

材料研究のツールとして第一原理計算を使うために*

末原 茂**

1 はじめに

実用材料の研究開発では、様々な環境下での特性予測や評価の一部に、実験に基づく経験的なパラメータを用いた数値シミュレーションが使われている。一方、比較的単純な組成の物質・材料研究では、基礎的な物理法則（原理）に基づく「第一原理電子状態計算」（第一原理計算）^{1),2)}を用いた“物質自体”のシミュレーションから、材料の特性を導き出すことも珍しくなくなっている。従来、第一原理計算は、固体電子論や理論化学を学んだ研究者が、理論計算の専門家として行うものであった。この計算法の中身をキチンと知るためには、量子力学に基礎を置いた量子化学や固体物理学の内容を理解し、さらに電子状態の数値的な解き方まで学ぶ必要があったからである。電子状態計算のプロフェッショナルを目指すのであれば、これら全てを学ぶことに時間を掛けても惜しくないだろう。しかし、こうしたシミュレーションの結果に期待を寄せ、とにかく計算を実行して、自分たちの研究に役立てられるかどうかを試してみたいという研究技術者も多いはずである。幸いなことに、現在、有償・無償を問わず、世界的に広く利用されている第一原理計算プログラムの多くは、非常に使い勝手が良くなっている（VASP, Quantum-ESPRESSO, Gaussian, 他）^{3)~5)}。今後は、計算法の理論的な背景の理解は“そこそこ”に止め、数ある研究開発ツールの1つとして、第一原理計算をブラックボックス的に利用していくスタイルが主流となっていくと予想される。実験装置の使い方の要点だけを押さえておけば、電気回路や機械部品の詳しい働きや仕組みを知らずとも、正しく実験できるのと同様に、専門家でなくとも第一原理計算を使った研究に取り組める時代になってきたということである。以下では、そのようなスタイルで計算研究に臨む場合にポイントとなる部分を、筆者が過去に取り扱った無機物質（マイカ、層状ホウ素、TaO₃ ナノメッシュ、テルライト光学材料）の計算例と共に解説する。目を三角にしなくても読み進められるように、可能な限り数式を用いないようにした。表現に不正確さや不適切さを感じる読者もいるかもしれないが、ご容赦いただきたい。

2 第一原理計算のアウトライン

2.1 第一原理計算は（も）近似計算である

厳密な第一原理計算法では、故意に実験結果を再現するような仕組みは完全に排除されている。言い換えれば、用いられる計算式の係数などの決定に実験データは関わっていない。そのため“非経験的”な電子状態計算法と呼ばれることもある。ただし、“第一原理”、“非経験的”（欧文では“first-principles”、“*ab initio*”、“non-empirical”などのワードが使われる）という響きから、例えば「第一原理計算は前提のない完璧な理論を採用しており、計測誤差がなければ、実験値は計算結果と一致するはずだ」などと期待を膨らませてはいけない。物質・材料研究分野で用いられる第一原理計算では、一部の物理法則しか採用しておらず（例えば、一番身近な万有引力の法則は含まれていない）、電子状態を求めるために使われる理論も大胆な近似そのものである。こうした理論レベルでの近似による現実と差異は、計算環境（メモリや記憶媒体の量、CPU 速度など）の都合で、物質の構造モデルをやむを得ず小さくしたことに起因する誤差とは別の種類のものである。つまり、第一原理計算は根っこ部分から、すでに複数の近似が導入された計算法である。対象とする系にもよるが、より現実に近い結果を求める場合には、第一原理計算に多少の経験的な補正を加えるケースも珍しくない。この場合、得られる結果は、第一原理計算の仕組みを使ったものではあるが、厳密な意味では第一原理計算のそれではない。このような計算を半経験的（semi-empirical）な計算と呼ぶ場合があるが、第一原理計算プログラムをツールの1つとして利用するのであれば、その計算が厳密な第一原理計算か半経験的な計算かということに拘る必要はなく、目的とするシミュレーションに相応しい方を選択すればよい。半経験的な計算による結果であっても、第一原理計算と同様の手続きで得られた電子状態を解析すれば、電子論の立場から材料特性や機能発現のメカニズムに深くメスを入れることは可能である。

2.2 物質を核と電子の混合物として取り扱う

物質自体のシミュレーションを行う第一原理計算では、対象とする物質を正負の荷電粒子の混合物とみなす。正負の粒子を、それぞれ“原子核”と“電子”に対応させると、全電子第一原理計算法と呼ばれる方法になるが、ここで、内殻電子は原子間の結合に重要な関与はしていないとみなして、内殻電子を原子核に押し込めた“イオン芯”と、結合に関与する“価電子”の組み合わせで近似することも多い。この方法は、偽物の原子（擬原子; pseudo atom）の核の静電場を使うという意味で、擬ポテンシャル（pseudo potential）法と呼ばれる。各元素の擬ポテンシャルは、全電子第一原理計算によって求められた孤立原子が示す価電子のエネルギー準位や、価電子に対するポテンシャルを参照して作られる。参照先が実験値ではなく、全電子第一原理計算の結果であるため、この手順で作成された擬ポテンシャルは第一原理的（非経験的）に作成されたものである。ただし、分子や固体の中にある原子は、原子1個の状態とは異なるイオン価数を持つこともあるため、作成時に参照する全電子計算の原子の価数をいくつに設定するか、あるいは、近似精度を上げるために価電子状態の影響を受けやすい浅い準位の内殻電子（semi-core electron という）を価電子として陽に扱うかどうかなどは、その作成者に委ねられている。これは、第一原理的に作成された擬ポテンシャルでも、作成条件が異なれば、結果も多少異なるということを意味するが、昨今の計算プログラムに付随する擬ポテンシャルは、価電子数の変化（即ち、イオン価数の変化）に対して、全電子第一原理計算の結果を一定の誤差範囲内で再現するように調整して作られているため、その影響は限定的である（擬ポテンシャルに“Transferability がある”と表現する）。内殻電子の計算を省略できる第一原理擬ポテンシャル法は、計算コストの面で非常に有利であり、多くの原子が集まった巨大分子やクラスター、ユニットセルの大きな固体、液体などでは標準的に使われる⁶⁾。

通常、対象となる物質の構造モデルは、真空中（図1a）かユニットセル内（図1b）に配置される。前者は、主に分子やクラスターを対象とした第一原理“分子軌道法”で用いられ、後者は固体や液体などの凝縮系を対象とした第一原理“バンド計算法”で用いられる。対象となる系やシミュレーションに求める精度にもよるが、特に後者のユニットセルを用いたバンド計算では、“端”や“表面”のない理想的な凝縮系だけでなく、真空中に浮いた分子や表面構造などを対象としたシミュレーションなども行うことができる。例えば、一辺 30 Å 程度の大きな立方体ユニットセル内に、原子や小さな分子モデルを配置したバンド計算では、ほぼ孤立した原子・分子のシミュレーション結果が得られる（ただし、図1aのような完全孤立系モデルを用いた分子軌道計算と比べると、精度的には劣る）。また、厚さ 12~20 Å 程度の真空層を、板状の物質構造モデルに重ねてユニットセル内に配置すれば、積層方向に真空境界をもった表面構造モデルができていく。これは表面・界面のシミュレーション研究で頻繁に用いられるスラブモデル（slab model）である。

2.3 第一原理計算では原子配置から全エネルギーと電子状態を求める

最もシンプルな第一原理計算は、入力された原子配置での全エネルギーと電子状態の計算である。冒頭に挙げた第一原理計算プログラムをはじめ、広く使われるプログラムパッケージでは、多種多様なシミュレーションを行うことができるが、静止した原子配置での系の全エネルギーと電子状態を求める計算が、それ以降に行われる全てのシミュレーションの核となる計算である。この計算は1つの固定された原子配置で行われる計算という意味で“シングルポイント”の計算と呼ばれる。

第一原理計算では、核系（イオン芯または原子核）は古典力学に、電子系は量子力学に従うとして、別々に計算が進められる。ここで、“別々に計算が進められる”の意味は、核の状態と電子の状態を分離して取り扱う近似を採用しているということである（ボルン-オッペンハイマー近似⁷⁾という）。通常の核の運動に対して、電子は十分な速度で応答し、すぐに新たな電子状態を形成できるので、電子状態の計算時には、核は静止していると考えて良いという見方である。求められた全エネルギーは、大まかな理解としては、正負の荷電粒子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの合計であるが、電子が波動性も備えた量子力学的な粒子であり、さらに磁性に関わる“スピン”という自由度も持っているため、電子に関するエネルギーの計算は一筋縄ではいかず、そこには大きな近似が入ってくる。困難さの原因は、電子間相互作用（電子間反発）の取り扱いであるが^{8)~11)}、ここでは深入りせず、とりあえずは、以下に説明する一電子近似の概要だけを知っておけば十分と考える。

*First-principles calculation as a Materials research Tool

** Shigeru SUEHARA

2.4 一電子近似を用いて電子状態を求める

多電子系の電子状態を求めるには、いわゆる“多体問題”を解かねばならないが、直接解くことが困難であるため、結論として、1つ1つの電子(i)に注目した一電子の基礎方程式： $h\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ (h ：一電子のハミルトニアン)を解き、そこで得られる一電子エネルギー(ε_i)と一電子軌道関数(ϕ_i)を使って、近似的に系の電子状態を得る。これを“一電子近似”と呼ぶ(1つの電子につき、1つのエネルギーと1つの軌道が対応するようなイメージとなるが、あくまでこの近似の下での描像である)。

ここで、一電子の基礎方程式は一つではなく、“2流派”あることに触れておく。先の基礎方程式の形は変わらないが、一電子ハミルトニアン(h)の内容に少し異なりがある(電子相関研究の専門家には大きな違いとなる部分である)。1つは、多電子のシュレーディンガー方程式を直接一電子近似で解いていく議論の中で生まれた“ハートリー・フォック(Hartree-Fock; HF)方程式”である⁸⁾。HF法は多電子原子や分子で適用・検証され、分子軌道法の中核をなす近似法として大きな成功を収めた。もう1つの流派は、密度汎関数理論(Density Functional Theory; DFT)を、実用面から支えるコーン・シャム(Kohn-Sham; KS)方程式である⁹⁾⁻¹¹⁾。DFTでは、波動関数ではなく、電子密度の観点から“真の多電子状態”を追いかけて議論が展開される。その中で生まれたKS法で用いられる局所密度近似(Local Density Approximation; LDA)は、特に固体の電子状態計算(バンド計算法)を飛躍的に進歩させた。以降、これらの基礎方程式をベースに、一電子近似の欠点を補うような様々な近似法が開発・展開されている¹¹⁾⁻¹³⁾。

第一原理分子軌道計算プログラムでは、“理論レベル”²⁾、³⁾、第一原理バンド計算法では、“交換相関汎関数(exchange-correlation function)”⁴⁾⁻⁶⁾というキーワードを用いて、一電子近似に使う基礎方程式の内容(電子間相互作用の近似部分)などを指定する。この選択は、“第一原理的”に決まるものではなく、ユーザーが行うものであることに注意しよう(つまり、様々な近似の第一原理計算法があるということである)。

2.5 多数の基底関数を使って電子分布を表現する

第一原理計算によって求められるものは、全エネルギーと電子状態である。エネルギーは“数値”であるが、電子状態を表現する一電子軌道、あるいは、そこから導かれる電子密度分布は“関数”である。一般に、各原子に付随する電子の分布は、原子が単体で存在していた場合と、その原子が分子や固体などの物質を構成する一部となった場合で異なっているはずである。また、同じ物質でも、電場や磁場の中に置かれた場合とそうでない場合とで、その分布は異なるだろう。第一原理計算では、複数の単純な関数(基底関数)に係数をつけて、その和をとる格好で一電子軌道関数を近似し(図2)、結果として様々な形の電子分布を表現する。これは、任意の関数を、高い変形自由度を持つテイラー級数展開式やフーリエ級数展開式で表現するのと同様のアプローチである。たとえば、第一原理分子軌道計算プログラムで筆頭に挙げられる Gaussian パッケージ²⁾、³⁾では、ガウス型関数が基底関数として用いられる(パッケージ名の由来となっている)。そこでは、ひとまず原子軌道関数(s, p, d, \dots)をガウス型関数で展開近似し、さらに各原子位置に配置した原子軌道関数に係数をつけて足し合わせ、一電子軌道(分子軌道)関数をつくる(分子軌道からみれば、原子軌道関数も基底関数とみなせる)。この展開を用いる方法を LCAO-MO 法と呼ぶ。また、周期構造をもつ固体などを対象とした第一原理バンド計算法では、様々な周期(振動数)をもつ sin 関数と cos 関数を基底関数として係数付きで足し合わせて、一電子軌道(バンド軌道と呼ぶ)を表現する。この方法は、平面波法(Plane Wave 法; PW 法)と呼ばれる⁶⁾、¹⁰⁾。

プログラムは、基礎方程式を満たすまで一電子軌道関数の形を変化させながら演算を繰り返す。一電子軌道関数を展開近似する1つのメリットは、解が得られるまで何度も繰り返し行われる積分演算などが、素性の良い基底関数のおかげで、短時間で簡単に済むことである。また、展開する基底関数の数を制限することで、計算精度と計算速度の調整をユーザーが行うことも可能になる。例えば、研究初期段階では、少ない数の基底関数を使った計算で、大まかな結果を素早く知り、次のステップで、数多くの基底関数を使用した高コストな高精度の計算を行うといった戦略をとることが可能となる。基底関数を多く使用する場合、分子軌道法では「大きな基底関数系(基底関数セット)を使う」と表現する。PW法の場合は、基底関数の数が、“カットオフエネルギー”という値で間接的に指定されるので「高いカットオフエネルギーを使う」などと表現す

る⁶⁾。

2.6 電子状態の近似精度と基底関数系の大きさ

繰り返しになるが、第一原理計算で得られる電子状態は、一電子近似のもとで解かれた一電子エネルギーと一電子軌道で近似的に表現される。ここで仮に“真の電子状態”がわかっていたとしよう。これまでの話から、真の電子状態と第一原理計算で得られた“電子状態の近似解”との差は、(1)基礎方程式で切り捨てられている電子間相互作用が原因となっている部分と、(2)基底関数が有限であることによる近似の悪さに起因する部分の2つから生じていると考えてよい。どのような電子の分布も表現可能な、理想的な(無限大の)基底関数系を用意して計算できたとすれば、後者(2)の差分は無くなるはずだが、適用された電子間相互作用の近似による差分(1)は必ず残る。これは、近似解が真の電子状態にどうしても届かない部分の差として認識しておくべき点である。

一方、どのような理論レベルを用いても、小さな基底関数系を用いれば、(2)による差分が大きくなり、貧しい結果しか得られない。基底関数系は大きいほど良いが、その大小で、精度と計算時間のトレードオフがあるため、無闇に大きくできない。そこで、本格的なシミュレーション計算に臨む前に、これ以上基底関数系を大きくしても、殆ど全エネルギーが変化せず、“一定値に収束した”と判断できる基底関数系の大きさ、すなわち、(2)の差が事実上なくなる基底関数系の条件をあらかじめ調べておくといよい。具体的には、徐々に基底関数系を大きくしながら(PW法であれば、カットオフエネルギーを増加させながら)、対象物質の構造は変えずに計算を行い、全エネルギーの変化を見ていく。この作業により、高精度計算で用いる基底関数の大きさの上限を決めることができる。また、基底関数系の大きさと全エネルギー関係を定量的に知ることによって、小さめの基底関数系の選択も自信をもって行うことができるようになる。

第一原理計算のアウトラインは以上である。以下では、筆者の過去の研究を例にとりながら、ツールとして第一原理計算を使う際に、押さえておいた方がよいポイントのいくつかを紹介する。

3 第一原理計算シミュレーションの実際

3.1 構造最適化計算

静止した1つの原子配置で第一原理計算を行うと、系の全エネルギーと電子状態がわかる(シングルポイントの計算)。次に、核の位置を少し移動させたシングルポイントの計算を行う。エネルギーが減った配置について同様の作業を繰り返していくと、最終的に初期構造に一番近い安定構造に辿り着く。各核に働く力はプログラムが出してくれるので、それに従って原子配置を変化させていけば効率的である。これは“構造最適化”と呼ばれる手続きであり、プログラムに構造最適化の指示をすれば、自動的に行ってくれる。また、周期構造をもつ固体の場合には、ユニットセルの格子定数を変化させながら、求めた全エネルギー値をプロットしていくと、エネルギーの極小点で格子定数が、さらにプロット曲線から圧縮率がわかる¹⁾。表1に、そのようにして求めた金雲母(マイカ)の第一原理バンド計算による格子定数を示した¹⁵⁾。交換相関汎関数にPBE(Perdew-Burke-Ernzerhofによる近似)を用いた計算結果は、実験値と良い一致を示しているが、van der Waals (vdW)力補正を用いた半経験的な計算結果は、さらに実験値に近づいている。PBEは、第一原理計算において最も頻繁に利用される交換相関汎関数の1つであるが、vdW力のような弱い力の源となる相互作用成分が取りこばれていることがわかっており、そのため僅かだがこのような差があらわれていると考えられる。当たり前だが、その構造を形成するためにvdW力が重要な役割をもつ物質では、vdW力が考慮された計算を行わないと実際の構造を精度よく再現できない(例えば、グラファイトや、層間に水分子層が存在するような粘土物質、あるいは分子性の液状物質など)。vdW力を考慮した方法にも経験的なものから、より第一原理に近づいたものまで多くの種類がある¹⁶⁾。表1に示したマイカのケースでは、vdW力補正は必須ではないと考えても良いが、同じ構造で、層間がほぼvdW力でしか結合していないパイロフィライト(葉蠟石)やタルク(滑石)などでは、vdW力を考慮した計算が必須となってくる¹⁷⁾。

全エネルギーが原子位置の変化に対して極小となる点(安定構造)がわかると、フォノン(格子振動)の計算が可能となり、そこからさらにフォノン比熱(格子比熱)を求めることができる¹⁸⁾。第一原理計算を熱力学計算に結びつける方法の詳細は、他稿に譲るが¹⁹⁾、表1に示した第

一原理計算 (PBE) によるエントロピーと比熱の値が、実験値と近い値になっていることに、少し驚きを覚えないうだろうか。特定の特性を、実験データを基に予測して得る経験的なシミュレーションではなく、物理法則だけを頼りにした“物質自体”のシミュレーションから出発し、材料の特性を導き出している 1 つの例である。

3.2 第一原理分子動力学計算

構造最適化を行う際に使った核にかかる力を、そのまま運動方程式にのせれば、原子が熱力学的に指定された条件下で動き回るような分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションを行うことができる (第一原理分子動力学法; 以下第一原理 MD 法と略す)。図 3 に、層状ホウ素の構造探索時に行った第一原理 MD 計算の結果を示す²⁰⁾。対象物質は、現在、ボラフェン (ポロフェン) として知られている物質の 1 つである。研究当初、表面構造や表面組成が明らかではなかったことから、ホウ素被覆率の異なる構造モデルを複数用意して MD 計算を行った。具体的には、2.2 節で述べたスラブモデルを採用し、大きなユニットセル内に、板状の金属基板 (ZrB_2) と真空層を重ねて配置、基板上にホウ素原子を均一に並べて初期構造モデルとしている (図 3 左列)。そして、実験を模した温度条件で一定時間保持後、冷却するような温度制御をした MD 計算によって最終構造を得ている (図 3 右列)。アニール実験を模したこの一連の MD 計算により、点線で囲まれた 7 つのホウ素で形成される表面ホウ素特有の新しい短距離秩序がわかり (図 3a, 3b の右列の点線領域)、これをヒントに最終的に層状ホウ素の新しい構造を発見できた²⁰⁾。

この研究内容はさておき、一般に MD 計算での温度調節は、系内の核の速度分布が指定した温度に合致するように、核の動く速度をプログラムが加減することで行っている²¹⁾。そして、タイムステップ (dt) 毎に、新しい原子配置が生成され、その配置で第一原理計算 (シングルポイントの計算) が行われる。dt はユーザーが指定しなければならない値であるが、ここで、原子が動き回る結果を早くみたいからと、dt を長くしてしまうと、速度の大きな原子が、次のステップで遠くに行き過ぎてしまい MD 計算が破綻する可能性が出てくる。一方、精度の良い軌跡を得ようとして dt を必要以上に短くしてしまうと、単位時間あたりの第一原理計算回数が増加し、計算効率の下がる。安定した MD 計算を効率よく行うには、どういう dt を選べばよいだろうか。そのヒントとして、系内で一番早く動く原子の持つ振動を再現できる程度の dt を設けるというやり方がある。図 4 に振動周期を 8 分割した dt を設定した場合における第一原理計算のタイミングと、速度の更新の様子を示した (dt としてはかなり長めである)。例えば、水素を含むセラミクス材料の多くは OH 結合が一番高い振動数 (3700 cm^{-1} 程度) である。その周期は非常に短く、第一原理 MD 計算では、通常 dt は 0.5 fs から 1 fs 程度の値が採用される。逆に水素を含まない系であれば、dt を長くすることも可能であるが、核の運動速度が上昇すると想定される高温 MD などでは、やはり dt を少し短めに設定する方が安全である。上に紹介した層状ホウ素の MD 計算では、最速の振動は系内で一番軽い元素同士の B-B 結合 (周期は 28fs 程度) であると予想されたため、dt はその 1/10 程度に設定して結果を得ていた²⁰⁾。

3.3 化学反応や拡散現象の追跡

化学反応過程や原子・イオンの拡散過程を、上述の第一原理 MD 計算を使ってシミュレーションできるだろうか。“構造が変化する”、“原子が移動する”という点においては、どちらも前節の研究例と同じであるため、MD 計算でシミュレーションできそうに思える。しかし、そのような期待は裏切られる場合が多い。以下でその理由を説明する。

図 5 に示すような 2 つの状態 A, B が、活性化エネルギー ΔE で隔てられているとした場合、室温で A 状態から B 状態に系 (構造) が移る大雑把な待ち時間は、表 2 のとおりである。第一原理 MD 計算がシミュレーションできる時間は、最近の大規模並列計算機やワークステーションを使用し、計算負荷を減らすために構造モデルを少し小さめに調整したとしても、せいぜい $\sim 100\text{ ps}$ ぐらいまでが限界である。どんなに頑張っても到底 1 秒にも満たないのが、現在 (2023 年) の相場であろう。表 2 に示した A 状態から B 状態への系の変化の待ち時間は、単純な理論 (一次元調和遷移状態理論¹⁾) に基づいた大変雑な見積りとなるが、例えば、活性化エネルギーとして 1 eV が必要な化学反応や拡散の場合、室温でそれが起こるのは、運が良くて数時間 (~ 10 時間) に 1 回あるかないかであり、この事象を 1 秒のシミュレーションでもできない第一原

理 MD 計算によって観測しようとするのは非現実的である。また仮に長時間の第一原理 MD 計算ができたとしても、その期間内に必ずその事象が起きるとは限らず、終始同じような軌跡を眺めるだけの徒労に終わってしまう可能性も高い。温度条件にもよるが、一般に数 eV のエネルギーバリアで隔てられた状態間の往来は、通常的第一原理 MD 計算では、滅多に起きることのない事象 (レアイベント) であり、その詳細を調べることは困難である。レアイベントを MD 計算で観測する方法として、A 状態から B 状態への変化を強制的、あるいは、そのように促すような仕組みを取り入れた高度な MD 計算法も存在するが^{12), 21), 22)}、計算機に高負荷をかける第一原理計算を dt 毎に行いながら軌跡を求める点では通常の MD 計算と違いはないため、やはり一定の計算コストを覚悟しておかなければならない。

一方、MD 計算に拘らなければ、ナッジド・エラスティック・バンド (Nudged Elastic Band; NEB) 法^{1), 23)} という、明示的に反応経路や拡散経路を指示して探索する手法を選択できるケースもある。この方法では、A 状態から B 状態への構造変化をある程度予想して、中間構造モデル (中間イメージと呼ぶ) をユーザー自身が用意し、プログラムが、その中間イメージを仮想的なゴムで繋ぎ合わせて (全体を連ねたまま) 構造最適化を行うようなことをする。この仕組みのおかげで、構造最適化中に各中間イメージがより安定な A 状態や B 状態に落ちてしまうのを避けることができる。NEB 計算で得られた最終的な中間イメージの連なりは、A 状態から B 状態への最もエネルギーの低い構造変化の経路であり、最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; MEP) と呼ばれる。MEP は反応経路や拡散経路の重要な候補となる。NEB 法は、初期構造と最終構造が判明している場合にしか使えないが、適用できれば、活性化エネルギーや遷移状態構造も同時に得ることができる。計算中にいつ反応や拡散が起こるかわからない MD シミュレーションを実行するよりも大変効率的に系の変化を調べることができる。以下に、NEB 計算の例として、 TaO_3 ナノメッシュのイオン透過性を調べた研究を紹介する。

TaO_3 ナノメッシュは、穴の空いたシート状セラミックスであり、様々な応用が期待される新物質である (図 6 a)。NEB 計算を使って、この穴をイオン半径の異なる 1 価のイオン (Li^+ , Na^+ , K^+) が、表側から裏側に拡散移動可能かどうかを調べた結果、MEP エネルギーは図 6 b のようになった²⁴⁾。拡散移動できるかどうかは、 TaO_3 ナノメッシュの表面から裏面に抜ける際のエネルギーバリアの様子から議論できる。例えば、 Li^+ イオンの透過パス (MEP) は、図 6 a の点線 1-5 (1 は表側、5 は裏側、2-4 は中間イメージ) となるが、透過パスの中に大きなエネルギーバリアは見られず (図 6 b)、表と裏を行ったり来たりできそうである。 Na^+ イオンと K^+ イオンの場合は、中間イメージ 3 (各イオンが穴のほぼ中央に位置したときの構造) で、エネルギーの極大値があらわれ、拡散移動のエネルギー障壁となっている。エネルギーバリアの値から、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順番で、この穴を通りやすいことがわかるが、透過イベントの起きる頻度を HTST (表 2) に基づいて考えてみると、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ と表現すべき程に K^+ イオンは通らないという印象になる。

さて、もしこのイオンの拡散移動現象を、NEB 計算ではなく室温の MD 計算でシミュレーションしたらどうなるだろうか。以下の考察では、各イオンが表面から離れていかないような仕掛けのある MD 計算を思考する。まず、 K^+ イオンと Na^+ イオンについてであるが、大きなエネルギー障壁があるため、その拡散現象はレアイベントである。時間をかけて室温の第一原理 MD 計算を続けても、同じような状態がひたすら繰り返され、拡散現象を観測できる可能性は極めて低い。一方、 Li^+ イオンについては、エネルギー障壁がほぼ無いため、もしかしたら、表から裏へ通り抜ける現象を、第一原理 MD 計算で観測できるかもしれない。実験シミュレーションで行われる加速試験と同様に、少し温度を高めにした MD シミュレーションを行えば、観測できる確率も少しは上げられるはずである。その理由は、先に述べた HTST (表 2) から、事象の起こる頻度が活性化エネルギーと系の温度の比で決まっていることからわかる。ただし、MD 計算をしている限り、目的とするイベントを観測できるかどうかは、やはり計算の成り行き次第であることには違いない。つまり、この考察から学べることは、活性化エネルギー (エネルギー障壁) が非常に低いと期待できない限り、最初から第一原理 MD 計算を使って化学反応や拡散の過程を追跡しようとするのは止めておいた方が良さそうだということである。

第一原理 MD 計算は、“仮想実験”の重要な柱の 1 つに位置付けられるものではあるが、計算負荷が大きく、取り扱える原子数やシミュレー

シオン時間などに事実上の制約が多い。そのため、詳細不明なイベントやダイナミクスを追う場合には、MD 計算以外の別のアプローチも選択肢に入れておくべきである。

3.4 基底関数の大きさの重要性

第一原理計算で得られる“全エネルギー”だけで議論できることは多い。例えば、活性化エネルギーについては前述のとおりであるが、単に化学反応エネルギー（エネルギー収支）だけを知りたければ、反応前後の各系の構造モデルを入力し、それぞれの構造最適化後に、系間の全エネルギーの差を求めればよい。それぞれの構造モデルで、フォノン比熱の要素を加えた全エネルギーの比較を行えば、標準状態（有限温度）での議論も可能である^{15), 19), 20)}。また、異なる原子配置の全エネルギーの差分だけでなく、“物質自体”がもつ物性値の多くが、全エネルギーの変化（ストレス、電場、磁場などに対するエネルギーの変化）で与えられることを考えると、全エネルギーの数値精度は非常に重要である。2.6 節で述べた通り、一度使用する電子間相互作用の近似理論を決めた場合には、基底関数系の大きさが、得られる結果の精度を決定する。その重要性がわかる例を以下に紹介する²⁵⁾。

表3に、基底関数系の大きさによる光学特性の理論計算値の違いを示した。計算対象となった物質は、非線形光学材料のテルライト (TeO₂) 系化合物である。この物質群では、長短2種類のTe-O結合を持つTeO₄構造単位が、高い分極率(α)と2次非線形光学効果(γ)を生み出している。ここで言う非線形光学材料とは、光を入射した際に、異なる波長の光を発生する物質である。古典電磁気学的な描像としては、核系の重心電荷と電子系の重心電荷で作られるマクロなダイポールモーメントが、入射光の電場に僅かに歪んで応答することで、この非線形光学効果があらわれる。電気回路で例えると、質の悪いアンプ(線形性が良くないアンプ)に交流信号を入力すると高調波が発生する現象と同じである。分子軌道計算法を使って行ったこの計算では、TeO₄構造単位モデル(クラスター)に強さの異なる電場をかけ、得られたダイポールモーメントの電場に対する変化から α と γ を算出している。表3には、SBKJCと呼ばれる基底関数セットをベースに、 d 型、 sp 型(d 型とは異なる形をもつ基底関数)、先の d 型とは異なる d 型などの関数を加えた基底関数系で計算した結果が並んでいる。表3(最下行)のSBKJC($3d, sp$)という大きな基底関数系を使った計算結果が、この計算例の中では一番精度の高いものであり、最も全エネルギーが低い。補強されていないSBKJC基底関数セットでの計算結果(表3最上行の結果)は、SBKJC($3d, sp$)基底関数セットを使った結果に比べ、長短2種類あるはずのTe-O結合が再現できておらず、 α は2割弱低い。さらに γ に至っては1/3程度とかけ離れて低い値になっている。これは電場の中に置かれたTeO₄構造内のわずかな電子分布の歪みをSBKJC基底関数系が小さすぎて精度良く再現できていないからである。また、 γ の値が α より基底関数系の大きさに敏感であるのは、 α が電場に対するダイポールモーメントの1階微分(全エネルギーの2階微分)なのに対して、 γ は3階微分(全エネルギーの4階微分)だからであろう。以上から、この計算例では、構造のみに注目した場合はSBKJC(d)基底関数セットで十分であるが、 α や γ をある程度精度良く求めるのであれば、少なくとも d 型と sp 型の関数を補強したSBKJC(d, sp)の基底関数セットを使うべきであることがわかる。

一般的な手続きとして、構造を次々変化させていく研究初期の構造最適化(やMD計算の初期段階)では、計算効率の面から標準的な基底関数系か、少しだけ補強した基底関数系を用いて研究を先に進めるとよい。そして、異なる系の同士のエネルギーの比較や物性値などを算出する段階で、大きな基底関数系を用いた高精度計算を行い、最終結果を得ると同時に計算精度の確認を行うと効率的である。

3.5 光電子スペクトルと一電子エネルギー

実験で電子状態を調べると言った場合、その筆頭に挙げられるのは、X線や紫外線などの光で試料の電子を叩き出して(イオン化して)、その電子の束縛エネルギーを調べる光電子分光法であろう。特に前者は、表面化学の分析法として“ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)”という名称でも知られている。この実験スペクトルを、第一原理計算を使ってシミュレーションする場合は、束縛されている各電子についてイオン化前後の系の全エネルギーの差を求めればよいが、一電子近似の理論式上でその差を求めると、HF近似では、なんとイオン化前の基底状態の一電子エネルギーが、そのままその電子のイオン化エ

ネルギーになっている(Koopmansの定理)。一方、KS近似のもとでは、イオン化エネルギーは対象とする一電子軌道から電子を半分取り除いた格好で得られた一電子軌道エネルギーの値で近似される(Janakの定理)。つまり、一電子近似の基礎方程式の格好は同じであっても、その中身が違えば、基底状態の一電子エネルギーの意味・解釈は異なっている¹⁰⁾。しかし、いずれの近似においても(HF近似、KS近似、あるいはその発展系も含めて)、イオン化前の基底状態の一電子エネルギーの並びが、光電子スペクトルと比較されることは多い。本来別のものを並べて比較していることを知った上で、参考程度に並べて議論しているのである。ただし、結合状態やイオン価数の違いによる内殻電子の化学シフトを精度よく求めて議論したい場合は、イオン化過程を考慮した計算手続きで見積る必要は出てくる^{10), 26)}。

3.6 電荷密度解析と化学結合

第一原理計算で得られた電子状態を解析すると、原子間の結合がどの原子軌道からつくられているか、イオン価数はいくつか等を定量的に評価できる。すると、共有結合やイオン結合、 σ 結合、 π 結合、混成軌道(例えば sp^3 ハイブリッド軌道など)等といった馴染み深い“化学の言葉”を使いながら、その物質を解釈できるようになる。こうした化学的な描像を得るには、原子間に跨って分布している電子を個々の原子や軌道成分に帰属させる必要がある。この作業は、“電荷密度解析”(あるいは電子密度解析)と呼ばれ、その代表的なものには、Mulliken法²⁸⁾、Löwdin法²⁹⁾がある(電荷だけの帰属であればBader法³⁰⁾も選択できる)。一電子軌道に原子軌道様の関数を用いる分子軌道計算では電荷密度解析に時間は掛からないが、非局在型の基底関数(sin関数、cos関数)を使用しているPW法では、原子軌道を用いた電子分布の表現に変換する計算手続きを経る必要がある²⁷⁾。

第一原理計算では、基底関数の数が多いほど電子状態をより正確に計算できることは、既に述べた。そのため、高精度計算で得られた電子状態の電荷密度解析を行うと、1つの結合に多くの軌道成分が関わってきくことも珍しいことではない。例えば、 sp^3 混成軌道型の結合をもつとされる分子の電荷密度解析を行うと、 d 軌道も混成していたという場合もあるかもしれない。また、イオン価数も従来の化学結合モデルと符合しないことはよくあることである(イオン結合性とされる結晶でも電荷密度解析を行うと、正負イオンともに、想定以上に中性側に寄っている場合も多い)。もし、従来の化学結合モデルと、第一原理計算の電荷密度解析の結果に差異があると感じられた場合には、それをどう捉えるべきだろうか。第一原理計算が与えてくれるのは、物理法則を基礎にして算出した電子状態に関わるデータであり、その計算内訳も明快である。電荷密度解析も、その手法の選択により値が多少は異なるが、定量的な値を提供してくれる。しかし、第一原理計算も、その結果を使った電荷密度解析も、そこまでのツールであり、解釈まで与えてくれるものではない。言い換えれば、計算結果の最終的な解釈はユーザーに委ねられている。例えば、計算結果を用いて従来の化学結合モデルを再解釈し、その過程で部分的に新しい解釈を与えるようなこともできるかもしれないが、計算結果の詳細にまで化学的な視点での解釈を追い求めても意味がないような場合もある。比較対象として並べて良いものではないかもしれないが、化学結合という描像も、第一原理計算も、いわば近似モデルである。それぞれが違った視点から物質を眺めているので、共通する解釈ができる部分とそうでない部分があって当たり前と考えるべきだろう。

4 おわりに

先人たちの多大な努力により、非常に高度な計算技術が凝縮された第一原理計算プログラムが、今や手軽に利用できる時代となった。インターネットで検索すれば、様々な種類の第一原理計算プログラムや、そのインストール方法の解説が見つかる。本稿を読んで、第一原理計算をツールとして使ってみようと思われた読者がいたなら、次にすることは、計算法を知るためにテキストを開いて勉強し直すことではなく、とにかくプログラムをインストールして実際に計算を実行し、第一原理計算のルーチンを一度体験することである。材料開発の現場で使われるツールの1つに第一原理計算が加わることで、何かが変わる可能性は十分あると信じている。

本稿の作成にあたって、NIMSの小林一昭博士、新井正男博士、佐久間博博士、法政大学の渡邊雄二郎教授に貴重なご意見を頂きました。深く感謝致します。

参考文献

- 1) ショール, ステッケル (佐々木泰造, 末原茂 共訳), “密度汎関数理論入門”, 吉岡書店 (2014).
- 2) Foresman, Frisch (川内進 訳), “電子構造論による化学の探究”, 第 3 版, Gaussian, Inc. (2017).
- 3) Gaussian : <https://gaussian.com> (2023.10.20)
- 4) VASP: <https://www.vasp.at> (2023.10.20)
- 5) Quantum-ESPRESSO : <https://www.quantum-espresso.org> (2023.10.20)
- 6) 小林一昭, “徹底解剖 第一原理計算 (連載)”, 金属, **79**, 931 (2009).
- 7) M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457(1927).
- 8) ザボ, オストランド (大野公男, 阪井健男, 望月祐志 共訳), “新しい量子化学 (上・下)”, 東京大学出版会 (1987).
- 9) 川添良幸, 三上益弘, 大野おる, “コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 分子動力学とモンテカルロ法”, 共立出版 (1996).
- 10) R. M. Martin, “Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods”, Cambridge Univ. Press. (2004).
- 11) J. Kohanoff, “Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules”, Cambridge Univ. Press (2006).
- 12) D. Marx, J. Hutter, “Ab Initio Molecular Dynamics – Basic Theory and Advanced Methods”, Cambridge Univ. Press (2009).
- 13) 赤井久純, 白井光雲, “密度汎関数法の発展—マテリアルデザインへの応用”, 丸善出版 (2012).
- 14) 岡崎誠, “べんりな変分原理”, 共立出版 (1993).
- 15) S. Suehara, H. Yamada, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **109**, 62-73 (2013).
- 16) I. Hamada, *Phys. Rev. B* **89**, 121103 (2014).
- 17) H. Sakuma, S. Suehara, *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **120**, 2212-2219 (2015).
- 18) キッテル(宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎 共訳), “キッテル固体物理学入門”, 第 8 版, 丸善(2008), 第 5 章.
- 19) 末原茂, 金属, **80** (2010) pp. 11-17.
- 20) S. Suehara, T. Aizawa, T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **81**, 085423 (2010).
- 21) D. Frenkel, B. Smit, “Understanding MOLECULAR DYNAMICS from Algorithms to Applications”, 2nd Ed., Academic Press (2002).
- 22) 岡崎進, 吉井範行, “コンピュータ・シミュレーションの基礎”, 第 2 版, 化学同人 (2011).
- 23) D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. Jonson, *J. Chem. Phys.* **136**, 074103 (2012).
- 24) C. Wang, N. Sakai, Y. Ebina, S. Suehara, T. Kikuchi, D. Tang, R. Ma and T. Sasaki, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 25481 (2022).
- 25) S. Suehara, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, and S. Inoue, *Phys. Rev. B* **70**, 205121 (2004).
- 26) T. Aizawa, S. Suehara, S. Hishita, S. Otani, M. Arai, *Phys. Rev. B* **71**, 165405 (2005).
- 27) P. C. Muller, Ch. Ertural, J. Hempelmann, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 7959 (2021).
- 28) R. S. Mulliken, *Int. J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- 29) P.-O. Löwdin, *Advances in Quantum Chemistry*, **5**, 185 (1970).
- 30) R. F. Bader, *Acc. Chem. Res.* **18**, 9, (1985).

筆者紹介

末原 茂 (すえはら しげる)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) 電子・光機能材料研究センター資源循環材料グループ主幹研究員 博士 (工学)

1990 年早稲田大学理工学部材料工学科卒, 同年科学技術庁無機材質研究所 (現 NIMS) に入所後, SPCTS(現ヨーロッパセラミックスセンター; IRCER), フランス国立科学研究センターCNRS/リモージュ大学客員研究員 (2002-2003), 現在に至る。

連絡先 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地 (勤務先)

表 1 金雲母 $\text{K}_2\text{Mg}_6(\text{OH})_4[(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$ の格子定数, エントロピー, 比熱¹⁵⁾

	計算値 (PBE)	計算値 (vdW力補正)	実験値
格子定数			
a (Å)	5.3428	5.3128	5.3158
b (Å)	9.2537	9.2012	9.2036
c (Å)	10.5006	10.3164	10.3100
α (°)	90.00	90.00	90.00
β (°)	99.80	100.13	99.89
γ (°)	90.00	90.00	90.00
エントロピー (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	311.19		315.9
比熱 (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	352.88		355.1

表 2 HTST*による室温での反応頻度 ($k_B T \sim 26\text{meV}$)

ΔE (eV)	$k_{A \rightarrow B}$ (s ⁻¹)	待ち時間(1/ $k_{A \rightarrow B}$)
10	$< 10^{-154}$	$> 10^{145}$ 年
1	$2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-5}$	$< \sim 10$ 時間
0.1	$2 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{11}$	$< \sim 0.1$ ns
0.01	$7 \times 10^{11} \sim 7 \times 10^{12}$	$< \sim 1$ ps

* 一次元調和遷移状態理論(HTST)による図 5 のA状態からB状態へのホッピング頻度は下式で表される¹⁾.

$$k_{A \rightarrow B}(\text{s}^{-1}) = \nu \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right]$$

ν の範囲: $10^{12} \sim 10^{13}$ (0.1-1ps 原子の振動周期)

表 3 TeO_4 構造単位モデルの計算結果²³⁾

基底関数系	Energy (Ha)	α (a.u.)	γ (a.u.)	Te-O結合長(Å) (長/短)
SBKJC	-74.120	50.3	3500	2.04/2.04
SBKJC(<i>sp</i>)	-74.138	59.3	11328	2.04/2.04
SBKJC(<i>d</i>)	-74.227	49.8	3231	2.03/1.96
SBKJC(<i>d,sp</i>)	-74.240	57.4	11257	2.03/1.97
SBKJC(<i>2d,sp</i>)	-74.265	59.4	11333	2.02/1.96
SBKJC(<i>3d,sp</i>)	-74.280	60.2	11858	2.03/1.96

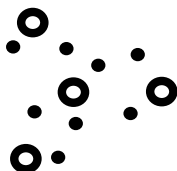
※ 数値を比較しやすくするために原子単系(Ha, a.u.)を用いた.

Ha (Energy) : $4.3597 \times 10^{-18} \text{ J}$; 27.2114 eV

a.u. (α) : $1.6488 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$; $1.8621 \times 10^{-30} \text{ m}^3$

a.u. (γ) : $6.2354 \times 10^{-65} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^{-3}$; $7.0423 \times 10^{-54} \text{ m}^5 \cdot \text{V}^{-2}$

(a) 真空中に構造モデル（分子，クラスターなど）を置く



(b) ユニットセル内に構造モデル（固体，液体など）を置く

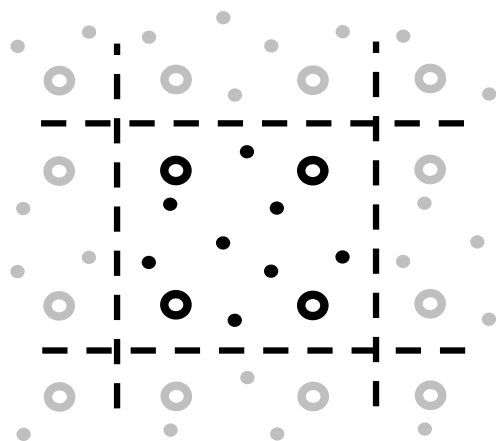


図 1 物質は核と電子の混合物

第一原理計算内部では，物質は核（白抜きの丸記号）と電子（黒点記号）の混合物として扱われる．その構造モデルは，(a)単体で真空中に浮かべるか，(b)点線のような境界で作られるユニットセル内に配置される．

(a) 原子軌道型関数の線型結合

$$\phi_i \sim c_1 \text{ (s-orbital) } + c_2 \text{ (p-orbital) } + c_3 \text{ (d-orbital) } + \dots$$

(b) 平面波の線型結合

$$\phi_i \sim c_1 \text{ (sin wave) } + c_2 \text{ (cos wave) } + c_3 \text{ (higher frequency wave) } + \dots$$

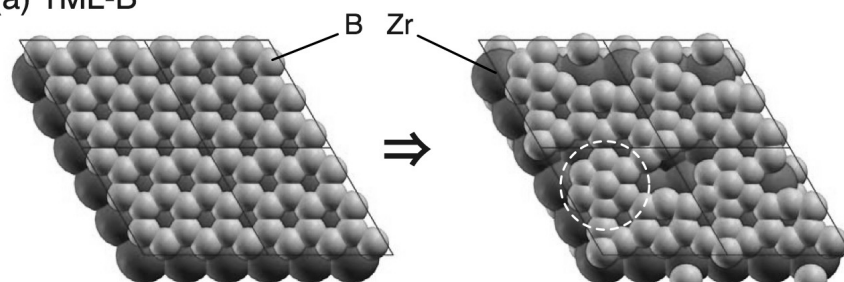
図2 一電子軌道の基底関数展開近似のイメージ

通常、基底関数には、 s , p , d , ...などの原子軌道関数の系列 (a) か、平面波関数 (sin関数, cos関数) (b) が選ばれる。各々の基底関数の係数 (c_1, c_2, \dots) の値を変化させれば、一電子軌道関数 ϕ_i は、展開された範囲内ではあるが、様々な分布を表現することが可能である。プログラムは基礎方程式を満たすこれらの係数を変分法で求めている。

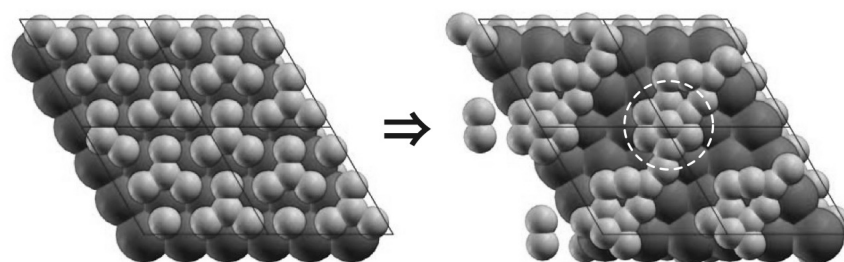
MD前（初期構造）

MD後（安定構造候補）

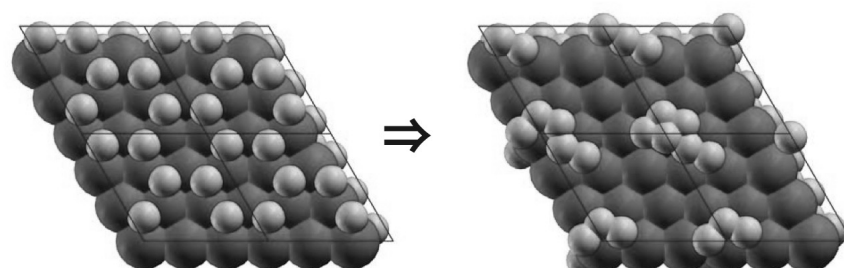
(a) 1ML-B



(b) 2/3ML-B



(c) 1/3ML-B



(d) 1/6ML-B

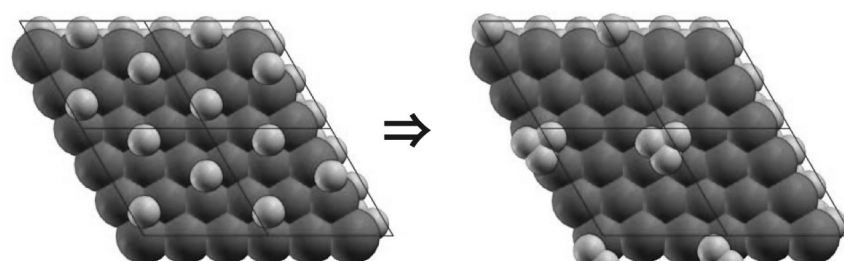


図3 MD計算によるB/ZrB₂(0001)表面構造の探索

ホウ素の被覆率（monolayer; ML）が異なるZrB₂(0001)金属表面モデルのMD計算前後の表面構造を(a)-(d)に示した²⁰⁾。見やすくするために黒線であらわされるユニットセルを2x2倍して表示している。

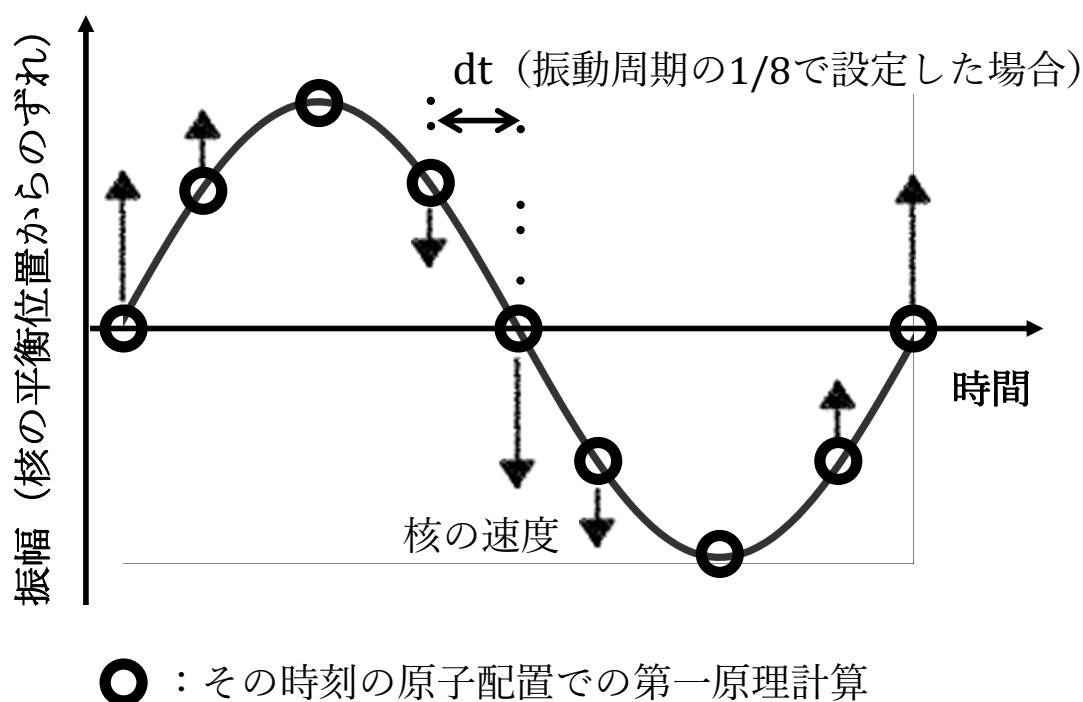


図4 MD計算における第一原理計算のタイミング

原子の動く軌跡は dt 単位の原子配置の並びで表現され、 dt 毎に第一原理計算が行われる。 dt 後の原子配置は核にかかる力や速度ベクトルをもとに生成される。 dt は少なくとも系の一番速い原子の振動を再現できる値にする必要がある。核の移動速度が上昇しそうな場合は dt を短めに設定する（高温MDや素早く構造が変化するケース）

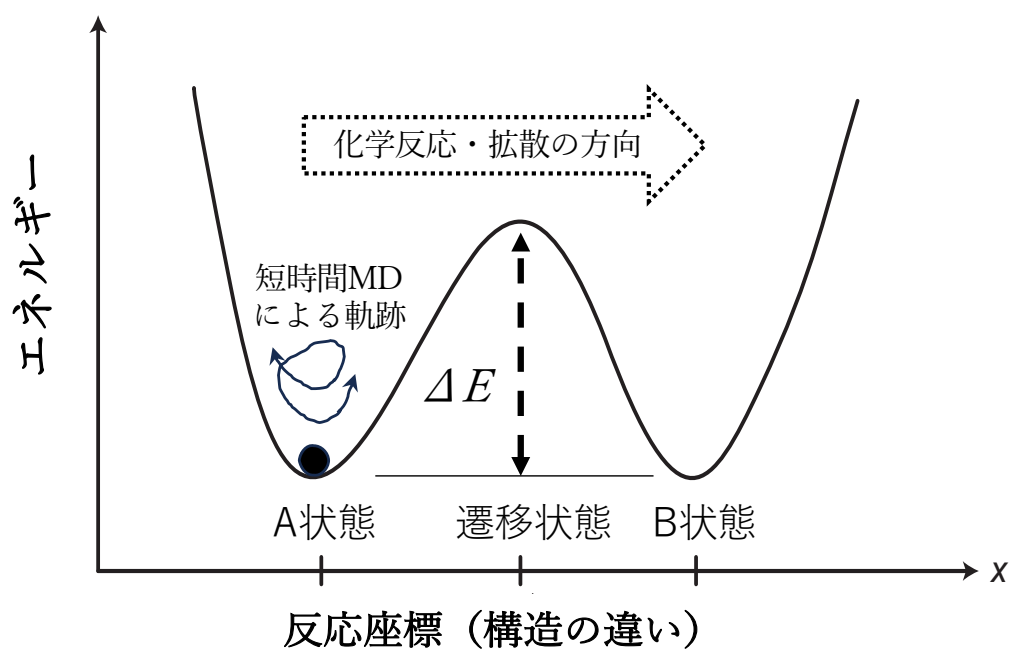


図5 活性化エネルギーで隔てられた2つの状態

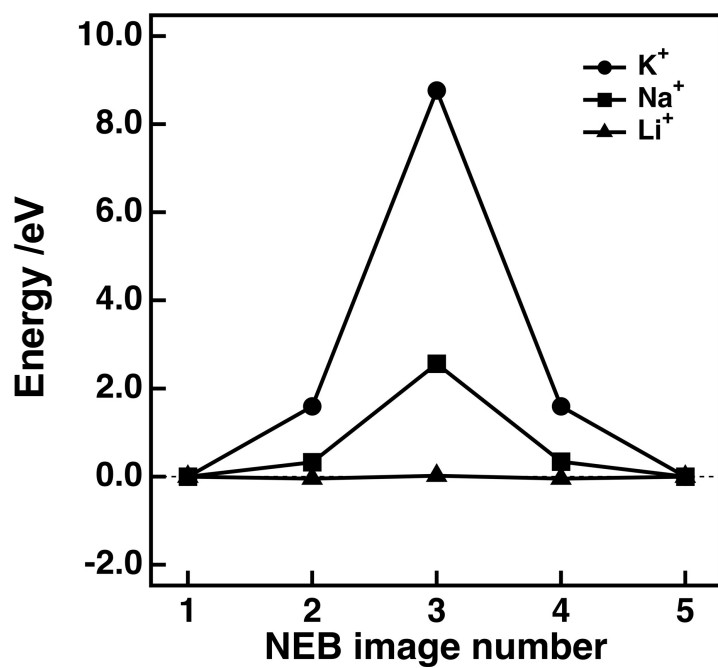
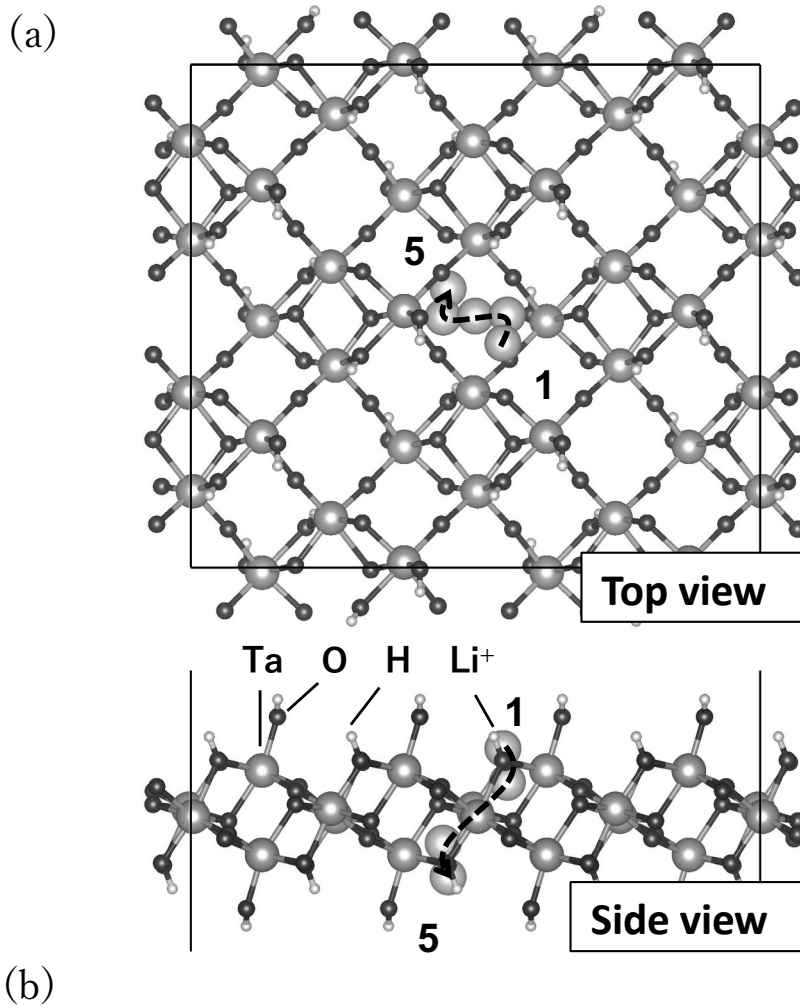


図6 NEB計算によるイオン透過シミュレーション²⁴⁾
 (a) TaO₃ナノメッシュモデルとLi⁺イオンの拡散経路(MEP).
 (b) Li⁺, Na⁺, K⁺のMEPエネルギー.