

固体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組みの提案

–共有結合・金属結合系への適用–

平成19年 2月

熊谷知久

目次

| | | |
|-------|----------------------------|----|
| 第1章 | 序論 | 11 |
| 1.1 | 本論文で用いる用語の定義 | 11 |
| 1.2 | 研究の背景 | 11 |
| 1.3 | 既存の原子間ポテンシャル作成に関する研究 | 12 |
| 1.4 | 研究の目的と論文の構成 | 13 |
| 第2章 | 本研究で用いる基礎的な計算手法 | 16 |
| 2.1 | 古典分子動力学法の基礎 | 16 |
| 2.1.1 | 古典分子動力学法のアルゴリズム | 16 |
| 2.1.2 | 周期境界条件と格子マトリクス | 16 |
| 2.1.3 | book-keeping 法 | 17 |
| 2.1.4 | 原子間ポテンシャル | 18 |
| 2.1.5 | 原子間力 | 20 |
| 2.1.6 | 運動方程式 | 20 |
| 2.1.7 | 運動方程式の数値積分法 | 21 |
| 2.1.8 | 弾性定数の算出法 | 22 |
| 2.1.9 | 動径分布関数の算出法 | 24 |
| 2.2 | 第一原理分子動力学法 | 24 |
| 2.2.1 | Born-Oppenheimer 近似 | 24 |
| 2.2.2 | 密度汎関数理論とバンド計算 | 24 |
| 2.2.3 | 平面波擬ポテンシャル法 | 26 |
| 2.2.4 | 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 | 29 |
| 2.3 | 数値最適化手法 | 30 |
| 2.3.1 | 数値最適化問題の定義 | 30 |
| 2.3.2 | 制約条件のない1次元数値最適化手法 | 30 |
| 2.3.3 | 制約条件のない多次元数値最適化手法 | 33 |
| 2.3.4 | 不等式制約条件下, 等式制約条件下における最適化問題 | 41 |
| 第3章 | 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案 | 42 |
| 3.1 | 全体の工程 | 42 |
| 3.2 | 計算目的の設定における指針 | 43 |

| | | |
|--------------|--------------------------------------|-----------|
| 3.3 | ポテンシャル関数形の決定における指針 | 44 |
| 3.4 | 合わせ込み物性の選択/収集における指針 | 44 |
| 3.4.1 | 合わせ込み物性の選択における指針 | 44 |
| 3.4.2 | 合わせ込み物性の収集における指針 | 51 |
| 3.5 | ポテンシャルパラメータの最適化における指針 | 53 |
| 3.5.1 | 数値最適化手法 | 53 |
| 3.5.2 | 最適化関数の定義 | 53 |
| 3.5.3 | 許容範囲にあるポテンシャルパラメータセットの選別 | 57 |
| 3.6 | ポテンシャルパラメータセットの評価/選択における指針 | 58 |
| 3.7 | 結言 | 59 |
| 第 4 章 | 共有結合単元系への適用 | 61 |
| 4.1 | 緒言 | 61 |
| 4.1.1 | 工学的な背景 | 61 |
| 4.1.2 | ポテンシャル作成分野における背景と目的 | 62 |
| 4.1.3 | T3 ポテンシャル | 62 |
| 4.2 | ELAST, MELT ポテンシャルの開発 | 63 |
| 4.2.1 | 計算目的の設定 | 64 |
| 4.2.2 | ポテンシャル関数形の決定 | 64 |
| 4.2.3 | 合わせ込み物性の選択 | 65 |
| 4.2.4 | 合わせ込み物性の収集 | 66 |
| 4.2.5 | ポテンシャルパラメータの最適化 | 66 |
| 4.2.6 | 結果 | 67 |
| 4.3 | MOD ポテンシャルの開発 | 70 |
| 4.3.1 | 計算目的の設定 | 72 |
| 4.3.2 | ポテンシャル関数形の決定 | 72 |
| 4.3.3 | 合わせ込み物性の選択/収集 | 73 |
| 4.3.4 | ポテンシャルパラメータの最適化 | 73 |
| 4.3.5 | 結果 | 73 |
| 4.4 | 考察 | 77 |
| 4.5 | 結言 | 79 |
| 第 5 章 | 共有結合 2 元系への適用 | 80 |
| 5.1 | 緒言 | 80 |
| 5.1.1 | 工学的な背景 | 80 |
| 5.1.2 | ポテンシャル作成における背景と目的 | 80 |
| 5.2 | Si-B 系原子間ポテンシャルの開発 | 81 |
| 5.2.1 | 計算目的の設定 | 81 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| 5.2.2 | ポテンシャル関数形の決定 | 81 |
| 5.2.3 | B 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択 | 83 |
| 5.2.4 | Si-B 異種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択 | 83 |
| 5.2.5 | 合わせ込み物性の収集 | 86 |
| 5.2.6 | ポテンシャルパラメータの最適化 | 86 |
| 5.3 | 結果 | 87 |
| 5.3.1 | 得られたポテンシャルパラメータ | 87 |
| 5.3.2 | 結晶の再現性 | 87 |
| 5.3.3 | SiB 拡散構造の再現性 | 89 |
| 5.3.4 | クラスタ構造の再現性 | 89 |
| 5.4 | 開発した原子間ポテンシャルを用いた古典分子動力学計算 | 93 |
| 5.4.1 | 格子間 Si による B の拡散 | 93 |
| 5.4.2 | Si-B クラスタの形成 | 93 |
| 5.5 | 結言 | 98 |
| 第 6 章 | 金属結合 2 元系への適用 | 99 |
| 6.1 | 緒言 | 99 |
| 6.1.1 | 工学的な背景 | 99 |
| 6.1.2 | ポテンシャル作成における背景と目的 | 100 |
| 6.2 | Zr-Ni 系ポテンシャルの開発 | 101 |
| 6.2.1 | 計算目的の設定 | 101 |
| 6.2.2 | ポテンシャル関数形の決定 | 101 |
| 6.2.3 | Ni 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択 | 103 |
| 6.2.4 | Zr 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択 | 104 |
| 6.2.5 | ZrNi 異種原子間ポテンシャルパラメータ作成のための合わせ込み物性の選択 | 104 |
| 6.2.6 | 合わせ込み物性の収集 | 106 |
| 6.2.7 | ポテンシャルパラメータの最適化 | 107 |
| 6.3 | 結果 | 107 |
| 6.3.1 | ポテンシャルパラメータ | 107 |
| 6.3.2 | 合わせ込みに用いた結晶の物性値と欠陥の物性値の再現性 | 109 |
| 6.3.3 | Zr ₇₀ Ni ₃₀ アモルファスの特性 | 124 |
| 6.4 | 考察 | 124 |
| 6.5 | 結言 | 126 |
| 第 7 章 | 結言と将来の展望 | 127 |
| 7.1 | 結言 | 127 |
| 7.2 | 将来の展望 | 127 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| 7.2.1 | 枠組み適用範囲の拡大 | 127 |
| 7.2.2 | 枠組みに基づく汎用ソフトウェアの開発 | 128 |
| 7.2.3 | ポテンシャルパラメータ情報の蓄積 | 129 |
| 7.2.4 | 枠組みの使われ方に関する展望 | 129 |
| 付録 A | AIN 系への適用 | 131 |
| A.1 | ポテンシャル作成手法の AIN 系への適用 | 131 |
| A.2 | ポテンシャル関数の決定 | 131 |
| A.3 | 合わせ込み物性の選択/収集 | 132 |
| A.4 | ポテンシャル合わせ込み結果 | 133 |
| A.5 | 結言 | 133 |
| 付録 B | Standard Fitting Data において用いられる構造 | 135 |
| B.1 | 架橋型 2 元系構造 | 135 |
| B.2 | 等配合 2 元系構造 | 138 |
| B.3 | Diamond 型構造 | 139 |
| B.4 | SC 型構造 | 140 |
| B.5 | BCC 型構造 | 141 |
| B.6 | FCC 型構造 | 143 |
| B.7 | Cu ₂ Mg 型構造 | 143 |
| | 参考文献 | 144 |
| | 研究業績 | 151 |
| | 謝辞 | 157 |

目次

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | The flowchart of this thesis | 15 |
| 2.1 | Periodic boundary condition | 17 |
| 2.2 | Book-keeping method for MD calculation | 18 |
| 3.1 | The flowchart for fitting process | 43 |
| 4.1 | Cohesive energy as a function of atomic volume for ELAST potential. | 71 |
| 4.2 | Cohesive energy as a function of atomic volume for MELT potential. | 71 |
| 4.3 | Normalized angular-dependent terms of our proposed potential and the T3 potential. | 74 |
| 4.4 | Cohesive energy as a function of atomic volume for MOD potential. | 77 |
| 4.5 | Dependence of melting point on potential parameter c_4 was shown. The potential parameters h , c_5 , R_1 and R_2 are identical to those of our proposed potential shown in Table 4.7. The other parameters are optimized so that coordination dependence and elastic properties can be reproduced. | 78 |
| 5.1 | B diffusion structures (left) and Si-B cluster structures (right) used for fitting. (A) indicates structures identified by Alippi et al. [60] | 85 |
| 5.2 | SiB cluster structures were identified by Windl et al. [59] | 85 |
| 5.3 | Mean square displacement of substitutional boron atom for B structure as a function of time with no interstitial silicon atoms. | 94 |
| 5.4 | Mean square displacement of substitutional boron atom for BI structure as a function of time with interstitial silicon atoms. | 94 |
| 5.5 | Mean square displacement of substitutional boron atom for BI structure every 100 pico second. | 96 |
| 5.6 | Mean square displacement of substitutional boron atom for B_4I structure every 100 pico second. | 96 |
| 5.7 | Mean square displacement of substitutional boron atom for B_4I_2 structure every 100 pico second. | 97 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.8 | Mean square displacement of substitutional boron atom for B_4I_3 structure every 100 pico second. | 97 |
| 6.1 | Φ_{ZrZr} , Φ_{ZrNi} and Φ_{NiNi} as a function of bond length. | 109 |
| 6.2 | f_{Zr} as a function of interatomic distance. | 110 |
| 6.3 | f_{Ni} as a function of interatomic distance. | 110 |
| 6.4 | F_{Zr} as a function of electron density. | 111 |
| 6.5 | F_{Ni} as a function of electron density. | 111 |
| 6.6 | $\frac{dF_{Zr}}{d\rho}$ as a function of electron density. | 112 |
| 6.7 | $\frac{dF_{Ni}}{d\rho}$ as a function of electron density. | 112 |
| 6.8 | $\frac{d^2F_{Zr}}{d\rho^2}$ as a function of electron density. | 113 |
| 6.9 | $\frac{d^2F_{Ni}}{d\rho^2}$ as a function of electron density. | 113 |
| 6.10 | Energy curve as a function of atomic volume for SC-Zr. | 116 |
| 6.11 | Energy curve as a function of atomic volume for BCC-Zr. | 117 |
| 6.12 | Energy curve as a function of atomic volume for HCP-Zr. | 117 |
| 6.13 | Energy curve as a function of atomic volume for FCC-Zr. | 118 |
| 6.14 | Energy curve as a function of atomic volume for SC-Ni. | 119 |
| 6.15 | Energy curve as a function of atomic volume for BCC-Ni. | 120 |
| 6.16 | Energy curve as a function of atomic volume for FCC-Ni. | 120 |
| 6.17 | Averaged radial distribution functions for 8 case of $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous structures annealed at 500K. Experimental as-quenched data are shown for comparison. | 124 |
| 6.18 | Radial distribution functions of $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$ amorphous structure. That of experimental data[81] and that obtained using GEAM potential are shown for comparison. | 125 |
| B.1 | A schematic figure of bridged graphitic structure. | 135 |
| B.2 | A schematic figure of bridged diamond-type structure. | 135 |
| B.3 | A schematic figure of bridged SC-type structure. | 136 |
| B.4 | A schematic figure of bridged BCC-type structure. | 136 |
| B.5 | A schematic figure of bridged FCC-type structure. | 137 |
| B.6 | A schematic figure of hetro dimer structure. | 138 |
| B.7 | A schematic figure of hetro chain structure. | 138 |
| B.8 | A schematic figure of hetro graphitic structure. | 138 |
| B.9 | A schematic figure of Diamond-type X_7Y_1 | 139 |
| B.10 | A schematic figure of Diamond-type X_5Y_3 | 139 |
| B.11 | A schematic figure of ZnS (Diamond-type X_4Y_4) | 139 |
| B.12 | A schematic figure of SC-type X_7Y_1 | 140 |

| | | |
|------|---|-----|
| B.13 | A schematic figure of SC-type X_6Y_2 | 140 |
| B.14 | A schematic figure of NaCl (SC-type X_4Y_4) | 140 |
| B.15 | A schematic figure of BCC-type $X_{14}Y_2$ | 141 |
| B.16 | A schematic figure of BCC-type $X_{12}Y_4$ | 141 |
| B.17 | A schematic figure of BCC-type $X_{10}Y_6$ | 141 |
| B.18 | A schematic figure of CsCl (BCC-type X_8Y_8) | 142 |
| B.19 | A schematic figure of FCC-type X_3Y_1 | 143 |
| B.20 | A schematic figure of FCC-type X_2Y_2 | 143 |
| B.21 | A schematic figure of Cu_2Mg -type X_2Y | 143 |

表 目 次

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Systems used for applications of the proposed framework. | 14 |
| 3.1 | Coordination numbers between the nearest neighbor atoms and bond angles between the nearest neighbor bonds for polytypes. | 48 |
| 3.2 | Bond angles of various crystals. θ_{ijk} indicates the angle of the bonds between ij and ik | 49 |
| 3.3 | Coordination numbers of various crystals. | 50 |
| 4.1 | Coordination numbers between the nearest neighbor atoms and bond angles between the nearest neighbor bonds for silicon polytypes used for fitting. | 65 |
| 4.2 | Potential parameters for ELAST potential and MELT potential. | 67 |
| 4.3 | Physical properties of diamond silicon calculated using ELAST potential and MELT potential. E_0 , a , C_{ij} , ζ and T_m are cohesive energy, lattice constant, elastic constants, Kleinman's internal strain parameter and the melting point, respectively. C_{44}^0 is the theoretical value obtained for C_{44} in the absence of internal displacement, and C_{44}^* is defined by $C_{44}^0 - C_{44}$ | 68 |
| 4.4 | The relative energies of polytypes of silicon calculated using ELAST potential and MELT potential in eV/atom. | 69 |
| 4.5 | The bond lengths of polytypes of silicon calculated using ELAST potential and MELT potential in Å. | 70 |
| 4.6 | Formation energies for vacancy and self-interstitial defects calculated using ELAST potential and MELT potential in eV. | 72 |
| 4.7 | Potential Parameters for MOD potential. | 74 |
| 4.8 | Physical properties of diamond silicon calculated using MOD potential. | 75 |
| 4.9 | Relative energies of silicon polytypes calculated using MOD potential in eV/atom. | 76 |
| 4.10 | Bond lengths of silicon polytypes calculated using MOD potential in Å. | 76 |
| 4.11 | Formation energies for vacancy and self-interstitial defects calculated using MOD potential in eV. | 78 |
| 5.1 | Coordination number and bond angles of polytypes of boron. | 83 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.2 | Coordinations and bond angles of various crystals. | 84 |
| 5.3 | Developed potential parameters. Upper and Lower show two-body and three-body parameters, respectively. | 87 |
| 5.4 | Developed potential parameters for two body terms. | 88 |
| 5.5 | Developed potential parameters for three body terms. | 88 |
| 5.6 | Cohesive energies and equilibrium bond lengths used for fitting and those calculated using developed potential. | 90 |
| 5.7 | Elastic properties of Si-B crystals in GPa. B indicates bulk modulus and C_{ij} indicates elastic constant. | 91 |
| 5.8 | Energies of B diffusion structures | 91 |
| 5.9 | Energies of cluster structures. | 92 |
| 6.1 | Coordination numbers of various Zr-Ni binary crystals. | 105 |
| 6.2 | Developed Potential Parameters for Zr-Ni Systems. | 108 |
| 6.3 | Material Properties for HCP Zr. | 114 |
| 6.4 | Material Properties for FCC Ni. | 115 |
| 6.5 | Relative Energies for Zr Polytypes in eV/atom. | 115 |
| 6.6 | Lattice Constants for Zr Polytypes. | 115 |
| 6.7 | Bulk moduli for SC-Zr, BCC-Zr, FCC-Zr and HCP-Zr. | 116 |
| 6.8 | Relative Energies for Ni Polytypes. | 118 |
| 6.9 | Lattice Constants for Ni Polytypes. | 119 |
| 6.10 | Bulk moduli for SC-Ni, BCC-Ni and FCC-Ni. | 119 |
| 6.11 | Reaction Energies of Zr-Ni binary crystals used for fitting. | 121 |
| 6.12 | Lattice constants of Zr-Ni binary crystals used for fitting. | 122 |
| 6.13 | Bulk moduli of Zr-Ni binary crystals used for fitting. | 123 |
| 6.14 | Defect formation energies of Zr-Ni defected structures used for fitting. In this table, Octa , Split and Mono vac indicate Octahedral-type interstitial, split(100)-type interstitial and Mono vacancy, respectively | 123 |
| A.1 | Cohesive energies and equilibrium bond lengths of polytypes for Al. . . . | 134 |
| A.2 | Cohesive energies and equilibrium bond lengths of polytypes for N. . . . | 134 |
| A.3 | Cohesive energies and equilibrium bond lengths of binary crystals for Al-N. | 134 |

第1章 序論

1.1 本論文で用いる用語の定義

本節ではまず、本論文で用いる用語の定義を行う。古典分子動力学における原子間ポテンシャルとは、空間上(主に3次元空間)に存在する原子の原子種と原子位置が与えられたとき、系のポテンシャルエネルギーを定義する微分可能である解析的な関数のことである。原子間ポテンシャルはその関数の形式であるポテンシャル関数形とそのパラメータである複数のポテンシャルパラメータという要素からなる。ある1種の原子間ポテンシャルにおいて用いられる複数のポテンシャルパラメータをポテンシャルパラメータセットと呼ぶ。逆に言えば、ポテンシャル関数形とポテンシャルパラメータセットを合わせて、原子間ポテンシャルとなる。ある物性を再現するようにポテンシャルパラメータセットを決定することをポテンシャル合わせ込み、もしくはフィッティングを行うと呼び、この行為自体をポテンシャル合わせ込み、もしくはポテンシャルフィッティングと呼ぶ。

1.2 研究の背景

古典分子動力学計算において、原子間ポテンシャルが原子間の相互作用を決定することから、最も支配的な要素のひとつであるといえる。しかしながら、一部の単元系とごく少数の多元系についてしか、高精度な原子間ポテンシャルは作成されていない。さらに、計算対象とする元素系の原子間ポテンシャルが既に関連されていたとしても、解析を行う目的ごとに求められる精度や再現すべき物性は異なるため、既存の原子間ポテンシャルをそのまま利用できることは少ない。このため、古典分子動力学法を用いて解析する人間が、計算目的に応じた原子間ポテンシャルを作成しなければいけないという状況に直面することがある。

近年では、商用の古典分子動力学ソフトウェアの普及により、設計現場において古典分子動力学解析が行われるようになってきている。このような場合、新たな材料や配合を試したりするため、3元系以上の多元系や希少な元素を含む系の古典分子動力学計算となる。しかしながら、高い精度を持った3元系以上の多元系や希少な元素を含む系の原子間ポテンシャルは開発されていない場合がほとんどであるため、解析

者が原子間ポテンシャルを作成しなければいけないという事態が以前より頻繁に起こっていると考えられる。

原子間ポテンシャルの作成が含まれる研究においては, 作成された原子間ポテンシャルを用いた計算が目的となることが多く, その場合は, 原子間ポテンシャル作成手法については詳細に記述されない。このため, 原子間ポテンシャルを作成しようと考えている解析者が, そのような手法に倣って原子間ポテンシャルを作成するためには, 手法を調査したり, 試行錯誤的な作業を行う必要がある。このように, 古典分子動力学計算をスタートする前に, 原子間ポテンシャルの作成に大きな手間がかかってしまうため, 計算目的に応じた原子間ポテンシャルがない場合の古典分子動力学を用いた解析というのは簡単に行えないのが現状である。このような原子間ポテンシャル作成の困難さは, 古典分子動力学計算分野におけるもっとも大きな障害の 1 つとなっている。

1.3 既存の原子間ポテンシャル作成に関する研究

1980 年代くらいまでの計算機の能力が低い時代は, 計算機能力に頼るポテンシャルパラメータフィッティングが難しかったために, 多数のポテンシャルパラメータを持ったポテンシャル関数を作成することが難しかった。このため, 自由に決定できるポテンシャルパラメータの数の少ない厳密な理論に基づいたポテンシャル関数が用いられ, ポテンシャルパラメータの数とほぼ同じ程度の限られた数の物性を再現できるように, ポテンシャルパラメータは解析的に決定されていた。よって, 少ない数ではあるが, 合わせ込んだ物性は完璧に再現できる反面, ポテンシャルパラメータの調整によって, 合わせ込んでいない物性の再現性を高めるということはできなかった。代表的なものに, Lennard-Jones ポテンシャル, Daw と Baskes による Embedded Atom Method (EAM) ポテンシャル [1], Baskes による Modified Embedded Atom Method (MEAM) ポテンシャル [2] などがある。

これに対し, 1990 年代に入り計算機の能力が高まってくると, 計算機能力を用いたポテンシャルパラメータフィッティングができるようになり, 多数のポテンシャルパラメータを持ったポテンシャル関数を作成できるようになった。このため, ポテンシャル関数の定式化の後に多くのポテンシャルパラメータを追加することによって, 自由に決定することのできるポテンシャルパラメータの数が多くして, 合わせ込む物性の数を増やすことができるようになった。これらのポテンシャルパラメータを多次元最適化手法を用いて決定する。多次元最適化手法を用いたポテンシャルパラメータ最適化によって, ポテンシャルパラメータの数以上の物性の合わせ込みが可能となった。代表的なものに, Tersoff[3][4][5], Brenner ポテンシャル [6], Mishin ポテンシャル [7][8][9][10] などがある。

ここで挙げた原子間ポテンシャルのうち, 作成手法が手順化されているのは MEAM ポテンシャルのみである。MEAM ポテンシャルは角度依存項を含む近距離型ポテン

シャル関数形を持ち、そのポテンシャルパラメータのほとんどは合わせ込む物性値から解析的に決定され、ごく一部のポテンシャルパラメータのみがフィッティングされる。また、多元系ポテンシャルとしては、参照構造となる 1 つの構造しか合わせ込みに用いることができない。このように、MEAM ポテンシャル作成手順は MEAM ポテンシャル関数形に限られてしまうために、その適用範囲は狭い。また、解析的に決定されるポテンシャルパラメータが多いために、合わせ込みに用いることのできる物性の種類が少ないという欠点もある。このため、原子間ポテンシャルが開発されていない系の原子間ポテンシャルを作成する手法として用いることは難しい。MEAM ポテンシャル以外でも手順化された作成手法が明示されている原子間ポテンシャルはほとんどないのが現状である。

1.4 研究の目的と論文の構成

1.2 節で述べたように、計算目的に応じて、手間をかけずに原子間ポテンシャルを作成できる手法に対する要望は高い。このような要望にこたえる 1 つの形として、汎用化された原子間ポテンシャル作成ソフトウェアの開発が考えられる。このソフトウェアは、ユーザが計算の対象とする元素、使用するポテンシャル関数形、合わせ込む物性を入力すれば、ポテンシャルパラメータが出力されるというシステムである。いわば、古典分子動力学計算を行うためのプリプロセッサのような役割を持つといえる。このような汎用化されたソフトウェアがあれば、解析を行うたびに目的に合った原子間ポテンシャルを作成して、古典分子動力学計算を行うことや、複数の原子間ポテンシャルを作成して、それぞれを古典分子動力学計算で試してみるということなどの、今までできなかったような解析が可能となる。しかしながら、1.3 節で述べたように、現状ではこのように高い自由度を持った原子間ポテンシャル作成ソフトウェアを実現できるような原子間ポテンシャル作成手順はいまだに知られていない。

このため、本論文では、汎用原子間ポテンシャル作成ソフトウェアを実現できるような、様々な古典分子動力学計算の目的に対応できる原子間ポテンシャル作成手法のための枠組みの提案を目的とする。なるべく幅広く、古典分子動力学計算の目的に対応できるようにするためには、できるだけ広い範囲で計算の対象とする元素、使用するポテンシャル関数形、合わせ込む物性の入力を可能とする必要がある。しかし、もし、ごくたまにしか実用的な原子間ポテンシャル（つまり、古典分子動力学計算中に系が不安定にならない）を生成できない手法であっては、簡便に原子間ポテンシャルを作成することが不可能となり、古典分子動力学が敬遠されるという障害の原因を取り除くことができない。このため、提案する原子間ポテンシャル作成のための枠組みはなるべく高い確率で実用的な古典分子動力学ポテンシャルを生成できることが望ましい。

本来、あらゆる系に関して提案した枠組みを適用してその適用性を確かめるのが望ましいが、本研究はまだその段階まで到達していない。本研究では、固体系である

第 1 章 序論

ボンドオーダー型ポテンシャル関数形を用いた共有結合単元系, ボンドオーダー型ポテンシャル関数形を用いた共有結合 2 元系, EAM 型ポテンシャル関数形を用いた金属結合単元系, EAM 型ポテンシャル関数系を用いた金属結合 2 元系に提案した枠組みを適用し, その適用性を確かめるに留まっている. Table 1.1 に本研究における適用例をまとめて示す. さらに, 計算目的に即して重要となるような物性として, 融点温度, 拡散現象, クラスタリング現象, アモルファス構造など静的に計算することが難しい物性の再現も行う.

Table 1.1: Systems used for applications of the proposed framework.

| | 元素 | N 元系ポテンシャル | 結合形態 | 関数形 | 計算目的 |
|-----|--------|---------------------------------------|------|----------|-------------------|
| 4 章 | Si | 単元系 (Si-Si) | 共有結合 | ボンドオーダー型 | 融点, 弾性定数の再現 |
| 5 章 | Si, B | 単元系 ^a (B-B) 2 元系 (Si-B) | 共有結合 | ボンドオーダー型 | 拡散現象 クラスタリング現象 |
| 6 章 | Zr, Ni | 単元系 (Zr-Zr, Ni-Ni) 2 元系 (Zr-Ni) | 金属結合 | EAM 型 | アモルファス構造 |
| 付録 | Al, N | 単元系 (Al-Al, N-N) 2 元系 (Al-N) | 共有結合 | ボンドオーダー型 | 化学的秩序 |

^a Si-Si には既存の Tersoff 3 ポテンシャルパラメータ [4] を採用

本論文はまず, ここまで述べたように第 1 章にて, 用語の定義, 背景としてのポテンシャル作成手法の研究が必要とされる古典分子動力学シミュレーションの現状, これまでのポテンシャル作成手法の研究の紹介, 本研究の目的を述べる.

第 2 章にて, 本研究で用いる基礎的な計算手法について説明する. 最初に古典分子動力学法について述べる. この手法は原子間ポテンシャルを用いて, エネルギーをはじめとする系の物性値を算出するために必要な技術である. 次に, 平面波密度汎関数法について述べる. この手法は合わせ込みに用いるための物性値を算出するために用いられる. 本研究で, 平面波密度汎関数法を行うためには, 商用パッケージを用いているが, その基礎となる部分については説明を行う. 最後に数値最適化手法について述べる. この手法はポテンシャルパラメータの最適化や原子構造の最適化のために用いられ, 用途によって様々な手法を使い分ける必要があり, 本研究で用いた手法を中心に説明を行う.

第 3 章にて, 本研究で提案する原子間ポテンシャル作成手法の枠組みについて述べる. この原子間ポテンシャル作成手法の枠組みについて, 全体の手順と手順における各工程の指針を説明する.

第 4 章にて, 本研究で提案した枠組みを共有結合単元系に適用し, 拡張 Tersoff ポテンシャル関数形を用いたシリコンの弾性定数と融点を再現する原子間ポテンシャルの作成したケースについて述べる.

第 5 章にて, 本研究で提案した枠組みを共有結合 2 元系に適用し, 拡張 Tersoff ポテンシャル関数形を用いたシリコン中のボロンの拡散とクラスタリングを取り扱うこ

第1章 序論

とのできる原子間ポテンシャルを作成したケースについて述べる。

第6章にて、本研究で提案した枠組みを金属結合2元系に適用し、EAMポテンシャル関数形を用いたアモルファスZrNi金属のを再現する原子間ポテンシャルを作成したケースについて述べる。

第7章にて、本研究によって得られた知見と今後の展望を述べる。

本論文の構成を Fig. 1.1 に示す。

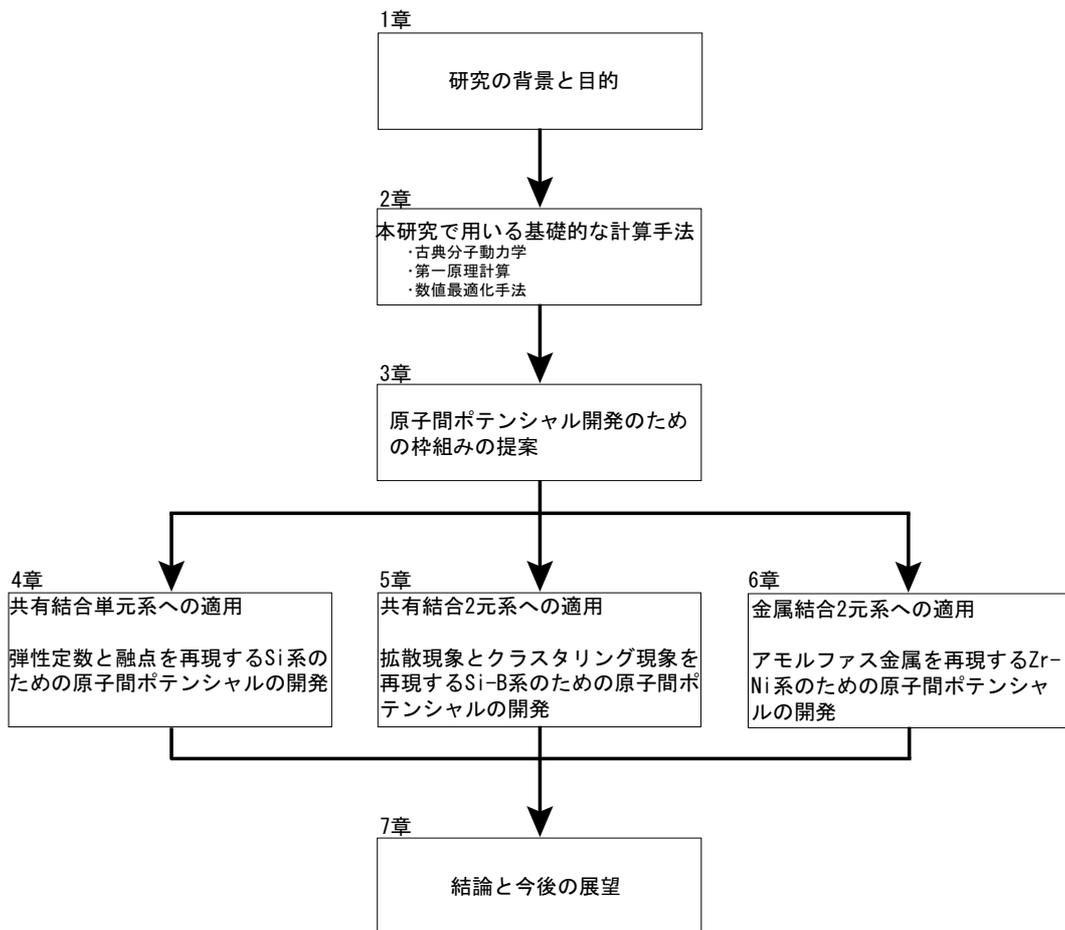


Fig. 1.1: The flowchart of this thesis

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

2.1 古典分子動力学法の基礎

2.1.1 古典分子動力学法のアルゴリズム

古典分子動力学法とは, 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す, 挙動を捉える計算手法である. 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) 原子間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.

2.1.2 周期境界条件と格子マトリクス

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 (Fig. 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.

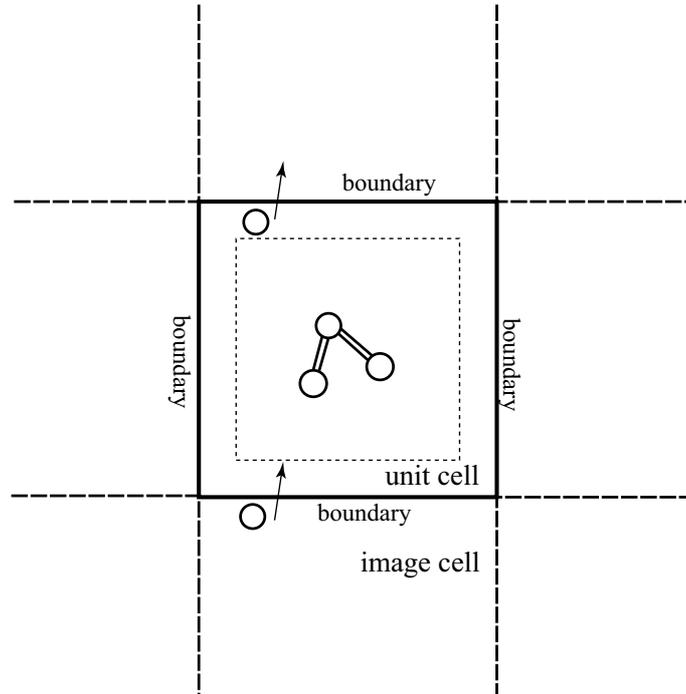


Fig. 2.1: Periodic boundary condition

単位胞の表現は格子マトリクス \mathbf{h} によって行う. 3次元の場合, 単位胞を3つの基本ベクトル $\mathbf{a} = (a_x, a_y, a_z)$, $\mathbf{b} = (b_x, b_y, b_z)$, $\mathbf{c} = (c_x, c_y, c_z)$ を辺とする平行6面体と考え, 格子マトリクスを

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

のように表す. これによって, α 番原子の位置 \mathbf{r}^α を

$$\mathbf{r}^\alpha = \rho_{ax}\mathbf{a} + \rho_{bx}\mathbf{b} + \rho_{cx}\mathbf{c} = \mathbf{h}\boldsymbol{\rho}_\alpha \quad (0 < \rho_{ax}, \rho_{bx}, \rho_{cx}) \quad (2.2)$$

規格化して表現することができる.

2.1.3 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

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

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すが、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。Fig. 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 $\Delta r_c = v_{max}^T N_{up}\Delta t$ 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。

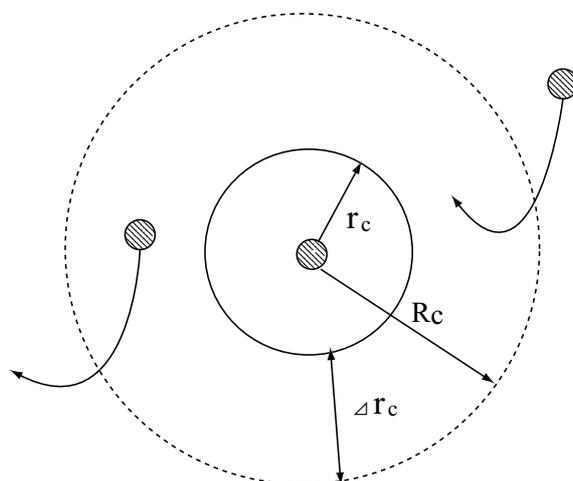


Fig. 2.2: Book-keeping method for MD calculation

2.1.4 原子間ポテンシャル

ここで改めて原子間ポテンシャルについて説明を行う。1.1 節でも述べたように古典分子動力学における原子間ポテンシャルとは、空間上 (主に 3 次元空間) に存在する原子の原子種と原子位置が与えられたとき、系のポテンシャルエネルギーを定義する微分可能である解析的な関数のことである。原子間ポテンシャルはその関数の形状であるポテンシャル関数とそのパラメータである複数のポテンシャルパラメータからなる。

もっとも単純な表記として、系のポテンシャルエネルギーは

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_2(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} V_3(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta, \mathbf{r}^\gamma) + \dots \quad (2.3)$$

となる. ここで r^α は系において原子が N 個含まれるとき, すべての原子に 1 から n までの番号を振っていき, そのうち α 番目の原子の原子位置ベクトルを表す. 以降この α 番目の原子のことを α 番原子と表記する.

原子間ポテンシャル関数には様々なものがあるが, 主に

- Pair Potential
- Cluster Potential
- Pair Functional
- Cluster Functional

に 4 種類に分類することができる [11].

Pair Potential の関数形は

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} V_2^{eff}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) \quad (2.4)$$

となる. 単純に系に含まれる原子対の位置に応じたエネルギーを足し合わせたものがポテンシャルエネルギーとなる. この関数形は単純であるために, ごく限られた範囲の原子は配置でしか物性を再現できない.

Cluster Potential の関数形は

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_2^{eff}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} V_3^{eff}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta, \mathbf{r}^\gamma) + \dots \quad (2.5)$$

となる. 高次項を加えていくことによって, Pair Potential 関数形にくらべて, 広い範囲の原子配置での物性の再現することができる. しかしながら, 合わせ込みに用いた物性は再現できるものの, ポテンシャル関数形の理論的背景が薄いために, 合わせ込みに用いていない物性の再現性は保証されない. また, 計算時間を考えると, 実際的には 3 次項程度までしか考えることができず, ある程度の範囲の原子配置の物性までしか再現することができない.

Pair Functional の関数形は

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_2^{eff}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) + \sum_{\alpha} U\left(\sum_{\beta} g_2(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta)\right) \quad (2.6)$$

となる. 近接の単純な局所原子環境の貢献を表す関数を引数とする汎関数 U を導入することにより, 非常に広い範囲の原子配置における物性の再現を可能としているが, ただし, 局所原子環境の貢献を 2 体項の形式でしか取り入れることができないために, 再現できる範囲は広いものの, その再現性自体は非常に高いとはいえない.

Cluster Functional の関数形は

$$\Phi = E_0 + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} V_2^{eff}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) + \sum_{\alpha} U \left(\sum_{\beta} g_2(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta), \sum_{\beta, \gamma} g_3(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta, \mathbf{r}^\gamma), \dots \right) \quad (2.7)$$

となる. 近接の高次の局所原子環境の貢献の汎関数 U を導入することにより, 非常に広い範囲の原子配置における物性の再現を可能とし, その精度も高くなるが, その計算負荷は高くなる.

2.1.5 原子間力

原子間力はヘルマン-ファインマン則によって求める. 即ち, 系全体のポテンシャルエネルギーを Φ とすれば, 系の α 番原子に作用する原子間力ベクトル f^α (3次元であれば $f^\alpha = (f_x^\alpha, f_y^\alpha, f_z^\alpha)$) の i 成分は

$$f_i^\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial r_i^\alpha} \quad (2.8)$$

となる.

2.1.6 運動方程式

分子動力学法では設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を解いて, 原子間力を原子の加速度に変換する. 原子数 (N), 体積 (V), エネルギー (E) 一定であるミクロカノニカルアンサンブルの場合もっとも基礎的な運動方程式

$$f^\alpha = m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} \quad (2.9)$$

を解くことになる. ここで m^α は α 番原子の質量である.

温度制御法

系の温度 T は, α 番原子の速度を v^α としたとき,

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m^\alpha (v^\alpha)^2 \quad (2.10)$$

のように算出することができる. ここで k_B はボルツマン定数である. 代表的な温度制御法には Nose の方法と速度スケールリング法が存在する. 本研究では簡単に実装できる速度スケールリング法を用いている. 速度スケールリング法においては強制的に各原子の速度をスケールリングする. 即ち, ある時刻における温度が T , 目標温度が T_c , ス

ケーリング前の α 番原子の速度 v^α であるとき, スケーリング後の α 番原子の速度 $v^{\alpha'}$ を

$$v^{\alpha'} = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v^\alpha \quad (2.11)$$

とする.

圧力制御法

α 番原子の速度を v^α としたとき, 原子間ポテンシャルを用いてセルにかかる圧力を系全体の平均圧力テンソルの σ_{ij} 成分は,

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial r_i^\alpha} r_j^\alpha \quad (2.12)$$

のように表現することができる. ここで, σ_{ij} は計算セルにかかる平均圧力テンソルの ij 成分, $r_i^{\alpha\beta}$ は系における α 番原子の位置ベクトルの i 成分, V は \hbar で表現されるセルの体積であり, $V = \det(\mathbf{h})$ となる.

圧力の制御法としては Andersen 法や Parrinello-Rahman 法などが存在するが, 本研究では単純に, 圧縮の圧力がかかっている場合はセルを拡張し, 引張りの圧力がかかっている場合はセルを縮小する手法を用いた.

2.1.7 運動方程式の数値積分法

運動方程式の数値積分法には分子動力学計算に最も良く用いられる速度 Verlet 法を用いた. 原子座標 $r^\alpha(t \pm \Delta t)$ を Taylor 展開し, 式 (2.9) の関係を用いると,

$$\begin{aligned} r_i^\alpha(t \pm \Delta t) &= r_i^\alpha(t) \pm v_i^\alpha(t) \Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2} a_i^\alpha(t) \pm O((\Delta t)^3) \\ &= r_i^\alpha(t) \pm v_i^\alpha(t) \Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} \pm O((\Delta t)^3) \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる. ここで, $v_i^\alpha(t)$ $a_i^\alpha(t)$ それぞれ時刻 t における α 番原子の速度ベクトルの i 成分, α 番原子の加速度ベクトルの i 成分である. この両式の和を取ると,

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.14)$$

$$\approx 2r_i^\alpha(t) - r_i^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{f_i^\alpha(t)}{m^\alpha} \quad (2.15)$$

となり, この式 (2.15) を原子座標に対する時間積分公式として用いる手法を Verlet 法と呼ぶ. 特に速度 $v_i^\alpha(t)$ を

$$v_i^\alpha(t) = \frac{1}{2\Delta t} [r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t - \Delta t)] \quad (2.16)$$

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

と定義すれば, 式 (2.15) より,

$$r_i^\alpha(t + \Delta t) = r_i^\alpha(t) + \Delta t v_i^\alpha(t) + \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} (\Delta t)^2 \quad (2.17)$$

となり, これは

$$v_i^\alpha(t) = \frac{1}{\Delta t} [r_i^\alpha(t + \Delta t) - r_i^\alpha(t)] - \frac{f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} (\Delta t) \quad (2.18)$$

となるから,

$$\begin{aligned} v_i^\alpha(t + \Delta t) + v_i^\alpha(t) &= \frac{1}{\Delta t} [r_i^\alpha(t + 2\Delta t) - r_i^\alpha(t)] - \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} (\Delta t) \\ &= 2v_i^\alpha(t + \Delta t) - \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} (\Delta t) \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる. よって,

$$v_i^\alpha(t + \Delta t) = v_i^\alpha(t) + \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) + f_i^\alpha(t)}{2m^\alpha} (\Delta t) \quad (2.20)$$

となる. この式 (2.17), (2.20) を用いて時間積分を行う手法を速度 Verlet 法という. プログラム上, 式 (2.20) は

$$\begin{aligned} v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= v_i^\alpha(t) + \frac{f_i^\alpha(t) \Delta t}{m^\alpha} \frac{1}{2} \\ \text{evaluate } f_i^\alpha(t + \Delta t) &\text{ using } \mathbf{r}(t + \Delta t) \\ v_i^\alpha(t + \Delta t) &= v_i^\alpha\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{f_i^\alpha(t + \Delta t) \Delta t}{m^\alpha} \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.21)$$

のように計算する. 速度 Verlet 法は通常の Verlet 法に比べ, 積分誤差の累積が小さく計算が安定しやすい, 座標と同時刻の速度を追加計算する必要がない, などの利点を持つ.

2.1.8 弾性定数の算出法

弾性定数は解析的に算出することができる. しかし, ポテンシャル関数を変更するたびに, ポテンシャル関数の 2 階微分に相当する数式を導出, コーディングするためには手間がかかるため, 本研究では単純に平衡構造の格子マトリクスにひずみを与え, 内部構造を緩和し, そのときの圧力を求め, そこから Hooke の法則を用いて弾性定数を求める変形テストによって弾性定数を算出している. 圧力テンソルを

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \quad (2.22)$$

ひずみテンソルを

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

とすれば、一般化された 3 次元における Hooke の法則は

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

のように表される。ここで C_{ij} は弾性定数の ij 成分である。このうちひずみテンソルは変形時に任意の値を与え、圧力テンソル σ_{ij} は式 (2.12) を用いて算出することが可能であるため、これを解けば弾性定数 C_{ij} を求めることができる。

しかしながら、この行列を解くのはやや手間がかかるため、実用的には簡単に計算できるように 1 つのひずみ成分以外をゼロにして弾性定数を求めている。

例えば、 ϵ_x 以外のひずみ成分をゼロとしたならば、

$$\begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_x \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.25)$$

となるため、

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{\epsilon_x} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ C_{31} \\ C_{41} \\ C_{51} \\ C_{61} \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

となり、簡単に弾性定数 C_{i1} を求めることができる。他の弾性定数の成分もひずみテンソルを i 成分以外ゼロにすることによって求めることができる。

2.1.9 動径分布関数の算出法

動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) の算出には簡易手法によって算出する [12]. 即ち,

$$G(r) = \frac{\sum_i x_i x_j b_i b_j}{\{\sum_i x_i b_i\}} g_{ij}. \quad (2.27)$$

ここで, i, j は原子種, x_i は i の組成比, g_{ij} は i, j 間の 2 体相関関数である. b_i 中性子散乱実験による RDF を算出するならば i の散乱長を用い, X 線回折実験による RDF を算出するならば平均的な i の原子散乱因子 (有効原子散乱因子) を用いる. 原子散乱因子は散乱ベクトルの大きさ $\sin \theta / \lambda$ によって変化するが, 本研究では有効原子散乱因子として, $\sin \theta / \lambda = 0$ のときの原子散乱因子に相当する原子番号の値を用いている.

2.2 第一原理分子動力学法

第一原理分子動力学法 [13] 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. 本研究においても擬ポテンシャル法による平面波密度汎関数法によって第一原理計算を行っている. 本章では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.

2.2.1 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-Oppenheimer 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.

2.2.2 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.

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

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 $\rho(\mathbf{r})$ 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。

$$E_{tot}[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}d\mathbf{r}'^3d\mathbf{r}^3 + E_{xc}[\rho] \quad (2.28)$$

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 $\rho(\mathbf{r})$ 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。

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}d\mathbf{r}' \quad (2.31)$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \quad (2.32)$$

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。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.33)$$

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、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 \quad (2.34)$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r})\frac{\delta\epsilon_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.35)$$

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、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho, \nabla\rho)d\mathbf{r}^3 \quad (2.36)$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial f_{xc}}{\partial\rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f_{xc}}{\partial\nabla\rho} \quad (2.37)$$

となる。

2.2.3 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.

$$| \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp [i (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.38)$$

ここで, Ω は結晶全体の体積, \mathbf{G} は逆格子ベクトル, \mathbf{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.

$$\Omega^{-1} \int \exp [i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{0}} \quad (2.39)$$

さらに, ブラ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.

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^* (\mathbf{r}) \psi (\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (2.40)$$

よって, 式 (2.38), (2.39), (2.40) より

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp [i (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \right)^* \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp [i (\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp [-i (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp [i (\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp [i (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \delta_{(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), \mathbf{0}} \\ &= \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \end{aligned} \quad (2.41)$$

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 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ は以下ようになる. 式 (2.38), (2.39) より

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

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

$$\begin{aligned}
&= \Omega^{-1} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \left\{ -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \right\} \{i^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2\} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \int \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), 0 \\
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \\
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \tag{2.42}
\end{aligned}$$

次にポテンシャル成分について考える. 式(2.30)における $V(\mathbf{r})$ 成分は外場の影響がないとすれば, 擬ポテンシャル $V^{PS}(\mathbf{r})$ である. a原子の擬ポテンシャルが局所成分 $V_a^L(\mathbf{r})$ (全体に渡って作用するポテンシャル) と非局所成分 $\sum_l P_l^+ V_{a,l}^{NL}(\mathbf{r}) P_l$ (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 $V_L(\mathbf{r})$ と非局所成分の和 $V_{NL}(\mathbf{r})$ とに分けることができる.

$$V(\mathbf{r}) = V_L(\mathbf{r}) + V_{NL}(\mathbf{r}) \tag{2.43}$$

系全体の局所成分の和 $V_L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{t_a} V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - t_a)$ (t_a はa原子の位置ベクトル, \mathbf{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 $u(\mathbf{r})$ (格子ベクトル \mathbf{R} に対して, $u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r})$) は逆格子ベクトル \mathbf{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,

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{2.44}$$

但し,

$$u(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \int u(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \tag{2.45}$$

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

$$V_L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_L(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \tag{2.46}$$

$$V_L(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \int V_L(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.47}$$

$$= \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{t_a} \int V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - t_a) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.48}$$

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

$$= \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{t}_a} \int V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a) \exp(-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a)) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

$$= \Omega_c^{-1} \sum_{\mathbf{t}_a} V_a^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.50)$$

$$V_a^L(\mathbf{G}) = \int V_a^L(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

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, $V_L(\mathbf{r})$ に $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ と $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'\rangle$ を作用させると,

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V^L(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \quad (2.52) \\ &= \left\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} \left| \sum_{\mathbf{G}} V^L(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \right| \mathbf{k} + \mathbf{G}' \right\rangle \\ &= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \right)^* \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \exp[i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}] \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \exp[i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \Omega^{-1} \int \exp[i(\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \delta_{(\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{G}), 0} \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \delta_{\mathbf{G}'', (\mathbf{G} - \mathbf{G}')} \\ &= V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.53) \end{aligned}$$

となる.

よって, Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンは以下のようになる.

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathcal{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \quad (2.54) \\ &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ & \quad + V_{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (2.55) \end{aligned}$$

ここで, V_H は静電ポテンシャルであり,

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{8\pi\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (2.56)$$

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

$$\psi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} + \mathbf{G}}^n | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad (2.57)$$

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

固有値 E_{k_n} は即ちエネルギーを表すから、電子を低エネルギー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なになる。

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \sum_n \sum_{\mathbf{k}}^{\text{occ B.Z.}} |\psi_{k_n}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'}^{\text{occ B.Z.}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \Omega^{-1} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}' \cdot \mathbf{r})]\end{aligned}\quad (2.58)$$

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。

2.2.4 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、波動関数に関する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 $N \log N$ まで減らすことができる。この考え方をういた手法を統べて、広義に Car-Parrinello 法と呼ぶ。この手法には狭義の Car-Parrinello 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なになる。

$$\tilde{E}_{tot} = E_{tot} - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.59)$$

これの変分は以下のようなになる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} &= \frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^*} \psi_i - \lambda \psi_i = [H - \lambda] \psi_i \\ (\lambda &= \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle)\end{aligned}\quad (2.60)$$

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-Parrinello 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、以下のようなになる。

$$\mu \ddot{\psi}_i = -[H - \lambda] \psi_i \quad (2.61)$$

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なになる。

$$\mu \dot{\psi}_i = -[H - \lambda] \psi_i \quad (2.62)$$

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 $-\frac{\partial \bar{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} = -[H - \lambda]\psi_i = 0$ 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 数値最適化手法

ポテンシャル合わせ込みの作業は、ポテンシャルパラメータをベクトルの要素とし、ポテンシャルパラメータセットをベクトルとするベクトル空間において、合わせ込みに用いる物性の値とベクトル空間における点に対応するポテンシャルパラメータセットを用いて算出された物性の値の差を最小化する多次元最適化問題に帰着する。また、ポテンシャル合わせ込みにおいては、平衡構造の物性を合わせ込むということが重要となるが、その際にも構造最適化が必要になる。このようにポテンシャル合わせ込みには2重に数値最適化が行われる。このため、本章ではまず本研究で用いる数値最適化手法について説明を行う。

2.3.1 数値最適化問題の定義

一般に最適化問題は次のように表現することができる [14]。 n 次元ベクトル x を引数とした目的関数 $f(x)$ を l 個の不等式制約条件、

$$g_i(x) \leq 0, i = 1, \dots, l, \quad (2.63)$$

m 個の等式制約条件、

$$h_i(x) = 0, i = 1, \dots, m \quad (2.64)$$

のもとで最小化する x^* を求める問題となる。

まず、 $l = 0, m = 0$ の場合、つまり、不等式制約条件、等式制約条件のない場合の最適化手法について説明を行う。

2.3.2 制約条件のない1次元数値最適化手法

$n = 1$ のとき、つまり、1次元における数値最適化手法を別名、直線探索とも言う。様々な直線探索手法が提案されているが、本研究では収束性の良い Brent の方法 [15] を専ら用いるため、これについて説明を行う。また、最も代表的な直線探索手法で、Brent の方法の一部を担う黄金分割法 [15] についても説明を行う。

黄金分割法

1次元の x を引数とする関数 $f(x)$ を最小化する問題を考える. $a < b < c$ なる a, b, c について, $f(a) > f(b)$ かつ $f(c) > f(b)$ であるとする. まず, a, c 区間内に新たな点 x を取る. この x が $a < x < b$ のとき, $f(x) < f(b)$ であれば, x を新たな b , b を新たな c として更新し, $f(x) > f(b)$ であれば, x を新たな a として更新する. x が $b < x < c$ のとき, $f(x) < f(b)$ であれば, x を新たな b , b を新たな a として更新し, $f(x) > f(b)$ であれば, x を新たな c として更新する. この新たな点 x を取るステップを繰り返し, a, c 間の最小点を探索することができる. この新たな x の取り方を効率的に行う手法が黄金分割法である. まず, b は a から右に $c - a$ の W 倍だけ進んだ点とする. すなわち,

$$\frac{b-a}{c-a} = W, \frac{c-b}{c-a} = 1 - W \quad (2.65)$$

また新たな点 x は b から右に $c - a$ の Z 倍だけ進んだ点である, つまり,

$$\frac{x-b}{c-a} = Z \quad (2.66)$$

であるとする. すると, x が $b < x < c$ のとき, 次のステップの区間が a から x となる場合, そのステップ幅が現在のステップの $W + Z$ 倍となり, 次のステップの区間が b から c となる場合, そのステップ幅が現在のステップの $1 - W$ 倍となる. 最悪の場合の区間幅を最小にするためには, これらが等しくなるようにするためには,

$$W + Z = 1 - W \quad (2.67)$$

なればよい. また, この x が $a < x < b$ のとき, 次のステップの区間が a から b となる場合, そのステップ幅が現在のステップの W 倍となり, 次のステップの区間が x から c となる場合, そのステップ幅が現在のステップの $1 - W - Z$ 倍となる. 最悪の場合の区間幅を最小にするためには, これらが等しくなるようにするためには,

$$W = 1 - W - Z \quad (2.68)$$

となればよい. 式 (2.67) と式 (2.68) は等価であり, $b < x < c$, $a < x < b$ のどちらであつても, つまり,

$$Z = 1 - 2W \quad (2.69)$$

であれば, 最悪の場合の区間幅は最小になる. ここで, $W < 0.5$ のとき, $Z > 0$ となり, $W > 0.5$ のとき, $Z < 0$ となる. 言い換えれば, $W < 0.5$ のとき, x は (b, c) 間, $W > 0.5$ のとき, x は (a, b) 間に入ることになる. このとき,

$$\frac{x-b}{c-a} = 1 - 2\frac{b-a}{c-a} \quad (2.70)$$

$$b-a = c-x \quad (2.71)$$

$$\frac{a+c}{2} - b = x - \frac{a+c}{2} \quad (2.72)$$

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

となり, 新しい点 x は (a, c) 内で b と対称な位置に来る. つまり, x は (a, c) , (b, c) のうち幅に広い方に入る.

つまり, 現在のステップは $W < 0.5$ なら, 幅 $1 - W$ の区間の左から $W : 1 - 2W$ もしくは $1 - 2W : W$ の位置に新たな b を決定するステップとなる. ここで, $W > \frac{1}{3}$ なら広い方の幅が W , 狭いほうの幅が $1 - 2W$ となるが, $W < \frac{1}{3}$ なら広い方の幅が $1 - 2W$, 狭いほうの幅が W となる. このとき, 前のステップでも同様の作業をしていたと考ええると, 前のステップは幅 1 の区間を, 広いほうの幅を $1 - W$, 狭いほうの幅を W とする点に b を決定していたと考えられる. このため, 前のステップと今回のステップが相似であるとすれば, 狭いほうの幅の比率を考えて, $W > \frac{1}{3}$ なら, $\frac{W}{1-W} = W$, $W < \frac{1}{3}$ なら, $\frac{1-2W}{1-W} = W$, となるが, 前者の場合 $W = 0$ となってしまうから, $\frac{1-2W}{1-W} = W$ となるため,

$$W^2 - 3W + 1 = 0 \quad (2.73)$$

$$W = \frac{3 - \sqrt{5}}{2} = 0.38197, 0.3333 < 0.38197 < 0.5 \quad (2.74)$$

となり, $W < \frac{1}{3}$ を満たす. また, $W > 0.5$ なら, 幅 W の区間の左から $1 - W : -1 + 2W$ もしくは $-1 + 2W : 1 - W$ の位置に新たな b を決定するステップとなる. ここで, $W > \frac{2}{3}$ なら広い方の幅が $-1 + 2W$, 狭いほうの幅が $1 - W$ となるが, $W < \frac{2}{3}$ なら広い方の幅が $1 - W$, 狭いほうの幅が $-1 + 2W$ となる. このとき, 前のステップでも同様の作業をしていたと考ええると, 前のステップは幅 1 の区間の左から $W : 1 - W$ の点に b を決定するステップであったといえる. このため, 前のステップと今回のステップが相似であるとすれば, 広いほうの幅を考えて, $W > \frac{2}{3}$ なら, $\frac{-1+2W}{W} = W$, $W < \frac{2}{3}$ なら, $\frac{1-W}{W} = W$ となるが, 前者の場合 $W = 1$ となってしまうから, $\frac{1-W}{W} = W$ となるため,

$$W^2 + W - 1 = 0 \quad (2.75)$$

$$W = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} = 1 - 0.38197 = 0.66667 > 1 - 0.38197 > 0.5 \quad (2.76)$$

となり, $W < \frac{2}{3}$ を満たす.

結局, x は $W < 0.5$ なら, (a, c) , (b, c) のうち幅に広いほうの区間 (b, c) を $1 - 2 \times 0.38197 : 0.38197$ に分割した点となり, $W > 0.5$ なら, (a, c) , (b, c) のうち幅に広いほうの区間 (a, b) を $0.38197 : 1 - 2 \times 0.38197$ に分割した点となる. この2つは, 「3点 a, b, c が与えられたとき, 点 b から区間の幅が広いほうへ ac 間の幅の $1 - 2 \times 0.38197$ 倍だけ進んだほうに, 新たな点 x を取る」というルールに統一できる.

もし, 最初に与えられた3点が $0.38197 : 1 - 0.38197$, もしくは $1 - 0.38197 : 0.38197$ になっていなくとも, この分割作業を繰り返せば, 次第に $0.38197 : 1 - 0.38197$, もしくは $0.38197 : 0.38197$ に収束する. 収束の速度は有効桁数が関数の評価回数の1次関数として増える1次収束である.

Brent の方法

[15] Brent の方法は放物線補間と黄金分割法を併用する手法である。まず、放物線補間について説明する。3 点 $f(a)$, $f(b)$, $f(c)$ を通る放物線の極小の x 座標を求めるには

$$x = b - \frac{1}{2} \frac{(b-a)^2 [f(b) - f(c)] - (b-c)^2 [f(b) - f(a)]}{(b-a)[f(b) - f(c)] - (b-c)[f(b) - f(a)]} \quad (2.77)$$

とすればよい。しかしながら、 x は区間 (a, c) 外となることもあり、無条件に使えるわけではない。このため、この補間が有効でありそうな場合は、この補間を用い、そうでない場合は黄金分割法を用いる手法である Brent の方法が提案されている。この Brent の方法においては 6 点 a, b, u, v, x, w を更新していくアルゴリズムを用いる。これらの点については、それぞれ区間 (a, b) 間に極小点があるような点 a, b , (a, b) 内にある現在までの最小値を与える点 x , x の次に小さい関数値を与える点 w , 1 つ前の w の値である点 v , 関数を評価した最も新しい点 u とする。まず、点 u, v, w を放物線補間して得られた極小が (a, b) 間にあるかチェックする。もしなければ、 a, x, b に黄金分割法を行う。極小が (a, b) 間にあった場合に、前回のステップで黄金分割法を用いていたならば、今回の放物線補間の x の更新幅が前回の黄金分割法の $|a - x|, |b - x|$ のうち幅の広い方の半分よりも大きければ黄金分割法を行い、小さければ放物線補間を行う。極小が (a, b) 間にあった場合に、前回のステップで放物線補間を用いていたならば、今回の放物線補間の x の更新幅が前々回のステップの x の更新幅の半分よりも大きければ黄金分割法を行い、小さければ放物線補間を行う。このように黄金分割法もしくは放物線補間によって、新たな評価点 u を更新し、 a, b, x, w, v, u を条件に合うように更新する。前回、もしくは前々回の更新幅に関する値との比較は、 x を振動を防ぎ、収束させるための条件で、経験的なものである。実際にはもう少し細かい条件判定をしている部分もあるが、大まかなアルゴリズムは述べた通りである。

2.3.3 制約条件のない多次元数値最適化手法

$n > 1$ のときの数値最適化手法について説明を行う。制約条件のない多次元数値最適化手法には多くの手法が提案されている。代表的なものとしては最急降下法、共役勾配法、準ニュートン法、シミュレイティドアニーリング法、遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithms) などが挙げられる。最急降下法、共役勾配法、準ニュートン法は出発点近くの極小解を厳密に求めていく手法である。本研究でこのような目的の数値最適化を行う場合には、最急降下法に比べて収束性が保証されており、準ニュートン法よりも手間のかからない手法である共役勾配法を用いている。このため、本節では共役勾配法とこれを単純にした最急降下法について説明を行う。準ニュートン法については他の文献を参照していただきたい [15]。シミュレイティドアニーリング法と遺伝的アルゴリズムは、局所安定点から抜け出せるという特徴を持つために多

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

峰性のあるような複雑な目的関数において、大域的最適解を発見しやすい手法(大域的探索手法)である。本研究でこのような目的の数値最適化を行う場合には、多点からスタートできるために、より大域的最適解を探しやすい手法となっている遺伝的アルゴリズム、特に多次元数値最適化手法と簡単に結びつけることのできる実数遺伝的アルゴリズムを用いる。シミュレイトッドアニーリング法については他の文献を参照 [15] していただきたい。

最急降下法

最急降下法は反復法に基づく数値最適化手法である。まず、反復法の基本的なアルゴリズムについて説明する。具体的な手順は

1. 初期ベクトル x_0 からスタートする。 $k = 0$ とする。
2. 停止条件が満たされていれば、 x_k を解とみなす。さもなければ次のステップへ行く。
3. 探索方向 d_k を決定する。
4. d_k 方向の刻み幅 α_k を求める。
5. $x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$
6. $k = k + 1$ とおいて1ステップ目に戻る。

となる。 d_k 方向の刻み幅 α_k を求めるステップでは2.3.2節で説明した黄金分割法やBrentの方法などの直線探索手法を用いる。反復法を特徴的にしているのは、探索方向 d_k の決め方であり、最急降下法とは単純にもっとも目的関数の値を減少させられると思われる勾配方向 $d_k = -\nabla f(x_k) = -\frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial \mathbf{x}}|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_k}$ に探索方向をとる手法である。

共役勾配法

まず、本章で説明する共役勾配法のために共役性について説明する。正定値対称行列 A 、ゼロでない2つのベクトル u, v に対して、

$$u^T A v = 0 \tag{2.78}$$

が成立するとき、 u, v は A に関して、共役であるという。

十分に滑らかな関数 $f(x)$ は最適解 x^* のまわりで

$$f(x) \approx \frac{1}{2}(x - x^*)^T \nabla^2 f(x^*)(x - x^*) + \nabla f(x^*)^T (x - x^*) + f(x^*) \tag{2.79}$$

$$= q(x) = \frac{1}{2}x^T G x + b^T x + c \tag{2.80}$$

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

のように 2 次関数に近似して Taylor 展開することができる. ここで, G は n 次の正定値対称行列, c は n 次元ベクトルである. また, この $q(x)$ の勾配は

$$\nabla q(x) = Gx + b \quad (2.81)$$

となる. この係数行列 G に関して互いに共役な方向ベクトルが生成することができれば有限回の手順で最適解に到達することが以下の定理によって保証されることが知られている. 即ち, $q(x) = \frac{1}{2}x^T Gx + b^T x + c$ としたときに, n 個のベクトル s_0, \dots, s_{n-1} が G に関して共役であるとする. このとき, 任意の点 x_0 から出発して,

$$q(x_k + \alpha_k s_k) = \min \{q(x_k + \alpha s_k)\} \quad (2.82)$$

$$x_k = x_k + \alpha_k s_k, k = 0, \dots, n-1 \quad (2.83)$$

とすれば, x_n が $q(x)$ の最適解になるという定理である. 最急降下法は単純でわかりやすい方法ではあるが, 定数回で収束する保証がなく, 共役なベクトルを用いる手法は高々 n 回の探索で解に収束するため, 優れている手法であるといえる. 共役方向の生成手法がいくつか存在するが, 目的関数を 2 次関数で近似できると仮定して, $\nabla q(x)$ を利用することによって共役方向を作って最適解を求める手法を, 総じて共役勾配法という.

2 次関数の場合は Gram-Schmidt の方法を用いて, 正確に共役勾配方向を生成することができる. G を $n \times n$ 正定値対称行列, g_0 を任意のベクトルとし, $h_0 = g_0$ と置く. $i = 0, 1, \dots$ について次の 2 系列のベクトルを定義する.

$$g_{i+1} = g_i - \lambda_i G h_i \quad (2.84)$$

$$h_{i+1} = g_{i+1} + \gamma_i h_i \quad (2.85)$$

ここで λ_i, γ_i は $g_{i+1}^T g_i = 0, h_{i+1}^T G h_i = 0$ を満たすように選ぶ. 即ち,

$$\lambda_i = \frac{g_i^T g_i}{g_i^T G h_i} \quad (2.86)$$

$$\gamma_i = -\frac{g_{i+1}^T G h_i}{h_i^T G h_i} \quad (2.87)$$

とする. このとき, すべての $i \neq j$ について次式が成り立つ.

$$g_i^T g_j = 0 \quad (2.88)$$

$$h_i^T G h_j = 0 \quad (2.89)$$

これらは以下のように証明できる.

$i, j \leq k, i \neq j$ に対して, 式 (2.88) が成立するとすれば, 常に $g_{i+1}^T g_i = 0$ より, $g_{k+1}^T g_k = 0$ となるから, $i, j \leq k+1, i \neq j$ に対して, 式 (2.88) が成立する. ここで, $k = 1$ のとき, $g_1^T g_0 = 0$ より, 式 (2.88) が成立するから, 式 (2.88) は帰納的に証明された.

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

$i, j \leq k, i \neq j$ に対して, 式 (2.89) が成立するとすれば, 常に $\mathbf{h}_{i+1}^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i = 0$ より, $\mathbf{h}_{k+1}^T \mathbf{G} \mathbf{h}_k = 0$ となるから, $i, j \leq k+1, i \neq j$ に対して, 式 (2.89) が成立する. ここで, $k=1$ のとき, $\mathbf{h}_1^T \mathbf{G} \mathbf{h}_0 = 0$ より, 式 (2.89) が成立するから, 式 (2.89) は帰納的に証明された.

また,

$$\begin{aligned}
 \mathbf{h}_n &= \mathbf{g}_n + \gamma_{n-1} \mathbf{h}_{n-1} \\
 &= \mathbf{g}_n + \gamma_{n-1} (\mathbf{g}_{n-1} + \gamma_{n-2} \mathbf{h}_{n-2}) \\
 &\dots \\
 &= a_0 \mathbf{h}_0 + \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{g}_i \\
 &= \sum_{i=0}^n a_i \mathbf{g}_i
 \end{aligned} \tag{2.90}$$

となる. ここで a_i は \mathbf{g}_i の実数の係数である. よって, 式 (2.88) より

$$\mathbf{g}_{n+1}^T \mathbf{h}_n = 0 \tag{2.91}$$

となる.

式 (2.88), 式 (2.89) が成立するとき, 式 (2.84), 式 (2.85) から, λ_i, γ_i を次のように変換することができる.

$$\gamma_i = \frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i^T \mathbf{g}_i} \tag{2.92}$$

$$= \frac{(\mathbf{g}_{i+1}^T - \mathbf{g}_i^T) \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i^T \mathbf{g}_i} \tag{2.93}$$

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i^T \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i} \tag{2.94}$$

式 (2.92) は, 式 (2.88) を用いて, γ_i が

$$\begin{aligned}
 \gamma_i &= \frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i} \\
 &= -\frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \left(\frac{\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i}{\lambda_i} \right)}{\mathbf{h}_i^T \left(\frac{\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i}{\lambda_i} \right)} \\
 &= -\frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{h}_i^T (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}
 \end{aligned} \tag{2.95}$$

となり, ここで, $i > 0$ なら式 (2.85), 式 (2.88), 式 (2.91) を用いて

$$\begin{aligned}
 \gamma_i &= -\frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_{i+1}}{(\mathbf{g}_i + \gamma_{i-1} \mathbf{h}_{i-1})^T (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} \\
 &= \frac{\mathbf{g}_{i+1}^T \mathbf{g}_{i+1}}{\mathbf{g}_i^T \mathbf{g}_i}
 \end{aligned} \tag{2.96}$$

となり,

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= -\frac{\mathbf{g}_1^T \mathbf{g}_1}{(\mathbf{h}_0)^T (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_0)} \\ &= \frac{\mathbf{g}_1^T \mathbf{g}_1}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0}\end{aligned}\tag{2.97}$$

となるためである. また, 式 (2.94) は, $i > 0$ のとき, 式 (2.88), 式 (2.89), 式 (2.85) を用いて

$$\begin{aligned}\lambda_i &= \frac{\mathbf{g}_i^T \mathbf{g}_i}{\mathbf{g}_i^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i} \\ &= \frac{\mathbf{g}_i^T (\mathbf{h}_i - \gamma_{i-1} \mathbf{h}_{i-1})}{(\mathbf{h}_i - \gamma_{i-1} \mathbf{h}_{i-1})^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i} \\ &= \frac{\mathbf{g}_i^T \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i}\end{aligned}\tag{2.98}$$

となり, $i = 0$ のとき,

$$\begin{aligned}\lambda_0 &= \frac{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0}{\mathbf{g}_0^T \mathbf{G} \mathbf{h}_0} \\ &= \frac{\mathbf{g}_0^T \mathbf{g}_0}{\mathbf{h}_0^T \mathbf{G} \mathbf{h}_0}\end{aligned}\tag{2.99}$$

となるためである. ここで, 目的関数が 2 次関数なら係数行列 G が既知であり, 式 (2.84), 式 (2.85), 式 (2.92) や式 (2.93), 式 (2.94) を用いて共役方向を生成できるため, 目的関数を最小化することができる. しかしながら, 2 次関数でない場合は係数行列 G をあからさまに知ることができない.

ここで, たまたま $\mathbf{g}_i = \nabla q(\mathbf{x}_i)$ であったとする. この点 \mathbf{x}_i から方向 \mathbf{h}_i に沿って q の極小 \mathbf{x}_{i+1} に到達したとして, さらに $\mathbf{g}_{i+1} = \nabla q(\mathbf{x}_{i+1})$ となったとする. すると, この \mathbf{g}_i は式 (2.84), 式 (2.85) を用いて構成したのと同じベクトルになる. これは

$$\mathbf{g}_i = -\mathbf{G} \mathbf{x}_i + \mathbf{b}\tag{2.100}$$

$$\mathbf{g}_{i+1} = -\mathbf{G} \mathbf{x}_{i+1} + \mathbf{b} = -\mathbf{G} (\mathbf{x}_i + \lambda \mathbf{h}_i) + \mathbf{b} = \mathbf{g}_i - \lambda \mathbf{G} \mathbf{h}_i\tag{2.101}$$

であり, 極小点においては探索方向と勾配の内積はゼロになるから $\mathbf{h}_i^T \nabla q = -\mathbf{h}_i^T \mathbf{g}_{i+1} = 0$ となり, 式 (2.101) からやはり, 式 (2.94) と同様

$$\lambda_i = \frac{\mathbf{g}_i^T \mathbf{h}_i}{\mathbf{h}_i^T \mathbf{G} \mathbf{h}_i}$$

のようになることから証明できる. つまり, 目的関数が 2 次関数なら, $\mathbf{g}_i = \nabla q(\mathbf{x}_i)$ とすれば, G を使わずに厳密に共役勾配方向を生成し, 最小化を行うことができる. 任

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

意の目的関数に関しても 2 次関数で近似できると仮定して、式 (2.92) や式 (2.93), 式 (2.94), $\nabla q(x)$ を用いて G を使わず、擬似的に共役勾配方向を生成する。

これらの定式化を反復法のアルゴリズムに当てはめると新たな探索方向 $d_{k+1} = -\nabla f(x_k) + \beta_k d_k$ の β_k を式 (2.92) に基づき、

$$\beta_k = \frac{|\nabla f(x_{k+1})|^2}{|\nabla f(x_k)|^2} \quad (2.102)$$

とする Fletcher-Reeves の方法や式 (2.93) に基づき、

$$\beta_k = \frac{\nabla f(x_{k+1})^T (\nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k))}{|\nabla f(x_k)|^2} \quad (2.103)$$

とする Polak-Ribiere-Polyak の方法を用いることになる。しかしながら、定数回での収束が保証されているのは 2 次関数の場合だけであり、実際には任意の目的関数を 2 次関数として近似する。このため、実際に共役勾配法を行う場合、共役勾配方向の更新を繰り返した後、また新たに、最急降下方向に探索方向を取り直し、再出発の手続きが取られる。

1. 初期ベクトル x_0 からスタートする。 $k = 0$ とする。再出発の周期 p を与える、 $\beta_0 = 0$ とする。
2. $d_{k+1} = -\nabla f(x_k)$ とする。
3. $\nabla f(x_k) = 0$ が満たされていれば、 x_k を解とみなして停止する。さもなければ次のステップに進む。
4. 直線探索によって $f(x_k + \alpha d_k)$ を最小にする α_k を求める。
5. $x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k$ とおく。
6. $k + 1$ が p の倍数ならば $k = k + 1$ とおいて、ステップ 1 へ行く。さもなければ、ステップ 6 に進む。
7. $d_{k+1} = -\nabla f(x_k) + \beta_k d_k$ として探索方向を求める。ただし、 β_k は式 (2.92) もしくは式 (2.93) によって計算される。
8. $k = k + 1$ とおいてステップ 2 へ行く。

実数パラメータを用いる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

第2章 本研究で用いる基礎的な計算手法

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 [16]。

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。

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。

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、 $0.5(\chi_i^{(1,t)} + \chi_i^{(2,t)})$ 、 $(1.5\chi_i^{(1,t)} - 0.5\chi_i^{(2,t)})$ 、 $(-0.5\chi_i^{(1,t)} + 1.5\chi_i^{(2,t)})$ を新たな解として生成する交叉である。

Native Crossover

2進数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

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

第 2 章 本研究で用いる基礎的な計算手法

$$Offspring2 : (\chi_1^{(2,t)}, \chi_2^{(2,t)}, \chi_3^{(2,t)}, \chi_4^{(1,t)}, \dots, \chi_n^{(1,t)})$$

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

$$\chi_i^{(1,t+1)} = (1 - \gamma_i)\chi_i^{(1,t)} + \gamma_i\chi_i^{(1,t)} \quad (2.104)$$

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

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,

$$y_i^{(1,t+1)} = r_i (\chi_i^{(U)} - \chi_i^{(L)}) \quad (2.105)$$

とする手法や

$$y_i^{(1,t+1)} = \chi_i^{(1,t)} + (r_i - 0.5)\Delta_i \quad (2.106)$$

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 $y_i^{(1,t+1)}$ を

$$y_i^{t+1} = \chi_i^{1,t} + N(0, \sigma) \quad (2.107)$$

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.

2.3.4 不等式制約条件下, 等式制約条件下における最適化問題

不等式制約条件や等式制約条件を最適化問題で取り扱えるために最も簡単な方法は変換法といわれる制約条件つき最小化問題を適当に変換して無制約最小化問題に置き換える方法を用いることである。変換法にはペナルティ関数法, 拡張 Langrange 乗数法などがある。また, ペナルティ関数法にも不等式制約条件のみを取り扱うことのできる内点ペナルティ法, 不等式制約条件, 等式制約条件ともに扱うことのできる外点ペナルティ法, 不等式制約条件, 等式制約条件ともに扱うことのできる上に収束計算の不要な正確なペナルティ法などがある。本研究では不等式制約条件や等式制約条件を厳密に扱う最適化を行うことはしないため, 収束計算の不要な正確なペナルティ法のみを用いている。

正確なペナルティ法は l 個の不等式制約条件, m 個の等式制約条件

$$g_i(\mathbf{x}) \leq 0, i = 1, \dots, l, \quad (2.108)$$

$$h_i(\mathbf{x}) = 0, i = 1, \dots, m \quad (2.109)$$

のもとで, $f(\mathbf{x})$ を目的関数として最小化する問題において, 十分大きな r に対して, 次の

$$P(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) + r \left\{ \sum_{i=1}^m \max(0, g_i(\mathbf{x})) + \sum_{j=1}^l |h_j(\mathbf{x})| \right\} \quad (2.110)$$

を制約条件なしで最小化すれば, $f(\mathbf{x})$ を制約条件の下で最小化した場合と同じ最小点が得られるという手法である。このため, 制約条件があっても正確なペナルティ法を用いれば, 共役勾配法や遺伝的アルゴリズムの目的関数を $P(\mathbf{x})$ にすれば, 簡単に制約条件を組み入れることが可能である。

第3章 原子間ポテンシャル作成手法の 枠組みの提案

本章ではまず、原子間ポテンシャルの作成手法の枠組みの提案を行う。この提案する枠組みは5ステップの工程からなる。この提案する手順は単なる枠組みであって、実際に実用性の高い原子間ポテンシャルを作るためにはいくつかの注意すべき点が存在する。これらの注意点の全てを網羅することは現実的ではないが、本論文で作成した共有結合、金属結合のそれぞれ単元系、多元系の原子間ポテンシャル作成において得られた知見について、原子間ポテンシャル作成の各工程における指針という形式で説明を行う。この指針は経験的に得られたものであり、必ずしも従う必要はなく、これを用いた場合、少なくとも原子間ポテンシャル作成が上手く行ったことがあるという位置づけであり、絶対のものではない。

3.1 全体の工程

Fig. 3.1 に提案する合わせ込み手法の全体の工程を示す。最初に、「計算目的の設定」工程において、古典分子動力学計算を行う目的を設定する。この最も重要である計算目的に沿って、原子間ポテンシャルを構築することになる。まず、「ポテンシャル関数の決定」工程において、系の結合形態を良く表すポテンシャル関数形を選択する。次に、「合わせ込み物性の選択/収集」工程において、ポテンシャルパラメータを合わせ込む物性の選択、収集を行う。そして、「ポテンシャルパラメータの最適化」工程において、多次元最適化手法を用いてポテンシャルパラメータ最適化を行って、多数のポテンシャルパラメータセットを生成する。短い算出時間できる合わせ込み物性は、多次元最適化の最適化関数に含めることができるが、長い算出時間を要する合わせ込み物性は多次元最適化の最適化関数に含めることができない。この得られた多数のポテンシャルパラメータセットの中から合わせ込みに用いる物性(長い算出時間を要する合わせ込み物性も含めて)の再現性に優れているポテンシャルパラメータセットを選び出す(通常複数のポテンシャルパラメータセット)。最後に、「ポテンシャルパラメータセットの評価/決定」工程においては、これらの中から1つのポテンシャルパラメータセットを選択する。ただし、作成されたポテンシャルパラメータセットの評価が悪ければ、いくつかの工程で修正を行って再フィッティングすること

もあり得る. この枠組みは, 元素系, ポテンシャル関数形, 合わせ込み物性について特に制約はなく, これらについて自由に入力を行うことができる枠組みとなっている.



Fig. 3.1: The flowchart for fitting process

3.2 計算目的の設定における指針

あらゆる物性を再現することのできる完璧な原子間ポテンシャルを作成できれば良いが, 従来研究からそれは非常に難しいことがわかっている. つまり, 原子間ポテンシャルにはどうしても適用範囲が存在すると考えられる. このため, 解析者は計算目的を具体的に設定し, その目的に合致する原子間ポテンシャルを用意する必要がある. ここで, 計算目的に応じた原子間ポテンシャルというのは, 計算対象としている現象もしくはそれに密接に関連した物性を再現できるような原子間ポテンシャルのことを指している. このため, 解析者は計算目的を具体的に設定するという指針のもとに計算目的の設定を行うことになる.

例えば, 単元系, 2元系, 不純物を含む系なのか, 結合形態が, 共有結合, 金属結合, イオン結合なのか, によって, 原子間ポテンシャル作成の方針は変わる. また, 計算系の弾性的性質を計算の目的と設定する場合には, 弾性的性質を精度良く再現する原子間ポテンシャルを作成する必要がある. また, 融解現象を取り扱うような計算であれば, 融点温度を再現することのできる原子間ポテンシャルを作成する必要がある.

3.3 ポテンシャル関数形の決定における指針

この工程では計算したい系の結合形態を良く記述するポテンシャル関数形を選択する。ただ、1 からポテンシャル関数形を組み立てるのは非常に大きな手間がかかり、また、自分で組み立てた関数形では、系を上手く記述できない場合も多い。このため、過去の研究からおおよそ上手く系を記述できるポテンシャル関数形はわかっている場合には、これを選択すると良い。よって、過去の代表的なポテンシャル関数形を用いるという指針のもとにポテンシャル関数形を決定することになる。ただし、「ポテンシャルパラメータセットの評価/選択」工程に詳しく述べるが、再現性をしたい物性を再現できなかった場合にはポテンシャル関数形の修正も含めて考える必要がある。

共有結合系に関してはボンドオーダー型ポテンシャル関数形が適していることがわかっている。Si のための Tersoff ポテンシャル [3][4] や C のための Brenner ポテンシャル [6] のボンドオーダー型ポテンシャルなどが挙げられる。また、共有結合にはクラスタ型ポテンシャル関数形が使える場合がある。Si のための SW ポテンシャルはクラスタ型ポテンシャル関数形 [17] が代表的である。

金属結合系に関しては EAM 型ポテンシャル関数形が適していることがわかっている。EAM 型ポテンシャルには Daw と Baskes による EAM ポテンシャル [1], Finnis Sinclair ポテンシャル [18][19], MEAM ポテンシャル [2], Mishin ポテンシャル [7][8][9][10] をはじめ、数多くの種類があり、2 体ポテンシャル関数形、部分電子密度関数形、原子埋め込み関数形それぞれについて関数形を選択する必要がある。

イオン結合系に関しては、純粋なイオン結合のためには 2 体ポテンシャル関数に電荷項を加えた Beest-Kramer-Santeen [20] ポテンシャルや Born-Mayer-Huggins [21] ポテンシャルが適していることがわかっている。

金属結合にイオン結合が混じっているような場合には、EAM ポテンシャルに電荷項を加え [22], 共有結合にイオン結合が混じっているような場合にはボンドオーダー型ポテンシャルやクラスタ型ポテンシャルに電荷項 [23][24] を加える。電荷項についても移動電荷型 [22][23], 固定電荷型 [24] がある。

3.4 合わせ込み物性の選択/収集における指針

この工程は、合わせ込み物性を選択、収集する工程であり、「合わせ込み物性の選択」副工程、「合わせ込み物性の収集」副工程からなる。以降、詳しく説明を行う。

3.4.1 合わせ込み物性の選択における指針

まず、合わせ込む物性を大きく以下の 2 つに分けることを行う。即ち、

- ポテンシャル関数にロバスト性を与えるための物性 (Standard Fitting Data)

- 計算の目的に応じて重要となる物性のための物性 (Optional Fitting Data)

の2種である。つまり、合わせ込む物性を Standard Fitting Data と Optional Fitting Data に分けて、それぞれの機能を満たすようにする、という指針のもとに、合わせ込む物性の選択を行う副工程となる。以降、それぞれの物性に関して詳しく説明を行う。また、合わせ込み物性に関して、合わせ込みにおける閾値を設定しておく、と最後にポテンシャルパラメータセットを選ぶ際に便利になる。

Standard Fitting Data

系を構成する原子配置が決まれば、ポテンシャルエネルギーは一意に決まるが、ポテンシャルエネルギーは陽に原子配置に依存しているわけではない。ポテンシャル関数形によって、その種類は異なるが、直接的には原子配置から計算される原子間距離、配位数、結合角などの局所原子環境に依存する。つまり、原子間ポテンシャルは局所原子環境の関数であるといえる。このため、古典分子動力学計算における局所原子環境の変化に対してロバスト性を確保するためには、局所原子環境を変数としたポテンシャルエネルギー曲線を再現できなくてはならない。よって、基本的には広範におよぶ局所原子環境を含んだ構造におけるポテンシャルエネルギーを Standard Fitting Data とすれば、局所原子環境の変化に対してのロバスト性が高まる。ただし、多数合わせ込むとはいえ、離散的なポテンシャルエネルギーを合わせるだけでは、ポテンシャルエネルギー曲線の再現が難しい局所原子環境も存在する。例えば、結合距離や平衡原子体積に依存したポテンシャルエネルギー曲線を合わせ込んでも、いくつかの点でのみポテンシャルエネルギーを合わせ込むと、エネルギー曲線が波打ってしまったり、極小点の位置がずれてしまうということが起こる。この場合、エネルギーの極小値（1階微分がゼロ）と2階微分値に相当する物性を合わせ込むことによってポテンシャルエネルギー曲線を再現することが容易になる。先ほど述べた平衡原子体積に関するポテンシャルエネルギー曲線を再現するためには、平衡状態におけるポテンシャルエネルギー、平衡原子体積、体積弾性率を Standard Fitting Data として用いることによってポテンシャルエネルギー曲線を再現することができる。よって、広範におよぶ局所原子環境を含んだ構造におけるポテンシャルエネルギー/またはそれを再現するための微分値を Standard Fitting Data として選択する、という指針になる。本研究で実際に原子間ポテンシャル開発を行った EAM 型ポテンシャル関数やボンドオーダー型ポテンシャル関数を用いた場合には、Standard Fitting Data は平衡構造の格子定数、凝集エネルギー、体積弾性率、弾性定数、原子体積に依存したエネルギー曲線多形構造の格子定数、凝集エネルギー、原子体積に依存したエネルギー曲線となった。

このように原子間ポテンシャルが依存する局所原子環境の変化についてロバスト性を高めておくことによって、合わせ込みに用いた局所原子環境とかけ離れた局所原子環境と遭遇するのを避けることができるようになる。逆に言えばいくらたくさん

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

の原子構造の構造パラメータとエネルギーを合わせ込んだとしても、それらの含む局所原子環境が類似のものであれば、十分な合わせ込みを行ったとはいえない。

合わせ込みにおいては非常に多くの回数に渡ってそのエネルギーを計算する必要がある。このため、ごく少数の代表原子のエネルギーを計算するだけで、全体のエネルギーを計算することができる対称性の高い原子構造の物性が合わせ込みに適している。特に内部構造パラメータを持たず、格子定数が 1 種だけの構造は非常に高速にエネルギーを計算することができるため、合わせ込む物性として用いるのに最適である。加えて、対称性の高い原子構造は第一原理計算も容易である。以下、具体的に Standard Fitting Data に用いている構造の説明を行う。単元系結晶構造としては

- ダイマ
- 単層グラファイト構造
- ダイヤモンド構造
- SC 構造
- BCC 構造
- BCT 構造
- FCC 構造
- Ideal HCP 構造
- HCP 構造

を用いている。Table 3.1 にこれら合わせ込みに用いる単元系結晶構造の局所原子環境のうち、代表的な配位数と結合角を示す。X 元素と Y 元素を含む 2 元系結晶構造のうち、ダイヤモンド系構造 (以降、ダイヤモンド型 2 元系構造) としては

- Diamond 型 X_7Y 構造
- Diamond 型 X_5Y_3 構造
- ZnS 構造
- Diamond 型 X_3Y_5 構造
- Diamond 型 XY_7 構造

を提案している。

正方格子 (Simple Cubic:SC) 系構造 (以降、SC 型 2 元系構造) としては

第3章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

- SC型 X_7Y 構造
- SC型 X_6Y_2 構造
- NaCl 構造
- SC型 X_2Y_6 構造
- SC型 XY_7 構造

を提案している.

体心立方格子 (Body Centered Cubic:BCC) 系構造 (以降, BCC 型 2 元系構造) としては

- BCC 型 $X_{14}Y_2$ 構造
- BCC 型 $X_{12}Y_4$ 構造
- BCC 型 $X_{10}Y_6$ 構造
- CsCl 構造
- BCC 型 X_6Y_{10} 構造
- BCC 型 X_4Y_{12} 構造
- BCC 型 X_2Y_{14} 構造

を提案している.

面心立方格子 (Face Centered Cubic:FCC) 系構造 (以降, FCC 型 2 元系構造) としては

- FCC 型 X_3Y 構造
- FCC 型 X_2Y_2 構造
- FCC 型 XY_3 構造

を提案している.

架橋型構造 (以降, 架橋型 2 元系構造) としては

- 架橋型グラファイト構造 (b-GRAPHITIC)
- 架橋型ダイヤモンド構造 (b-DIAMOND)
- 架橋型正方格子型構造 (b-SC)
- 架橋型体心立方格子構造 (b-BCC)

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

- 架橋型面心立方格子構造 (b-FCC)

を提案している.

等配合構造 (以降, 等配合 2 元系構造) としては

- ダイマ型構造 (h-DIMER)
- 直鎖型構造 (h-CHAIN)
- 等配合グラファイト型構造 (h-GRAPHITIC)

を提案している. ZnS, NaCl, CsCl, A_2B_2 FCC も等配合 2 元系構造に含まれるが, これらは便宜上先に述べた系統の構造に含むものとする. その他に

- Cu_2Mg 型 X_2Y
- Cu_2Mg 型 XY_2

(以降 Cu_2Mg 型 2 元系構造) を合わせ込みに用いている. Table 3.2, Table 3.3 にそれぞれこれら合わせ込みに用いる 2 元系結晶構造の局所原子環境のうち, 結合角と代表的な配位数を示す. 単元系と異なり, 配位数や結合角を算出するための近接原子の原子種も局所原子環境に含まれることに注意が必要である. これらの構造をすべて Standard Fitting Data として使うわけではなく, ポテンシャル関数形や安定構造に応じて, 選んで用いる. 詳細な原子の図については付録 B に載せたので, そちらを参照していただきたい.

Table 3.1: Coordination numbers between the nearest neighbor atoms and bond angles between the nearest neighbor bonds for polytypes.

| | coordination number | bond angles [degree] |
|-----------|---------------------|----------------------|
| Dimer | 1 | |
| Chain | 2 | 180 |
| Graphitic | 3 | 120 |
| Diamond | 4 | 109.5 |
| SC | 6 | 90,180 |
| BCC | 8 | 70.5,109.5,180 |
| BCT | 10 | ————* |
| FCC | 12 | 60,90,120,180 |

*Because bond angles for BCT structures are changed as correspond to c/a ratio, they are not displayed.

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

Table 3.2: Bond angles of various crystals. θ_{ijk} indicates the angle of the bonds between ij and ik .

| structure | | bond angles [degree] | | | |
|--------------------|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|
| | | Z_{XX}/Z_X | Z_{XY}/Z_X | Z_{YY}/Z_Y | Z_{YX}/Z_Y |
| h-DIMER | XY | — | — | — | — |
| h-CHAIN | XY | 180 | 180 | — | — |
| h-GRAPHITIC | XY | 120 | 120 | — | — |
| b-GRAPHITIC | X_2Y_3 | 120 | 180 | — | — |
| b-GRAPHITIC | X_3Y_2 | 180 | 120 | — | — |
| b-DIAMOND | XY_2 | 109.5 | 180 | — | — |
| b-DIAMOND | X_2Y | 180 | 109.5 | — | — |
| b-SC | XY_3 | 90, 180 | 180 | — | — |
| b-SC | X_3Y | 180 | 90, 180 | — | — |
| b-BCC | XY_4 | 70.5, 109.5 180 | 180 | — | — |
| b-BCC | X_4Y | 180 | 70.5, 109.5 180 | — | — |
| b-FCC | XY_6 | 60, 90, 120, 180 | 180 | — | 60, 120 |
| b-FCC | X_6Y | 180 | 60, 90, 120, 180 | 60, 120 | — |
| DIAMOND | X_7Y | (109.5) | (109.5) | (109.5) | — |
| DIAMOND | X_5Y_3 | (109.5) | (109.5) | (109.5) | — |
| ZnS | XY | 109.5 | 109.5 | — | — |
| DIAMOND | X_3Y_5 | (109.5) | (109.5) | — | (109.5) |
| DIAMOND | XY_7 | (109.5) | (109.5) | — | (109.5) |
| SC | X_7Y | 180 | 90, 180 | 90 | — |
| SC | X_6Y_2 | 180 | 90, 180 | 90 | — |
| NaCl | XY | 90, 180 | 90, 180 | — | — |
| SC | X_2Y_6 | 90, 180 | 180 | — | 90 |
| SC | XY_7 | 90, 180 | 180 | — | 90 |
| BCC | $X_{14}Y_2$ | 180 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5 | — |
| BCC | $X_{12}Y_4$ | 109.5 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 180 | — |
| BCC | $X_{10}Y_6$ | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5 | — |
| CsCl | XY | 70.5, 109.5 180 | 70.5, 90, 109.5, 180 | — | — |
| BCC | X_6Y_{10} | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5, 180 | — | 70.5, 109.5 |
| BCC | X_4Y_{12} | 70.5, 109.5, 180 | 109.5 | — | 70.5, 180 |
| BCC | X_2Y_{14} | 70.5, 109.5, 180 | 180 | — | 70.5, 109.5 |
| Cu ₂ Mg | X_2Y | 63.0, 117.0, 180.0 | 50.5, 95.2, 117.0, 144.9 | 64.8, 115.2 | 58.5, 100.0, 150.5 |
| Cu ₂ Mg | XY_2 | 50.5, 95.2, 117.0, 144.9 | 63.0, 117.0, 180.0 | 58.5, 100.0, 150.5 | 64.8, 115.2 |
| FCC | X_3Y | 90, 180 | 60, 90, 120, 180 | 60, 120 | — |
| FCC | X_2Y_2 | 60.0, 90.0, 120.0, 180.0 | 90.0, 60.0, 120.0, 180.0 | 60.0, 120.0 | 60.0, 120.0 |
| FCC | XY_3 | 60, 90, 120, 180 | 90, 180 | — | 60, 120 |

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

Table 3.3: Coordination numbers of various crystals.

| structure | | coordination numbers* | | | |
|-------------|-------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | Z_{XX}/Z_X | Z_{XY}/Z_X | Z_{YY}/Z_Y | Z_{YX}/Z_Y |
| h-DIMER | XY | 0/1 | 1/1 | 0/1 | 1/1 |
| h-CHAIN | XY | 0/2 | 2/2 | 0/2 | 2/2 |
| h-GRAPHITIC | XY | 0/3 | 3/3 | 0/3 | 3/3 |
| b-GRAPHITIC | X_2Y_3 | 0/3 | 3/3 | 0/2 | 2/2 |
| b-GRAPHITIC | X_3Y_2 | 0/2 | 2/2 | 0/3 | 3/3 |
| b-DIAMOND | XY_2 | 0/4 | 4/4 | 0/2 | 2/2 |
| b-DIAMOND | X_2Y | 0/2 | 2/2 | 0/4 | 4/4 |
| b-SC | XY_3 | 0/6 | 6/6 | 0/2 | 2/2 |
| b-SC | X_3Y | 0/2 | 2/2 | 0/6 | 6/6 |
| b-BCC | XY_4 | 0/8 | 8/8 | 0/2 | 2/2 |
| b-BCC | X_4Y | 0/2 | 2/2 | 0/8 | 8/8 |
| b-FCC | XY_6 | 0/12 | 12/12 | 8/10 | 2/10 |
| b-FCC | X_6Y | 8/10 | 2/10 | 0/12 | 12/12 |
| DIAMOND | X_7Y | 3/4, 4/4 | 1/4, 0/4 | 0/4 | 4/4 |
| DIAMOND | X_5Y_3 | 1/4, 4/4 | 3/4, 0/4 | 0/4 | 4/4 |
| ZnS | XY | 0/4 | 4/4 | 0/4 | 4/4 |
| DIAMOND | X_3Y_5 | 0/4 | 4/4 | 1/4, 4/4 | 3/4, 0/4 |
| DIAMOND | XY_7 | 0/4 | 4/4 | 3/4, 4/4 | 1/4, 0/4 |
| SC | X_7Y | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 | 0/6 | 6/6 |
| SC | X_6Y_2 | 4/6 | 2/6 | 0/6 | 6/6 |
| NaCl | XY | 0/6 | 6/6 | 0/6 | 6/6 |
| SC | X_2Y_6 | 0/6 | 6/6 | 4/6 | 2/6 |
| SC | XY_7 | 0/6 | 6/6 | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 |
| BCC | $X_{14}Y_2$ | 6/8, 8/8 | 2/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 |
| BCC | $X_{12}Y_4$ | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 |
| BCC | $X_{10}Y_6$ | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 |
| CsCl | XY | 0/8 | 8/8 | 0/8 | 8/8 |
| BCC | X_6Y_{10} | 0/8 | 8/8 | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 |
| BCC | X_4Y_{12} | 0/8 | 8/8 | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 |
| BCC | X_2Y_{14} | 0/8 | 8/8 | 6/8, 8/8 | 2/8, 0/8 |
| Cu_2Mg | X_2Y | 6/12 | 6/12 | 4/16 | 12/16 |
| Cu_2Mg | XY_2 | 4/16 | 12/16 | 6/12 | 6/12 |
| FCC | X_3Y | 8/12 | 4/12 | 0/12 | 12/12 |
| FCC | X_2Y_2 | 4/12 | 8/12 | 4/12 | 8/12 |
| FCC | XY_3 | 0/12 | 12/12 | 8/12 | 4/12 |

* Z_X is total coordination number of atomic species X and Z_{XY} is number of atomic species Y included in Z_X .

Optional Fitting Data

原子間ポテンシャルは合わせ込んでいない物性の再現は保証されない。このため、計算目的に応じた原子間ポテンシャルの作成を実現するために、計算対象としている系特有の物性、計算対象としている現象、もしくはそれに密接に関連した物性を Optional Fitting Data として選択する必要がある。例えば、欠陥生成エネルギー、表面エネルギー、反応経路、系に特有な結晶の物性など融点温度、アモルファス構造などが Optional Fitting Data に相当すると考えられる。

3.4.2 合わせ込み物性の収集における指針

合わせ込む物性の収集に関しては、次のような指針を取る。ほとんど確定しているような信頼性のある実験値のある物性については実験値を用いる。これに対して、バラツキが大きいなど信頼性の低い実験値や、実験値のない仮想的な構造の物性は第一原理計算を行い、存在する実験値と整合するように変換して(内挿値、相対値など)用いる。

本研究では、第一原理計算に商用ソフトウェアである擬ポテンシャル法平面波密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT) パッケージ Vienna Abinitio Simulation Package[25][26] (VASP) を用いている。擬ポテンシャル法を用いた平面波密度汎関数法は第一原理計算の中では内殻を凍結した状態として扱うため、比較的高速であり、また、平面波を用いることで、周期的な計算に向くために、固体系の計算に適しているからである。しかしながら、擬ポテンシャル法を用いた平面波密度汎関数法では内殻の効果を正しく扱えない。このため、内殻の効果によるシフトを相殺できるため相対的なエネルギーは正確に計算できるものの、絶対的なエネルギーについては正確に計算することができない。このため、実験値の存在する安定構造のエネルギーは実験値を合わせ込みに用い、実験値の存在しない構造のエネルギーは実験値の存在する構造からの反応エネルギーも合わせ込みに用いる。また、一般的に擬ポテンシャル法を用いた平面波密度汎関数法では格子定数を正しく見積もることができない。例えば、交換相関項に LDA を用いると、格子定数は短く見積もられ、GGA を用いると、格子定数は長めに見積もられる。このため、実験値の存在する安定構造の格子定数が合うように、スケーリング因子を決定し、同様の第一原理計算の長さにかかわる物性をスケーリングする。さらに、擬ポテンシャル法を用いた平面波密度汎関数法においては、体積弾性率や弾性定数も最大 10% 程度のずれが出るといわれている。このため、本研究において、実験値の存在する体積弾性率や弾性定数は実験値を用いるが、実験値の存在しない体積弾性率や弾性定数は第一原理計算によって算出し、これが実験値と矛盾しないようにスケーリングした値を用いる。即ち、単元系においては、通常安定構造 S の体積弾性率は実験値が存在するため、ある構造多形 P の合わせ込みに用いる体

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

積弾性率 B_P^{fit} は

$$B_P^{fit} = B_P^{DFT} \frac{B_S^{Exp}}{B_S^{DFT}} \quad (3.1)$$

として決定する。ここで、 B_S^{MD} は実験から得られた安定構造 S の体積弾性率、 B_S^{DFT} は第一原理計算から得られた安定構造 S の体積弾性率である。

n 元系 (元素 A_1, A_2, \dots, A_n が含まれる) において、このうちいくつかの元素の体積弾性率が実験値と大きく異なっていた場合、組成比が $(r_1 : r_2 : \dots : r_n)$ の材料 M の合わせ込みに用いる体積弾性率 B_M^{fit} は

$$B_M^{fit} = B_M^{DFT} \frac{\sum_{i=1}^n r_i B_{A_i}^{MD}}{\sum_{i=1}^n r_i B_{A_i}^{DFT}} \quad (3.2)$$

として決定する。ここで、 $B_{A_i}^{MD}$ は単元系ポテンシャルを用いて算出した A_i の基準構造の体積弾性率、 $B_{A_i}^{DFT}$ は第一原理計算から得られた A_i の基準構造の体積弾性率である。これは単元系元素の体積弾性率を基準としたが、多元系元素の体積弾性率の実験値が存在する場合は、それを基準とすることも可能である。

一般的におおよそその体積依存のエネルギー曲線は Rose ら [27] による関数を用いて表現することができる。エネルギー $E^{Rose}(r)$ は代表的な原子間距離 r を引数として、

$$E^{Rose}(r) = E_0 [1 + \alpha^*(r)] e^{-\alpha^*(r)} \quad (3.3)$$

となる。ただし、

$$\alpha^*(r) = \sqrt{\frac{9B\Omega}{E_0}} \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \quad (3.4)$$

のように表現できる。ここで、 r は原子間距離、 r_0 は平衡原子間距離、 B は体積弾性率、 Ω は平衡原子体積、 E_0 は平衡状態における凝集エネルギーである。このため、体積弾性率が異なれば、平衡体積からずれた体積におけるエネルギーもずれることになってしまう。このため、体積弾性率を単元系の場合、式 (3.1) を、多元系の場合、式 (3.2) を用いてスケーリングした場合、エネルギーについてもそれにあわせて変換を行う。式 (3.3) において第一原理計算によって得られた体積弾性率 B^{DFT} を用いて計算したエネルギー $E^{Rose,DFT}(r)$ とスケーリングされた体積弾性率 B^{scale} を用いて計算したエネルギー $E^{Rose,scale}(r)$ を用いて、代表的な原子間距離が r である平衡状態からずれた体積におけるエネルギー $E(r)$ を

$$E(r) = \left(E_0^{exp} + \Delta E^{DFT}(r) \right) \frac{E^{Rose,scale}(r)}{E^{Rose,DFT}(r)} \quad (3.5)$$

のように変換する。ここで、 E_0^{exp} は実験から得られた平衡状態における凝集エネルギー、 $\Delta E^{DFT}(r)$ は第一原理計算から得られた平衡状態に対する相対エネルギーである。

3.5 ポテンシャルパラメータの最適化における指針

ポテンシャルパラメータ最適化はポテンシャルパラメータセットにおける各ポテンシャルパラメータを成分としたベクトル空間において、原子間ポテンシャルを用いた算出した物性と合わせ込みに用いる物性の差を最小化する最小化問題に帰着させることができる。よって、多次元最適化手法を用いて、合わせ込みに用いる物性を再現するようにポテンシャルパラメータを最適化する工程となる。以下、用いる数値最適化手法と最適化関数の定義に関する指針について述べる。

3.5.1 数値最適化手法

ポテンシャルパラメータセットのように大きな次元のベクトルの属するベクトル空間における最適化においては、最急降下法や共役勾配法に代表されるようなある一つのベクトルからスタートして、少しずつベクトルを変化させていく最適化手法を用いた場合にはスタートした地点近くの局所安定で止まってしまふことが多い。このような局所安定に陥ってしまうという問題を回避するため、局所安定点から脱出できるような最適化手法を用いる。このような局所安定点が脱出できるような最適化手法の中でも、多点からスタートできる遺伝的アルゴリズムがポテンシャル合わせ込みに向いている。また、遺伝的アルゴリズムには、以前得たポテンシャルパラメータセットからリスタートすることができるという利点もある。

3.5.2 最適化関数の定義

n_{fit} 種類の物性を合わせ込みに用いるときの、それぞれの合わせ込みに用いる物性の値を $P_1^{fit}, \dots, P_{n_{fit}}^{fit}$ とする。このとき、あるポテンシャルパラメータセット $(pp_1, \dots, pp_{n_{pp}})$ を用いて計算される合わせ込みに用いる物性の値を $P_1^{pot}, \dots, P_{n_{fit}}^{pot}$ とすれば、このポテンシャルパラメータセットの最適化関数は

$$\sum_{i=1}^{n_{fit}} \sum_{j=1}^{\infty} w_{ij} |P_i^{pot} - P_i^{fit}|^j \quad (3.6)$$

とすることができる。ここで w_{ij} は i 番目の物性の合わせ込みに用いた値と、原子間ポテンシャルを用いて算出された値の差の絶対値を j 乗した値に関する重み係数となる。この重み係数は調整する必要がある。また、ある物性値に関して、ある値以下、もしくはある値以上としたい場合には 2.3.4 節において説明した不等式制約条件を導入する。これによって、原子間ポテンシャルの再現する物性を物性を閾値内に収めることができる場合もある。

Standard Fitting Data において主に使われる物性は単純な結晶構造の格子定数、内部構造パラメータ、凝集エネルギー、体積弾性率、弾性定数などである。また、Optional

Fitting Data において主に使われる物性は系に特有の結晶構造 (多くの場合複雑な結晶構造) の格子定数, 内部構造パラメータ, 凝集エネルギー, 体積弾性率, 弾性定数, 非結晶構造の平衡状態における原子構造と生成エネルギー, とそれに加えて, 統計量にかかわる物性値 (例えば, 融点温度, アモルファス構造の RDF など) である. このうち, 瞬時に計算できる物性のみを式 (3.6) における最適化関数に用いる. Standard Fitting Data はほぼ瞬時に算出できる物性に設定してあるので, 多くの場合, 合わせ込みに用いる物性のうち, Optional Fitting Data から, 非常に複雑な結晶構造の物性と統計量と密接にかかわる物性を除いた物性となる. このため, Optional Fitting Data を

- Optional Fitting Data のうち計算時間の短い物性 (Optional Fitting Data (A))
- Optional Fitting Data のうち計算時間のかかる物性 (Optional Fitting Data (B))

に 2 種類に分けて説明を行う. 以降, これらの高速な計算手法について解説する.

対称性の高い構造の物性算出

対称性を持ち, n 個の原子を含む原子構造 S が n_L^S 種の格子定数と n_I^S 種の内部構造パラメータで定義可能であるとする. 本研究では, このような対称性の高い原子構造の平衡状態におけるエネルギー, 格子定数, 弾性定数, 体積弾性率, 原子体積依存のエネルギー曲線を Standard Fitting Data として採用している. ここでは, このような構造 S の物性の算出法について述べる.

まず, 構造 S 内にある n 個の各原子の局所原子環境を調べることによって, これら n 個の原子を $t (< n)$ 種類の原子タイプに判別する. ここで, $i (1 \neq i \leq t)$ 番目の原子タイプが n_i^t 個ずつ存在したとする. つまり, これらの総和は原子数 ($\sum_i n_i^t = n$) となる. さらに, i 番目の原子タイプが持つ全結合を b_i 種類の結合タイプに分類する. ここで, i 番目の原子タイプが持つ j 番目の結合タイプが $n_{i,j}^b$ 個ずつ存在したとする. また, i 番目の原子タイプが持つ j 番目の結合タイプのエネルギーは $E_{i,j}^b$ とすれば, よって, 系のエネルギー Φ は

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i^t \left[n_i^t \sum_j \left(n_{i,j}^b \times E_{i,j}^b \right) \right] \quad (3.7)$$

のように表現できる. このため, 系全体のポテンシャルエネルギーは $\sum_i n_i^t \times n_i^b$ 種類の結合のエネルギーのみを計算すれば良いことになる. ここで, 原子構造 S は n_L^S 種の格子定数と n_I^S 種の内部構造パラメータで定義可能であるから, これらのパラメータさえ決めれば各結合タイプのエネルギー $E_{i,j}^b$ を算出することが出来る. つまり, 構造 S のエネルギーは格子定数が $L_1^S, \dots, L_{n_L^S}^S$, 内部構造パラメータが $I_1^S, \dots, I_{n_I^S}^S$ さえ与えれば, 式 (3.7) を用いて, ポテンシャルエネルギーを算出することが出来る. よって, 平衡状態における格子定数を算出するためには, これらの構造パラメータを引数とし, 式 (3.7)

第3章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

を目的関数として、多次元最適化手法で目的関数(エネルギー)を最小化すればよい。このときの格子定数の値が平衡格子定数、目的関数の値を平衡状態における凝集エネルギーとなる。特に、BCCやFCCをはじめ、多くの基礎的な結晶がそうであるように1種類の格子定数だけで原子構造を表現できる対称性の非常に高い結晶の場合、引数が1種類の格子定数だけになるから、直線探索手法で目的関数を最小化することができる。このため、非常に高速な物性算出が可能となる。

次に弾性的性質の算出について述べる。原子間ポテンシャルを用いて、解析的に体積弾性率や弾性定数を算出することも可能であるが、そのためには2階微分の計算が必要となるため、ポテンシャル関数形によってはコーディングの手間が大きく、特にポテンシャル関数形を頻繁に変更するような場合には、余り向かない。そこで、多くの場合2.1.8節で述べた変形テストによって平衡構造を変形させたときの圧力から体積弾性率や弾性定数を求める。ダイヤモンド格子について例を述べると、内部変位を持たず、格子定数が1種類 L だけの立方晶であり、その格子マトリックスは、

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & L \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

となる。この結晶構造の平衡構造を求めるには格子定数 L を最適化するだけでよいから、直線探索で平衡格子定数 L_{eq} を求めることができる。ダイヤモンド格子のような z 軸, x 軸が共に4次の対称軸の場合、弾性定数は

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

のようになり、 C_{11}, C_{12}, C_{44} のみとなる。まず、平衡構造に引張りひずみ $\epsilon_x = \epsilon$ のみを与え、 C_{11}, C_{12} を求める。このときの格子は

$$\begin{bmatrix} (1 + \epsilon)L_{eq} & 0 & 0 \\ 0 & L_{eq} & 0 \\ 0 & 0 & L_{eq} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

となり、また、内部構造パラメータはゼロである。このため、ひずみベクトルは

$$\begin{bmatrix} \epsilon \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

となるから,

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{\epsilon} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} \\ C_{21} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

となり, $C_{11} = \frac{\sigma_{11}}{\epsilon}$, $C_{12} = C_{21} = \frac{\sigma_{22}}{\epsilon}$ が求まる.

次に, 平衡構造にせん断ひずみ $\gamma_{xy} = \tau$ のみを与え, C_{44} を求める. このときの格子は

$$\begin{bmatrix} L_{eq} & (\tau)L_{eq} & 0 \\ 0 & L_{eq} & 0 \\ 0 & 0 & L_{eq} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

となり, また, 内部構造パラメータが 1 種類発生するため, まず, 格子を固定したまま, 内部構造パラメータを最適化し, 原子位置を最適化する. このとき, ひずみベクトルは

$$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \tau \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

となるから,

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = \frac{1}{\tau} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

となり, $C_{66} = C_{44} = \frac{\sigma_{12}}{\tau}$ が求まる.

このように結晶構造の平衡状態におけるエネルギーや弾性定数は非常に限られたパラメータで表現することができる. このため, 瞬時の計算が可能であり, 簡単に多くの結晶構造を合わせ込みに用いることができる.

対称性の低い構造の物性算出

まったく対称性のない原子構造では, 含まれる原子数を n とすれば, 格子マトリックスの自由度も含めると, 構造は $3n + 9$ 自由度を持つことになる. 対称性の低い構造でも同様に大きな自由度を持つことになる. このような大きな自由度を持った構造を多次元最適化法を用いて, 構造を緩和することは非常に長い時間がかかるため, 合わせ込みプロセス中に組み入れることは現実的ではない. そこで, 対称性の低い構造のエネルギーを合わせ込むためには, 合わせ込みによって得られる代表的なポテンシャルパラメータを用いて構造緩和を行う作業を繰り返す手法を用いる. 作業を繰り返すことによって次第に, ポテンシャルパラメータと緩和された構造が収束して行き, 最終的には, 緩和された構造のエネルギーを合わせ込みに用いることが出来るようになる.

具体的に対称性の低い構造 S^{ms} のエネルギーを合わせ込む作業を説明する. まず, 1 回目のポテンシャル合わせ込み作業を行い, ポテンシャルパラメータセットを得る. このうちの 1 つのポテンシャルパラメータセットを用いて, 第一原理計算によって S^{ms} を緩和した S_0^{ns} の構造の緩和計算を行い, 緩和された原子座標とセルを得る. ここで得られた構造を S_1^{ns} とする. 次に, S_1^{ns} のエネルギー (合わせ込み中で緩和計算は行わない) を合わせ込みの物性に含めて, 2 回目のポテンシャル合わせ込み作業を行い, ポテンシャルパラメータセットを得る. このうちの 1 つポテンシャルパラメータセットを用いて, S_1^{ns} 構造の緩和計算を行い, 緩和された原子座標とセルを得る. ここで得られた構造を S_2^{ns} とする. この作業を n_f 回繰り返して, 構造 $S_{n_f}^{ns}$ を得る. ここで, 合わせ込み作業において得られるポテンシャルパラメータセットがほぼ収束していたら, $n_f + 1$ 回目の合わせ込み作業でも, 構造 $S_{n_f}^{ns}$ は, 合わせ込み作業中における候補のポテンシャルパラメータセットを用いて緩和された構造となる. このように, 緩和された構造のエネルギーを合わせ込みに用いることが出来るようになる.

上記のような手法のために, 第一原理計算から得られた構造とはやや異なる構造になることも有り得るが, 最低限エネルギーだけは合わせ込むことが出来る.

3.5.3 許容範囲にあるポテンシャルパラメータセットの選別

3.5.2 節で述べたように Standard Fitting Data と Optional Fitting Data (A) のみを用いて, ポテンシャルパラメータ最適化を行っている. このため, この段階では統計量に関わる物性をはじめとする計算時間のかかる物性 (Optional Fitting Data (B)) の再現性に関しては未知である. そこで, 作成した多数のポテンシャルパラメータセットから (Optional Fitting Data(B) も含めて) 合わせ込みに用いた物性値に関して, なるべく設定した閾値内で再現できているような複数のポテンシャルパラメータセットを選び出す. 必ずしも合わせ込みに用いた全ての物性値に関して, 閾値内で再現できるわけではないが, その場合もなるべく多くの物性を閾値内で再現できるポテンシャルパ

ラメータセットを選ぶ。得られるポテンシャルパラメータセットの数は、高々数 100, 数 1000 程度であり、統計量の算出にもそれほど多くの時間を要することはない。

ただし、闇雲にポテンシャルパラメータセットを作成したとしても、Optional Fitting Data (B) を閾値内で再現できるポテンシャルパラメータセットを作成できる保証はない。このため、感度解析やシミュレイティッドアニーリングのような手法を行い、ポテンシャルパラメータ最適化に用いていない Optional Fitting Data (B) の再現を目指す。

感度解析によるポテンシャルパラメータ最適化に直接は用いていない物性の再現は以下のように行う。開発した複数のポテンシャルパラメータセットを調べて、Optional Fitting Data (B) のうち再現できなかつた物性 M_B^o に影響の強いポテンシャルパラメータ P_c を発見する。そして、ポテンシャルパラメータ P_c の値を固定し、Standard Fitting Data と Optional Fitting Data (A) を用いて、ポテンシャルパラメータ最適化をやり直す。ポテンシャルパラメータ P_c の値が異なるポテンシャルパラメータセットを複数生成し、 M_B^o を再現できるポテンシャルパラメータセットがあるかを調べる。

シミュレイティッドアニーリングのような手法によるポテンシャルパラメータ最適化に直接は用いていない物性の再現は以下のように行う。まず、開発した複数のポテンシャルパラメータセットを調べて、この中では M_B^o を比較的再現できるポテンシャルパラメータを発見する。次に、このポテンシャルパラメータを初期遺伝子として遺伝的アルゴリズムを再スタートして、主に突然変異（少しだけパラメータを変更することに対応）を利用して、近傍のポテンシャルパラメータセットを生成する。そして、これらの中に M_B^o を再現できるポテンシャルパラメータセットがあるかを調べる。

3.6 ポテンシャルパラメータセットの評価/選択における指針

前の工程までに、複数のポテンシャルパラメータセットを得られているため、これらの再現する物性を評価を行って、この中から最終的に用いるポテンシャルパラメータセットを選び出す工程となる。ただし、評価が悪ければ、これまでの工程を修正して、ポテンシャルパラメータを再フィッティングすることもあり得る。

理想的な場合には、ここで、複数の性質の近いポテンシャルパラメータセットのみが得られている。これらを用いて分子動力学計算を行っても、計算結果は大きく変化しないため、どれを選んでも構わないということになる。しかしながら、最終的に一つのポテンシャルパラメータセットを選ぶ必要性はあり、その場合、筆者は最も重要と考えている物性の再現性が最も高いポテンシャルパラメータセットを選ぶ、もしくは、最適化関数の値の最も良いものを選ぶなどの基準を用いている。

ここで、閾値内で合わせ込みに用いた物性を再現できるポテンシャルパラメータセットを得られていなかった場合は、ポテンシャル関数形を修正する、もしくは、合わ

せ込みに用いる物性を減らすという修正を行うことによって、ポテンシャルパラメータを再度開発することが望ましい。前者はポテンシャル関数形が不適であると考え、より適切なポテンシャル関数形を選びなおすということである。後者は、一部の重要でない物性、もしくは、どうしても再現できない物性は合わせ込みに用いないとして、無視するということである。

逆に、大きく性質の異なるポテンシャルパラメータセットが得られてしまった場合には、これらを用いて分子動力学計算を行うと、大きく異なる計算結果が出てしまうことになる。このため、なるべく性質の近いポテンシャルパラメータセットが得られるように合わせ込みに用いる物性を増加させることが望ましい。

3.7 結言

本章ではポテンシャル作成手法の全工程と各工程における指針の提示を行った。提案するポテンシャル手法は計算目的の設定、ポテンシャル関数の選択、合わせ込む物性の選択/収集、ポテンシャルパラメータ最適化、ポテンシャルパラメータセットの評価/選択の5工程からなる。

計算目的を設定する工程では、対象とする計算系と重要となる物性を具体的にすることを指針とする。通常、原子間ポテンシャルにはどうしても適用範囲が存在すると考えられる。このため、解析者は計算目的を明確に設定し、その目的に合致する原子間ポテンシャルを用意する必要がある。

ポテンシャル関数形を決定する工程においては、結合形態を良く表すポテンシャル関数を用いる。その際、従来研究による代表的なポテンシャル関数形を活用することが重要な指針となる。

合わせ込む物性の選択する工程における指針は、ロバスト性を確保する合わせ込み物性 (Standard Fitting Data) と計算目的に応じて重要となる物性 (Optional Fitting Data) を選択することである。また、物性ごとにポテンシャル評価における許容閾値の設定を行う。合わせ込む物性を収集する工程において信頼性のある実験値と第一原理計算からデータ収集することを指針とする。

ポテンシャルパラメータの最適化工程においては、遺伝的アルゴリズムを用いて、Standard Fitting Data と Optional Fitting Data のうち計算時間の短い Optional Fitting Data (A) の再現性を目的関数にしてポテンシャルパラメータ最適化を行い、複数のポテンシャルパラメータセットを作成することを指針とする。その中から Standard Fitting Data と Optional Fitting Data (Optional Fitting Data (B) も含めて) がなるべく許容閾値内にあるセットを選ぶ。

ポテンシャルパラメータセットの評価/選択工程においては、同様の性質のポテンシャルパラメータセットが得られた場合はそれを選ぶ、もし、1つも許容できるポテンシャルパラメータセットがない場合には関数形の修正または合わせ込み物性を削

第 3 章 原子間ポテンシャル作成手法の枠組みの提案

除することが指針となる. 逆に, 性質の大きく異なるポテンシャルパラメータセットが得られた場合には合わせ込み物性を追加することが指針となる.

第4章 共有結合単元系への適用

—弾性定数と融点を再現する Si 系のための原子間ポテンシャルの開発—

4.1 緒言

4.1.1 工学的な背景

半導体分野では古典分子動力学シミュレーションを用いた計算が盛んに行われており、最も基本的な半導体材料であるシリコンに関する計算も数多くなされている。しかし、古典分子動力学シミュレーションにおいて用いられる原子間ポテンシャルは原子間の相互作用を経験的な関数で記述するため、完全には原子間の相互作用を再現することができない。このため、シリコンにおいても、様々な特徴を持った原子間ポテンシャルが提案され、なかでも SW ポテンシャル [17], Tersoff ポテンシャル [3][4], EDIP[28] などが広く用いられている。Tersoff ポテンシャルは、結合エネルギーが原子の局所環境に依存するというボンドオーダーの考え方 [29] に基づいて開発されている。中でも T3 ポテンシャルパラメータセットを採用した Tersoff ポテンシャル (以降, T3 ポテンシャル) 合わせ込まれたシリコン多形の凝集エネルギーと格子定数 (もしくは平衡ボンド長さ) のみならず、アモルファス、欠陥、表面の特性も再現できることで知られている [30][31]。

T3 ポテンシャルを用いた計算はこれまで数多くなされてきた。Kitabatake ら [32] は照射による欠陥生成/消滅, Motooka らはアモルファス化 [33], 固相エピタキシャル成長 [34] の計算を行い, Nordlund ら [35] はインプラネーションによるシリコン基板におけるカスケードダメージ生成について研究を行っている。Weber ら [36] は a-Si/(001) c-Si 界面における結晶化プロセスについて、その基礎的構造を明らかにしている。Marqués ら [37] は結晶のアモルファス化に対する Bond-defect 濃度の影響を調べ、ある一定上の Bond-defect 濃度でアモルファス化が生じることを示した。Izumi らは様々な手法で作成したアモルファスシリコンのオーダーパラメータの評価 [38], シリコン表面応力と表面弾性定数の計算 [39], アモルファスシリコンにおける均質核生成 [40], c-Si/a-Si 界面の評価 [41] を行っている。

しかしながら、T3 ポテンシャルにはダイヤモンド構造について、弾性定数と融点が実験値とは大きく離れているという欠点がある。このため、T3 ポテンシャルを用いた固相エピタキシャル成長の計算 [34] においては、結晶化速度と温度の関係を定量

的に評価することができず, また, 表面や界面における弾性定数の評価 [39] [41] においても弾性定数を定量的に議論することが難しいものとなっている.

4.1.2 ポテンシャル作成分野における背景と目的

Marqués et al. [37] や Baskes [42] が指摘しているように, 古典分子動力学法において, 融点は簡単な手順では求まらず, 長時間の固液 2 相系の分子動力学計算が必要となる. このような理由から融点を直接合わせ込みに含めるのは難しく, これまで開発されたきた原子間ポテンシャルは一般的に, エネルギーや構造パラメータ, 弾性的性質にくらべて融点の再現性は低かった.

本章では, 本研究で提案している原子間ポテンシャル作成手法の枠組みを用いて, 融点を再現できるような共有結合単元系のための原子間ポテンシャル作成手法を開発する. そして, この原子間ポテンシャル開発手法を適用することによって, シリコン単元系のダイヤモンド構造の融点を再現する原子間ポテンシャルの作成を行う. これによって, 本研究で提案した原子間ポテンシャル作成の枠組みの共有結合単元系に対する適用性を確かめることを目的とする. また, 同時に提案したポテンシャル作成手法の枠組みを用いて, 融点という物性を再現を可能とするような原子間ポテンシャル作成手法を開発できるかを確かめることも目的とする.

4.1.3 T3 ポテンシャル

オリジナルの Tersoff ポテンシャル関数形において, 全エネルギー Φ は以下のように表現されている,

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (4.1)$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) [A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - b_{ij} B \exp(-\lambda_2 r_{ij})], \quad (4.2)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_1 \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \right], & R_1 < r < R_2 \\ 0, & r \geq R_2 \end{cases} \quad (4.3)$$

ここで r_{ij} は i 原子と j 原子との原子間距離, $A, B, \lambda_1, \lambda_2, R_1, R_2$ はポテンシャルパラメータ, $f_c(r_{ij})$ は原子間距離に依存するカットオフ関数, b_{ij} は式 (4.4) に示す有効配位数に依存した i 番, j 番原子間のボンドオーダーである. つまり, T3 ポテンシャル関数はもっとも単純には原子間距離とボンドオーダーに依存するポテンシャル関数であるといえる. ボンドオーダー b_{ij} は以下のように計算される,

$$b_{ij} = \left(1 + \xi_{ij}^\eta \right)^{-\delta}, \quad (4.4)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\theta_{ijk}) \exp \left[\alpha (r_{ij} - r_{ik})^\beta \right], \quad (4.5)$$

$$g(\theta) = g_{org}(\theta) = a \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2} \right\}, \quad (4.6)$$

ここで, θ_{ijk} は原子 ij 間の結合と原子 ik 間の結合なす角, $\eta, \delta, \alpha, \beta, a, c, d, h,$ はポテンシャルパラメータを表している. β と $\eta \times \delta$ はそれぞれ 3 と 0.5 に固定されている.

式 (4.4) における ξ_{ij} はボンド ij を配位数 1 と仮定したときの j 原子を除いた i 原子の配位数に相当し, 単純に考えれば i 原子のカットオフ距離内にある j 原子以外の原子数を数えることによって算出することができる. Tersoff はこの ξ_{ij} を有効配位数と定義し, 2 種の新たな効果を導入した. 1 つは, 近接原子間における異なるボンド長さの差 (i.e. $r_{ij} - r_{ik}$) を表現する項 (式 (4.5) における exponential 項) の導入であり, もう 1 つは, 結合角に対する依存性を表現する項 (式 (4.6), 以降, 角度依存項) の導入である.

この有効配位数 ξ_{ij} は結合エネルギーの局所環境依存性を表現するボンドオーダ項 b_{ij} を通じて, ポテンシャルエネルギーに反映される. b_{ij} は Abell[29] によって提案された, δ を系に依存するパラメータとしたときのボンドオーダ b_{ij} と配位数 Z の関係,

$$b_{ij} \propto Z^{-\delta}, \quad (4.7)$$

に基づき, 式 (4.4) のように定式化されている. ボンドオーダの配位数依存曲線の形状は η と δ によって調整することができる [43].

Tersoff ポテンシャル関数は原子間距離とボンドオーダに依存するポテンシャル関数で, ボンドオーダは配位数と結合角に依存するから, 最終的には原子間距離, 結合角, 配位数に依存するポテンシャル関数であるといえる.

T3 ポテンシャルは実験から得られたダイヤモンド構造の格子定数, 平衡状態における凝集エネルギー, 体積弾性率, また, シリコンの平面状グラファイト構造, SC 構造, BCC 構造, FCC 構造, それぞれの平衡状態における凝集エネルギーの第一原理計算による値 [44][45] を再現するようパラメータを合わせ込んでいる. 加えて, ダイヤモンド構造の弾性定数が実験値と 20% 以内で一致するように合わせ込んでいる.

しかしながら, T3 ポテンシャルにおけるダイヤモンド構造の融点 (2396K[37]) は実験値 (1687K[46]) よりもかなり高く, また, ダイヤモンド構造の体積弾性率は再現できるものの, 弾性定数については Table 4.8 に具体的な値が示されているように, C_{11}, C_{12}, C_{44} とともに実験値とは 10% から 15% 程度離れた値となっており, 特に C_{12} と C_{44} の大小関係が実験値とは逆転しているという問題点がある.

4.2 ELAST, MELT ポテンシャルの開発

本章では, カットオフ関数に改良を加えた Tersoff ポテンシャル関数形を用いた 2 種のポテンシャルパラメータセットの開発を行う. 1 つ目はダイヤモンドシリコン

の弾性定数を合わせ込んだ ELAST ポテンシャルパラメータセット, 2 つ目はダイヤモンドシリコンの弾性定数と融点を合わせ込んだ MELT ポテンシャルパラメータセットである.

4.2.1 計算目的の設定

本章では何か目的があって古典分子動力学計算を用いた解析を行うわけではないので, 実際に目的設定をすることができない. このため, 計算の目的はあくまで仮定の目的であるとする. ELAST ポテンシャルパラメータセットについては, 弾性的性質が重要となる系であると仮定する. MELT ポテンシャルパラメータセットについては, 弾性的性質と融解現象が重要な系であると仮定する. このように仮定すると, ELAST ポテンシャルにおいては弾性定数を再現し, MELT ポテンシャルにおいては弾性定数と融点を再現する必要があることになる.

4.2.2 ポテンシャル関数形の決定

4.1.3 節で述べた Tersoff ポテンシャル関数形を用いて ELAST ポテンシャルパラメータセットと MELT ポテンシャルパラメータセットの開発を行うが, カットオフ関数にだけは改良を加える. 式 (4.3) で示したカットオフ関数は原子間距離 r に関して 2 階微分が不連続であるため, Murty[47] が提案した 2 階微分が連続であるカットオフ関数を用いる. 具体的には以下のカットオフ関数形を用いる.

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_1 \\ \frac{1}{2} + \frac{9}{16} \cos\left(\pi \frac{r-R_1}{R_2-R_1}\right) - \frac{1}{16} \cos\left(3\pi \frac{r-R_1}{R_2-R_1}\right), & R_1 < r < R_2 \\ 0, & r \geq R_2 \end{cases}, \quad (4.8)$$

さらに, オリジナルの結合角依存項と等価であるが, わかりやすいように変形した結合角依存項を用いる. オリジナルの結合角依存項 $g_{org}(\theta)$ は以下のように $g_{trans}(\theta)$ に変形できる.

$$g(\theta) = g_{trans}(\theta) = c_1 + \frac{c_2 (h - \cos \theta)^2}{c_3 + (h - \cos \theta)^2}, \quad (4.9)$$

ここで, c_1, c_2, c_3, h , はポテンシャルパラメータである. なお, 式 (4.9) は $c_1 = a, c_2 = ac^2/d^2, c_3 = d^2$ と置き換えると, 式 (4.6) に示したオリジナルの結合角依存項 $g_{org}(\theta)$ に変形することができる.

また, 関数の柔軟性を高めるために $\beta = 3, \eta \times \delta = 0.5$ の制約条件は削除する.

4.2.3 合わせ込み物性の選択

本章で用いるポテンシャル関数は結合距離, 結合角, 配位数に依存するポテンシャル関数形であるから, ELAST ポテンシャルパラメータセット, MELT ポテンシャルパラメータセット開発のためには, これらを幅広く含む構造のエネルギーを Standard Fitting Data として用いる必要がある. 体的に合わせ込みに用いたのは, ダイマの結合エネルギーと平衡ボンド長さ, さらに, 直鎖の凝集エネルギーと平衡ボンド長さ, 平面状単層グラファイト, ダイヤモンド, SC, BCC, FCC 各構造の凝集エネルギーと格子定数である. Table 4.1 に示すように合わせ込みに用いる構造には広範な結合角と配位数が含まれている. このため, これらは結合角と配位数という局所原子環境のための Standard Fitting Data に相当することになる.

Table 4.1: Coordination numbers between the nearest neighbor atoms and bond angles between the nearest neighbor bonds for silicon polytypes used for fitting.

| | coordination number | bond angles [degree] |
|-----------|---------------------|----------------------|
| Dimer | 1 | |
| Chain | 2 | 180 |
| Graphitic | 3 | 120 |
| Diamond | 4 | 109.5 |
| SC | 6 | 90, 180 |
| BCC | 8 | 70.5, 109.5, 180 |
| FCC | 12 | 60, 90, 120, 180 |

また, 弾性的性質を再現するため, ダイヤモンド構造の C_{11} , C_{12} , C_{44} , $C_{44}^0 - C_{44}$, ζ を合わせ込みに用いる. C_{11} , C_{12} , C_{44} は弾性定数, ζ は Kleinman の内部変位パラメータ, C_{44}^0 は内部変位の影響を含まない C_{44} の成分である. C_{44}^0 と ζ は弾性定数ではないものの弾性的性質に強く影響する [48] ために合わせ込みに用いることとした. また, 弾性定数を再現すれば体積弾性率も再現できるため, Murnaghan の式を用いれば, 平衡点付近の体積依存のエネルギー曲線もおおよそ再現できることになる. このため, これらは結合距離という局所原子環境のための Standard Fitting Data に相当することになる.

さらに MELT ポテンシャルではダイヤモンドシリコンの融点を合わせ込みに用いることになる. Marqués et al. [37] Baskes [42] が指摘しているように, 古典分子動力学において融点を計算するにはある程度の規模の大きさ (シリコンなら少なくとも 1000 個程度) の長時間 (数 nsec 程度) の固液 2 層計算が必要となる. このため, 直接合わせ込みに用いることはほぼ不可能であり, Optional Fitting Data (B) として用いる.

4.2.4 合わせ込み物性の収集

実験結果の存在するダイマの平衡結合長, 結合エネルギー, ダイヤモンド構造の格子定数, 凝集エネルギー, 弾性定数, 融点に関しては実験値を用いる. そのほかの仮想的な構造の物性は第一原理計算から得る. Tersoff が合わせ込みに用いた第一原理計算 [44][45] においては, ブリルアンゾーンの既約領域 (IBZ) 内に k 点が数十点程度である. 合わせ込む物性値の精度を高めるため, IBZ 内に数千点程度の k 点を持つような精度の高い第一原理計算を新たに行う.

まず, シリコンの直鎖, 平面状単層グラファイト構造, ダイヤモンド構造, SC 構造, BCC 構造, FCC 構造それぞれの平衡ボンド長さと凝集エネルギーの算出を行う. イオンコアと価電子の相互作用は PAW 法 [49][50] によって記述し, 平面波のカットオフを 450eV とし, 交換相関項にはスピンを考慮した局所密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA) を用いた. 単位格子あたりの原子数は直鎖で 1 個, グラファイト構造で 2 個, ダイヤモンド構造で 2 個, SC 構造で 1 個, BCC 構造で 2 個, FCC 構造で 1 個である. Monkhorst-Pack の特殊点法 [51] を用いて, 直鎖で $45 \times 1 \times 1$, グラファイト構造で $35 \times 35 \times 1$, ダイヤモンド構造で $45 \times 45 \times 45$, SC 構造で $45 \times 45 \times 45$, BCC 構造で $45 \times 45 \times 45$, FCC 構造で $45 \times 45 \times 45$ の k 点グリッドで k 点の発生を行った.

C_{11} , C_{12} , C_{44} , ζ に関しては実験値が存在するため, 実験値を合わせ込みに用いるが, 内部変位のないせん断変形状態というのは仮想的な構造であるため, $C_{44}^0 - C_{44}$ の値は第一原理計算によって算出する. 単位格子あたりの原子を 8 個とし, $11 \times 11 \times 11$ の k 点グリッドで k 点の発生を行った. 圧力が 0.00001[GPa] 以下になるまで格子の等方緩和計算を行って, 格子定数を算出し, 0.1%せん断ひずみを与え, 緩和しないときの圧力をひずみで割ることによって弾性定数 C_{44}^0 を算出し, 0.1%せん断ひずみを与え, 緩和したときの圧力をひずみで割ることによって弾性定数 C_{44} を算出し, その差を計算することによって $C_{44}^0 - C_{44}$ を決定した.

交換相関項に LDA (LSDA も含む) を用いたのは, GGA に比べて弾性的性質の再現性が高かったためである. しかしながら, LSDA も含めて LDA を用いた計算では通常凝集エネルギーの絶対値を大きめに算出し, 格子定数を短く算出してしまうため, 第一原理計算によって取り扱われた構造については, それぞれのダイヤモンド構造に対する相対的な凝集エネルギーと, ダイヤモンド構造の格子定数が実験値に合うようにスケーリングした格子定数 (もしくは平衡ボンド長さ) を用いる.

4.2.5 ポテンシャルパラメータの最適化

EALST ポテンシャルパラメータセットを得るために, 4.2.4 節で述べたような手法で算出した物性値を Standard Fitting Data として, これらの物性を再現できるように遺伝的アルゴリズムを用いて, ポテンシャルパラメータの最適化を行った.

4.2.6 結果

ELAST ポテンシャルパラメータセットと MELT ポテンシャルのパラメータセットの値を Table 4.2 に示す. Tersoff による制約条件 ($\beta = 3$ と $\eta \times \delta = 0.5$) を除いたにもかかわらず, ELAST ポテンシャルパラメータセットは T3 ポテンシャルパラメータセットと比較的近い値となった. これに対し, MELT ポテンシャルパラメータセットにおいては, $\beta = 1$ and $\eta \times \delta = 1.3$ となり, Tersoff による制約条件 ($\beta = 3$ と $\eta \times \delta = 0.5$) とは大きく離れた値となった.

Table 4.2: Potential parameters for ELAST potential and MELT potential.

| | ELAST | MELT | T3 |
|---------------------------|-------------|-------------|--------------|
| $A[\text{eV}]$ | 1884.3288 | 2868.1799 | 1830.8 |
| $B[\text{eV}]$ | 451.68053 | 123.00877 | 471.18 |
| $\lambda_1[1/\text{\AA}]$ | 2.5105461 | 3.1086970 | 2.4799 |
| $\lambda_2[1/\text{\AA}]$ | 1.7322451 | 1.4102230 | 1.7322 |
| η | 0.71493555 | 0.69968166 | 0.78734 |
| $\eta \times \delta$ | 0.50000000 | 1.30000000 | 0.5 |
| α | 0.00000000 | 1.80000000 | 5.1975 |
| β | — | 1 | 3 |
| c_1 | 0 | 0 | 0.0000010999 |
| c_2 | 139147.88 | 68928.296 | 42.150 |
| c_3 | 1000000.0 | 1000000.0 | 262.99 |
| h | -0.50792836 | -0.50866445 | -0.59826 |
| $R_1[\text{\AA}]$ | 2.55 | 2.9 | 2.7 |
| $R_2[\text{\AA}]$ | 3.25 | 3.2 | 3.0 |

ELAST ポテンシャルと MELT ポテンシャルを用いて算出されたダイヤモンドシリコンの物性値を Table 4.3 に示す.

ELAST ポテンシャルについては凝集エネルギー, 格子定数, 弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 内部変位 ζ が実験値と良い一致を見せた. $C_{44}^0 - C_{44}$ については第一原理計算値よりもわずかに大きくなったもののその精度は T3 ポテンシャルよりは改善した. 合わせ込みに用いていないダイヤモンドシリコンの融点に関しては実験値や T3 ポテンシャルよりも高い値となった.

MELT ポテンシャルについては凝集エネルギー, 格子定数, 弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 内部変位 ζ が実験値と良い一致を見せた. $C_{44}^0 - C_{44}$ と ζ については第一原理計算による値よりもわずかに大きくなったものの T3 ポテンシャルよりは第一原理計算による

Table 4.3: Physical properties of diamond silicon calculated using ELAST potential and MELT potential. E_0 , a , C_{ij} , ζ and T_m are cohesive energy, lattice constant, elastic constants, Kleinman's internal strain parameter and the melting point, respectively. C_{44}^0 is the theoretical value obtained for C_{44} in the absence of internal displacement, and C_{44}^* is defined by $C_{44}^0 - C_{44}$.

| | Exp ^a (LSDA ^b) | ELAST | MELT | T3 |
|------------------|---------------------------------------|--------|--------|---------------------|
| E_0 [eV/atom] | -4.63 | -4.630 | -4.630 | -4.630 |
| a [Å] | 5.429 | 5.429 | 5.429 | 5.432 |
| C_{11} [GPa] | 167 | 164.6 | 163.8 | 142.5 |
| C_{12} [GPa] | 65 | 66.3 | 67.8 | 75.4 |
| C_{44} [GPa] | 81 | 80.9 | 82.0 | 69.0 |
| C_{44}^0 [GPa] | (106) | 122.0 | 125.4 | 118.8 |
| C_{44}^* [GPa] | (30) | 41.1 | 43.5 | 49.8 |
| ζ | 0.533 ^c | 0.5826 | 0.6191 | 0.6746 |
| T_m [K] | 1687 ^d | 2809 | 1992 | 2396±5 ^e |

^a Reference [30] and therein

^b is obtained in this work using VASP.

^c Reference [52] .

^d Reference [46] .

^e Reference [37] .

第 4 章 共有結合単元系への適用

値に近い値となった。ダイヤモンドシリコンの融点に関しては 1990K となり, T3 ポテンシャルによる融点よりは改善したものの, 実験値 (1687K)[46] とはまだ差が残った。ELAST ポテンシャルと MELT ポテンシャルを用いて算出されたシリコン多形の平衡状態における凝集エネルギーを Table 4.4 に示す。凝集エネルギーに関しては合わせ込みに用いたダイヤモンド構造に対する相対エネルギーを示している。Table 4.4 においては X ポテンシャルの誤差を以下のように定義している。

$$\left| \frac{E_{rel}^{DFT} - E_{rel}^X}{E_{rel}^{DFT} + E_{ref}^{Exp}} \right| \times 100, \quad (4.10)$$

ここで, E_{rel}^{DFT} , E_{rel}^X はそれぞれ第一原理計算による相対エネルギーと X ポテンシャルを用いて算出された相対エネルギー, E_{ref}^{Exp} は参照エネルギーとして用いられるダイヤモンドシリコンの実験における凝集エネルギーである。

単層平面型グラファイト構造, SC 構造, BCC 構造, FCC 構造に関しては ELAST ポテンシャル, MELT ポテンシャルともに第一原理計算によって得られた相対エネルギーを再現している。ただし, ダイマのエネルギーに関しては実験値より 0.16 eV/atom 小さくなり, 直鎖のエネルギーに関しては第一原理計算による値より 0.11 eV/atom 小さくなった。しかしながら, ダイマと直鎖はダイヤモンド構造に比べて非常にエネルギーが高く, バルクシリコンにおいてはほぼ出現しない構造であるため, この程度のずれは問題にならないと考えられる。

Table 4.4: The relative energies of polytypes of silicon calculated using ELAST potential and MELT potential in eV/atom.

| | LSDA ^a (exp ^b) | ELAST | Error [%] | MELT | Error [%] | T3 |
|-----------|---------------------------------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| Dimer | (3.01) | 3.354 | 21.235 | 3.354 | 21.245 | 3.297 |
| Chain | 2.260 | 2.523 | 11.066 | 2.516 | 10.797 | 2.254 |
| Graphitic | 0.772 | 0.805 | 0.856 | 0.807 | 0.889 | 0.718 |
| Diamond | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| SC | 0.276 | 0.322 | 1.059 | 0.302 | 0.599 | 0.318 |
| BCC | 0.435 | 0.397 | 0.905 | 0.433 | 0.041 | 0.433 |
| FCC | 0.449 | 0.444 | 0.113 | 0.433 | 0.361 | 0.724 |

^a is obtained in this work using VASP.

^b References [30].

ELAST ポテンシャルと MELT ポテンシャルを用いて算出されたシリコン多形の平衡状態における平衡結合長はを Table 4.4 に示したように良く再現されている。

Table 4.5: The bond lengths of polytypes of silicon calculated using ELAST potential and MELT potential in Å.

| | Scaled LSDA ^a (exp ^b) | ELAST | Error [%] | MELT | Error [%] | T3 |
|-----------|--|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| Dimer | (2.246) | 2.312 | 2.939 | 2.320 | 3.273 | 2.295 |
| Chain | 2.192 | 2.388 | 8.963 | 2.380 | 8.590 | 2.342 |
| Graphitic | 2.241 | 2.312 | 3.186 | 2.320 | 3.521 | 2.304 |
| Diamond | 2.351 | 2.351 | 0.000 | 2.351 | 0.000 | 2.352 |
| SC | 2.513 | 2.541 | 1.102 | 2.503 | 0.413 | 2.544 |
| BCC | 2.650 | 2.672 | 0.838 | 2.694 | 1.663 | 2.671 |
| FCC | 2.712 | 2.732 | 0.715 | 2.736 | 0.872 | 2.773 |

^a is obtained in this work using VASP.

^b References [30].

ELAST ポテンシャルと MELT ポテンシャルを用いて算出されたシリコン多形の原子体積依存の凝集エネルギー曲線をそれぞれ Fig. 4.1 と Fig. 4.2 に示す。

空孔生成エネルギーと自己挿入欠陥生成エネルギーを Table 4.6 に示す。両ポテンシャルともにおおよそ T3 ポテンシャルと同様の精度で再現できていることがわかる。

ELAST ポテンシャルにおいて、ダイヤモンドシリコンの弾性定数を再現できたということはダイヤモンドシリコンの弾性定数はオリジナルの Tersoff ポテンシャル関数でも再現できることを示している。T3 ポテンシャルにおいて、弾性定数を精度良く再現できなかったのは、合わせ込み時に 20% もの誤差を許容したことが原因であると予測される。ELAST ポテンシャルにおいて、ダイヤモンドシリコンの融点を再現できなかったということはダイヤモンドシリコンの融点はオリジナルの Tersoff ポテンシャル関数でも再現できないことを示している。

4.3 MOD ポテンシャルの開発

4.2 節においては、Tersoff ポテンシャル関数を用いた場合、ダイヤモンドシリコンの融点をできないということがわかった。このため、「ポテンシャルパラメータセットの評価/選択」工程の指針で述べたようにポテンシャル関数形の修正を行い、再フィッティングすることによって、融点の再現性を高めることを目指す。本節で開発する修正 Tersoff ポテンシャルを MOD ポテンシャルと呼ぶこととする。

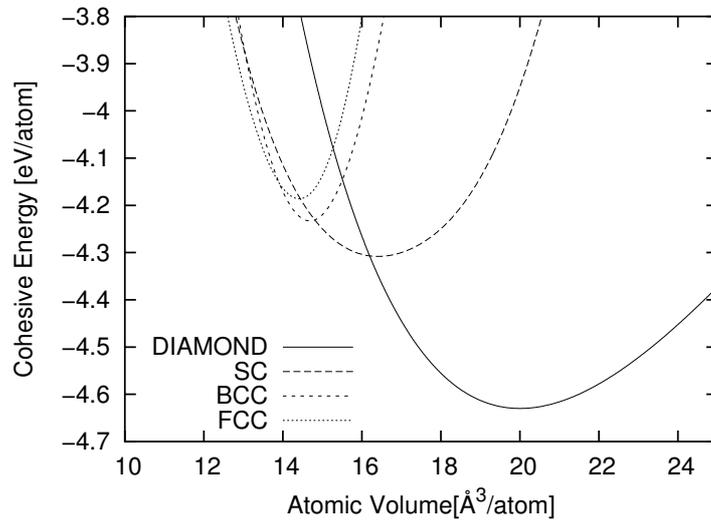


Fig. 4.1: Cohesive energy as a function of atomic volume for ELAST potential.

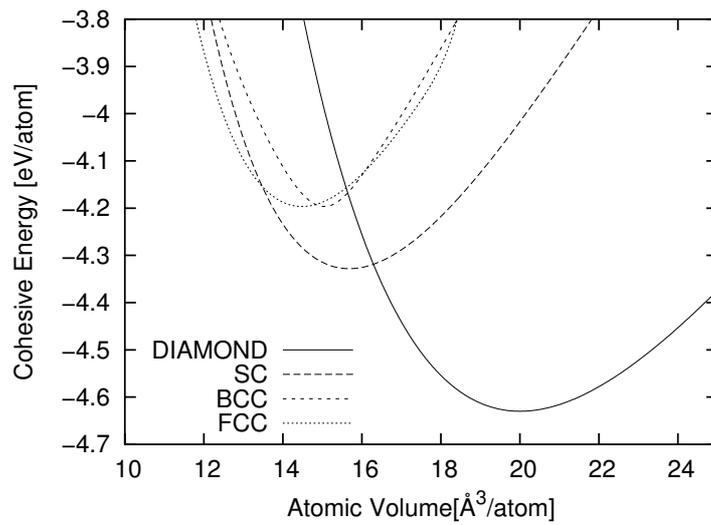


Fig. 4.2: Cohesive energy as a function of atomic volume for MELT potential.

Table 4.6: Formation energies for vacancy and self-interstitial defects calculated using ELAST potential and MELT potential in eV.

| | ELAST | MELT | T3 | LDA (GGA) |
|--------------------|-------|------|------|---|
| Vacancy(relaxed) | 4.11 | 3.86 | 3.70 | 3.3-4.3 ^a 3-4 ^b 3.29 ^c |
| Vacancy(unrelaxed) | 4.29 | 4.30 | 4.10 | 4.5 ^b 3.65 ^c |
| Tetragonal | 4.56 | 3.94 | 3.44 | 3.7-4.8 ^a 5-6 ^b 3.43(4.07) ^d |
| Hexagonal | 5.04 | 4.61 | 4.60 | 4.3-5.0 ^a 4-5 ^b 3.31(3.80) ^d |
| Bond Centered | 6.76 | 6.59 | 5.86 | 4-5 ^b |
| Split<110> | 5.42 | 4.45 | 4.39 | 3.31(3.84) ^d |

^a Reference [53] and references therein.

^b Reference [30] and references therein.

^c Reference [54].

^d Reference [55].

4.3.1 計算目的の設定

MOD ポテンシャルも MELT ポテンシャルと同様に弾性的性質と融解現象が重要な系であると仮定する。このように仮定すると、弾性定数と融点を再現する必要があることになる。

4.3.2 ポテンシャル関数形の決定

MOD ポテンシャルでは、結合角依存項を改良した修正 Tersoff ポテンシャル関数形を新たに用いる。極小点付近の関数形状をフレキシブルに細かに調節できるようにしながらも、結合角依存項の形状は Tersoff ポテンシャル関数形と相似形状となるように、式 (4.6) に示したオリジナルの結合角依存項 $g_{org}(\theta)$ を次の式 (4.11) から式 (4.13) の $g_{org}(\theta)$ のように改良する。

$$g(\theta) = g_{mod}(\theta) = c_1 + g_o(\theta) g_a(\theta), \quad (4.11)$$

$$g_o(\theta) = \frac{c_2 (h - \cos \theta)^2}{c_3 + (h - \cos \theta)^2}, \quad (4.12)$$

$$g_a(\theta) = 1 + c_4 \exp[-c_5 (h - \cos \theta)^2], \quad (4.13)$$

ここで、 $c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, h$ はポテンシャルパラメータである。なお、式 (4.11) は $c_1 = a$, $c_2 = ac^2/d^2$, $c_3 = d^2$, $c_4 = 0$ と置き換えると、式 (4.6) に示したオリジナルの $g_{org}(\theta)$

に変形することができる。また、関数の柔軟性を高めるために Tersoff が設けた $\beta = 3$, $\eta \times \delta = 0.5$ という制約条件も削除した。

ELAST ポテンシャル, MELT ポテンシャル同様に式 (4.8) において示したカットオフ関数には Murty[47] の提案したカットオフ関数を用いる。

4.3.3 合わせ込み物性の選択/収集

MOD ポテンシャルパラメータセット作成のためには、シリコン多形 (ダイマ, 直鎖構造, 平面上単層グラファイト構造, ダイヤモンド構造, SC 構造, BCC 構造, FCC 構造) の凝集エネルギー, 格子定数 (もしくは平衡結合長), ダイヤモンドシリコンの弾性定数を Standard Fitting Data として用いる。また, ダイヤモンドシリコンの融点を Optional Fitting Data (B) として用いる。このうち, ダイマとダイヤモンド構造の物性値に関しては実験値を用い, その他の物性値に関しては第一原理計算から得た。

4.3.4 ポテンシャルパラメータの最適化

4.2.5 節で述べたのと同様に遺伝的アルゴリズムを用いてポテンシャルパラメータの最適化を行った。遺伝的アルゴリズムによって得られた多数のポテンシャルパラメータセットについて感度解析を行ったところ, ポテンシャルパラメータ h とポテンシャルパラメータ c_4 が融点と強く関わっていることが示唆された。このため, 様々な h と c_4 の組み合わせに対して, h と c_4 を固定してパラメータ最適化を行い, これらの中から融点を良く再現するパラメータセットを選んでいる。xy 方向の格子長さを固定し, z 方向の圧力がゼロになるようにして, 温度一定で固液 2 相系の分子動力学計算を行い, 固液界面位置が平衡になる温度を融点としている。この融点の求め方についてはマクロな融点に対応する融点を精度良く求められることが実証されている。以前は T3 ポテンシャルによるダイヤモンドシリコンの融点は, 結晶が融解する温度として, 3000K[4] と言われていたが, この固液 2 層系の平衡温度を測る手法を用いることによって 2396K[37] へと修正された。また, 融点の実験値 [46] は半導体に用いられる純度 99.99999999% でほぼ無欠陥の FZ ウェハの値であり, 完全結晶の分子動力学のモデルでも計算可能であると考えられる。

4.3.5 結果

新たに開発したポテンシャルパラメータを Table 4.7 に示し, 参考のために T3 ポテンシャルのポテンシャルパラメータも同時に示す。

また, 角度依存項 $g(\theta)$ の形状を Fig. 4.3 に示す。新たに開発したポテンシャルの角度依存項の関数形状は T3 ポテンシャルの角度依存項の関数形状と類似の形状であるが, $g_a(\theta)$ 項の影響で極小点付近における形状が若干鋭くなっている。

Table 4.7: Potential Parameters for MOD potential.

| | MOD | T3 |
|---------------------------|-------------|--------------|
| $A[\text{eV}]$ | 3281.5905 | 1830.8 |
| $B[\text{eV}]$ | 121.00047 | 471.18 |
| $\lambda_1[1/\text{\AA}]$ | 3.2300135 | 2.4799 |
| $\lambda_2[1/\text{\AA}]$ | 1.3457970 | 1.7322 |
| η | 1.0000000 | 0.78734 |
| $\eta \times \delta$ | 0.53298909 | 0.5 |
| α | 2.3890327 | 5.1975 |
| β | 1 | 3 |
| c_1 | 0.20173476 | 0.0000010999 |
| c_2 | 730418.72 | 42.150 |
| c_3 | 1000000.0 | 262.99 |
| c_4 | 1.0000000 | 0 |
| c_5 | 26.000000 | — |
| h | -0.36500000 | -0.59826 |
| $R_1[\text{\AA}]$ | 2.7 | 2.7 |
| $R_2[\text{\AA}]$ | 3.3 | 3.0 |

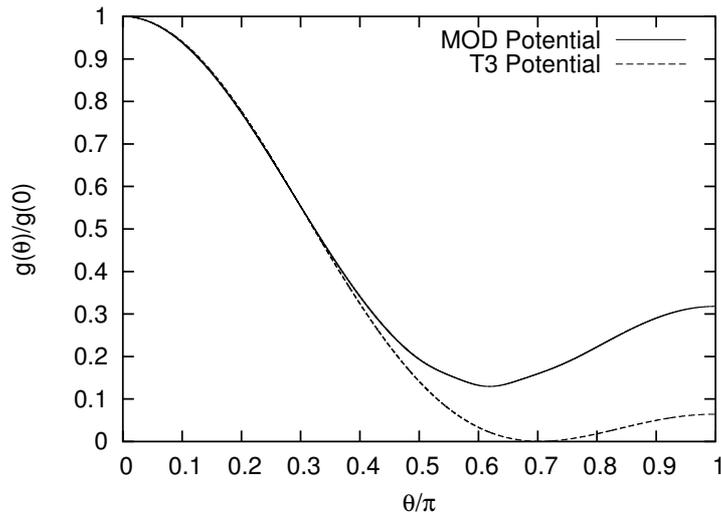


Fig. 4.3: Normalized angular-dependent terms of our proposed potential and the T3 potential.

第 4 章 共有結合単元系への適用

新たに開発したポテンシャルパラメータを用いて算出したダイヤモンド構造の物性を Table 4.8 に示す. 凝集エネルギーと格子定数は合わせ込み時に実験値に合うようスケールリングしているため, 本研究で開発したポテンシャルは実験値を完全に再現している. 弾性定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} , 内部変位パラメータ ζ については, T3 ポテンシャルとは異なり, ほぼ実験値を再現している. 弾性定数 $C_{44}^0 - C_{44}$ については, 第一原理計算で算出した値より, やや大きな値となったが, T3 ポテンシャルに比べれば大きく改善している. 融点に関しては実験値をほぼ再現している.

Table 4.8: Physical properties of diamond silicon calculated using MOD potential.

| | Exp. ^a (LSDA ^b) | MOD | T3 |
|----------------------|--|--------|---------------------------|
| E_0 [eV/atom] | -4.63 | -4.630 | -4.630 |
| a [\AA] | 5.429 | 5.429 | 5.432 |
| C_{11} [GPa] | 167 | 166.4 | 142.5 |
| C_{12} [GPa] | 65 | 65.3 | 75.4 |
| C_{44} [GPa] | 81 | 77.1 | 69.0 |
| C_{44}^0 [GPa] | (106) | 120.9 | 118.8 |
| C_{44}^* [GPa] | (30) | 43.8 | 49.8 |
| ζ | 0.533 ^c | 0.5526 | 0.6746 |
| T_m [K] | 1687 ^d | 1681 | 2396 \pm 5 ^e |

^a Reference [30] and references therein.

^b is obtained in this work using VASP.

^c Reference [52].

^d Reference [46].

^e Reference [37].

新たに開発したポテンシャルパラメータを用いて算出したシリコン多形の平衡状態における凝集エネルギーと平衡ボンド長さをそれぞれ Table 4.9 と Table 4.10 に示す. ただし, エネルギー値に関しては, 第一原理計算との比較のためにダイヤモンド構造に対する相対値とした. また, Table 4.9 において合わせ込みに用いた凝集エネルギーからの誤差は式 (4.10) で定義したものをを用いた.

平面状単層グラファイト構造, SC 構造, BCC 構造, FCC 構造に関しては, 高い精度で第一原理計算による値を再現できていることがわかる. ただし, ダイマのエネルギーに関しては実験値より 0.16 eV/atom 小さくなり, 直鎖のエネルギーに関しては第一原理計算による値より 0.11 eV/atom 小さくなった. しかしながら, ダイマと直鎖はダイヤモンド構造に比べて非常にエネルギーが高く, バルクシリコンにおいてはほぼ出現しない構造であるため, この程度のずれは問題にならないと考えられる. 平衡ボンド

Table 4.9: Relative energies of silicon polytypes calculated using MOD potential in eV/atom.

| | LSDA ^a (exp ^b) | MOD | Error [%] | T3 |
|-----------|---------------------------------------|-------|-----------|-------|
| Dimer | (3.01) | 2.842 | 10.374 | 3.297 |
| Chain | 2.260 | 2.155 | 4.434 | 2.254 |
| Graphitic | 0.772 | 0.802 | 0.766 | 0.718 |
| Diamond | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| SC | 0.276 | 0.308 | 0.732 | 0.318 |
| BCC | 0.435 | 0.438 | 0.061 | 0.433 |
| FCC | 0.449 | 0.447 | 0.030 | 0.724 |

^a is obtained in this work using VASP.

^b Reference [30] and references therein.

Table 4.10: Bond lengths of silicon polytypes calculated using MOD potential in Å.

| | Scaled LSDA ^a (exp ^b) | MOD | Error[%] | T3 |
|-----------|--|-------|----------|-------|
| Dimer | (2.246) | 2.216 | 1.327 | 2.295 |
| Chain | 2.192 | 2.330 | 6.313 | 2.342 |
| Graphitic | 2.241 | 2.321 | 3.556 | 2.304 |
| Diamond | 2.351 | 2.351 | 0.000 | 2.352 |
| SC | 2.513 | 2.498 | 0.624 | 2.544 |
| BCC | 2.650 | 2.633 | 0.645 | 2.671 |
| FCC | 2.712 | 2.722 | 0.364 | 2.773 |

^a is obtained in this work using VASP.

^b Reference [30] and references therein

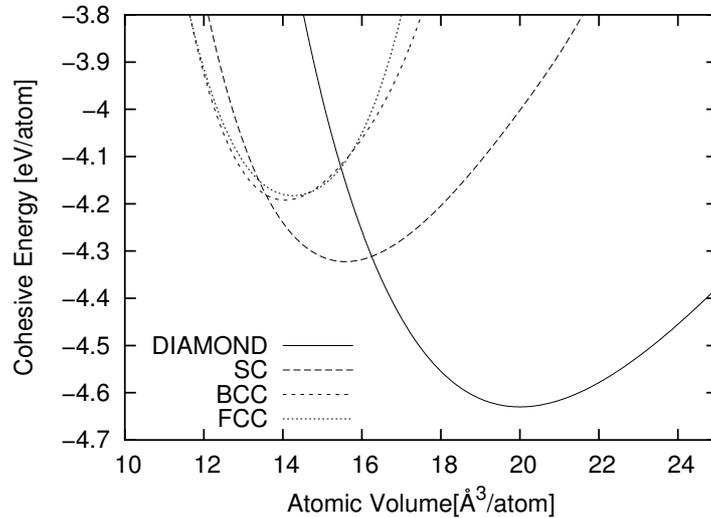


Fig. 4.4: Cohesive energy as a function of atomic volume for MOD potential.

長さに関しても、おおむね再現できていることがわかる。

空孔生成エネルギーと自己挿入欠陥生成エネルギーを Table 4.11 に示す。およそ T3 ポテンシャルと同様の精度で再現できていることがわかる。

4.4 考察

4.2 節, 4.3 節における結果から MELT ポテンシャルを用いた計算では再現できなかった融点が MOD ポテンシャルを用いた計算では再現できたのは結合角依存項を改良したことに要因があると予測される。実際に, MOD ポテンシャル作成時には融点について結合角依存項に含まれるポテンシャルパラメータ c_4 に関して感度が高かったため, 融点を再現を行った。この予測を確かめるため, ダイヤモンドシリコンの融点のポテンシャルパラメータ c_4 についての依存性について調べた。ダイヤモンドシリコンの融点のポテンシャルパラメータ c_4 についての依存性を Fig. 4.5 に示す。

ポテンシャルパラメータ h, c_5, R_1, R_2 については MOD ポテンシャルと同じ値とし, そのほかのパラメータは, シリコンの凝集エネルギーと平衡ボンド長さの配位数依存性と弾性的性質を再現するように決定した。Fig. 4.5 に示すように融点は c_4 の増加にしたがって単調に下がった。このため, $g_a(\theta)$ 項が融点に強く影響を及ぼしていることがわかる。

Table 4.11: Formation energies for vacancy and self-interstitial defects calculated using MOD potential in eV.

| | MOD | T3 | LDA (GGA) |
|--------------------|------|------|---|
| Vacancy(relaxed) | 2.82 | 3.70 | 3.3-4.3 ^a 3-4 ^b 3.29 ^c |
| Vacancy(unrelaxed) | 2.85 | 4.10 | 4.5 ^b 3.65 ^c |
| Tetragonal | 3.27 | 3.44 | 3.7-4.8 ^a 5-6 ^b 3.43(4.07) ^d |
| Hexagonal | 4.13 | 4.60 | 4.3-5.0 ^a 4-5 ^b 3.31(3.80) ^d |
| Bond Centered | 5.03 | 5.86 | 4-5 ^b |
| Split<110> | 3.57 | 4.39 | 3.31(3.84) ^d |

^a Reference [53] and references therein.

^b Reference [30] and references therein.

^c Reference [54] .

^d Reference [55] .

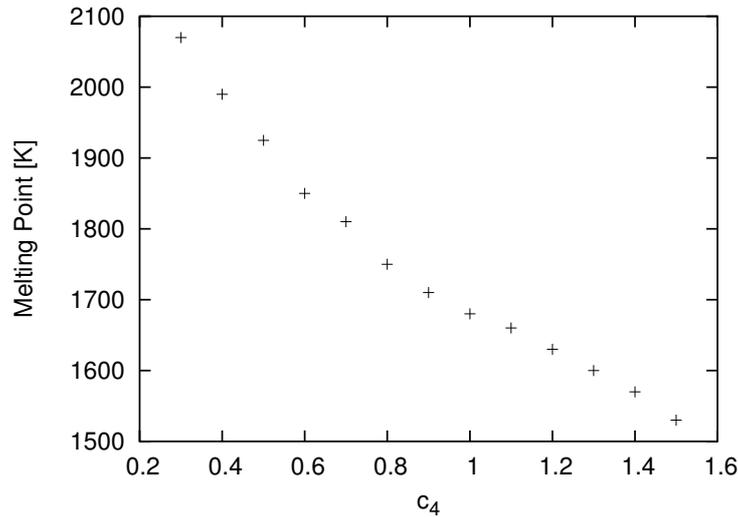


Fig. 4.5: Dependence of melting point on potential parameter c_4 was shown. The potential parameters h , c_5 , R_1 and R_2 are identical to those of our proposed potential shown in Table 4.7. The other parameters are optimized so that coordination dependence and elastic properties can be reproduced.

4.5 結言

提案したポテンシャル作成の枠組みを用いて, 共有結合単元系であるシリコンのための 3 種類のボンドオーダー型原子間ポテンシャルを開発した. 3 種類ともにダイヤモンドシリコンの平衡格子定数, 凝集エネルギー, 弾性定数, シリコン多形の格子定数, 凝集エネルギーを Standard Fitting Data として採用した. 3 種類のポテンシャルはそれぞれ (1) Tersoff ポテンシャル関数形を用いて Optional Fitting Data は用いない ELAST ポテンシャル, (2) Tersoff ポテンシャル関数形を用いて, ダイヤモンドシリコンの融点を Optional Fitting Data (B) とした MELT ポテンシャル, (3) 結合角依存項を修正した Tersoff ポテンシャル関数形を用いて, ダイヤモンドシリコンの融点を Optional Fitting Data (B) とした MOD ポテンシャルである. 提案したポテンシャルはすべて, シリコン多形の凝集エネルギーと平衡格子定数を再現した. また, ELAST ポテンシャル (元々融点を合わせ込んではいない) と MELT ポテンシャルはダイヤモンドシリコンの融点を再現できなかったものの MOD ポテンシャルは再現することができた. これらのことは提案した枠組みが共有結合単元系への適用できるということと, 融点の合わせ込みができるということを示している.

第5章 共有結合2元系への適用

—拡散現象とクラスタリング現象を再現する Si-B 系のための原子間ポテンシャルの開発—

5.1 緒言

5.1.1 工学的な背景

B は Si の p 型半導体において、最も広く用いられている不純物であり、それが故に、Si-B 系においては様々な技術的課題が存在しているからである。例えば、イオンインプラネーションによる導入後のアニーリングによる B 原子の過渡増速拡散 (Transient Enhanced Diffusion: TED)[56] や電氣的に不活性な領域を生じさせる Si-B クラスタ [57] などである。このため、第一原理計算によって、Si 中における B の拡散経路の解明 [58] やクラスタ構造 [59][60] の解明が行われているが、拡散やクラスタ生成という問題は小規模の計算では取り扱うことが難しいために静的な計算にとどまっている。このため、もう少し大きな規模の時間スケールと空間スケールを取り扱うことのできる古典分子動力学による解析が求められており、そのための拡散やクラスタ生成を取り扱うことのできる原子間ポテンシャルが必要とされている。

5.1.2 ポテンシャル作成における背景と目的

これまでの多元系共有結合系の主だった原子間ポテンシャルには、2 種類のポテンシャル関数形がある。1 つは、単元系のポテンシャルパラメータをベースに、ごく少数のポテンシャルパラメータを付け加えることによって多元系ポテンシャルパラメータを決定するポテンシャル関数形 (例えば、 Tersoff による SiC 系ポテンシャル [5]), もう 1 つは多元系ポテンシャルパラメータを単元系ポテンシャルパラメータ個別に決定するポテンシャル関数形 (例えば、 Nakamura らによる InGaAsAl 系ポテンシャル [61]) である。前者については、簡易に作成できるものの合わせ込むポテンシャルパラメータが少ないために、合わせ込む物性値の種類が少なく、高い精度の原子間ポテンシャルを作成することは難しい。後者については、多くの種類の物性値を合わせ込むことはできる。このため、本章では、後者のポテンシャルパラメータを個別に決定する手法を用いる。しかしながら、その作成手法はまだ確立されていないというのが現状である。

そこで、本研究で提案している原子間ポテンシャル作成手法の枠組みを適用することによって、拡散現象やクラスタリング現象を再現できるような共有結合 2 元系の原子間ポテンシャル作成手法 (ただし、ポテンシャルパラメータを個別に決定する手法) の開発を行う。そして、この原子間ポテンシャル作成手法を共有結合 2 元系である Si-B 系に適用することによって、拡散現象、クラスタリング現象を再現できるような Si-B 系原子間ポテンシャルを作成する。本章では、この作成された Si-B 系原子間ポテンシャルを評価することによって本研究で提案した原子間ポテンシャル作成の枠組みの共有結合 2 元系に対する適用性を確かめることを目的とする。また、同時に提案したポテンシャル作成手法の枠組みを用いて拡散現象やクラスタリング現象を再現することのできるような原子間ポテンシャル作成手法を開発できるかを Si-B 系を用いて確かめることも目的とする。

5.2 Si-B 系原子間ポテンシャルの開発

Si-B 系ポテンシャルパラメータは Si 同種原子間ポテンシャルパラメータ, B 同種原子間ポテンシャルパラメータ, SiB 異種原子間ポテンシャルパラメータからなるが, Si 単元系には既存の T3 ポテンシャルを用いるため, 本章で開発するポテンシャルパラメータは, B 同種原子間ポテンシャルパラメータと SiB 異種原子間ポテンシャルパラメータの 2 種である。

5.2.1 計算目的の設定

本章で開発する Si-B 系は Si 中の B 原子の拡散, B 原子のクラスタリング現象を模擬する古典分子動力学計算を行うことを目的として設定する。

5.2.2 ポテンシャル関数形の決定

前章の 4.1.3 節でも述べたように共有結合系においては Tersoff によって開発されたボンドオーダ型環境依存原子間ポテンシャルの適合性が高く, これまで数多くの計算例が存在する。Si-B 系も主として共有結合であるため, Tersoff ポテンシャル関数形を多元系にも適用できる形で拡張した以下に示すポテンシャル関数形を用いる。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij} \quad (5.1)$$

$$\phi_{ij} = E_{ij}^{rep} - E_{ij}^{cov} \quad (5.2)$$

$$E_{ij}^{rep} = f_{c,a_i a_j}(r_{ij}) A_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{1,a_i a_j} r_{ij}) \quad (5.3)$$

$$E_{ij}^{cov} = f_{c,a_i a_j}(r_{ij}) b_{ij} B_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{2,a_i a_j} r_{ij}) \quad (5.4)$$

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} + \frac{9}{16} \cos\left(\pi \frac{r-R_{1,ab}}{R_{2,ab}-R_{1,ab}}\right) - \frac{1}{16} \cos\left(3\pi \frac{r-R_{1,ab}}{R_{2,ab}-R_{1,ab}}\right), & R_{1,ab} < r < R_{2,ab} \\ 0, & r \geq R_{2,ab} \end{cases}, \quad (5.5)$$

ここで, i, j は系はそれぞれ i 番原子, j 番原子, a_i は i 番原子の原子種, r_{ij} は i 番原子, j 番原子間の距離, a, b はそれぞれ原子種 a , 原子種 b を表している. $A_{ab} = A_{ba}$, $B_{ab} = B_{ba}$, $\lambda_{1,ab} = \lambda_{1,ba}$, $\lambda_{2,ab} = \lambda_{2,ba}$, $R_{1,ab} = R_{1,ba}$, $R_{2,ab} = R_{2,ba}$ は原子種 a, b に依存するパラメータである. b_{ij} は式 (5.6) に示す有効配位数に依存した i 番, j 番原子間のボンドオーダーである. つまり, T3 ポテンシャル関数はもっとも単純には原子間距離とボンドオーダーに依存するポテンシャル関数であるといえる. ボンドオーダー b_{ij} は以下のように計算される,

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{a_i a_j}}\right)^{-\delta_{a_i a_j}} \quad (5.6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_{c, a_i a_k}(r_{ik}) \left\{ c_{1, a_i a_j a_k} + \frac{c_{2, a_i a_j a_k} (h_{a_i a_j a_k} - \cos\theta_{ijk})^2}{c_{3, a_i a_j a_k} + (h_{a_i a_j a_k} - \cos\theta_{a_i a_j a_k})^2} \right\} \\ \times \exp \left[\alpha_{a_i a_j a_k} \left\{ (r_{ij} - R_{e, a_i a_j}) - (r_{a_i a_k} - R_{e, a_i a_k}) \right\}^{\beta_{a_i a_j a_k}} \right] \quad (5.7)$$

ここで, k は系は k 番原子を表している. θ_{ijk} は i 番原子, j 番原子間のボンドと i 番原子, k 番原子間のボンドのなす角度を表す. η_{ab} , δ_{ab} , $R_{e,ab} = R_{e,ba}$ は原子種 a, b に依存するパラメータ, $\alpha_{abc} = \alpha_{acb}$, $\beta_{abc} = \beta_{acb}$, $c_{1,abc}$, $c_{2,abc}$, $c_{3,abc} = c_{3,acb}$, $h_{abc} = h_{acb}$ は原子種 a, b, c に依存するパラメータである. 4.1.3 節において示したボンドオーダーの算出法と考え方は同じであるが, 多元系であるため, 近接原子を数える際, 有効配位数への寄与が中心原子と近接原子の 2 つの原子の原子種の組み合わせによって異なり, 結合角の効果を取り込む際, 角度依存の効果は結合角をなす 3 つの原子の原子種の組み合わせによって異なる. このため, 4.1.3 節において述べた T3 ポテンシャル関数同様と原子間距離, 結合角, 配位数に依存するポテンシャル関数であるが, 多元系であるためにそれに加えて, 結合角をなす 3 つの原子の原子種, 配位数を数える際における中心原子と近接原子の 2 つの原子の原子種の組み合わせも局所原子環境として考慮する必要がある.

Windl ら [59] の計算のように本来バルク中において B は帯電しているが, 中性の状態のみを取り扱った Alippi ら [60] の計算と, 帯電している状態も考慮した Windl らの計算を比較しても, 一部例外はあるものの, 同一置換ボロン原子数のときに, 格子間シリコン原子が増加するほどバインディングエネルギーが増加する傾向は変わらず, 帯電によるそれほど劇的な影響はないと考えられる. このため, 電荷の影響を考慮していない.

5.2.3 B 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択

B-B 同種原子間ポテンシャルパラメータ作成のためには, ボロン多形構造 (Dimer, Graphitic, Diamond, SC, BCC, BCT, FCC) の平衡状態における格子定数と凝集エネルギー, ダイヤモンドボロンの体積弾性率, SC ボロンの弾性定数 C_{11} , C_{12} である. Table 5.1 に示したようにこれら合わせ込みに用いたボロン多形構造は幅広い配位数と結合角を含んでおり, Standard Fitting Data に相当する.

Table 5.1: Coordination number and bond angles of polytypes of boron.

| | coordination number | bond angles [degree] |
|-----------|---------------------|--|
| Dimer | 1 | — |
| Chain | 2 | 180 |
| Graphitic | 3 | 120 |
| Diamond | 4 | 109.5 |
| SC | 6 | 90, 180 |
| BCC | 8 | 70.5, 109.5, 180 |
| BCT | 10 | 41.8, 69.1, 82.7, 97.3, 110.9, 138.2, 180.0 ^a |
| FCC | 12 | 60, 90, 120, 180 |

^aBond angles of BCT structure are those for equilibrium a/c ratio=0.56 obtained from first-principles calculation.

5.2.4 Si-B 異種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択

5.2.2 節でも述べたように, Tersoff ポテンシャル関数形を 2 元系用に拡張した場合にもオリジナルの Tersoff ポテンシャル関数形同様, 結合長, 配位数, 結合角に依存するが, 単元系の場合と異なるのはこれらの局所原子環境がそれを構成する原子種にも依存する点である. 結合角の種類が $\angle\text{Si-B-B}$, $\angle\text{Si-B-Si}$, $\angle\text{B-Si-Si}$, $\angle\text{B-B-Si}$ の 4 種類存在する. また, 配位数についても, ある原子に結合している Si 原子の数と B 原子の数を合わせたトータルの配位数だけではなく, トータルの配位数のうちの Si 原子の割合, B 原子の割合も有効な局所原子環境となる. このため, 4 種類の結合角と総配位数と配位数の内訳についてもそれぞれ広範に合わせ込む必要がある. 具体的には等配合構造, 架橋型 2 元系構造, ダイヤモンド型 2 元系構造, SC 型 2 元系構造, BCC 型 2 元系構造, $A_2B_2\text{FCC}$ を除く FCC 型 2 元系構造, の平衡状態における格子定数, 凝集エネルギーを合わせ込みに用いた. ダイヤモンド系 2 元系構造以外は内部構造パラメータを持たず, 格子定数は 1 種のみである. ダイヤモンド系構造のみは安定構造に近い重要な構造であるため, 内部パラメータを 1 種持つ構造も合わせ込みに用いる.

第 5 章 共有結合 2 元系への適用

A_2B_2 FCC を除いたのは FCC 構造が Si-B 系にとって重要な構造ではなく、格子定数が 2 種類あるために計算負荷が重くなるためである。これらの構造は、Table 5.2 に示したように原子種の組み合わせごとの結合角、原子種の組み合わせごとの配位数を幅広い範囲で含み、これらの局所原子環境に関する Standard Fitting Data に相当する。合わせ込みに用いる弾性的性質は第一原理計算から得るのだが、結晶対称性を除去すると、ZnS 構造は安定ではなくなり、わずかに Tetragonal な構造が安定となる。このため弾性定数の成分は C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{44} , C_{66} となるが、合わせ込みにおいて、Tetragonal ZnS 構造を安定させるのは難しいため、ZnS 構造の弾性定数 C_{11} , C_{12} をそれぞれは Tetragonal 構造の C_{11} と C_{33} の間の値 (おおよそ 160GPa-180GPa), C_{12} と C_{13} の間の値 (おおよそ 80GPa-130GPa) となるように合わせ込む。また、構造の不安定になり、計算が収束しなかったために、弾性定数のせん断成分を計算することはできなかった。また、b-DIAMOND 構造 (SiB_2) の体積弾性率も合わせ込みに用いる。

Table 5.2: Coordinations and bond angles of various crystals.

| structure | coordination numbers* | | | | | bond angles [degree] | | | |
|-------------|-----------------------|------------------|--------------|---------------|----------|----------------------|----------------------|------------------|-----------------|
| | Z_{SiSi}/Z_{Si} | Z_{SiB}/Z_{Si} | Z_{BB}/Z_B | Z_{BSi}/Z_B | | θ_{SiBB} | θ_{BSiSi} | θ_{SiSiB} | θ_{BBSi} |
| h-DIMER | SiB | 0/1 | 1/1 | 0/1 | 1/1 | — | — | — | — |
| h-CHAIN | SiB | 0/2 | 2/2 | 0/2 | 2/2 | 180 | 180 | — | — |
| h-GRAPHITIC | SiB | 0/3 | 3/3 | 0/3 | 3/3 | 120 | 120 | — | — |
| b-GRAPHITIC | Si_2B_3 | 0/3 | 3/3 | 0/2 | 2/2 | 120 | 180 | — | — |
| b-GRAPHITIC | Si_3B_2 | 0/2 | 2/2 | 0/3 | 3/3 | 180 | 120 | — | — |
| b-DIAMOND | SiB_2 | 0/4 | 4/4 | 0/2 | 2/2 | 109.5 | 180 | — | — |
| b-DIAMOND | Si_2B | 0/2 | 2/2 | 0/4 | 4/4 | 180 | 109.5 | — | — |
| b-SC | SiB_3 | 0/6 | 6/6 | 0/2 | 2/2 | 90, 180 | 180 | — | — |
| b-SC | Si_3B | 0/2 | 2/2 | 0/6 | 6/6 | 180 | 90, 180 | — | — |
| b-BCC | Si_4B | 0/8 | 8/8 | 0/2 | 2/2 | 70.5, 109.5, 180 | 180 | — | — |
| b-BCC | Si_4B | 0/2 | 2/2 | 0/8 | 8/8 | 180 | 70.5, 109.5, 180 | — | — |
| b-FCC | SiB_6 | 0/12 | 12/12 | 8/10 | 2/10 | 60, 90, 120, 180 | 180 | — | 60, 120 |
| b-FCC | Si_6B | 8/10 | 2/10 | 0/12 | 12/12 | 180 | 60, 90, 120, 180 | 60, 120 | — |
| DIAMOND | Si_7B | 3/4, 4/4 | 1/4, 0/4 | 0/4 | 4/4 | (109.5) | (109.5) | (109.5) | — |
| DIAMOND | Si_5B_3 | 1/4, 4/4 | 3/4, 0/4 | 0/4 | 4/4 | (109.5) | (109.5) | (109.5) | — |
| ZnS | SiB | 0/4 | 4/4 | 0/4 | 4/4 | 109.5 | 109.5 | — | — |
| DIAMOND | Si_3B_5 | 0/4 | 4/4 | 1/4, 4/4 | 3/4, 0/4 | (109.5) | (109.5) | — | (109.5) |
| DIAMOND | SiB_7 | 0/4 | 4/4 | 3/4, 4/4 | 1/4, 0/4 | (109.5) | (109.5) | — | (109.5) |
| SC | Si_7B | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 | 0/6 | 6/6 | 180 | 90, 180 | 90 | — |
| SC | Si_6B_2 | 4/6 | 2/6 | 0/6 | 6/6 | 180 | 90, 180 | 90 | — |
| NaCl | SiB | 0/6 | 6/6 | 0/6 | 6/6 | 90, 180 | 90, 180 | — | — |
| SC | Si_2B_6 | 0/6 | 6/6 | 4/6 | 2/6 | 90, 180 | 180 | — | 90 |
| SC | SiB_7 | 0/6 | 6/6 | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 | 90, 180 | 180 | — | 90 |
| BCC | $Si_{14}B_2$ | 6/8, 8/8 | 2/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 | 180 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5 | — |
| BCC | $Si_{12}B_4$ | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 | 109.5 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 180 | — |
| BCC | $Si_{10}B_6$ | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5 | — |
| CsCl | SiB | 0/8 | 8/8 | 0/8 | 8/8 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 90, 109.5, 180 | — | — |
| BCC | Si_6B_{10} | 0/8 | 8/8 | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 | 70.5, 109.5, 180 | 70.5, 109.5, 180 | — | 70.5, 109.5 |
| BCC | Si_4B_{12} | 0/8 | 8/8 | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 | 70.5, 109.5, 180 | 109.5 | — | 70.5, 180 |
| BCC | Si_2B_{14} | 0/8 | 8/8 | 6/8, 8/8 | 2/8, 0/8 | 70.5, 109.5, 180 | 180 | — | 70.5, 109.5 |
| FCC | Si_3B | 8/12 | 4/12 | 0/12 | 12/12 | 90, 180 | 60, 90, 120, 180 | 60, 120 | — |
| FCC | SiB_3 | 0/12 | 12/12 | 8/12 | 4/12 | 60, 90, 120, 180 | 90, 180 | — | 60, 120 |

* Z_{Si} is total coordination number of atomic species Si and Z_{SiB} is number of atomic species B included in Z_{Si} . θ_{ijk} is the angle of the bonds between ij and ik .

本章で開発するポテンシャルは Si 中における B の拡散現象と B のクラスタリング現象の再現を目的としているため、Optional Fitting Data (A) としては Fig. 5.1 に示す Jeong ら [58] によって特定されたバルクシリコン中における 1 個の B 原子の安定構造、準安定構造 (以降、SiB 拡散構造) それぞれのエネルギー、また、Fig. 5.2 に示す Windl ら [59] もしくは Alippi ら [60] によって特定されたバルクシリコン中において複数の B 原子がクラスタリングした構造 (以降、SiB クラスタ構造) のエネルギーを合わせ込みに用いる。

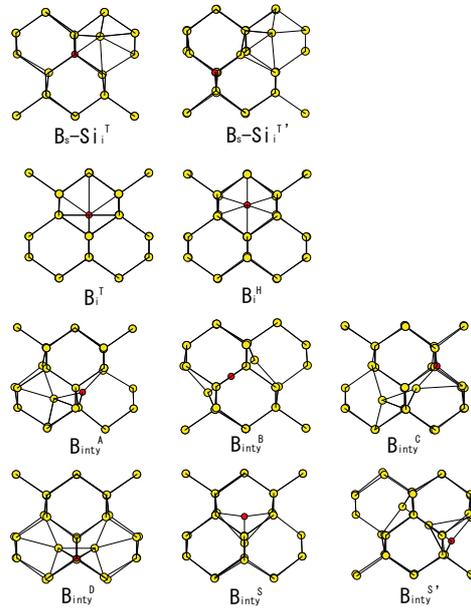


Fig. 5.1: B diffusion structures (left) and Si-B cluster structures (right) used for fitting. (A) indicates structures identified by Alippi et al. [60]

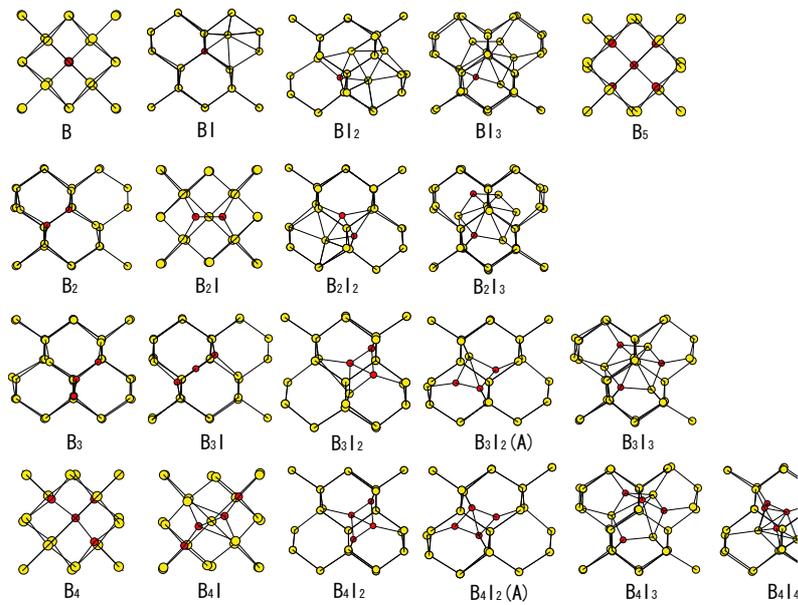


Fig. 5.2: SiB cluster structures were identified by Windl et al. [59]

5.2.5 合わせ込み物性の収集

Si-B 系における基礎的な物性値は少ないため, VASP[25][26] を用いた第一原理計算によって, 合わせ込みに用いる物性を得た.

合わせ込みに用いる物性は平面波密度汎関数法パッケージ VASP を用いて算出した. イオンコアと荷電子の相互作用はウルトラソフト型擬ポテンシャル [62][63] を用い, 平面波のカットオフを 275eV とし, 交換相関項には Perdew と Wang による一般化密度勾配近似 GGA[64] を用い, 電子スピンを考慮した. Monkhorst-Pack の特殊点法 [51] による K 点を発生している. 一般的に GGA はスピンを考慮すれば平衡ボンド長さや凝集エネルギーを比較的正確に算出できるものの, それでも実験値を完全に再現することはできない. このため, シリコンとボロンの凝集エネルギーが実験値と合うように, 第一原理計算と合うようにシフトさせる必要がある.

単位格子あたりの Si 原子数が N_{Si} で, 単位格子あたりの B 原子数が N_B である $Si_{N_{Si}}B_{N_B}$ のエネルギーは以下の式 (5.8) のように算出した.

$$E_{Si_{N_{Si}}B_{N_B}}^{fit} = E_{Si_{N_{Si}}B_{N_B}}^{DFT} - N_{Si} \times E_{Si}^{DFT} - N_{Si} \times E_B^{DFT} + N_{Si} \times E_{Si}^{exp} + N_B \times E_B^{exp} \quad (5.8)$$

ここで, $E_{Si_{N_{Si}}B_{N_B}}^{fit}$ は合わせ込みに用いるエネルギー, $E_{Si_{N_{Si}}B_{N_B}}^{DFT}$ は第一原理計算から得られたエネルギー, E_{Si}^{DFT} は第一原理計算から得られた Si 原子 1 個あたりのエネルギー, E_{Si}^{exp} は実験から得られた Si 原子 1 個あたりのエネルギー, E_B^{DFT} は第一原理計算から得られた B 原子 1 個あたりのエネルギー, E_B^{exp} は実験から得られた B 原子 1 個あたりのエネルギーである. Si 原子 1 個あたりのエネルギーはダイヤモンド構造の値を用いる. (以降, この式を用いて算出した値を表などにおいては Shifted GGA を呼ぶ.) しかしながら, ボロンに関しては参照とすべき実験的に得られる単純なバルク B 結晶構造もしくはバルク Si-B 結晶構造が見つからなかったため GGA の値をそのまま用いる (e.g. $E_B^{DFT} = E_B^{exp}$). 平衡ボンド長さに関しては, 実験値が合うように第一原理計算による平衡ボンド長さスケーリングした値を用いるが, 凝集エネルギーと同様に参照とすべき単純なバルク SiB 結晶構造, バルク B 結晶構造が見つからなかったため, すべて一様に Si のダイヤモンド構造の格子定数が合うようにスケーリングを行った.

5.2.6 ポテンシャルパラメータの最適化

5.2.3 節, 5.2.4 節で挙げた物性を再現できるように遺伝的アルゴリズムを用いてポテンシャルパラメータ最適化を行い, 多数のポテンシャルパラメータセットを生成し, この中からもっとも最適化関数の値の優れたポテンシャルパラメータセットを選んだ.

5.3 結果

5.3.1 得られたポテンシャルパラメータ

Table 5.4, Table 5.5 に遺伝的アルゴリズムを用いて行ったポテンシャルパラメータ最適化によって得られたポテンシャルパラメータを示す. また, T3 ポテンシャルパラメータを本章で用いたポテンシャル関数に用いることができるように変換したポテンシャルパラメータを用いた.

Table 5.3: Developed potential parameters. Upper and Lower show two-body and three-body parameters, respectively.

| | Si-Si | Si-B | B-Si | B-B |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| A | 1830.80 | 2950.58 | 2950.58 | 668.926 |
| B | 471.180 | 34.7505 | 34.7505 | 70.5639 |
| λ_1 | 2.47990 | 4.12560 | 4.12560 | 3.31111 |
| λ_2 | 1.73220 | 1.03934 | 1.03934 | 1.43284 |
| η | 0.787340 | 1.19517 | 1.62428 | 4.70000 |
| δ | 0.635050 | 0.418351 | 0.436657 | 0.114895 |
| R_1 | 2.70000 | 2.50000 | 2.50000 | 2.30000 |
| R_2 | 3.00000 | 2.80000 | 2.80000 | 2.60000 |
| Re | 2.35100 | 1.93547 | 1.93547 | 1.66400 |

| | Si-Si-Si | Si-Si-B | Si-B-Si | Si-B-B | B-Si-Si | B-Si-B | B-B-Si | B-B-B |
|----------|---------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| α | 5.19750 | 1.52454 | 1.52454 | 1.26696 | 0.591417 | 0.00000 | 0.00000 | 1.05655 |
| β | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| c_1 | 0.00000109990 | 0.0395044 | 0.00972762 | 0.289093 | 0.163401 | 0.183975 | 0.423288 | 0.156837 |
| c_2 | 42.1496 | 0.841482 | 0.207208 | 4.01630 | 4.55827 | 2.79992 | 6.44202 | 0.293175 |
| c_3 | 262.991 | 0.936212 | 0.936212 | 7.89849 | 5.48655 | 4.31922 | 4.31922 | 0.0000252061 |
| h | -0.598260 | -0.428488 | -0.428488 | -0.646383 | -0.700000 | -0.453158 | -0.453158 | 0.370000 |

5.3.2 結晶の再現性

Table 5.6 に開発したポテンシャルを用いて計算した SiB 結晶構造の平衡結合長さ と平衡状態における凝集エネルギーを示す. 凝集エネルギーは SiB-h-CHAIN, SiB₄b-BCC and SiB₆b-FCC 構造の凝集エネルギーを除いて, 合わせ込みに用いた値 (Shifted GGA) から 0.1 eV/atom 以内の値となっている. SiB-h-CHAIN, SiB₄b-BCC and SiB₆b-FCC 構造に関しても合わせ込みに用いた値 (Shifted GGA) から 0.2 eV/atom 以内の値となっている.

Table 5.4: Developed potential parameters for two body terms.

| | Si-Si | Si-B | B-Si | B-B |
|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| A | 1830.8000 | 2950.5760 | 2950.5760 | 668.9258 |
| B | 471.1800 | 34.7505 | 34.7505 | 70.5639 |
| λ_1 | 2.4799 | 4.1256 | 4.1256 | 3.3111 |
| λ_2 | 1.7322 | 1.0393 | 1.0393 | 1.4328 |
| η | 0.7873 | 1.1952 | 1.6243 | 4.7000 |
| δ | 0.6350 | 0.4184 | 0.4367 | 0.1149 |
| R_1 | 2.7000 | 2.5000 | 2.5000 | 2.3000 |
| R_2 | 3.0000 | 2.8000 | 2.8000 | 2.6000 |
| Re | 2.3510 | 1.9355 | 1.9355 | 1.6640 |

Table 5.5: Developed potential parameters for three body terms.

| | Si-Si-Si | S-Si-B | Si-B-Si | Si-B-B | B-Si-Si | B-Si-B | B-B-Si | B-B-B |
|-------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| p | 5.19750 | 1.52454 | 1.52454 | 1.26696 | 1.26696 | 0.00000 | 0.00000 | 1.05655 |
| q | 3.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 1.00000 | 1.00000 |
| c_1 | 0.00000 | 0.03950 | 0.00973 | 0.28909 | 0.16340 | 0.18397 | 0.42329 | 0.15684 |
| c_2 | 42.14956 | 0.84148 | 0.20721 | 4.01630 | 4.55827 | 2.79992 | 6.44202 | 0.29318 |
| c_3 | 262.99109 | 0.93621 | 0.93621 | 7.89849 | 5.48655 | 4.31922 | 4.31922 | 0.00003 |
| h | -0.59826 | -0.42849 | -0.42849 | -0.64638 | -0.70000 | -0.45316 | -0.45316 | 0.37000 |

また, 平衡結合長も B-CHAIN, SiB-h-CHAIN, CsCl, SiB₄b-BCC 構造を除いて, 合わせ込みに用いた値 (scaled GGA) から 0.05Å 以内の値となっている.

Table 5.7 に開発したポテンシャルを用いて計算した結晶構造の弾性的性質を示す. おおよそ第一原理計算による値を再現している.

5.3.3 SiB 拡散構造の再現性

Table 5.8 に開発したポテンシャルを用いて緩和した拡散構造の凝集エネルギーと B_s-Si_i^T 構造に対する相対エネルギーを示す. すべての SiB 拡散構造の組成は Si₆₄B₁ であるため, 最も基本的な構造 B_s-Si_i^T に対する相対エネルギーで評価することが有効となる. B_s-Si_i^{T'} 構造と B_{inty}^{S'} 構造に関しては第一原理計算とわずかにエネルギーが異なり, 0.7eV ほど離れた値となっているが, 全般的に凝集エネルギー, B_s-Si_i^T 構造に対する相対エネルギーの傾向はほぼ再現できており, 第一原理計算とは 0.3eV 以内の差に収まっている. また, 開発したポテンシャルを用いて緩和した後の拡散構造は第一原理計算によって緩和した拡散構造をほぼ再現できた.

5.3.4 クラスタ構造の再現性

Table 5.9 に開発したポテンシャルを用いて緩和したクラスタ構造の凝集エネルギーとバインディングエネルギーを示す. B₄I₃ 構造と B₄I₄ 構造を除いてほぼ凝集エネルギー, バインディングエネルギーを再現できている. バインディングエネルギーの定義は, Alippi ら [60] 同様,

$$E_b [B_n I_m] = \{E[B_n I_m] - N_{Si} \mu_{Si} - N_B \mu_B\} - m E_f \quad (5.9)$$

とした. ここで, $E[B_n I_m]$ はトータルエネルギー, $N_{Si(B)}$ が Si(B) 原子の数, μ_{Si} が Si(B) 原子のケミカルポテンシャル, E_f 自己挿入型欠陥の生成エネルギーである. Si 原子のケミカルポテンシャルはダイヤモンド Si 結晶のエネルギー, B 原子のケミカルポテンシャルはダイヤモンド Si 結晶のうち, 1 個 B 原子に置換した構造の Si のケミカルポテンシャルを除いたエネルギーとしている. バインディングエネルギーは B₃I₃, B₄I₃, B₄I₄ 構造を除き, 第一原理計算による値と 1.0eV 以内に収まっている. しかしながら, B₄I₄ 構造のバインディングエネルギーだけは第一原理計算によるバインディングエネルギーよりも 4 eV 大きくなった. また, 開発したポテンシャルを用いて緩和した後のクラスタ構造は第一原理計算によって緩和したクラスタ構造をほぼ再現できた.

第 5 章 共有結合 2 元系への適用

Table 5.6: Cohesive energies and equilibrium bond lengths used for fitting and those calculated using developed potential.

| | | Cohesive Energy [eV] | | Eq. bond length[Å] (Lattice Constant) | |
|-------------|---------------------------------|----------------------|-------------|--|-------------|
| | | New Pot. | Shifted GGA | New Pot. | Shifted GGA |
| DIMER | B | -1.900 | -1.851 | 1.643 | 1.602 |
| CHAIN | B | -3.782 | -4.806 | 1.645 | 1.531 |
| GRAPHITE | B | -5.175 | -5.168 | 1.673 | 1.672 |
| DIAMOND | B | -5.463 | -5.463 | 1.743 | 1.743 |
| SC | B | -5.244 | -5.276 | 1.878 | 1.876 |
| BCC | B | -4.862 | -4.612 | 2.056 | 1.991 |
| BCT | B | -5.478 | -5.563 | 1.649 | 1.612 |
| FCC | B | -4.974 | -4.978 | 2.239 | 2.190 |
| FCC | B | -4.974 | -4.978 | 2.103 | 2.018 |
| h-DIMER | SiB | -1.831 | -2.027 | 1.886 | 1.907 |
| h-CHAIN | SiB | -3.324 | -3.670 | 1.909 | 1.800 |
| h-GRAPHITIC | SiB | -4.599 | -4.692 | 1.929 | 1.945 |
| b-GRAPHITIC | Si ₂ B ₃ | -3.802 | -4.019 | 1.921 | 1.879 |
| b-GRAPHITIC | Si ₃ B ₂ | -3.865 | -3.882 | 1.917 | 1.867 |
| b-DIAMOND | SiB ₂ | -3.948 | -3.948 | 1.937 | 1.937 |
| b-DIAMOND | Si ₂ B | -3.895 | -3.725 | 1.941 | 1.925 |
| b-SC | SiB ₃ | -3.864 | -3.846 | 1.971 | 1.989 |
| b-SC | Si ₃ B | -3.936 | -3.949 | 1.988 | 2.051 |
| b-BCC | SiB ₄ | -3.969 | -4.635 | 2.004 | 1.952 |
| b-BCC | Si ₄ B | -4.389 | -4.330 | 1.872 | 2.225 |
| b-FCC | SiB ₆ | -4.485 | -4.804 | 2.147 | 2.069 |
| b-FCC | Si ₆ B | -3.989 | -4.085 | 2.594 | 2.573 |
| DIAMOND | Si ₇ B | -4.772 | -4.741 | (5.227) | (5.227) |
| DIAMOND | Si ₅ B ₃ | -4.993 | -5.020 | (4.787) | (4.832) |
| ZnS | SiB | -5.139 | -5.142 | 1.972 | 2.022 |
| DIAMOND | Si ₃ B ₅ | -5.243 | -5.242 | (4.419) | (4.496) |
| DIAMOND | SiB ₇ | -5.417 | -5.688 | (4.152) | (4.099) |
| SC | Si ₇ B | -4.279 | -4.261 | 2.494 | 2.452 |
| SC | Si ₆ B ₂ | -4.313 | -4.347 | 2.420 | 2.372 |
| NaCl | SiB | -4.746 | -4.922 | 2.091 | 2.146 |
| SC | Si ₂ B ₆ | -4.907 | -4.910 | 2.006 | 2.046 |
| SC | SiB ₇ | -5.023 | -5.025 | 1.964 | 1.969 |
| BCC | Si ₁₄ B ₂ | -4.186 | -4.025 | 2.570 | 2.594 |
| BCC | Si ₁₂ B ₄ | -3.989 | -4.040 | 2.545 | 2.533 |
| BCC | Si ₁₀ B ₆ | -4.080 | -4.116 | 2.486 | 2.442 |
| CsCl | SiB | -4.340 | -4.261 | 2.377 | 2.533 |
| BCC | Si ₆ B ₁₀ | -4.282 | -4.263 | 2.340 | 2.276 |
| BCC | Si ₄ B ₁₂ | -4.373 | -4.284 | 2.194 | 2.203 |
| BCC | Si ₂ B ₁₄ | -4.464 | -4.406 | 2.097 | 2.100 |
| FCC | Si ₃ B | -3.941 | -3.799 | 2.593 | 2.580 |
| FCC | SiB ₃ | -4.524 | -4.524 | 2.215 | 2.198 |

Table 5.7: Elastic properties of Si-B crystals in GPa. B indicates bulk modulus and C_{ij} indicates elastic constant.

| property | structure | | New Pot. | GGA |
|----------|-----------|------------------|----------|---------|
| B | SC | B | 236 | 229 |
| C_{11} | SC | B | 407 | 398 |
| C_{12} | SC | B | 150 | 144 |
| B | DIAMOND | B | 172 | 179 |
| C_{11} | DIAMOND | B | 172 | --- |
| C_{12} | DIAMOND | B | 172 | --- |
| C_{44} | DIAMOND | B | 0 | --- |
| B | b-DIAMOND | SiB ₂ | 38 | |
| C_{11} | b-DIAMOND | SiB ₂ | 41 | 35 |
| C_{12} | b-DIAMOND | SiB ₂ | 36 | 43 |
| C_{44} | b-DIAMOND | SiB ₂ | 7 | --- |
| B | ZnS | SiB | 129 | 127 |
| C_{11} | ZnS | SiB | 171 | 160-180 |
| C_{12} | ZnS | SiB | 108 | 80-130 |
| C_{44} | ZnS | SiB | 79 | --- |

Table 5.8: Energies of B diffusion structures

| | Cohesive Energy [eV] | | Relative Energy [eV] | |
|--------------------------------------|----------------------|---------|----------------------|------|
| | New Pot. | GGA | New Pot. | GGA |
| B_s -Si _i ^T | -299.16 | -299.20 | 0.00 | 0.00 |
| B_s -Si _i ^{T'} | -298.32 | -299.02 | 0.84 | 0.18 |
| B_I^T | -298.66 | -298.41 | 0.50 | 0.79 |
| B_I^H | -298.47 | -298.84 | 0.70 | 0.36 |
| B_{inty}^A | -299.36 | -299.13 | -0.19 | 0.07 |
| B_{inty}^B | -298.35* | -298.64 | 0.81 | 0.56 |
| B_{inty}^C | -298.39 | -298.88 | 0.77 | 0.32 |
| B_{inty}^D | -298.70 | -298.66 | 0.46 | 0.54 |
| B_{inty}^S | -299.15 | -299.11 | 0.01 | 0.09 |
| $B_{inty}^{S'}$ | -297.89* | -298.66 | 1.27 | 0.54 |

Table 5.9: Energies of cluster structures.

| | Cohesive Energy [eV] | | Binding Energy [eV] | |
|-----------------------------------|----------------------|---------|---------------------|--------|
| | New Pot. | GGA | New Pot. | GGA |
| B | -297.25 | -297.26 | 0.00 | 0.00 |
| BI | -299.16 | -299.20 | -0.73 | -0.88 |
| BI ₂ | -301.50 | -302.08 | -1.89 | -2.70 |
| BI ₃ | -304.26 | -305.55 | -3.47 | -5.11 |
| B ₂ | -297.56 | -297.50 | 0.61 | 0.70 |
| B ₂ I | -302.09 | -302.13 | -2.73 | -2.87 |
| B ₂ I ₂ | -302.45 | -303.75 | -1.92 | -3.43 |
| B ₂ I ₃ | -306.50 | -307.75 | -4.79 | -6.37 |
| B ₃ | -297.90 | -297.67 | 1.20 | 1.47 |
| B ₃ I | -302.53 | -303.95 | -2.24 | -3.75 |
| B ₃ I ₂ | -306.63 | -306.72 | -5.16 | -5.46 |
| B ₃ I ₂ (A) | -306.46 | -306.31 | -4.99 | -5.05 |
| B ₃ I ₃ | -308.19 | -309.95 | -5.54 | -7.63 |
| B ₄ | -298.24 | -297.80 | 1.80 | 2.28 |
| B ₄ I | -303.57 | -304.17 | -2.36 | -3.03 |
| B ₄ I ₂ | -310.41 | -309.46 | -8.02 | -7.26 |
| B ₄ I ₂ (A) | -308.24 | -308.74 | -5.85 | -6.54 |
| B ₄ I ₃ | -309.18 | -311.87 | -5.61 | -8.61 |
| B ₄ I ₄ | -311.52 | -315.28 | -6.77 | -10.95 |
| B ₅ | -298.55 | -297.91 | 7.04 | 7.74 |

B diffusion structures were identified by Jeong et al. [58]

(A) indicates structures identified by Alippi et al. [60]

Other cluster structures were identified by Windl et al. [59]

* indicates an unstable structure.

5.4 開発した原子間ポテンシャルを用いた古典分子動力学計算

5.4.1 格子間 Si による B の拡散

開発したポテンシャルを用いて, Si 中の B 拡散の計算を行う. 1000 個の Si ダイヤモンド結晶の 1 個の Si 原子を B 原子に置換した構造 (B 構造) と 1000 個の Si ダイヤモンド結晶の 1 個の Si 原子を B 原子に置換し, さらにランダム位置に格子間 Si 原子を 1 個挿入した構造 (BI 構造) をそれぞれ 1400K, 1600K, 1800K, 2000K になるまで 0.1K/fsec で昇温し (T3 ポテンシャルにおけるダイヤモンドシリコンの融点は 2396K), それぞれその温度で 2.16nsec アニールする. 計算条件としては XYZ 方向周期境界条件, 時間積分法は速度ベルレ法, 単位格子 $27.5\text{\AA} \times 27.5\text{\AA} \times 27.5\text{\AA}$, NVT アンサンブル, 時間ステップは 0.54fs である. 平均 2 乗変位は以下のように長時間の平均を取って計算する.

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{r}^\alpha(t+t_0+l\Delta\tau) - \mathbf{r}^\alpha(t_0+l\Delta\tau))^2 \quad (5.10)$$

ここで, N は系の原子数, N_s は計算ステップ数, t_0 が基準時間, $\Delta\tau$ はタイムステップである.

Fig. 5.3, Fig. 5.4 に計算時間の後半 1.08nsec の B 構造, BI 構造それぞれの平均自乗変位を示す. ただし, BI 構造に関しては格子間 Si 原子の初期位置がランダムとしているので, 5 ケース計算を行い, その平均値と標準偏差を表示している. Fig. 5.3 からわかるように B 構造においては B 原子はまったく拡散をしなかった. これに対し, Fig. 5.4 のように BI 構造においては B 原子の拡散が起こり, 1800K までは温度が上がるほど, 平均自乗変位が増加したが, 2000K における平均自乗変位が 1800K の平均自乗変位よりも減少した.

原子レベルにおいては格子間位置にある B 原子が置換位置にある Si 原子を格子間位置に蹴り出し, 代わりに格子間 B 原子が置換位置に入り込む. その後, B 原子が格子間位置へと移動し, 蹴りだされていた格子間 Si 原子が元の置換位置に戻るといった拡散経路を多数観察することができた. この拡散経路はこれまで第一原理計算で提案されてきたキックアウトメカニズムによる拡散経路であると考えられる.

2000K における平均自乗変位が 1800K の平均自乗変位よりも減少したのは, 高温であるために B 原子が置換位置, Si 原子が格子間位置にあるときに, この Si-B 結合が切れて, Si 原子が単独で格子拡散してしまうことが多かったのが要因である.

5.4.2 Si-B クラスターの形成

1000 個の Si ダイヤモンド結晶の 4 個の Si 原子を B 原子に置換し, さらにランダム位置に格子間 Si 原子を 1 個挿入した構造 (B₄I 構造), 格子間 Si 原子を 2 個挿入し

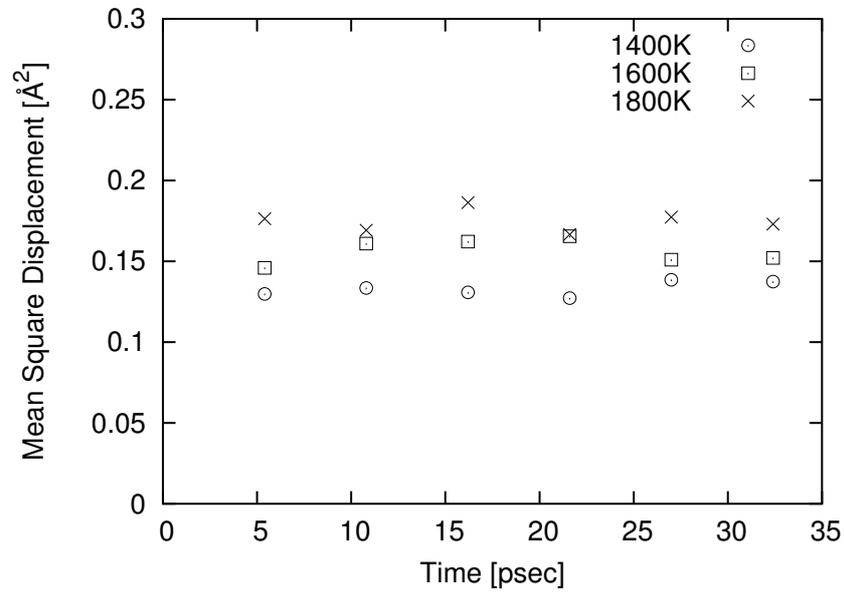


Fig. 5.3: Mean square displacement of substitutional boron atom for B structure as a function of time with no interstitial silicon atoms.

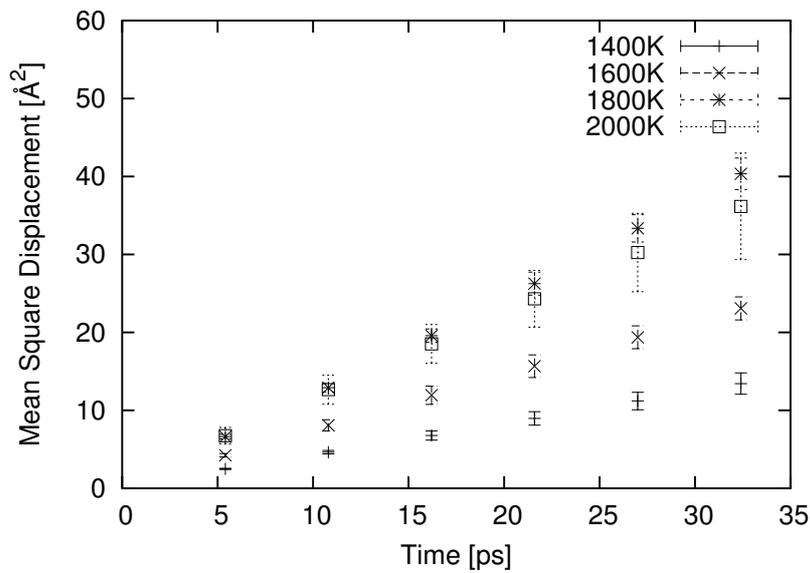


Fig. 5.4: Mean square displacement of substitutional boron atom for BI structure as a function of time with interstitial silicon atoms.

た構造 (B_4I_2 構造), 格子間 Si 原子を 3 個挿入した構造 (B_4I_3 構造) をそれぞれ 5 ケースずつ 1800K になるまで 0.1K/fsec で昇温し, 1800K 温度で 2.16nsec アニールした. Fig. 5.6, Fig. 5.7, Fig. 5.8, にそれぞれ, B_4I 構造, B_4I_2 構造, B_4I_3 構造におけるボロン原子のトータルの時間 10psec あたりの平均自乗変位を 100psec ごとに示す. 加えて Fig. 5.5, 前節で計算した 1800K でアニールした BI 構造におけるボロン原子のトータルの時間 10psec あたりの平均自乗変位を 100psec ごとに示す.

BI 構造においてはすべてのケースにおいて, 最初はほとんどボロン原子の平均自乗変位が 0 のケースもあるが, 時間が進むにつれ, ほぼ一様に 10psec あたり 10-20Å 程度の平均自乗変位となっている. 最初はシリコン原子とボロン原子がペアを作るまで, シリコン原子が単独で拡散するが, ペアを作った後はキックアウトメカニズムによって拡散することを示している. ただし, case3 においては, 一度 Si-B ペアが切れることによってボロン原子の平均自乗変位が一度ゼロになるが, 再度ペアを作って拡散が再開されている.

B_4I 構造において, case1, case3, case4 では, ほぼ一様に 10psec あたり 10-20Å 程度の平均自乗変位となっており, アニメーションを見ると, この時間帯にはクラスタが生成されておらず, 1 個のボロン原子がそれぞれシリコン原子とペアを作り, 拡散をしている. この値はほぼ BI 構造の値と同じとなっており, Si-B がペアを作って拡散していることと矛盾しない. B_4I 構造の case2, case5 においてはクラスタが生成され, ボロン原子が動きにくくなっている.

B_4I_2 構造において, case1, case2, case3 の一部の時間帯で, 最大 20-35Å 程度の平均自乗変位となっている. アニメーションを見ると, この時間帯にはクラスタが生成されておらず, 2 個のボロン原子がそれぞれシリコン原子とペアを作り, 拡散をしている. それ以外ではクラスタが生成され, より低い平均自乗変位の値を示している.

B_4I_3 構造において, case2, case5 の一部の時間帯で, 最大 35-50Å 程度の平均自乗変位となっている. アニメーションを見ると, この時間帯にはクラスタが生成されておらず, 3 個のボロン原子がそれぞれシリコン原子とペアを作り, 拡散をしている. それ以外ではクラスタが生成され, より低い平均自乗変位の値を示している.

B_4I 構造, B_4I_2 構造, B_4I_3 構造におけるボロンの拡散を比較すると, 平均自乗変位の最大値は格子間シリコン原子が増加するほど大きくなっている. TED はイオン打ち込みにおける格子間 Si 原子の濃度上昇による B 原子の拡散係数が劇的な向上であると言われており, この実験結果と一致する計算結果となっている. 反面, 格子間シリコン原子が増加するほどクラスタを生成し, 拡散が停止してしまうケースが増加する.

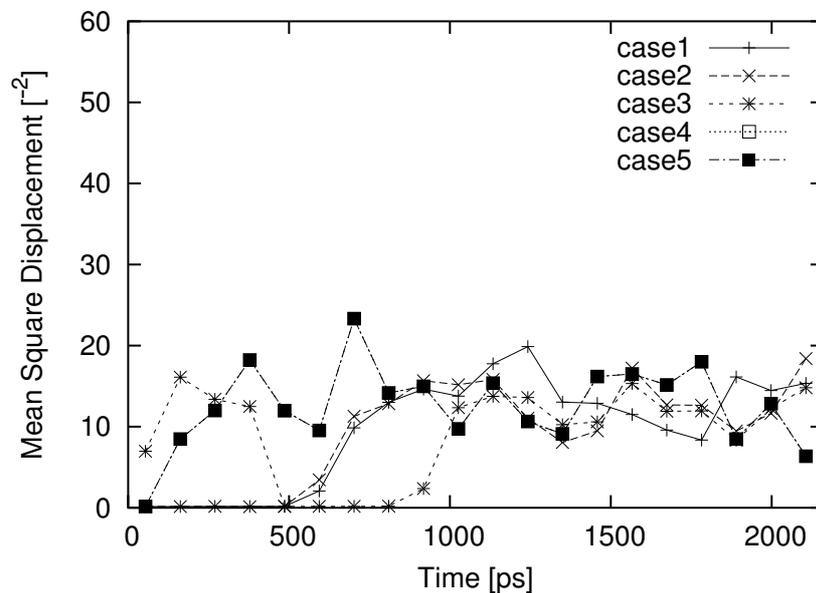


Fig. 5.5: Mean square displacement of substitutional boron atom for BI structure every 100 pico second.

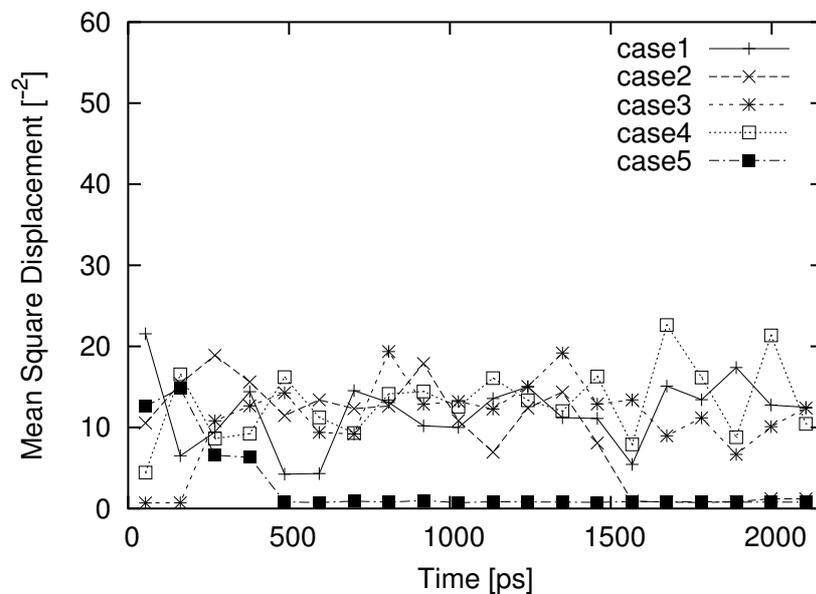


Fig. 5.6: Mean square displacement of substitutional boron atom for B₄I structure every 100 pico second.

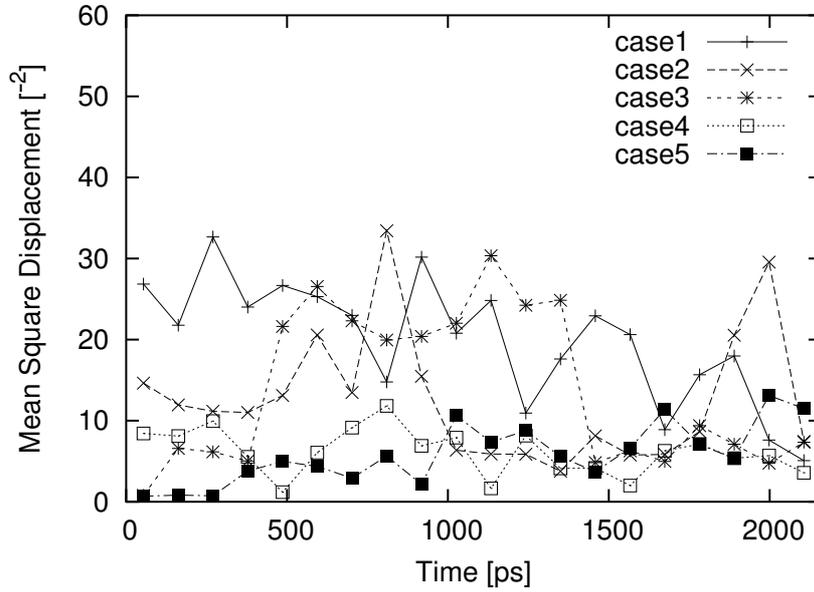


Fig. 5.7: Mean square displacement of substitutional boron atom for B_4I_2 structure every 100 pico second.

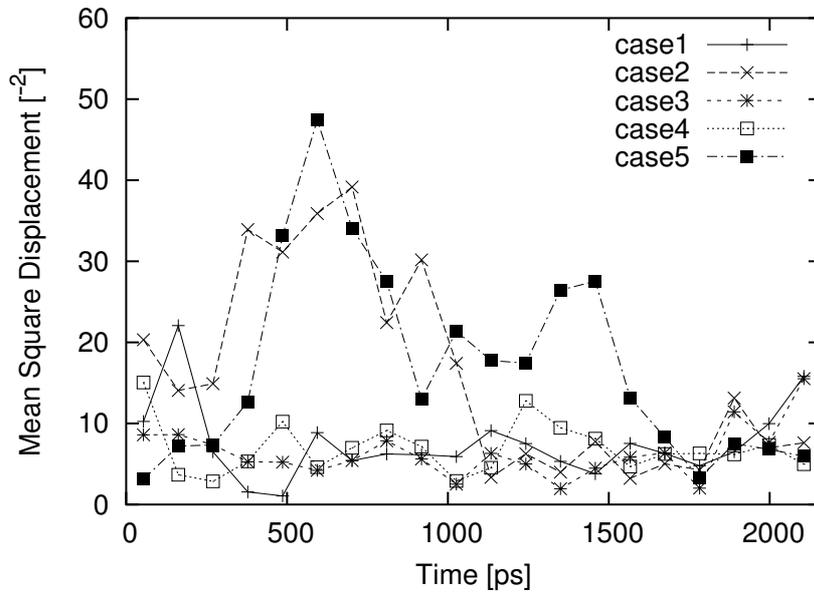


Fig. 5.8: Mean square displacement of substitutional boron atom for B_4I_3 structure every 100 pico second.

5.5 結言

提案したポテンシャル作成手法を用いて, 共有結合 2 元系である Si-B 系のための原子間ポテンシャルを作成した. ポテンシャル関数形には拡張型 Tersoff ポテンシャル関数形を採用した. Si 単元系ポテンシャルパラメータには既存の T3 ポテンシャルパラメータを採用した. B 単元系ポテンシャルパラメータを開発するためには安定構造の格子定数, 凝集エネルギー, 弾性定数, 体積弾性率, 多形構造の格子定数, 凝集エネルギー, 体積弾性率を Standard Fitting Data として採用した. Si-B2 元系ポテンシャルパラメータを作成するためには, 広範な配位数と結合角を含む構造の格子定数, 生成エネルギー, 体積弾性率を Standard Fitting Data として採用し, 拡散における Si 中の B 準安定構造の生成エネルギー, 代表的な Si 中の B クラスタリング構造と生成エネルギーを Optional Fitting Data (A) として採用した. 開発した原子間ポテンシャルは合わせ込みに用いた物性をほぼ再現し, Si 中の B 拡散現象 Si 中の B クラスタリング現象の傾向を再現することができた. これらのことは提案した枠組みが共有結合 2 元系への適用できるということと, 提案した枠組みを用いることによって拡散現象, クラスタリング現象の再現できる原子間ポテンシャルを開発できることを示している.

第6章 金属結合2元系への適用

–アモルファス構造金属を再現する Zr-Ni 系のための原子間ポテンシャルの開発–

6.1 緒言

6.1.1 工学的な背景

通常の合金の金属液体を凝固させる場合、 1×10^8 から 1×10^{10} K/sec 程度以上の冷却速度でなければ、結晶に凝固してしまうことが知られている [65]. これに対し、Fe 基、Co 基、Ni 基などのアモルファス合金の金属液体の場合、 1×10^5 K/sec 程度以上の冷却速度であれば、アモルファス相を作ることができる. アモルファス合金は通常の金属材料に比べて、強度や剛性に優れているのだが、通常の金属より遅い冷却速度といっても、 1×10^5 K/sec の冷却速度を得るためには、 μm 程度の厚さの薄帯などの非常に小さな形状である必要があり、実用分野は非常に限られるものとなっていた. しかしながら、これらのアモルファス金属に比べてもさらに過冷却液体構造の安定である金属の組成が発見され、これらの金属は 0.1 から 100 K/sec 程度の冷却速度でアモルファス相を得ることができる. このため、 mm 以上の大きな形状を作成できるようになり、実用における可能性が大きく高まった. これら非常に安定な過冷却液体構造を持つ金属を金属ガラスと呼ぶ. ただし、金属ガラスの生成機構については未だわかっていない点も多く、このため、分子レベルにおいて生成のダイナミクスを扱うことの出来る古典分子動力学法が解析手法として有効であるとされている. また、新たな金属ガラス探索において、多くの合金の組み合わせを実験的に試さねばならないが、これらの手間を軽減するためにも古典分子動力学法によるスクリーニングが期待されている. Zr-Ni-Al, Zr-Cu-Al, Zr-Ni-Cu-Al, Zr-Ti-Ni-Cu-Al などの Zr 基金属ガラスは高いガラス形成能をもつ金属ガラスであり、その形成メカニズムを明らかにするための出発点として Zr-Ni 系アモルファス金属の分子動力学シミュレーションが重要であると考えられる. しかしながら、現在まで Zr-Ni アモルファス金属を正確に再現できる原子間ポテンシャルは開発されておらず、これら Zr 基金属ガラスの定量的評価を行うための古典分子動力学計算はまだ難しい状況にある.

6.1.2 ポテンシャル作成における背景と目的

原子半径と混合エネルギーの合わせ込みが容易であることから、アモルファス金属のための分子動力学計算には 2 体ポテンシャルが多く用いられてきた [66][67]. しかしながら、原子半径と混合エネルギーの合わせ込みができないために、その適用範囲は定量的な計算に限られてきた [66][68][67]. 2 体ポテンシャルの 1 つである Lennard-Jones ポテンシャルを用いた計算においては、アモルファス金属の特徴を表す RDF を定量的には再現できなかった [69].

EAM ポテンシャルは、金属を想定して定式化がなされており、また、ポテンシャルパラメータが多いために、より多くの物性を再現することができる。このため、EAM ポテンシャルは定量的にアモルファス金属・金属ガラスを表現することができるといわれている [66][67]. EAM ポテンシャルにおいては、これまで多くの 2 元系ポテンシャルが開発されてきているが、これら大きく 2 つに分かれており、単元系ポテンシャルパラメータを用いて 2 元系ポテンシャルパラメータを決定する手法を 2 元系ポテンシャルパラメータを個別に決定する手法である。Generalized EAM (以降、GEAM) [70][71] ポテンシャルや Finnis-Sinclair ポテンシャルなどでは単元系ポテンシャルパラメータを用いて、2 元系ポテンシャルパラメータを決定し、EAM ポテンシャルの 1 種である Mishin ポテンシャルでは、単元系ポテンシャルパラメータによらず、2 元系ポテンシャルパラメータを個別に決定している [9][10]. 2 元系を定量的に再現するための原子間ポテンシャルを開発するためには、多くの物性の合わせ込みが可能である個別にポテンシャルパラメータを決定する手法が望ましく、Mishin らがいくつかの 2 元系でポテンシャルパラメータを開発している。また、GEAM ポテンシャルも単元系さえ開発すれば、その組み合わせは自由に計算できる EAM ポテンシャルであるが、GEAM ポテンシャルを用いてもアモルファス構造の RDF の傾向は再現できても、正確な形状を再現することができなかった [72].

そこで、本章では、本研究で提案したポテンシャル作成手法の枠組みを用いて、アモルファス構造を再現できるような 2 元系 EAM ポテンシャル作成手法を開発する。そして、この 2 元系 EAM ポテンシャル作成手法を Zr-Ni 系に適用することによって、アモルファス構造を再現するような Zr-Ni 系原子間ポテンシャルを作成する。本章では、この作成された Zr-Ni 系原子間ポテンシャルを評価することによって提案したポテンシャル作成手法の枠組みの金属単元系、金属 2 元系への適用性を確かめることを目的とする。また、同時に提案したポテンシャル作成手法の枠組みを用いて、アモルファス構造を再現することができるようなポテンシャル作成手法を開発できるかを確かめることも目的とする。

6.2 Zr-Ni系ポテンシャルの開発

Zr-Ni系ポテンシャルパラメータはZr同種原子間ポテンシャルパラメータ, Ni同種原子間ポテンシャルパラメータ, ZrNi異種原子間ポテンシャルパラメータからなる. 本章ではこの3種のポテンシャルパラメータを開発する.

6.2.1 計算目的の設定

本章では目的のある古典分子動力学計算を用いた解析を行うわけではないので, 実際に目的設定をすることができない. このため, 計算の目的はあくまで仮定の目的であるとする. 本章で開発するZr-Ni系ポテンシャルはアモルファス構造が重要となる計算系であると仮定する. このように仮定すれば, 本章で開発するZr-Ni系ポテンシャルはアモルファス構造を再現する必要があることになる.

6.2.2 ポテンシャル関数形の決定

以下に本章において提案する関数形を示す. このポテンシャル関数形はGEAMポテンシャルを元に改良を行った関数形である. 系全体のエネルギー E を次のように2体ポテンシャル関数 $\phi(r)$ と埋め込み関数 $F(\rho)$ によって表すことができる.

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{a_i a_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{a_i}(\rho_i). \quad (6.1)$$

ここで, i, j はそれぞれシミュレーション系における i 番原子, j 番原子, r_{ij} は i 番原子と j 番原子との間の原子間距離, a_i は i 番原子の原子種を示す.

2体ポテンシャル関数の柔軟性を高めるため, GEAMポテンシャルと異なり, 本研究で提案するポテンシャルでは異種原子間のパラメータは全て個別に決定される. このような概念はMishinらによるEAMポテンシャル[9][10]と同様である. 結合をなす原子種とその結合距離に依存する2体ポテンシャル関数部 $\phi(r)$ は次のように表すことができる.

$$\begin{aligned} \phi_{ab}(r) = & f_{\kappa,ab}(r) A_{ab} \exp \left[-\alpha_{ab} \left(\frac{r}{r_{e,ab}} - 1 \right) \right] \\ & - f_{\lambda,ab}(r) B_{ab} \exp \left[-\beta_{ab} \left(\frac{r}{r_{e,ab}} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$f_{\kappa,ab}(r) = \begin{cases} 1, & r \leq \kappa_{ab} r_{e,ab} \\ \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{r_{e,ab}} - \kappa_{ab} \right)^{N_{\kappa,ab}}}, & r > \kappa_{ab} r_{e,ab} \end{cases} \quad (6.3)$$

$$f_{\lambda,ab}(r) = \begin{cases} 1, & r \leq \lambda_{ab} r_{e,ab} \\ \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{r_{e,ab}} - \lambda_{ab} \right)^{N_{\lambda,ab}}}, & r > \lambda_{ab} r_{e,ab} \end{cases} \quad (6.4)$$

第6章 金属結合2元系への適用

ここで, $A_{ab} = A_{ba}$, $B_{ab} = B_{ba}$, $\alpha_{ab} = \alpha_{ba}$, $\beta_{ab} = \beta_{ba}$, $r_{e,ab} = r_{e,ba}$, $N_{\kappa,ab} = N_{\kappa,ba}$, $N_{\lambda,ab} = N_{\lambda,ba}$ は原子種 a, b に依存するポテンシャルパラメータ (以降, これらをまとめて2体パラメータ) である. 式(6.3)で表される反発項のカットオフと式(6.4)で表される結合項のカットオフの減衰区間の幅はそれぞれ $N_{\kappa,ab}$, $N_{\lambda,ab}$ によって調節できるようにした. また, $r_{e,a}$ については原子種 a の単元系の最安定構造の平衡原子間距離にするという制約を取り払った.

埋め込み関数 $F(\rho)$ は次のように表すことが出来る. まず, i 番原子の場所における局所電子密度 ρ_i は近接原子 j からの部分電子密度 $f_{a_j}(r_{ij})$ の寄与の和となる.

$$\rho_i = \sum_{j, (j \neq i)} f_{e,a_j} f_{a_j}(r_{ij}), \quad (6.5)$$

$$f_a(r) = f_{\lambda,aa}(r) \exp \left[-\beta_{aa} \left(\frac{r}{r_{e,aa}} - 1 \right) \right]. \quad (6.6)$$

ただし,

$$f_{e,aa} = 1, \quad (6.7)$$

$$f_{e,ab} = \frac{1}{f_{e,ba}} \quad (6.8)$$

の条件を課す. $f_{e,ab}$ は原子種 a, b に依存する2体パラメータであり, 原子種 a に対する原子種 b の相対的な電子密度を表す. この局所電子密度は近接原子の数と, 中心原子と近接原子との結合距離, 近接原子の原子種の内訳に依存している.

埋め込み関数 $F(\rho)$ は3種の関数の接合することによって表される.

$$\rho_{o,a} = T_{o,a} \rho_{e,a}, \quad (6.9)$$

$$\rho_{n,a} = T_{n,a} \rho_{e,a}, \quad (6.10)$$

$$F_a(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{n_i,a} \left(\frac{\rho}{\rho_{n,a}} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_{n,a} \quad (6.11)$$

$$F_a(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{i,a} \left(\frac{\rho}{\rho_{e,a}} - 1 \right)^i, \quad \rho_{n,a} \leq \rho < \rho_{o,a} \quad (6.12)$$

$$F_a(\rho) = F_{e,a} \left[1 - \ln \left\{ \left(\frac{\rho}{\rho_{s,a}} \right)^{\eta_a} \right\} \right] \left(\frac{\rho}{\rho_{s,a}} \right)^{\eta_a} \cdot \rho_{o,a} \leq \rho \quad (6.13)$$

ここで, $\rho_{e,a}$, $\rho_{s,a}$, $T_{n,a}$, $T_{a,a}$, $F_{n_i,a}$ ($i = 0 \sim 3$), $F_{i,a}$ ($i = 0 \sim 3$) は原子種 a に依存するポテンシャルパラメータ (以降, 単体パラメータ) である. これらのパラメータは3種の関数 (式(6.11), 式(6.12), 式(6.13)) の値と1階微分, 2階微分が連続させるように決定する. また, $F_{n_1,a} = 0$ の制約は取り払った. 埋め込み関数は中心原子の原子種, 局所電子密度 ρ に依存するため, 局所電子密度の依存する局所原子環境を考慮すると, このポテンシャル関数形は結合距離と結合をなす原子種, 配位数とその原子種の内訳に依存するといえる.

単元系に関しては以下のパラメータを採用した場合、

$$\rho_{e,a} = \frac{\rho_{e,a}^{GEAM}}{f_{e,a}^{GEAM}}, \quad (6.14)$$

$$\rho_{s,a} = \frac{\rho_{s,a}^{GEAM}}{f_{e,a}^{GEAM}}, \quad (6.15)$$

$$A_{aa} = A_a^{GEAM}, \quad (6.16)$$

$$B_{aa} = B_a^{GEAM}, \quad (6.17)$$

$$\alpha_{aa} = \alpha_a^{GEAM}, \quad (6.18)$$

$$\beta_{aa} = \beta_a^{GEAM}, \quad (6.19)$$

$$r_{e,aa} = r_{e,a}^{GEAM}, \quad (6.20)$$

$$\kappa_{aa} = \kappa_a^{GEAM}, \quad (6.21)$$

$$\lambda_{aa} = \lambda_a^{GEAM}, \quad (6.22)$$

$$N_{\kappa,ab} = 20 \quad (6.23)$$

$$N_{\lambda,ab} = 20 \quad (6.24)$$

$$f_{e,ab} = \frac{f_{e,a}^{GEAM}}{f_{e,b}^{GEAM}} \quad (6.25)$$

$$T_{o,a} = 1.15, \quad (6.26)$$

$$T_{n,a} = 0.85, \quad (6.27)$$

本章で用いるポテンシャル関数形は Zhou らによって提案されている GEAM ポテンシャル [70][71] と等価となる。ここで、右肩に *GEAM* がついているパラメータはオリジナルのポテンシャルパラメータである。

6.2.3 Ni 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択

6.2.2 節でも述べたように本章で用いるポテンシャル関数形は配位数と結合距離に依存するため、Standard Fitting としてはこれらを広範に含む系のエネルギーを合わせ込みに用いる必要がある。具体的には DIAMOND 型 Ni, SC 型 Ni, BCC 型 Ni, FCC 型 Ni, HCP 型 Ni の凝集エネルギー, 格子定数, FCC 構造 Ni の弾性定数, SC 型 Ni, BCC 型 Ni, FCC 型 Ni の体積弾性率を採用した。また, BCC 型 Ni 構造と FCC 型 Ni 構造に関しては, 平衡原子体積の 70%-130% の体積依存のエネルギー曲線も合わせ込みに用いる。

これら合わせ込みに用いる多形構造は幅広い配位数を含む。また, 体積弾性率, 弾性定数, 体積依存のエネルギー曲線も合わせ込みに用いるため, 結合長の変化に対しても十分に広い範囲を合わせ込みことと等価になる。

また, FCC 型 Ni 構造の欠陥生成エネルギーを Optional Fitting Data (A) として用いる。

6.2.4 Zr 同種原子間パラメータ作成のための合わせ込み物性の選択

6.2.2 節でも述べたように本章で用いるポテンシャル関数形は配位数と結合距離に依存するため, Standard Fitting としてはこれらを広範に含む系のエネルギーを合わせ込みに用いる必要がある. 具体的には DIAMOND 型 Zr, SC 型 Zr, BCC 型 Zr, FCC 型 Zr, HCP 型 Zr の凝集エネルギー, 格子定数, HCP 構造 Zr の弾性定数, SC 型 Zr, BCC 型 Zr, FCC 型 Zr, HCP 型 Zr の体積弾性率また, BCC 型 Zr, FCC 型 Zr, HCP 型 Zr に関しては, 平衡原子体積の 70%-130% の体積依存のエネルギー曲線も合わせ込みに用いた.

これら合わせ込みに用いる多形構造は幅広い配位数を含む. また, 体積弾性率, 弾性定数, 体積依存のエネルギー曲線も合わせ込みに用いるため, 結合長の変化に対しても十分に広い範囲を合わせ込むことと等価になる.

また, HCP 型 Zr の欠陥生成エネルギーを Optional Fitting Data (A) として用いる.

6.2.5 ZrNi 異種原子間ポテンシャルパラメータ作成のための合わせ込み物性の選択

本章で用いる原子間ポテンシャルは EAM ポテンシャルであり, 2 元系ポテンシャルは 2 種の原子種間における 2 体ポテンシャルと 2 種の原子の電子密度比を決定する必要がある.

本章で用いるポテンシャル関数形は配位数と結合長に依存するため, Standard Fitting としてはこれらを広範に含む系のエネルギーを合わせ込みに用いる必要がある. また, 配位数の場合, 2 種の元素があるため, 配位数の値だけでなく, 近接原子の原子種の内訳も重要となる. このため, SC 型 2 元系構造, BCC 型 $Zr_{14}Ni_2$ を除く BCC 型 2 元系構造 (後に述べるが物性算出のための第一原理計算が収束しなかったため), FCC 型 2 元系構造, Cu_2Mg 型 2 元系構造, 構造それぞれの平衡状態における格子定数と単元系からの生成エネルギー, FCC 型 Zr_3Ni , FCC 型 $ZrNi_3$, Cu_2Mg 型 Zr_2Ni , Cu_2Mg 型 $ZrNi_2$ の体積弾性率を合わせ込みに用いた. 生成エネルギーは SC 系構造, BCC 系構造, FCC 系構造の基底構造をそれぞれ SC 型 Ni と SC 型 Zr, BCC 型 Ni と BCC 型 Zr, FCC 型 Ni と FCC 型 Zr とした. それ以外の構造は単元系の最安定構造である FCC 型 Ni と HCP 型 Zr を基底構造とした.

Table 6.1 に示すようにこれら合わせ込みに用いる結晶構造は幅広い第 1 近接原子を含み, その内訳の原子種も幅広い. ただし, Table 6.1 で示した配位数は第 1 近接原子のもののみであるが, 本章で用いるポテンシャルのカットオフは長く, 第 2 近接原子以降も大きな影響を及ぼす. このため, はっきりと配位数の局所原子環境を幅広く含んでいるとはいえない. 結合距離の局所原子環境については, 体積弾性率, 弾性定数, エネルギー曲線を合わせ込んでおり, また, 体積弾性率, 弾性定数, 体積依存のエネルギー曲線も合わせ込みに用いるため, 結合長の変化に対しても十分に広い範囲を合わせ込むことと等価になる.

Table 6.1: Coordination numbers of various Zr-Ni binary crystals.

| Structure | | Coordination Number* | | | |
|--------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | Z_{ZrZr}/Z_{Zr} | Z_{ZrNi}/Z_{Zr} | Z_{NiNi}/Z_{Ni} | Z_{NiZr}/Z_{Ni} |
| SC | Zr ₇ Ni | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 | 0/6 | 6/6 |
| SC | Zr ₆ Ni ₂ | 4/6 | 2/6 | 0/6 | 6/6 |
| NaCl | ZrNi | 0/6 | 6/6 | 0/6 | 6/6 |
| SC | Zr ₂ Ni ₆ | 0/6 | 6/6 | 4/6 | 2/6 |
| SC | ZrNi ₇ | 0/6 | 6/6 | 4/6, 6/6 | 2/6, 0/6 |
| BCC | Zr ₁₂ Ni ₄ | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 |
| BCC | Zr ₁₀ Ni ₆ | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 | 0/8 | 8/8 |
| CsCl | ZrNi | 0/8 | 8/8 | 0/8 | 8/8 |
| BCC | Zr ₆ Ni ₁₀ | 0/8 | 8/8 | 2/8, 8/8 | 6/8, 0/8 |
| BCC | Zr ₄ Ni ₁₂ | 0/8 | 8/8 | 4/8, 8/8 | 4/8, 0/8 |
| BCC | Zr ₂ Ni ₁₄ | 0/8 | 8/8 | 6/8, 8/8 | 2/8, 0/8 |
| FCC | Zr ₃ Ni | 8/12 | 4/12 | 0/12 | 12/12 |
| FCC | Zr ₂ Ni ₂ | 4/12 | 8/12 | 4/12 | 8/12 |
| FCC | ZrNi ₃ | 0/12 | 12/12 | 8/12 | 4/12 |
| Cu ₂ Mg | Zr ₂ Ni | 6/12 | 6/12 | 4/16 | 12/16 |
| Cu ₂ Mg | ZrNi ₂ | 4/16 | 12/16 | 6/12 | 6/12 |

Z_{Zr} is total coordination number of atomic species Zr and Z_{ZrNi} is number of atomic species Ni included in Z_{Zr} .

また Optional Fitting Data (A) として, FCC- A_3B_1 構造, FCC- A_2B_2 構造, FCC- A_1B_3 構造, それぞれの Octahedral 型 Zr 挿入型欠陥, Octahedral 型 Ni 挿入型欠陥, Zr 原子に対する (100)Split 型 Zr 挿入型欠陥 (以降, Zr-Zr-Split), Ni 原子に対する (100)Split 型 Zr 挿入型欠陥 (以降, Zr-Ni-Split), Zr 原子に対する (100)Split 型 Ni 挿入型欠陥 (以降, Ni-Zr-Split), Ni 原子に対する (100)Split 型 Ni 挿入型欠陥 (以降, Ni-Ni-Split), 空孔欠陥構造の欠陥生成エネルギーを合わせ込みに用いた.

Optional Fitting Data (B) として, アモルファス $Zr_{70}Ni_{30}$ の RDF を合わせ込みに用いた. また, ZrNi 合金の安定構造である Al_2Cu 型 Zr_2Ni 構造, Fe_2P 型 Zr_2Ni 構造, CrB 型 ZrNi 構造とこの原子種を入れかえた Al_2Cu 型 $ZrNi_2$ 構造, Fe_2P 型 $ZrNi_2$ 構造, の格子定数, エネルギー, 体積弾性率を Optional Fitting Data (B) とした. Optional Fitting Data (A) としなかったのは, これらの構造は格子定数や内部構造パラメータの数が多く, 計算時間が長くなってしまいうためである.

6.2.6 合わせ込み物性の収集

実験値の存在する Ni-FCC の凝集エネルギー, 格子定数, 体積弾性率, 弾性定数, 空孔生成エネルギー, Zr-HCP の凝集エネルギー, 格子定数, 体積弾性率, 弾性定数, 空孔生成エネルギー, $Zr_{70}Ni_{30}$ のアモルファス構造の RDF, Cu_2Mg 型 $ZrNi_2$ 構造の格子定数, Ti_2Ni 構造の格子定数, CrB 構造の格子定数以外は平面波密度汎関数法パッケージ VASP[25][26] を用いた第一原理計算によって求め, それ以外の HCP 構造の物性は実験から得た.

第一原理計算の計算条件はイオンコアと価電子の相互作用は PAW 法 [49][50] によって記述し, 平面波のカットオフを 400eV, 交換相関項にはスピンを考慮した Perdew, Burke, Ernzerhof による GGA[73] を用いた. k 点は Monkhorst-Pack の特殊点法 [51] を用いて, 発生を行った. Methfessel-Paxton 法 [74] によって, 波動関数の Smearing を行い, Smearing の幅を一様に 0.2eV とした.

平面波密度汎関数法を用いた第一原理計算においては, 正しく凝集エネルギーの絶対値を算出することができない. このため, 凝集エネルギーについては, 基底構造のエネルギーに関しては実験値を用い, その他の構造のエネルギーに関しては, 基底構造からの生成エネルギーを合わせ込みに用いる. 本章における基底構造は Ni-FCC と Zr-HCP となる.

平面波密度汎関数法を用いた第一原理計算においては, 正しく格子定数を算出することができない. このため, Ni 単元系については Ni-FCC の格子定数が合うようにスケーリングし, Zr 単元系については Zr-HCP の原子体積が合うようにスケーリングし, Zr-Ni 2 元系については $ZrNi_2$ - Cu_2Mg 構造の格子定数が合うようにスケーリングしている.

また, 本章で行った第一原理計算においては, Zr 単元系に関しては Table 6.3 に示すように弾性的性質をほぼ再現するが, Ni 単元系に関しては Table 6.4 に示すように

実験値からおおよそ 10% 程度乖離する。このため、Ni 単元系における体積弾性率に関しては Ni-FCC の体積弾性率が実験値と合うように式 (3.1) を用いて、スケーリングを行う。このため、実験値から 1% 程度の範囲に収まる、Zr 単元系についても Zr-HCP の体積弾性率が実験値と合うように式 (3.1) を用いて、スケーリングを行う。加えて Zr-Ni 2 元系についても基準となる Ni の体積弾性率がスケーリングされるため、式 (3.1) を用いて、第一原理計算を用いて得られた Zr-Ni2 元系の体積弾性率を変換して合わせ込みに用いている。さらに、エネルギー曲線についてもスケーリングした体積弾性率を式 (3.5) に用いて、スケーリングした体積弾性率と矛盾のないように変換を行う。

Zr₇₀Ni₃₀ の RDF は Matsubara らによる実験による RDF[75] を用いる。この RDF は Spring-8 の BL04B2 ビームラインにおける X 線回折装置で測定したデータである。

6.2.7 ポテンシャルパラメータの最適化

遺伝的アルゴリズムを用いてポテンシャルパラメータの最適化を行った。Zr 単元系ポテンシャルパラメータと Ni 単元系ポテンシャルパラメータの算出のためにはそれぞれの Standard Fitting Data と Optimal Fitting Data (A) を用いて合わせ込みを行った。Zr-Ni-2 元系ポテンシャルパラメータは Standard Fitting Data と Optimal Fitting Data (A) を合わせ込んだ複数のポテンシャルパラメータセットの中から Optional Fitting Data (B) の再現性の高いポテンシャルパラメータセットを選んだ。Zr₇₀Ni₃₀ のアモルファスはメルトクエンチ (MQ) 法によって得る。Zr₇₀Ni₃₀ 組成にした Zr 原子 350 個、Ni 原子 150 個からなる FCC 構造を、NVT アンサンブルで、5000K まで昇温し、5000K で 0.216nsec 保ち、NPT アンサンブルで、これを 4×10^{12} K/sec で冷却した後、500K において、2.16nsec アニールした。500K でアニールしたのは、おおよそどのようなポテンシャルパラメータセットでも 300K、400K、500K、600K、700K の各温度でアニールすると 500K で最もエネルギーが低くなったためである。1 回の計算ではアモルファスの RDF は再現できず、複数のポテンシャルを作成した結果、 $f_{e,ZrNi}$ がアモルファスの RDF について影響を及ぼすことが確認されたため、様々な $f_{e,ZrNi}$ の値を持つポテンシャルパラメータセットを作成し、この中からアモルファスの RDF を再現することのできるポテンシャルパラメータセットを得た。

6.3 結果

6.3.1 ポテンシャルパラメータ

合わせ込みの結果、Zr 単元系ポテンシャルパラメータ、Ni 単元系ポテンシャルパラメータ、Zr-Ni2 元系ポテンシャルパラメータを得た。得られたポテンシャルパラメータを Table 6.2 に示す。

Table 6.2: Developed Potential Parameters for Zr-Ni Systems.

| parameters | Zr-Zr | Ni-Ni | Zr-Ni |
|-------------------------|----------|----------|----------|
| f_e | 1.00000 | 1.00000 | 0.21500 |
| r_e | 3.79237 | 2.32685 | 2.55111 |
| ρ_e | 29.14275 | 11.18498 | — |
| ρ_s | 27.00354 | 12.30348 | — |
| α | 6.74927 | 9.55109 | 5.25817 |
| β | 3.58856 | 3.65055 | 2.94328 |
| A | 0.21965 | 0.41953 | 0.72302 |
| B | 0.37834 | 0.51023 | 0.82486 |
| κ | 0.14252 | 0.74640 | 0.49908 |
| λ | 0.71208 | 0.95262 | 1.34103 |
| n_κ | 39.36483 | 20.00000 | 28.47463 |
| n_λ | 17.43996 | 20.00000 | 31.59732 |
| F_{n0} | -4.48115 | -2.88854 | — |
| F_{n1} | -0.23628 | -0.03351 | — |
| F_{n2} | 1.60210 | 0.19877 | — |
| F_{n3} | -2.64277 | -2.65627 | — |
| F_0 | -4.48697 | -2.88988 | — |
| F_1 | -0.14233 | 0.00000 | — |
| F_2 | 1.64714 | 0.26867 | — |
| F_3 | -0.62197 | 0.17390 | — |
| η | 0.71160 | 0.70541 | — |
| F_e | -4.56219 | -2.88266 | — |
| $\frac{\rho_n}{\rho_e}$ | 0.96976 | 0.92771 | — |
| $\frac{\rho_o}{\rho_e}$ | 1.57419 | 1.32697 | — |

Zr-Zr, Ni-Ni, Zr-Ni の 2 体ポテンシャル関数部 $\Phi_{ZrZr}(r)$, $\Phi_{NiNi}(r)$, $\Phi_{ZrNi}(r)$ Fig. 6.1 に示す.

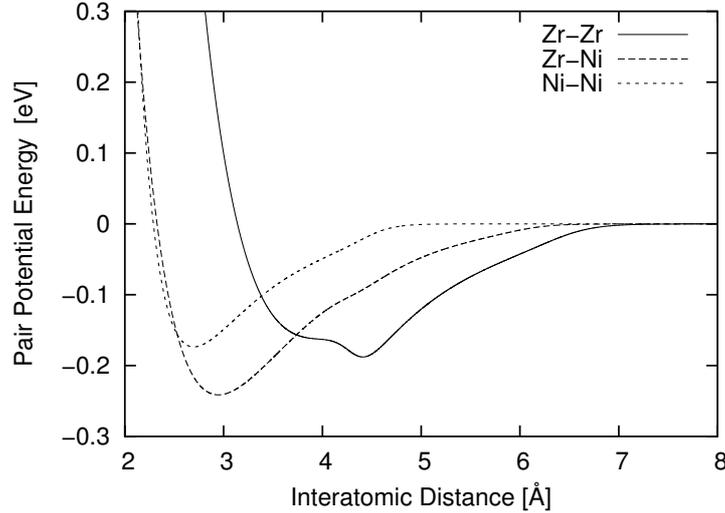


Fig. 6.1: Φ_{ZrZr} , Φ_{ZrNi} and Φ_{NiNi} as a function of bond length.

Zr の部分電子密度 $f_{Zr}(r)$, Ni の部分電子密度 $f_{Ni}(r)$ をそれぞれ, Fig. 6.2 Fig. 6.3 に示す.

Zr の埋め込み電子関数 $F_{Zr}(\rho)$, Ni の埋め込み電子関数 $F_{Ni}(\rho)$ の形状をそれぞれ Fig.6.4, Fig.6.5 に示す. とともに接続点 $T_n = \frac{\rho_n}{\rho_e}$, $T_o = \frac{\rho_o}{\rho_e}$ において滑らかに接続している様子がわかる.

Zr の埋め込み電子関数の電子密度による 1 階微分 $\frac{dF_{Zr}(\rho)}{d\rho}$, Ni の埋め込み電子関数の電子密度による 1 階微分 $\frac{dF_{Ni}(\rho)}{d\rho}$ の形状をそれぞれ Fig.6.6, Fig.6.7 に示す. とともに接続点 $T_n = \frac{\rho_n}{\rho_e}$, $T_o = \frac{\rho_o}{\rho_e}$ において滑らかに接続している様子がわかる

Zr の埋め込み電子関数の電子密度による 2 階微分 $\frac{d^2F_{Zr}(\rho)}{d\rho^2}$, Ni の埋め込み電子関数の電子密度による 2 階微分 $\frac{d^2F_{Ni}(\rho)}{d\rho^2}$ の形状をそれぞれ Fig.6.8, Fig.6.9 に示す. とともに接続点 $T_n = \frac{\rho_n}{\rho_e}$, $T_o = \frac{\rho_o}{\rho_e}$ において接続しているが, 滑らかではなく, 3 階微分は連続していないことがわかる.

6.3.2 合わせ込みに用いた結晶の物性値と欠陥の物性値の再現性

Table 6.3 に開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した HCP 型 Zr の物性値を示す. 凝集エネルギー, 格子定数, c/a 比, 体積弾性率, 弾性定数, 空孔生成エネルギーがほぼ合わせ込みに用いた物性値と一致している. 比較のために Ackland ら [76] の Zr 系ポテンシャルの結果も示す. 弾性定数の再現性でわずかに劣っているものの, 今回開

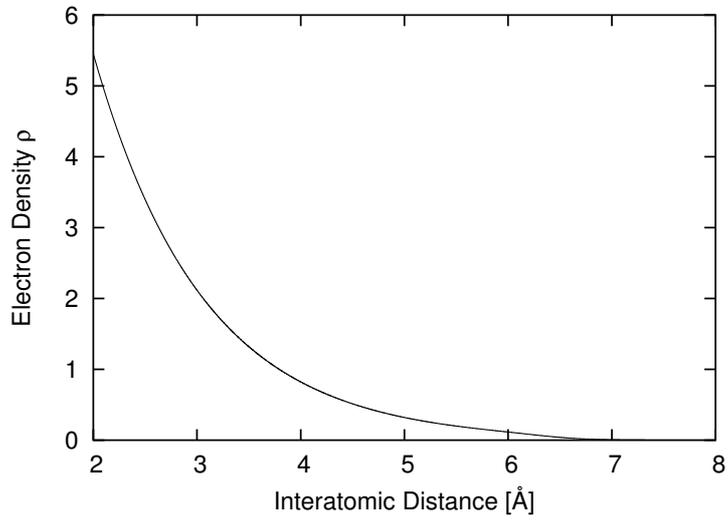


Fig. 6.2: f_{Zr} as a function of interatomic distance.

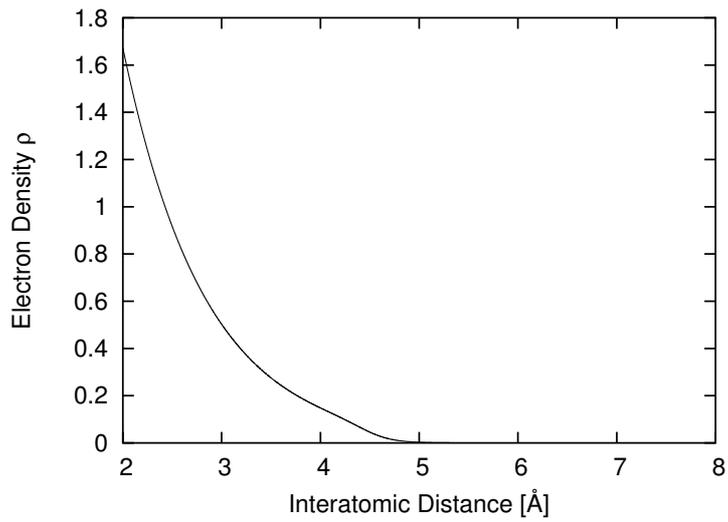


Fig. 6.3: f_{Ni} as a function of interatomic distance.

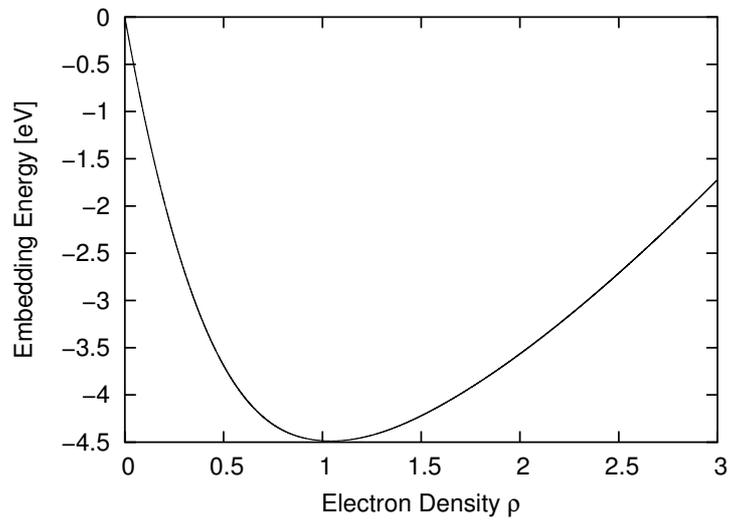


Fig. 6.4: F_{Zr} as a function of electron density.

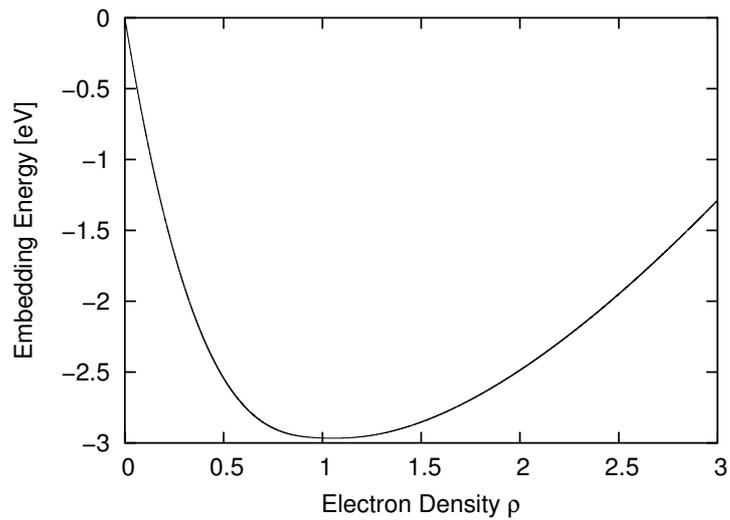


Fig. 6.5: F_{Ni} as a function of electron density.

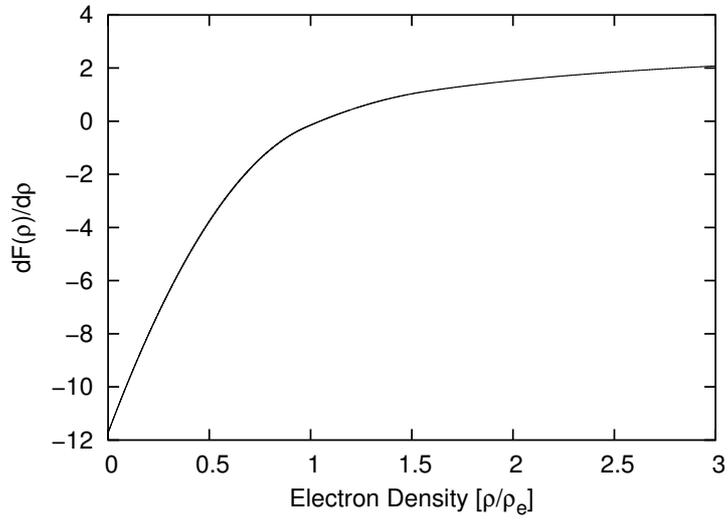


Fig. 6.6: $\frac{dF_{Zr}}{d\rho}$ as a function of electron density.

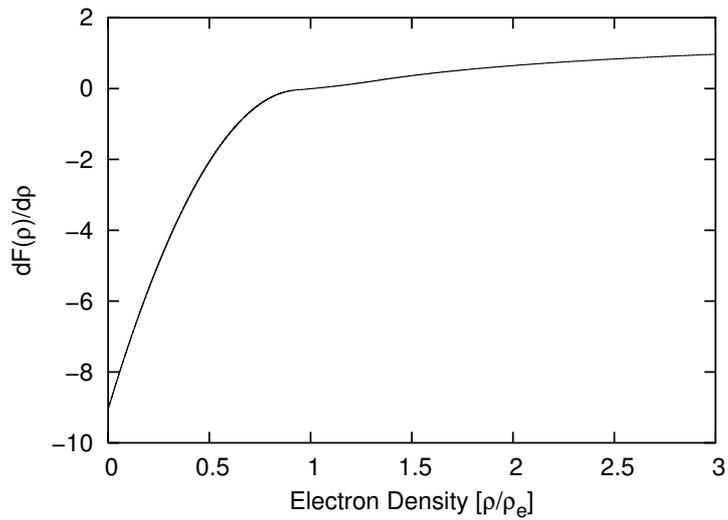


Fig. 6.7: $\frac{dF_{Ni}}{d\rho}$ as a function of electron density.

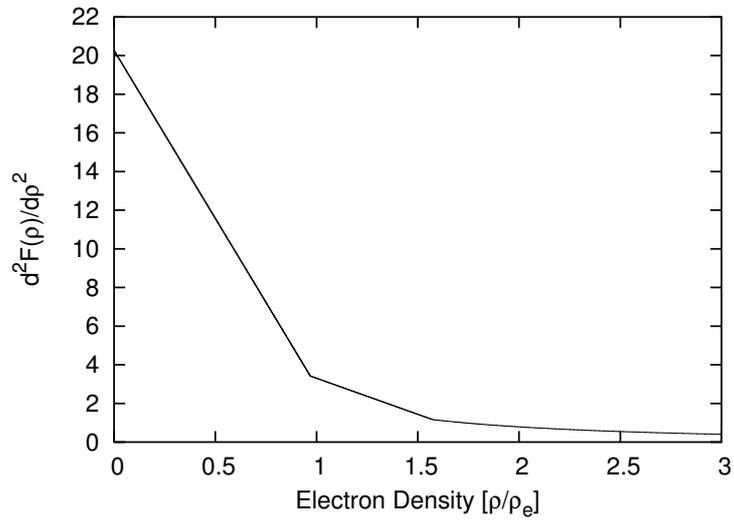


Fig. 6.8: $\frac{d^2 F_{Zr}}{d\rho^2}$ as a function of electron density.

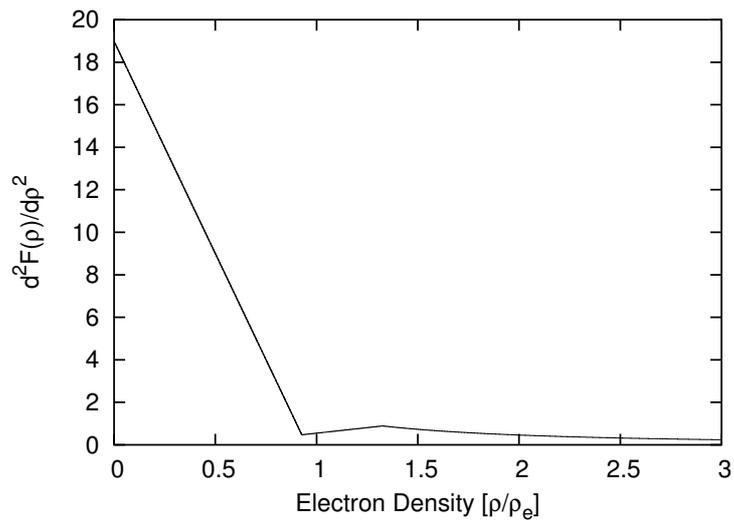


Fig. 6.9: $\frac{d^2 F_{Ni}}{d\rho^2}$ as a function of electron density.

発した Zr 系ポテンシャルは Ackland らの原子間ポテンシャルほぼ同等の再現性を示している。

Table 6.3: Material Properties for HCP Zr.

| Crystal | EAM | Exp. ^a (GGA) | Ackland et al. ^b |
|-------------------------------|--------|-------------------------|-----------------------------|
| Lattice Constant A[Å] | 3.237 | 3.2312 | 3.249 |
| Lattice Constant C[Å] | 5.149 | 5.1477 | 5.172 |
| Cohesive Energy [eV/atom] | -6.250 | -6.25 | -6.25 |
| Bulk Modulus [GPa] | 96.7 | 96.6 (97.4) | 105 |
| C ₁₁ [GPa] | 127.0 | 144 | 150 |
| C ₁₂ [GPa] | 68.2 | 74 | 85 |
| C ₁₃ [GPa] | 88.4 | 67 | 76 |
| C ₃₃ [GPa] | 175.1 | 166 | 175 |
| C ₅₅ [GPa] | 29.6 | 33.4 | 33.2 |
| Vacancy Formation Energy [eV] | 1.74 | 1.70 | 1.786 |

^aReferences [77] and references therein

^bReferences [76]

Table 6.4 に開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した FCC 型 Ni の物性値を示す。凝集エネルギー, 格子定数, 体積弾性率, 弾性定数, 空孔生成エネルギーがほぼ合わせ込みに用いた物性値と一致している。比較のために Mishin らの Ni 系ポテンシャルの結果も示すが, 同等の再現性を示している。

開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した Zr 多形構造の凝集エネルギーと平衡結合長をそれぞれ Table 6.5, Table 6.6 に示す。BCC 型 Zr, FCC 型 Zr の凝集エネルギーに関してはほぼ第一原理計算による値と一致している。DIAMOND 型 Zr, SC 型 Zr の凝集エネルギーに関してはやや第一原理計算と異なる値となったが, これらの構造はエネルギーが高く, ほぼ出現しない構造であるため, あまり重要な物性値ではなく, 最安定構造である HCP 型 Zr よりエネルギーがかなり大きいということさえ再現できていれば問題はないと考えられる。BCC 型 Zr, FCC 型 Zr の平衡結合長に関してはほぼスケーリングした第一原理計算による値と一致している。DIAMOND 型 Zr, SC 型 Zr の平衡結合長に関してはややスケーリングした第一原理計算と異なる値となったが, これらの構造はエネルギーが高く, ほぼ出現しない構造であるため, あまり重要な物性値ではなく, 大きな問題はないと考えられる。

開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した HCP 型 Zr, FCC 型 Zr, BCC 型 Zr, SC 型 Zr の原子体積依存のエネルギー曲線をそれぞれ Fig. 6.12, Fig. 6.13, Fig. 6.11, Fig. 6.10 示す。また, HCP 型 Zr, FCC 型 Zr, BCC 型 Zr, SC 型 Zr の体積弾性率を Table 6.7 に示す。HCP 型 Zr, FCC 型 Zr, BCC 型 Zr の原子体積依存のエネルギー曲線と体積

Table 6.4: Material Properties for FCC Ni.

| crystal | EAM | Exp. (GGA) | Mishin et al. ^d |
|-------------------------------|--------|--------------------|----------------------------|
| Lattice Constant [Å] | 3.520 | 3.52 ^a | 3.52 |
| Cohesive Energy [eV/atom] | -4.440 | -4.44 ^a | -4.45 |
| Bulk Modulus [GPa] | 179.4 | 180.4 (200.4) | 181 |
| C ₁₁ [GPa] | 243.6 | 246.5 ^b | 247 |
| C ₁₂ [GPa] | 147.2 | 147.3 ^b | 148 |
| C ₄₄ [GPa] | 128.0 | 124.7 ^b | 125 |
| Vacancy Formation Energy [eV] | 1.70 | 1.6 ^c | 1.60 |

^aReferences[78]

^bReferences[79]

^cReferences[80]

^dReferences[7]

Table 6.5: Relative Energies for Zr Polytypes in eV/atom.

| crystal | EAM | GGA |
|---------|-------|-------|
| DIAMOND | 1.019 | 2.310 |
| SC | 0.462 | 0.841 |
| BCC | 0.061 | 0.078 |
| HCP | 0 | 0 |
| FCC | 0.034 | 0.040 |

Table 6.6: Lattice Constants for Zr Polytypes.

| Crystal | Axis | EAM | Scaled GGA (Exp.) |
|---------|------|-------|-------------------|
| DIAMOND | A | 6.245 | 6.114 |
| SC | A | 3.066 | 2.893 |
| BCC | A | 3.586 | 3.565 |
| HCP | A | 3.237 | 3.228 (3.232) |
| | C | 5.149 | 5.160 (5.149) |
| FCC | A | 4.542 | 4.519 |

第 6 章 金属結合 2 元系への適用

弾性率は、ほぼ第一原理計算によるエネルギー曲線と体積弾性率に一致した。SC 型 Zr の体積弾性率やエネルギー曲線は第一原理計算によるものと大きく異なったが、SC 型 Zr は重要ではない構造であるため問題にはならないと考えられる。

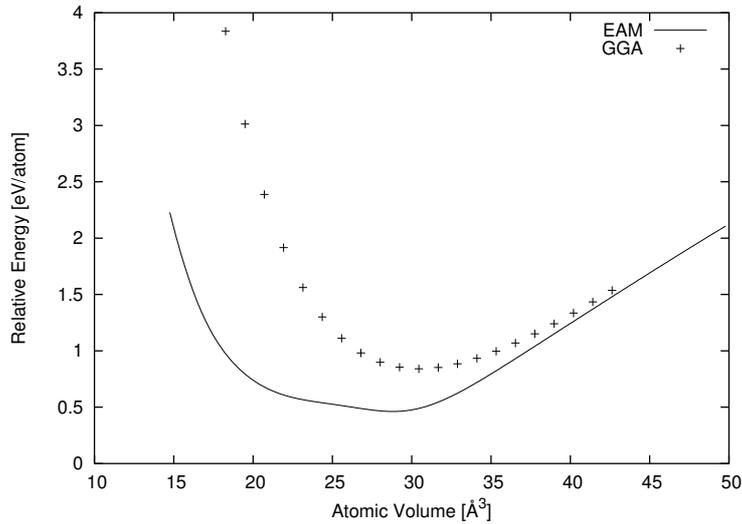


Fig. 6.10: Energy curve as a function of atomic volume for SC-Zr.

Table 6.7: Bulk moduli for SC-Zr, BCC-Zr, FCC-Zr and HCP-Zr.

| | Bulk Modulus [GPa] | |
|-----|--------------------|------------|
| | New Pot. | Scaled GGA |
| SC | 86.3 | 65.3 |
| BCC | 92.4 | 90.1 |
| FCC | 87.4 | 93.7 |
| HCP | 179.4 | 180.4 |

開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した Ni 多形構造の凝集エネルギーと平衡結合長をそれぞれ Table 6.8, Table 6.9 に示す。BCC 型 Ni, FCC 型 Ni の凝集エネルギーに関してはほぼ第一原理計算による値と一致している。DIAMOND 型 Ni, SC 型 Ni の凝集エネルギーに関してはやや第一原理計算と異なる値となったが、これらの構造はエネルギーが高く、ほぼ出現しない構造であるため、あまり重要な物性値ではなく、最安定構造である HCP 型 Ni よりエネルギーがかなり大きいということさえ再現できていれば問題はないと考えられる。BCC 型 Ni, FCC 型 Ni の平衡結合長に関してはほぼスケールリングした第一原理計算による値と一致している。DIAMOND 型 Ni, SC 型 Ni の平衡結合長に関してはややスケールリングした第一原理計算と異なる値となったが、

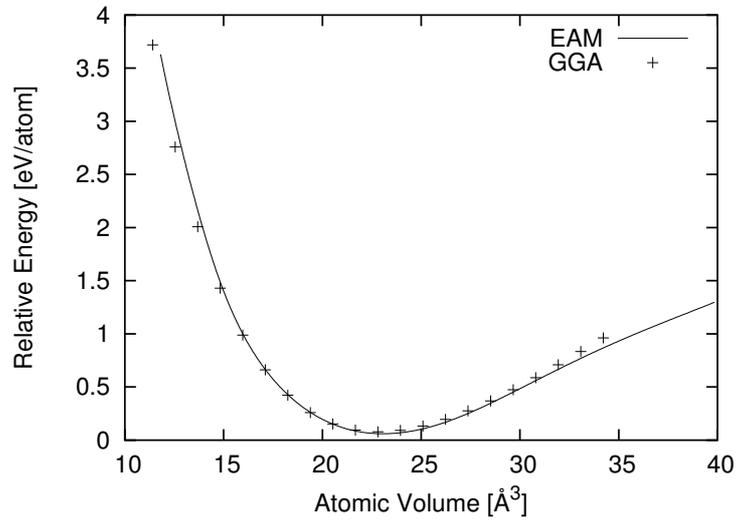


Fig. 6.11: Energy curve as a function of atomic volume for BCC-Zr.

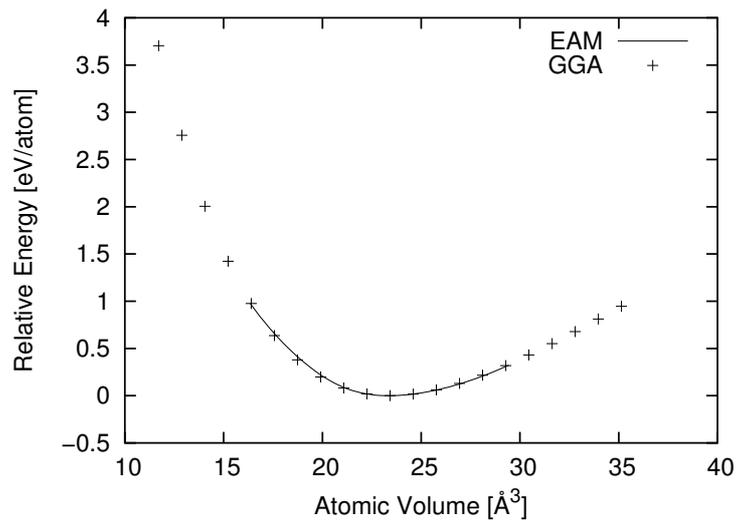


Fig. 6.12: Energy curve as a function of atomic volume for HCP-Zr.

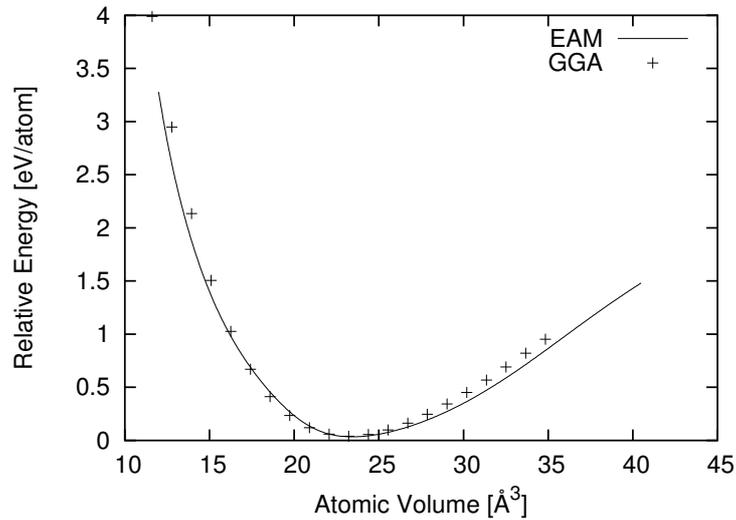


Fig. 6.13: Energy curve as a function of atomic volume for FCC-Zr.

これらの構造はエネルギーが高く、ほぼ出現しない構造であるため、あまり重要な物性値ではなく、大きな問題はないと考えられる。

Table 6.8: Relative Energies for Ni Polytypes.

| crystal | Relative Energy [eV/atom] | |
|---------|---------------------------|-------|
| | EAM | GGA |
| DIAMOND | 1.253 | 2.818 |
| SC | 0.498 | 0.692 |
| BCC | 0.089 | 0.095 |
| HCP | 0.019 | 0.023 |
| FCC | 0 | 0 |

開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した FCC 型 Ni, BCC 型 Ni, SC 型 Ni の原子体積依存のエネルギー曲線をそれぞれ Fig. 6.16, Fig. 6.15, Fig. 6.14 示す。また, FCC 型 Ni, BCC 型 Ni, SC 型 Ni の体積弾性率を Table 6.10 に示す。HCP 型 Ni, FCC 型 Ni の原子体積依存のエネルギー曲線と体積弾性率は、ほぼ第一原理計算によるエネルギー曲線と体積弾性率に一致した。BCC 型 Ni の原子体積依存のエネルギー曲線の全体的な形状は第一原理計算によるエネルギー曲線にほぼ一致したものの、体積弾性率、エネルギー曲線の平衡点付近における細かな形状は第一原理計算によるものと大きく異なってしまったが、これ以上の合わせ込みを行うことは出来なかった。Ni-SC 構造の体積弾性率やエネルギー曲線は第一原理計算によるものと大きく異なったが、SC 構造は重要ではない構造であるため問題にはならないと考えられる。

Table 6.9: Lattice Constants for Ni Polytypes.

| Crystal | Axis | Lattice constants[\AA] | |
|---------|------|-----------------------------------|-------------------|
| | | EAM | scaled GGA (Exp.) |
| DIAMOND | A | 5.171 | 5.100 |
| SC | A | 2.366 | 2.329 |
| BCC | A | 2.805 | 2.802 |
| HCP | A | 2.484 | 2.488 |
| | C | 4.107 | 4.082 |
| FCC | A | 3.520 | 3.520 (3.52) |

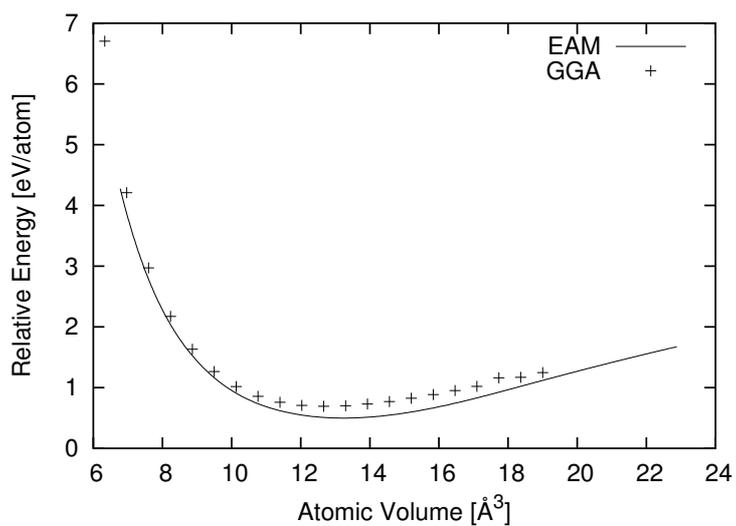


Fig. 6.14: Energy curve as a function of atomic volume for SC-Ni.

Table 6.10: Bulk moduli for SC-Ni, BCC-Ni and FCC-Ni.

| | Bulk modulus | |
|-----|--------------|------------|
| | New Pot. | Scaled GGA |
| SC | 124.1 | 124.0 |
| BCC | 80.5 | 172.1 |
| FCC | 179.4 | 180.4 |

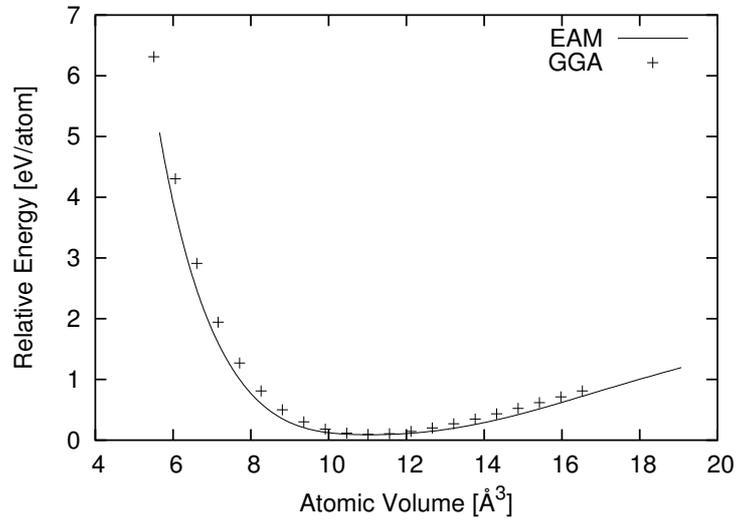


Fig. 6.15: Energy curve as a function of atomic volume for BCC-Ni.

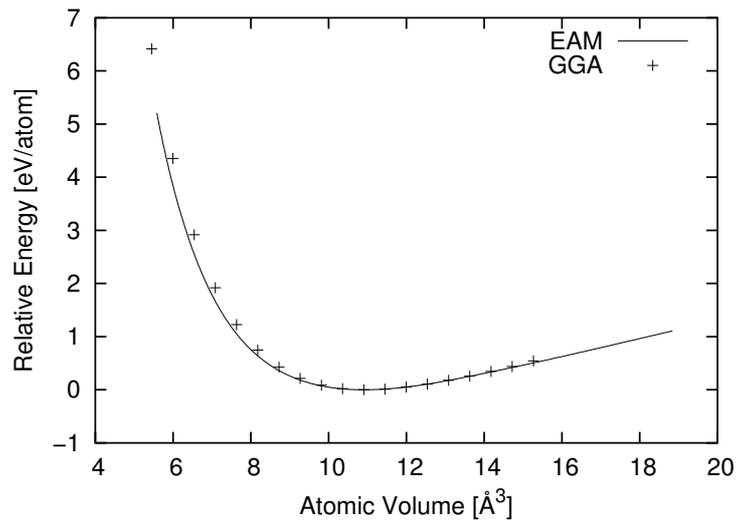


Fig. 6.16: Energy curve as a function of atomic volume for FCC-Ni.

第 6 章 金属結合 2 元系への適用

開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した合わせ込みに用いた Zr-Ni 系結晶の格子定数, 生成エネルギーをそれぞれ Table 6.12, Table 6.3.2, 示す. SC 型 2 元系構造, BCC 型 2 元系系構造, FCC 型 2 元系構造の格子定数に関しては NaCl 型 ZrNi, FCC 型 Zr₃Ni FCC 型 ZrNi₃ を除き, おおよそスケールした第一原理計算の値 (Scaled GGA) から 1%以内となっており, 良く一致している. NaCl 構造に関しては Scaled GGA から 4%程度, FCC 型 Zr₃Ni, FCC 型 ZrNi₃ に関しては 2%程度のずれである.

Table 6.11: Reaction Energies of Zr-Ni binary crystals used for fitting.

| Crystal | Stoichiometry | Reaction energy [eV/atom] | |
|--------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|
| | | EAM | GGA |
| SC | Zr ₇ Ni | -0.033 | -0.104 |
| SC | Zr ₆ Ni ₂ | 0.233 | -0.323 |
| NaCl | Zr ₄ Ni ₄ | -0.658 | -0.881 |
| SC | Zr ₂ Ni ₆ | -0.492 | -0.606 |
| SC | ZrNi ₇ | -0.301 | -0.246 |
| BCC | Zr ₁₂ Ni ₄ | -0.189 | -0.052 |
| BCC | Zr ₁₀ Ni ₆ | -0.284 | -0.236 |
| BCC | Zr ₈ Ni ₈ | -0.465 | -0.446 |
| CsCl | Zr ₆ Ni ₁₀ | -0.410 | -0.343 |
| BCC | Zr ₄ Ni ₁₂ | -0.371 | -0.381 |
| BCC | Zr ₂ Ni ₁₄ | -0.243 | -0.163 |
| FCC | Zr ₃ Ni | -0.104 | -0.021 |
| FCC | Zr ₂ Ni ₂ | -0.407 | -0.379 |
| FCC | ZrNi ₃ | -0.358 | -0.440 |
| Cu ₂ Mg | Zr ₂ Ni | 0.385 | 0.596 |
| Cu ₂ Mg | ZrNi ₂ | -0.419 | -0.415 |
| Al ₂ Cu | Zr ₂ Ni | -0.299 | -0.327 |
| Al ₂ Cu | ZrNi ₂ | -0.212 | -0.191 |
| Fe ₂ P | Zr ₂ Ni | -0.207 | -0.213 |
| Fe ₂ P | ZrNi ₂ | -0.277 | -0.152 |
| Ti ₂ Ni | Zr ₂ Ni ₁ | -0.282 | -0.239 |
| CrB | ZrNi | -0.352 | -0.462 |

Table 6.14 に合わせ込みに用いた欠陥構造の生成エネルギーを示す. FCC 型 ZrNi₃ への Zr-Octahedral 挿入型欠陥, Ni-Octahedral 挿入型欠陥, FCC 型 ZrNi₃ 構造への Zr-Zr-Split 挿入型欠陥, Ni-Zr-Split 挿入型欠陥を除いて, 新たに開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した欠陥生成エネルギーは多くの構造で第一原理計算による欠陥生成

Table 6.12: Lattice constants of Zr-Ni binary crystals used for fitting.

| Crystal | stoichiometry | Axis | Lattice constant [\AA] | |
|--------------------|----------------------------------|------|-----------------------------------|------------|
| | | | EAM | Scaled GGA |
| SC | Zr ₇ Ni | A | 5.620 | 5.606 |
| SC | Zr ₆ Ni ₂ | A | 5.431 | 5.414 |
| NaCl | Zr ₄ Ni ₄ | A | 5.021 | 5.188 |
| SC | Zr ₂ Ni ₆ | A | 4.788 | 4.833 |
| SC | ZrNi ₇ | A | 4.733 | 4.734 |
| BCC | Zr ₁₂ Ni ₄ | A | 6.729 | 6.672 |
| BCC | Zr ₁₀ Ni ₆ | A | 6.513 | 6.527 |
| BCC | Zr ₈ Ni ₈ | A | 3.157 | 3.179 |
| CsCl | Zr ₆ Ni ₁₀ | A | 6.142 | 6.163 |
| BCC | Zr ₄ Ni ₁₂ | A | 5.992 | 5.940 |
| BCC | Zr ₂ Ni ₁₄ | A | 5.735 | 5.741 |
| FCC | Zr ₃ Ni | A | 4.334 | 4.239 |
| FCC | Zr ₂ Ni ₂ | A | 4.465 | 4.492 |
| | | C | 3.157 | 3.187 |
| FCC | ZrNi ₃ | A | 3.642 | 3.721 |
| Cu ₂ Mg | Zr ₂ Ni | A | 7.701 | 7.693 |
| Cu ₂ Mg | ZrNi ₂ | A | 6.950 | 6.916 |
| Al ₂ Cu | Zr ₂ Ni | A | 6.280 | 6.447 |
| | | C | 5.242 | 5.179 |
| Al ₂ Cu | ZrNi ₂ | A | 4.814 | 4.978 |
| | | C | 7.624 | 7.270 |
| Fe ₂ P | Zr ₂ Ni | A | 6.605 | 6.827 |
| | | C | 4.338 | 4.156 |
| Fe ₂ P | ZrNi ₂ | A | 7.393 | 7.356 |
| | | C | 2.681 | 2.719 |
| CrB | ZrNi | A | 3.009 | 3.267 |
| | | B | 9.510 | 9.903 |
| | | C | 4.329 | 4.107 |

第 6 章 金属結合 2 元系への適用

Table 6.13: Bulk moduli of Zr-Ni binary crystals used for fitting.

| crystal | stoichiometry | EAM | Scaled GGA |
|--------------------|--------------------|-------|------------|
| FCC | Zr ₃ Ni | 95.9 | 100.0 |
| FCC | ZrNi ₃ | 154.4 | 154.5 |
| Cu ₂ Mg | Zr ₂ Ni | 79.1 | 75.4 |
| Cu ₂ Mg | ZrNi ₂ | 143.8 | 147.2 |

エネルギーから 0.5 eV/defect 以内, それ以外の構造でも構造で第一原理計算による欠陥生成エネルギーから 1.0 eV/defect 以内, となっている. 1.0 eV/defect 以内に収まらなかった欠陥構造の欠陥生成エネルギーは総じて高い値であり, 新たに開発した原子間ポテンシャルを用いて算出した欠陥生成エネルギーも第一原理計算による値と外れているものの, 欠陥生成エネルギーが大きいという傾向そのものは再現している.

Table 6.14: Defect formation energies of Zr-Ni defected structures used for fitting. In this table, Octa , Split and Mono vac indicate Octahedral-type interstitial, split(100)-type interstitial and Mono vacancy, respectively

| Original Crystals | Stoichiometry | defect type | defected atom | Defect formation energy [eV/defect] | |
|--|-----------------------------------|-------------|---------------|-------------------------------------|--------|
| | | | | EAM | GGA |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₅ Ni ₈ | Octa | Zr | 4.575 | 6.114 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₄ Ni ₉ | Octa | Ni | 1.043 | 2.772 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₇ Ni ₁₆ | Octa | Zr | 2.670 | 3.321 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₆ Ni ₁₇ | Octa | Ni | 1.130 | 2.250 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₉ Ni ₂₄ | Octa | Zr | 0.167 | 0.219 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₈ Ni ₂₅ | Octa | Ni | 0.946 | 0.339 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₅ Ni ₈ | Split | Zr-Zr | 4.346 | 5.143 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₅ Ni ₈ | Split | Zr-Ni | -2.192 | -1.761 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₄ Ni ₉ | Split | Ni-Zr | 1.263 | 2.113 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₄ Ni ₉ | Split | Ni-Ni | -4.366 | -3.995 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₇ Ni ₁₆ | Split | Zr-Zr | 2.710 | 2.513 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₇ Ni ₁₆ | Split | Zr-Ni | 2.639 | 3.178 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₆ Ni ₁₇ | Split | Ni-Zr | 1.263 | 0.978 |
| FCC-type Zr ₂ Ni ₂ | Zr ₁₆ Ni ₁₇ | Split | Ni-Ni | 1.174 | 1.328 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₉ Ni ₂₄ | Split | Zr-Zr | 3.206 | 7.072 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₉ Ni ₂₄ | Split | Zr-Ni | 0.161 | 0.232 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₈ Ni ₂₅ | Split | Ni-Zr | 2.875 | 4.408 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₈ Ni ₂₅ | Split | Ni-Ni | 0.940 | 0.524 |
| FCC-type Zr ₃ Ni | Zr ₂₄ Ni ₇ | Mono Vac | Ni | 1.760 | 2.213 |
| FCC-type ZrNi ₃ | Zr ₇ Ni ₂₃ | Mono Vac | Zr | 3.100 | 2.932 |

6.3.3 $Zr_{70}Ni_{30}$ アモルファスの特性

原子間ポテンシャル作成時においては節で述べたような手法でアモルファスを作成したが、本節ではより丁寧なチェックのためにより大きな空間スケール、時間スケールでアモルファス $Zr_{70}Ni_{30}$ を作成する。Zr 原子 700 個, Ni 原子 300 個を含む FCC 型構造を 5000K まで昇温し, 5000K で 0.2nsec 保ち, これを $4 \times 10^{12} K/sec$ で冷却して得られた as-quenched アモルファス構造を 8 ケース作成した。それぞれ 500K で 21.6nsec アニールを行って, 緩和されたアモルファス構造を得た。得られたアモルファスの密度は $7.14-7.17 g/cm^3$ となり, 実験値 ($7.03 g/cm^3$) より 1-2% 程度大きくなった。

Fig. 6.17, に 500K でアニールした後の構造の 300K における RDF の 8 ケースの平均を示す。これらの RDF に関しては, 全般的には実験による RDF とほぼ一致した。しかしながら, 実験による RDF にはなかった小さなショルダーが 4.5 \AA 付近にできる, 第 2 ピークの位置が実験値に比べて 0.1 \AA 程度短い, 高さがわずかに高い第 3 ピークの位置が実験値に比べてやや長く, 高さがわずかに高いなどの特徴が現れた。

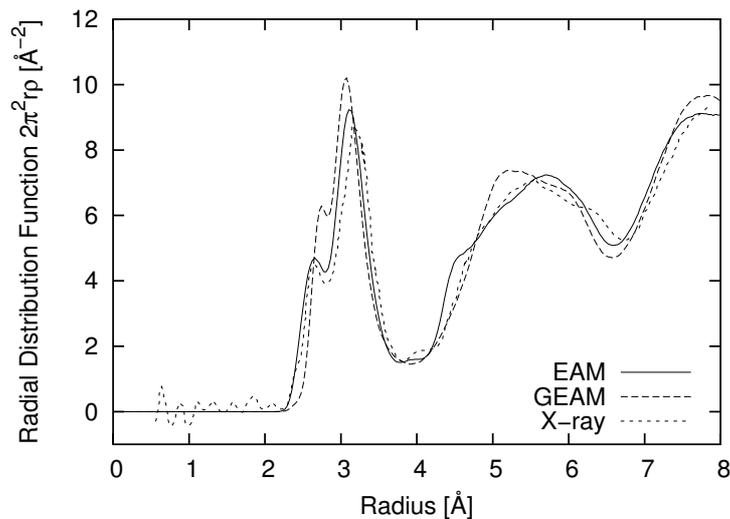


Fig. 6.17: Averaged radial distribution functions for 8 case of $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous structures annealed at 500K. Experimental as-quenched data are shown for comparison.

6.4 考察

開発した原子間ポテンシャルの適用範囲を調べるために, 開発した原子間ポテンシャルを用いた古典分子動力学計算によって合わせ込みに用いた $Zr_{70}Ni_{30}$ 以外の組成である $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$ アモルファス構造を作成し, 実験による物性の再現性を確かめる。実

験による物性は X 線回折によって得られた $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$ アモルファス構造の Zr-Zr, Ni-Zr, Ni-Ni の部分動径分布関数 (Partial Radial Distribution Function: PRDF)[81]. (Xu et al.[82] が指摘しているように参考文献 [81] は "Anomalous wide angle x-ray scattering of amorphous Ni_2Zr alloy" となっているが実際に用いられている試料は $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$.) これら実験から得られた PRDF から計算した RDF を計算との比較のために用いる. また, GEAM ポテンシャルを用いて計算した RDF も比較のために示す. 開発した原子間ポテンシャルを用いて計算した RDF は, やや鋭い第 1 ピークを除いて GEAM ポテンシャルを用いて計算された RDF 同様ほぼ実験による RDF と一致した.

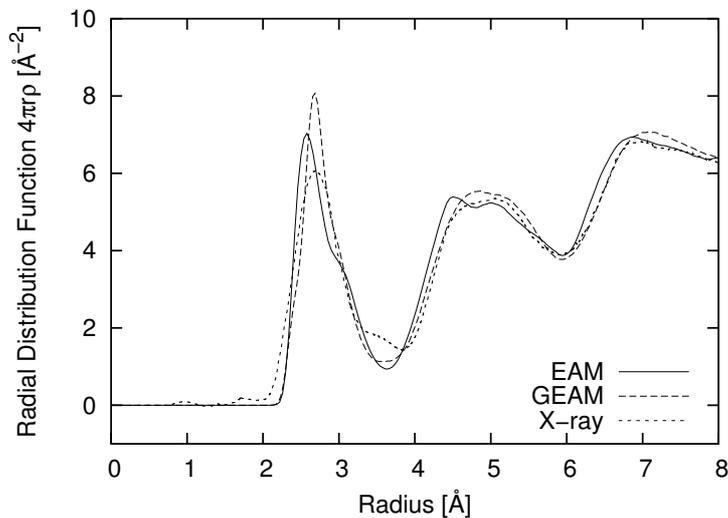


Fig. 6.18: Radial distribution functions of $Zr_{36.3}Ni_{63.7}$ amorphous structure. That of experimental data[81] and that obtained using GEAM potential are shown for comparison.

6.5 結言

提案したポテンシャル作成手法を用いて, Zr-Ni 2 元系のための原子間ポテンシャルを作成した. ポテンシャル関数形には EAM ポテンシャル関数形を採用した. Zr 単元系ポテンシャルパラメータ, Ni 単元系ポテンシャルパラメータを開発するためには安定構造の格子定数, 凝集エネルギー, 弾性定数, 体積弾性率, 原子体積依存のエネルギー曲線, 多形構造の格子定数, 凝集エネルギー, 体積弾性率, を Standard Fitting Data として採用し, 安定構造の空孔生成エネルギーを Optional Fitting Data (A) として採用した. Zr-Ni2 元系ポテンシャルパラメータを作成するためには, 広範な配位数を含む構造の格子定数, 生成エネルギー, 体積弾性率を Standard Fitting Data として採用し, Zr-Ni 2 元系欠陥構造の欠陥生成エネルギー, 一部の Zr-Ni 2 元系に特有の結晶構造の物性を Optional Fitting Data (A) $Zr_{70}Ni_{30}$ アモルファス構造の RDF, 一部の Zr-Ni 2 元系に特有の結晶構造の物性を Optional Fitting Data (B) として採用した. 開発した Zr-Ni 原子間ポテンシャルは合わせ込みに用いた物性をほぼ再現することができた. これらのことから, 提案した手法は金属結合単元系, 金属結合 2 元系に対して適用できること, 提案した手法を用いてアモルファス構造を再現できるような原子間ポテンシャルを作成できることが確かめられた.

第7章 結言と将来の展望

7.1 結言

本研究において、以下のような結論を得た。

1. これまで、原子間ポテンシャルの不足が古典分子動力学普及の障害となっていたため、解析者が自分の目的に合わせて、簡易に原子間ポテンシャルを作成するための枠組みを提案した。
2. 提案した原子間ポテンシャル作成のための枠組みは計算目的の設定、ポテンシャル関数の決定、合わせ込みデータの選択/収集、ポテンシャルパラメータ最適化、ポテンシャルパラメータセットの評価/選択の工程からなる。また、なるべく実用に耐えるような原子間ポテンシャルを作成できるように各工程における経験的な指針も示した。
3. 提案した原子間ポテンシャル作成の枠組みを共有結合単元系 (Si,B), 共有結合 2 元系 (Si-B), 金属結合単元系 (Zr,Ni), 金属結合 2 元系 (Zr-Ni) に適用できることを確かめた。
4. 提案した原子間ポテンシャル作成の枠組みを用いることによって、融点の再現、拡散現象、クラスタリング現象の再現、アモルファス構造の再現できるような原子間ポテンシャルを作成することができた。

7.2 将来の展望

本節では将来の展望について述べる。

7.2.1 枠組み適用範囲の拡大

本研究では、提案した枠組みの適用が共有結合単元系、共有結合 2 元系、金属結合単元系、金属結合 2 元系に留まっている。これを将来的には、イオン結合系、イオン結合/共有結合混合系、金属結合/共有結合混合系、イオン結合/金属結合混合系、3 元系以上の多元系などに提案した枠組みの適用範囲の拡げて行きたいと考えている。その

ためには、3元系のための合わせ込み物性の選定や、電荷移動型ポテンシャルの合わせ込み手法の開発が必要となってくる。固体系に限らず、気体系や液体への適用についても考えたい。このように、提案した枠組みが広い範囲に適用できることを確認する。もし、試した系に対して、提案した枠組みが上手く適用できなかった場合は、適用が可能となるように適宜修正を加えて行きたい。

7.2.2 枠組みに基づく汎用ソフトウェアの開発

7.2.1節で述べたように、ある程度広い範囲に適用できる原子間ポテンシャル作成の枠組みが出来上がったら、この枠組みを基にして、次は実際に汎用化された原子間ポテンシャル作成ソフトウェアの開発を行う。基本的には、提案した工程に対応したような設定画面が進んで行く形式となる。各工程に対応するステップのデフォルト値(もしくは推奨値)が提案した各工程の指針に対応するというシステムを考えている。このような汎用ソフトウェアを開発することによって、手軽に原子間ポテンシャルを作成することが可能になる。

具体的には、スタートのウィンドウから順番に、「次へ」ボタンを押して、次のステップのウィンドウへと進むウィザード形式を想定している。まず、1ステップ目は、「使用する元素の選択」ウィンドウにおいて、ユーザは使用する元素を1種もしくは複数種選択する。

2ステップ目では、「ポテンシャル関数形の選択」ウィンドウにおいて、提示される既存のポテンシャル関数リストから使用したいポテンシャル関数形を選ぶ。このとき、デフォルトでは、本研究で提案している「ポテンシャル関数の選択」工程における指針に基づいて、元素の結合形態に適した既存のポテンシャル関数形が選ばれるようになっている。例えば、共有結合なら、Terstoffポテンシャル関数形やBrennerポテンシャル関数形等が推奨される。また、任意の関数形の入力も可能となるようにしたいと考えている。

3ステップ目では「合わせ込み物性の選択」ウィンドウにおいて、提示される候補から合わせ込み物性を選択する。ここで、デフォルトでは、本研究で提案している「合わせ込み物性の選択」工程における指針に基づいて、ポテンシャル関数形に応じたStandard Fitting Dataが選ばれる。このStandard Fitting DataにユーザがOptional Fitting Dataを追加する。ここで、それぞれの物性値に関して、ユーザは第一原理計算値もしくは実験値を用いるかの選択を行う。ここで、第一原理計算値を用いる物性を算出するために、VASPなどの第一原理計算ソフトウェアの初期設定ファイルを生成できるようにすることも考えている。その場合、一時、原子間ポテンシャル作成プログラムを中断し、作成された初期設定ファイルを用いて、第一原理計算を行い、その結果得られた物性をプログラムに再度入力する。

4ステップ目では「合わせ込み物性の収集」ウィンドウにおいて、選択した合わせ込み物性の物性値の入力を行う。前のステップで実験値を用いることを選択した場合

は、集めてきた実験値を入力し、第一原理計算値を用いることを選択した場合は、第一原理計算値を入力する。

5ステップ目では「ポテンシャルパラメータ最適化」ウィンドウにおいて、ポテンシャルパラメータの最適化を行う。ここでは各物性に関する合わせ込みのウェイトをスライダーなどの形式で調節できるようにする。

6ステップ目では「ポテンシャルパラメータセットの評価」ウィンドウにおいて、得られた複数のポテンシャルパラメータセットがリストの形式で表示される。ここでは、合わせ込みを用いた物性や適応度が表の形で提示され、ユーザは特定の物性値の再現性や適応度によって、ポテンシャルパラメータセットを並べ替えたりできる。この機能を用いることによって、ユーザが実際に分子動力学計算に用いるポテンシャルパラメータセットを選ぶ作業を手助けすることができる。

7.2.3 ポテンシャルパラメータ情報の蓄積

本論文で開発した原子間ポテンシャルは、共有結合単元系、共有結合2元系、金属結合単元系、金属結合2元系について1例ずつのみである。もし、今後、同様の系で原子間ポテンシャル作成を行うのであれば、これらの例に倣って原子間ポテンシャル作成していくことになる。しかしながら、同じ結合形態であったとしても、元素が異なれば、ポテンシャル作成過程はやや異なることが予想される。また、計算目的ごとにもポテンシャル作成過程は異なると考えられる。このため、本研究において提案した枠組みを用いるユーザに、将来的には汎用ソフトウェアのユーザに、なるべく多くの原子間ポテンシャル開発例を提供していく必要がある。しかしながら、原子間ポテンシャル開発例の収集作業を個人で行っても、収集される例の数には限界がある。よって、本研究において提案した枠組みを用いるユーザ、あるいは、汎用ソフトウェアのユーザに、開発した原子間ポテンシャルの情報を提供してもらい、これを蓄積して行く必要があると考えられる。最終的に用いられた原子間ポテンシャルのみでなく、開発しても最終的に採用しなかった原子間ポテンシャルについても情報を提供してもらうことで、より原子間ポテンシャル開発例を充実させることができる。また、開発した人間が採用しなかった原子間ポテンシャルを他の解析者が用いるという用途も考えられる。さらに、上手く物性を再現できなかった原子間ポテンシャルを提供してもらうことにより、失敗例を蓄積することができる。例えば、特定の元素に関して使えないポテンシャル関数の情報を明らかにできるだろう。

7.2.4 枠組みの使われ方に関する展望

背景でも述べたように、これまで原子間ポテンシャルというのは、開発するのに大きな手間がかかっていた。本論文で提案した手法はこの手間を軽減するものである。

このため、提案した手法を用いることにより作成した異なった特性を持つ原子間ポテンシャルを用いた古典分子動力学計算を行い、系の応答を確かめるという解析手法が可能となる。このような解析手法によって、何が古典分子動力学計算の結果に影響しているかということを探られるようになると予測される。例えば、異なる欠陥生成エネルギーを持つ原子間ポテンシャルを用いた融解シミュレーションにより、欠陥生成エネルギーが固体の融解温度にどの程度、影響するか調べることが可能となる。これは、古典分子動力学を用いた新たな解析手法となり、今後、古典分子動力学が普及することへの一助となるだろう。

付録A AIN系への適用

A.1 ポテンシャル作成手法のAIN系への適用

本章では提案した手法のAIN系への適用について述べる。AIN系ポテンシャルパラメータはA1同種原子間ポテンシャルパラメータ, N同種原子間ポテンシャルパラメータ, A1-N異種原子間ポテンシャルパラメータからなる。

A.2 ポテンシャル関数の決定

式(A.1)-(A.7)に示す共有結合系をよく表すボンドオーダーポテンシャルの1つである Tersoff ポテンシャル関数形 [3][4] を2元系に拡張したポテンシャル関数形を用いる。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_{ij} = E_{a_i a_j}^{rep}(r_{ij}) + b_{ij} E_{ab}^{cov}(r_{ij}) \quad (\text{A.2})$$

$$E_{ab}^{rep}(r) = f_{c,ab}(r) A_{ab} \exp(-\lambda_{1,ab} r) \quad (\text{A.3})$$

$$E_{ab}^{cov}(r) = f_{c,ab}(r) B_{ab} \exp(-\lambda_{2,ab} r) \quad (\text{A.4})$$

$$b_{ij} = \left(1 + \zeta_{ij}^{\eta_{a_i a_j}}\right)^{-\delta_{a_i a_j}} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} \zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_{c, a_i a_k}(r_{ik}) \\ &\times \left\{ c_{1, a_i a_j a_k} + \frac{c_{2, a_i a_j a_k} (h_{a_i a_j a_k} - \cos \theta_{ijk})^2}{c_{3, a_i a_j a_k} + (h_{a_i a_j a_k} - \cos \theta_{ijk})^2} \right\} \\ &\times \exp \left[\alpha_{a_i a_j a_k} \left\{ (r_{ij} - R_{a_i a_j}^e) - (r_{ik} - R_{a_i a_k}^e) \right\}^{\beta_{a_i a_j a_k}} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1 & r \leq R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left[\frac{\pi (r - \frac{1}{2} R_{1,ab} - \frac{1}{2} R_{2,ab})}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right] \\ - \frac{1}{16} \sin \left[\frac{3\pi (r - \frac{1}{2} R_{1,ab} - \frac{1}{2} R_{2,ab})}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right] & R_{1,ab} < r < R_{2,ab} \\ 0 & r \geq R_{2,ab} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

式 (A.1)-(A.7) において, i, j, k は原子のインデックス, a_i は原子インデックス i の原子種, a, b は原子種, r_{ij} は原子 i, j 間の距離, θ_{ijk} は原子 i, j 間のボンドと原子 i, k 間のボンドのなす角度を表す. また, $A_{ab}, B_{ab}, \lambda_{1,ab}, \lambda_{2,ab}, \eta_{ab}, \delta_{ab}, \alpha_{ab}, \beta_{ab}, R_{ab}^e$ は原子種 a, b に依存するパラメータ, $c_{1,abc}, c_{2,abc}, c_{3,abc}, h_{abc}$ は原子 a, b, c の原子種に依存するパラメータである.

ほぼ Tersoff ポテンシャルと同じ関数形であるがカットオフ関数に関しては, 2 階微分まで連続であるカットオフ関数形に変更した. 式 (A.6) に示す ζ_{ij} の関数形はオリジナルの Tersoff ポテンシャルと等価な関数形である [83].

A.3 合わせ込み物性の選択/収集

特定の用途を想定せず, Standard Fitting Data のみを用いて合わせ込みを行う. もし, 例えば, SiC 基板上的 AlN 結晶成長などを扱う場合などにおいては, AlN と SiC の反応経路などが Optional Fitting Data として合わせ込まれることになる.

本研究で用いる原子間ポテンシャル関数形は主として, ボンド長さ, 結合角, 配位数といった原子環境に依存するため, ポテンシャルにロバスト性を与え, 想定外の状態に陥らないようにするためにはこれらの原子環境について幅広く含んでいる系の物性を合わせ込む必要がある.

Al 同種原子間ポテンシャルパラメータ, N 同種原子間ポテンシャルパラメータ作成のためには Tersoff[3][4] と同様, それぞれ単元系の多形構造の格子定数, 凝集エネルギーと安定構造の弾性定数, 体積弾性率 (Al の場合は FCC の弾性定数, N の場合はダイヤモンドの振動数とダイヤモンド構造の体積弾性率) を合わせ込みに用いる. これらの物性はポテンシャルの依存する原子環境を幅広く含んでいる.

多種の原子種が存在する系においては, 原子環境は単なる配位数や結合角だけでなく, 配位数については結合原子の原子種の内訳, 結合角については結合角をなす 3 原子の原子種も原子環境として考慮に入れねばならない. よって, AlN 異種原子間ポテンシャルパラメータ作成のために, 多種の原子種が存在する系の多種の配位数と広範な結合角を含むような Table A.3 に示す結晶 [83] の凝集エネルギーと格子定数を合わせ込む. これらの結晶は内部変位がなく, 1 種の格子定数のみで構造を表現できるため, パラメータ合わせ込み時や第一原理計算における構造最適化を容易に行うことができる.

合わせ込みに用いる物性は安定構造の物性など実験から得られる物性は実験値を用いた. それ以外の物性は CASTEP[84] を用いた平面波密度汎関数法による第一原理計算によって算出した.

A.4 ポテンシャル合わせ込み結果

遺伝的アルゴリズムを用いて, Al 同種原子間ポテンシャルパラメータ, N 同種原子間ポテンシャルパラメータ, AlN 異種原子間ポテンシャルパラメータを作成した. Table A.1, Table A.2 にそれぞれ示すように開発したポテンシャルは Al 単元系, N 単元系それぞれの多形構造の格子定数, 凝集エネルギーを十分精度よく再現することができた. Table A.3 に示すように AlN 異種原子間ポテンシャルパラメータ作成に用いた AlN₂ 元系の多形構造の格子定数, 凝集エネルギーを十分精度よく再現することができた. また, 合わせ込みに用いた弾性的性質もよく再現することができた.

A.5 結言

提案した原子間ポテンシャル作成の枠組みを用いて, AlN 系原子間ポテンシャルを開発した. 関数形には拡張 Tersoff ポテンシャル関数形を用いた. Al 同種原子間ポテンシャルパラメータ, N 同種原子間ポテンシャルパラメータ作成のためには, それぞれ単元系の多形構造の格子定数, 凝集エネルギーと安定構造の弾性定数, 体積弾性率を Standard Fitting Data として合わせ込みに用いた. AlN 異種原子間ポテンシャルパラメータの合わせ込みには多種の配位数と広範な結合角を含む結晶の凝集エネルギーと格子定数を Standard Fitting Data として合わせ込みに用いた. 遺伝的アルゴリズムを用いて開発した原子間ポテンシャルは合わせ込みに用いた物性をよく再現した.

Table A.1: Cohesive energies and equilibrium bond lengths of polytypes for Al.

| Structure | E ₀ [eV/atom] | | d ₀ [Å] | |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| | Al Pot. | GGA(exp.) | Al Pot. | GGA(exp.) |
| DIMER | -0.792 | (-0.775) | 2.526 | (2.560) |
| CHAIN | -1.507 | -1.540 | 2.543 | 2.423 |
| GRAPHITIC | -2.162 | -2.224 | 2.557 | 2.593 |
| DIAMOND | -2.660 | -2.650 | 2.584 | 2.626 |
| SC | -3.067 | -3.000 | 2.670 | 2.731 |
| BCC | -3.234 | -3.310 | 2.746 | 2.802 |
| FCC | -3.390 | -3.390 | 2.864 | 2.864 |

Table A.2: Cohesive energies and equilibrium bond lengths of polytypes for N.

| Structure | E ₀ [eV/atom] | | d ₀ [Å] | |
|-----------|--------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| | N Pot. | GGA(Exp.) | N Pot. | GGA(Exp.) |
| DIMER | -4.887 | -4.950 | 1.422 | 1.100 |
| CHAIN | -2.732 | -2.600 | 1.628 | 1.301 |
| GRAPHITIC | -1.945 | -2.252 | 1.749 | 1.510 |
| DIAMOND | -1.793 | -1.794 | 1.808 | 1.808 |
| SC | -1.694 | -1.740 | 1.883 | 1.855 |
| BCC | -0.739 | -0.632 | 2.146 | 2.109 |
| FCC | -0.393 | -0.398 | 2.232 | 2.198 |

Table A.3: Cohesive energies and equilibrium bond lengths of binary crystals for Al-N.

| Structure | | E ₀ [eV/atom] | | d ₀ [Å] | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------|--------|--------------------|-------|
| | | AlN Pot. | GGA | AlN Pot. | GGA |
| h-DIMER | AlN | -1.994 | -1.540 | 1.797 | 1.692 |
| h-CHAIN | AlN | -3.630 | -4.033 | 1.826 | 1.672 |
| h-GRAPHITIC | AlN | -5.202 | -5.344 | 1.840 | 1.791 |
| ZnS | AlN | -5.812 | -5.812 | 1.894 | 1.894 |
| b-GRAPHITIC | Al ₂ N ₃ | -3.943 | -3.823 | 1.857 | 1.757 |
| b-DIAMOND | AlN ₂ | -3.488 | -3.478 | 1.927 | 1.806 |
| b-SC | AlN ₃ | -2.869 | -2.805 | 2.023 | 1.869 |
| b-BCC | AlN ₄ | -2.596 | -2.697 | 2.157 | 1.955 |
| b-FCC | AlN ₆ | -1.893 | -1.929 | 2.487 | 2.181 |
| SC | Al ₇ N | -2.982 | -3.012 | 2.540 | 2.598 |
| SC | Al ₆ N ₂ | -3.107 | -2.993 | 2.383 | 2.494 |
| NaCl | AlN | -5.286 | -5.632 | 2.163 | 2.025 |
| SC | Al ₂ N ₆ | -3.570 | -3.652 | 2.047 | 1.987 |
| SC | Al ₁ N ₇ | -2.533 | -2.608 | 2.045 | 1.943 |
| BCC | Al ₇ N | -2.911 | -3.145 | 2.646 | 2.711 |
| BCC | Al ₆ N ₂ | -2.927 | -2.895 | 2.540 | 2.662 |
| BCC | Al ₅ N ₃ | -3.510 | -3.240 | 2.488 | 2.466 |
| BCC | Al ₃ N ₅ | -3.230 | -3.209 | 2.276 | 2.156 |
| BCC | Al ₂ N ₆ | -2.703 | -2.255 | 2.212 | 2.147 |
| BCC | AlN ₇ | -1.274 | -1.558 | 2.261 | 2.099 |

付録B Standard Fitting Data において用いられる構造

本章では Standard Fitting Data において用いた 2 元系構造について示す。

B.1 架橋型 2 元系構造

Fig. B.1, Fig. B.2, Fig. B.3, Fig. B.4, Fig. B.5 にそれぞれ架橋型グラファイト構造 (b-GRAPHITIC), 架橋型ダイヤモンド構造 (b-DIAMOND), 架橋型正方格子型構造 (b-SC), 架橋型体心立方格子構造 (b-BCC), 架橋型面心立方格子構造 (b-FCC), の原子図を示す。

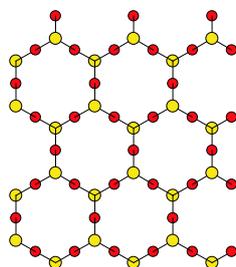


Fig. B.1: A schematic figure of bridged graphitic structure.

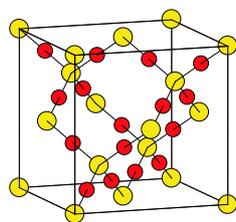


Fig. B.2: A schematic figure of bridged diamond-type structure.

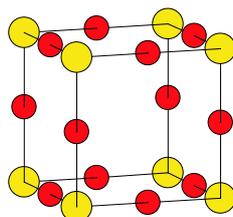


Fig. B.3: A schematic figure of bridged SC-type structure.

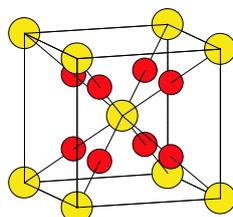


Fig. B.4: A schematic figure of bridged BCC-type structure.

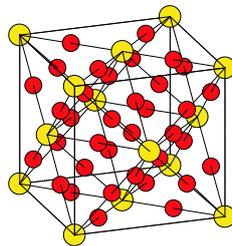


Fig. B.5: A schematic figure of bridged FCC-type structure.

B.2 等配合2元系構造

Fig. B.6, Fig. B.7, Fig. B.8 にそれぞれダイマ型構造 (h-DIMER), 直鎖型構造 (h-CHAIN), 等配合グラファイト型構造 (h-GRAPHITIC) の原子図を示す.

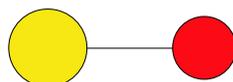


Fig. B.6: A schematic figure of hetro dimer structure.



Fig. B.7: A schematic figure of hetro chain structure.

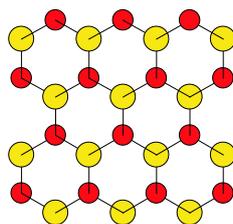


Fig. B.8: A schematic figure of hetro graphitic structure.

B.3 Diamond 型構造

Fig. B.9, Fig. B.10, Fig. B.11 にそれぞれ Diamond 型 X_7Y 構造, Diamond 型 X_5Y_3 構造, ZnS 構造の原子図を示す.

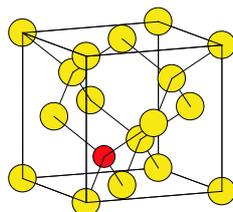


Fig. B.9: A schematic figure of Diamond-type X_7Y_1

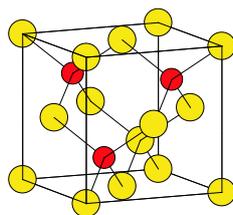


Fig. B.10: A schematic figure of Diamond-type X_5Y_3

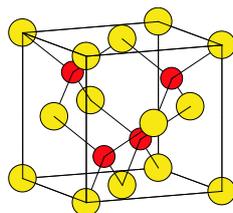


Fig. B.11: A schematic figure of ZnS (Diamond-type X_4Y_4)

B.4 SC型構造

Fig. B.12, Fig. B.13, Fig. B.14 にそれぞれ SC 型 X_7Y 構造, SC 型 X_6Y_2 構造, NaCl 構造の原子図を示す.

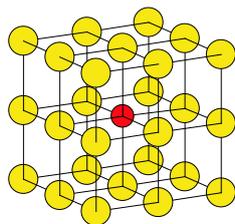


Fig. B.12: A schematic figure of SC-type X_7Y_1

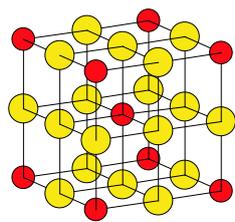


Fig. B.13: A schematic figure of SC-type X_6Y_2

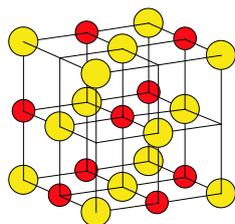


Fig. B.14: A schematic figure of NaCl (SC-type X_4Y_4)

B.5 BCC 型構造

Fig. B.15, Fig. B.16, Fig. B.17, Fig. B.18 にそれぞれ BCC 型 $X_{14}Y_2$ 構造, BCC 型 $X_{12}Y_4$ 構造, BCC 型 $X_{10}Y_6$ 構造, CsCl 構造の原子図を示す.

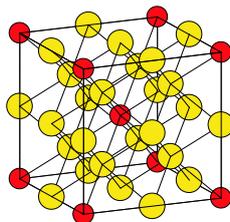


Fig. B.15: A schematic figure of BCC-type $X_{14}Y_2$

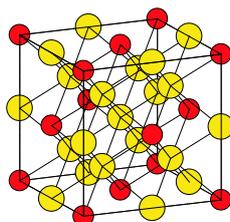


Fig. B.16: A schematic figure of BCC-type $X_{12}Y_4$

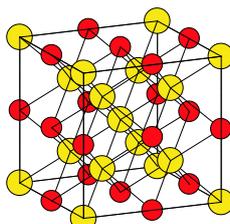


Fig. B.17: A schematic figure of BCC-type $X_{10}Y_6$

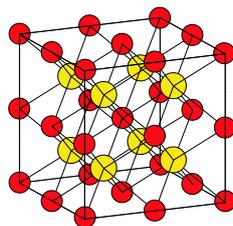


Fig. B.18: A schematic figure of CsCl (BCC-type X_8Y_8)

B.6 FCC 型構造

Fig. B.19 Fig. B.20 にそれぞれ FCC 型 X_3Y 構造, FCC 型 X_2Y_2 構造の原子図を示す.

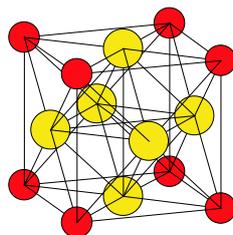


Fig. B.19: A schematic figure of FCC-type X_3Y_1

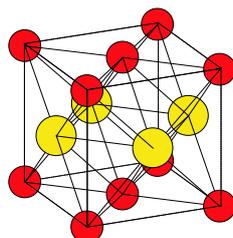


Fig. B.20: A schematic figure of FCC-type X_2Y_2

B.7 Cu_2Mg 型構造

Fig. B.21 に Cu_2Mg 型 X_2Y 構造の原子図を示す.

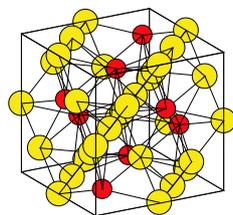


Fig. B.21: A schematic figure of Cu_2Mg -type X_2Y

参考文献

- [1] Murray S. Daw, M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B*, Vol. 29, 6443-6453, 1984.
- [2] M. I. Baskes, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B* 46, 2727-2742, 1992.
- [3] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys. Rev. B*, Vol. 37, 6991-7000, 1988.
- [4] J. Tersoff, Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties, *Phys. Rev. B*, Vol. 38, 9902-9905, 1988.
- [5] J. Tersoff, Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, Vol. 39, 5566-5568, 1989.
- [6] D. W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Phys. Rev. B*, Vol. 42, 9458-9471, 1990.
- [7] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 3393-3407, 1999.
- [8] Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, A. F. Voter, J. D. Kress, Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations, *Phys. Rev. B*, Vol. 63, 224106, 2000.
- [9] Rajendra R. Zope, Y. Mishin, Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system, *Phys. Rev. B*, Vol. 68, 024102, 2003.
- [10] Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, Phase stability in the FeNi system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations, *Acta Materialia*, Vol. 53, 4029-4041, 2005.

- [11] A. E. Carlsson, Beyond Pair Potentials in Elemental Transition Metals and Semiconductors, *Solid State Physics*, Vol. 43, 1-91, 1990.
- [12] 岡田勲, ケイ酸塩ガラス・融体の構造の関連物性の分子動力学シミュレーション, *日本金属学会会報*, Vol. 23, 600-607, 1984.
- [13] 香山正憲, 東京大学大学院工学系研究科講義資料.
- [14] ASNOP 研究会編, パソコン FORTRAN 版非線形最適化プログラミング, 日刊工業新聞社, 1991.
- [15] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling 著, 丹慶勝市, 奥村晴彦, 佐藤俊郎, 小林誠訳, NUMERICAL RECIPES in C [日本語版] C 言語による数値計算のレシピ, 技術評論社, 1993.
- [16] Kalyanmoy Deb, *Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms*, Wiley, 2001.
- [17] F. H. Stillinger, T. A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B* Vol. 31, 5262-5271, 1985.
- [18] A Simple Empirical N-Body Potential for Transition Metals, M. W. Finnis, J. E. Sinclair, *Philosophical Magazine A*, Vol. 50, 45-55, 1984.
- [19] Long-range Finnis-Sinclair potentials, A. P. Sutton, J. Chen., *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 61, 139-146, 1990.
- [20] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, R. A. van Santen, Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 64, 1955-1958, 1990.
- [21] B. P. Feuston, S. H. Garofalini, Empirical three-body potential for vitreous silica, *The Journal of Chemical Physics* Vol. 89, 5818-5824, 1988.
- [22] F. H. Streitz, J. W. Mintmire, Energetics of aluminum vacancies in gamma alumina, *Phys. Rev. B*, Vol. 60, 773-777, 1999.
- [23] T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, Development of a variable-charge molecular dynamics potential for Si/SiO₂ systems, *International Conference on Computational Methods (ICCM 2004)*, Singapore, Abstract 75, 2004.
- [24] Z. Jiang, R. A. Brown, Atomistic Calculation of Oxygen Diffusivity in Crystalline Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, 2046-2049, 1995.

- [25] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, Vol. 47, 558-561, 1993.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, Vol. 54, 11169-11186, 1996.
- [27] James H. Rose, John R. Smith, Francisco Guinea, John Ferrante, *Phys. Rev. B*, 29, 2963-2969, 1984.
- [28] M. Z. Bazant, E. Kaxiras, J. F. Justo, Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon, *Phys. Rev. B*, Vol. 56, 8542-8552, 1997.
- [29] G. C. Abell, Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding, *Phys. Rev. B*, Vol. 31, 6184-6169, 1985.
- [30] H. Blamane, T. Halicioglu, W. A. Tiller, Comparative study of silicon empirical interatomic potentials, *Phys. Rev. B*, Vol. 46, 2250-2279, 1992.
- [31] 原祥太郎, 構造緩和アモルファスシリコンの原子モデリング及び表面・界面特性評価:分子動力学アプローチ, 東京大学博士論文, 2004.
- [32] M. Kitabatake, J. E. Greene, Molecular dynamics and quasidynamics simulations of low-energy particle bombardment effects during vapor-phase crystal growth: Production and annihilation of defects due to 50 eV Si incident on (2×1) -terminated Si(001), *J. Appl. Phys.*, Vol. 73, 3183-3194, 1993.
- [33] T. Motooka, Model for amorphization processes in ion-implanted Si, *Phys. Rev. B*, Vol. 49, 16367-16371, 1996.
- [34] T. Motooka, K. Nisihira, S. Munetoh, K. Moriguchi, A. Shintani, Molecular-dynamics simulations of solid-phase epitaxy of Si: Growth mechanisms, *Phys. Rev. B*, Vol. 61, 8537-8540, 2000.
- [35] K. Nordlund, M. Ghaly, R. Averback, M. Caturla, T. D. Rubia, J. Tarus, Defect production in collision cascades in elemental semiconductors and fcc metals, *Phys. Rev. B*, Vol. 57, 7556-7570, 1998.
- [36] B. Weber, D. M. Stock and K. Gärtner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam MD simulations of ion beam induced epitaxial crystallization at a-Si/c-Si interfaces: interface structure and elementary processes of crystallization*, *Interact. Mater. Atoms*, Vol. 148, 375-380, 1999.

- [37] L. A. Marqués, L. Pelaz, J. Hernández, J. Barbolla, G. H. Gilmer, Stability of defects in crystalline silicon and their role in amorphization, *Phys. Rev. B*, Vol. 64, 045214, 2001.
- [38] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, Classification of amorphous-silicon microstructures by structural parameters: molecular dynamics study, *Comp. Mat. Sci.*, Vol. 31, 258-268, 2004.
- [39] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: application to the surface of crystal and amorphous silicon, *Thin Solid Films*, Vol. 467, 253-260, 2004.
- [40] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, Molecular dynamics study of homogeneous crystal nucleation in amorphous silicon, *J. Cryst. Growth*, Vol. 274, 47-54, 2005.
- [41] S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, Structural and mechanical properties of well-relaxed amorphous-crystal interface in silicon: molecular dynamics study, *Comp. Mat. Sci.*, Vol. 31, 279-286, 2004.
- [42] M. I. Baskes, Many-Body Effects in fcc Metals: A Lennard-Jones Embedded-Atom Potential, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, 2592-2595, 1999.
- [43] S. Izumi, S. Sakai, The Development of the Empirical Bond-Order Potentials for Silicon Clusters, *J. Soc. Mat. Sci. Japan (in Japanese)* 51, 536-542, 2002.
- [44] M. T. Yin, M. L. Cohen, Will Diamond Transform under Megabar Pressures?, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 50, 2006-2009, 1983.
- [45] M. T. Yin, M. L. Cohen, Structural theory of graphite and graphitic silicon, *Phys. Rev. B*, Vol. 29, 6996-6998, 1984.
- [46] K. Yamaguchi, K. Itagaki, Measurement of high temperature heat content of silicon by drop calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 69, 1059-1066, 2002.
- [47] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, Empirical interatomic potential for Si-H interactions, *Phys. Rev. B*, Vol. 51, 4889-4993, 1995.
- [48] S. Izumi, S. Sakai, Internal Displacement and Elastic Properties of the Silicon Tersoff Model, *JSME Int. J. Ser. A-Solid Mech. Mat. Eng.*, Vol. 47, 54-61, 1998.
- [49] P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, Vol. 50, 17953-17979, 1994.

- [50] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, Vol. 59, 1758-1775, 1999.
- [51] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, Vol. 13, 5188-5192, 1976.
- [52] E. Anastassakis, A. Cantarero, M. Cardona, Piezo-Raman measurements and anharmonic parameters in silicon and diamond, *Phys. Rev. B*, Vol. 41, 7529-7535, 1990.
- [53] J. F. Justo, Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, V. V. Bulatov, S. Yip, Interatomic potential for silicon defects and disordered phases, *Phys. Rev. B*, 58, 2539-2550, 1988.
- [54] H. Seong, L. J. Lewis, First-principles study of the structure and energetics of neutral divacancies in silicon, *Phys. Rev. B*, Vol. 53, 9791-9796, 1996.
- [55] W. K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, S. Ihara, Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 83, 2351-2354, 1999.
- [56] L. Shao, J. Liu, Q. Y. Chen, W.-K. Chu, Boron diffusion in silicon: the anomalies and control by point defect engineering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 42, 65-114, 2003.
- [57] T. E. Haynes, D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, H.-J. Gossmann, D. C. Jacobson, J. M. Poate, Interactions of ion-implantation-induced interstitials with boron at high concentrations in silicon, *Applied Physics Letters*, Vol. 69, 1376-1378, 1996.
- [58] Ji-Wook Jeong, Atsushi Oshiyama, Atomic and electronic structures of a Boron impurity and its diffusion pathways in crystalline Si, *Phys. Rev. B*, Vol. 64 235204, 2001.
- [59] W. Windl, W.; X.-Y. Liu, M. P. Masquelier, First-Principles Modeling of Boron Clustering in Silicon, *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 226, 37-45, 2001.
- [60] Paola Alippi, P. Ruggerone, L. Colombo, Neutral boron-interstitial clusters in crystalline silicon, *Phys. Rev. B*, Vol. 69, 125205, 2004.
- [61] M. Nakamura, H. Fujioka, K. Ono, M. Takeuchi, T. Mitsui, M. Oshima, Molecular dynamics simulation of III-V compound semiconductor growth with MBE, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 209, 232-236, 2000.

- [62] David Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, Vol. 41, 7892-7895, 1990.
- [63] G. Kresse, J. Hafner, Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 6, 8245-8257, 1994.
- [64] John P. Perdew, Yue Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45, 13244-13249, 1992.
- [65] 井上明久, 過冷金属バルク金属ガラス相への異常安定化現象, *応用物理*, Vol. 67, 1176-1180, 1998.
- [66] M. Shimono, H. Onodera, Geometrical and chemical factors in the glass-forming ability, *Scripta Materialia*, Vol. 44, 1595-1598, 2001.
- [67] 下野昌人, 小野寺秀博, 分子動力学法によるアモルファス金属の形成と結晶化の研究, *まてりあ*, Vol. 41, 473-480, 2002.
- [68] M. Shimono, H. Onodera, *Material Transactions, JIM*, Vol. 39, 147-153, 1998.
- [69] 新国大介, 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, アモルファス金属の構造特性の分子動力学シミュレーション: ポテンシャルの影響, 粉体粉末冶金協会平成17年度春季大会, 講演 概要集, 162, 2005.
- [70] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martense, T. F. Kelly, Atomic scale structure of sputtered metal multilayers, Volume 49, 4005-4015 2001.
- [71] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Phys. Rev. B*, Vol. 69, 144113, 2004.
- [72] 新国大介, 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, GEAM ポテンシャルによる Zr 基金属ガラスの構造解析, 第 11 回分子動力学シンポジウム講演論文集, 16-19, 2006.
- [73] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, 3865-3868, 1996.
- [74] M. Methfessel, A. T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, Vol. 40, 3616-3621, 1989.
- [75] E. Matsubara, T. Ichitsubo, J. Saida, S. Kohara, H. Ohsumi STRUCTURAL STUDY OF Zr-BASED METALLIC GLASSES, ISMANAM2005, 2005.

- [76] G. J. Ackland, S. J. Wooding, D. J. Bacon, Defect, surface and displacement-threshold properties of α -zirconium simulated with a many-body potential, *Philosophical Magazine. A.*, Vol. 71, 553-565, 1995 .
- [77] W. Hu, B. Zhang, B. Huang, F. Gao, D. J. Bacon, Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals, *Journal of Physics: Condensed Mater*, Vol. 13, 1193-1213, 2001.
- [78] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* 7th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.
- [79] G. Simmons, H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties.*, Cambridge (MA), MIT Press, 1977.
- [80] W. Wycisk, M. Feller-Kniepmeier, Quenching experiments in high purity Ni *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 69-70, (1978), 616-619.
- [81] J.C. de Lima, J. M. Tonnerre, D. Raoux, Anomalous wide angle X-ray scattering of amorphous Ni₂Zr alloy *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 106, 38-41, 1988.
- [82] Yan Xu, W. B. Muir, Z. Altounian, W. J. L. Buyers, R. L. Donaberger, Consistent partial structure factors for amorphous Ni_{0.33}(Zr_yHf_{1-y})_{0.67} using x-ray and neutron diffraction, *Phys. Rev. B*, Vol. 53 8983-8992, 1996.
- [83] T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, Development of a bond-order type interatomic potential for Si-B systems, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 14, S.29-S.37, 2006.
- [84] M. C. Payne M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045-1097, 1992.

研究業績

(1) 研究論文

1. T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi, and S. Sakai, "Development of a method for making interatomic potential: an application to metallic systems", Materials Science Forum, Vol. 539-543, 2123-2128, 2006.
2. T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai. "Development of bond-order potentials that can reproduce the elastic constants and melting point of silicon for classical molecular dynamics simulation", (In Press).
3. T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi, S. Sakai, "Development of a bond-order type interatomic potential for Si-B systems", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, Vol. 14, S.29-S.37, 2006.
4. 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "シリコンの融点と弾性定数を再現するボンドオーダー型原子間ポテンシャルの開発", 材料, Vol.55, 1-7, 2006.

(2) 発表論文. (国際学会)

1. T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi and S. Sakai, "Development of a Method for Making Interatomic Potential for Binary Systems: An application to Metallic Systems.", International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2006), Vancouver Canada, July, 2006, Abstracts, 276 (ポスター発表).
2. T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi and S. Sakai, "Development of a bond-order type interatomic potential for Si-B systems", MICROMECHANICS and MICROSTRUCTURE EVOLUTION: Modeling, Simulation and Experiments", Madrid, Spain, September, 2005 (ポスター発表).
3. T. Kumagai, S. Hara, S. Izumi and S. Sakai, "Development of a bond-order type interatomic potential for binary systems: Application to Si-B systems", International Anniversary Symposium on Molecular Dynamics Simulations, Osaka University, Osaka, Japan, August, 2005, P7 (ポスター発表).

4. T. Kumagai, S. Izumi, S. Hara, S. Sakai, "Development of a variable-charge molecular dynamics potential for Si/SiO₂ systems", International Conference on Computational Methods (ICCM 2004), Singapore, December 2004, 75.

(3) 発表論文 (国内学会)

1. 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, 竹内久雄, "共有結合系のためのボンドオーダー型原子間ポテンシャル作成手法の開発", 日本機械学会 2006 年度年次大会, 2006 年 9 月, 915-916.
2. 熊谷知久, 新国大介, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "一般化された原子間ポテンシャル作成手法の開発: 金属系への適用", 第 11 回分子動力学シンポジウム, 2006 年 5 月, 73-78.
3. 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "Si-B 系のためのボンドオーダー型原子間ポテンシャルの開発", 日本機械学会 2005 年度年次大会, 2005 年 9 月, 電気通信大学, 講演論文集 (6) 239-240.
4. 熊谷知久, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, "Si/SiO₂ 系のための電荷移動原子間ポテンシャルの開発", 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会・シリコンテクノロジー分科会共催 特別研究会「ゲートスタック研究会 材料・プロセス・評価の物理」(第 10 回研究会), 2005 年 1 月, 東レ研修センター, 157-160 (ポスター発表).
5. 熊谷知久, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, "Development of an Environmental Dependent Charge-Transfer Interatomic Potential: Application to Si/SiO₂ systems", The 15th Symposium of The Materials Research Society of Japan, 日本大学, 2004 年 12 月, 233.
6. 熊谷知久, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, "シリコンの弾性定数と融点を再現するボンドオーダーポテンシャルの開発", 日本機械学会第 17 回計算力学講演会, 仙台市民会館, 2004 年 11 月, 講演論文集 281-282.
7. 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "Si/SiO₂ 系のための電荷移動原子間ポテンシャルの開発", 日本機械学会 2004 年度年次大会, 北海道大学, 2004 年 9 月, 講演論文集 (6) 213-214.
8. 熊谷知久, 泉聡志, 原祥太郎, 酒井信介, "Si/SiO₂ 界面のための電荷移動原子間ポテンシャルの開発", 日本機械学会第 16 回計算力学講演会, 神戸大学, 2003 年 11 月, 講演論文集 525-526.

9. 熊谷知久, 寺田実, "Web サイト改良支援のための構造と履歴の視覚化システム", インタラクション 2002, 早稲田大学, 2002 年 3 月, 論文集 197-198 (ポスター発表).

(5) 表彰

1. International Anniversary Symposium on Molecular Dynamics Simulations 2005, MD Award (Best Poster)
2. MD 賞 (学生部門), 第 11 回分子動力学シンポジウム.

そのほか研究の一部を担当した論文

(6) 研究論文

1. S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, "Surface energy, Stress and Structure of Well-relaxed Amorphous Silicon: A Combination Approach of ab-initio and Classical Molecular Dynamics", Surface Science, Vol. 585, 17-24, 2005.
2. 原祥太郎, 泉聡志, 熊谷知久, 酒井信介, "シリコンのアモルファス-結晶界面の構造/力学的特性: 分子動力学のアプローチ", 日本機械学会論文集 A, vol. 71, pp. 23-29. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "第一原理計算と古典分子動力学の組み合わせ解析によるアモルファスシリコン表面の構造・力学的特性評価", 材料, Vol. 54, 45-50 2005 .
3. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "Molecular Dynamics Study of Homogeneous Crystal Nucleation in Amorphous silicon", Journal of Crystal Growth, Vol. 274, 47-54, 2005.
4. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: Application to the surface of crystal and amorphous silicon", Thin Solid Films, Vol. 467, 253-260, 2004.
5. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "Structural and mechanical properties of well-relaxed amorphous-crystal interface in silicon: Molecular dynamics study", Computational Material Science, Vol. 31, 279-286, 2004.
6. Izumi, S. Hara, T. Kumagai and S. Sakai, "Classification of amorphous-silicon microstructures by structural parameters: Molecular dynamics study", Computational Material Science, Vol. 31, 258-268, 2004.

(7) 発表論文. (国際学会)

1. S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi, S. Sakai, "Atomistic Simulation of Dislocation-Interface Interaction in the FCC/HCP Incoherent Systems.", Third International Conference Multi-scale Materials Modeling (MMM-2006), Freiburg, Germany, September 2006, 172-174.
2. S. Izumi, K. Murai, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, "Influence of Impurity Atoms on the Rate of Solid Phase Epitaxy: Molecular Dynamics Study.", Third International Conference Multi-scale Materials Modeling (MMM-2006), Freiburg, Germany, September 2006, 183-185.

3. S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, "Structural and Mechanical properties of amorphous silicon: ab-initio and classical molecular dynamics study", 11th International congress on fracture (ICF11), Turin, Italy, March 2005, 233.
4. S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, "Structural and mechanical properties of amorphous silicon surfaces: ab-initio and classical molecular dynamics study", Second Multi-scale Materials Modeling (MMM-II) Conference, Los Angeles, CA, USA, Oct. 2004, 579-581.
5. S. Hara, S. Izumi, T. Kumagai, S. Sakai, "Molecular dynamics study of homogeneous crystal nucleation in amorphous silicon", The 1st International Symposium on Micro & Nano Technology (ISMNT-1), March 2004, Hawaii, USA. 158.
6. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, "A method for calculating surface stress and elastic constants by molecular dynamics", Mesomechanics 2003, Tokyo, JAPAN 2003, 56-63.
7. S. Izumi, S. Hara, T. Kumagai, S. Sakai, "Elastic properties of the surfaces and interfaces of crystal and amorphous silicon", IUTAM Symposium 2003, Osaka, JAPAN, July 2003, 117-127.

(8) 発表論文 (国内学会)

1. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "ナノレイヤー金属材料における界面と転位の相互作用計算", 第 19 回計算力学講演会, 2006 年 11 月, 名古屋大学, 講演論文集, 607-608.
2. 新国大介, 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "GEAM ポテンシャルによる Zr 基金属ガラスの構造解析", 第 11 回分子動力学シンポジウム, 2006 年 5 月, 講演論文集 16-19.
3. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "薄膜の力学的特性評価に向けた分子動力学-有限要素法連結解析", M&M2005 材料力学部門講演会, 九州大学 2005 年 11 月, 講演論文集 551-552.
4. 新国大介, 熊谷知久, 原祥太郎, 泉聡志, 酒井信介, "アモルファス金属の構造特性の分子動力学シミュレーション: ポテンシャルの影響", 粉体粉末冶金協会平成 17 年度春季大会, 2005 年 6 月, 早稲田大学, 講演概要集 162.
5. 原祥太郎, 泉聡志, 熊谷知久, 酒井信介, "三次元分子動力学 - 有限要素法連結手法に関する基礎的検討", 日本機械学会第 17 回計算力学講演会, 仙台市民会館, 2004 年 11 月, 講演論文集 137-138.

6. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "第一原理 古典分子動力学ハイブリッド手法によるアモルファスシリコン表面の力学的特性評価", 第9回分子動力学シンポジウム, 岡山大学, 2004年5月, 55-60.
7. 村井 克成, 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "分子動力学によるシリコンの固相成長速度の評価", 第9回分子動力学シンポジウム, 岡山大学, 2004年5月, 19-22.
8. 原祥太郎, 泉聡志, 熊谷知久, 酒井信介, "第一原理 - 古典分子動力学ハイブリッド法によるアモルファスシリコンの最安定構造の探索", 日本機械学会第16回計算力学講演会, 神戸大学, 2003年11月, 講演論文集 485-486.
9. 泉聡志, 原祥太郎, 熊谷知久, 酒井信介, "Tight-binding 分子動力学による SiH₄ の解離吸着シミュレーション", 日本機械学会第16回計算力学講演会, 神戸大学, 2003年11月, 講演論文集 517-518.
10. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "シリコンの固相成長に関する分子動力学シミュレーション", M&M2003 材料力学部門講演会, 富山大学, 2003年9月, 講演論文集 487-488.
11. 原祥太郎, 泉聡志, 熊谷知久, 酒井信介, "アモルファス / 結晶シリコン界面の構造 / 力学的特性に関する分子動力学シミュレーション", 第8回分子動力学シンポジウム, 工学院大学, 2003年5月, 講演論文集 69-74.
12. 泉聡志, 原祥太郎, 熊谷知久, 酒井信介, アモルファスシリコンのオーダーパラメータによる分類化, 第8回分子動力学シンポジウム, 工学院大学, 2003年5月, 講演論文集 7-11.
13. 泉聡志, 原祥太郎, 熊谷知久, 酒井信介, "半導体材料の界面応力 / 弾性定数の原子レベル評価", 日本機械学会材料力学部門 2003年春のシンポジウム, 東京工業大学, 2003年3月, 1-6.
14. 原祥太郎, 熊谷知久, 泉聡志, 酒井信介, "アモルファスシリコンのオーダーパラメータと力学的特性の相関", 第52回理論応用力学講演会, 日本学術会議, 2003年1月, 講演論文集 211-212.

謝辞

本論文は著者が東京大学大学院在学中、東京大学泉聡志助教授のご指導の下に研究したことをまとめたものです。泉聡志助教授には、5年間にわたり、研究についての考え方、進め方、発表の仕方、論文へのまとめ方をはじめ、研究に関する手法を丁寧に指導していただきました。長い期間にわたり、あきらめずに指導を続けていただき、本当に感謝しております。研究室のリーダーである酒井信介教授には、要所要所での研究に対するご指摘をいただき、また、素晴らしい研究環境を整えていただきました。心より御礼申し上げたいと思います。原祥太郎助手には、最初は近い研究分野の先輩として、また後には研究室スタッフとして、多くの実用的なアドバイスと協力を頂くことが出来ました。近い年代に、このように優秀な先輩を得られたことを非常な幸運でした。ありがとうございました。また、様々な研究会においてアドバイスを頂いた先生方にも深く感謝申し上げます。

研究室のスタッフ、先輩、同期、後輩のおかげで、楽しく研究生生活を過ごすことが出来ました。皆さん本当にどうもありがとうございます。最後に研究活動をサポートしてくれた家族に感謝の意を表したいと思います。