、電子が原子間で移動して原子に部分電荷が生じ、このため分子に働く力が時間的に変化して原子運動にフィードバックします。第一原理分子動力学法はこのような問題の解析に最適な計算機シミュレーション手法であり、これを用いて物質の様々な現象が原子・分子と内在する電子状態のレベルで研究できます。

ここで紹介した研究は、量子力学的に電子状態を考慮して分子動力学を行うところに特徴があります。そこでは電子状態を断熱近似と非励起状態理論である密度汎関数法に基づき記述しているため、励起状態の電子に関してはまだ多くの課題が残っています。しかし、この大きな課題についても、最近の時間依存密度汎関数法（TDDFT）によるスペクトル等の解析から励起状態がある程度よく記述できることが分かり、さらに励起電子の原子運動への影響も記述できることが判明しました。もちろんこれには膨大な量の計算が必要です。今後、電子状態に伴うスペクトル、誘電率や電気伝導度などの物理化学的な物性や新規材料開発に関わる多くの研究が行われていくことでしょう。

（善甫 康成 住友化学筑波研究所
田中 基彦 研究・企画情報センター助教授）

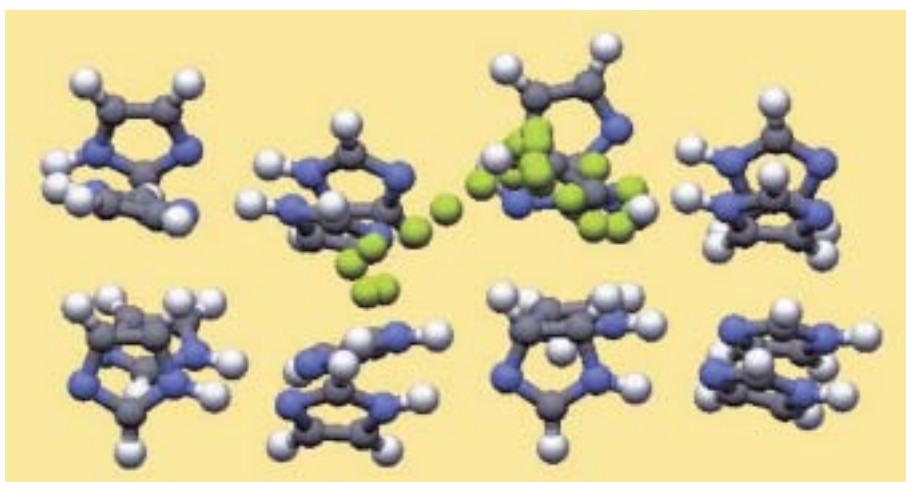


図3 電導性のイオン液体イミダゾール中におけるプロトン（水素イオン）の拡散過程。プロトン（緑色）は3フェムト秒ごとのスナップショットであり、左から右方向へ移動してある分子のまわりを周回している。プロトン以外の分子は最終状態である。