表面-分子相互作用系の 量子化学計算に関する最近の動向

中 井 浩 巳

早稲田大学理工学術院 ☎ 169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

(2006 年 11 月 1 日受理)

Recent Trends in Quantum Chemical Calculations for Surface-Molecule Interacting Systems

Hiromi NAKAI

Faculty of Science and Engineering, Waseda University
3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

(Received November 1, 2006)

Recent trends in quantum chemical calculations for surface-molecule interacting systems are explained mainly by introducing the theoretical studies of our group. This paper first compares the features of quantum chemical calculations based on the molecular orbital (MO) method and the density functional theory (DFT). Next, we illustrate both fundamental and advanced subjects on the modelling of the surface-molecule interacting systems: namely, a cluster model and a periodic model. A novel analytical technique of the quantum chemical calculations, that is, energy density analysis (EDA) is introduced by using several examples.

1. は じ め に

今回、13 年ぶりに表面科学に寄稿することとなった。当時、著者は京都大学の中辻教授の研究室に所属しており、中辻教授・波田助手（現首都大学東京教授）と共著で、「固体金属表面上での化学吸着と触媒反応の電子論」という解説記事を執筆した¹⁾。量子化学計算を用いた表面反応の研究は少なく、計算精度を追い込むというよりは、どのようなことが理論的に解明できるかという可能性を紹介した。その後、この分野は急速に進歩・発展し、状況が一変した。そのことは、Surface Science (Elsevier 社) に掲載された理論的研究の報告数の推移を見ても明らかである (Fig. 1; QCLDB²⁾ の情報)。その要因として、計算機の進歩に加えて、理論や計算アルゴリズムの発展により大規模量子化学計算が可能となったことがあげられる。すなわち、表面-分子相互作用系は適切なモデル化さえすれば決して取り扱えない系でなくなったということである。ただ、「適切なモデル化」というのが曲者

で、現在報告されている研究の中にも首を傾げたいくなるものも見受けられる。本稿では、著者らが行った研究を中心に紹介し、「適切なモデル化」を行うためにどのような注意が必要か、そこからどのような情報が得られるかを解説する。

2. 量子化学計算の現状

1990 年代以降の理論や計算アルゴリズムの発展として、種々の $O(N)$ 法の開発³⁾と量子化学計算における密度汎関数理論 (DFT) の普及があげられる。 $O(N)$ 法とは、計算コストを系の大きさ (基底関数の数) N に対して 1 次のオーダーまで下げるというものである。電子反発積分 (ERI) の計算は、古くからガウス型軌道 (GTO) を基底関数として用いる場合のボトルネックであった。これは、 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ の組合せが N^4 程度存在するためである。その他、対角化は $O(N^3)$ 、電子相関計算に必要な積分変換は $O(N^5)$ である。結果として、Hartree-Fock (HF) 計算は $O(N^4)$ 、二次の Møller-Plesset 摂動 (MP 2) 計算は $O(N^5)$ 、一電子および二電子励起演算子まで考慮したクラスター展開 (CCSD) 計算は $O(N^6)$ となる。

Fig. 1. Change in annual number of theoretical papers published in Surface Science.

ERI に対して Schwartz の不等式を用いると、あらかじめ数値的に無視できる組を判定でき、 $N^{2.5}$ 程度のオーダーまで落とせる。HF 法では、ERI はクーロン項と交換項の計算に用いられるが、クーロン項に対してはその物理的な描像から多重極展開が可能である。この性質をうまく利用しクーロン項の計算を $O(N)$ にするのが、高速多重極展開 (FMM) 法^{4~6)}である。HF 交換項も、絶縁体に対しては電子間距離とともに指数関数的に減衰することが知られており打ち切りが可能であるが、金属の場合にはそのような性質はなく打ち切りが困難である。むしろ、HF 交換項はこの非局所性が重要であるとも言われている。

Hohenberg-Kohn の定理⁷⁾および Kohn-Sham (KS) 法⁸⁾の発表以降、理論的に体系化された DFT は、固体物理の分野ではすぐに取り入れられた⁹⁾。それに対して、量子化学の分野にはなかなか受け入れられなかった。いくつかの理由が考えられるが、最大の理由は分子軌道 (MO) 法に比べて精度が低かったという点であろう。当時の DFT は、電子ガスモデルから導かれる局所密度近似 (LDA)^{10, 11)}に基づいており、分子系の計算の場合、MO 法で最も簡便な HF 法より精度が劣ることもあった。また、MO 法は Hückel 法などの経験的手法に始まり、半経験的手法を経て現在の非経験的 (*ab initio*) MO 法に至っている。そのため、量子化学者の中には、DFT のように理論の枠組みに経験パラメータが含まれることを受け付けないものも少なからずいた。1988 年には、Becke¹²⁾によって交換汎関数 (B88) が、Lee-Yang-Parr¹³⁾によって相関汎関数 (LYP) が開発された。これらは、一般化勾配補正近似 (GGA)^{12~14)}と呼ばれ、交換相関汎関数を局所的な密度だけでなく密度勾配にも依存させることにより、非局所的な効果を取り込むよう設計されている。この GGA の登場により、DFT 計算の精度は格

Fig. 2. Mean absolute errors (MAE) of standard enthalpies of formation obtained by MO/DFT calculations.

段に向上した。さらに、運動エネルギー密度に依存した meta-GGA^{15, 16)}も提案された。HF 交換項を部分的に取り込んだハイブリッド法^{17~24)}は、さらなる計算精度の向上をもたらした。

Fig. 2 は、G2 セット²⁵⁾と呼ばれる 148 個の分子群に対して種々の MO/DFT 計算により求めた標準生成エンタルピーの平均絶対誤差 (MAE) である。HF 計算では、電子相関が考慮されていないので大きな誤差が生じている。MP_n や CCSD などの post-HF 計算は、良い基底関数を用いれば高精度な結果を与えることがわかる。ただ、空軌道を用いて電子相関を取り込むため、結果が基底関数に強く依存する。一方、DZP²⁶⁾以上の基底関数を用いれば LDA 以外の DFT 計算は高精度な結果を与えている。基底関数依存性が小さいことも DFT 計算の特長である。

Table 1 には、標準生成エンタルピー ($\Delta_f H_{298}^0$) に加えてイオン化ポテンシャル (IP)・電子親和力 (EA)・結合距離 (Bond)・振動数 (Freq) に対する MAE をまとめた。用いた GTO 基底関数は、cc-pVTZ²⁷⁾である。いずれの物性値も HF 計算では大きな誤差があるのに対して、MP2 および CCSD 計算により大きく改善されている。LDA に相当する SVWN 計算は、標準生成エンタルピーに比べ、その他の物性値は GGA・meta-GGA・ハイブリッド計算との差が小さいことは興味深い。たとえば、EA に関しては SVWN 計算の MAE が最も小さい。ただし、各物性値に対して、それぞれ異なる分子群を用いていることに注意されたい。

Fig. 3 は、ポリエン鎖を変化させた場合の各種 MO および DFT 計算の CPU 時間を示している。計算はすべて Gaussian 03 プログラム²⁸⁾を使用し、Pentium 4-2.53 GHz

Table 1. Mean absolute errors (MAE) of standard enthalpies of formation ($\Delta f H_{298}^0$), ionization potentials (IP), electron affinities (EA), bond lengths (Bond), and vibrational frequencies (Freq) obtained by MO/DFT calculations.

Method		$\Delta f H_{298}^0$	IP	EA	Bond ^{a)}	Freq ^{a)}
		(kcal/mol)	(eV)	(eV)	(Å)	(cm ⁻¹)
		[G2/97]	[G3/99]	[G3/99]	[T-96 R]	[T-82 F]
MO						
	HF	150.75	1.046	1.366	0.024	9.385
	MP2	7.80	0.211	0.487	0.020	7.177
	CCSD	24.34	0.185	0.553	0.035	3.497
DFT						
LDA	SVWN	88.89	0.519	0.324	0.013	3.440
GGA	BLYP	7.45	0.310	0.483	0.027	4.764
	PBE	15.92	0.248	0.391	0.020	3.360
Meta-GGA	VSXC	2.89	0.249	0.549	0.016	2.910
	TPSS	5.53	0.190	0.354	0.018	2.784
Hybrid	B3LYP	4.00	0.247	0.473	0.013	2.630
	PBE 0	4.47	0.267	0.425	0.010	3.311

a) Be₂ is not included in the HF method.

Fig. 3. CPU times for MO/DFT calculations of polyene chains.

により行った。GTO 基底関数は、6-31G²⁹⁾を用いた。CCSD 計算は、炭素数 n の増加とともに CPU 時間が急激に増加し、 $n=12$ で既に 1 時間弱の CPU 時間を必要とする。MP2 計算は CCSD 計算に比べれば短い計算時間であるが、系の大きさに対する依存性は $n^{2.8}$ である。一方、HF 計算はこの系では最も CPU 時間が短くなっている。系の大きさに対する依存性も $n^{1.3}$ である。DFT 計算の手続きは、HF 計算と類似しているため、計算コストも HF 計算とよく似た挙動を示している。各種 DFT 計算の CPU 時間は HF 計算の 3 倍以下で、系の大きさに対する依存性も $n^{1.2 \sim 1.4}$ 程度である。DFT 計算の中では、LDA が最短で、ついで GGA、そしてハイブリッド、meta-GGA という順になっている。このように、DFT 計算は HF 計算と同程度の計算コストで、格段に高精度な結果が得られることがわかる。これが量子化学の世界で

も DFT 計算が爆発的に使用されるようになった理由であろう。

3. クラスターモデル

表面-分子相互作用系を理論的に研究する際にまず問題となることは、系をどのように表現するかということである。有限系である吸着分子と無限系である固体表面の相互作用を検討する必要がある。相互作用の局所性に着目し、固体表面を有限系である固体クラスターで表現したものがクラスターモデル (CM) であり、実際的な理由からよく使われる。しかしながら、切り出しによる人為的な端の効果は、計算結果の信頼性と関係し、注意が必要である。共有結合性結晶では、人為的なダンダリングボンドを水素原子などでキャップするキャップドボンドモデルが、イオン性結晶では、バルク固体のクーロン場を点電荷で表現するモデルングポテンシャルがよく用いられ、その有効性はある程度確認されている。金属結晶に対しても、金属クラスターをバルク金属に埋め込む方法がいくつか提案されているが、決定打に至っていないのが現状である。したがって、CM を用いて研究する場合、あるいは CM を用いた文献を読む場合、常にモデルの限界に注意を払う必要がある。

3.1 クラスターサイズ依存性

CM は、表面-分子間の相互作用が局所的であるか、少なくともその影響がモデルクラスター内で閉じている場合に良い近似となる。そのためには、十分大きなクラスターを用いなければならないことは容易に想像できるが、どの程度のクラスターサイズが必要かの明確な判断

Fig. 4. Heats of formation of formate intermediates on Cu_n model clusters.

基準は存在しない。結果として、研究者は手探りでこの命題に取り組まざるを得ない。たとえば、吸着エネルギー・構造パラメータ・振動数などの実験値の再現性が基準に用いられることも多い。この場合、誤差の相殺で偶然に実験値を再現するという可能性もある。さらに、実験値が存在しない場合、この判断はできないという欠点がある。また、計算時間やメモリサイズなどの計算機環境の制約により、クラスターサイズが決定されることもある。言うまでもなく、この非科学的な判定方法は、結果の信頼性を保障するものではない。

著者らはクラスターサイズ依存性を調べる目的で、Cu (111) 表面上でフォーマート中間体が生成する際の生成熱を系統的に調べた (Fig. 4)³⁰⁾。銅は二酸化炭素と水素からメタノールを合成する際に用いられる触媒で、フォーマート中間体はこの触媒反応において中心的な役割を演じる³¹⁾。Cu (111) 表面のモデルとして、 Cu_n ($n=6\sim56$) クラスターを用いた。また、その形状も1層から4層まで変化させ、クラスターのサイズのみならず構造に対する依存性も調べた。1層モデルでは、生成熱の符号さえも再現しないことがわかる。一方、2層モデルになると符号は再現されるが、サイズにより生成熱が大きく変化する。たとえば、 Cu_{15} (10/5) では、生成熱が 15.8 kcal/mol という値を与え、実験値 15~20 kcal/mol に一致するが、誤差の相殺によると思われる。4層モデルでは、サイズによる依存性が小さく、収束に近づいていると予想される。

著者は量子化学計算により得られるエネルギーを各原子の寄与に分割する解析手法、エネルギー密度解析 (EDA)³²⁾を開発した。この手法を用いると、表面-分子間相互作用が各原子へどの程度影響しているかを見積ることができる。言い換えると、Fig. 4 に示した生成熱が、クラスター内のどの原子の寄与によるのかを見積ることができる。Fig. 5 は、 Cu_{56} クラスターに対する結果を示している。第1層の活性点では 100 kcal/mol 以上の影響を受けているが、距離の増加とともに減衰していること

Fig. 5. Atomic energy changes in Cu_{56} model cluster by the interaction with a formate intermediate.

がわかる。第2層も活性点近傍では 10 kcal/mol 程度の影響があり、この効果を表現できない1層モデルに大きな誤差がでることが理解できる。第3層では、最大 4 kcal/mol の影響であるのに対して、第4層では 1 kcal/mol 以下となっている。これより、フォーマート中間体との相互作用を化学的精度 (kcal/mol オーダー) で表現するには、少なくとも4層モデルの Cu_{56} クラスターが必要であると判断できる。

一般に、絶縁体や半導体では、表面-分子間相互作用は短距離で減衰すると予想されるので、共有結合性結晶やイオン性結晶では、比較的小さなクラスターモデルを用いても化学的精度の結果が得られるものと期待される。一方、金属中では表面-分子間相互作用の減衰も遅く、化学的精度を議論するには大きなクラスターが不可欠である。

3.2 相互作用エネルギーの解析

量子化学計算では、相互作用エネルギーを静電 (ES)・交換 (EX)・分極 (PL)・電荷移動 (CT) などの物理的に意味のある成分に分割する北浦-諸熊 (KM) 法^{33, 34)}や制限変分空間自己無撞着 (RVS-SCF) 法³⁵⁾などのエネルギー分割法が古くから用いられてきた。これらの方法では、制限された MO 空間で SCF の手続きを行うことによって、相互作用エネルギー成分を求める。しかしながら、生体分子や表面-分子相互作用系のような大規模系における相互作用を詳細に調べる場合、各原子や置換基がどの程度の寄与をしているかを見積ることが重要となる。そこで著者らは KM 法や RVS-SCF 法などのエネルギー分割法と EDA を組み合わせることにより、相互作用エネルギー成分を局所領域に分割する解析方法 Interaction-EDA を提案した³⁶⁾。本手法を用いると、ES・

Table 2. Interaction-EDA results for CO adsorption onto a $\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ cluster.

		ES+EX	PL		CT		HC	Full
			S	A	A→S	S→A		variational
Adsorbate								
	O	−1.2	0.0	6.1	1.0	2.0	−0.5	7.4
	C	34.5	−23.7	−14.6	−19.0	29.2	7.51	3.9
Surface								
A	1 L	39.8	3.4	−9.6	0.5	−50.4	2.1	−14.2
	2 L	−4.3	6.5	0.0	1.6	−5.1	−6.2	−7.5
	3 L	−0.5	2.9	1.3	0.2	0.4	0.9	5.2
	4 L	−0.9	0.4	−0.8	0.0	−0.6	0.7	−1.2
B	1 L	−0.6	−0.9	−0.6	1.0	−0.6	−1.0	−2.7
	2 L	−0.1	−0.4	−0.1	0.3	−0.1	−0.1	−0.5
	3 L	0.2	−0.2	0.3	−0.1	0.2	−0.4	0.0
	4 L	−0.7	−0.6	−0.5	0.3	−0.4	0.6	−1.3
C	1 L	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	−0.2	−0.1
	2 L	0.0	0.0	−0.1	0.1	−0.1	0.0	−0.1
	3 L	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	4 L	−0.1	0.0	−0.1	0.1	−0.1	0.1	−0.1
Total		65.1	−16.0	−18.8	−11.4	−25.9	−1.0	−8.1

Fig. 6. Structure of CO adsorbate on a $\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ Cu_n model cluster.

EX・PL・CTといった相互作用エネルギー成分を局所的な寄与に分割できる。

Interaction-EDA法の応用例として、 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 表面に対するCO分子の非対称吸着を取り扱った³⁶⁾。 $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ 表面のモデルとして、 $\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ クラスターを用いた (Fig. 6)。CO分子は、表面Siダイマーの片方の原子上に非対称に吸着している。

$\text{Si}_{33}\text{H}_{28}$ モデルクラスターへのCO吸着に関するInteraction-EDAの結果をTable 2に示す。Table 2の最下段の行は、RVS-SCF法の結果に対応する。最も大きな不安定化の成分はES+EXである。PLおよびCT成分は安定化に寄与する。安定化に最も寄与する相互作用成分は、吸着種から表面へのCT相互作用である。これは、よく知られた σ 供与の効果に相当する。

Interaction-EDAによって求められた相互作用エネルギー密度成分を検討すると、ES+EX相互作用は主に吸着

サイトのSi原子とC原子との反発的相互作用である。モデルクラスターのPL相互作用は、吸着種のC原子を安定化させ、表面のSi原子を若干の不安定化させる。吸着種のPL相互作用では、C原子とSi原子がそれぞれ安定化する。表面から吸着種へのCT相互作用は、C原子を大きく安定化させる。これは、よく知られた π 逆供与の効果に対応する。吸着種から表面へのCT相互作用は、 σ 供与の効果に対応する。このようにInteraction-EDAの結果は、表面SiダイマーがCOとの相互作用に主たる寄与をしていること、吸着サイト近傍のSi原子も表面-分子間相互作用に寄与しているが、その度合いは相互作用成分に大きく依存することなどを定量的に示している。

4. 周期モデル

表面-分子間相互作用の局所性に着目した取り扱いが前節で解説したCMであるのに対して、固体の持つ周期性に着目したものが周期モデル (PM) である。PMは、固体物理学でよく用いられてきた手法で、周期境界条件 (PBC) を課すことで周期的に無限に続く固体の電子状態を表現する。数値計算には、PBCとの相性がよい平面波 (PW) 基底を用いることが多い⁹⁾。現在、このPW-PBC計算は、擬ポテンシャルとDFTに基づいた方法が一般に用いられており、計算コストが比較的小くてすむという特長を持つ。しかし、内殻電子の取り扱

いや HF 交換項の計算が困難であるという欠点も持つ。前述のように、HF 交換項は DFT の高精度化に大きく寄与するので、PW-PBC 計算はこの点の改良が必要となるであろう。また、PW-PBC 計算では常に 3 次元の周期を仮定しなければならない。そのため、PW-PBC 計算で表面-分子相互作用系を扱うにはスラブ模型と呼ばれる表面垂直方向にも人為的な周期を仮定する必要がある。

一方、分子科学の分野で発展してきた GTO 基底による MO 法（さらに DFT 法）に対しても PBC 計算が可能で、CRYSTAL プログラム³⁷⁾の改良とともに大いに発展してきた。最近、GAUSSIAN 03²⁸⁾にもこの GTO-PBC 計算が組み込まれた。GTO-PBC 計算では PW-PBC 計算と異なり、必要に応じて 1~3 次元の周期を用いることができる。たとえば、導電性高分子やカーボンナノチューブなどでは 1 次元、表面-分子相互作用系では 2 次元の周期性をそれぞれ用いればよい。しかしながら、従来の分子計算と理論的な枠組みが多少異なること、計算コストが高いことなどの理由で、PW-PBC 計算に比べ報告例は少ない。今後、GTO-PBC 計算の必要性は増加するものと思われ、その特徴を理解しておくことは重要であろう。

4.1 GTO-PBC 計算

ここでは、GTO による PBC 計算^{38~40)}を概説する。周期系に対する 1 電子波動関数は結晶軌道と呼ばれ、Bloch 関数の線形結合で表される。基底関数として GTO $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ を用いる場合、Bloch 関数は次式で与えられる。

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{g}) \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトル、 $\mathbf{r}$ は電子座標、 $\mathbf{g}$ は格子ベクトルを表す。Bloch 関数に対する Fock 行列は、

$$F_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} F_{\mu\nu}(\mathbf{g}) \quad (2)$$

となる。 $F_{\mu\nu}(\mathbf{g})$ は中心セルの μ 番目の GTO と格子ベクトル $\mathbf{g}$ で表されるセルの ν 番目の GTO に対する Fock 演算子の行列要素である。通常、 $F_{\mu\nu}(\mathbf{g})$ は実空間の Fock 行列、 $F_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ は $\mathbf{k}$ 空間の Fock 行列と呼ばれる。実空間の Fock 行列を求めるためには、実空間の積分が必要となる。特に、クーロン項および HF 交換項に含まれる ERI は、最大 4 個の異なるセルに属する GTO 間の積分となる。

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{g} & \mathbf{g}''\mathbf{g}''+\mathbf{g}' \\ \mu & \nu & \lambda \quad \sigma \end{pmatrix} \\ = \int \chi_\mu(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1 - \mathbf{g}) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(\mathbf{r}_2 - \mathbf{g}'') \chi_\sigma(\mathbf{r}_2 - \mathbf{g}'' - \mathbf{g}') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3)$$

Fig. 7. SCF scheme in GTO-PBC calculation.

HF 方程式あるいは KS 方程式は、次のように $\mathbf{k}$ 空間で定義される。

$$F(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})\epsilon(\mathbf{k}) \quad (4)$$

そのため、Fock 行列に対しては $\mathbf{k}$ 空間から実空間へのフーリエ変換が、密度行列にはフーリエ逆変換が必要となる。結局、HF/KS 方程式を SCF 的に解くには、Fig. 7 のサイクルが必要となる。

ユニットセル内の GTO の数を N 、 $\mathbf{k}$ 点の総数を K 、考慮するセルの総数を G とすると、ERI の総数は $G^3 \times N^4$ に比例し、他の行列要素に比べ圧倒的に多い。ユニットセルを小さく取り、 N を小さくしても、相互作用が打ち切れない限り、この総数は減らない。この点が、通常の分子系の計算と大きく異なる。逆に、ユニットセルを大きく取ると、 N は大きくなるが、相互作用の打ち切りまでの G は小さくなる。結局、 $(G \times N)$ はほぼ一定となり、ERI の計算コストはユニットセルのサイズにあまり依存しないことがわかる。クーロン項に対しては、FMM を用いると、近接場に対してのみ、あらわに ERI が必要となる。言い換えると、 G を小さくすることができる。一方、HF 交換項に対しては、ERI の打ち切りが困難である。結局、HF 交換項に必要な ERI の計算が、GTO-PBC 計算のボトルネックとなる。

4.2 GTO-PBC 計算に適したハイブリッド汎関数

Heyd, Scuseria, Ernzerhof は、HF 交換項と PBE 交換項を短距離 (SR) 成分と長距離 (LR) 成分に分割し、両者の LR 成分が相殺するとの仮定により新しいハイブリッド型交換相関汎関数 HSE 03²⁴⁾を提案した。この汎関数の特長は、GTO-PBC 計算でボトルネックとなる HF 交換項の収束性を速め、短距離での打ち切りを可能としている点である。ここでは、アナターゼ型およびルチル型二酸化チタンの電子構造を、HSE 03 汎関数を用いた

Table 3. Cohesive energies and band gaps of anatase and rutile TiO₂ obtained by PBC calculations.

Method	Cohesive energy (eV)		Band gap (eV)	
	Anatase	Rutile	Anatase	Rutile
HF/GTO		7.63 (−12.37)	10.00 (6.80)	10.00 (7.00)
LDA/PW	24.46 (4.46)	24.44 (4.44)	2.00 (−1.20)	
LDA/GTO	25.32 (5.32)	25.35 (5.35)	2.00 (−1.20)	1.72 (−1.28)
PBE/PW	21.54 (1.54)	21.44 (1.44)		
BLYP/PW	20.39 (0.39)	20.27 (0.27)		
PBE/GTO	21.38 (1.38)	21.35 (1.35)	2.09 (−1.11)	1.81 (−1.19)
B3LYP/GTO			3.68 (0.48)	
PBE0/GTO	19.54 (−0.46)	19.52 (−0.48)	4.25 (1.05)	4.00 (1.00)
HSE03/GTO	19.69 (−0.31)	19.67 (−0.33)	3.51 (0.31)	3.24 (0.24)
Exptl.	20.00	20.00	3.20	3.00

Fig. 8. Partial density of states (PDOS) of anatase and rutile TiO₂ calculated by HSE03 hybrid functional.

GTO-PBC 計算により検討した結果を示す⁴⁰⁾。比較として、LDA, GGA, そして従来のハイブリッド汎関数による検討も示す。アナターゼは、光触媒活性で注目を集めている物質であり、特に励起特性に興味をもたれているので、定量的なバンドギャップの再現が要求される系である。

GTO を用いた PBC 計算では、基底関数の線形従属性によりしばしば数値的な不安定化が起こる。これは、通常の非周期系の HF/KS 計算でも見られる問題であるが、その場合、正準直交化により回避できる。しかし、 k 空間で HF/KS 方程式を解く PBC 計算では、現在のところ有効な方法が知られていない。著者らの経験では、この線形従属の問題は、軌道指数が 0.05~0.10 より小さな GTO を含む場合に発生しやすい。Ti の 6-31G 基底²⁹⁾でもこの線形従属性の問題が生じたため、基底関数の改良を試みた。

Table 3 は、種々の汎関数により計算されたアナターゼ型およびルチル型酸化チタンに対する凝集エネルギーおよびバンドギャップである。比較として、PW-PBC 計算の結果も載せている。凝集エネルギーに関しては、HF 法では 12 eV 以上実験値を過小評価するのに対して、LDA では PW 基底、GTO 基底ともに 5 eV 程度過大評価する。PBE や BLYP といった GGA 汎関数では、この過大評価がかなり改善される。PBE では誤差が 1.5 eV 程度、BLYP では 0.4 eV 以下である。PBE0 および HSE03 ハイブリッド汎関数では、絶対誤差が 0.5 eV 以下とかなり良い結果を与える。

バンドギャップに関しては、HF では実験値を 3 倍以上過大評価する。一方、LDA や GGA では 1 eV 以上 (約 40%) 過小評価しているが、これは良く知られた DFT 法の性質である。HF 交換項を考慮したハイブリッド法では、バンドギャップは大きくなる。PBE0 では 1 eV (30%) オーバーシュートするのに対して、B3LYP では 0.5 eV (15%), HSE03 では 0.3 eV (10% 以下) である。また、HF を除くすべての方法でアナターゼのバンドギャップの方がルチルより 0.2~0.3 eV 大きくなっており、絶対値はともかく両者の差は実験値を再現している。

Fig. 8 は、HSE03 汎関数を用いて計算したアナターゼ型およびルチル型酸化チタンに対する部分状態密度 (PDOS) である。両者のバンド構造やバンドギャップには多少の違いが見られるが、かなり類似していることがわかる。−20~−15 eV の深いバンドは、O 2s バンドと帰属される。このバンドには Ti 3d 軌道はほとんど寄与していない。価電子帯は、多くの報告があるように、O 2p 軌道が主で、部分的に Ti 3d 軌道が混ざっている。これは、Ti-O の結合が Ti 3d 軌道と O 2p 軌道の間で形

Fig. 9. Atomization energies of bulk and surface sites in MgO (110) and (100) model clusters.

Fig. 10. Convex-type and concave-type kink and terrace sites on MgO (610) surface.

Table 4. Atomization energies at convex-type and concave-type kink and terrace sites on MgO ($n=10$) and (100) surfaces.

Surface	Kink (convex)	Terrace					Kink (concave)
		1	2	3	4	5	
(110)	213.1	—	—	—	—	—	231.9
(210)	221.5	227.8	—	—	—	—	240.5
(310)	220.6	238.2	235.8	—	—	—	240.3
(410)	220.7	238.0	245.9	236.1	—	—	240.3
(510)	220.5	237.7	245.4	245.8	235.8	—	239.9
(610)	220.5	237.7	245.4	245.7	245.8	235.7	239.9
(100)	—	246.4	246.4	246.4	246.4	246.4	—

成していることを示す。特に、この結合性軌道は価電子帯の低エネルギー領域のピークに対応しており、高エネルギー領域はO 2p 軌道に局在化していることがわかる。一方、伝導帯は主にTi 3d 軌道で、O 2p 軌道が多少混入している。このバンドはTi-Oの反結合性軌道に対応する。また、結晶場分裂が見られ、低エネルギー側が t_{2g} バンド、高エネルギー側が e_g バンドに帰属される。さらに高いエネルギーには、幅広いTi 4s, 4p 軌道のバンドが存在する。このようにHSE03は定性的には従来報告されているDOSを再現するとともに、バンドギャップなどに関してはより定量的な結果を与えることがわかる。

4.3 周期モデルに対するエネルギー密度解析

PMは固体の周期性を利用したモデルであり、CMのような人為的な端が現れないため精度の低下はない。PMで吸着・触媒反応を取り扱う場合、人為的な周期を仮定する。必ずしも周期的に起こるわけではないこれらの現象も、ユニットセルを大きくとることで、その影響を小さくすることができると期待される。結局、固体表面上で起こる現象は局所的であるので、PMに対してもこれを評価できる解析手法の開発が望まれる。実際、表面修飾や格子欠陥のような周期系における局所的な効果が重要となることもしばしばある。そもそも固体表面も結晶の周期性が途切れたところに生じる局所的な状態である。

著者らは、先に提案したEDAをGTO-PBC計算に拡

張したPBC-EDAを開発することにより、周期系における局所的な効果を解析することに成功した⁴¹⁾。ここでは、MgO表面にPBC-EDAを応用した結果を紹介する。**Fig. 9**は、MgO(110)および(100)表面に対してユニットセルに10層を用いたPMの結果で、中央層と表面の原子化エネルギーを示している。バルク中央層の原子化エネルギーは、それぞれ異なる表面であるにもかかわらず、層の数の増加に伴って両者とも凝集エネルギーの実験値(240 kcal/mol)に収束し、バルクを再現した。一方、表面の原子化エネルギーはそれぞれバルクとは異なる値に収束し、(110)表面が(100)表面より不安定となった。これは、(110)表面では正(負)イオン同士が隣接するため不安定化したものと考えられる。

Fig. 10は、MgO(610)表面上のテラスおよび凸型・凹型キंकサイトの模式図である。PBC-EDAを用いると原子化エネルギーをサイトごとに見積ることができる。このサイト依存原子化エネルギーが小さいほど反応性が高いことが別の研究で確かめられている。

Table 4は、MgO($n=10$) ($n=1\sim6$)および(100)表面上での各サイトの原子化エネルギーを示している。テラスや凹型キंकサイトでは原子化エネルギーが240 kcal/mol前後であるのに対して、凸型キंकサイトでは約220 kcal/molである。これより、テラスや凹型キंकサイトよりも凸型キंकサイトが活性であることがわか

る。これは、従来から触媒作用に関与すると考えられてきた表面のステップサイトに対して初めて定量的に活性の違いを示した例である。このように PBC-EDA を用いると、周期系における局所的な効果を定量的に解析することができる。今後、GTO-PBC 計算の普及とともに、PBC-EDA の需要も大きくなると思われる。

5. 結 語

本稿では、表面-分子相互作用系の量子化学計算に関する最近の動向を著者らの研究を交えて解説した。今回の企画において本稿のみが量子化学計算を取り上げ、他はいわゆる第一原理計算を扱っている。では、そもそも量子化学計算とは何なのか。第一原理計算とは異なるのだろうか。一昔前なら、量子化学計算は CM に対する MO 計算を GTO 基底により行うこと、第一原理計算は PM に対する DFT 計算を PW 基底により行うことと区別できたであろう。しかしながら、第2節でも述べたように量子化学計算にも DFT が普及した現在では上記の区別は全く当てはまらない。さらに、第4節で取り上げたように、CRYSTAL³⁷⁾や GAUSSIAN03²⁸⁾などの汎用プログラムにより GTO-PBC 計算が行えるようになった今では、PM が第一原理計算に特化したモデルではなくなった。結局、両者を区別するものは、基底の違いだけとなりつつある。

基底というのは所詮ある状態関数を表現するための道具であり、GTO や PW いずれの場合でも完全系を張っていれば理論的には同じ解を与える。しかしながら、数値計算においては、まったく異なる理論であるかの如く両者の隔たりが大きいのも事実である。先日、著者らが GTO-PBC 計算の論文を投稿した際、「波数ベクトルの上限についての記述が見当たらない。こうした計算では、結果はしばしばこの上限値に依存する。」という内容の審査意見が戻ってきた。審査員は PW-PBC 計算と思い込んだのか、GTO-PBC 計算と PW-PBC 計算の違いを理解していないかのどちらかである。GTO-PBC 計算では、 k 空間での打ち切りは行われず、実空間の格子ベクトルに対して打ち切りが行われる。一方、PW-PBC 計算で波数ベクトルの打ち切りの上限が重要であるのは、本号の山内氏の解説を参照していただければ容易に理解できる。

この例からもわかるように、基底の違いに起因する数値計算のノウハウの違いが、結果として量子化学計算を嗜好するコミュニティ（主に化学者）と第一原理計算を嗜好するコミュニティ（主に物理学者）を隔てている。数値基底や GTO と PW の両方を用いる混合基底などの普及により、両者の垣根は今後ますます低くなるであ

う。しかし、そのような状況を待たなくても、量子化学計算と第一原理計算のそれぞれの得失を理解しさえすれば、現時点でも十分使いこなすことができ、相補的な結果を得られるはずである。少なくとも表面科学という分野では、両者の垣根は真っ先に取り外されるべきではないだろうか。また、本稿がそのために役立てば幸いである。

最後に、本稿執筆の機会を与えていただいた東京大学の赤木和人氏に深く感謝する次第である。

文 献

- 1) 中辻 博, 波田雅彦, 中井浩巳: 表面科学 **14**, 603 (1993).
- 2) 量子化学文献データベース(<http://qcldb2.ims.ac.jp/>).
- 3) S. Goedecker and G.E. Scuseria: Comp. Sci. Eng. **5**, 14 (2003).
- 4) L. Greengard: Science **265**, 909 (1994).
- 5) C.A. White and M. Head-Gordon: J. Chem. Phys. **101**, 6593 (1994).
- 6) M.C. Strain, G.E. Scuseria and M.J. Frisch: Science **271**, 51 (1996).
- 7) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- 8) W. Kohn and L.J. Sham: Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- 9) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村 清, 寺倉清之: “固体-構造と物性” (岩波書店, 2001).
- 10) J.C. Slater: Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- 11) S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair: Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- 12) A.D. Becke: Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- 13) C. Lee, W. Yang and R.G. Parr: Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- 14) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- 15) T. Van Voorhis and G.E. Scuseria: J. Chem. Phys. **109**, 400 (1998).
- 16) J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov and G.E. Scuseria: Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2003).
- 17) A.D. Becke: J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- 18) A.D. Becke: J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- 19) P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski and M.J. Frisch: J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
- 20) J.P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke: J. Chem. Phys. **105**, 9982 (1996).
- 21) M. Ernzerhof, J.P. Perdew and K. Burke: Int. J. Quant. Chem. **64**, 285 (1997).
- 22) M. Ernzerhof and G.E. Scuseria: J. Chem. Phys. **110**, 5029 (1999).
- 23) C. Adamo and V. Barone: J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- 24) J. Heyd, G.E. Scuseria and M. Ernzerhof: J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003); **124**, 219906 (2006) (E).
- 25) L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern and J.A. Pople: J. Chem. Phys. **106**, 1063 (1997).

- 26) Double- ζ +Polarization の略で, GTO 基底関数のクラスを示す。Pople 系基底関数では 6-31 G (d, p), Dunning 系基底関数では cc-pVDZ が相当する。
- 27) T.H. Dunning, Jr.: J. Chem. Phys. **90**, 1007 (1989).
- 28) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, et al.: GAUSS-IAN 03, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (2003).
- 29) W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople: J. Chem. Phys. **56**, 2257 (1972).
- 30) H. Nakai and Y. Kikuchi: J. Comput. Chem. **27**, 917 (2006).
- 31) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Watanabe, T. Uchijima and J. Nakamura: Catal. Lett. **35**, 297 (1995).
- 32) H. Nakai: Chem. Phys. Lett. **363**, 73 (2002).
- 33) K. Morokuma: J. Chem. Phys. **55**, 1236 (1971).
- 34) K. Kitaura and K. Morokuma: Int. J. Quant. Chem. **10**, 325 (1976).
- 35) W.J. Stevens and W.H. Fink: Chem. Phys. Lett. **139**, 15 (1987).
- 36) Y. Kawamura and H. Nakai: J. Comput. Chem. **25**, 1882 (2004).
- 37) R. Dovesi, B. Civalieri, R. Orlando, C. Roetti and V.R. Saunders: "Reviews in Computational Chemistry", Chapter 1, Volume 21, ed. by K.B. Lipkowitz, R. Larter, T.R. Cundari (John Wiley & Sons, Inc, New York, 2005).
- 38) J.E. Jaffe and A.C. Hess: J. Chem. Phys. **105**, 10983 (1996).
- 39) R. Dovesi, R. Orlando, C. Roetti, C. Pisani and V.R. Saunders: Phys. Stat. Sol. **217**, 63 (2000).
- 40) H. Nakai, J. Heyd and G.E. Scuseria: J. Comput. Chem., Jpn. **5**, 7 (2006).
- 41) H. Nakai, Y. Kurabayashi, M. Katouda and T. Atsumi: Chem. Phys. Lett. in press (2007).