

| | |
|--------------|---|
| Title | 実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法 |
| Author(s) | 小野, 倫也 |
| Citation | 大阪大学, 2001, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3184330 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | | | |
|------------|-----------------------------|----------|----------|
| 氏名 | 小野倫也 | | |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) | | |
| 学位記番号 | 第 16196 号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成13年3月23日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 工学研究科精密科学専攻 | | |
| 学位論文名 | 実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法 | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 広瀬喜久治 | | |
| | (副査) | | |
| | 教授 青野 正和 | 教授 森 勇藏 | 教授 芳井 熊安 |
| | 教授 片岡 俊彦 | 教授 梅野 正隆 | 教授 森田 瑞穂 |
| | 助教授 後藤 英和 | | |

論文内容の要旨

本論文は、実空間差分法を第一原理分子動力学の計算手法として確立すること、本手法で、従来の計算手法では実現が困難であった電界下の電子状態解析が可能であることを実証することを目的としている。本論文の各章ごとの要旨をまとめる。

第1章では、本研究の目的と背景について述べている。

第2章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な量子力学の基礎知識と、本研究の計算手法に基づいている密度汎関数理論の説明をしている。

第3章では、実空間差分法の基本原理についての説明をしている。まず前章で述べた問題点を回避するため方法である Timesaving Double-Grid 法と Multicenter Multiple Expansion 法について説明し、いくつかのモデルに対してテスト計算を行うことにより、これらの解決法の有用性を主張している。さらに、Poisson 方程式から導出される連立方程式の効率的な計算方法の紹介した。最後に、様々な周期系を考慮した時のクーロンポテンシャルの計算方法について説明している。

第4章では、電子系の全エネルギーの最小化方法について述べている。最初に、従来の方法の中でも特によく使われている Teter-Payne-Allan の方法、エネルギー期待値最小化の方法の紹介している。次に、従来法の問題であったフェルミ準位での縮退の問題を解決するために本研究で開発した Direct Minimization (DM) 法について説明している。そして、これらの方法をフェルミ準位での縮退の問題が顕著に表れる系に適用し、従来法に潜む問題点と DM 法の有用性を示している。

第5章では、本研究で開発したプログラムを用いてタングステン (011) 表面、モリブデン (011) 表面から吸着原子が蒸発する電界蒸発現象の計算を行っている。計算結果を実験結果と比較することにより、本研究で開発した方法で電界蒸発現象を正確に計算できることを実証している。

第6章では、電界下での金属及び絶縁体薄膜の誘電特性や電界による薄膜内部の原子位置の変化を計算している。特に、古くから実験により知られている、金属と絶縁体の電界下での電子状態の違いを第一原理計算の結果を用いて議論している。

第7章では、超純水中で水分子が解離して水酸イオンが生成される過程におけるイオン交換樹脂の触媒作用の解明を行っている。特に、従来の平面波展開法では扱いが困難であった、電界下での触媒作用について議論している。

第8章では、本研究で得られた成果をまとめ、本論文の総括を行っている。

論文審査の結果の要旨

現在の物性物理において現象解明の対象となっているのは、原子・電子レベルの挙動である。特に表面物性の分野では、表面原子を原子一個のオーダーで、計測、加工する研究が盛んに行われている。しかし、そのようなレベルの現象の本質を実験のみで明らかにし理解することは難しいため、実験に代わって、計算シミュレーションにより現象の本質を理解しようという計算物理と呼ばれる研究分野がある。現在の表面物性分野の計算物理における関心事のひとつは、大規模な系の電子状態を量子力学の第一原理に基づいて高精度に計算することである。特に、表面上での原子の拡散や振動、表面への原子の吸着、表面からの原子の脱離などの表面反応を、大規模なモデルで高精度にシミュレートするための計算システムを構築することが必要とされている。現在、表面の電子状態計算には平面波展開法がよく用いられているが、この方法は表面垂直方向にも周期性を仮定するため、表面垂直方向に電界がかかったモデルなどを扱うことは困難であり、表面物性分野の全ての要求を満たした方法であるとは言い難い。一方、上述のような表面物性分野の要求を満たす方法として、最近、実空間差分法が提案されている。ところが、実空間差分法は平面波展開法にはない問題を含んでおり、現在のところ実用的なシミュレーションのツールとして使われた例はない。本論文は、実空間差分法を第一原理分子動力学の計算手法として確立し、本手法で、従来の計算手法では実現が困難であった電界下の電子状態解析が可能であることを実証しているものであり、以下のような有用な成果を得ている。

- (1)本研究で開発された Timesaving Double-Grid 法により、従来の実空間差分法の欠点であったグリッドと原子核の相対的な位置関係により全エネルギーが非物理的な振動をしてしまうという問題を簡単に解決できることを示している。
- (2)実空間差分法では、孤立境界条件を課したときに境界面での静電電子間ポテンシャルの計算に必要な計算時間が膨大になることが指摘されていたが、本研究で開発された Multicenter Multipole Expansion 法により、コンピュータに負荷をかけることなく高精度に計算できることを示している。
- (3)開発されたプログラムを金属表面から吸着原子が電界により蒸発する電界蒸発のシミュレーションや、電界下における薄膜の電子状態計算に適用することにより、本手法で、電界下の物理現象の定性的な議論が可能であることを実証している。
- (4)開発されたプログラムを用いて、イオン交換樹脂の水分子解離における触媒作用のシミュレーションを行うことにより、強酸性陽イオン交換樹脂は水分子から H^+ を奪うことにより水分子を OH^- イオンに分解し、一方で自らの H^+ を他の水分子に放出して H_3O^+ イオンを生成するという触媒作用のメカニズムを解明している。さらに、電界下でのイオン交換樹脂の触媒作用のもとでは、イオンの移動をアシストするように電界を印加すれば、水分子の解離エネルギーは小さくなることを実証している。

以上のように本論文は、実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法を確立し、その有用性の評価を行うとともに、実際のシミュレーションへの応用を示したもので、表面物性分野や計算物理分野の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。