

発表題目	古典 / 第一原理ハイブリッド分子動力学プログラムの開発		
発表者 (所属)	高見誠一・宮原資哉・谷島健二・久保百司・宮本 明 (東北大院工)		
連絡先	〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07 東北大学大学院工学研究科材料化学専攻 TEL 022-217-7235 FAX 022-217-7235 e-mail stakami@aki.che.tohoku.ac.jp		
キーワード	Hybridization, Classical molecular dynamic simulation, Ab initio calculation		
開発意図 適用分野 期待効果 特徴など	第一原理計算・古典ポテンシャル関数で扱うべき領域を適切に設定することにより、正確かつ高速な分子動力学計算を可能とするプログラムを開発した		
環境	適応機種名	SGI Origin200 など	
	OS 名	任意	
	ソース言語	FORTRAN 77	
	周辺機器	特になし	
流通形態	<ul style="list-style-type: none"> <li>・化学ソフトウェア学会の無償利用ソフトとする</li> <li>・独自に頒布する</li> <li>・ソフトハウス、出版社等から市販</li> <li>・ソフトの頒布は行なわない</li> <li>・その他                   ・未定</li> </ul>	具体的方法	
		宮本 明まで連絡して下さい (miyamoto@aki.che.tohoku.ac.jp)	

## 1. 緒言

現在、電子状態を考慮しつつ系のダイナミクスを解明する手法として、第一原理量子分子動力学法が存在するが、計算負荷が高いため大規模な系への適用は難しかった。一般的な第一原理量子分子動力学プログラムでは平面波の基底関数を用い、系全体を第一原理計算で取り扱っているが、例えば固体表面上への気体分子の吸着のように、限られた原子の電子状態の考慮で十分そのダイナミクスを記述できる現象も数多く存在する。従って、これらの現象については、少数の原子のみを第一原理量子計算で、その他の部分を古典分子動力学法で扱うことにより、限られた計算量で効率的にダイナミクスを解明できるはずである。そこで本研究では、注目する化学反応に關与する原子にかかる力を第一原理量子化学計算で、その他の原子のダイナミクスを古典ポテンシャル関数で記述する、古典 / 第一原理ハイブリッド分子動力学プログラムを開発した。今回の発表では、プログラムの構造に加えて、本プログラムを Pd 膜表面上での水素分子の解離過程に適用した結果を報告する。

## 2. 手法

本プログラムにおける原子間力の計算方法を Fig. 1 に示す。このように、第一原理計算

で扱う分子間に働く力のみを第一原理計算で、それ以外は二体ポテンシャル関数を用いて計算している。さらに本プログラムの特色は、第一原理計算で扱う原子を、シミュレーションの進行に伴い変えられることにある。今回の場合、第一原理計算で扱う原子を水素原子からの距離が一定以内にある原子とすることにより、水素分子が表面で解離して原子状水素が Pd 内を拡散する過程を第一原理計算で扱うことを可能としている。なお、クーロン項の評価は Ewald の方法で全原子を対象として行っている。

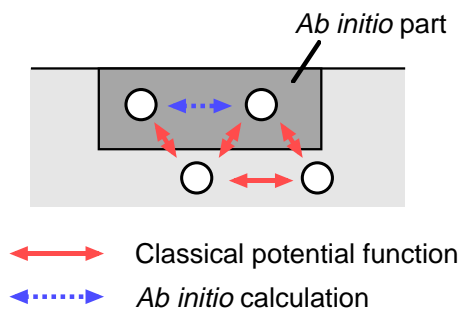


Fig. 1 Schematic of hybrid force calculation

### 3. 結果と考察

第一原理計算と二体間ポテンシャル関数による原子間力の計算をハイブリッド化することの妥当性を検証するために、Pd72 原子よりなる Pd(001)表面のスラブモデルを作成し、第一原理計算部分と古典量子力学部分の平均二乗変位(MSD)を求めた結果を Fig. 2 に示す。ここに示されているように、シミュレーション開始後、第一原理計算部分の MSD は古典部分よりも大きくなったが、その後両者はほとんど同じ値をとるようになった。また、第一原理計算部分の原子について、第一原理計算より求めた力と二体間ポテンシャル関数との力がほぼ同じであったことから、ハイブリッド化の妥当性が示された。次に、Fig. 3 に水素原子間距離、電荷を第一原理計算の計算結果より求めてまとめたものを示す。Fig. 3a にあるように、Pd 表面に近づくにつれ、水素原子の電荷は 0.2 から 0.3 程度の値をとるようになり、その後 Fig. 3b に示されるように、解離した。ここには示していないが、解離後一つの水素原子は Pd 表面上を動いたのに対して、もう一つの水素原子は Pd 膜内部に侵入し、Sub-surface サイトに移動した。これらの結果はいずれも第一原理計算より求められたものであり、高い信頼性を有している。従来、計算時間の関係上水素分子の解離吸着のダイナミクスを第一原理量子分子動力学法で扱う事は難しかったが、以上のように本手法ではダイナミクスおよび電子状態を第一原理計算に基づき明らかにすることに成功しており、その有効性が示された。今後、金属表面上への気体分子の解離吸着過程や触媒反応の活性点近傍における化学反応など、化学反応が伴う小分子の挙動を第一原理計算に基づき解明する手法として、広くその応用が期待される。

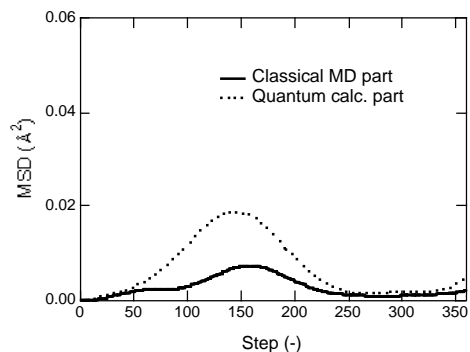


Fig. 2 Mean square displacement of Pd atoms

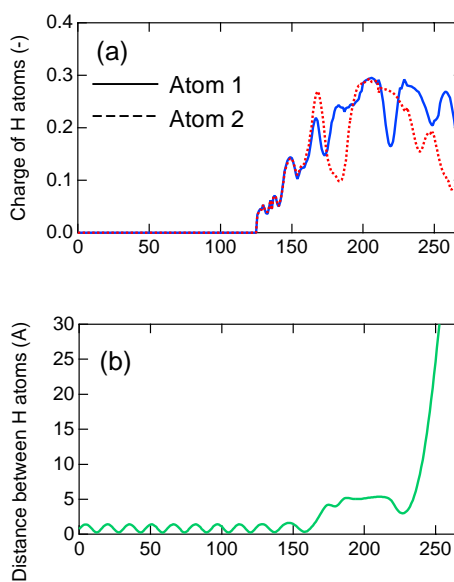


Fig. 3 (a) Charge and (b) Distance of hydrogen atoms during dissociative adsorption process over Pd (001) surface.