計算材料科学の現状と展望：材料界面への適用を中心に

香山 正 憲^a

^a (独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門(〒563-8577 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31)

Frontier and Future of Computational Materials Science: Applications to Materials Interfaces

Masanori KOHYAMA^a

^a Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577)

Keywords : First-Principles Calculation, Development of New Computational Schemes, Grain Boundary, Interface

1. はじめに

原子や電子の挙動を計算機内で再現することを通じて、物質・材料の構造や様々な性質、現象を掘り下げて解明し、さらにそれらを予測・設計することを目指す学問研究分野を「計算材料科学」という¹⁾。計算物理や計算化学の基礎理論や手法の発展に伴って、それらを材料分野に応用する形で発展してきたが、現実の複雑な材料を扱うために、ミクロからメゾ、マクロなどマルチスケールの現象を扱う独自の理論や手法等も開発されてきている。

筆者らは、各種の手法の中で、第一原理計算と呼ばれる、電子レベルまで掘り下げた高精度計算を、実際の機能材料の表面・界面に適用する研究を進めてきた。これは、実際の材料開発や電子顕微鏡観察等と緊密に連携した研究である。第一原理計算は、一般に長大な演算時間や主記憶容量を要するが、クラスター計算機や神戸の「京」スパコンに代表される大規模並列計算機の進歩により、現実的な材料の表面・界面に適用することが可能となってきた。

本総説では、現在の計算材料科学の手法の概要を説明したのち、まず、筆者らが関わっている第一原理計算の新規手法の開発例を紹介する。これは、局所エネルギー・局所応力の第一原理計算^{2),3)}、ELNES/XANES スペクトルの第一原理計算⁴⁾に関するものである。前者は、従来の第一原理計算法における弱点を補って、表面・界面・欠陥の分析を効率的に行う手段として開発された。後者は、電子線やX線で内殻電子をたたき上げる吸収スペクトルの実験結果を高精度に再現するためのもので、局所的な原子・電子構造や組成を探るためのものである。本稿では、引き続き、筆者らが行っている各種材料の表面・界面の第一原理計算例を紹介する。これらは、構造材料⁵⁾、電池材料⁶⁾、触媒材料^{7),8)}に関わるものである。こうした開発事例・応用事例の紹介を通じて、今後の展望を議論したい。

2. 計算材料科学の計算手法の概要

計算材料科学で使用される各種の計算手法を表1に示す。分子を扱う量子化学手法については載せていない(文献29)などを参照のこと)。手法は、まず、原子、電子の具体的な挙動を扱う手法①～④、メゾ・マクロの連続体の場を扱う手法⑤、⑥、それらの連携によるハイブリッドの手法⑦に大分される。原子、電子を扱う手法は、電子構造計算に基づいて全エネルギーや原子の挙動を探る第一原理計算①、②と、原子のみを基本的に古典力学の枠内で扱う手法③に分類される。④の手法では、原子間相互作用を見積もるところに②の手法を組み合わせる等が行われる。

第一原理計算①②は、従来は結晶など限られた系にしか適用されていなかったが、最近の計算機の進歩と効率的なアル

表1 計算材料科学の手法の分類

①完全配置間相互作用法、量子モンテカルロ法 ⁹⁾ など： 電子間多体相互作用を厳密に扱う最も高精度な手法。ただし、扱えるセルサイズに限界がある。
②密度汎関数法 ¹⁰⁾ ： 電子間相互作用を密度汎関数理論で扱う。少なくとも基底状態の構造、全エネルギーについては高精度。強相関物質や励起状態の扱いは精度が落ちる。 a. 電子構造計算法(バンド計算法) a-1. 全電子法(線形化法) a-2. 平面波基底法、実空間メッシュ法 (擬ポテンシャル法、PAW法 ¹¹⁾) a-3. 局在基底法(LCAO法) b. 第一原理分子動力学法(平面波基底法などを使用) c. オーダーN法(局在基底法、実空間メッシュ法などを使用)
③原子間ポテンシャル+古典分子動力学法 ¹²⁾ ： 原子間相互作用をモデル化ポテンシャルで扱う。原子レベルでの様々な現象、各種温度での統計的性質など。
④自由エネルギー(配置エントロピー)計算： クラスター変分法 ¹³⁾ など。
⑤フェーズフィールド法 ¹⁴⁾ ： 相変態、凝固等の過程を自由エネルギーの時間発展方程式を解いて再現。
⑥有限要素法、弾塑性解析： マクロの機械的挙動のシミュレーション。
⑦マルチスケール法、ハイブリッド法 ¹⁵⁾ など

表2 第一原理計算の主な汎用ソフト

量子モンテカルロ法：	CASINO ⁹⁾
全電子法：	Wien2k ¹⁶⁾ , HiLAPW ¹⁷⁾
平面波基底法(PAW法など)：	VASP ¹⁸⁾ , CASTEP ¹⁹⁾ , ABINIT ²⁰⁾ , STATE ²¹⁾ , PHASE ²²⁾ , QMAS ²³⁾
実空間メッシュ法：	RSDFIT ²⁴⁾ , FEMTECK ²⁵⁾
オーダーN法：	SIESTA ²⁶⁾ , OpenMX ²⁷⁾ , ONETEP ²⁸⁾

ゴリズム開発により、現実的な材料の欠陥や表面・界面への適用も可能となっている。最近、特に②の密度汎関数理論に基づく第一原理計算を材料研究に適用する研究が飛躍的に増大している。汎用ソフト開発により新規に第一原理計算を始めることが比較的容易となったためである。表2に第一原理計算の主な汎用ソフトを示す。平面波基底法のソフトの利用が特に多い。全電子法に比して価電子のみを扱うので、比較的演算量が少なくすみ、大規模構造が扱えるためである。安定な原子配列から、全エネルギー、電子構造(バンド構造)、様々な物性が得られる。Car-Parrinello³⁰⁾に始まる第一原理分子動力学法の実行も行える。また、最近、オーダーN法の使用も増えている。通常の平面波基底法では演算量は原子数の三乗に比例して増加するが、オーダーN法では、電子構造計算を局所的に解くことで(電子状態の記述は、局在基底法や実空間メッシュ法による)、原子数に比例した演算量(オーダーN)を実現する。原子数が小さい範囲では、平面波基底法の方が演算時間が少ないが、原子数がある程度大きくなると、オーダーN法の方が演算量が少なくなる。最近の「京」スパコンのように大規模な並列計算機に対して、局所的に電子構造を解くオーダーN法は特に適合性がよく、今後も応用が増えると考えられる³¹⁾。

3. 計算手法・プログラムの開発事例

3.1 局所エネルギー・局所応力の計算法

筆者らは、産総研・石橋章司をリーダーとして進められているPAW法汎用ソフトQMAS (Quantum Materials Simulator)²³⁾の開発に参画している。新たな計算機能として、局所エネルギー・局所応力計算法とELNES/XANES計算法の手法・プログラムの開発を行っている。以下、概要を紹介する。

密度汎関数理論に基づく平面波基底法で欠陥や表面・界面を扱う場合、大きなスーパーセル(周期境界条件のセル)を構築して扱うが、本来は局所的な物理量であるエネルギーや応力テンソルが、スーパーセル全体の積分値、平均値としてしか計算できない。欠陥や表面・界面の局所エネルギー、局所応力が計算できれば、諸性質や現象の解明に大きく寄与すると思われる。この問題について、エネルギー密度 $\varepsilon(\vec{r})$ 、応力密度 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$ を定義し、それらを適当な領域で積分することで、局所エネルギー、局所応力を計算する方法論が平面波基底法の枠内で提案されている^{32),33)}。全エネルギー E_{tot} 、応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ に対し、被積分関数として、実空間のセル周期関数であるエネルギー密度 $\varepsilon(\vec{r})$ 、応力密度 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$ が定義できる(V はスーパーセル体積)。

$$E_{\text{tot}} = \int_V \varepsilon(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{1}{V} \int_V \tau_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

しかし、実際のエネルギー密度、応力密度には、kinetic項の対称形と非対称形の選択などgauge-dependentな項があるため、uniqueな物理量として局所エネルギー、局所応力を計算することは一般にはできない。

椎原と筆者らは、エネルギー密度、応力密度をPAW法で初めて定式化してQMASにcodingし³⁴⁾、さらに、gauge-dependent項が積分して消えるような局所領域を選んで積分することで、uniqueな物理量として局所エネルギー、局所応力が計算できることを提案し、そのための条件式(3)、(4)を明らかにした²⁾。

$$\begin{aligned} \int_{V_i} \nabla^2 \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 &= \int_{S_i} \nabla \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{S} \\ &= \int_{S_i} \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{V_i} \nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r}) d\vec{r}^3 &= \int [\nabla_\beta \rho(\vec{r})]_{\alpha=\alpha_1}^{\alpha=\alpha_2} d\beta d\gamma \\ &= \int_{S_i} \nabla_\beta \rho(\vec{r}) \vec{e}_\alpha \cdot \vec{n}_\perp dS = 0 \quad \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ここで $\rho(\vec{r})$ は価電子密度分布である。gauge-dependent項(エネルギー密度、応力密度内のkinetic成分の対称形と非対称形の差： $\nabla^2 \rho(\vec{r})$, $\nabla_\alpha \nabla_\beta \rho(\vec{r})$)はスーパーセル全体で積分するとゼロである。(3)、(4)式は、スーパーセル内の局所領域 V_i でも積分がゼロとならねばならないということである。各式はGreenの定理から最終的に局所領域境界 S_i での面積分形で表される。スーパーセルがそのような局所領域 V_i に分割できれば、各領域でエネルギー密度 $\varepsilon(\vec{r})$ 、応力密度 $\tau_{\alpha\beta}(\vec{r})$ を積分して局所エネルギー、局所応力がuniqueに求まる。

$$E_{\text{tot}}^i = \int_{V_i} \varepsilon(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^i = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \tau_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(3)、(4)式を満たす局所領域にスーパーセルを分割する方法として、表面構造をslabで扱う場合、layer-by-layer法で次元問題に還元することで各原子層領域が設定できる。この手法で金属表面の引っ張り応力の起源の解明に成功している^{2),35)}。しかし、原子変位の大きな一般の粒界や欠陥には、このやり方は適用できない。そこで、Bader積分³⁶⁾による原子毎の領域分割を考える。(3)式の最終の面積分形と(4)式の対角和の面積分形は、電子密度分布を勾配ゼロの境界で各原子に分割するBader積分の条件式と同一である。従って、Bader領域への分割により原子毎のエネルギー、応力がuniqueに決定できる(この場合、応力是对角和(静水圧)しか求まらない)。筆者らは、Yu-Trinkleのアルゴリズム³⁷⁾によるBader積分を適用し、原子領域毎の局所エネルギー、局所応力を計算する技術を構築し、各種粒界への適用を行ってきた^{3),38)}。

図1に局所エネルギー・局所応力計算の鉄粒界への適用例を紹介する。これは、bcc Feの(111) $\Sigma 3$ 粒界で、 $\langle 110 \rangle$ 軸周りに70.53°回転した傾角粒界である。原子毎の局所エネルギー(完全結晶の原子当たりのエネルギーを差し引いた値)、局所応力(対角和)、さらに局所ヤング率を示す。局所ヤング率は、界面垂直方向に微小引っ張り・微小圧縮による応力変化を各原子の歪変化で割った値である。この粒界の界面は、

<110> 方向から見て三員環と五員環の構造ユニットの配列で構成されている。エネルギー上昇も応力変化もこのユニットに集中している。界面鏡面層の原子(No.1)は、周囲の原子との距離が長く、原子体積が大きくなっており、それに伴い、局所エネルギーは最も高く、また引っ張り応力が発生している。一方、隣接する第二層の原子(No.2)は、No.2-No.2の界面ボンドが短く、共有結合性が増しており、それに伴い、エネルギーは比較的低く、また圧縮応力が発生している。界面の原子毎のヤング率は、界面の原子乱れを反映して、界面の中央で下がっている。粒界の界面原子の局所エネルギー、局所応力解析は世界初の試みであり、こうした解析により、界面の原子間ボンドの性質や様々な力学応答、不純物偏析への応答を効率的に分析できる。

3. 2 ELNES/XANES の計算法

筆者らは、電子顕微鏡観察と緊密に連携して第一原理計算を行っている^{7),8)}。最近の電子顕微鏡装置は、球面収差補正技術の開発により空間分解能が飛躍的に向上している。また、電子ビームを走査しながら透過電子線の散乱波やエネルギー損失を高精度に計測し、局所的な原子列像や局所的な吸収スペクトルを得る観察手法：ADF-STEM (Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) 法、STEM-EELS (Scanning Transmission Electron Microscopy Electron Energy Loss Spectroscopy) 法がメインの観察技術になりつつある。こ

れらの手法は、特に材料の粒界・界面の観察で大きな威力を発揮している³⁹⁾。第一原理計算では、粒界・界面の安定原子配列やエネルギーの計算結果を、ADF-STEM 等による原子配列と比較し、安定構造の支配因子を解析することが行われているが、最近では、STEM-EELS の結果を第一原理計算で再現することが重要になっている。STEM-EELS 法は、原子列レベルに絞った電子ビームが内殻電子を伝導バンドにたたき上げる損失エネルギースペクトルの観察であり、局所的な元素の種類や電子構造を探る手段である。バルク結晶についてはスペクトル形状が理解されているが、粒界や界面、欠陥に起因するスペクトルについては、ほとんど理解されておらず、実験と理論解析の両面から探る必要がある。

STEM-EELS 法の理論解析法としては、電子線吸収端構造(ELNES: Energy Loss Near Edge Structure)の第一原理シミュレーションが行われてきた⁴⁰⁾。これは、内殻電子がたたき上げられた原子(コアホールを持つ原子)を含む大きなスーパーセルで電子構造計算を行い、その自己無撞着場のもとで内殻軌道と伝導バンドの空の軌道の間の遷移確率を計算するものである。X 線による吸収端構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)もほぼ同様のやり方で計算される。従来、表 2 の Wien2k や CASTEP 等を用いて行われてきたが、前者は全電子法であるため計算負荷が大きく、セルの原子数に限界がある。後者は、価電子のみを扱う擬ポテンシャル法であ

図1 bcc Fe 中の(111) $\Sigma 3$ 粒界のスーパーセルの原子配列、各原子の局所エネルギー(二番目のパネル)、局所応力(三番目のパネル)、局所ヤング率(一番下のパネル)の計算結果³⁸⁾

応力はテンソルの対角和で、正が引っ張り、負が圧縮。ヤング率は、セルの平均値を細い一点鎖線の水平線で、バルク結晶セルでの同じ方向の計算値を太い一点鎖線の水平線で示す。

るため、計算負荷は小さいが、精度に弱点がある。擬ポテンシャル法では、価電子波動関数の原子核近辺の挙動を正しく再現しない。

そこで、筆者らは、効率性と精度を併せ持つ PAW 法(計算の負荷は擬ポテンシャル法と同等で、価電子波動関数の原子核付近の挙動は正確に再現する)による ELNES/XANES 計算のプログラム開発を行った⁴⁾。これを用いれば、大規模な粒界・界面構造やガラス構造の局所スペクトルの高精度計算が可能となる。図2に幾つかの酸化物での酸素 K-edge スペクトル(酸素 1s 軌道からの励起スペクトル)の計算例を示す。本手法は、最近、リチウムイオン電池の正極材料⁴¹⁾、負極材料⁴²⁾の XANES や ELNES のスペクトルの再現に成功している。

4. 粒界・界面・表面への応用例

4. 1 粒界・界面の引っ張り強度

セラミックスや金属材料では、粒界・界面が性能を支配している。筆者らは、セラミックスや半導体、金属の結晶粒界、金属/セラミックス界面等の原子配列や諸性質の第一原理計

算を行ってきた。計算結果と電子顕微鏡観察を比較することで研究が飛躍的に進展する⁴³⁾。最近は、特に機械的性質を第一原理計算で予測・設計する試みが注目されている⁵⁾。文献5)は、結晶を含めて、表面・粒界・界面の機械的性質の第一原理計算のレビューである。

図3に Al の(221)Σ9 粒界の「第一原理引っ張り試験」の例を示す^{44),45)}。この粒界は、<110> 軸について 38.94° 回転した傾角粒界で、電顕で頻繁に発見される。反転対称な二界面が入ったスーパーセルについて、界面垂直方向に微小 step で引っ張り歪を入れて緩和させる過程を破断するまで繰り返す。絶対零度でゆっくり引っ張る過程に対応し、電子挙動に支配された粒界の intrinsic な強度がわかる。Al 粒界の場合、界面の配位数の減った原子間に電子が集中して、再構成ボンドのように結合が強化されるため、かなりの高強度を示す。こうした「第一原理引っ張り試験」や「第一原理せん断試験」は、SiC 粒界や Si₃N₄ 粒界、Al₂O₃ 粒界、金属/Al₂O₃ 界面にも適用されている^{46)~49)}。

図3(a)には、pure な Al 粒界の応力-歪曲線に加えて、Al 粒界に Na や Ca が偏析した場合の応力-歪曲線も載せてある。

図2 各種酸化物の酸素 K-edge の ELNES/XANES スペクトル(酸素 1s 軌道からの励起スペクトル)の計算結果⁴⁾

矢印は threshold energy の理論計算値。エネルギーの絶対値は実験スペクトルと少しずれるため、実験スペクトルの曲線を合うように少しシフトさせている。

図3 Al 中の(221)Σ9 粒界の第一原理引っ張り試験結果^{44),45)}

(a) 応力-歪曲線。pure 粒界の結果と Na, Ca の偏析した粒界の結果を示す。(b) pure 粒界の引っ張り変形・破断過程の原子配列・電子密度分布の変化。矢印は、電子密度が増えた再構成ボンド的な部分。

実験的に Al 粒界で Na や Ca の偏析で粒界脆化が起きることが知られており、偏析粒界の大きな強度低下がその要因と推定される。不純物の存在は、intrinsic な強度に大きな影響を与え、各種金属粒界への様々な元素の効果が研究されている⁵⁾。

4. 2 イオン液体／Li 金属界面

リチウムイオン電池は、モバイル機器から電気自動車、大規模な蓄電設備まで広範な応用が期待されており、容量や耐久性の一層の向上が求められている。電極表面や電解質／電極界面の構造や性質が機能を支配しており、表面・界面の基礎的解明が必須である。リチウムイオン電池用の電解質として、イオン液体が注目されている。イオン液体は、正負の電荷を持つ分子から構成され、低融点、高イオン導電性、不揮発性、難燃性など優れた性質を持つ。可燃性有機溶媒に比べ高い安全性が期待でき、また Li 金属負極の樹枝状成長が抑えられる可能性があり、Li 金属負極の使用によるリチウムイオン電池の高エネルギー密度化が期待される。筆者らは、第一原理計算を用いて、イオン液体／Li 金属負極界面の基礎的解明に取り組んできた^{6), 50) ~ 52)}。イオン液体の個々の構成分子の性質は、各種量子化学計算で研究されており、液体としての性質は、古典分子動力学法で理解されつつある。しかし、電池性能を支配するイオン液体／電極界面の原子・電子挙動や性質については、ほとんど理解されていない。

イオン液体／Li 金属電極界面の原子・電子挙動を探るには、密度汎関数理論に基づく第一原理計算の適用が必要であるが、多数の分子集団のダイナミクスまで含めた取扱いは、膨大な演算時間を必要とする。筆者らは、まず、イオン液体を構成する正負のイオン分子ペアを Li 金属表面に吸着させた場合の原子・電子構造の第一原理計算を行うことで、イオン液体-Li 表面の間の基本的な相互作用の解明を試みた。なお、本稿では Li 金属負極を用いるリチウムイオン電池と記述しているが、厳密にはリチウム電池である。

図 4 (a) に典型的なイオン液体を構成する EMI-BF₄ ペアの原子配列を示す。EMI⁺ カチオン ([C₆H₁₁N₂]⁺)、BF₄⁻ アニオンは、各々電子を失い、また受け取ることで、各分子に比較的大きな HOMO-LUMO ギャップが開き安定化する。この分子ペアを Li 表面に置いて緩和すると、図 4 (b) のように比較

的強い吸着が起きる。Li (100)、Li (110)、Li (111) の各表面への吸着計算で、以下の共通する原子・電子挙動が観察された：BF₄⁻ アニオンが表面 Li をひきつけ、Li 周囲の価電子を遠ざけ、表面 Li 原子が半ばイオン化する。BF₄⁻ アニオンの F 原子がそうした Li と接する。カチオン (EMI⁺) が Li 周囲にあった価電子を引きつけ、半ば還元された状態となる (EMI⁺ の LUMO を半ば占有する)。電場を架けていないので、表面 Li 原子が完全にイオン化する途中で止まっている。電場を架けてカチオンに貯まった電子を外に取り出せば、Li のイオン化と離脱が完全に進むはずである。

こうした原子・電子挙動は、イオン化傾向の大きな Li に依存したものである。Au 表面に同様のイオン対を吸着させた系 (図 4 (c)) では、表面金属原子の大きな変位や価電子のカチオンへの顕著な移動は起きない。Au 表面への吸着系では、アニオン近傍の Au 原子の価電子は Au 表面と EMI⁺ カチオンの間に貯まっているのみである。Li 表面への吸着系のように Li からの価電子が EMI⁺ の LUMO を半ば占有する現象は起きない。

もちろん、実際のイオン液体と Li 金属との相互作用を解明するには、多数のイオンペアが高密度に存在するイオン液体に近いモデル構造の取り扱いが必要である。そこで、EMI-BF₄ 結晶／Li 金属界面の第一原理計算を行った⁵¹⁾。実験的に観察される EMI-BF₄ 結晶相 (単斜晶) の slab を Li (100) 表面に積層した構造である。界面で二次元周期性がうまくマッチングする方位を見出すことができ、156 原子のセルで扱った。この場合も、界面の原子・電子挙動は、図 4 (a) のイオンペア吸着の場合とほぼ同様であった。

このことは、イオン液体／Li 界面の相互作用は、イオンペアの吸着構造の第一原理計算でモデル化できる可能性を示唆する。筆者らは、共通のカチオン分子 EMI⁺ に対しアニオン分子種を BF₄⁻ から (開発中の) 様々なアミド系、ボレート系に替えた場合のイオン分子ペアの吸着計算を行い、変化を探った。その結果、アニオン-カチオンペアの吸着エネルギーの第一原理計算値が、その組み合わせのイオン液体／電極界面の電荷移動抵抗の実測値と相関することを見いだした。これにより、分子ペア吸着の第一原理計算が良好な界面特性を

図 4 (a) イオン液体を構成するカチオン分子 EMI⁺ ([C₆H₁₁N₂]⁺) とアニオン分子 BF₄⁻ のペアの真空中での安定原子配列。(b) EMI-BF₄ ペアの Li (100) 表面への吸着構造⁵⁰⁾。等電子密度面を記述している。(c) EMI-BF₄ ペアの Au (100) 表面への吸着構造⁵⁰⁾。

図5 Au-rod/TiO₂ 界面構造モデルの計算例⁵⁷⁾

TiO₂ (110) 表面上に Au ロッドが Au (111) 面を下に出して安定に接合している。図の奥行き方向に、TiO₂ [001] 軸と Au [1,-1,0] 軸が平行で、その方向に沿った格子 misfit は小さい(3% 以内)。そのためこの方位関係の界面が実験的によく観察される。(a) TiO₂ (110) の stoichiometric 表面への接合、(b) 酸素リッチ面への接合。各パネルで下側が TiO₂ で、大きい球が酸素原子。各パネルの上の図は、TiO₂ 表面上の Au ロッドを上から見た図。

発現するイオン液体の設計指針として使える可能性が示唆された⁵²⁾。

4. 3 Au / TiO₂ 界面触媒

金微粒子を TiO₂ など酸化物に担持させた系が CO の低温酸化など特異な触媒機能を持つことが、春田により発見された⁵³⁾。最近の詳細な実験観察によれば、触媒活性は、金微粒子が酸化物に接合した周縁部(perimeter)の総量に比例することが見いだされており^{54),55)}、界面周縁部の原子・電子構造が注目されている。

筆者らは、電子顕微鏡観察と連携して、Au / TiO₂ 界面構造のモデルを構築し、界面の原子配列や原子間結合の様子を第一原理計算により探る研究を進めてきた^{7),8),56),57)}。ポイントは、どのような界面結合により金微粒子が酸化物表面に強固に接合するのか、界面周縁部の Au 原子や TiO₂ 表面は、どのような原子配列や電子状態を有しているのか等である。例えば、界面周縁部に、酸素分子の特異な吸着構造が生じて、解離や反応が起きやすくなることが考えられる。

こうした現象を探るには、まず、界面周縁部を取り入れた構造モデルの構築が必須である。図5 (a) (b) は、各々 stoichiometric, 酸素リッチな TiO₂ (110) 表面に Au ロッドを接合させた構造の第一原理計算結果である⁵⁷⁾。酸素リッチ雰囲気では後者の方が安定であるが、通常の Au / TiO₂ 触媒では両方の構造があり得る。いずれの構造でも、TiO₂ 側の酸素と接した perimeter の Au 原子は特異な電子状態を有しており、通常と異なる分子吸着性が予想される。現在、こうした系に、酸素分子や水素分子を吸着させた第一原理計算を行っている⁵⁸⁾。こうした研究を実験観察と組み合わせことで、触媒機構が明らかになると期待される。

5. ま と め

計算材料科学の手法の概要、新規手法・プログラムの開発、粒界・界面・表面への応用など、筆者らの研究を中心に紹介した。神戸の「京」スパコンの開発に伴い、物質・材料科学分野での大規模理論計算・シミュレーションのための手法開

発やプログラムの普及など、今後の発展への期待が高まっている^{59),60)}。実験サイドでも、電子顕微鏡や走査プローブ顕微鏡、放射光施設等を用いた原子・電子レベルの高精度観察が飛躍的に進展しており、計算を実行するためのモデル構築や結果の検証が、従来に比して容易となってきた。また、希少元素代替技術など、元素戦略の観点での計算材料科学の成果への期待も大きい。このように、計算材料科学をめぐる状況は、かつてない追い風を受けていると言える。問題は、計算を実行する若手研究者の養成、オリジナルな理論や計算手法の開発でも世界のフロンティアを切り拓くこと等である。筆者自身も、これらに少しでも貢献できるよう奮闘したいと考えている。

謝 辞

共同研究者である田中真悟(産総研ユビキタス)、石橋章司(産総研ナノシステム)、椎原良典(東大生産研)、田村友幸(名工大)、松本 一(産総研ユビキタス)、Prof. G.-H. Lu (Beihang Univ.) の各氏に感謝致します。ポスドクの Somesh Bhattacharya 博士(鉄粒界)、Keju Sun 博士(金触媒、現阪大)、Hubert Valencia 博士(イオン液体 / Li 界面、現九大)をはじめ、研究グループのメンバーに感謝致します。

(Received September 1, 2013)

文 献

- 1) 川添良幸, 池田司民夫編; ナノシミュレーション技術ハンドブック (共立出版, 2006).
- 2) Y. Shiihara, M. Kohyama, S. Ishibashi; *Phys. Rev. B*, **81**, 075441 (2010).
- 3) H. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka, Y. Shiihara; *J. Phys. Condens. Matter*, **25**, 305006 (2013).
- 4) T. Tamura, S. Tanaka, M. Kohyama; *Phys. Rev. B*, **85**, 205210 (2012).
- 5) S. Ogata, Y. Umeno, M. Kohyama; *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **17**, 013001 (2009).
- 6) 香山正憲, H. Valencia, 田中真悟, 松本 一; *Electrochemistry*, **80**, (11), 920 (2012).

- 7) M. Kohyama, S. Tanaka, K. Okazaki-Maeda, T. Akita ; *Mater. Trans.*, **48**, 675 (2007).
- 8) 香山正憲, 秋田知樹, 田中真悟, 岡崎一行 ; セラミックス, **44**, 708 (2009).
- 9) <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/casino2.html>
- 10) R. M. Martin ; *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004); R. M. マーチン(寺倉清之他訳); 物質の電子状態 上, 下 (丸善出版, 2012).
- 11) P. E. Blochl ; *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994); G. Kresse, D. Joubert ; *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- 12) 上田 顕 ; 分子シミュレーションー古典系から量子系手法まで (裳華房, 2003).
- 13) 菊池良一, 毛利哲雄 ; クラスタ変分法ー材料物性論への応用 (森北出版, 2010).
- 14) 小山敏幸 ; 材料設計計算工学 計算組織学編ーフェーズフィールド法による組織形成解析 (内田老鶴圃, 2011).
- 15) Khin-yong Lam, H. P. Lee (eds.); *Computational Methods in Large Scale Simulation* (World Scientific, 2005).
- 16) <http://www.wien2k.at/>
- 17) <http://home.hiroshima-u.ac.jp/fpc/manuals/HiLAPW/HiLAPW.html>
- 18) <https://www.vasp.at/>
- 19) <http://www.castep.org/>
- 20) <http://www.abinit.org/>
- 21) http://www-cp.prec.eng.osaka-u.ac.jp/puki_state/index.php?FrontPage
- 22) http://www.advancesoft.jp/product/advance_phase/
- 23) <http://qmas.jp/>
- 24) <http://www.rsdf.org/>
- 25) http://staff.aist.go.jp/eiji.tsuchida/jp_femteck.htm
- 26) <http://icmab.cat/leem/siesta/>
- 27) <http://www.openmx-square.org/>
- 28) <http://www2.tcm.phy.cam.ac.uk/onetep/>
- 29) 原田義也 ; 量子化学 上, 下 (裳華房, 2007).
- 30) R. Car, M. Parrinello ; *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).
- 31) H. Sawada, S. Taniguchi, K. Kawakami, T. Ozaki ; *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **21**, 045012 (2013).
- 32) N. Chetty, R.M. Martin ; *Phys. Rev. B*, **45**, 6074 (1992).
- 33) A. Filippetti, V. Fiorentini ; *Phys. Rev. B*, **61**, 8433 (2000).
- 34) S. Ishibashi, T. Tamura, S. Tanaka, M. Kohyama, K. Terakura ; *Phys. Rev. B*, **76**, 153310 (2007).
- 35) Y. Shiihara, M. Kohyama, S. Ishibashi ; *Phys. Rev. B*, **87**, 125430 (2013).
- 36) R. F. W. Bader ; *Atoms in Molecules -A Quantum Theory* (Oxford, 1990).
- 37) M. Yu, D.R. Trinkle ; *J. Chem. Phys.*, **134**, 064111 (2011).
- 38) S. Kr. Bhattacharya, S. Tanaka, Y. Shiihara, M. Kohyama ; *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 135004 (2013).
- 39) 秋田知樹, 田口 昇, 香山正憲 ; 表面科学, **34**, 259 (2013).
- 40) T. Mizoguchi, W. Olovsson, H. Ikeno, I. Tanaka ; *Micron*, **41**, 695 (2010).
- 41) T. Tamura, T. Ohwaki, A. Ito, Y. Ohsawa, R. Kobayashi, S. Ogata ; *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **20**, 045006 (2012).
- 42) S. Tanaka, M. Kitta, T. Tamura, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama ; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 494004 (2012).
- 43) M. Kohyama ; *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **10**, R31 (2002).
- 44) G.-H. Lu, Y. Zhang, S. Deng, T. Wang, M. Kohyama, R. Yamamoto, F. Liu, K. Horikawa, M. Kanno ; *Phys. Rev. B*, **73**, 224115 (2006).
- 45) R.-Z. Wang, S. Tanaka, M. Kohyama ; *Mater. Trans.*, **53**, 140 (2012).
- 46) M. Kohyama ; *Phil. Mag. Lett.*, **79**, 659 (1999); *Phys. Rev. B*, **65**, 184107 (2002).
- 47) J. Chen, L. Ouyang, P. Rulis, A. Misra, W.Y. Ching ; *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 256103 (2005).
- 48) K. Nakamura, T. Mizoguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara ; *Phys. Rev. B*, **75**, 184109 (2007).
- 49) S.Q. Shi, S. Tanaka, M. Kohyama ; *Phys. Rev. B*, **76**, 075431 (2007).
- 50) H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto ; *Phys. Rev. B*, **78**, 205402 (2008).
- 51) H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto ; *J. Chem. Phys.*, **131**, 244705 (2009).
- 52) H. Valencia, M. Kohyama, S. Tanaka, H. Matsumoto ; *J. Phys. Chem. C*, **116**, 8493 (2012).
- 53) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada ; *Chem. Lett.*, **16**, 405 (1987); M. Haruta; *Faraday Disc.*, **52**, 1 (2011).
- 54) T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9515 (2009).
- 55) T. Fujitani, I. Nakamura ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10144 (2011).
- 56) K. Okazaki, S. Ichikawa, Y. Maeda, M. Haruta, M. Kohyama ; *Appl. Catal. A*, **291**, 45 (2005); K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, K. Tanaka, M. Kohyama ; *Phys. Rev. B*, **69**, 235404 (2004).
- 57) H.Q. Shi, M. Kohyama, S. Tanaka, S. Takeda ; *Phys. Rev. B*, **80**, 155413 (2009).
- 58) K. Sun, M. Kohyama, S. Tanaka, S. Takeda ; *Chem. Cat. Chem.*, **5**, 2217 (2013).
- 59) <http://www.cms-initiative.jp/ja/>, 計算物質科学イニシアティブ homepage
- 60) <http://cmri-tohoku.jp/>, 計算材料科学研究拠点homepage