



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	計算科学的手法による氷表面上での水素分子の吸着特性の解明
Author(s)	國貞, 雄治
Citation	Journal of the Vacuum Society of Japan, 60(7), 249-255 https://doi.org/10.3131/jvsj2.60.249
Issue Date	2017-07
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/76958
Type	journal article
File Information	J. Vacuum. Soc. Jpn 60(7) 249.pdf



計算科学的手法による氷表面上での 水素分子の吸着特性の解明*

國 貞 雄 治^{*1}

A Density Functional Theory Study of Adsorption States of Hydrogen Molecules on Ice Surfaces

Yuji KUNISADA^{*1}

^{*1}Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Kita13 Nishi8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628, Japan

(Received January 11, 2017, Accepted May 1, 2017)

We theoretically investigated physisorption on ice Ih and ice XI surfaces, because the physisorption states of adsorbates play important roles in the chemical reaction on the interstellar medium, which generally consists of ice, with the extremely low temperature (10 K) condition. In this paper, we focused on hydrogen molecules as adsorbates because hydrogen is the most abundant element in space. At first, we briefly reviewed the way to treat the van der Waals interaction in density functional theory. We also showed the calculated adsorption states of hydrogen molecules on ice Ih and ice XI surfaces. We found the non-local correlation functional, which can treat the dispersion interaction, improved the potential energies of physisorbed hydrogen molecules on ice Ih and ice XI surfaces.

1. はじめに

水は我々の身近に豊富に存在する分子であり、様々な現象で重要な役割を果たしている。例えば、固体表面と水が絡む現象として金属表面の錆や腐食などがある。また、水溶液と固体の界面は、電解析出や化学電池における電極反応など様々な化学・物理現象の舞台となっている。このように材料科学や電気化学などの幅広い分野において、固体表面と水（水溶液）の相互作用は重要な研究対象となっている。

また近年では、天文学や地球惑星科学分野において、宇宙空間に存在する氷表面が分子進化に果たす役割が注目を集めている。宇宙空間には比較的原子・分子の密度が高い分子雲と呼ばれる領域が存在し、惑星系形成過程の理解には分子雲における分子進化過程の理解が不可欠である。分子雲は1気圧の地球上の大気と比較するとその数密度は 10^{-15} 倍程度であり、極高真空状態である。また、星間塵が外部からの光を遮断するため、10 K程度の極低温状態である。そのため、原子・分子同士がほとんど衝突しない、反応の活性化障壁を越えることができない、生成熱を輻射等で放出する必要がある、といった理由から気相反応が非常に起こりづらく、分子雲の9割を占める水素分子や、生命に欠くことができない水分子や有機分子等の存在量を説明できない¹⁾。一方、アモルファス状の水で形成される星間塵表面上では、吸着した原子・分子同士が何度も衝突でき、反応断面積の小さいトンネル反応などで活性化障壁の大きな反応も進行する、生成熱を速やかに表面へ散逸できる、といった特徴がある。そのため、気相では生成困難な分子でも星間塵表面では効率よく生成されるため、星間塵表面上での化学反応の理解が宇宙に

おける分子進化を解明するために不可欠である。

星間塵表面上での化学反応過程を理解するためには、星間塵表面上への原子・分子の吸着過程、表面拡散過程、星間塵表面上での化学反応の活性化障壁を明らかにする必要がある。現在、これらの点を明らかにするため、研究室レベルで星間塵表面を模擬した実験が積極的に行われている。上述のように星間塵表面での反応は極高真空・極低温環境であり、真空・低温実験技術が不可欠である。これまでに水素原子源を用いた水素分子の生成反応や有機分子の水素付加反応などに関する実験²⁾が行われている。しかし、極低温実験に用いることが可能な他元素の原子源の作成は非常に困難であり、星間塵表面上での化学反応素過程に関する電子・原子スケールの知見が不足している。

このような固体表面上での化学反応素過程を理解するうえで、反応中間体の解明が重要となる。特に上記の通り、分子雲で最も豊富に存在する水素原子や水素分子が含まれる化学反応に関して多くの研究が行われている。氷表面上に物理吸着した水素には表面電場により誘起双極子が生じ赤外活性となり、赤外分光法による振動状態などの測定が可能となる。これまでにポーラス構造を持つアモルファス氷表面上に吸着した水素分子の振動状態が報告されている³⁾。また、多光子共鳴イオン化法 (REMPI) を用い、アモルファス氷表面上で形成された水素分子の回転状態なども測定されている^{4,5)}。一方、反応中間体には寿命が短いものも多く、特に活性化障壁が小さく速やかに進行する反応の中間体、吸着力が弱くすぐに脱離する中間体、及び拡散障壁が小さく容易に拡散する中間体を実験的に観察することは非常に困難である。そこで物理吸着状態である星間塵表面上での化学反応の素過程に関する知見を得るため、理論的研究の進展が重要となっている。

近年開発された非局所相関汎関数⁶⁾を用いた密度汎関数理論 (DFT)^{7,8)}に基づく第一原理電子状態計算は、化学結合からファン・デル・ワールス (vdW) 力までを正確に取り扱

* 平成28年10月6日 日本真空学会2016年10月研究例会, 日本表面科学会2016年東北・北海道支部研究会で発表

^{*1} 北海道大学大学院工学研究院 附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

うことができ、化学反応の全ての過程、すなわち化学吸着領域から物理吸着領域までを高い精度で取り扱うことが可能となっている。本論文ではまず、DFTにおいてvdW力を取り扱うための手法を紹介する。その後、星間塵表面として氷表面を取り扱い、第一原理電子状態計算を用いた研究例を紹介する。氷表面上での分子吸着の例として氷 Ih 及び氷 XI ベーサル面上での水素分子の物理吸着状態を取り扱った。特に計算に用いる汎関数の影響に着目する。

2. 密度汎関数理論における分散力補正

DFTは波動関数の代わりに電子密度 ρ を用いた電子状態計算である。そのため、波動関数法と比較し、計算コストを大きく低減することができ、様々な分子・固体に対して広く適用されている。現在では物性研究において不可欠なツールとなっており、新規材料物性の予測や実験結果の解釈などに広く使われ、1998年にはDFTの開発に対しW. KohnとJ. A. Popleにノーベル化学賞が授与されている。DFTにおいて電子間相互作用は交換・相関汎関数 $E_{xc}[\rho]$ で取り扱われる。そのため、この交換・相関汎関数の厳密さ・正当性がDFTに基づく第一原理電子状態計算の信頼性を決定する大きな要因となる。現在、固体・表面系の計算では電子密度のみで表現される局所密度近似(LDA)汎関数⁹⁻¹¹⁾や電子密度と密度勾配で表現される一般化密度勾配近似(GGA)汎関数¹¹⁻¹⁶⁾が一般的に用いられている。これらの汎関数は多くの物質に対して非常に良い結果を与える一方、vdW力が正確に取り込まれていないため物理吸着状態を取り扱うことができない。vdW力は双極子-双極子相互作用、双極子-誘起双極子相互作用、及び分散力から構成される。このうち、双極子-双極子相互作用と双極子-誘起双極子相互作用は、静的な双極子間相互作用なので通常のDFT計算に含まれている。しかし、分散力は2体間の電子相関であり¹⁷⁾通常の汎関数では取り扱うことができない。そのため、物理吸着を含む系の研究を遂行するためには通常のDFT計算では不十分であり、分散力を取り扱うための補正が必要となる。

DFT計算で厳密に分散力を取り扱う手法として、線形応答理論に基づく断熱接続・揺動散逸定理(ACFDT)法¹⁸⁻²¹⁾がある。この手法では電子間相互作用を摂動として取り扱い、電子の自発的な揺らぎを取り込んだ計算を行うため、このような揺らぎに起因する相互作用である分散力を取り扱うことができる。しかし、通常のDFT計算と比較し膨大な計算コストがかかるため、現在の計算機性能では現実的な固体・表面系のモデルへ適用することが難しい。そのため、アモルファス表面など膨大な原子数を含む系へと計算を拡張するためには、より計算コストを抑えた分散力補正法の開発が不可欠である。

計算コストが比較的小さい分散力補正法としてDFT-D法²²⁻²⁵⁾がある。この手法は通常のDFT計算へ半経験的なパラメータを用いた原子間分散力ポテンシャル項を加えるものである。現在、2体間の分散力を考慮するDFT-D2法²³⁾と3体間の分散力まで含めるDFT-D3法^{24,25)}が広く用いられている。これらの手法は、通常のDFT計算にポストプロセスとして原子間分散力ポテンシャル項を加えるのみであり、

物理的妥当性には欠けるものの、追加の計算コストがほとんど発生しないことが利点である。このような古典的な補正項を用いない、より物理的な妥当性の高い分散力補正手法としてvdW汎関数を用いるvdW-DF⁶⁾がある。vdW汎関数とは通常の相関汎関数と異なり、2点の電子密度と電子勾配を用いた非局所相関汎関数である。そのため、分散力を取り込むことができる。交換汎関数には通常のDFT計算と同様に1点の電子密度と電子勾配を用いた汎関数を用いる。これまでにいくつかの非局所相関汎関数とそれに合わせて改良された交換汎関数が提案されている。この手法は、物理的妥当性のある程度担保したうえで通常のDFT計算から計算コストを大きく増やすことなく分散力を取り込むことができるため、大規模な計算にも容易に適用することができることが利点である。

3. 計算手法

本研究ではDFTに基づく第一原理電子状態計算コードVienna Ab-initio Simulation Package (VASP 5.4.1)²⁶⁻³¹⁾を用いた。本コードは周期境界条件を採用しており、バルクや表面系の計算に適している。本研究ではスピン持たない水分子と水素分子しか取り扱わないためスピンを考慮していない。交換・相関汎関数としてLDA¹⁰⁾、Perdew, Burke, ErnzerhofによるGGA-PBE^{15,16)}を取り扱った。また、上記の汎関数では分散力を正確に取り扱うことができないため、GGAに半経験的な分散力補正を加えるDFT-D法も用いた。本研究では、PBE-D2²³⁾とPBE-D3²⁴⁾という2種類の補正法を取り扱った。さらに、半経験的な補正を用いずに分散力を正確に取り扱うことができるvdW汎関数を用いた計算も行った。これまでに数多くの交換汎関数と非局所相関汎関数の組み合わせが提案されてきた。本研究では汎関数依存性を明らかにするため、そのうち代表的なrevPBE+vdW-DF⁶⁾、optPBE+vdW-DF³²⁾、optB88+vdW-DF³²⁾、optB86b+vdW-DF³³⁾、rPW86+vdW-DF²³⁴⁾、rev-vdW-DF²³⁵⁾を取り扱った。平面波のカットオフエネルギーは700 eVとした。本研究では通常の水 Ih と強誘電性の氷 XI を取り扱った。氷 Ih と氷 XI のバルクはそれぞれ水分子16個と8個から構成されるユニットセルを用いた。k点サンプリングはMonkhorst-Pack法³⁶⁾を用いた3×3×3とした。スミアリングはGaussian法を用い、 $\sigma=0.05$ とした。最安定な原子構造と格子定数を明らかにするため、全原子の位置に加え、格子定数を含めた緩和計算を行った。緩和計算は各原子にかかるヘルマン-フラインマン力が0.02 eV/Å以下になるまで行った。バルク氷の凝集エネルギー E_c は以下の通り定義した。

$$E_c = E_{\text{bulk}} - nE_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

ここで E_{ice} 、 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 、および n はそれぞれ、バルク氷と孤立水分子のエネルギー、およびバルク氷に含まれる水分子の数である。

周期境界条件を用いた計算において、アモルファス表面を取り扱うことは非常に高い計算コストを要する。そこで本研究では、まず結晶氷表面を取り扱った。氷表面としてベーサ

ル面に着目し、2層のバイレイヤーと20 Åの真空層から構成されるスラブモデルで氷表面を取り扱った。以下、スラブモデルのk点サンプリングはMonkhorst-Pack法³⁶⁾を用いた3×3×1とした。スラブモデルにおいても各原子にかかるヘルマン-フインマン力が0.02 eV/Å以下になるまで緩和計算を行い、最安定な表面構造を求めた。表面形成エネルギー E_{surf} は以下の通り定義した。

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}}(m) - m \frac{E_{\text{bulk}}}{l}}{2A} \quad (2)$$

ここで $E_{\text{slab}}(m)$, A , l はそれぞれ m 層のバイレイヤーで構成されるスラブのエネルギー、スラブ表面の面積、及びバルク氷に含まれるバイレイヤーの層数である。

氷表面上での水素分子の最安定な吸着位置を求める際、上記のスラブモデルの表面上に水素分子を1個吸着させる系を用いた。スラブ表面上の12×12のグリッドを水素分子の初期吸着位置とし、水素分子と最表面のバイレイヤーを各原子にかかるヘルマン-フインマン力が0.02 eV/Å以下になるまで緩和計算を行い、得られた吸着構造のうち最も安定なものを採用した。水素分子軸の初期配向として、表面垂直方向と平行方向の2種類を考慮した。水素分子のポテンシャルエネルギー E_p は以下の通り定義した。

$$E_p = E_{\text{H}_2-\text{slab}} - E_{\text{slab}} - \mu_{\text{H}_2} \quad (3)$$

ここで $E_{\text{H}_2-\text{slab}}$, μ_{H_2} はそれぞれ、氷表面上に水素分子が吸着している系のエネルギー及び水素分子の化学ポテンシャルである。本研究では水素分子の化学ポテンシャルは孤立水素分子のエネルギーとした。また、水素分子の吸着エネルギー $E_{\text{ad}}(J, M)$ は(3)式で吸着前後での水素分子の回転エネルギー変化と水素分子-表面間の零点振動のエネルギー差 ΔZPE を考慮することにより求めた。

$$E_{\text{ad}}(J, M) = E_{\text{H}_2-\text{slab}}(J, M) - E_{\text{slab}} - \mu_{\text{H}_2}(J, M) + \Delta ZPE. \quad (4)$$

ここで J, M はそれぞれ分子回転の方位量子数と磁気量子数である。零点振動エネルギーは調和振動子近似を用いて求めた。

スラブモデルの計算において、スラブ間の双極子相互作用を除去するため、真空層に補正用双極子層を挿入した³⁷⁾。本論文中原子モデルと電子密度の可視化には Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) を用いた³⁸⁾。

4. 計算結果

4.1 バルク氷

Table 1 に氷 Ih の凝集エネルギーと格子定数の交換・相関汎関数依存性を示す。分散力を正確に取り扱うことができない LDA と PBE を用いた場合、実験値と比較し、凝集エネルギーは大きく³⁹⁾、格子定数は小さい⁴⁰⁾結果が得られた。これはこれらの計算には分散力が含まれていないが、水素結合が過大評価されているためと考えられる。水分子間の

相互作用が過大評価されている PBE に半経験的な分散力補正項を加えた PBE-D2 と PBE-D3 では実験値からのずれがさらに大きくなっている。vdW 汎関数を用いた場合、交換汎関数や非局所汎関数の選択に依存することがわかった。一般的に vdW 汎関数を用いた場合、水素結合が過大評価されることが知られており、本研究で用いた多くの交換・相関汎関数の組み合わせで水分子間の相互作用が過大評価されている。これらの中では revPBE+vdW-DF が最も実験値に近い結果を与えることがわかる。

Table 2 に氷 XI の凝集エネルギーと格子定数の交換・相関汎関数依存性を示す。氷 XI においても氷 Ih と同様の交換・相関汎関数依存性を有し、revPBE+vdW-DF が最も実験値に近い結果を与える交換・相関汎関数の組み合わせであることがわかる。

これらの計算結果から分かる通り、現在提案されている交換汎関数と非局所相関汎関数は全ての系に対して普遍的に優れた結果を与えるわけではない。例えば、バルク氷では実験値とのずれが大きい optPBE+vdW-DF は、水 6 量体においてより高精度な量子化学計算である CCSD(T) とよく一致

Table 1 Calculated cohesive energies and lattice constants of bulk ice Ih. Experimental values of cohesive energies and lattice constants are obtained from Ref. 39 and 40, respectively.

	Cohesive Energy (eV/H ₂ O)	Lattice Constant (Å)	
		a	c
LDA	-1.146	8.30	6.75
PBE	-0.668	8.78	7.16
PBE-D2	-0.771	8.65	7.06
PBE-D3	-0.762	8.68	7.08
revPBE+vdW-DF	-0.587	9.07	7.40
optPBE+vdW-DF	-0.704	8.86	7.22
optB88+vdW-DF	-0.732	8.71	7.10
optB86b+vdW-DF	-0.738	8.68	7.07
rPW86+vdW-DF2	-0.649	9.01	7.35
rev-vdW-DF2	-0.716	8.72	7.11
experiment	-0.58	8.99	7.32

Table 2 Calculated cohesive energies and lattice constants of bulk ice XI. Experimental values of cohesive energies and lattice constants are obtained from Ref. 41 and 42, respectively.

	Cohesive Energy (eV/H ₂ O)	Lattice Constant (Å)		
		a	b	c
LDA	-1.147	4.13	7.20	6.76
PBE	-0.668	4.37	7.60	7.15
PBE-D2	-0.769	4.32	7.48	7.05
PBE-D3	-0.760	4.32	7.51	7.06
revPBE+vdW-DF	-0.591	4.52	7.85	7.37
optPBE+vdW-DF	-0.705	4.41	7.68	7.16
optB88+vdW-DF	-0.735	4.35	7.56	7.11
optB86b+vdW-DF	-0.746	4.34	7.55	7.09
rPW86+vdW-DF2	-0.653	4.51	7.83	7.34
rev-vdW-DF2	-0.716	4.35	7.55	7.10
experiment	-0.614	4.47	7.86	7.29

する結果を与える。一方、バルク氷で良い結果を与える rev-PBE + vdW-DF は水 6 量体では精度が低いことが報告されている³²⁾。また、rev-vdW-DF2 は 2 次元物質や有機分子、金属表面上のグラフェン³⁵⁾、銀表面上の水素分子の吸着状態⁴³⁾などについて実験と非常に良い一致を与える。このように、DFT 計算は実験から得たパラメータを必要としないが、対象とする系もしくは類似の系における実験値やより高精度な計算との比較により、適切な交換・相関汎関数の選択が必要である。

4.2 氷表面と氷表面上での水素分子の吸着状態

Table 3 に氷 Ih と氷 XI のベーサル面の表面形成エネルギーを示す。強誘電性氷 XI のベーサル面は極性表面であり、氷 Ih ベーサル面と比較し表面形成エネルギーが大きいことがわかる。また、分散力を含まない PBE と分散力補正を用いた交換・相関汎関数で表面形成エネルギーがほぼ一致しており、表面形成エネルギーは水素結合が支配的であり、分散力の影響は小さいと考えられる。

Table 4 に氷 Ih と氷 XI のベーサル面上での水素分子のポテンシャルエネルギーを示す。分子系の計算に適していない LDA は、他の汎関数と比較し非常に大きなポテンシャルエネルギーを与えている。また、PBE は分散力を取り込めて

いないため、小さなポテンシャルエネルギーを与える。一方、分散力補正を行った場合、氷 Ih と氷 XI ベーサル面上でのポテンシャルエネルギーは -58 から -113 meV 程度であり、PBE の結果よりも大きなポテンシャルエネルギーを与えている。

Fig. 1 (a), (b) に氷 Ih ベーサル面上での水素分子の最安定吸着構造を示す。いずれの交換・相関汎関数においても水素分子はホローサイトに吸着し、水素分子軸を表面に露出している酸素原子方向にする場合が最も安定である。**Fig. 2 (a)** に最安定吸着構造における電子密度分布を示す。水素分子と最表面に露出した水分子間の相互作用に着目するため、水素分子と氷 Ih 最表面の酸素原子を通る断面上の電子密度を示している。水素原子-氷 Ih 表面酸素原子間は $3 \text{ \AA}$ 程度離れており、また、水素分子と表面酸素原子間に電子が局在して存在しておらず、共有結合は形成されていないことが分かる。また、水素分子と表面間の電子移動も存在しない。これらの点から、氷 Ih ベーサル面上で水素分子は物理吸着状態であることが分かった。水素分子軸が表面酸素原子方向に配向しているのは、水素分子は分子軸方向に極しやすく、最表面に露出ししている水分子が形成する局所電場によりわずかに分極を起こし安定化しているためと考えられる。このとき、水素分子の中心位置における水素分子軸平行方向の電

Table 3 Calculated surface energies of ice Ih and ice XI surfaces.

	Surface Energy (meV/ $\text{\AA}^2$)	
	Ice Ih	Ice XI
LDA	22	79
PBE	12	49
PBE-D2	16	58
PBE-D3	16	58
revPBE + vdW-DF	11	43
optPBE + vdW-DF	14	52
optB88 + vdW-DF	16	59
optB86b + vdW-DF	16	60
rPW86 + vdW-DF2	12	45
rev-vdW-DF2	15	56

Table 4 Calculated potential energies and potential anisotropy of H_2 at the most stable adsorption configurations on ice Ih and ice XI surfaces.

	Potential Energy (meV)		Potential Anisotropy (meV)	
	Ice Ih	Ice XI	Ice Ih	Ice XI
LDA	-153	-153	-40	-45
PBE	-48	-37	-29	-31
PBE-D2	-97	-83	-34	-42
PBE-D3	-106	-95	-32	-41
revPBE + vdW-DF	-97	-85	-22	-31
optPBE + vdW-DF	-113	-104	-27	-25
optB88 + vdW-DF	-87	-87	-28	-39
optB86b + vdW-DF	-90	-77	-29	-32
rPW86 + vdW-DF2	-90	-76	-26	-34
rev-vdW-DF2	-74	-58	-31	-34

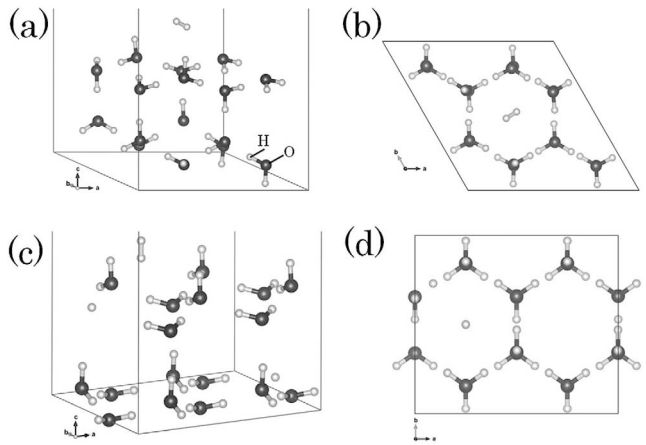


Fig. 1 Atomic structures of the most stable adsorption configurations of H_2 on ice Ih ((a) diagonal view and (b) top view) and ice XI ((c) diagonal view and (d) top view) surfaces. White and black balls indicate hydrogen and oxygen atoms, respectively. Black lines indicate the supercells we considered.

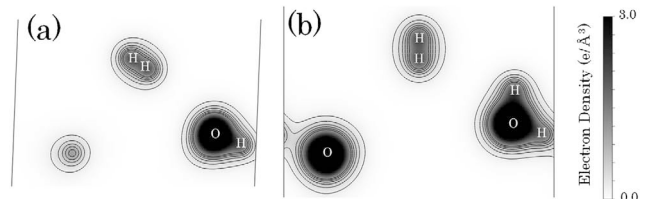
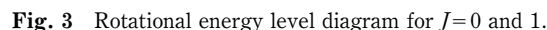


Fig. 2 Cross-sectional views of spatial electron density distribution of H_2 on (a) ice Ih and (b) ice XI surfaces obtained with rev-vdW-DF2. Cross sections are adopted along H_2 and top-most oxygen atoms. Contour lines of electron density indicate $0.2 e/\text{\AA}^3$.

次にこれらの表面上において、ポテンシャル異方性が水素分子の回転状態に与える影響に着目する．**Fig. 3**にポテンシャル異方性が存在する場合の吸着エネルギーと分子回転エネルギー変化の模式図を示す．ここで、 V_0 と V_2 (< 0) はポテンシャルエネルギーを水素分子軸の配向について Legendre 多項式で展開した場合の0次と2次成分であり^{43,44)}、 B は回転定数である．ここから、気相では3重縮退していた ($J=1, M=0, \pm 1$) が、($J=1, M=0$) と ($J=1, M=\pm 1$) の2つのエネルギー準位に分裂し、($J=0, M=0$) と ($J=1, M=0$) 間の分子回転エネルギー差は自由回転状態の場合の値 $2B$ よりも小さくなることがわかる．**Table 5,**



		Adsorption Energy (meV)		
		$J=0$	$J=1$	
			$M=0$	$M=0$
LDA	H ₂	-99	-110	-94
	D ₂	-107	-118	-102
PBE	H ₂	-19	-27	-15
	D ₂	-22	-30	-18
PBE-D2	H ₂	-58	-67	-53
	D ₂	-62	-72	-58
PBE-D3	H ₂	-71	-79	-66
	D ₂	-74	-83	-70
revPBE + vdW-DF	H ₂	-66	-72	-63
	D ₂	-71	-77	-68
optPBE + vdW-DF	H ₂	-85	-92	-81
	D ₂	-88	-95	-84
optB88 + vdW-DF	H ₂	-56	-64	-52
	D ₂	-60	-67	-56
optB86b + vdW-DF	H ₂	-62	-70	-58
	D ₂	-65	-72	-61
rPW86 + vdW-DF2	H ₂	-59	-66	-56
	D ₂	-63	-70	-60
rev-vdW-DF2	H ₂	-42	-51	-38
	D ₂	-46	-54	-42

本論文では、極高真空・極低温の氷表面上での化学反応に着目し、DFTに基づく第一原理電子状態計算を用いた氷表

Table 6 Calculated adsorption energies of H₂ and D₂ on ice XI surfaces.

		Adsorption Energy (meV)		
		$J=0$	$J=1$	
		$M=0$	$M=0$	$M=\pm 1$
LDA	H ₂	-102	-114	-96
	D ₂	-109	-120	-102
PBE	H ₂	-3	-12	1
	D ₂	-7	-15	-3
PBE-D2	H ₂	-41	-52	-35
	D ₂	-45	-56	-39
PBE-D3	H ₂	-51	-62	-46
	D ₂	-56	-67	-51
revPBE + vdW-DF	H ₂	-48	-57	-44
	D ₂	-53	-61	-49
optPBE + vdW-DF	H ₂	-67	-74	-64
	D ₂	-73	-80	-70
optB88 + vdW-DF	H ₂	-45	-56	-40
	D ₂	-50	-60	-45
optB86b + vdW-DF	H ₂	-38	-47	-34
	D ₂	-43	-52	-39
rPW86 + vdW-DF2	H ₂	-38	-47	-33
	D ₂	-42	-51	-38
rev-vdW-DF2	H ₂	-20	-29	-16
	D ₂	-25	-34	-20

面上での水素分子吸着状態の研究例を紹介した。交換汎関数と非局所相関汎関数の組み合わせによりポテンシャルエネルギーの大きさが3割程度変化するものの、定性的には同様の吸着状態の結果を与えることが分かった。そのため、精緻な定量的結果を得たい場合は、実験値などとの比較から用いる汎関数を選択する必要がある。現在のところ、バルクもしくはスラブモデルの水の特性に着目する場合は revPBE + vdW-DF、水素結合を含まない吸着子を取り扱う場合は rev-vdW-DF2 が良い結果を与えることが分かった。一方、様々な化学反応について定性的に比較したい場合、一つの交換・相関汎関数の組み合わせを用いた比較研究により、有用な知見を与えると期待できる。今後は、このような手法を用いて氷表面上での様々な化学反応過程の計算による活性化障壁の解明や、軽元素である水素原子核の量子ダイナミクスを考慮することにより極低温の化学反応において重要なトンネル効果などの解明が期待できる。また、アモルファス氷表面が持つ非常に大きな表面局所電場上により水素分子の核スピン転換が促進されることが報告されている⁴⁶⁾。このような現象においても、表面を簡単なモデルで取り扱うことなく、DFT に基づく第一原理電子状態から水素分子-表面間の相互作用を解明することにより、核スピン転換過程における重要な知見を得ることができる⁴⁷⁾。本論文で紹介した理論的研究手法は天文学・地球惑星科学のみならず、表面科学、物理学、化学など幅広い分野に適用可能な普遍的なものであり、今後様々な分野で重要性を増していくと期待している。

〔文 献〕

- 1) T. Hama and N. Watanabe: Chem. Rev., **113** (2013) 8783.
- 2) T. Hama, H. Ueta, A. Kouchi and N. Watanabe: Proc. Natl. Acad. Sci., **112** (2015) 7438.
- 3) H. G. Hixson, M. J. Wojcik, M. S. Devlin, J. P. Devlin and V. Buch: J. Chem. Phys., **97** (1992) 753.
- 4) N. Watanabe, Y. Kimura, A. Kouchi, T. Chigai, T. Hama and V. Pirronello: Astrophys. J. Lett., **714** (2010) L233.
- 5) T. Hama, K. Kuwahata, N. Watanabe, A. Kouchi, Y. Kimura, T. Chigai and V. Pirronello: Astrophys. J., **757** (2012) 185.
- 6) M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. Lett., **92** (2004) 246401.
- 7) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136** (1964) B864.
- 8) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev., **140** (1965) A1133.
- 9) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair: Can. J. Phys., **58** (1980) 1200.
- 10) J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B, **23** (1981) 5048.
- 11) J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev., **45** (1992) 13244.
- 12) J. P. Perdew: Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 1665.
- 13) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev. B, **46** (1992) 6671.
- 14) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais: Phys. Rev. B, **48** (1993) 4978.
- 15) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3865.
- 16) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 1396.
- 17) F. W. London: Z. Phys., **63** (1930) 245.
- 18) J. F. Dobson, J. Wang, B. P. Dinte, K. McLennan and H. M. Le: Int. J. Quantum Chem., **101** (2005) 579.
- 19) J. Harl and G. Kresse: Phys. Rev. B, **77** (2008) 045136.
- 20) J. Harl and G. Kresse: Phys. Rev. Lett., **103** (2009) 056401.
- 21) J. Harl, L. Schimka and G. Kresse: Phys. Rev. B, **81** (2010) 115126.
- 22) J. Antony and S. Grimme: Phys. Chem. Chem. Phys., **8** (2006) 5287.
- 23) S. Grimme: J. Comp. Chem., **27** (2006) 1787.
- 24) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and S. Krieg: J. Chem. Phys., **132** (2010) 154104.
- 25) S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk: J. Comp. Chem., **32** (2011) 1456.
- 26) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, **47** (1993) 558.
- 27) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, **49** (1994) 14251.
- 28) G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mat. Sci., **6** (1996) 15.
- 29) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54** (1996) 11169.
- 30) P. E. Blochl: Phys. Rev. B, **50** (1994) 17953.
- 31) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, **59** (1999) 1758.
- 32) J. Klimeš, D. R. Bowler and A. Michaelides: J. Phys. Cond. Matt., **22** (2010) 022201.
- 33) J. Klimeš, D. R. Bowler and A. Michaelides: Phys. Rev. B, **83** (2011) 195131.
- 34) K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist and D. C. Langreth: Phys. Rev. B, **82** (2010) 081101.
- 35) I. Hamada: Phys. Rev. B, **89** (2014) 121103 (R).
- 36) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B, **13** (1976) 5188.
- 37) J. Neugebauer and M. Scheffler: Phys. Rev. B, **46** (1992) 16067.
- 38) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr., **44** (2011) 1272.
- 39) E. Whalley: Trans. Faraday Soc., **53** (1957) 1578.
- 40) R. Brill and A. Tippe: Acta Crystallogr., **23** (1967) 343.
- 41) P. J. Feibelman: Science, **295** (2002) 99.
- 42) C. M. B. Line and R. W. Withworth: J. Chem. Phys., **104** (1996) 10008.
- 43) Y. Kunisada and H. Kasai: Phys. Chem. Chem. Phys., **17**

- (2015) 19625.
- 44) T. Sugimoto and K. Fukutani: Phys. Rev. Lett., **112** (2014) 146101.
- 45) J.-H. Fillion, L. Amiaud, E. Congiu, F. Dulieu, A. Momeniz and J.-L. Lemaire: Phys. Chem. Chem. Phys., **11** (2009) 4396.
- 46) T. Sugimoto and K. Fukutani: Nat. Phys., **7** (2011) 307.
- 47) Y. Kunisada and H. Kasai: J. Phys. Soc. Jpn., **82** (2013) 023601.