修士論文

Si/SiO_2系のための
電荷移動原子間ポテンシャルの開発

1p ～ 78p 完

平成 16年 2月 13日 提出

指導教官　　酒井 信介 教授

26167　熊谷 知久

目 次

第 1 章　序論 **7**
1.1 本研究の背景 7
1.1.1 半導体における Si/SiO_2 界面 7
1.1.2 Si/SiO_2 界面構造 8
1.1.3 Si/SiO_2 界面の結合特性 10
1.1.4 従来の Si/SiO_2 界面に関する計算機シミュレーション 11
1.2 本研究の目的 12
1.3 本論文の構成 12

第 2 章　計算手法 **13**
2.1 緒言 14
2.2 分子動力学法 14
2.2.1 周期境界条件 14
2.2.2 book-keeping 法 14
2.2.3 Ewald の方法 15
2.2.4 電荷移動分子動力学法 19
2.3 第一原理分子動力学法 21
2.3.1 Born-Oppenheimer 近似 21
2.3.2 密度汎関数理論とバンド計算 22
2.3.3 平面波擬ポテンシャル法 23
2.3.4 波動関数の仮想的な運動方程式から電子状態を解く手法 . . . 26
2.3.5 VASP における計算精度の検証 27
2.4 実数パラメータ遺伝的アルゴリズム 29
2.4.1 選択 29
2.4.2 交叉 29
2.4.3 突然変異 30

第 3 章　ポテンシャル関数形の提案 **32**
3.1 緒言 33
3.2 電荷の効果を考慮したポテンシャル関数の枠組み 33
3.3 電荷項の関数形 33

3.3.1 ポテンシャル関数形 . . . 35
3.4 結言 . . . 36

第 4 章 ポテンシャル合わせ込みのための第一原理計算 37
4.1 緒言 . . . 38
4.2 計算条件 . . . 38
4.3 反応エネルギの計算 . . . 39
4.4 計算結果 . . . 39
4.4.1 SiO_2 結晶 . . . 39
4.4.2 Si 欠陥構造 . . . 41
4.4.3 SiO_2 欠陥構造 . . . 47
4.4.4 c-Si/c-SiO_2 界面 . . . 48

第 5 章 遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティング 50
5.1 緒言 . . . 51
5.2 合わせ込み系の選択と合わせ込み物性 . . . 51
5.3 適応度の定義 . . . 52
5.4 全体のアルゴリズム . . . 53
5.4.1 電荷項を分離した Ewald 項の計算 . . . 55
5.4.2 初期集団の生成 . . . 55
5.4.3 適応度の計算 . . . 56
5.4.4 選択, 突然変異, 交叉 . . . 57

第 6 章 ポテンシャルフィッティングの結果 58
6.1 緒言 . . . 59
6.2 ポテンシャルパラメータ . . . 59
6.3 結晶系への適用性 . . . 60
6.4 欠陥系への適用性 . . . 64
6.5 c-Si/c-SiO_2 界面系への適用性 . . . 64
6.6 アモルファス構造への適用性 . . . 68
6.7 a-SiO_2/c-Si 界面の試作 . . . 70

第 7 章 結言 73

参考文献 74

あとがき 77

図 目 次

1.1 A schematic illustlation of MOS-DRAM and various types of silicon dioxide films.([1]) . . . 7
1.2 A schematic illustlation of Si/SiO_2 interface.([1]) . . . 9
1.3 A schematic illustlation of pseudotridymite Si/SiO_2 interface.([2]) . . . 9
1.4 Intermediate-oxidation states at Si/SiO_2(100) interface, identified by their Si 2p core-label shifts([5]). . . . 10

2.1 Periodic boundary condition . . . 15
2.2 book-keeping method for MD calculation . . . 16
2.3 Ewald sum . . . 17

3.1 rectangle approximated band . . . 34

4.1 Binding energies as a function of volume. . . . 39
4.2 Binding energies as a function of volume in Ref.[25]. . . . 40
4.3 α-quartz structure obtained by DFT caluculation . . . 41
4.4 β-quartz structure obtained by DFT caluculation . . . 42
4.5 α-cristobalite structure obtained by DFT caluculation . . . 43
4.6 Ideal β-cristobalite structure obtained by DFT caluculation . . . 44
4.7 Ideal-β-tridymite structure obtained by DFT caluculation. . . . 44
4.8 Stishovite structure obtained by DFT caluculation. . . . 45
4.9 I_O^1 structure obtained by DFT caluculation. . . . 46
4.10 V_O^1 structure obtained by DFT caluculation. . . . 47
4.11 c-Si/c-SiO_2 interface structure obtailned by my DFT calculation. Left panel is Q model. Center panel is C model. Right panel is T model. . . . 48

5.1 Floachart of GA. . . . 54

6.1 α-quartz structre before annealing(upper panel) and after annealing(lower panel). . . . 61
6.2 α-cristobalite structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel). . . . 62

6.3 Q model strucure before annealing(upper panel) and after annealing(lower panel). 65
6.4 C model structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel). 66
6.5 T model structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel). 67
6.6 Amorphous SiO_2 structure 68
6.7 pair correlation function of amorphous SiO_2 69
6.8 Si-O-Si bond angle distribution in amorphous SiO_2 obtained by my MD calculation. 70
6.9 Si-O-Si bond angle distribution of amorphous SiO_2 by experimental data (curve 2 is silica glass). 71
6.10 Structure of a-SiO_2/c-Si and suboxide atoms at interface. From left panel, suboxide 1^+ atoms, suboxide 2^+ atoms, suboxide 3^+ atoms and all atoms . 72

表 目 次

2.1 Calculation Conditions . . . 28
2.2 Calculations for equation of states . . . 28

4.1 Calculation conditions of DFT calculations. . . . 38
4.2 Structural prameters for α-quartz obtained by our DFT calculation. . . . 42
4.3 Structural prameters for β-quartz obtained by our DFT calculation. . . . 42
4.4 Structural prameters for α-cristobalite obtained by our DFT calculation. . 43
4.5 Structural prameters for ideal-β-cristobalite obtained by our DFT calculation. . . . 43
4.6 Structural prameters for ideal-β-tridymite obtained by our DFT calculation. . . . 45
4.7 Structural prameters for stishovite obtained by our DFT calculation. . . . 45
4.8 Defect formation energies of an oxygen interstitials in silicon crystal obtained by my DFT calculation. (I_O^N means silicon crystal in which N oxygen atoms are added around one Si atom.). . . . 46
4.9 Defect formation energies for oxygen vacancies in α-quartz obtained by my DFT calculation (V_O^N means α-quartz in which N oxygen atoms are removed around one Si atom.). . . . 47
4.10 Interface enegies obtained by my DFTcalculation. Reference states are silicon crystal and suitably strained SiO_2 crystal. Energies are in eV. . . . 49

6.1 1-body potential parameters . . . 59
6.2 2-body potential parameters . . . 59
6.3 3-body potential parameters . . . 60
6.4 Structural prameters for α-quartz obtained by our MD calculation. . . . 62
6.5 Structural prameters for β-quartz obtained by our MD calculation. . . . 62
6.6 Structural prameters for α-cristobalite obtained by our DFT calculation. . 63
6.7 Structural prameters for ideal-β-cristobalite obtained by our DFT calculation. . . . 63

6.8 Defect formation energies of an oxygen interstitials in silicon crystal by my MD calculation. (I_O^N means silicon crystal in which N oxygen atoms are added around one Si atom.). 64
6.9 Defect formation energies for oxygen vacancies in α-quartz obtained by my MD calculation (V_O^N means α-quartz in which N oxygen atoms are removed around one Si atom.). 64
6.10 Interface enegies obtained by my MD calculation. Reference states are silicon crystal and suitably strained SiO_2 crystal. Energies are in eV. . . . 65
6.11 O coordination number of Si atom in amorphous SiO_2 structure. 68
6.12 Si coordination number of O atom in amorphous SiO_2 structure. 69
6.13 Density of amorphous SiO_2. 70

第1章　序論

1.1　本研究の背景

1.1.1　半導体における Si/SiO_2 界面

Si を基板とした半導体において, 酸化膜 (SiO_2 膜) はきわめて安定に存在し, 酸化膜は様々な目的で用いられている. 具体的には, ゲートと Si 基板を絶縁するための膜, キャパシタにおける絶縁膜, デバイス間の絶縁膜, 物理的保護膜, 化学反応からの保護膜, 不純物拡散の際の選択用マスクなどとして用いられており (Fig. 1.1 参照), Si 基板との間には Si/SiO_2 界面が存在することになる.

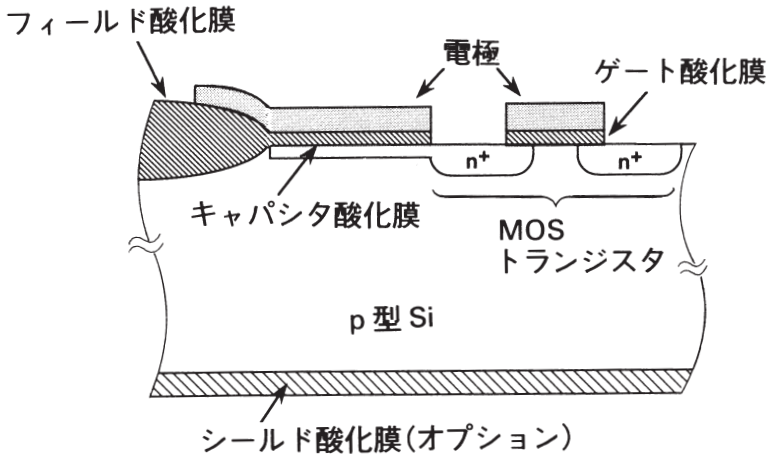

Fig. 1.1: A schematic illustlation of MOS-DRAM and various types of silicon dioxide films.([1])

シリコンウェハ上の酸化膜はシリコンウェハの熱酸化, あるいは, 化学的気相成長 (CVD) 法によって形成される. デバイス製造に用いられる酸化膜は主としてシリコンを高温の酸化雰囲気にさらしたとき, 表面に均一に形成される熱酸化膜である. そ

れは, 形成が簡単なことと, 膜の高品質性, さらに, Si/SiO_2 界面の特性が CVD 酸化膜と較べて優れているためである.

Si/SiO_2 界面は格子定数, 化学組成, 熱膨張係数も異なるヘテロ接合部であるため, 界面の両側にはひずんだ領域が存在し, 界面の電気的特性に影響を及ぼすことになる. 近年はデバイスの微細化が進み, 現行のゲート酸化膜やキャパシタ酸化膜は 10nm 以下の厚さとなっており, 界面領域の酸化膜に対する影響度が高まっており, 膜と基板の間の剥離や界面での転位の発生を引き起こす真性応力（残留応力）を制御することが半導体製造プロセスにおいて大きな課題となっている.

真性応力発生のメカニズムを解明を試みる研究は従来より多く行われており，真性応力が原子レベルでの微視的構造や成長様式に強く依存していることがわかっている．薄膜の三次元核成長（Volmer-Weber 型成長，以後 VW 成長）過程で生じる真性応力のリアルタイム測定からは，成膜初期には圧縮応力が，後期には引張応力が生じる傾向が得られている．この圧縮応力は，キャピラリー応力（Capillary-induced growth stress）と呼ばれている．VW 成長初期には，基板上に独立した微小な三次元の結晶核（結晶粒）が形成される．微小な結晶核は表面応力と界面応力（液体では表面張力）の影響を受けてひずみ，表面積に依存した平均原子間距離を持つ．核がある程度大きくなると界面との拘束が強くなり核は自由に変形できなくなるため, 一般に圧縮の真性応力が発生する．核がさらに成長すると，核同士の合体が生じる．合体の有無は表面エネルギと界面エネルギの釣り合いで決まり，合体時には結晶核同士が引張られるため，引張応力が発生するとされている．よって，真性応力の予測のためには，界面エネルギ・応力の予測が不可欠である.

1.1.2 Si/SiO_2 界面構造

1.1.1 節で述べたような Si 基板を熱酸化することによって得られる SiO_2 はアモルファスとなっている．これに対し Si 基板の方はダイヤモンド結晶であり, これら a-SiO_2, c-Si の間には遷移領域が存在する. 遷移領域の構造については諸説あるが, 主な説として Fig. 1.2 に示すように SiO_2 から Si まで SiO_x が連続的に変化して行っていると言われている. ひずみのない a-SiO_2 が次第に Si/SiO_2 界面の影響によってひずんで行き, そこから, Si-Si 結合手を含むような不完全なシリコン酸化物（以降本論文においてサブオキサイドと呼ぶ）に遷移して, Si/SiO_2 界面の影響によってひずんだ Si 結晶につながり, そして, 完全な Si 結晶へとなっている.

また, Si/SiO_2 界面付近に結晶質の SiO_2 が存在するという報告がある. これらの報告ではすべて, Si 基板の上に 1 分子層のサブオキサイド層があり, このサブオキサイド層の上に結晶質 SiO_2 が存在し, さらにその上にアモルファス SiO_2 がある, という界面構造を提案している.

A. Ourmazd et al.[2] は高分解能電子顕微鏡 (HR-TEM) を用いて熱酸化によって生成された Si/SiO_2(001) 界面を観察し, Fig.1.3 に示すような比較的ミスフィットの少な

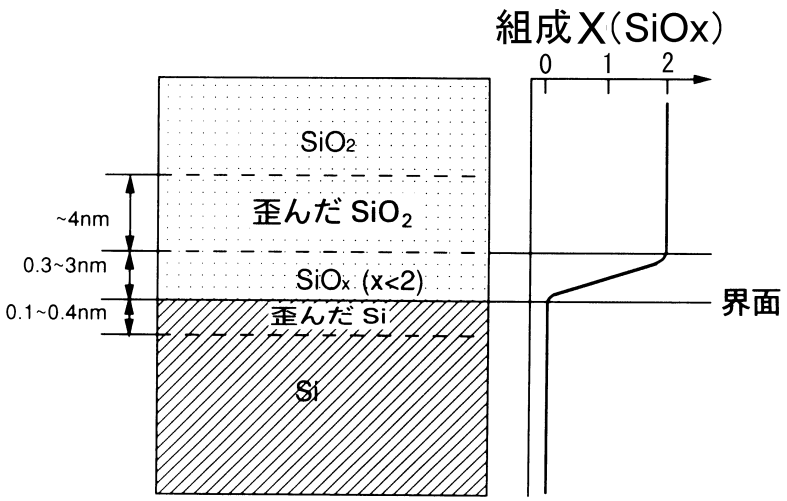

Fig. 1.2: A schematic illustlation of Si/SiO_2 interface.([1])

いトリジマイトと Si 基板の界面構造を提案している. 以降, 本論文では $Si/SiO_2(001)$ 界面にトリジマイトが存在するモデルを T モデルと呼ぶ.

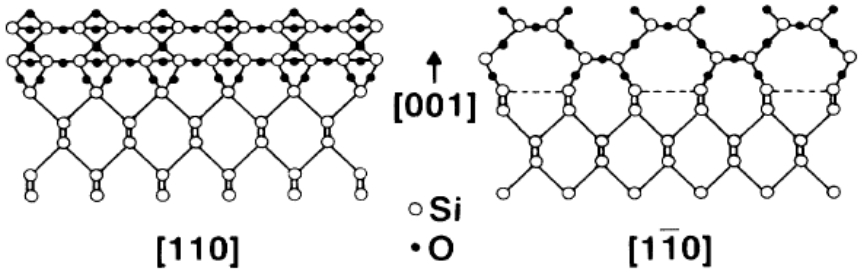

Fig. 1.3: A schematic illustlation of pseudotridymite Si/SiO_2 interface.([2])

Y. Iida et al.[3] は, 熱酸化によって形成された $Si/SiO_2(001)$ 界面に対する, 彼らの行った X 線 CTR 散乱の結果は, クリストバライトのような構造の存在によって解釈できると報告している. 以降, 本論文では $Si/SiO_2(001)$ 界面にクリストバライトが存在するモデルを C モデルと呼ぶ.

Kageshima and Shiraishi[4] によって行われた Si(100) 基板の酸化過程の第一原理計算によれば, 酸化過程中にクォーツのような構造が見られた. 以降, 本論文では $Si/SiO_2(001)$ 界面にクォーツが存在するモデルを Q モデルと呼ぶ.

1.1.3 Si/SiO_2 界面の結合特性

1.1.2 節で述べたように Si/SiO_2 界面の酸化膜側の SiO_2 からなる遷移領域にはサブオキサイドが存在する. サブオキサイドの結合形態としては $Si\text{-}O_xSi_{4-x}$(x=1,2,3,4)(以降本論文では Si^{x+} と表現する) が考えられる. Fig. 1.4 に Himpsel et al.[5] が行った Si/SiO_2(100) 界面に対する Si2p 内殻励起分光スペクトル測定の結果を示す. Si/SiO_2(100) 界面付近に Si^{1+}, Si^{2+}, Si^{3+}, Si^{4+} が存在していることがわかる.

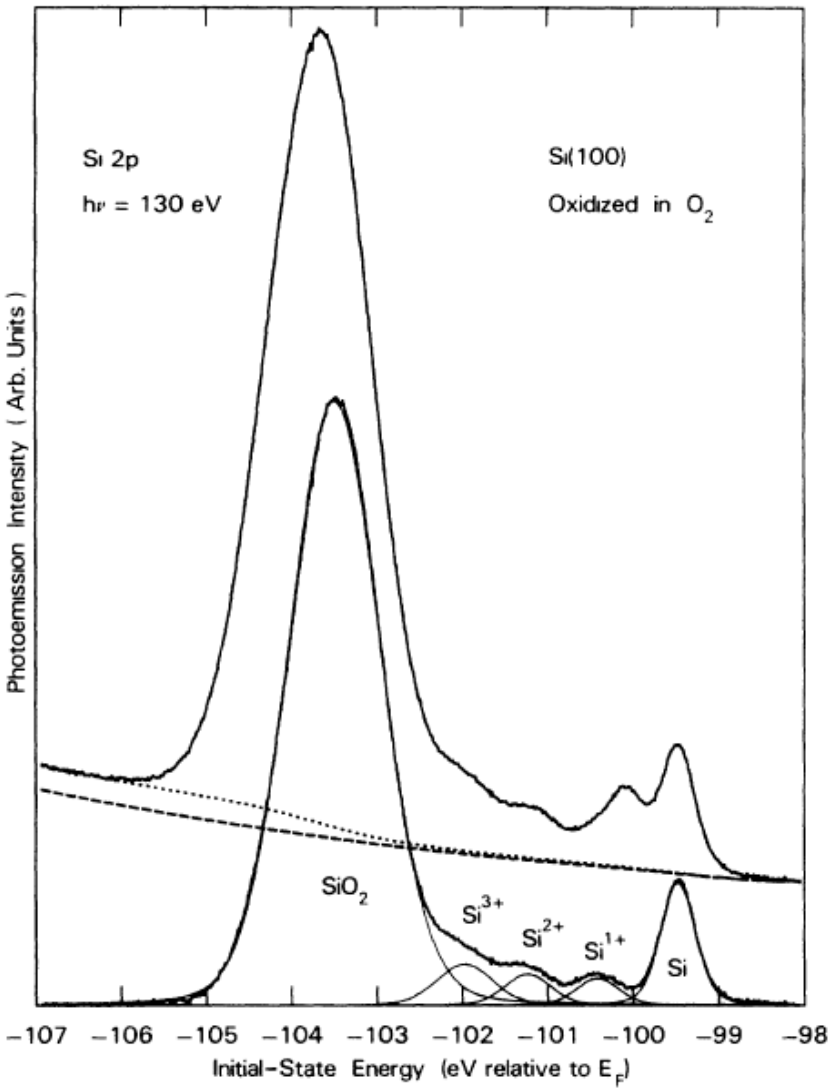

Fig. 1.4: Intermediate-oxidation states at Si/SiO_2(100) interface, identified by their Si 2p core-label shifts([5]).

Si 結晶と SiO_2 結晶のエネルギを基準のゼロエネルギとした場合, サブオキサイド

のエネルギは正の値となることが第一原理計算から示されており [6][7], このペナルティエネルギが界面エネルギに大きく関わっている [7].

Si ダイヤモンド結晶の結合特性は sp3 混成軌道による共有結合である. これに対し SiO_2 結晶の結合特性は Si 原子と O 原子の電気陰性度から考えると, 電荷が O 原子に偏り, 50%が sp3 軌道様の共有結合性, 50%がイオン結合性となっているといえる. このことから, Si/SiO_2 界面から Si 結晶に遷移する領域では, 電荷の偏りが変化し, 共有結合性とイオン結合性も遷移していくと考えられる. このため Capron et al.[8] は Si/SiO_2 界面のための古典分子動力学ポテンシャルでは電荷移動を考慮する必要があると提言している. 同様に常行 [9] も電荷移動の必要性を説いている.

1.1.4 従来の Si/SiO_2 界面に関する計算機シミュレーション

平面波密度汎関数法を用いた Si/SiO_2 界面の計算は数多くなされている. R. Beczko et al.[10] は T モデル, Q モデル, C モデルやこれらにサブオキサイド層が入った構造の界面エネルギを平面波密度汎関数法を用いて算出している. T.Yamasakiel al.[11] は同様に T モデル, Q モデル, C モデルを平面波密度汎関数を用いて計算し, SiO_2 層の厚さとの構造の安定性について述べている. A. Bongiorno and A. Pasquarello[7] は水素でターミネイトされたサブオキサイドの存在するトリジマイト型 Si/SiO_2 界面構造を計算し, サブオキサイドのペナルティエネルギと界面エネルギの関係について論じている. Kageshima and Shiraishi[4] は第一原理分子動力学によって Si(001) 基板の酸化過程をシミュレーションして, 酸化過程中の原子構造の特徴について述べている. しかしながら, これらの計算では空間スケールは原子は数 10 個程度, 時間スケールは静的計算もしくは短い時間に限られる.

原子間ポテンシャルを用いた Si/SiO_2 界面の計算もいくつかなされている. J. Tersoff[12] らはサブオキサイドペナルティエネルギとひずみエネルギを考慮した Keating ポテンシャルによってモンテカルロシミュレーションを行い, a-Si/c-SiO_2(001) 界面を作成し, 界面の構造や酸化過程について特徴を述べている. T. Watanebe and I. Ohdomari は SW ポテンシャル関数形を Si/SiO_2 界面に適用できるように MO 法によるクラスタ計算に合わせ込み [13], Si(001) 基板の酸化過程について古典分子動力学計算を行っている. T. Umeno et al.[14] は Tersoff ポテンシャル関数形を Si/SiO_2 界面に適用できるように平面波密度汎関数法の計算に合わせ込んでいる.

ただし, 従来の古典分子動力学の研究では電荷の移動効果を取り込んだ Si/SiO_2 界面用のポテンシャルの例は見当たらない.

1.2 本研究の目的

本研究の最終的な目的は半導体技術上不可欠な c-Si/a-SiO_2 界面の性質を計算機シミュレーションによって明らかにすることである. 詳細な性質を論じるためには第一原理計算が必要となるが, 現状, 第一原理計算では計算規模が時間スケールで短いために, アニールや酸化などの長時間の計算が必要となる c-Si/a-SiO_2 界面を作成する計算が難しい. このため, 大まかな c-Si/a-SiO_2 界面作成を目的とした分子動力学を行いたいのだが, 精度の良い Si/SiO_2 界面用原子間ポテンシャルは存在しない. よって, 1.1.3 節で述べたように電荷移動を考慮した精度の良い Si/SiO_2 界面用原子間ポテンシャルの開発が本研究の目的とした.

1.3 本論文の構成

第 1 章 序論 では, 本研究の背景と従来の研究について概説し, 本研究の目的を示した.

第 2 章 計算手法 では, 本研究で用いた計算手法について説明を行う.

第 3 章 ポテンシャル関数形の提案 では, 本研究で新たに開発したポテンシャル関数形の導出について述べる.

第 4 章 ポテンシャル合わせ込みのための第一原理計算計算 では, 本研究でポテンシャル合わせ込みに用いるために行った第一原理計算の結果について述べる.

第 5 章 遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティング では, 遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルフィッティングの詳細について述べる.

第 6 章 ポテンシャル合わせ込みの結果 では, 合わせ込んだポテンシャルのポテンシャル合わせ込みに用いた系への適用性について述べる.

第 7 章 結論 では、本研究を通して得られた結論を総括する。

第2章　計算手法

2.1 緒言

本章では本研究で用いる分子動力学法, 第一原理分子動力学法, 遺伝的アルゴリズムについて述べる.

2.2 分子動力学法

分子動力学法とは, 計算機上の分子・原子にある経験的ポテンシャルを与えることによって原子に働く力を求め, 与えられた系の運動方程式に基づいて原子を動かし, 挙動を捉える計算手法である. 原子レベルでの挙動が容易に計算できることから多くの研究がなされてきた.
実際には

(1) 初期条件の作成

(2) 原子間力を計算する原子対を求める (book-keeping 法)

(3) ポテンシャルにより原子間力を算出

(4) Verlet 法によって, Δt 後の原子の位置・速度を求める

(5) 物理量の算出

(6) (2) に戻る

という手順で各原子の時間軌跡が求まることになる.

2.2.1 周期境界条件

実際に計算機で 10^{22} 個程度の原子は今の計算機能力では扱えない. そこで, 通常バルクの性質を表すためには周期境界条件を用いる. バルクの性質を見る場合には境界として周期境界条件を使うのが一般的である. 周期境界条件とは, 原子の集合を長さ L の 1 つの単位胞 (unit cell) と考え, その周り (image unit) に同じものが周期的に並んでいると考える境界条件 (図 2.1) で, 擬似的な無限系を作ることができ, エネルギーが正確に保存され, 物理的矛盾が少ない.

2.2.2 book-keeping 法

原子間の力は原子間距離が長くなれば非常に小さくなるので, せいぜい数単位格子長さ範囲を計算すれば近似的に良いとされている. 原子間力を計算する範囲を半

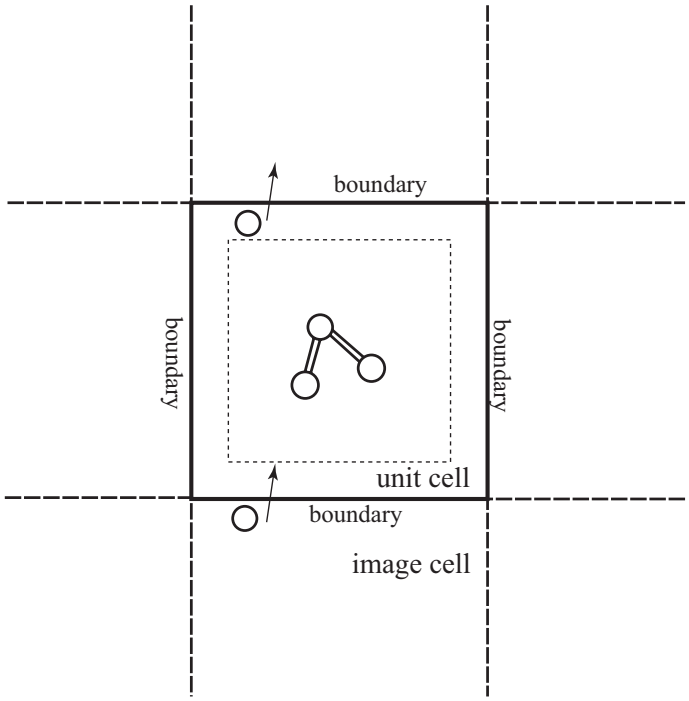

Fig. 2.1: Periodic boundary condition

径 r_c とすると, ある原子の半径 r_c の球内の原子をあらかじめ覚えておいて, その原子との間の力のみを求めれば計算時間を削減できる. また, 登録する原子を r_c 内だけに設定すると原子の位置が更新されるたびに再登録をする必要があるので, 登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c(> r_c)$ とすれば毎回の再登録が必要でなくなり効率的である. 以上の方法を book-Keeping 法と呼ぶ. 図 2.2 にその概念図を示す. R_c, または有効ステップ N_{up} は以下のように決定される.

温度 TK での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T を出す. 粒子の最大速度は平均速度の 3 倍程度なので (分布より確認), $v_{max}^T \simeq 3v_{ave}^T$, これと計算時間 (有効ステップ)$N_{up}\Delta t$ を掛け合わせたものがその時間ステップに粒子が動ける最大距離 $\Delta r_c = v_{max}^T N\Delta t$ なので, r_c に Δr_c を足せば少なくとも N_{up} ステップでは, $R_c(= r_c + \Delta r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる.

2.2.3 Ewald の方法

原子間ポテンシャルのうちクーロンポテンシャルの影響は非常に遠距離に及び, カットオフを用いる手法では計算精度が悪くなってしまう. そこでこのクーロンポテンシャルを精度よく計算する方法に Ewald の方法がある. この方法によれば, 基本

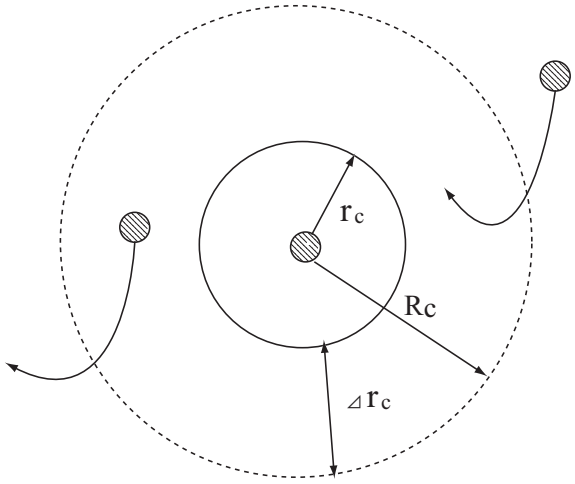

Fig. 2.2: book-keeping method for MD calculation

セル内のイオンは勿論, 基本セルのイオンと全てのイメージセルからのクーロンポテンシャルを計算することができる.

すなわち, Fig. 2.3(a) に示す原子 i に相互作用を及ぼす点電荷の分布を Fig. 2.3(b) のように点電荷を逆符号でガウス分布する電荷とペアになった電荷の分布と Fig. 2.3(c) にようにこのガウス分布と逆符号を持った分布と原子 i に対するガウス分布の電荷 (破線部) も合わせた電荷, 及び Fig. 2.3(c) の破線の逆符号を持った電荷との 3 つの電荷分布の重畳と考える.

分解された 3 つの電荷分布のうち 1 つ目の電荷分布は 1 対ごとに電荷がキャンセルされているので, 原子 i から遠くはなれた原子位置での電荷分布との相互作用は小さく, 原子 i 近傍のみの影響力を計算するだけで良い. 2 つ目の電荷分布は滑らかなガウス分布であるので, フーリエ展開をしても高周波成分が少ないので, 少数の展開項のみで遠距離に及ぶ相互作用を無限遠にわたって求めることができる. 3 つ目の相互作用は原子 i の位置によらないので,　原子 i に働く力としての寄与はない.

詳しい導出過程は省くが, 最終的にエネルギは以下のようになる.

$$\Phi = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\left(\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3\right) \tag{2.1}$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{2}\sum_i\sum_j q_i q_j \sum_{\boldsymbol{R}}{}' \frac{erfc\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|} \tag{2.2}$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{\Omega}\sum_i\sum_j q_i q_j \sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right)\cos\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)\frac{1}{\boldsymbol{g}^2} \tag{2.3}$$

$$= \frac{4\pi}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right)$$

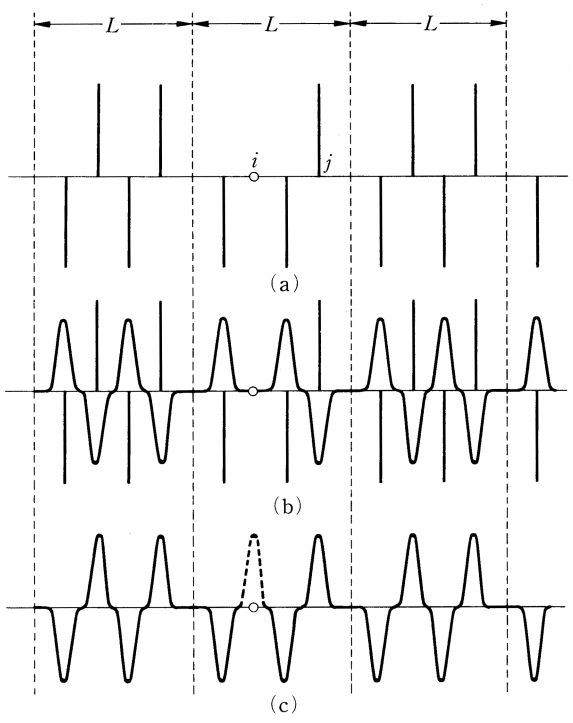

Fig. 2.3: Ewald sum

$$\times \left[\left\{ \sum_i z_i \cos\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) \right\}^2 + \left\{ \sum_i z_i \sin\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) \right\}^2 \right] \frac{1}{\boldsymbol{g}^2} \tag{2.4}$$

$$\Phi_3 = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_i z_i^2 \tag{2.5}$$

ここで, Φ はクーロンポテンシャル, Φ_1 は Fig. 2.3(b) に示す分布のエネルギ, Φ_2 は Fig. 2.3(c) に示す逆空間のエネルギ, Φ_3 は Fig. 2.3(c) に示す破線の分布のエネルギである. q_i は原子 i の電荷量, r_i は原子 i の位置ベクトル, r_{ij} は原子 i の原子 j に対する相対位置ベクトル, $\boldsymbol{R}$ は基本セルとレプリカセルの相対位置ベクトル, α は電荷の広がりを示すパラメータ, $\boldsymbol{g}$ は基本セルの逆ベクトル, Ω は基本セルの体積である. また, 式 (2.2) における $'$ は i=j の場合 $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{0}$ を除くことを表し, 式 (2.3)(2.4) における $'$ は $\boldsymbol{g}=\boldsymbol{0}$ を除くことを表す.

また, 原子間力は以下のようになる.

$$\boldsymbol{F_{1,i}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{\partial\Phi_1}{\partial\boldsymbol{r_i}} \tag{2.6}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} q_i \sum_j q_j \sum_{\boldsymbol{R}}{}' e^2 \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\alpha^2 \left|\boldsymbol{r_{ij}}+\boldsymbol{R}\right|^2\right) + \frac{erfc\left(\alpha\left|\boldsymbol{r_{ij}}+\boldsymbol{R}\right|^2\right)}{\left|\boldsymbol{r_i j}+\boldsymbol{R}\right|^2} \right\} \times \frac{(\boldsymbol{r_{ij}}+\boldsymbol{R})}{|\boldsymbol{r_{ij}}+\boldsymbol{R}|} \tag{2.7}$$

$$\boldsymbol{F_{2,i}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{\partial\Phi_2}{\partial\boldsymbol{r_i}} \tag{2.8}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{4\pi}{\Omega} q_i \sum_j q_j \sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right) \sin\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_{ij}}\right) \frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{g}^2} \tag{2.9}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\frac{4\pi}{\Omega} q_i \sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right) \times \left[\left\{ \sum_j z_j \cos\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) \right\} \sin\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) - \left\{ \sum_j z_j \sin\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) \right\} \cos\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r_i}\right) \right] \times \frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{g}^2} \tag{2.10}$$

ガウス関数中における α は電荷の広がりを表すパラメータであり, α を大きく取れば分布が急峻になり, Φ_1 における実空間の和を狭い範囲に限定することができるが, Φ_2 における平面波をより高周波まで, つまり, 逆空間の和を広く取らねばならない. これらが最も良く収束するのは, ユニットセルの寸法 L に対して, $\alpha = \frac{5}{L}$ 程度のときであるとされている.

2.2.4 電荷移動分子動力学法

電荷移動分子動力学法とは各 MD ステップごとに系のエネルギが最小となるように各原子の電荷を変動させる手法である. ポテンシャルエネルギのうち電荷に関わるのは主に静電エネルギであるが, そのほか原子間反発項や共有結合項に電荷が組み入れられることもある.

静電エネルギの取扱い

通常の原子間ポテンシャルに以下に示すような形式で静電エネルギを加える手法を ES+アプローチと言う [15].

先ず, 系の静電エネルギ E_{es} は次のように表すことが出来る.

$$E_{es} = \sum_i E_i\left(q_i\right) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} V_{ij}\left(\boldsymbol{r_{ij}}; q_i, q_j\right) \tag{2.11}$$

ここで E_i は原子 i 自身のエネルギであり, Taler 展開によって以下のように書ける.

$$E_i(q_i) = E_i(0) + \chi_i^0 q_i + \frac{1}{2} J_i^0 q_i^2 \tag{2.12}$$

ここで, $\chi_i = \frac{\partial E}{\partial q_i}$ は電気陰性度であり, J_i^0 は atomic hardness である.

また, V_{ij} は原子間静電相互作用のエネルギであり, 以下のように表すことが出来る.

$$V_{ij}\left(\boldsymbol{r_{ij}}; q_i, q_j\right) = \int\int \frac{\rho_i\left(\boldsymbol{r_1}; q_i\right)\rho_j\left(\boldsymbol{r_2}; q_j\right)}{r_{12}} d\boldsymbol{r_1} d\boldsymbol{r_2} \tag{2.13}$$

ここで, $\rho_i\left(\boldsymbol{r}; q_i\right)$ は総電荷 q_i を持つ原子 i の電荷分布を表す. 電荷分布 $\rho_i\left(\boldsymbol{r}; q_i\right)$ は有効核電荷と価電子の分布からなる以下の形を仮定することが多い.

$$\rho_i\left(\boldsymbol{r}, q_i\right) = Z_i e\delta\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i}\right) + \left(q_i - Z_i\right) e f_i\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i}\right) \tag{2.14}$$

ここで Z_i は有効核電荷であり, f_i は最外殻電子の分布関数とする. 式 (2.14) を式 (2.13) で展開し, 式 (2.11) に適用すれば, 静電エネルギは以下の形になる.

$$E_{es} = E_0 + \sum_i q_i\chi_i + \frac{1}{2}\sum_{i,j} q_i q_j V_{ij} \tag{2.15}$$

最外殻電子の分布関数 f_i は Slater の 1s 軌道を模して, $f_i\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i}\right) = \frac{\xi_i^3}{\pi}\exp\left(-2\xi_i\left|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_i}\right|\right)$ とすることが多い. この形式は計算も簡単にする.

E_0, χ_i, V_{ij} は以下にようである.

$$E_0 = \sum_i E_i(0) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} Z_i Z_j \tag{2.16}$$

$$\times \left([f_i|f_j] - [i|f_j] - [j|f_i] + \frac{1}{r_ij} \right) \tag{2.17}$$

$$\chi_i = \chi_i^0 + \sum_j Z_j \left([j|f_i] - [f_i|f_j] \right) \tag{2.18}$$

$$V_{ij} = J_i^0 \delta_{ij} + [f_i|f_j] \tag{2.19}$$

但し, 表現 $[\rho_a|\rho_b]$ と $[a|\rho_b]$ については以下のように定義する.

$$[\rho_a|\rho_b] = \int\int \frac{\rho_a(\boldsymbol{r_1})\rho_b(\boldsymbol{r_2})}{r_{12}} d\boldsymbol{r_1} d\boldsymbol{r_2} \tag{2.20}$$

$$[a|\rho_b] = \int d\boldsymbol{r} \frac{\rho_b(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r_a}|} \tag{2.21}$$

分子動力学上の周期構造に対して計算するのだから, $f_i^{\boldsymbol{R}} \equiv f_i(\boldsymbol{r_i} - \boldsymbol{R})$ と定義すれば, 式 (2.18) と式 (2.19) は以下のようになる.

$$\chi_i = \chi_i^0 + \sum_j Z_j \left\{ \sum_{\boldsymbol{R}} \left[j|f_i^{\boldsymbol{R}} \right] - \left[f_i^0|f_j^{\boldsymbol{R}} \right] \right\} \tag{2.22}$$

$$V_{ij} = J_i^0 \delta_{ij} + \sum_{\boldsymbol{R}} \left[f_i^0|f_j^{\boldsymbol{R}} \right] \tag{2.23}$$

系の静電エネルギを最小にしたときには, $\sum_i q_i = 0$ の拘束条件を Lagrange の未定定数法によって組み入れれば,

$$L = E_{es} - \mu \sum_i q_i \tag{2.24}$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} = \chi_i + \sum_j V_{ij} q_j - \mu = 0 \tag{2.25}$$

$$\sum_j V_{ij} q_j = \mu - \chi_i \tag{2.26}$$

となる.

未定定数は $\mu = \chi_i + \sum_j V_{ij} q_j = \frac{\partial E_{es}}{\partial q_i}$ であり, これは化学ポテンシャルであるといえる. このとき, $\mu = \mu_i = \frac{\partial E_{es}}{\partial q_i}$ であるから, このとき全ての原子について化学ポテンシャルが等しくなると言える.

実際の適用

実際の計算においては発散を防ぎ, 系の正味電荷を 0 にするために $\sum_i q_i = 0$ の条件を課すことが多い. ここで q_i は原子 i の実効電荷である. よって, 具体的には $\sum_i q_i = 0$ の拘束条件を「正確なペナルティ法」(exact penalty method)[16] によって

組み入れると,

$$\phi = E_{tot}\left(q_1 \cdots q_n\right) + W\left(\sum_i q_i\right)^2 \tag{2.27}$$

を最小化することになる. ここで E_{tot} は系のポテンシャルエネルギ, W は十分大きな正の実数である. 他にも外点ペナルティ法や拡張 Lagrange の未定乗数法等が考えられるが, この手法では毎 MD ステップごとにペナルティパラメタを変更しながら何度も収束計算を行わなければならず現実的ではない.

最小化については

$$\frac{\delta E_{tot}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\delta q_i} + 2Wq_i \tag{2.28}$$

を勾配として, 共役勾配法や最急降下法を行えば良い.

2.3 第一原理分子動力学法

第一原理分子動力学 (FPMD) 法は、原子の動きの度毎に電子系について密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) に基づく第一原理バンド計算を実行し、全エネルギー（内部エネルギー）と原子に働く力を正確に求め、分子動力学計算や静力学緩和計算を高精度に行う方法である. 実質的には, 平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法バンド計算を高速, 高効率に且つ少ないメモリーで実行する計算技術であり, 電子構造計算を高効率化するテクニックと平面波基底数を減らすような効率的な擬ポテンシャルを構築して用いるテクニックとからなる. 前者のテクニックとして, オリジナルの Car-Parrinello 法以降, 共役勾配法など新たな方法が提案されており, 大規模構造や金属的な系についてはそれらが用いられることが多くなっている [17]. 以下に密度汎関数理論による平面波擬ポテンシャル法を用いた第一原理分子動力学の枠組みについて説明する.

2.3.1 Born-Oppenheimer 近似

電子の質量が原子核に比べ充分小さいため, 原子核の運動に対して瞬時にその原子配置に対する最安定構造を取ることができるとした近似が Born-Oppenheimer 近似 (断熱近似) である. 系に対して, この Born-Oppenhaimer 近似を行う. これによって, 原子の力学と電子の力学とを分離して, 個別に計算できるようになる.

2.3.2 密度汎関数理論とバンド計算

まず現在の原子の位置に対する電子状態を密度汎関数理論を用いて計算することになる.

密度汎関数法とは以下のように基底状態の電子状態を求める手法である. 電子密度分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ の汎関数として, 多電子系の基底状態の全エネルギー $E_{tot}[\rho]$ が以下のように一意的に与えられる.

$$E_{tot}[\rho] = \int V(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}^3 + T[\rho] + \frac{e^2}{2}\int\int \frac{\rho(\boldsymbol{r\prime})\,\rho(\boldsymbol{r})}{\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}} d\boldsymbol{r}'^3 d\boldsymbol{r}^3 + E_{xc}[\rho] \quad (2.29)$$

第 2 項は ρ を与えるような一電子近似の電子系の運動エネルギー, 第 3 項は電子間静電相互作用, 第 4 項は全ての電子間多体相互作用を含む交換相関エネルギー項である.

この $E_{tot}[\rho]$ を $\rho(\boldsymbol{r})$ について変分することにより, 以下の Kohn-Sham 方程式が求められる.

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \quad (2.30)$$

$$V_{eff}(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r}) + V_H(\boldsymbol{r}) + \mu_{xc}(\boldsymbol{r}) \quad (2.31)$$

$$V_H(\boldsymbol{r}) = \int \frac{e^2\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}' \quad (2.32)$$

$$\mu_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (2.33)$$

この Kohn-Sham 方程式は一電子 Schrödinger 方程式であり, これによって多電子問題を解決できる. Kohn-Sham 方程式を自己無撞着に解くことによって, 波動関数を求めることができる. そして, 波動関数から以下のように電子密度 ρ が求められる.

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \quad (2.34)$$

しかし, 交換相関エネルギーと交換相関ポテンシャルの正確な形がわからない. ここで, 局所密度近似 (LDA) により, 一様電子ガスの交換相関エネルギー密度 ϵ_{xc} を用いて,

$$E_{xc}[\rho(\boldsymbol{r})] = \int \epsilon_{xc}(\boldsymbol{r})\,\rho(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}^3 \quad (2.35)$$

$$\mu_{xc}(\boldsymbol{r}) = \epsilon_{xc}(\boldsymbol{r}) + \rho(\boldsymbol{r})\frac{\delta\epsilon_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.36)$$

と表せる. また, 一般化密度勾配近似 (GGA) を用いると, $f_{xc}(\rho, \nabla\rho)$ を一様な電子密度に密度勾配を考慮した補正を施した関数として,

$$E_xc[\rho(\boldsymbol{r})] = \int f_{xc}(\rho, \nabla\rho)\, d\boldsymbol{r}^3 \tag{2.37}$$

$$\mu_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial f_{xc}}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f_{xc}}{\partial \nabla\rho} \tag{2.38}$$

となる.

2.3.3 平面波擬ポテンシャル法

kohn-sham 方程式においては価電子のみを解き, 内殻の効果を価電子のハミルトニアンと擬ポテンシャルを平面波基底で展開を行う. 擬ポテンシャルとは, 電子が感じる screen された有効ポテンシャルのことであり, 計算に用いる平面波基底を減らすためにこれを設定したカットオフ距離以内ではポテンシャルを浅く滑らかにする. カットオフ距離以内での擬波動関数のノルムを保存するようにしたノルム保存擬ポテンシャルやさらにソフトネスを高めたウルトラソフト型擬ポテンシャルなどがある.

平面波基底系を以下のように取る.

$$\mid \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G} >= \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})] \tag{2.39}$$

ここで, Ω は結晶全体の体積, $\boldsymbol{G}$ は逆格子ベクトル, $\boldsymbol{k}$ は Brillouin ゾーン内の波数ベクトルである.

また, 結晶系では一般に以下の式が成立する.

$$\Omega^{-1} \int \exp[i\boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{r}]\, d\boldsymbol{r}^3 = \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{0}} \tag{2.40}$$

さらに, ブラーベクトルとケットベクトルの内積は以下のように表される.

$$\langle \phi \mid \psi \rangle = \int \phi^*(\boldsymbol{r})\, \psi(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r}^3 \tag{2.41}$$

よって, 式 (2.39), (2.40), (2.41) より

$$\begin{aligned}
\langle \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G} \mid \boldsymbol{k} + \boldsymbol{G}' \rangle &= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})]\right)^* \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})]\, d\boldsymbol{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \int \exp[-i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})] \exp[i(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{G})]\, d\boldsymbol{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \int \exp[i(\boldsymbol{G}' - \boldsymbol{G})]\, d\boldsymbol{r}^3 \\
&= \delta_{\left(\boldsymbol{G}' - \boldsymbol{G}\right),\boldsymbol{0}} \\
&= \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{G}'}
\end{aligned} \tag{2.42}$$

のように規格化直交系である.

よって, kohn-sham 方程式の運動エネルギーの項の行列要素 $\left\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \mid -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \right\rangle$ は以下のようになる. 式 (2.39), (2.40) より

$$
\begin{aligned}
& \left\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \middle| -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 \middle| \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \right\rangle \\
= & \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp\left[i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right]\right)^* \left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\right] \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp\left[i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] d\boldsymbol{r}^3 \\
= & \Omega^{-1} \int \exp\left[-i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] \left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2\right] \exp\left[i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] d\boldsymbol{r}^3 \\
= & \Omega^{-1} \int \exp\left[-i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] \left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\right\} \left\{i^2 \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \mid^2\right\} \exp\left[i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] d\boldsymbol{r}^3 \\
= & \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \mid^2 \int \exp\left[-i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] \exp\left[i\left(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] d\boldsymbol{r}^3 \\
= & \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \mid^2 \int \exp\left[i\left(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}\right)\cdot\boldsymbol{r}\right] d\boldsymbol{r}^3 \\
= & \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \mid^2 \delta_{\left(\boldsymbol{G}'-\boldsymbol{G}\right),\boldsymbol{0}} \\
= & \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \mid^2 \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{G}'} \\
= & \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \mid^2 \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{G}'} \qquad (2.43)
\end{aligned}
$$

次にポテンシャル成分について考える. 式 (2.31 における $V\left(\boldsymbol{r}\right)$ 成分は外場の影響がないとすれば, 擬ポテンシャル $V^{PS}\left(\boldsymbol{r}\right)$ である. a 原子の擬ポテンシャルが局所成分 $V_a^L\left(r\right)$ (全体に渡って作用するポテンシャル) と非局所成分 $\sum_l P_l^+ V_{a,l}^{NL}\left(r\right) P_l$(但し P_l は a 原子を中心として l の軌道角運動量を持つ波成分への射影演算子, カットオフ距離内のみでのポテンシャル) から成るとする. よって, 系全体の擬ポテンシャルは系全体の局所成分の和 $V_L\left(\boldsymbol{r}\right)$ と非局所成分の和 $V_{NL}\left(\boldsymbol{r}\right)$ とに分けることができる.

$$V(\boldsymbol{r}) = V_L\left(\boldsymbol{r}\right) + V_{NL}\left(\boldsymbol{r}\right) \qquad (2.44)$$

系全体の局所成分の和 $V_L\left(\boldsymbol{r}\right) = \sum_{\boldsymbol{R}} \sum_{\boldsymbol{t_a}} V_a^L\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{t}_a\right)$ ($\boldsymbol{t}_a$ は a 原子の位置ベクトル, $\boldsymbol{R}$ はセルの並進ベクトル) は式の形から明らかに格子周期関数であり, 一般に格子周期関数 $u\left(\boldsymbol{r}\right)$(格子ベクトル $\boldsymbol{R}$ に対して, $u\left(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}\right) = u\left(\boldsymbol{r}\right)$) は逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}$ のフーリエ級数によって以下のように展開可能であるから,

$$u\left(\boldsymbol{r}\right) = \sum_{\boldsymbol{G}} u\left(\boldsymbol{G}\right) \exp\left[i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}\right] \qquad (2.45)$$

但し,

$$u(\boldsymbol{G}) = \Omega^{-1} \int u(\boldsymbol{r}) \exp[-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}]\, d\boldsymbol{r}^3 \tag{2.46}$$

よって, $V_L(\boldsymbol{r})$ も以下のようにフーリエ級数で展開することができる.

$$\begin{aligned}
V_L(\boldsymbol{r}) &= \sum_{\boldsymbol{G}} V_L(\boldsymbol{G}) \exp(i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) && (2.47)\\
V_L(\boldsymbol{G}) &= \Omega^{-1} \int V_L(\boldsymbol{r}) \exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} && (2.48)\\
&= \Omega^{-1} \sum_{\boldsymbol{R}} \sum_{\boldsymbol{t_a}} \int V_a^L(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{t_a}) \exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} && (2.49)\\
&= \Omega^{-1} \sum_{\boldsymbol{R}} \sum_{\boldsymbol{t_a}} \int V_a^L(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{t_a}) \exp(-i\boldsymbol{G}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}-\boldsymbol{t_a})) d\boldsymbol{r} && (2.50)\\
&= \Omega_c^{-1} \sum_{\boldsymbol{t_a}} V_a^L(\boldsymbol{G}) \exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}) && (2.51)\\
V_a^L(\boldsymbol{G}) &= \int V_a^L(\boldsymbol{r}) exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} && (2.52)
\end{aligned}$$

ここで, Ω_c は結晶全体の体積はユニットセルの体積である. よって, $V_L(\boldsymbol{r})$ に $<\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}|$ と $|\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'>$ を作用させると,

$$\begin{aligned}
&\left\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \mid V^L(\boldsymbol{r}) \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \right\rangle && (2.53)\\
=\ &\left\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \middle| \sum_{\boldsymbol{G}} V^L(\boldsymbol{G}) \exp[i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}] \middle| \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \right\rangle\\
=\ &\int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}]\right)^* \sum_{\boldsymbol{G}''} V^L(\boldsymbol{G}'') \exp[i\boldsymbol{G}''\cdot\boldsymbol{r}]\, \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{r}]\, d\boldsymbol{r}^3\\
=\ &\Omega^{-1} \int \exp[-i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}] \sum_{\boldsymbol{G}''} V^L(\boldsymbol{G}'') \exp[i\boldsymbol{G}''\cdot\boldsymbol{r}] \exp[i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}')\cdot\boldsymbol{r}]\, d\boldsymbol{r}^3\\
=\ &\sum_{\boldsymbol{G}''} V^L(\boldsymbol{G}'') \Omega^{-1} \int \exp[i(\boldsymbol{G}'+\boldsymbol{G}''-\boldsymbol{G})\cdot\boldsymbol{r}]\, d\boldsymbol{r}^3\\
=\ &\sum_{\boldsymbol{G}''} V^L(\boldsymbol{G}'')\, \delta_{\left(\boldsymbol{G}'+\boldsymbol{G}''-\boldsymbol{G}\right),\mathbf{0}}\\
=\ &\sum_{\boldsymbol{G}''} V^L(\boldsymbol{G}'')\, \delta_{\boldsymbol{G}'',\left(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'\right)}\\
=\ &V(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}') && (2.54)
\end{aligned}$$

となる.

よって, Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンの各成分は以下のようになる.

$$\langle \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G} \mid \mathcal{H} \mid \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}' \rangle \tag{2.55}$$

$$
\begin{aligned}
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\, \boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'\,|^2 \delta_{\boldsymbol{G},\boldsymbol{G}'} + V_L(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}') \\
&\quad + V_{NL}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G},\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}') + V_H(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}') + \mu_{xc}(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}')
\end{aligned} \tag{2.56}
$$

ここで, V_H は静電ポテンシャルであり,

$$
V_H(\boldsymbol{G}) = \frac{8\pi\rho(\boldsymbol{G})}{|\boldsymbol{G}|^2} \tag{2.57}
$$

となる. この行列の n 番目の固有値 $E_{\boldsymbol{k}^n}$ とこれに属する固有ベクトル $C^n_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}}$ を求めれば, 固有関数 $\psi_{kn}(\boldsymbol{r})$ は以下のようになる.

$$
\psi_{kn}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{G}} C^n_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} |\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}> \tag{2.58}
$$

固有値 $E_{\boldsymbol{k}_n}$ は即ちエネルギを表すから, 電子を低エネルギの状態からスピンを含めて 2 電子ずつ詰めて行く. よって, 電子密度分布は以下のようになる.

$$
\begin{aligned}
\rho(\boldsymbol{r}) &= \sum_{n}^{occ} \sum_{\boldsymbol{k}}^{B.Z.} |\psi_{kn}(\boldsymbol{r})|^2 \\
&= \sum_{n}^{occ} \sum_{\boldsymbol{k}}^{B.Z.} \sum_{\boldsymbol{G}} \sum_{\boldsymbol{G}'} C^n_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}} C^n_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{G}'} \Omega^{-1} exp\left[i(\boldsymbol{G}-\boldsymbol{G}'\cdot\boldsymbol{r})\right]
\end{aligned} \tag{2.59}
$$

この求まった電子密度が入力に使用した電子密度と等しければ, 自己無撞着に解けたことになる. 等しくなければ, この求まった電子密度を用いて新たな電子密度, 例えば $\rho_{new} = (1-\alpha)\rho_{in} + \alpha\rho_{out}$ を再度入力として電子密度を計算し, 入力の電子密度と出力の電子密度が等しくなるまで計算を行う. しかし, このように行列を解くと N^3 オーダの計算量が必要となってしまう.

2.3.4 波動関数の仮想的な運動方程式から電子状態を解く手法

前節のように, Kohn-Sham 方程式を平面波展開して行列を対角化して解くには, N^3 オーダの計算量が必要となる. ところが, 波動関数に関しての仮想的な運動方程式から電子状態を解く手法を用いれば, 計算量を最大 NlogN まで減らすことができる. この考え方を用いた手法を統べて, 広義に Car-Parrrinello 法と呼ぶ. この手法には狭義の Car-Parrrinello 法, 最急降下法, 共役勾配法などがある.

まず,$\{\psi_i\}$ の規格化条件付きの最小化を Lagrange の未定定数法を使うと以下のようになる.

$$
\tilde{E}_{tot} = E_{tot} - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\langle\psi_i|\psi_j\rangle - \delta_{ij}\right) \tag{2.60}
$$

これの変分は以下のようになる.

$$\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{{\psi_i}^*} = \frac{\partial E_{tot}}{{\psi_i}^*}\psi_i - \lambda\psi_i = [H-\lambda]\,\psi_i \qquad (\lambda = \langle\psi_i|H|\psi_i\rangle) \tag{2.61}$$

この $-[H-\lambda]\,\psi_i$ を波動関数の 2 階微分 (波動関数に働く力) としたのが狭義の Car-Parrrinello 法である. 解く方程式は μ を波動関数の仮想的な質量として, 以下のようになる.

$$\mu\ddot{\psi}_i = -[H-\lambda]\,\psi_i \tag{2.62}$$

この $-[H-\lambda]\,\psi_i$ を波動関数の 1 階微分 (波動関数の速度) としたのが最急降下法法である. 解く方程式は以下のようになる.

$$\mu\dot{\psi}_i = -[H-\lambda]\,\psi_i \tag{2.63}$$

この $-[H-\lambda]\,\psi_i$ と共役勾配方向に波動関数を変化させるのが共役勾配法である. 最急降下法よりも早く収束する.

ψ_i をこれらの運動方程式または共役勾配法に従って変化させて行き, 最終的に $-\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{{\psi_i}^*} = -[H-\lambda]\,\psi_i = 0$ を満たす ψ_i が求まる. これは $H\psi_i = \lambda\psi_i$ であり, Kohn-Sham 方程式を解くのと同等である.

2.3.5 VASP における計算精度の検証

本研究における第一原理計算では平面波密度汎関数法第一原理計算パッケージ VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[18] を用いる. 最適な計算条件の検討と計算精度の確認を行う.

$\alpha - quartz$ の常圧における平衡状態と弾性定数を求める計算を行った. K 点を Monkhorst-Pack の特殊点法により $4\times4\times4$ のメッシュで発生した. 計算系は原子 18 個である. 平衡状態は共役勾配法を用い, エネルギが最小となるような状態を探索することによって得た. 弾性定数は高圧化における平衡状態を求め, Murnaghan-Fitting を行い, 体積弾性率を得た. 下の Table. 2.1 に示す PAW 法の有無, 平面波エネルギーカットオフ, 交換相関項の条件について, それぞれ計算を行った. PW91 は Perdew と Wang による GGA を示す.

以下の Table. **??**に Table. 2.1 に示す条件による $\alpha - quartz$ の計算結果と先行研究 [25] の結果を示す. 平衡格子定数から LDA は GGA より常圧下の平衡状態をよく再現していることがわかる. GGA の方が LDA より凝集エネルギをよく再現しているが, これは LDA,GGA の一般的な性質である. LDA-PAW, LDA-high は弾性定数を合っているが, LDA-mid, LDA-low において弾性定数を合わないのは, 高圧下の平衡状態

Table 2.1: Calculation Conditions

	LDA-PAW	LDA-high	LDA-mid	LDA-low	GGA-PAW	GGA-high	GGA-mid	GGA-low
PAW	○	×	×	×	○	×	×	×
E_{cutoff}[eV]	1000	520	400	350	1000	520	400	350
xc type	LDA	LDA	LDA	LDA	PW91	PW91	PW91	PW91

Table 2.2: Calculations for equation of states

	exp.	LDA-PAW	LDA-high	LDA-mid	LDA-low
E[eV]	19.2	22.46	22.24	22.32	22.17
a[Å]	4.9160	4.8829	4.8833	4.8908	4.9185
c[Å]	5.4054	5.3760	5.3786	5.3738	5.4030
B[GPa]	34-37	33.27	33.16	31.72	27.93
	GGA-PAW	GGA-high	GGA-mid	GGA-low	other theory
E[eV]	19.74	19.90	19.86	19.74	22.4
a[Å]	5.0140	5.0275	5.0282	5.0383	4.8756
c[Å]	5.5006	5.5221	5.5205	5.5227	5.4052

を再現できていないためである. しかしながら, LDA-PAW のエネルギーカットオフ 1000eV は大きな系を計算するときの記憶域の問題や計算時間の問題から常時使用することは難しい. よって, 本研究で Si-O 系を第一原理計算を行う際には LDA-high の条件を用いることとする.

2.4 実数パラメータ遺伝的アルゴリズム

遺伝的アルゴリズムとは, 解の候補 (個体) の集団から適応度に応じて選択を行って, 次世代へ生存させたり, また, 交叉, 突然変異などにより, 解の候補を変化させ, より良い解の候補を探索するというよう遺伝的操作を繰り返して, 世代を重ねることによって最適化を行う手法である.

一般的な遺伝的アルゴリズムは染色体で 2 進数を表現するが, 本研究においてはポテンシャルパラメータで直接染色体を表現したいため, 実数パラメータ遺伝的アルゴリズムを用いた. 実数パラメータ遺伝的アルゴリズムでは 1 つの実数パラメータが染色体となり, 実数パラメータのセットが個体となる [19].

実数パラメータ遺伝的アルゴリズムは遺伝的操作が 2 進数遺伝的アルゴリズムと異なる. 以下, 実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの遺伝的操作について述べる.

2.4.1 選択

選択とは個体の中で問題への適応度の良いものを生存させたり, 増殖させたりする操作である. 選択については数パラメータ遺伝的アルゴリズムは遺伝的操作も 2 進数遺伝的アルゴリズムも同様であり, 適応度の高い個体を次世代にそのまま残すエリート保存選択, 適応度によって各個体をランク付けし, あらかじめ各ランクに対して決められた確率で子孫を残せるようにするランキング選択, 集団の適応度の総計を求めて, 総計に対する各個体の適応度に応じて選択されるルーレット選択などの通常の遺伝的操作を行うことが出来る.

2.4.2 交叉

交叉とは選択された個体間での変数の組み換えにより, 新しい個体を生成する操作である. 代表的な実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの交叉の手法について述べる.

Linear Crossover

Linear Crossover とは $\chi_i^{(1,t)}$ を親 1 の t 世代の i 番目の変数とし, $\chi_i^{(2,t)}$ を親 2 の t 世代の i 番目の変数としたとき, $0.5\left(\chi_i^{(1,t)}+\chi_i^{(2,t)}\right)$, $\left(1.5\chi_i^{(1,t)}-0.5\chi_i^{(2,t)}\right)$, $\left(-0.5\chi_i^{(1,t)}+1.5\chi_i^{(2,t)}\right)$

を新たな解として生成する交叉である.

A Native Crossover

2 進遺伝的アルゴリズムのように, 変数の交叉位置を選び, 変数を入れ替える手法である. 例えば 1 点交叉を 3 番目の変数位置で入れ替えるとき

$$
\begin{aligned}
Parent1 &: \left(\chi_1^{(1,t)}, \chi_2^{(1,t)}, \chi_3^{(1,t)}, \chi_4^{(1,t)}, \cdots, \chi_n^{(1,t)}\right) \\
Parent2 &: \left(\chi_1^{(2,t)}, \chi_2^{(2,t)}, \chi_3^{(2,t)}, \chi_4^{(2,t)}, \cdots, \chi_n^{(2,t)}\right) \\
Offspring1 &: \left(\chi_1^{(1,t)}, \chi_2^{(1,t)}, \chi_3^{(1,t)}, \chi_4^{(2,t)}, \cdots, \chi_n^{(2,t)}\right) \\
Offspring2 &: \left(\chi_1^{(2,t)}, \chi_2^{(2,t)}, \chi_3^{(2,t)}, \chi_4^{(1,t)}, \cdots, \chi_n^{(1,t)}\right)
\end{aligned}
$$

のように新たな解を生成する.

Blend Crossover

Blend Crossover (BLX-α) とは μ_i を 0 から 1 の乱数として, 次世代の個体の i 番目の変数 $\chi_i^{(1,t+1)}$ を

$$
\chi_i^{(1,t+1)} = (1-\gamma_i)\chi_i^{(1,t)} + \gamma_i \chi_i^{(1,t)} \tag{2.64}
$$

とする交叉である. ただし, $\gamma_i = (1+2\alpha)\,\mu_i - \alpha$ である.

2.4.3 突然変異

突然変異とは選択された個体における変数の値を変化させることによって新しい個体を生成する操作である. 代表的な実数パラメータ遺伝的アルゴリズムの突然変異の手法について述べる.

Random Mutation

この手法はランダムに突然変異を行う手法であり, r_i を 0 から 1 の乱数として, 突然変異によって生成される次世代の個体における i 番目の変数 $y_i^{(1,t+1)}$ を i 番目の変数の上限 $\chi_i^{(U)}$ i 番目の変数の下限 $\chi_i^{(L)}$ のもと,

$$
y_i^{(1,t+1)} = r_i \left(\chi_i^{(U)} - \chi_i^{(L)}\right) \tag{2.65}
$$

とする手法や

$$
y_i^{(1,t+1)} = \chi_i^{(1,t)} + (r_i - 0.5)\Delta_i \tag{2.66}
$$

とする手法である. ここで Δ_i はユーザが設定した i 番目の変数に対する最大の変化幅である.

Normally Distributed Mutation

ゼロ平均ガウス分布 $N(0, \sigma)$ のもと, 突然変異によって生成される次世代の個体における i 番目の変数 $\mathrm{y}_i^{(1,t+1)}$ を

$$y_i^{t+1} = \chi_i^{1,t} + N(0, \sigma) \tag{2.67}$$

とする手法である. 標準偏差 σ はユーザがあらかじめ設定しておく.

第3章　ポテンシャル関数形の提案

3.1 緒言

従来から古典分子動力学法に電荷移動の考え方を用いられることがなされてきたが, 主にイオン項が対象とされることが多かった. 電荷にかかわる項が反発項や共有結合項に用いられることもあるが, 理論的な裏づけがなく, 経験的な関数形のみが適用されている. 本章ではバンドの考え方を用いて, 電荷にかかわる項を共有結合項に組み入れる.

3.2 電荷の効果を考慮したポテンシャル関数の枠組み

ポテンシャル関数は Tersoff ポテンシャル [20] と Brenner ポテンシャル [21] を基本形として, 自己イオン化エネルギ項 E^{self} とイオン結合項 E^{ion} を加え, 共有結合項に電荷の効果 f_q を取り入れることによってポテンシャル関数を構築する. ポテンシャル関数の大枠を以下に示す.

$$\Omega = \sum_i E_i^{self} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi_{ij} \tag{3.1}$$

$$\phi_{ij} = E_{ij}^{rep} + E_{ij}^{cov} + E_{ij}^{ion} \tag{3.2}$$

$$E_i^{self} = E_0 + \chi_i q_i + \frac{1}{2}J_i q_i^2 \tag{3.3}$$

$$E_{ij}^{rep} = f_c\left(r_{ij}\right)\left(q_i\right)A_{ij}\exp(-\lambda_{1,ij}r_{ij}) \tag{3.4}$$

$$E_{ij}^{cov} = -f_c\left(r_{ij}\right)g_{cov}\left(q_i\right)B_{ij}b_{ij}\exp(-\lambda_{2,ij}r_{ij}) \tag{3.5}$$

$$E_{ij}^{ion} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.6}$$

ここで r_{ij} は原子 i, j 間の距離,q_i は原子 i の持つ点電荷, χ_i, J_i は原子 i の自己エネルギにかかわるパラメータ, f_c は原子 i,j 間のカットオフ関数, A_{ij}, B_{ij} は原子 i, j 間のそれぞれ原子間反発項, 共有結合項の係数パラメータ, $\lambda_{1,ij}$, $\lambda_{2,ij}$ 原子 i,j 間のそれぞれ原子間反発項, 共有結合項の分布パラメータ, b_{ij} は原子 i, j 間のボンドオーダである. g_{cov} については共有結合項における電荷の効果を取り入れるための関数であり, この具体的な関数形については次章において検討する.

3.3 電荷項の関数形

西谷 [22] の説明によればバンド理論を用いて, 原子 i における電子の局所状態密度 (以下 LDOS) を $n_i(E)$, Fermi 準位を E_F としたとき, 価電子バンドのエネルギ $E_{band,i}$ は

$$E_{band,i} = \int_{-\infty}^{E_F} E n_i(E) dE \tag{3.7}$$

。

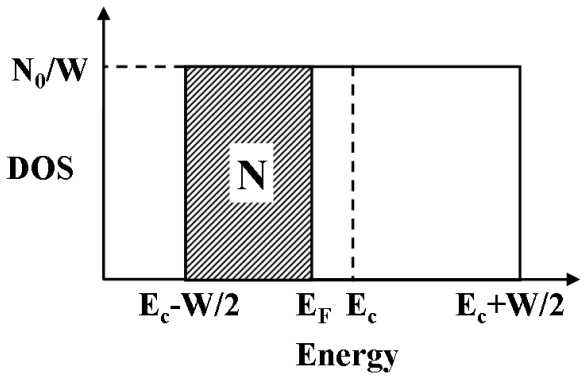

Fig. 3.1: rectangle approximated band

となる. このとき, バンド幅 W, バンドの状態数を N_0, 重心を E_c として, バンドを矩形近似すれば, バンドの高さ (LDOS に相当) は N_0/W となり,

$$E_{band,i} = \int_{-\frac{W}{2}+E_c}^{E_F} E\frac{N_0}{W}dE = \left[\frac{E^2}{2}\frac{N_0}{W}\right]_{-\frac{W}{2}+E_c}^{E_F} \tag{3.8}$$

である. ここで N を実際にこの原子が持っている価電子数とすれば,

$$N = \int_{-\frac{W}{2}+E_c}^{E_F} \frac{N_0}{W}dE = \left[E\frac{N_0}{W}\right]_{-\frac{W}{2}+E_c}^{E_F} \tag{3.9}$$

とできる. よって, 式 (3.8), 式 (3.9) を整理すると, 最終的には以下のようになる.

$$E_{band,i} = \frac{W}{2}\frac{N\left(N-N_0\right)}{N_0} + NE_c \tag{3.10}$$

ところで, 原子 i1 のバンドスペクトルの p 次のモーメント $\mu_{p,i1}$ はモーメント定理より, 原子 i,j を中心とする原子波基底間のタイトバインディングハミルトニアンを H_{ij} とすれば,

$$\begin{aligned}\mu_{p,i1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n(E)dE \\ &= \sum_{i1,i2,\cdots,ip} H_{i1,i2}H_{i2,i3}\cdots H_{ip,i1}\end{aligned} \tag{3.11}$$

と表わすことができる. 等価な近接原子を考えたとき, バンドスペクトルの 2 乗幅 W^2 を示す規格化された 2 次モーメント (母分散) は, タイトバインディングハミルトニアンが 2 中心積分であるから $H_{ij} = H_{ji} = h$ なので,

$$W^2 = \frac{\mu_{2,i}}{\mu_{0,i}} = \frac{1}{N_0}\sum_j H_{ij}H_{ji} = \frac{Z_i h^2}{N_0} \tag{3.12}$$

となる. ここで Z_i は原子 i の配位数である. よって, 各ボンドごとにおけるエネルギは

$$E_{bond,ij} = \frac{E_{band,i}}{Z_i} = \frac{1}{2}\frac{N\left(N-N_0\right)}{N_0}\frac{W}{Z_i} + N\frac{E_c}{Z_i} \tag{3.13}$$

とできる. E_c は近接原子との重なり積分 s の和に比例するとして, ボンドエネルギを原子間反発にかかわる項 E_{rep}, 共有結合にかかわる項 E_{cov} に分けると,

$$E_{rep} = N\frac{E_c}{Z_i} = \frac{N}{Z_i}A\sum_j S_{ij} = ANs \tag{3.14}$$

$$E_{cov} = \frac{1}{2}\frac{N\left(N-N_0\right)}{N_0}\frac{W}{Z_i} \tag{3.15}$$

となり (A は比例定数), 各項の変動部分は

$$E_{rep} = N\frac{E_c}{Z_i} = Ns \propto N \tag{3.16}$$

$$E_{cov} \propto Z_i^{-\frac{1}{2}} \tag{3.17}$$

$$E_{cov} \propto N\left(N-N_0\right) \tag{3.18}$$

となる. 式 (3.17) は Abell-Tersoff のボンドオーダ [20][23] であるから, よって, 式 (3.4) における電荷項 g_{rep} と式 (3.5) における電荷項 g_{cov} を

$$g_{rep}\left(q_i\right) = N_i \tag{3.19}$$

$$g_{cov}\left(q_i\right) = N_i\left(N_i - N_{0,i}\right) \tag{3.20}$$

$$N_i = N_{neutral,i} - q_i \tag{3.21}$$

とすることができる. ここで $N_{0,i}$ は原子 i の価電子バンドにおける最大の収容電子数,$N_{neutral,i}$ は原子 i が中性原子のときの価電子バンドにおける電子数である.

この項によって, 最外殻のバンドが空もしくは全て埋まっているとき, 共有結合項の値はゼロ, 半分だけ埋まっているとき, 最大の共有結合の効果を得ることができる.

3.3.1 ポテンシャル関数形

電荷項を組み入れると最終的なポテンシャル関数形は以下のようになる.

$$\Phi = \sum_i E_i^{self} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\phi_{ij} \tag{3.22}$$

$$\phi_{ij} = E_{ij}^{rep} + E_{ij}^{cov} + E_{ij}^{ion} \tag{3.23}$$

$$E_i^{self} = E_i^0 + \chi q_i + \frac{1}{2}Jq_i^2 \tag{3.24}$$

$$E_{ij}^{rep} = f_c\left(r_{ij}\right)\left(1+\frac{Q}{r_{ij}}\right)A\exp\left(-\lambda_A r_{ij}\right) \tag{3.25}$$

$$E_{ij}^{cov} = f_c\left(r_{ij}\right)f_q\left(q_i\right)b_{ij}\sum_{m=1,3}B_m\exp\left(-\lambda_{B_m}r_{ij}\right) \tag{3.26}$$

$$E_{ij}^{ion} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.27}$$

$$b_{ij} = \left(1+\zeta_{ij}^{\eta}\right)^{-\delta} \tag{3.28}$$

$$\begin{aligned}\zeta_{ij} &= \sum_{k\neq i,j}f_c\left(r_{ik}\right)\left\{c+d\left(h-cos\theta_{ijk}\right)^2\right\} \\ &\times \exp\left[\alpha\left\{\left(r_{ij}-R_{ij}^e\right)-\left(r_{ik}-R_{ik}^e\right)\right\}^{\beta}\right]\end{aligned} \tag{3.29}$$

$$f_c\left(r_{ij}\right) = \begin{cases}1 & r_{ij}\leq R_1 \\ \frac{1}{2}\left[1+cos\left(\frac{\pi\left(r_{ij}-R_1\right)}{R_2-R_1}\right)\right] & R_1<r_{ij}<R_2 \\ 0 & r_{ij}\geq R_2\end{cases} \tag{3.30}$$

$$f_q\left(q_i\right) = \frac{N_i\left(q_i\right)\left(N_i^0-N_i\left(q_i\right)\right)}{N_i\left(0\right)\left(N_i^0-N_i\left(0\right)\right)} \tag{3.31}$$

$$N_i\left(q_i\right) = N_i^{neutral}-q_i \tag{3.32}$$

ここで r_{ij} は原子 i,j 間の距離であり, q_i は原子 i の持つ実効電荷である. 電荷効果項 f_q は原子の局所状態密度を矩形近似したときのエネルギの電荷依存を表す関数であり, N_i は原子 i の最外殻バンドの収容電子数, N_i^0 は最外殻バンドの最大収容電子数である. ただし, Si においては sp3 混成軌道を考え, $N_{Si}^0=8, N_{Si}^{neutral}=4$ とし, O においては 2s 軌道は 2p 軌道に較べてエネルギが低いため内殻的挙動を示すとして, 2p 軌道のみを考え, $N_O^0=6, N_O^{neutral}=4$ とした. χ, J, η は原子 i に依存するパラメータ, $A, B_m, \lambda_A, \lambda_{B_m}, Q, R_1, R_2, R^e$ は原子 i,j に依存するパラメータ, a,c,d,h,α,β は原子 i,j,k に依存するパラメータである.

3.4 結言

バンドの考え方に基づいて, Tersoff ポテンシャルの共有結合項に電荷効果を取り入れた関数形を開発した.

第4章　ポテンシャル合わせ込みのための第一原理計算

4.1 緒言

ポテンシャルを合わせ込みの物性を第一原理計算から得る. 多くの系のエネルギや平衡状態等の物性値を収集することは困難であること, 統一的な基準のもとで物性値が求められること, 現実では存在しない系の物性を合わせ込むことが理由である. 第一原理計算には平面波密度汎関数法第一原理計算パッケージ VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)[18] を用いる. 本章では合わせ込みのための予備計算を行った結果を示す.

4.2 計算条件

交換相関項にはスピンを考慮に入れた LSDA を用いた. 擬ポテンシャルに Vanderbilt によるウルトラソフト型擬ポテンシャル [24] , 波動関数の収束計算には RMM-DIIS, 構造の緩和計算には共役勾配法を用いた. また, 平面波基底のカットオフは 520eV とした. 計算を行った系とその計算条件は以下の 4.1 の通りである. K 点は Monkhorst-Pack の特殊点法によって発生している. 個々の詳細な構造については 4.4 節にて説明する.

Table 4.1: Calculation conditions of DFT calculations.

speices	number of Si atoms	number of O atoms	K point mesh by MP
α-quartz	6	12	4×4×4
β-quartz	6	12	4×4×4
α-cristobalite	8	16	4×4×4
ideal-β-cristobalite	8	16	4×4×4
ideal-β-tridymite	8	16	6×4×4
stishovite	2	4	6×6×8
I_O^1	64	1	2×2×2
I_O^2	64	2	2×2×2
I_O^3	64	3	2×2×2
I_I^1	24	47	2×2×2
I_I^2	24	46	2×2×2
I_I^3	24	45	2×2×2

4.3 反応エネルギの計算

本研究におけるエネルギは基本的にダイヤモンド型シリコン結晶と $alpha$-quartz を基準にして評価する. ダイヤモンド型シリコン結晶と α-quartz を基準とした化学反応式は式 (4.1) のようになる.

$$\left(x - \frac{y}{2}\right) Si + \frac{y}{2} SiO_2\,(\alpha q) = Si_x O_y \tag{4.1}$$

よって反応エネルギ ΔE は以下の式 4.2 のように表す.

$$\Delta E = \left(x - \frac{y}{2}\right) E_{Si} + \frac{y}{2} E_{SiO_2(\alpha q)} - E_{Si_x O_y} \tag{4.2}$$

4.4 計算結果

本節では合わせ込みのために行った第一原理計算の結果を示す. SiO_2 結晶, 欠陥系, c-Si/c-SiO_2 界面についてのみ結果を示す.

4.4.1 SiO_2 結晶

Fig. 4.1 に様々な体積下における SiO_2 結晶の凝集エネルギの変化を示す. ideal-β-cristobalite と ideal-β-tridymite はほぼ重なっているので注意が必要である. 文献 [25] から引用した Fig. 4.2 とほぼ同様の傾向を示しているが, 本研究における stishovite のエネルギは他結晶と較べてわずかに低くなっている.

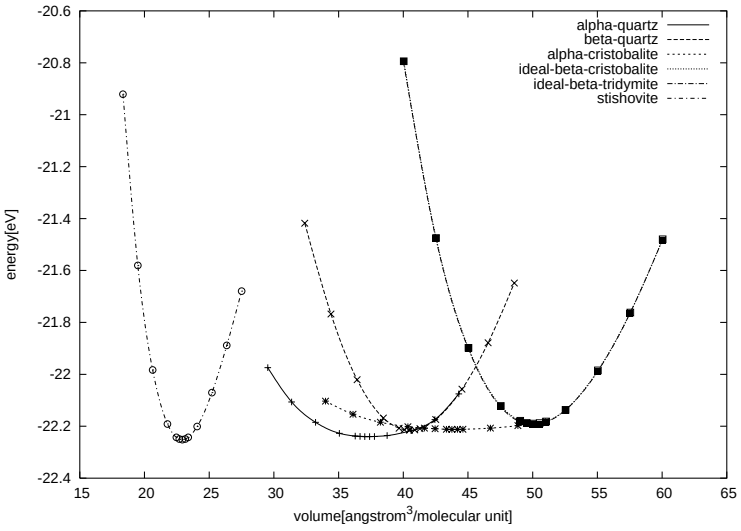

Fig. 4.1: Binding energies as a function of volume.

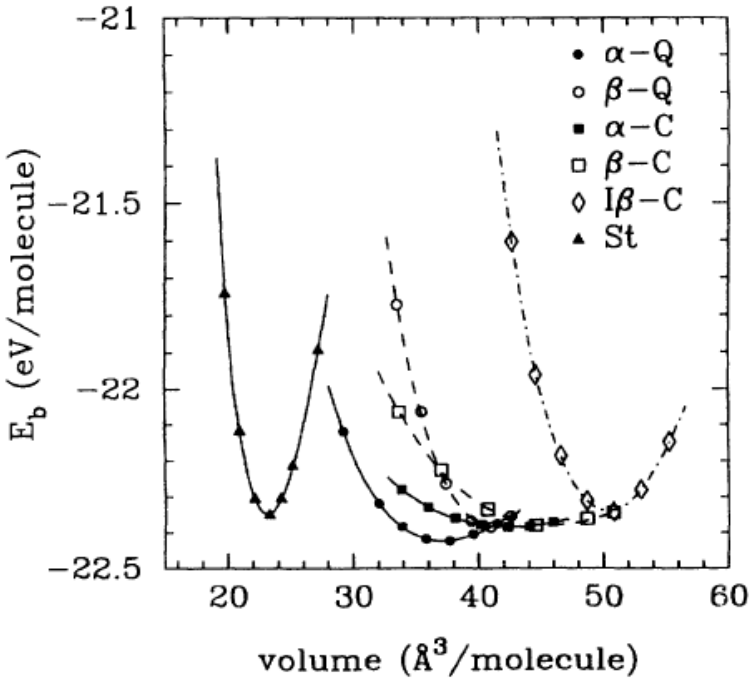

Fig. 4.2: Binding energies as a function of volume in Ref.[25].

以下の DFT による緩和計算によって得られた Fig. 4.3 に α-quartz の構造, Fig. 4.4 に β-quartz の構造, Fig. 4.5 に α-cristobalite の構造, Fig. 4.6 に ideal-β-cristobalite の構造, Fig. 4.7 に ideal-β-tridymite の構造, Fig. 4.8 に stishovite の構造を示す.

Table. 4.2 に α-quartz の構造特性, Table. 4.3 に β-quartz の構造特性, Table. 4.4 に α-cristobalite の構造特性, Table. 4.5 に ideal-β-cristobalite の構造特性, Table. 4.6 に ideal-β-tridymite の構造特性, Table. 4.7 に stishovite の構造特性を示す. ideal-β-cristobalite と ideal-β-tridymite 以外は実験値と先行研究の値を比較として示す. ideal-β-cristobalite と ideal-β-tridymite については, 現実には存在しない構造であるため, 本研究における計算結果のみを示す. 本研究における第一原理計算の結果は凝集エネルギ以外, 実験値とほぼ同様の構造特性を示している.

凝集エネルギは実験値に較べて, やや大きくなっているが, LDA を用いたときの一般的な傾向であり, 本研究における LDA による第一原理計算でも総じてこの傾向が見られる.

α-quartz と α-cristobalite においては, 2 種の Si-O 原子間距離の差が実験値に較べてやや小さくなっているがこれは先行研究と同様の結果である.

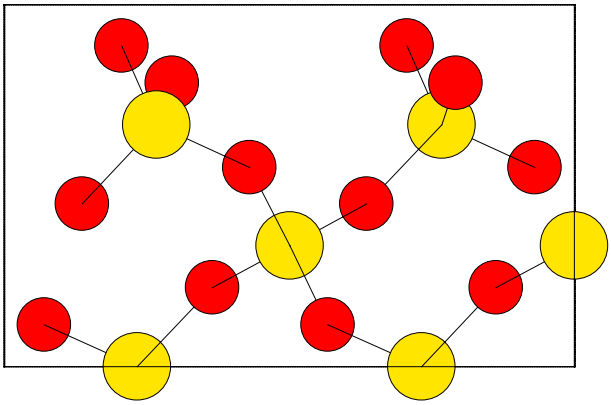

Fig. 4.3: α-quartz structure obtained by DFT caluculation

4.4.2 Si 欠陥構造

Table. 4.8 に Si 結晶に欠陥のある構造の DFT によって計算した欠陥生成エネルギを示す. 表中, I_O^N はある Si 原子に結合する Si 原子との間に N 個の O 原子をダイヤモンド型 Si 結晶を架橋した構造を表す. Fig. 4.9 に DFT による緩和計算によって得られた I_O^1 の構造を示す.

Table 4.2: Structural prameters for α-quartz obtained by our DFT calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	other calc.*[b]
a axis (Å)	4.9160	4.883	4.8756
c axis (Å)	5.4054	5.379	5.4054
d_{SiO_1} (Å)	1.605	1.605	1.608
d_{SiO_2} (Å)	1.614	1.610	1.615
∠SiOSi (degree)	143.7	142.3	141.781
K (GPa)	34-37	33	37
E (eV/SiO_2)	19.23	22.24	22.42

[a] Ref. [26], [b] Ref. [25]

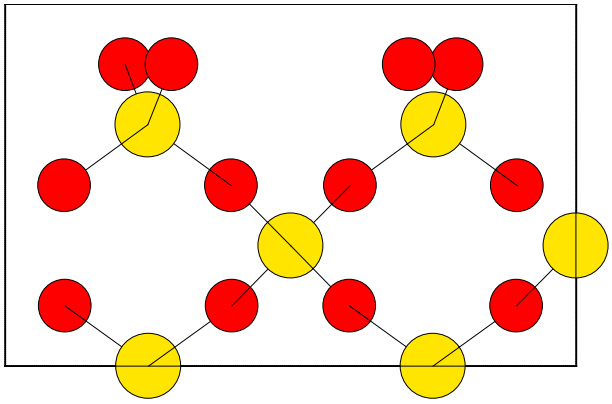

Fig. 4.4: β-quartz structure obtained by DFT caluculation

Table 4.3: Structural prameters for β-quartz obtained by our DFT calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	other calc.*[b]
a axis (Å)	4.9977	5.0035	5.0526
c axis (Å)	5.4601	5.5303	5.5488
d_{SiO} (Å)	1.589	1.601	1.606
∠SiOSi (degree)	153.0	154.0	154.1
E (eV/SiO_2)	19.18	22.21	22.38

[a] Ref. [27], [b] Ref. [25]

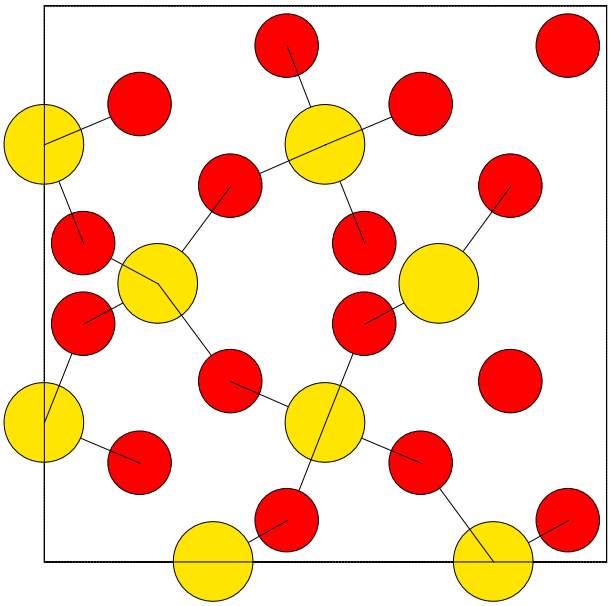

Fig. 4.5: α-cristobalite structure obtained by DFT caluculation

Table 4.4: Structural prameters for α-cristobalite obtained by our DFT calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	other calc.*[b]
a axis (Å)	4.9570	4.962	4.8756
c axis (Å)	6.8903	6.898	6.9074
d_{SiO_1} (Å)	1.601	1.605	1.605
d_{SiO_2} (Å)	1.617	1.607	1.611
∠SiOSi (degree)	145.5	142.3	144.9
K (GPa)	15.0	14.3	14.8
E (eV/SiO_2)	19.20	22.21	22.39

[a] Ref. [28], [b] Ref. [25]

Table 4.5: Structural prameters for ideal-β-cristobalite obtained by our DFT calculation.

	this work (LDA)
a axis (Å)	7.3699
d_{SiO} (Å)	1.595627
∠SiOSi (degree)	180.0
E (eV/SiO_2)	22.19

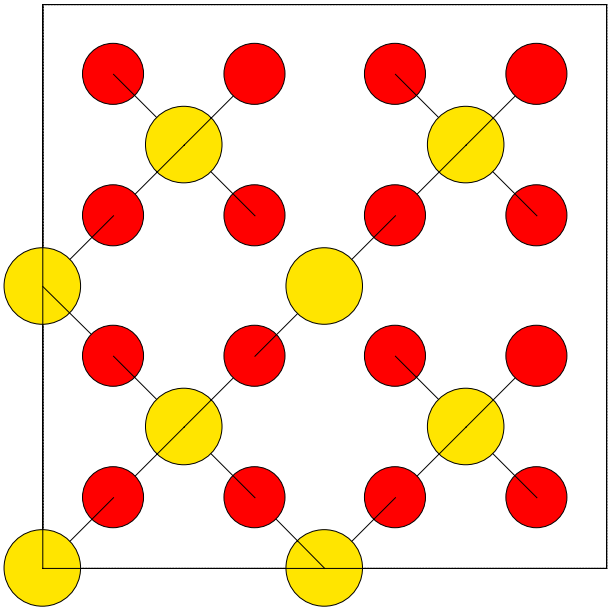

Fig. 4.6: Ideal β-cristobalite structure obtained by DFT caluculation

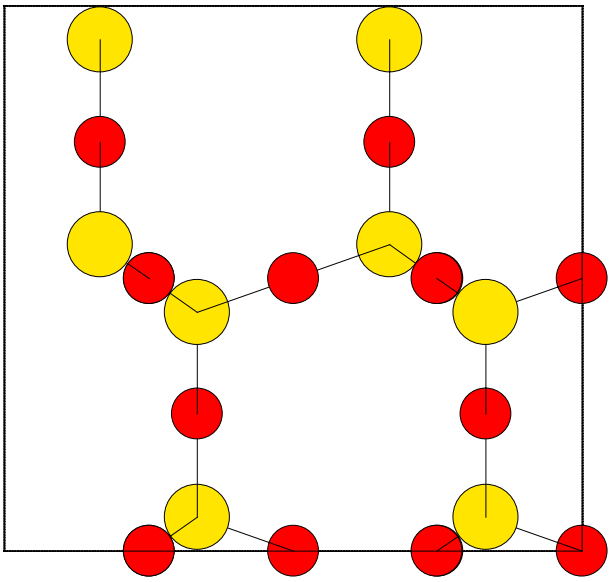

Fig. 4.7: Ideal-β-tridymite structure obtained by DFT caluculation.

Table 4.6: Structural prameters for ideal-β-tridymite obtained by our DFT calculation.

	this work (LDA)
a axis (Å)	5.2118
c axis (Å)	8.5036
d_{SiO_1} (Å)	1.595
d_{SiO_2} (Å)	1.595
∠SiOSi (degree)	180.0
E (eV/SiO_2)	22.19

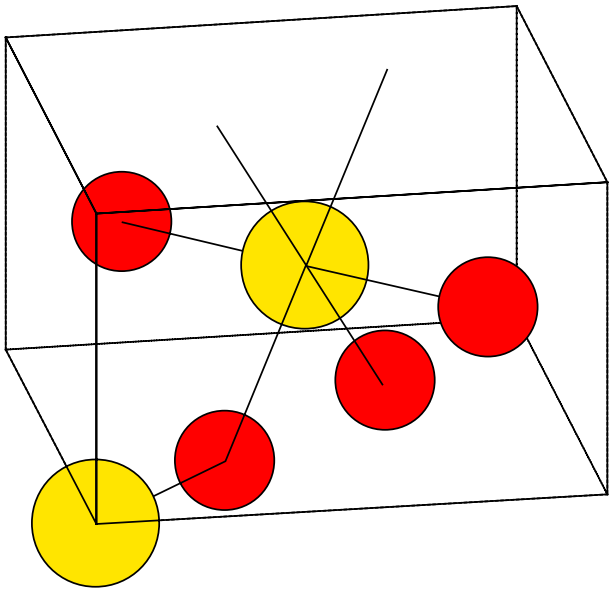

Fig. 4.8: Stishovite structure obtained by DFT caluculation.

Table 4.7: Structural prameters for stishovite obtained by our DFT calculation.

	Expt.	this work (LDA)	other calc.*[c]
a axis (Å)	4.1773[a]	4.1512	4.1612
c axis (Å)	2.6655[a]	2.6604	2.6671
d_{SiO_1} (Å)	1.757[a]	1.753	1.757
d_{SiO_2} (Å)	1.809[a]	1.809	1.798
∠SiOSi (degree)	130.7[a]	130.7	130.6
K (GPa)	3.06-3.13[b]		2.82
E (eV/SiO_2)	18.71[b]	22.25	22.35

[a] Ref. [29], [b] Ref. [30], Ref. [31], Ref. [32],[c] Ref. [25]

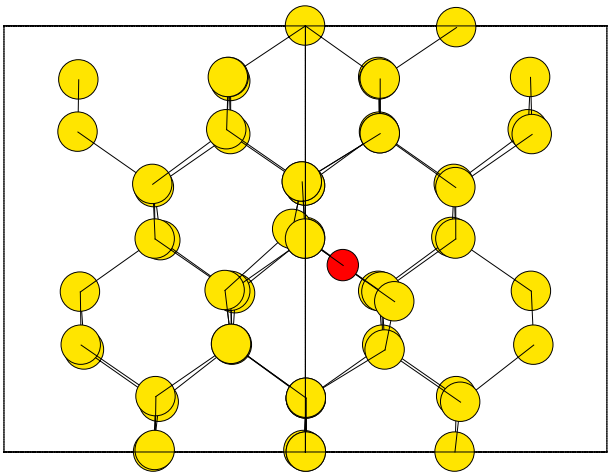

Fig. 4.9: I_O^1 structure obtained by DFT caluculation.

Table 4.8: Defect formation energies of an oxygen interstitials in silicon crystal obtained by my DFT calculation. (I_O^N means silicon crystal in which N oxygen atoms are added around one Si atom.).

species	Defect Formation Energy (eV) this work (LDA)
I_O^1	1.59
I_O^2	3.03
I_O^3	18.44

4.4.3 SiO_2 欠陥構造

以下の Table. 4.9 に α-quartz に欠陥のある構造を DFT によって計算した欠陥生成エネルギを示す. 表中, V_O^N はある Si 原子に結合する N 個の O 原子を α-quartz から除いた構造を表す. Fig. 4.10 に DFT による緩和計算によって得られた V_O^1 の構造を示す (太線になっている Si-Si ボンド間に O 原子がない).

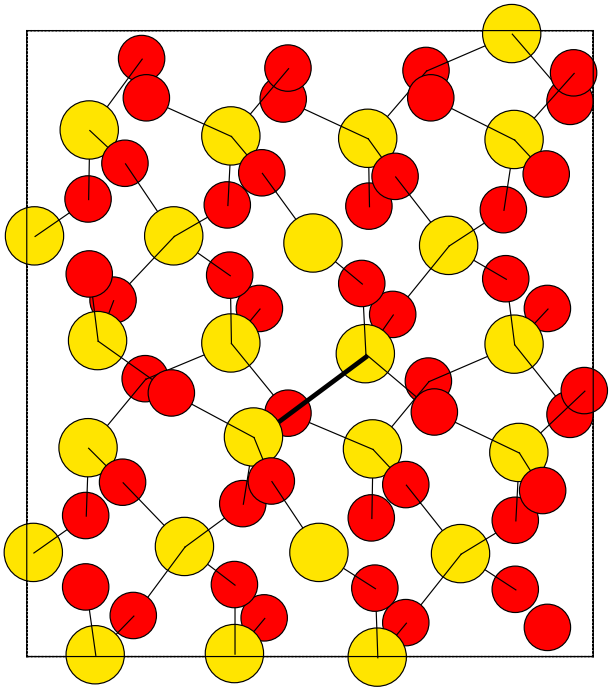

Fig. 4.10: V_O^1 structure obtained by DFT caluculation.

Table 4.9: Defect formation energies for oxygen vacancies in α-quartz obtained by my DFT calculation (V_O^N means α-quartz in which N oxygen atoms are removed around one Si atom.).

	Defect Formation Energy (eV)
species	this work (LDA)
V_O^1	0.95
V_O^2	2.08
V_O^3	3.01

4.4.4 c-Si/c-SiO_2 界面

c-Si/c-SiO_2 界面の計算では実際のプロセスを模して, 面内方向は LDA における Si の格子定数 (5.39) で固定し, 面外方向を自由にして計算を行った. 緩和後の構造は Fig. 4.11 に示すようになった.

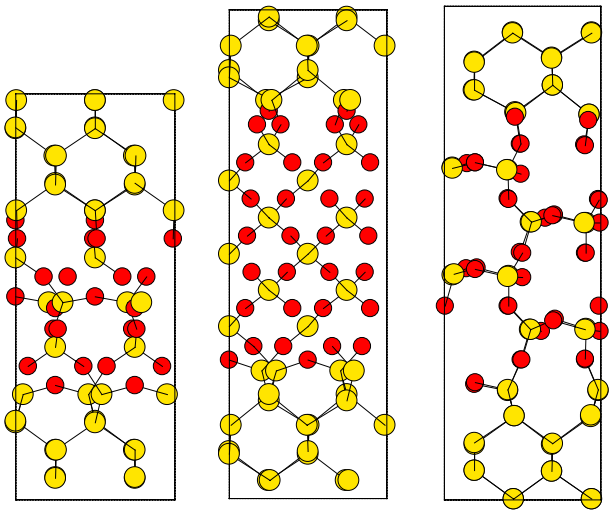

Fig. 4.11: c-Si/c-SiO_2 interface structure obtailned by my DFT calculation. Left panel is Q model. Center panel is C model. Right panel is T model.

面内方向は Si の格子定数で固定しているため, c-SiO_2 全体にひずみが残ってしまう. よって, 界面エネルギは, Si のダイヤモンド型結晶と, DFT によって緩和した界面における SiO_2 結晶の状態に合うように均一にひずませた SiO_2 結晶を基準とした. また, 界面位置は c-Si と c-SiO_2 をつなぎ合わせた原子の位置とした. このとき, 界面位置にある原子の上では Si-O ボンドのみが存在し, 下では Si-Si ボンドのみが存在するため, 界面エネルギは文献 [7],[10] を参照として

$$\Delta E_{interf} = E_{tot} - N_{SiSi}\epsilon_{SiSi} - N_{SiO}\epsilon_{SiO} \tag{4.3}$$

とする. ここで ΔE_{interf} は界面エネルギ, E_{tot} は界面系の全エネルギ, N_{SiSi}, N_{SiO} はそれぞれ Si-Si ボンド,Si-O ボンドの数, ϵ_{SiSi} は Si のダイヤモンド型結晶の DFT 計算より算出した Si-Si ボンドのエネルギ, ϵ_{SiO} は DFT によって緩和した界面における SiO_2 結晶の状態に合うように均一に歪ませた SiO_2 結晶の DFT 計算より算出した Si-O ボンドのエネルギである.

但し, この定義ではひずんだ SiO_2 を基準としているため, SiO_2 のひずみが界面に影響を及ぼすことが考えられるので, 厳密な意味での界面エネルギとは異なる.

以下の Table. 4.10 に c-Si/c-SiO_2 界面エネルギを示す. 先行研究の結果と同様の結果となっている.

Table 4.10: Interface enegies obtained by my DFTcalculation. Reference states are silicon crystal and suitably strained SiO_2 crystal. Energies are in eV.

speices	this work (LDA)	other calc. (GGA)[a]
Q model	0.50	0.70
C model	0.81	0.90
T model	0.52	0.75

[a] Reference[10]

第5章　遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティング

5.1 緒言

ポテンシャルフィッティングにおいては共役勾配法, 最急降下法等の勾配を利用した最適化アルゴリズムが用いられることが多い. しかしながら, パラメータの数が多いときには, 局所解に捕まりやすいと言う欠点がある. また、ポテンシャル関数形が複雑なとき, その微分の導出とコーディングの手間が大きくなってしまう. さらには本研究で対象とする電荷移動分子動力学においては, 電荷を系のエネルギ最小化によって決定するのだが, この電荷の値を解析的に決定し, その微分をとることは不可能である. よって本研究においては極小に陥りにくく, 微分値を計算する必要のない遺伝的アルゴリズムを用いてフィッティングを行った. 本章では本研究で用いた遺伝的アルゴリズムによるポテンシャルフィッティングの手法を示す.

5.2 合わせ込み系の選択と合わせ込み物性

計算対象は c-Si/a-SiO_2 界面であるが, 実際の構造については諸説あるため, Si/SiO_2 界面に局所的に出現すると考えられている構造を合わせ込むこととする. 1.1.2 節で述べたように, c-Si/a-SiO_2 界面はひずみのない a-SiO_2 が次第に Si/SiO_2 界面の影響によってひずんで行き, そこから, Si-Si 結合手を含むような酸化がサブオキサイドに遷移して, Si/SiO_2 界面の影響によってひずんだ Si 結晶につながり, そして, 完全な Si 結晶へとなっていると言われているため, 順にアモルファス SiO_2, SiO_2 欠陥構造, c-Si/c-SiO_2 界面, Si 欠陥構造, Si 結晶と摸する.

まず, Si-O 系の基本的な性質である SiO_2 結晶のエネルギ, 原子間力を合わせ込む. α-quartz, β-quartz, α-cristobalite, ideal-β-cristobalite, ideal-β-tridymite である. これら結晶では, 平衡格子定数が合うように, DFT による平衡構造に対して, 平衡体積の 80%, 85%, 90%, 95%, 98%, 99%, 101%, 102%, 105%, 110%, 115%, 120% の体積下における DFT による平衡構造でのエネルギと原子間力も合わせ込む. これらではできるだけ平衡体積におけるエネルギが最小になるようにしている. そうできない場合では実験値側へのずれのみは許容している. さらに圧力も計算し, これも合わせ込みを行っている. このことによって, 圧力下におけるエネルギをあわせることになり, 弾性的性質の再現も期待できる. また, Si に対して O が 4 配位, O に対して Si が 2 配位のアモルファス SiO_2 を安定構造として取るために多種の配位数の系を合わせ込む必要がある. Si-O ボンドに関して Si-O 直鎖 (Si-O, 2 配位), Si-Si 間を O 架橋したグラファイト型 Si 結晶 (Si-O, 3 配位) Si-Si 間を O 架橋した正方格子型 Si 結晶 (Si-O, 6 配位), Si-Si 間を O 架橋した bcc 型 Si 結晶 (Si-O, 8 配位) を合わせ込む. また, O-Si ボンドに関して Si-O 分子 (O-Si, 1 配位), O-O 間を Si 架橋したグラファイト型 O 結晶 (O-Si, 3 配位), O-O 間を Si 架橋したダイヤモンド型 O 結晶 (O-Si, 4 配位) を合わせ込む. これら多種配位数の系でも平衡格子定数が合うように, DFT による平衡構造に対して, 80%, 85%, 90%, 95%, 98%, 99%, 101%, 102%, 105%, 110%, 115%, 120% の体積下に

おける DFT による平衡構造でのエネルギと原子間力もできるだけ合わせ込んでいるが, 最低限, これらの体積下にエネルギの極小値があるように合わせ込んでいる. パラメータとしてはこれらの系によって, 1 体項, Si-O2 体項, Si-O-O3 体項, O-Si-Si3 体項を決定する.

欠陥構造では α-quartz の空孔型 O 欠陥, Si 結晶の侵入型 O 欠陥の平衡状態のひずみエネルギ+界面エネルギ, c-Si/c-SiO_2 界面構造では, Q model, C model, T model の欠陥生成エネルギを合わせ込んでいる. これらの系では最初は DFT で得られた平衡構造によって合わせ込みを行うが, フィッティングが収束したところで, そのパラメータをもって MD による CG 法を行い, 次からはその CG 法によって得られた構造に対して合わせ込みを行い, これを繰り返す. この手法では DFT によって得られた平衡構造を合わせることはできないが, 結晶系との相対エネルギ差を合わせ込むことができる. パラメータとしてはこれらの系によって, Si-O-O3 体項, O-Si-Si3 体項, O-O-O3 体項以外の 3 体項を決定する.

O-O に関する合わせ込みでは O_2 分子, O 直鎖, O ダイヤモンド結晶のエネルギと力を合わせ込んでいる. これによって O-O2 体項, O-O-O3 体項を合わせ込んでいる.

他にも stishovite, 表面構造では表面の Si ダイマーを O 原子によって架橋した Si2×1 表面, α-quartz の空孔型 O 欠陥, 置換型 O 欠陥, 置換型 Si 欠陥, Si 結晶の侵入型 O 欠陥, 置換型 O 欠陥の平衡状態. suboxide 構造では, ideal-β-cristobalite から O 原子を抜くことによって作成した Si^{+}, Si^{2+}, Si^{3+} の平衡状態等も監視して, 明らかに異常な値を取らないようにしている.

但し, LDA を用いた計算ではエネルギを過剰に見積もる傾向があるため, エネルギはダイヤモンド型 Si 結晶と α-quartz の平衡状態の凝集エネルギが実験値に合うようエネルギをシフトした. その他の構造のエネルギを合わせ込むときはダイヤモンド型 Si 結晶と α-quartz を基準としたときの反応エネルギを合わせ込む.

5.3 適応度の定義

原子間力, エネルギ, 圧力を合わせ込むために, 適応度 f を以下のように定義した.

$$f = E_{fit} + F_{fit} + P_{fit} \tag{5.1}$$

$$E_{fit} = \sqrt{\frac{\sum_i W_{E,i}\left(\frac{\Delta E_{DFT}-\Delta E_{MD}}{\Delta_{E,i}}\right)^2}{N}} \tag{5.2}$$

$$F_{fit} = \sqrt{\frac{\sum_i W_{F,i} max\left(\left(\frac{F_{DFT,i,1}-F_{MD,i,1}}{\Delta_F}\right)^2,\cdots,\left(\frac{F_{DFT,i,n_i}-F_{MD,i,n_i}}{\Delta_F}\right)^2\right)}{N}} \tag{5.3}$$

$$P_{fit} = \sum_i W_{P,i}\frac{\sum_{mn=xx,yy,zz}|P_{DFT,i,mn}-P_{MD,i,mn}|}{3\Delta_P} \tag{5.4}$$

ここで E_{fit} はエネルギに関する適応度, $W_{E,i}$ は計算系 i のエネルギに関するウェイト, $\Delta E_{MD,i}$ は計算系 i の Si ダイヤモンド型結晶と α-quartz を基準としたときの本ポテンシャルを用いたときの反応エネルギ, $\Delta E_{DFT,i}$ は計算系 i の Si ダイヤモンド型結晶と α-quartz を基準としたときの DFT を用いたときの反応エネルギ, $\Delta_{E,i}$ は計算系 i のエネルギの基準量である.

F_{fit} は力に関する適応度, $W_{F,i}$ は計算系 i の力に関するウェイト, $F_{MD,i,j}$ は計算系 i における原子 j にかかる本ポテンシャルを用いたときの原子間力, $F_{DFT,i,j}$ は計算系 i における原子 j にかかる DFT を用いたときの原子間力, n_i は計算系 i における原子数, Δ_F は力の基準量である.

P_{fit} は圧力に関する適応度, $W_{P,i}$ は計算系 i の圧力に関するウェイト, $P_{MD,i,mn}$ は本ポテンシャルを用いたときの計算系 i における mn 成分の圧力テンソル, $P_{DFT,i,mn}$ は DFT を用いたときの計算系 i における mn 成分の圧力テンソル, Δ_F は圧力の基準量である.

エネルギについては DFT における反応エネルギと MD における反応エネルギ差を縮める適応度である. エネルギについては系の原子において DFT における原子間力と MD における原子間力との差が最も大きい原子について, DFT における原子間力と MD における原子間力との差を縮める適応度である. 圧力については DFT における圧力と MD における圧力差を縮める適応度である.

ウェイトについては基本的に 1 であるが, 極小に陥ったときなど try&error で変更した. エネルギの基準量は多くの場合, 化学量 Si_xO_y を持つ系 i に対して 4.3 節で述べたダイヤモンド型シリコン結晶と α-quartz を基準としたエネルギ $\Delta_{E,i} = \left(x - \frac{y}{2}\right) E_{DFT,Si} + \frac{y}{2} E_{DFT,SiO_2(\alpha q)}$ を用いることが多かったが, 極小値に落ち込んだときは $\Delta_{E,i} = \Delta E_{DFT}$ を用いる場合もあった. 力の基準 Δ_F については最初, $1.0 eV/\AA$ ではじめて, 収束の段階を追って減らして行き, 最終的には DFT で収束の基準として用いられることもある $0.1 eV/\AA$ とした.

さらに, 電荷が安定しないパラメータセットには大きなペナルティを与えるようにして, すぐに淘汰するようにしている.

5.4 全体のアルゴリズム

全体のフローチャートを Fig. 5.1 に示す. 以下各ステップについて説明する.

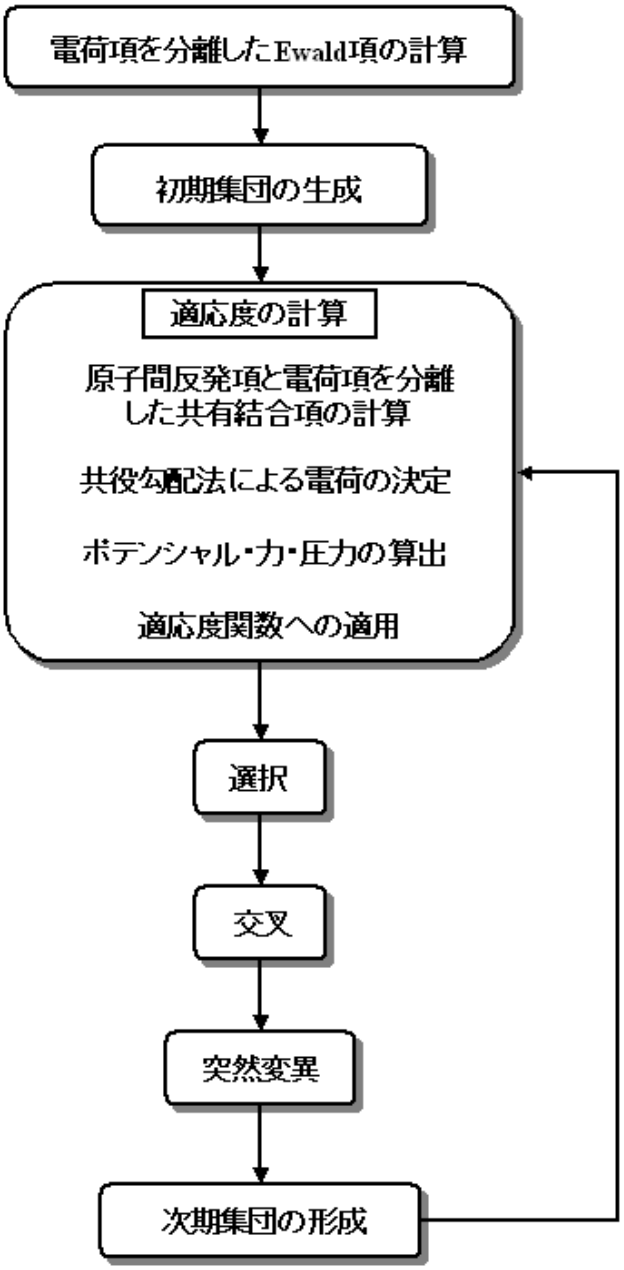

Fig. 5.1: Floachart of GA.

5.4.1 電荷項を分離したEwald項の計算

Ewald法によるエネルギに関して電荷を分離した以下の項を予め計算しておき, 配列に格納しておく.

$$\Phi_{s1,ij} = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{R}}{}' \frac{erfc\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|\right)}{\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|} \tag{5.5}$$

$$\Phi_{s2,ij} = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right)\cos\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)\frac{1}{\boldsymbol{g}^2} \tag{5.6}$$

$$\Phi_{s3} = -\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \tag{5.7}$$

$$\tag{5.8}$$

Ewald法による力に関しても同様に電荷を分離した以下の項を予め計算しておき, 配列に格納しておく.

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_{s1,ij} = {} & \sum_{\boldsymbol{R}}{}' e^2\left\{\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\exp\left(-\alpha^2\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|^2\right)+\frac{erfc\left(\alpha\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|^2\right)}{\left|\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{j}+\boldsymbol{R}\right|^2}\right\} \\ & \times\frac{\left(\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right)}{\left|\boldsymbol{r}_{ij}+\boldsymbol{R}\right|}\end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\boldsymbol{F}_{s2,ij} = \frac{4\pi}{\Omega}\sum_{\boldsymbol{g}}{}' \exp\left(-\frac{\boldsymbol{g}^2}{4\alpha^2}\right)\sin\left(\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{r}_{ij}\right)\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{g}^2} \tag{5.10}$$

電荷を除いたEwald法に関するエネルギや力は原子位置にのみよるから, 最初に一度計算しておくだけで良い.

5.4.2 初期集団の生成

各パラメータに上限, 下限をセットしておき, 乱数によって各パラメータの初期値を生成する. 上限, 下限はTersoffポテンシャル[20], Brennerポテンシャル[21]を基準に設定し, また, 乱数によって生成されるパラメータセットによるエネルギの値の平均が, おおよそSiO_2に関して合うように範囲のポテンシャルパラメータA_{ij}, B_{ij}の上限下限を狭めた.

5.4.3　適応度の計算

原子間反発項と電荷項を分離した共有結合項の計算

電荷を最適化するためには 2.2.4 節で述べたように,

$$\frac{\partial E_{tot}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} + 2Wq_i \tag{5.11}$$

を勾配としてエネルギ最小化を行うのだから, エネルギについて電荷項を含む共有結合項は電荷を分離した形

$$E_{cov,s,ij} = \frac{1}{2} f_c\left(r_{ij}\right) b_{ij} \sum_{m=1,3} B_m \exp\left(-\lambda_{B_m} r_{ij}\right) \tag{5.12}$$

にしておき, 配列に格納しておく. 同時に原子間反発項も計算しておく.

共役勾配法による電荷の決定

$$\frac{\partial E_{tot}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} + 2Wq_i \tag{5.13}$$

を勾配としてエネルギ最小化を行う.

共有結合項に関する勾配はあらかじめ計算しておいた値を格納した配列を利用して,

$$\frac{\partial E_{cov}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} = \sum_{i,j} \frac{\partial f_q\left(q_i\right)}{\partial q_i} E_{cov,s,ij} \tag{5.14}$$

と計算できる.

ここで i が Si 原子のとき,

$$\frac{\partial f_q\left(q_i\right)}{\partial q_i} = -\frac{q_i}{8} \tag{5.15}$$

i が O 原子のとき,

$$\frac{\partial f_q\left(q_i\right)}{\partial q_i} = -\frac{1-q_i}{4} \tag{5.16}$$

である.

Ewald のエネルギに関する勾配はあらかじめ計算しておいた値を格納した配列を利用して,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{Ewald}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} \sum_j q_j \left(\Phi_{s1,ij} + \Phi_{s2,ij}\right) \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} \sum_j q_j \left(\Phi_{s1,ji} + \Phi_{s2,ji}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon} 2q_i \Phi_{s3} \end{aligned} \tag{5.17}$$

と計算できる.

自己エネルギに関する勾配は

$$\frac{\partial E_{self}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} = \chi_i + J_i q_i \tag{5.18}$$

である.

よって,

$$\frac{\partial E_{tot}\left(q_1 \cdots q_n\right)}{\partial q_i} + 2W q_i \tag{5.19}$$

$$= \frac{\partial E_{cov}}{\partial q_i} + \frac{\partial E_{Ewald}}{\partial q_i} + \frac{\partial E_{self}}{\partial q_i} + 2W q_i \tag{5.20}$$

を勾配として共役勾配法で電荷を決定できる.

エネルギ, 原子間力, 圧力の算出

算出した電荷を用いて, エネルギ, 原子間力, 圧力の算出し, 適応度を計算する. この際格納しておいた Ewald 法による力に関して電荷を分離した項を利用する.

5.4.4 選択, 突然変異, 交叉

選択にはエリート選択とランキング選択を併用している.

エリート選択とは集団中で適当土の高い個体をそのまま次の世代に残す方法であり, 得られた優秀なパラメータセットが破壊されるのを防ぐためにエリート選択を用いている.

ランキング選択とは適応度によって各個体をランク付けし, あらかじめ各ランクに対して決められた確率で子孫を残せるようにする方法である. 選択確率は適応度によらずランクに依存する. 当初は適応度に応じて子孫を残すルーレット選択を用いていたが, ペナルティ関数によるペナルティが大きくなりすぎることも多く, 正確に選択確率が計算されなくなってしまうことも多く, ランキング選択を用いることとした. 収束が進むほど上位の個体の選択確率を高くして行った.

交叉には Blend Crossover (BLX-α) を用いた. ここで, 一般的な $\alpha = 0.5$ を採用している. 突然変異には Random Mutation のうち式 (2.66) の形式を採用した.

第6章　ポテンシャルフィッティングの結果

6.1 緒言

前章まではポテンシャルフィッティングを行うための準備と手法について述べた. 本章ではポテンシャルフィッティングの結果について述べる.

6.2 ポテンシャルパラメータ

Table. 6.1 にポテンシャルフィッティングによって得られた 1 体項ポテンシャルパラメータを示す.

Table 6.1: 1-body potential parameters

parameter	Si	O
χ	4.114891	9.340187
J	9.974000	15.149490

Table. 6.2 にポテンシャルフィッティングによって得られた 2 体項ポテンシャルパラメータを示す. ここで Si-Si 間のパラメータは Tersoff3 ポテンシャルの値を用いて

Table 6.2: 2-body potential parameters

parameter	Si-Si	Si-O	O-O
A	1830.8	3067.500714	293.142892
B_1	471.18	793.825398	77.415050
B_2	0.0	21.295996	12.619222
B_3	0.0	2.829118	17.827039
λ_1	2.4799	3.797151	3.854535
$\lambda_{2,1}$	1.7322	2.612917	1.941106
$\lambda_{2,2}$	0.0	2.118503	1.982586
$\lambda_{2,3}$	0.0	1.599460	1.985067
η	0.78734	0.513472	17.514677
δ	$0.5\frac{1}{\eta_{Si}}$	0.650135	0.018635
Q	0.0	0.000000	0.997957
Re	2.351000	1.609000	0.812486
R_1	2.7	2.100000	1.800000
R_2	3.0	2.400000	2.100000

いる. Re_{SiSi} はダイヤモンド型 Si 結晶の原子間距離, Re_{SiO} は SiO_2 結晶の原子間距

離を用いている. $R_{1,SiO}$, $R_{1,OO}$ に関してはそれぞれ SiO_2 結晶の平衡原子間距離, O_2 分子の平衡原子間距離より十分長いと考えられる距離で打ち切った.

Table. 6.3 にポテンシャルフィッティングによって得られた 3 体項ポテンシャルパラメータを示す.

Table 6.3: 3-body potential parameters

	Si-Si-Si	Si-Si-O	Si-O-Si	Si-O-O	O-Si-Si	O-Si-O	O-O-Si	O-O-O
p	5.197495	3.250271	3.250271	3.052696	5.517887	1.305477	1.305477	1.015152
c	0.0	0.000000	0.000319	0.031647	0.520202	2.392827	0.520202	4.670114
d	0.16	2.392827	0.206436	1.622795	0.434613	0.020640	0.000050	9.959086
h	-0.598250	-0.338369	-0.745587	-0.271568	-0.827477	-0.000693	-0.000975	-0.462512

6.3 結晶系への適用性

LDA の結晶系の緩和構造からはじめて, 開発したポテンシャルを用いて, CG 法を行いながら圧力制御によって体積変化を行い, 平衡状態を探索した. 圧力が 0.01 [GPa] 以下となったところで収束とみなして停止した.

以下の Table. 6.4 に α-quartz の構造特性, Table. 6.5 に β-quartz の構造特性, Table. 6.6 に α-cristobalite の構造特性, Table. 6.7 に ideal-β-cristobalite の構造特性, を示す.

全ての結晶でに Si-O ボンド長さが 1.57$\mathring{A}$ 程度となり, 実験値や LDA に較べてやや短くなった. また低温型結晶において見られる 2 種のボンド長さの差はほとんど見られなかった. ただし, そのような欠点はあるものの, ほぼ平衡状態における結晶構造は再現できている.

しかしながら, 弾性的性質については α-quartz において弾性定数が実験値の 3 倍程度となってしまった. また ideal-β-cristobalite の凝集エネルギがやや相対的に低い値を示している.

構造の動的な安定性をチェックするために, α-quartz と α-cristobalite に関しては 500K で 10psec のアニールを行ったが, これによって構造が失われることはなかった. アニール前とアニール後の 324 個原子の α-quartz 構造を Fig. 6.1 に, アニール前とアニール後の 192 個原子の α-cristobalite 構造を Fig. 6.2 に示す.　アニール前後で構造が変わっていない様子がわかる.

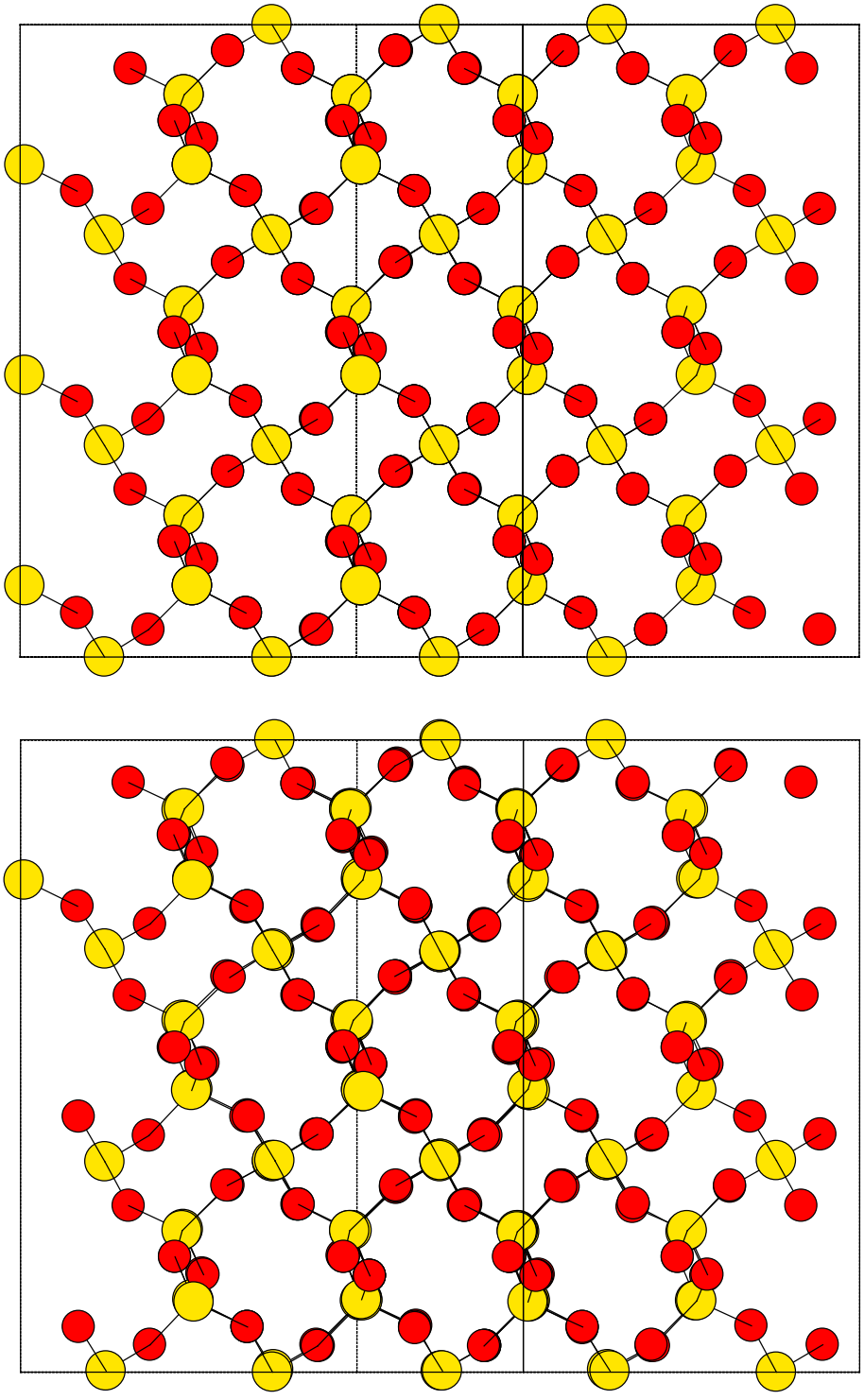

Fig. 6.1: α-quartz structre before annealing(upper panel) and after annealing(lower panel).

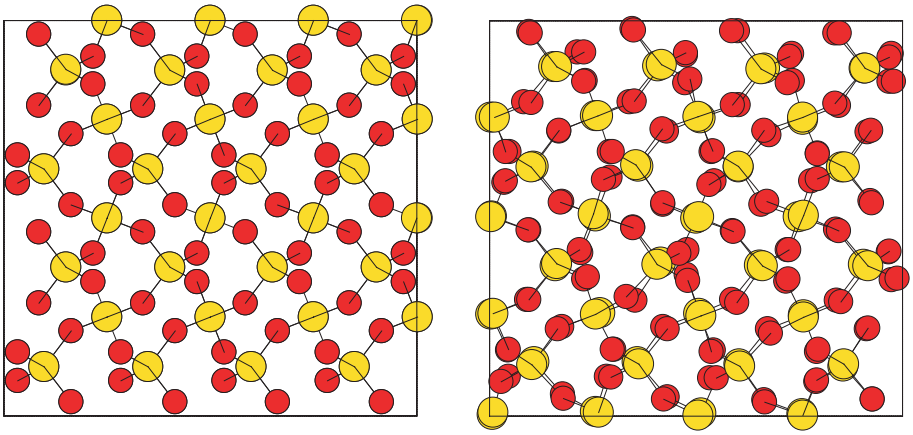

Fig. 6.2: α-cristobalite structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel).

Table 6.4: Structural prameters for α-quartz obtained by our MD calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	this work (MD)	BKS*[b]	Tsuneyuki*[c]
a axis (Å)	4.9160	4.883	4.8607	4.941	5.02
c axis (Å)	5.4054	5.379	5.2800	5.449	5.54
d_{SiO_1} (Å)	1.605	1.605	1.570	1.597	1.63
d_{SiO_2} (Å)	1.614	1.610	1.571	1.605	1.64
∠SiOSi (degree)	143.7	142.3	146.5	148.1	147
K (GPa)	34-37	33	------	------	33.7
C_{11} (GPa)	8.68	------	26.83	9.05	7.17
C_{33} (GPa)	10.58	------	30.73	10.70	9.09
E (eV/SiO_2)	19.23	22.24	19.27	------	------

[a] Ref. [26], [b] Ref. [33], [c] Ref. [34]

Table 6.5: Structural prameters for β-quartz obtained by our MD calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	this work (MD)
a axis (Å)	4.9977	5.0035	4.9623
c axis (Å)	5.4601	5.5303	5.4517
d_{SiO} (Å)	1.589	1.601	1.576
∠SiOSi (degree)	153.0	154.0	154.82
E (eV/SiO_2)	19.18	22.21	19.17

[b] Ref. [27]

Table 6.6: Structural prameters for α-cristobalite obtained by our DFT calculation.

	Expt.[a]	this work (LDA)	this work (MD)	BKS*[b]	Tsuneyuki*[c]
a axis (Å)	4.9570	4.962	4.9162	4.920	4.99
c axis (Å)	6.8903	6.898	6.6525	6.602	6.66
d_{SiO_1} (Å)	1.601	1.605	1.571	1.608	1.56
d_{SiO_2} (Å)	1.617	1.607	1.572	1.595	1.69
∠SiOSi (degree)	145.5	142.3	146.9	143.9	142
K (GPa)	15.0	14.3	------	20.3	17.2
C_{11} (GPa)	------	------	30.94	------	------
C_{33} (GPa)	------	------	20.13	------	------
E (eV/SiO_2)	19.20	22.21	19.29	------	------

[a] Ref. [28], [b] Ref. [33], [c] Ref. [34]

Table 6.7: Structural prameters for ideal-β-cristobalite obtained by our DFT calculation.

	this work (LDA)	this work (MD)
a axis (Å)	7.3699	7.3398
d_{SiO} (Å)	1.595627	1.5891
∠SiOSi (degree)	180.0	180.0
E (eV/SiO_2)	22.19	18.83

6.4 欠陥系への適用性

以下の Table. 6.8 に Si 結晶に欠陥のある構造の MD によって計算した欠陥生成エネルギを示す. 反応エネルギは式 (4.2) によるものである. 構造はダイヤモンド型 Si 結晶において Si-Si 間に O 原子を挿入した構造を圧力と原子を CG 法によって緩和した構造である. 合わせ込みに用いた DFT の計算とほぼ一致した結果となった.

Table 6.8: Defect formation energies of an oxygen interstitials in silicon crystal by my MD calculation. (I_O^N means silicon crystal in which N oxygen atoms are added around one Si atom.).

	Defect Formation Energy (eV)	
species	this work (LDA)	this work (MD)
I_O^1	1.59	1.68
I_O^2	3.03	3.11

以下の Table. 6.9 に α-quartz に欠陥のある構造を MD によって計算した欠陥生成エネルギを示す. 構造は α-quartz において 1 つの Si 原子に結合 O 原子を取り除いた構造を圧力と原子を CG 法によって緩和した構造である. 合わせ込みに用いた DFT の計算とほぼ一致した結果となった.

Table 6.9: Defect formation energies for oxygen vacancies in α-quartz obtained by my MD calculation (V_O^N means α-quartz in which N oxygen atoms are removed around one Si atom.).

	Defect Formation Energy (eV)	
species	this work (LDA)	this work (MD)
V_O^1	0.95	1.17
V_O^2	2.08	2.30

6.5 c-Si/c-SiO_2 界面系への適用性

以下の Table. 6.10 に MD によって計算した c-Si/c-SiO_2 界面エネルギを示す. c-Si/c-SiO_2 界面エネルギは式 (4.3) によって計算したエネルギである. C model, T model については DFT の結果とほぼ一致する結果となったが, Q model については DFT により大幅に小さいエネルギとなってしまった.

構造の動的な安定性をチェックするために, Q model,C model, T model に関しては 500K で 10psec のアニールを行ったが, これによって構造が失われることはなかった.

Table 6.10: Interface enegies obtained by my MD calculation. Reference states are silicon crystal and suitably strained SiO_2 crystal. Energies are in eV.

speices	this work (LDA)	this work (MD)	other calc. (GGA)[a]
Q model	0.50	0.07	0.70
C model	0.81	0.88	0.90
T model	0.52	0.56	0.75

[a] Reference[10]

アニール前とアニール後の 68 個原子の Q model 構造を Fig. 6.3 に, アニール前とアニール後の 80 個原子の C model 構造を Fig. 6.4 に示す. アニール前とアニール後の 92 個原子の T model 構造を Fig. 6.5 に示す.

アニール前後で構造が変わっていない様子がわかる.

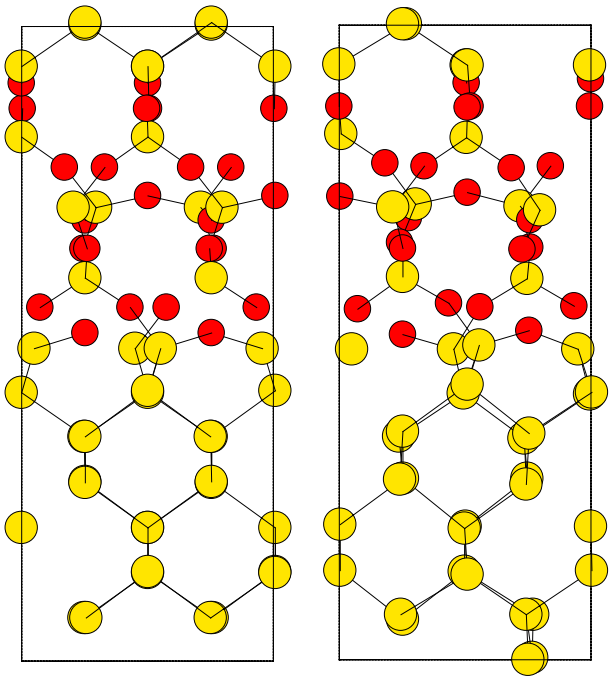

Fig. 6.3: Q model strucure before annealing(upper panel) and after annealing(lower panel).

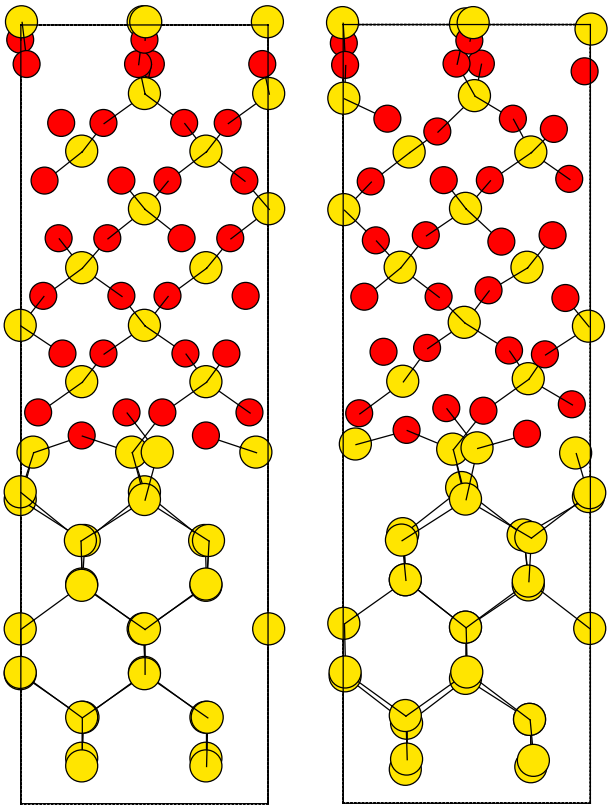

Fig. 6.4: C model structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel).

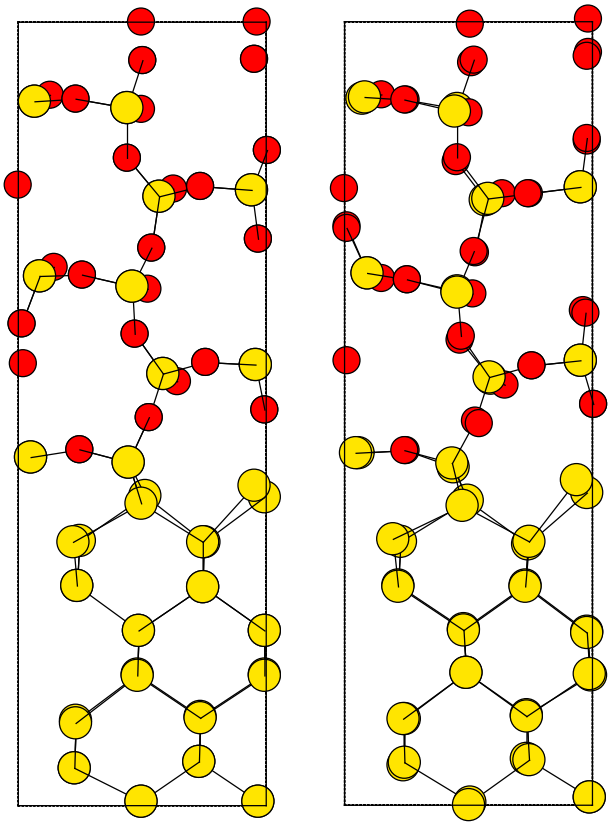

Fig. 6.5: T model structre before annealing(left panel) and after annealing(right panel).

6.6　アモルファス構造への適用性

アモルファス SiO_2 の実験における密度である 2210kg/m^3 に引き伸ばした 324 個の α-quartz を 1psec 間 10000K に保った後, 6000K から 0K まで 1K/fsec の割合で冷却した. この後 300K, 0Pa で 10psec の間 NPT アンサンブルで計算することにより, アモルファスの平衡構造を得た. これを 3 サンプルについて行った. Fig. 6.6 にアニール後の構造のスナップショットを示す.

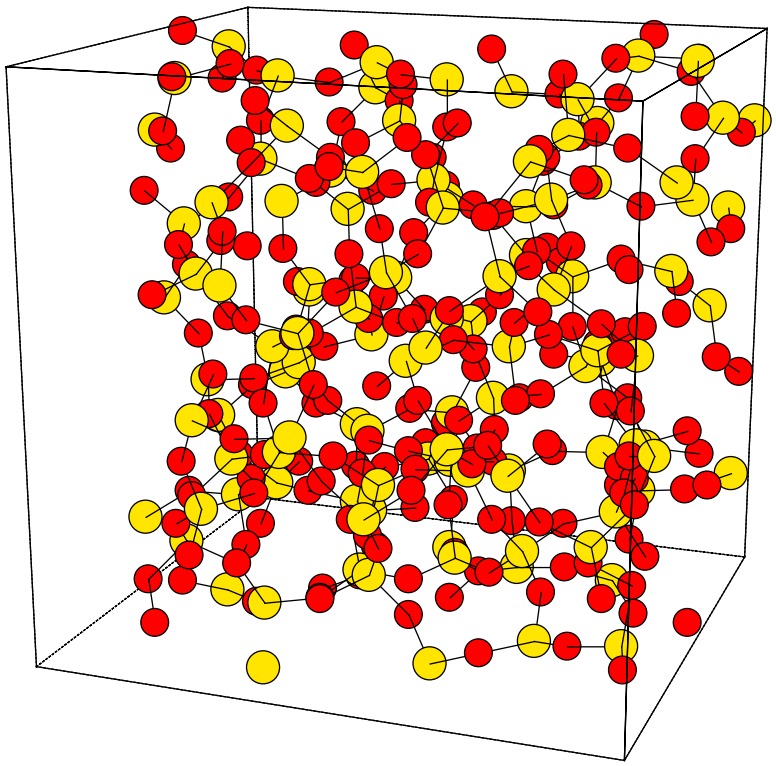

Fig. 6.6: Amorphous SiO_2 structure

Table. 6.11 に 3 サンプルを平均した Si 原子の O 原子配位数の割合を示す. 4 配位が最も多く, 70%程度程であるが, 3 配位も 25%程であり, 4 配位が 95%以上となる他の計算とは結果が異なる.

Table 6.11: O coordination number of Si atom in amorphous SiO_2 structure.

	O coord. of Si					
	1	2	3	4	5	6
ratio	0.003	0.0247	0.250	0.691	0.031	0.000

Table. 6.12 に 3 サンプルを平均した O 原子の Si 原子配位数の割合を示す. 2 配位が最も多く, 83%程度程であるが, 1 配位も 14%程であり, 2 配位が 95%以上となる他の計算とは結果が異なる.

Table 6.12: Si coordination number of O atom in amorphous SiO_2 structure.

	O coord. of Si				
	0	1	2	3	4
ratio	0.012	0.144	0.827	0.017	0.000

Fig. 6.7 に 3 サンプルを平均した 2 体相関関数を示す. 実験値に較べてボンドの長さが 2, 3%短いためにために全般的に原子間距離がやや短い方にシフトしている様子がわかる. また, 4.0$\mathring{A}$ 付近の Si － O 第 2 近接のピークが 3.5$\mathring{A}$ 付近に分裂してしまっている. さらに, 3.0$\mathring{A}$ 付近の Si-Si のピークがやや大きくなっている. しかしそれ以外はピーク位置, ピークの大きさ共に実験値 [36] とよく合っている.

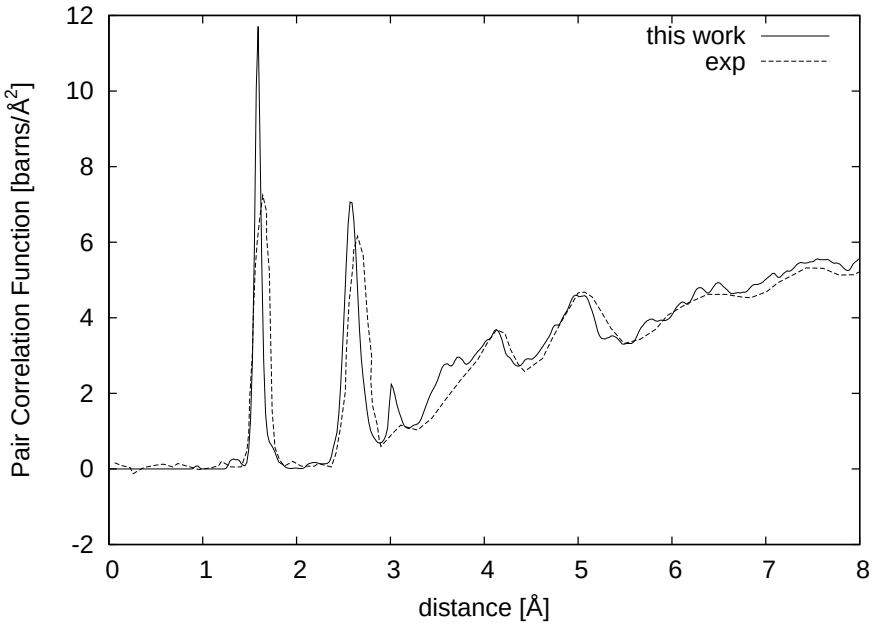

Fig. 6.7: pair correlation function of amorphous SiO_2

Table. 6.13 に 3 サンプルを平均したアモルファス SiO_2 の密度を示す. 本研究で作成したアモルファスは実験値より 3.5%程度大きな密度であるが, これは Si-O ボンド距離が短いことによる体積が全般的に小さいことが原因であり, α-quartz 結晶の密度との比で比較すると, ほぼ実験値 [37] と一致する.

Table. 6.8 に 3 サンプルにおける MD によって計算した Si-O-Si 角の分布を示す. 実験値 [37] は Table. 6.9 に示す. 平均角度は 145.77 度である. 120 度のピークを除けば

Table 6.13: Density of amorphous SiO_2.

	Density (kg/m^3)	
	exp	this work
density of a-SiO_2	2.21×10^3	2.28×10^3
density of α-qartz	2.65×10^3	2.77×10^3
a-SiO_2/α-Q	0.835	0.824

分布の傾向は実験とほぼ一致している. 120 度のピークは 3 配位の Si 原子が多いことが要因であると考えられる.

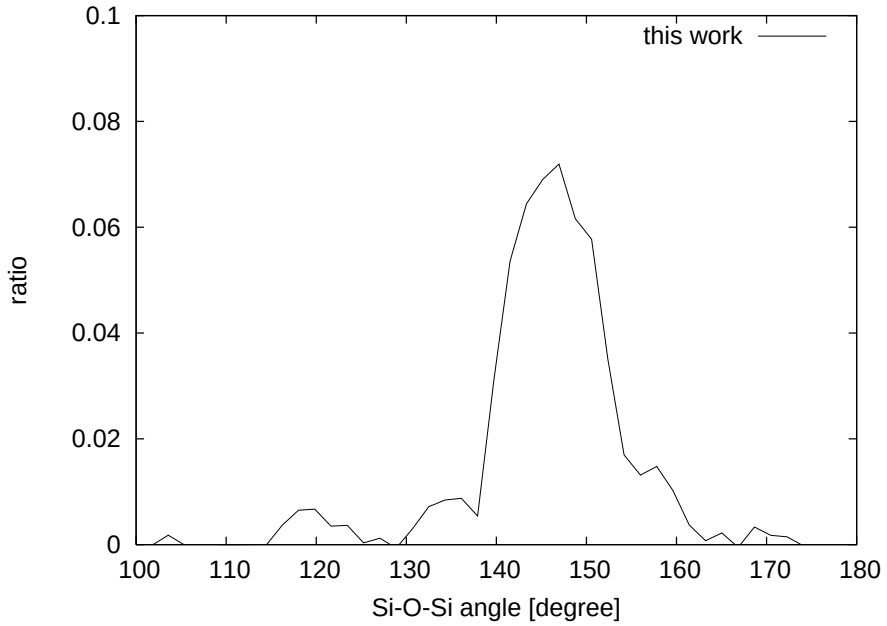

Fig. 6.8: Si-O-Si bond angle distribution in amorphous SiO_2 obtained by my MD calculation.

6.7 a-SiO_2/c-Si 界面の試作

xy 方向をダイヤモンド型 Si の格子定数 (5.43×2) に保った 144 個の α-quartz を 1psec 間 10000K に保った後, 6000K から 0K まで 1K/fsec の割合で冷却した. この後 2000K, 0Pa で 10psec の間 xy 方向の格子定数は固定し, z 方向のみ自由にして計算することにより, xy 方向をダイヤモンド型 Si の格子定数であるアモルファスの平衡構造を得た. しかしながら, z 方向はほぼゼロであるが, xy 方向の圧力はやや残っているアモ

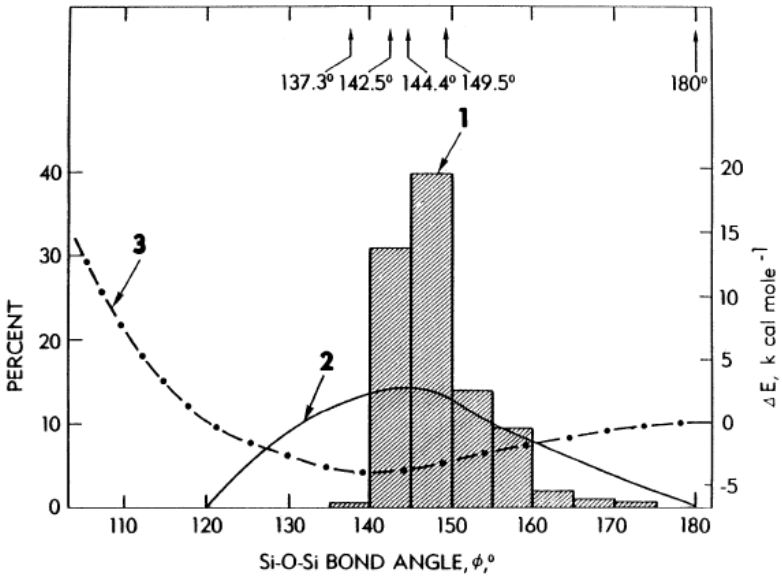

Fig. 6.9: Si-O-Si bond angle distribution of amorphous SiO_2 by experimental data (curve 2 is silica glass).

ルファスとなっている. このアモルファスに 128 個の Si ダイヤモンド型 Si 結晶を接合し, 1000K で 20psec アニールすることによって試験的に a-SiO_2/c-Si 界面を作成した. スナップショットを Fig. 6.10 に示す. Fig. 6.10 は左から suboxide1^+ の原子, suboxide2^+ の原子, suboxide3^+ の原子, 全原子である. おおよそ接合面付近に分布しており, suboxide3^+ はやや a-SiO_2 側, suboxide1^+ はやや c-Si 側に存在しており, これは実験 [38] における傾向と同じである. ただし, suboxide1^+ が 5 原子, suboxide2^+ が 2 原子, suboxide3^+ が 4 原子であり, suboxide3^+ が最も多く存在し, 次に suboxide2^+ が存在し, 最も少ないのが suboxide1^+ であるという実験の結果 [38] は再現できていないが, これは計算時間を長くしたり, 原子数を増やせば再現する可能性はある. また, ダイヤモンド型 Si 結晶から急峻に 1 原子層程度で a-SiO_2 に変化しており, これも実験結果 [38] と合う.

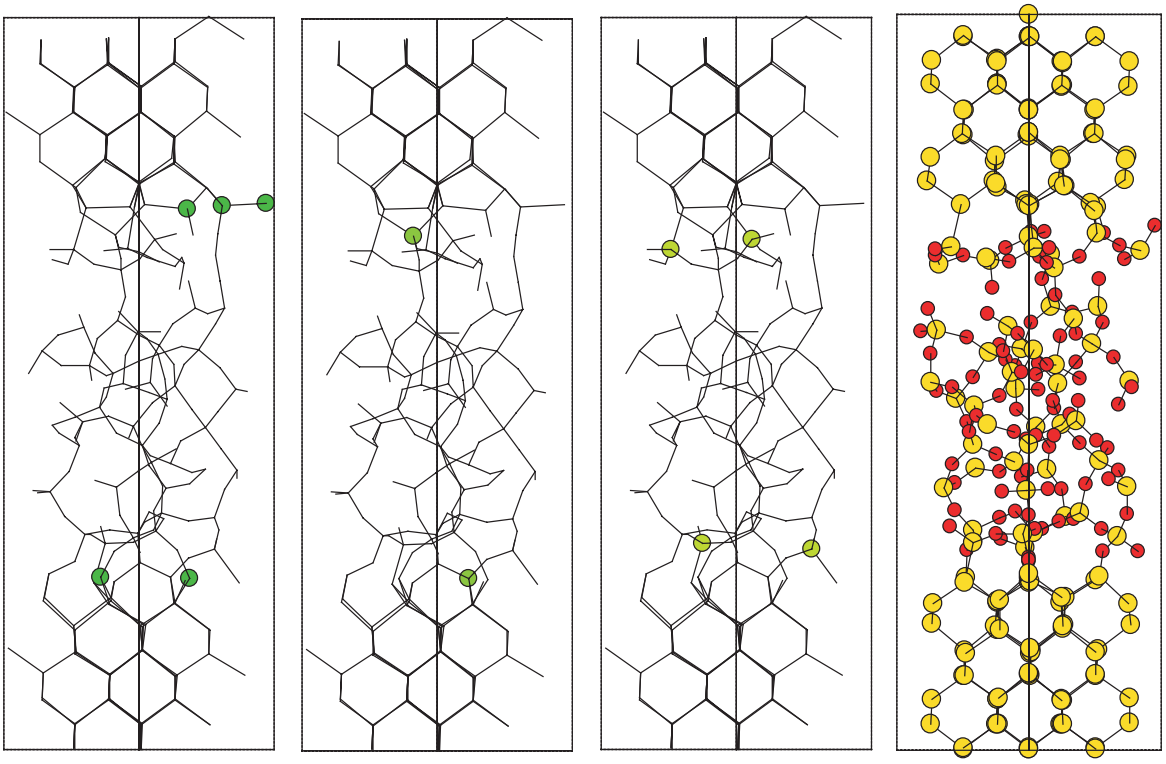

Fig. 6.10: Structure of a-SiO_2/c-Si and suboxide atoms at interface. From left panel, suboxide 1^+ atoms, suboxide 2^+ atoms, suboxide 3^+ atoms and all atoms

第7章　結言

- Si/SiO_2 界面において電荷移動を考慮に入れるために共有結合項に電荷効果を取り入れ, イオン項を加えた Si/SiO_2 系のための拡張 Tersoff ポテンシャル関数形を提案した.
- Si 結晶, SiO_2 結晶, Si や SiO_2 の欠陥構造,c-Si/c-SiO_2 界面構造, 多種の配位数の系を DFT によって計算し, そのエネルギ, 原子間力, 圧力を遺伝的アルゴリズムを用いて合わせ込みを行った.
- 開発したポテンシャルは MD における動的な安定性を持ち, DFT 計算による SiO_2 結晶の構造, c-Si/c-SiO_2 界面の構造を良く再現した.
- 開発したポテンシャルを用いて MD を行うことによって作成したアモルファスの構造は 3 配位がやや多くなったが, それ以外の 2 体相関関数, 角度分布, 密度は実験値とほぼ一致した.
- 開発したポテンシャル用いて MD を行うことによって計算した SiO_2 結晶は DFT によって算出した平衡状態における特性は再現したが, 弾性的性質は合わなかった.
- 開発したポテンシャル用いて MD を行うことによって計算した欠陥生成エネルギは DFT によって算出した欠陥生成エネルギをよく再現した.
- 開発したポテンシャル用いて MD を行うことによって計算した界面エネルギは C model, T model において DFT 計算と良く合った. Q-model の界面エネルギは DFT 計算と比較して, 非常に小さくなってしまった.

関連図書

[1] 志村忠夫, 半導体シリコン結晶工学, (1993), 丸善.

[2] A. Ourmazd, D. W. Tayor, J.A. Rentschler, and J. Berk, Phys. Rev. Lett. 59, 213 (1987).

[3] Y.Iida, T.Shimura, S.Samata and Y.Matsusita, Surf. Sci. 258, 235(1991).

[4] H. Kageshima and K. Shiraishi, Appl. Surf. Sci. 176, 130 (1998).

[5] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff and G. Hollinger ,Phys. Rev. B 38, 6084(1998).

[6] D. R. Hamman Phys. Rev. B 9899, 84 （2000）.

[7] A. Bongiorno and Alfredo Pasquarello , Phys. Rev. B 62, R16326 (2000).

[8] N. Capron, A. Lagraa, S. Carniato and G. Boureau, Comp. Mat. Sci. 10, 163(1998).

[9] 常行真司, private communication.

[10] R. Buczko, S.J. Pennycook, and S.T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 84, 943 (2000).

[11] Takahiro Yamasaki, Chioko Kaneta, Toshihiro Uchiyama, Tsuyoshi Uda and Kiyoyuki Terakura, Phys. Rev. B 63, 115314(2001).

[12] Yuhai Tu and J. Tersoff, Thin Solid Films 400, 95 (2001).

[13] T.Watanabe and I.Ohdomari, Thin Solid Films 343-344, 370(1999).

[14] Y.Umeno, T.Kitamura, K.Date, M.Hayashi and T.Iwasaki, Comp. Mat. Sci. 25, 447(2002).

[15] F. H. Streitz and J. W. Mintmire, Phys. Rev. B 50, 11996 (1994)

[16] ASNOP 研究会," 非線形最適化プログラミング", 日刊工業新聞社 (1991)

[17] 香山正憲 ," 機械工学特別講義講義資料",　東京大学講義資料 (2002).

[18] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169(1996).

[19] Kalyanmoy Deb,”Multi-Objective Optimization using Evolutionary Alogorithms”, Wiley (2001).

[20] J. Tersoff, Phys. Rev., B, **37** 6691(1988)., **38** 902(1988).

[21] D. W. Brenner, O. A. shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnoot, J. Phys.: Condens. Matter, **14** 783 (2002).

[22] 西谷滋人,” 数式処理とグラフィック表示の実際”, 京都大学講義資料 (2002).

[23] G.C.Abell, Phys. Rev. B, **31**, 6184 (1985).

[24] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892(1990).

[25] F. Liu, S. H. Garofalini, D. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **49**, 12528 (1994).

[26] L. Lavien, C. T. Prewitt, D. J. Weidner, Am. Mineralog.**65**, 920(1980).

[27] A. F. Wright anmd M. S. Lehmann, J. Solid State Chem. **36**, 371(1981).

[28] J. J. Pluth, V. Smith, J. Appl. Phys. **57**, 1045(1985).

[29] M. A. SpackMan, R. J. Hill and G. V. Gibbs, Phys. Chem. Minerals **14**, 139(1987)

[30] L. G. Liu , W A. Bassett and T. Takahashi, J.Geophys. Res. **79**, 1160(1974).

[31] W A. Bassett and j.D. Barnettm, Phys. Earth Planet. Interors **3**, 54(1970).

[32] Y. Tsuchida and T. Yagi, Nature **340**, 217(1989).

[33] G. J. Kramer, N. P. Farragher, B. W. H. van Beest and R. A. van Santen, Phys. Rev. B**43**, 5068 (1991).

[34] 松井義人, 常行真司, 固体物理 **23**, 888 (1988).

[35] Norman T. Huff, Ersan Demiralp, Tahir C,agin and William A. Goddard III, J. Non-Cryst. Solids **253**253, 133(1999).

[36] A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids **179**, 84(1994).

[37] A. G. Revesz, H.L. Hughes, J. Non-Cryst. Solids **328**, 48 (2003).

[38] 服部健雄, 応用物理 **56**, 1412 (1987).

あとがき

謝辞

本研究は酒井信介教授, 泉聡志講師の指導のもとに行われました. 酒井先生には研究の方向性に関して様々なアドバイスを頂きました.

泉先生にはこの研究のテーマを頂き, その後もずっと細部に渡って面倒を見て頂きました. 全般的に遅れ, 余り上手く行かなかった研究が何とか修士論文提出まで至ることができたのも先生のおかげと存じます.

博士課程 4 年のジャックサニーさんには GA に関して教えて頂きました. また深夜に時間帯の生活する仲間ということでも、激励を頂きました. おかげで随分救われました.

博士課程 2 年の原さんには分子動力学, 第一原理計算について様々に教えて頂きました. 細かな疑問にも丁寧に答えて頂きました. どんな問題にも的確な答えを頂ける為についつい質問しすぎて, 時間を取らせたと反省しております.

同じ修士 2 年の横山君, 三宅君, チャン君とは一緒に楽しく研究生活を送らせて頂きました. 皆さん優秀すぎます.

分子研究会では, 丸山先生, 高木先生, 手崎先生をはじめ多くの方々からアドバイスを頂きました. 特に高木研究室の杉井さんからは Ewald 法に関する多くの情報を頂き, また吉川研究室の椎原さんからは DFT に関する情報を頂きました. 有難うございます.

産業総合研究所の香山先生には講義をして頂き, また学会のたびに DFT に関する初歩的な質問にも細かく答えて頂きました.

最後に私の生活を支えてくれた両親, 兄弟, 友人達, 愛犬に感謝を.

以上

1～78 ページ　完

修士論文

平成16年　2月 13日　提出

26167　　熊谷 知久