

修士論文

Si-O-Co系の分子動力学ポテンシャルの開発と Coクラスターの石英ガラス上の拡散シミュレーション

平成22年2月12日 提出

指導教員 酒井 信介 教授

86187 伊藤 紘基

目次

図一覧	5
表一覧	7
第 1 章 序論	8
1.1 研究背景	8
1.2 研究の目的	9
1.3 本論文の構成	9
第 2 章 解析手法	11
2.1 古典的分子動力学法	11
2.1.1 運動方程式	11
2.1.2 周期境界条件	12
2.1.3 Book-Keeping 法とその高速化法	12
2.1.4 無次元化	13
2.2 ターソフポテンシャル関数形	14
2.3 Nudged Elastic-Band 法	16
2.4 第一原理分子動力学法	16
2.4.1 Born-Oppenheimer 近似	17
2.4.2 密度汎関数理論とバンド計算	17
2.4.3 平面波擬ポテンシャル法	18
2.4.4 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	22
2.5 凝集エネルギー	23
2.6 動径分布関数と Total Correlation Function	23
第 3 章 遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルフィッティングフレームワーク	25
3.1 遺伝的アルゴリズム	25
3.2 ポテンシャルフィッティングフレームワーク	26
3.2.1 概要	26
3.2.2 本研究での工程	27
3.2.3 Standard Fitting Data	28

第 4 章	Si-O-Co 系ポテンシャルの作成	32
4.1	Si 単元系ポテンシャル	32
4.1.1	第一原理計算による教師用データ	32
4.1.2	MD ポテンシャルの変更点と評価	33
4.2	O 単元系ポテンシャル	34
4.2.1	第一原理計算による教師用データ	35
4.2.2	MD ポテンシャルと評価	35
4.3	Si-O 2 元系ポテンシャル	37
4.3.1	結果	37
4.3.2	アモルファス	40
4.4	Co 単元系ポテンシャル	43
4.4.1	第一原理計算による教師用データ	43
4.4.2	MD ポテンシャルと評価	44
4.5	Si-Co 2 元系ポテンシャル	46
4.5.1	結果	47
4.6	O-Co 2 元系ポテンシャル	49
4.6.1	結果	49
4.7	Si-O-Co 3 元系ポテンシャル	51
4.7.1	合わせこみに用いた構造	51
4.7.2	結果	53
第 5 章	SiO₂ 上での Co の拡散シミュレーション	57
5.1	R 面上での拡散 NEB	57
5.2	ダンクリングボンドのない面上での拡散	59
5.3	アモルファス面上での拡散	60
5.4	R 面上での Co クラスタの挙動	61
5.5	まとめと考察	61
第 6 章	結論	64
第 7 章	附録	65
7.1	vasp 計算条件	65
7.2	遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルパラメータフィッティング技術	66
7.2.1	遺伝子数	66
7.2.2	世代数	66
7.2.3	パラメータ範囲	66
7.2.4	合わせこみの重み	67
参考文献		75

謝辭

77

図一覧

2-1 周期境界条件	12
2-2 book-keeping の領域分割法	13
3-1 遺伝的アルゴリズムのフローチャート	25
3-2 フィッティング工程	27
4-1 Si の凝集エネルギー	33
4-2 Si の結合長さ	33
4-3 O の凝集エネルギー	36
4-4 O の結合長さ	36
4-5 アモルファス SiO ₂ の配位数の分布	41
4-6 アモルファス SiO ₂ の total correlation function	42
4-7 アモルファス SiO ₂ の角度分布	42
4-8 Co の凝集エネルギー	45
4-9 Co の結合長さ	45
4-10 Z 方向の切断	51
4-11 面 4 パターン 1	53
4-12 面 4 パターン 2	53
4-13 面 4 パターン 3	53
4-14 面 2 パターン 1	53
4-15 面 2 パターン 2	53
4-16 面 2 パターン 3	53
4-17 面 3 パターン 1	53
4-18 面 3 パターン 2	53
4-19 面 4 に Co を 2 つ乗せたパターン	53
4-20 MD 計算での Co の挙動	56
4-21 第一原理計算での Co の挙動	56
5-1 水晶 R 面	57
5-2 R 面の原子配置図	57
5-3 R 面表面の原子配置図	57
5-4 R 面上拡散 安定点	58

5-5 R 面上拡散 鞍点	58
5-6 R 面上拡散 安定点	58
5-7 R 面上の拡散 NEB の結果	58
5-8 R 面 Co 上拡散 安定点	59
5-9 R 面 Co 上拡散 鞍点	59
5-10 R 面 Co 上拡散 安定点	59
5-11 R 面の Co 上の拡散 NEB の結果	59
5-12 ダングリングボンドのない面	60
5-13 アモルファス表面	60
5-14 R 面での Co クラスター初期配置	61
5-15 R 面での Co クラスター緩和後	61
5-16 R 面での Co クラスター 900K25ps 後	61
5-17 R 面での Co クラスター 900K250ps 後	61

表一覧

2-1 無次元化パラメータ	14
4-1 Si の第一原理計算の結果	33
4-2 Si ポテンシャルパラメータ	34
4-3 O の第一原理計算の結果	35
4-4 O ポテンシャルパラメータ	36
4-5 Si-O ポテンシャルパラメータ	38
4-6 Si-O ポテンシャルの評価	38
4-7 アモルファス作成の解析条件	41
4-8 Co の第一原理計算の結果	43
4-9 Co ポテンシャルパラメータ	44
4-10 Co の弾性定数 [GPa]	45
4-11 Si-Co ポテンシャルパラメータ	47
4-12 Si-Co ポテンシャルの評価	47
4-13 O-Co ポテンシャルパラメータ	49
4-14 O-Co ポテンシャルの評価	50
4-15 Si-O-Co ポテンシャルの評価	54
4-16 Si-O-Co ポテンシャルパラメータ	55

第1章

序論

1.1 研究背景

カーボンナノチューブは今後の高い利用可能性から、現在広く注目を集めている物質である。カーボンナノチューブ (CNT, carbon nanotube) には大きく分けて多層カーボンナノチューブ (MWNT, multi-walled nanotube) と単層カーボンナノチューブ (SWNT, single-walled nanotube) の2つがある。MWNT は、筒状に丸まったグラフェンシートが何層にも入れ子になっている構造を持っている。それに対し、筒状のグラフェンシートが1層だけのものがSWNTである。SWNT は引っ張り強度が強いことや、巻き方によって電気的性質が変化すること、軸方向への高い熱伝動性を持つことなどの様々な性質や、ナノ流れへの利用などの理由から、近年盛んに研究が行われている。

SWNT の生成にはいくつかの手法があり、主なものとして化学触媒蒸着法 (CCVD, catalytic chemical vapor deposition), アーク放電法, レーザーオープン法などが挙げられる。アーク放電法やレーザーオープン法に比べて、CCVD はSWNT を大量かつ安価に生成することができる。CCVD 法は、まずコバルトやモリブデン、鉄などの触媒となる金属微粒子を基板上に配置し、それを1000 °C程度の反応炉に入れ、その反応炉にメタンやアルコールなどのSWNT の原料となるガスとアルゴンなどのキャリアガスの混合ガスを流し、触媒金属微粒子と原料ガスとを反応させSWNT を生成する方法である。このコバルトやモリブデン、鉄といった触媒金属の微粒子の大きさや基板上での密度が生成するSWNT の特性に影響する。通常、触媒金属微粒子は基板上には直接は置かれず、基板上に置かれたゼオライトや酸化マグネシウム、アルミナなどの担体の上に配置される。しかし、酢酸コバルトと酢酸モリブデンの溶液から、石英ガラス基板上に直接コバルトとモリブデンを配置し、CCVD を用いることで純度の高いSWNT を生成が可能であると知られている^[1]。焼成やリダクション、CCVD 中に触媒金属クラスターが分離や吸収し、大きなクラスターや小さなクラスターができる。触媒金属の微粒子の大きさや密度がSWNT の特性を決めるので、その制御を可能にすることが現在目指されている。つまり、SWNT の選択的生成を目指すとき、石英ガラス上でのコバルトやモリブデンの拡散の現象解明は重要となる。

また、原子拡散などの微視的なスケールでの現象解明には、シミュレーション手法として分子動力学に大きな期待がかかっている。しかし、分子動力学は系を構成する各原子の種類

や、観察したい現象などによってポテンシャルを使い分けなければならない。SiO₂用のMDポテンシャルで表面や結晶、アモルファスを表現できるものは少ない^[2]。可能なものも関数形が複雑で計算時間がかかってしまったりする^[3]。また、Coなどの他原子種との関係を加えることも難しい。SiO₂表面上でのCoの拡散を再現できるようなSi-O-Co系のポテンシャルを自分で開発する必要がある。ポテンシャル作成に有効な手立てとして2007年に熊谷らによって提案された枠組み^[4]がある。また、本研究ではアモルファス(石英ガラス)・表面・拡散という結晶とは異なる形態を扱うため、安定結晶の再現性だけでなく表面やアモルファス生成過程での配位数のちがいによる結合性が考慮されている必要がある。そこでそのような効果をボンドオーダーという形で含むターソフポテンシャル関数形^{[5][6]}を用いる。

1.2 研究の目的

単層カーボンナノチューブ生成の触媒として用いるコバルトの石英ガラス上での拡散をシミュレーションすることは、基板上でのコバルトクラスターの大きさや密度を制御することに役立つ。

本研究では、石英ガラス上でのコバルトクラスターの拡散シミュレーションのためのSi-O-Co系分子動力学ポテンシャルの作成とそのポテンシャルを用いてコバルトの拡散をシミュレーションすることを目的とする。分子動力学ポテンシャルはターソフ関数型を用い、パラメータの選定には熊谷らによって提案された遺伝的アルゴリズム用いたポテンシャルパラメータフィッティングフレームワークを活用する。

1.3 本論文の構成

本論文は全6章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

第1章「序論」では、本研究の背景と研究の目的、及び本論文の構成を述べた。

第2章「解析手法」では、まず古典的分子動力学法とターソフのポテンシャル関数形について説明する。次に、Nudged Elastic-Band(NEB)法を説明する。これは拡散の活性化エネルギーを算出するのに用いる。次に第一原理分子動力学法について述べる。これは、ポテンシャル作成時の教示用データとなる物性を計算するために用いる。最後に凝集エネルギーと動径分布関数、Total Correlation Functionの説明をする。

第3章「遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルパラメータフィッティングフレームワーク」では、遺伝的アルゴリズムとそれを用いたポテンシャルフィッティングのフレームワークについて述べる。

第4章「Si-O-Co系ポテンシャルの作成」では、ポテンシャルフィッティングフレームワークを用いたSi-O-Co系ポテンシャルパラメータのフィッティングについて述べる。シリカ用のMDポテンシャルのためにSi単元系、O単元系、Si-O二元系と順に説明する。次にそれを使用して石英ガラスをMDシミュレーションで作成しSi-O系ポテンシャルを評価する。次にシリカ上でのCo拡散のためにCo単元系、Si-Co二元系、O-Co二元系、Si-O-Co

三元系と説明する.

第5章「SiO₂上でのCoの拡散シミュレーション」では, 第4章にて作成したポテンシャルを用いて, 石英ガラス上でのコバルトの拡散を, NEB 法などを用いて解析した結果について述べる.

第6章「結論」では, 本研究を通して得られた結論を総括する.

第2章

解析手法

2.1 古典的分子動力学法

2.1.1 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用いる。最も基礎的な原子 (N)・体積 (V)・エネルギー (E) 一定のミクロカノニカルアンサンブル (NVE) の場合、解くべき運動方程式はニュートンの運動方程式 2.1 に他ならない。

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

本論文では、NVE アンサンブルの他、温度 (T) が一定に保たれるカノニカルアンサンブル (NVT) や温度・圧力が一定に保たれる等温等圧アンサンブル (NPT) を使った。

温度制御法

分子動力学において、系の温度 T は、粒子の運動 v の揺らぎとして統計熱力学観点から式 2.2 で記述できる。

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2 \quad (2.2)$$

この温度 T の制御を実現する有用な方法として、能勢の方法^[7]と束縛法（速度スケールリング）法が知られている。本論文ではより実装が簡便な後者を用いた。速度スケールリング法では、各原子の速度 v_a を強制的にスケールリングすることで、系の運動エネルギーを調節し、系の温度を設定温度へと近づける。即ち、ある時刻 t での原子速度から測定した温度を T 、設定温度を T_c とした時、式 2.3 による速度変換を適用すればよい。

$$v'_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v_a \quad (2.3)$$

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の系全体の平均圧力テンソルの σ_{ij} 成分は、

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2V} \sigma_\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial r_i^\alpha} r_j^\alpha \quad (2.4)$$

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 は格子マトリックス $\mathbf{h}$ 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、引っ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。

運動方程式の数値積分法

アンサンブルを定めれば、あとは適当な数値積分法を用いて運動法廷席を解けばよい。本論文では、分子動力学の数値積分法として広く用いられている速度 Verlet 法^[8]を用いた。

2.1.2 周期境界条件

年々計算能力は向上しているものの、アボガドロ数個もの原子を扱うことはできずスーパーコンピューターの力を借りても現状では 10^9 個程度である。そこで通常バルクの性質を現すために周期境界条件が用いられる。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で、擬似的な無限系を作ることができる (図 2-1)。

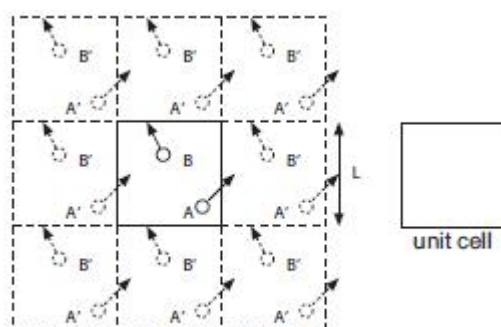


図 2-1: 周期境界条件

2.1.3 Book-Keeping 法とその高速化法

クーロン力のような長距離に及ぶ原子間力を考慮しない場合、一般的に原子間力の計算には数Å程度のカットオフ距離が導入される。この時、原子間の相互作用範囲を半径 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リストアップしておき、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。さらに、登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c(> r_c)$ としておけば、毎ステップの再登録が必要なくなり効率的である。以上の方法を book-keeping 法と呼ぶ。図 2-2 にその概念図を示す。 R_c 、または有効ステップ N_{up} は以下のように決定される。

温度 TK での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T を求めれば、粒子の最大速度は平均速度の3倍程度となる ($v_{max}^T \approx 3v_{ave}^T$)。この速度と計算時間 (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中に粒子が動ける最大距離 $r_c = v_{max}^T N_{up}\Delta t$ となる。これより、 N_{up} ステップ中では、 $R_c (= r_c + \Delta r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる。

上述した book-keeping 法を用いると、更新登録のたびにかかる計算時間が $O(N^2)$ に比例する。毎ステップ登録を行うわけではないが、大規模な系を扱う場合、好ましいアルゴリズムとはいえない。そこで本論文では、領域分割法を用いることで登録に要する計算時間を $O(N)$ に削減した。図2-2に領域分割法の2次元概念図を示す。MDセル全体を一辺 R_c 以上の小さなサブセルに分割し、全計算原子をサブセルに登録する。この時、あるサブセルに登録された原子が力の計算を行うために登録すべき結合原子は、そのサブセル内あるいは隣接するサブセル内に属することとなる。2次元であれば計9個、3次元であれば計27のサブセルに対してのみ登録計算を行えばよく、計算時間の短縮が可能となる。

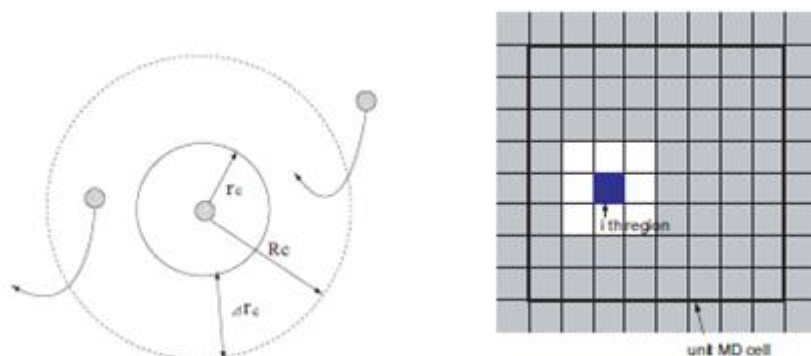


図 2-2: book-keeping の領域分割法

2.1.4 無次元化

物理量はすべてÅ, eV 形で無次元化し、計算結果に一般性を持たせた。本シミュレータで用いた無次元化を以下に示す。

$$\text{距離 } x^* = \frac{x}{d} \left(r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (2.5)$$

$$\text{質量 } m^* = \frac{m}{m_{sta}} \quad (2.6)$$

$$\text{時間 } t^* = \frac{t}{d\sqrt{\frac{m_{sta}}{\text{eV}}}} \quad (2.7)$$

$$\text{速度 } v^* = \frac{v}{d\sqrt{\frac{eV}{m_{sta}}}} \quad (2.8)$$

$$\text{力 } F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2.9)$$

$$\text{加速度 } a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{sta}^d}} \quad (2.10)$$

$$\text{温度 } T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.11)$$

$$\text{圧力 (応力) } \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2.12)$$

$$\text{ポテンシャル } \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.13)$$

表 2-1: 無次元化パラメータ

m_{sta}	質量の無次元化パラメータ	$4.6643445 \times 10^{-26}(\text{kg})$
k_B	ボルツマン定数	$1.38062 \times 10^{-23}(\text{J}/\text{K}^{-1})$
eV	1 electron Volt	$1.60219 \times 10^{-19}(\text{J})$
d	原子径の無次元パラメータ	$1.00 \times 10^{-10}(\text{m})$

2.2 ターソフポテンシャル関数形

ターソフポテンシャル^{[5][6]}はポテンシャルの複雑な表現を避け、物理化学的直感によって、配位数に依存するようにポテンシャルを2体の形式で記述し、3体効果を暗に含ませたものである。 r_{ij} , $\cos\theta_{ijk}$ はi番目の原子とj番目の原子の距離と、i番目の原子を中心としてj番目の原子とk番目の原子がなす角度をそれぞれ表わしている。 $A_{a_i a_j}$ などがポテンシャルパラメータとなり、Aはi番目の原子の種類 a_i とj番目の原子の種類 a_j によって決定される。 f_R は反発力、 f_A は引力を表現し、 b_{ij} に暗に3体項を含ませることによって配位数依存性を取り入れている($a_{ij} \approx 1$)。 b_{ij} は

- ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調な減少関数であること

- 3～12 の配位数ではエネルギーが一定であること

の条件を満たさなければならず、有効配位数 ζ_{ij} を導入している．さらに ζ_{ij} に近傍との相対距離・結合角の情報を含ませ、3 体力による結合力の変化を取り入れている．

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \quad (2.14)$$

$$\phi_{ij} = f_{c,a_i a_j}(r_{ij}) [a_{ij} f_{R,ij}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A,ij}(r_{ij})] \quad (2.15)$$

$$f_{R,ij}(r) = A_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{1,a_i a_j} r) \quad (2.16)$$

$$f_{A,ij}(r) = -B_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{2,a_i a_j} r) \quad (2.17)$$

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^{\eta_{a_i a_j}})^{-\delta_{a_i a_j}} \quad (2.18)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} f_c(r_{ik}) g_{a_i a_j a_k}(\theta_{ijk}) \exp [p_{a_i a_j a_k} \{ (r_{ij} - Re_{a_i a_j}) - (r_{ik} - Re_{a_i a_k}) \}^{q_{a_i a_j a_k}}] \quad (2.19)$$

$$g_{abc}(\theta) = \beta_{abc} \left\{ 1 + \frac{c_{abc}^2}{d_{abc}^2} - \frac{c_{abc}^2}{d_{abc}^2 + (h_{abc} - \cos \theta)^2} \right\} \quad (2.20)$$

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1 & r < R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(\pi \frac{r - R_{1,ab}}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right) & R_{1,ab} \leq r \leq R_{2,ab} \\ 0 & r > R_{2,ab} \end{cases} \quad (2.21)$$

本論文では、結合角依存 $g(\theta)$ を、オリジナルの項と等価であるがわかりやすいように式 2.22 のような形に変形した．オリジナルとの対応は、 $c_1 = \beta$ 、 $c_2 = \beta c^2/d^2$ 、 $c_3 = d^2$ となっている．

$$g_{abc}(\theta) = c_{1,abc} + \frac{c_{2,abc}(h_{abc} - \cos \theta)^2}{c_{3,abc} + (h_{abc} - \cos \theta)^2} \quad (2.22)$$

また、カットオフ関数も式 2.23 のように二次の同関数まで連続なマーティタイプ^[9]のものに変更した．

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1 & r < R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin \left(\pi \frac{r - R_{1,ab}}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right) - \frac{1}{16} \sin \left(3\pi \frac{r - R_{1,ab}}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right) & R_{1,ab} \leq r \leq R_{2,ab} \\ 0 & r > R_{2,ab} \end{cases} \quad (2.23)$$

2.3 Nudged Elastic-Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法^{[7][7]}は反応経路上の2つの異なる安定状態を初期状態と最終状態とし、その間を結ぶ最小エネルギー経路 (MEP) を探索する手法であり、MEP 上のエネルギーの極大点 (鞍点) はその反応における活性化エネルギーである。NEB 法では初期状態と最終状態の間を線形補間によりいくつかのイメージに分割し、隣接するイメージを仮想的なバネで結ぶ。各中間イメージに作用する力は式 2.24 で示すようにバネ力の経路に平行な成分とポテンシャル力の経路に垂直な成分の合力を用い、各イメージに作用する力を最小化することで、MEP を探索する。ポテンシャル力の経路に垂直な成分は式 2.25 により計算される。初期状態と最終状態を結ぶ複数の反応経路が考えられる場合や初期状態と最終状態の間の線形補間が反応経路から大きく外れている場合は、あらかじめ初期時様態と最終状態の間に中間状態を含めて用いることで、着目する MEP へと少ない計算コストで収束させることができる。あらかじめ含めた中間状態には他の中間イメージと同様に式 2.24 を用いる。

$$\vec{F}_i = -\nabla V \left(\vec{R}_i \right)_{\perp} + \left(\vec{F}_i^{\zeta} \cdot \vec{\tau}_i \right) \vec{\tau}_i \quad (2.24)$$

$$-\nabla V \left(\vec{R}_i \right)_{\perp} = -\nabla V \left(\vec{R}_i \right) + \left\{ \nabla V \left(\vec{R}_i \right) \cdot \vec{\tau}_i \right\} \vec{\tau}_i \quad (2.25)$$

- $\vec{F}_i$: i 番目のイメージに作用する力
 $\vec{R}_i$: i 番目のイメージの原子の位置ベクトル
 $\vec{F}_i^{\zeta}$: i 番目のイメージに作用するバネ力
 V : ポテンシャルエネルギー
 $\vec{\tau}_i$: i 番目のイメージの経路の接線ベクトル

2.4 第一原理分子動力学法

この節では第一原理計算について説明する。第一原理計算については、熊谷知久「固体系における原子間ポテンシャル作成のための作組の提案」^[4]の第2章にて詳しく説明されているので以下ではそれを引用する。また、本研究で行った第一原理計算とは、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 (vasp) を用いている。交換相関項には GGA を用いた。

第一原理分子動力学法は、原子の動きのたびごと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へ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。以下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。

2.4.1 Born-Oppenheimer 近似

電子の質量が原子核に比べ十分小さいため、原子核の運動に対して瞬時にその原子配置に対する際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。

2.4.2 密度汎関数理論とバンド計算

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

密度汎関数法とは以下のように基底状態の電子状態を求める手法である。電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 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。

$$E_{tot}[\rho] = \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}^3 + T[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}'^3 d\mathbf{r}^3 \quad (2.26)$$

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。

$$\left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (2.29)$$

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.30)$$

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 方程式を自己無頓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。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.31)$$

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分からない。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、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (2.32)$$

$$\mu_{xc} = \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.33)$$

と表わせる。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、

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

$$\mu_{xc} = \frac{\partial f_{xc}}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial f_{xc}}{\partial \nabla \rho} \quad (2.35)$$

となる。

2.4.3 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。

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] \quad (2.36)$$

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。

$$\Omega^{-1} \int \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{0}} \quad (2.37)$$

さらに、ブラーベクトルとケットベクトルの内積は以下のように表わされる。

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (2.38)$$

よって、式 2.36, 2.37, 2.38 より

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] \right)^* \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \delta_{\mathbf{G}' - \mathbf{G}, \mathbf{0}} \\ &= \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \end{aligned} \quad (2.39)$$

のように規格直交系である。

よって、Kohn-Sham 方程式の運動エネルギーの項の行列要素 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 |$

$\mathbf{k} + \mathbf{G}' >$ は以下のようになる．式 2.36, 2.37 より

$$\begin{aligned}
& \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\
&= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \right)^* \left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \right] \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \int \exp [-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \left[- \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \right] \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \int \exp [-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \left\{ - \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \right\} \{ i^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \} \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \int \exp [-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp [i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \Omega^{-1} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \int \exp [i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta(\mathbf{G}' - \mathbf{G}), 0 \\
&= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta \mathbf{G}, \mathbf{G}'
\end{aligned} \tag{2.40}$$

次にポテンシャル成分について考える．式 2.28 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 $V_a^L(\mathbf{r})$ (全体にわたって作用するポテンシャル) と非局所成分 $\sum_l P_l^\dagger V_{a,l}^{NL}(\mathbf{r}) P_l$ (ただし P_l は a 原子を中心として 1 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．

$$V(\mathbf{r}) = V_L(\mathbf{r}) + V_{NL}(\mathbf{r}) \tag{2.41}$$

系全体の局所成分の和 $V_L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{t}_a} V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a)$ ($\mathbf{t}_a$ 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，

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} u(\mathbf{G}) \exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \tag{2.42}$$

ただし，

$$u(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \int u(\mathbf{r}) \exp [-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \tag{2.43}$$

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.

$$V_L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_L(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.44)$$

$$V_L(\mathbf{G}) = \Omega^{-1} \int V_L(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

$$= \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{t}_a} \int V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

$$= \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{t}_a} \int V_a^L(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a) \exp(-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}_a)) d\mathbf{r} \quad (2.47)$$

$$= \Omega_c^{-1} \sum_{\mathbf{t}_a} V_a^L(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.48)$$

$$V_a^L(\mathbf{G}) = \int V_a^L(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

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 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} |$ と $|\mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ を作用させると,

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V^L(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \sum_{\mathbf{G}} V^L(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\ &= \int \left(\Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \right)^* \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \exp[i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}] \Omega^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \Omega^{-1} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \exp[i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \Omega^{-1} \int \exp[i(\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r}^3 \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \delta(\mathbf{G}' + \mathbf{G}'' - \mathbf{G}), 0 \\ &= \sum_{\mathbf{G}''} V^L(\mathbf{G}'') \delta \mathbf{G}'', (\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ &= V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (2.50)$$

となる.

よって、Kohn-Sham 方程式のハミルトニアン各成分は以下になる。

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathcal{H} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' |^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + V_L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\
 &+ V_{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')
 \end{aligned} \quad (2.51)$$

ここで、 V_H は静電ポテンシャルである、

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{8\pi\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \quad (2.52)$$

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 $\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})$ は以下になる。

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \quad (2.53)$$

固有値 $E_{\mathbf{k}n}$ はすなわちエネルギーを表わすから、電子を低エネルギー状態からスピンを含めて2電子ずつ詰めていく。よって、電子密度分布は以下になる。

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{r}) &= \sum_n^{occ} \sum_{\mathbf{k}}^{B.Z.} | \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) |^2 \\
 &= \sum_n^{occ} \sum_{\mathbf{k}}^{B.Z.} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \Omega^{-1} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}]
 \end{aligned} \quad (2.54)$$

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。

2.4.4 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になる.

$$\tilde{E}_{tot} = E_{tot} - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.55)$$

これの変分は以下のようになる.

$$\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} = \frac{\partial E_{tot}}{\partial \psi_i^*} \psi_i - \lambda \psi_i = [H - \lambda] \psi_i \quad (2.56)$$

$$\lambda = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$$

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, 以下のようになる.

$$\mu \ddot{\psi}_i = -[H - \lambda]\psi_i \quad (2.57)$$

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である. 解く方程式は以下のようになる.

$$\mu \dot{\psi}_i = -[H - \lambda]\psi_i \quad (2.58)$$

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いき, 最終的に $-\frac{\partial \tilde{E}_{tot}}{\partial \psi_i^*} = -[H - \lambda]\psi_i = 0$ 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.

2.5 凝集エネルギー

凝集エネルギーとは, 無限遠方にばらばらに存在している原子が集まり, 結晶状態になるために必要な原子1つ分のエネルギーのことである. $E_{lattice}$ を結晶状態でのエネルギー, n を原子の個数, E_{atom} を原子状態でのエネルギーをすると, 凝集エネルギー E は式2.59のようになる. 通常, 結晶状態の方がエネルギーが低いので凝集エネルギーは負の値を取る.

$$E = \frac{E_{lattice}}{n} - E_{atom} \quad (2.59)$$

2.6 動径分布関数と Total Correlation Function

動径分布関数 (Radial Distribution Function: RDF) とは, ある原子から半径 r だけ離れた厚さ δr の球殻内にいる原子が単位体積あたりにいくつあるかを時間平均と

粒子平均を取った関数である。ある原子から距離 r だけ離れた厚さ δr の球殻内にいる原子が $n(r)$ であるとし、系の平均数密度を ρ とすると、動径分布関数 $G(r)$ は以下のようになる。

$$G(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (2.60)$$

中性子散乱実験と比較する場合、多元系では各原子種の散乱具合が違っているので動径分布関数では、比較することができない。そこで、原子種の散乱具合で補正して実験と比較できるようにしたものが Total Correlation Function ($T(r)$) である。具体的には式 2.61 のようになる。

$$T(r) = 4\pi\rho N_{uc}r \left\{ \sum_{ij} f_i f_j b_i b_j G_{ij}(r) \right\} \quad (2.61)$$

ここで、 i, j は原子種、 N_{uc} 全原子の単位体積あたりの粒子数、 f_i は i の組成比、 G_{ij} は i, j 間の動径分布関数である。 b_i は中性子散乱実験による Total Correlation Function を算出するならば i の原子散乱因子（有効原子散乱因子）を用いる。

第3章

遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルフィッティングフレームワーク

3.1 遺伝的アルゴリズム

最適化アルゴリズムには代表的なものに、共役勾配法や最急勾配法などがある。しかし、それらではパラメータ数が多いときには局所解に陥りやすいという欠点がある。また、ポテンシャル関数形が複雑なとき、その微分の導出とコーディングの手間が大きくなってしまう。それらの欠点を克服したアルゴリズムが遺伝的アルゴリズムである。図3-1に遺伝的アルゴリズムの一般的なフローを載せる。

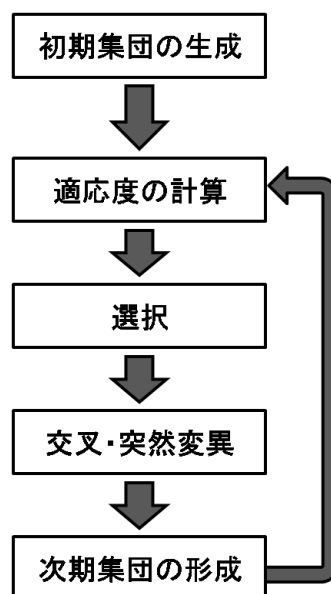


図 3-1: 遺伝的アルゴリズムのフローチャート

一般的な遺伝的アルゴリズムは染色体で2進数表現するが、ポテンシャルフィッティングフレームワークで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が用いられている。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。

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高いものを生存させたり、増殖させたりする操作である。選択については実数パラメータ遺伝的アルゴリズムも2進数遺伝的アルゴリズムも同様である。適応度の高い個体をそのまま次世代に残すエリート保存選択、適応度の低い個体も一定の確率で次世代に残すランキング選択、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がある。

交叉

交叉とは選択された個体間での変数の組み替えにより、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を以下にあげる。

- Linear Crossover
- Native Crossover
- Blend Crossover

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
- Normally Distributed Mutation

3.2 ポテンシャルフィッティングフレームワーク

この節では熊谷知久により提案されたポテンシャルフィッティングフレームワーク^[4]について説明する。

3.2.1 概要

図3-2にポテンシャルフィッティングフレームワークの全体の工程を示す。

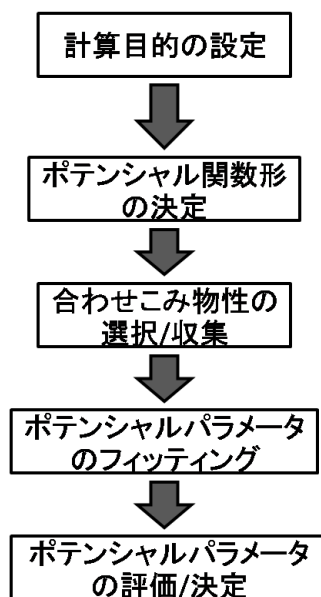


図 3-2: フィッティング工程

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。次に、「ポテンシャル関数形の決定」工程において、設定した目的を果たすために最適な関数形を選択する。次に「合わせこみ物性の選択/収集」工程において、ポテンシャルパラメータを合わせこむ物性の選択と収集を行う。合わせこむに用いるポテンシャル関数形の特性によって、選択する物性を考える必要がある。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を生成する。そして、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、合わせこみだけではわからない性質を実際に古典動力学計算を行いポテンシャルパラメータセットを評価し、計算目的を果たせるか否かを判断し、ポテンシャルパラメータを決定、もしくは工程をさかのぼってフィッティングのやり直す。

3.2.2 本研究での工程

この小節では、全小節で説明したポテンシャルフィッティング工程を実際に本研究でどのように設定したかを述べる。

まず、「計算目的の設定」工程である。第1章で述べたとおり、本研究の目的は石英ガラス (SiO_2) 上での Co クラスターの拡散シミュレーションをすることである。

次に「ポテンシャル関数形の決定」工程である。まず SiO_2 上の拡散という現象を扱いたいので、単純に安定結晶構造での物性の再現だけでなく、表面の原子の配位

数が1でダングリングボンドがあるとき、2でダングリングボンドがないとき、のように様々な状態を再現したい。また、3元系のポテンシャルであるが、1つの関数形で統一的に3元系を扱えるほうがMDシミュレーションをする段階で取り回しがい。そこで、関数形には配位数依存項や角度項があることで単純な安定結晶構造だけでなく、様々な形状のエネルギーを再現できるターソフ関数形を選択し、前章で述べたように3元系に拡張した。

「合わせこみ物性の選択/収集」工程では、ターソフ関数形の特性である配位数依存項や角度依存項の存在をうまく合わせこむために、多くの種類の配位数や結合角度が合わせこみに使用される必要がある。そのため、次小節で説明する結晶構造を用いて、その結晶構造での凝集エネルギーと格子定数を合わせこみに用いた。収集には、存在するものは実験値を用い、ないものは第一原理計算を用いた。

「ポテンシャルパラメータの最適化」工程では、実際にパラメータセットの最適化を行った。しかし、3元系をすべて同時にフィッティングしたわけではなく、単元系パラメータ、2元系パラメータ、3元系パラメータと順次合わせていった。そのように順番に合わせこみを行ったので、実際にはその都度、「計算目的の設定」にあたる工程が存在した。つまり、O単元系のパラメータの最適化では、O分子のMDシミュレーションができることでは重要ではなく、Si-O 2元系の合わせこみに使用できるO単元系のポテンシャルパラメータを生成することが目的となる。Si-O 2元系のパラメータの最適化では、石英ガラスを再現可能なSi-O 2元系ポテンシャルパラメータを生成することが目的となった。また、3元系パラメータの最適化では、2元系までの対称性のある結晶構造を用いてはフィッティングをすることができないことと、実際にシミュレーションしたいことを合わせこみに用いたかったので、 SiO_2 表面上にCoをのせた時のエネルギーを合わせこみに用いた。

「ポテンシャルパラメータセットの評価/決定」工程では、 SiO_2 のポテンシャルパラメータでは、石英ガラス（アモルファス）が再現可能かどうかを評価した。また、3元系ポテンシャルパラメータでは、実際に SiO_2 上にCo原子をのせてMDシミュレーションをしたときに第一原理分子動力学でシミュレーションしたときと同様の振る舞いをするかどうかを評価した。

3.2.3 Standard Fitting Data

この小節では単元系と2元系のパラメータセットのフィッティングに用いた結晶構造について述べる。ポテンシャルパラメータの最適化の工程では非常に多くの回数にわた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こみに適している．とく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，合わせこむ物性として用いるのに最適である．また，ターソフ関数形に用いるための，多くの種類の配位状態と結合角度を実現することにも適している．以下では，単元系結晶構造と2元系の結晶構造を順番に挙げる．また，次章以降ではカッコ内の表示をその構造の名称として使用する．

単元系結晶構造

- 2原子分子 (Dimer)
- 直鎖型構造 (Chain)
- 単層グラファイト構造 (Graphite)
- ダイヤモンド構造 (Diamond)
- 正方格子構造 (SC)
- 体心立方格子構造 (BCC)
- 面心立方格子構造 (FCC)
- 六方最密充填構造 (HCP)

2元系結晶構造 2元系結晶構造の内の等配合構造については以下の3つである．

- ダイマ型構造 (HeteroDimer)
- チェイン型構造 (HeteroChain)
- 等配合グラファイト型構造 (HeteroGraphite)

HeteroDimer とは，2種類の原子で作った dimer である．HeteroChain とは，2種類の原子を順番に一直線に並べた構造である．HeteroGraphite とは，graphite の構成原子を1つ置きに異原種と置き換え，隣合う原子が異原種となるように並べた構造である．

架橋型の結晶構造については以下の 5×2 個である．架橋構造とは，片方の原種で単元系結晶構造を作り，第一近接原子との間にもう片方の原種を挟み込んだ構造である．接頭辞として付いている A や B は原子種を表わし，AB_Diamond であれば A の原子種で Diamond を構成し，B の原子種でその間を架橋したという意味である．

- 架橋型グラファイト構造 (AB_Graphite, BA_Graphite)

- 架橋型ダイヤモンド構造 (AB_Diamond, BA_Diamond)
- 架橋型正方格子型構造 (AB_SC, BA_SC)
- 架橋型体心立方格子型構造 (AB_BCC, BA_BCC)
- 架橋型面心立方格子型構造 (AB_FCC, BA_FCC)

置換構造の結晶構造については以下の19個である。置換構造とは片方の原種で単元系結晶構造を作り、いくつかの構成原子をもう片方の原種で置き換えた構造である。接尾辞として付いているA、Bや数字は原子種とその数を表し、Diamond_A₇B₁であれば、Aが7個とBが1個で構成されたDiamondという意味である。また、AとBが等配合である場合は、実際にある物質でその構造を取る代表的なものが名称となっている。

- ダイヤモンド型7,1構造 (Diamond_A₇B₁)
- ダイヤモンド型5,3構造 (Diamond_A₅B₃)
- ダイヤモンド型4,4構造 (ZnS)
- ダイヤモンド型3,5構造 (Diamond_A₃B₅)
- ダイヤモンド型1,7構造 (Diamond_A₁B₇)
- 正方格子型7,1構造 (SC_A₇B₁)
- 正方格子型6,2構造 (SC_A₆B₂)
- 正方格子型3,3構造 (NaCl)
- 正方格子型2,6構造 (SC_A₂B₆)
- 正方格子型1,7構造 (SC_A₁B₇)
- 体心立方格子型14,2構造 (BCC_A₁₄B₂)
- 体心立方格子型12,4構造 (BCC_A₁₂B₄)
- 体心立方格子型10,6構造 (BCC_A₁₀B₆)
- 体心立方格子型8,8構造 (CsCl)
- 体心立方格子型6,10構造 (BCC_A₆B₁₀)
- 体心立方格子型4,12構造 (BCC_A₄B₁₂)

- 体心立方格子型 2,14 構造 (BCC_A₂B₁₄)
- 面心立方格子型 3,1 構造 (FCC_A₃B₁)
- 面心立方格子型 1,3 構造 (FCC_A₁B₃)

第4章

Si-O-Co系ポテンシャルの作成

この章では、ポテンシャルパラメータフィッティングフレームワークを用いて、実際に Si-O-Co 系のポテンシャルを作製する。

4.1 Si 単元系ポテンシャル

この節では Si 単元系の MD ポテンシャルパラメータの説明を行う。Si 単元系のパラメータとは、A や B などの 2 体間パラメータのうち Si だけに関係するものと、 c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち Si だけに関係するもののことである。つまり、 A_{SiSi} や B_{SiSi} , $c_{1,SiSiSi}$, h_{SiSiSi} などである。基本的にはターソフによる Si の T3 ポテンシャル^[6]を用いた。変更した点は、 p , q , R_1 の三つである。

4.1.1 第一原理計算による教師用データ

すでにポテンシャルパラメータは決定しているので、教師用として用いることはないが、比較のために計算を行った。

表 4-8 に、計算で得たエネルギーと格子定数を載せる。

実験値として、diamond 構造の凝集エネルギーは $-4.62\text{eV}^{[10]}$ となっている。今回の第一原理計算では、 $-10.857/2 - (-0.86117) = 4.567[\text{eV}]$ となる。少しのずれはあるが、実験値もさまざまな値があり $\pm 0.08\text{eV}$ 程度のずれがある^[10]。よって、この計算によって得られたエネルギーには補正は行わず、今後、2 体ポテンシャルや 3 体ポテンシャルの凝集エネルギーの算出に用いる Si 原子のエネルギーは -0.86117eV とする。

表 4-1: Si の第一原理計算の結果

構造名	原子数 (個/lat)	エネルギー (eV/lat)	格子定数 (Å)
atom	1	-0.86117	
dimer	2	-5.2423	2.2697
chain	1	-3.3777	2.0714
graphite	2	-9.5524	3.8858
diamond	2	-10.857	5.4536(exp. 5.43)
sc	1	-5.0391	2.5314
bcc	1	-4.8318	3.0992
fcc	1	-4.8051	3.8748

4.1.2 MD ポテンシャルの変更点と評価

まず、三体項の影響を長距離まで及ぼすために、 q を 3 から 1 に変更した。また、それに伴い p を λ_2^3 から λ_2^1 に変更した。 R_1 は 2.7 から 3.4 に長くした。Si-O₂ の安定結晶である low クォーツの状態で、オリジナルのカットオフ距離ではちょうどカットオフの端が Si-Si の距離と一致してしまいうためである。 R_1 から R_2 の間ではカットオフ関数の影響で人工的な強い力が働く。安定状態でカットオフ付近に原子が存在するのは望ましくない。そこでカットオフをオリジナルから短くするか、長くするかのどちらかにしなければならない。SiO₂ の状態では Si-Si の反発は重要な効果なのでカットオフを短くして相互作用をなくしてしまうのは得策ではないため、(low クォーツの Si-Si 距離の 3.08)+(余裕分) から $R_1=3.4$ と長くした。図 4-1, 4-2 に第一原理計算とオリジナルの T3 ポテンシャル、今回変更したポテンシャルの比較を掲載する。

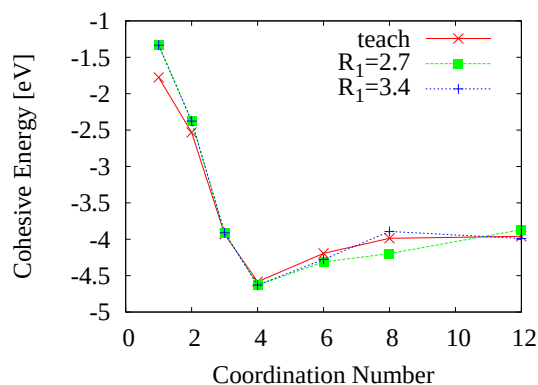


図 4-1: Si の凝集エネルギー

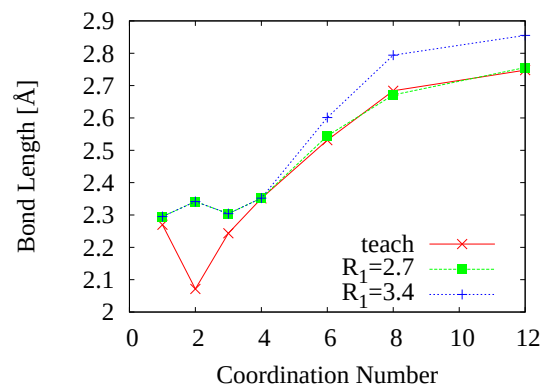


図 4-2: Si の結合長さ

赤色が正しいと考えられる第一原理計算の結果である。緑色がオリジナルのター

表 4-2: Si ポテンシャルパラメータ

A	1.8308×10^3
B	4.7118×10^2
λ_1	2.4799
λ_2	1.7322
η	7.8734×10^{-1}
$\delta \times \eta$	5.0000×10^{-1}
p	1.7322
q	1.0000
c_1	1.0999×10^{-6}
c_2	4.2150×10^1
c_3	2.6299×10^2
h	-5.9825×10^{-1}
R_1	3.4000
R_2-R_1	3.0000×10^{-1}
Re	3.0809

ソフの T3 ポテンシャルである。青色が今回パラメータを変更したポテンシャルである。p, q は結合距離の差による項のパラメータなので、結晶状態では効果はあまりない。カットオフを長くしたので、BCC 構造や FCC 構造で第 2 近接原子までカットオフ距離内に入ることになり、格子定数・凝集エネルギーともに T3 ポテンシャルからのずれが見られる。しかし、解析の目的となる物質はシリカであり、Si 自体のポテンシャルは Si-X 系のポテンシャルを作製する際の、置換構造などで用いられる。異原種による置換構造では、基本的にはもとの単元系での格子よりも大きくなるので、単元系での小さな格子での問題は問題ではなくなる。また、Re は low クォーツでの Si-Si の平衡距離である $3.0809\text{\AA}$ を用いた。

今回変更した点も含め、Si ポテンシャルパラメータを表 4-2 に掲載する。

4.2 O 単元系ポテンシャル

この節では O 単元系の MD ポテンシャルパラメータの説明を行う。O 単元系のパラメータとは、A や B などの 2 体間パラメータのうち O だけに関係するものと、 c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち O だけに関係するもののことである。つまり、 A_{OO} や B_{OO} , $c_{1,OOO}$, h_{OOO} などである。ターソフが Siで行ったのと同様に各種結晶状態の凝集エネルギーと格子定数を合わせこんだ。ただし、配位数 2 のチェーン

表 4-3: O の第一原理計算の結果

構造名	原子数 (個/lat)	エネルギー (eV/lat)	格子定数 (Å)
atom	1	-2.0662	
dimer	2	-9.2000	1.2363(exp.1.2075)
chain	1	-3.5991	1.5013
graphite	2	-6.9541	2.9816
diamond	2	-6.2394	4.4032
sc	1	-3.1541	1.9968
bcc	1	-2.7944	2.8150
fcc	1	-2.8264	3.5418

構造も合わせこみに用いた。O 単元系のポテンシャルはそれ単体で O 分子などのシミュレーションをするためでなく、1 番重要なのは Si-O 2 元系のフィッティングで使うことである。2 番目は SiO₂ での O-O 間の相互作用のためである。そのため O 分子のバネ定数などは重要でないので、格子定数とエネルギーを合わせこみに用いた。

4.2.1 第一原理計算による教師用データ

表 4-3 に、計算で得たエネルギーと格子定数を載せる。

実験値として、O の dimer 構造（酸素分子）の凝集エネルギーは $-2.5578\text{eV}^{[11]}$ となっている。今回の第一原理計算では、 $-9.200/2 - (-2.0662) = -2.5338 [\text{eV}]$ となる。若干のずれがあるが問題ないと考える。よって、この計算によって得られたエネルギーには補正は行わず、今後、2 体ポテンシャルや 3 体ポテンシャルの凝集エネルギーの算出に用いる O 原子のエネルギーは -2.0662eV とする。

4.2.2 MD ポテンシャルと評価

得られた第一原理計算の結果と dimer 構造での実験値を教師データとしてポテンシャルフィッティングをした。表 4-4 に得られたポテンシャルパラメータを載せる。

2 元系での合わせこみに用いるため、カットオフ距離 R_1 を本来の第 1 近接原子のみの入る $2.5\text{\AA}$ から $2.8\text{\AA}$ に大きくした。例えば Si-O 2 元系での O をベースにした Si での置換構造でのフィッティングのとき、O-O 間の相互作用が届かないと、その構造でのエネルギーは Si-O 間だけのものになってしまう。それはおかしいので少なくとも O 単元系のカットオフ距離は 2 元系でフィッティングに用いた各置換構造の原子間距離より大きくなければならない。2 元系で一番大きい原子間距離は Si-O 系

表 4-4: O ポテンシャルパラメータ

A	1.3718×10^2
B	7.3180×10^1
λ_1	2.6003
λ_2	1.5742
η	1.4923
$\delta \times \eta$	5.0000×10^{-1}
p	1.5742
q	1.0000
c_1	1.3949×10^{-6}
c_2	1.6560×10^1
c_3	5.1159×10^2
h	8.5134×10^{-1}
R_1	$2.5 \rightarrow 2.8$
$R_2 - R_1$	3.0000×10^{-1}
Re	2.6626

での $\text{FCC}_{\text{Si}_3\text{O}_1}$ 構造の $2.65\text{\AA}$ なのでそれ以上の必要がある。また、low クォーツでの O-O 間の距離は $2.66\text{\AA}$ なので、 $2.66 + (\text{余裕})$ で $R_1=2.8$ とした。Re は low クォーツでの O-O 間の平衡距離である、 $2.6626\text{\AA}$ を用いた。p, q は単元系の結晶では合わせこむことができないので、Si のときと同様に q を 1.0, p を λ_2^1 に設定した。図 4-3, 4-4 に第一原理計算とポテンシャルパラメータフィッティングで得られたもの、カットオフ距離 R_1 を変更したものとの凝集エネルギーと格子定数の比較を掲載する。Si 単元系と同様に BCC 構造や FCC 構造で第 2 近接原子がカットオフ内に入る影響が若干みられるが問題ない範囲と考える。

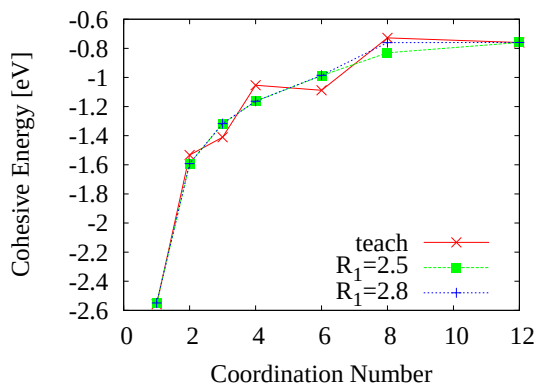


図 4-3: O の凝集エネルギー

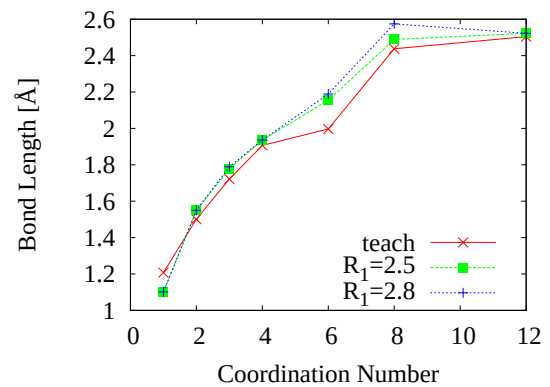


図 4-4: O の結合長さ

また、酸素分子のばね定数は 1180N/m であるが、本ポテンシャルでは 334N/m であった。参考として記す。

4.3 Si-O 2元系ポテンシャル

この節では Si-O の 2 元系の MD ポテンシャルパラメータの説明を行う。Si-O 2 元系のパラメータとは、A や B などの 2 体間パラメータのうち Si と O の両方に関係するものと、 c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち Si と O の両方に関係するものことである。つまり、 A_{SiO} や B_{SiO} , $c_{1,SiOO}$, h_{SiOO} などである。単元系で用いた各結晶を一方の原子で構成したものをもう片方の原子で架橋した架橋構造と、いくつかの原子をもう片方の原子に置き換えた置換構造を合わせこみに用いた。また、 SiO_2 の代表的な結晶構造である、 $\alpha \cdot \beta$ クリスタバライト (ABDIAMOND), low $\cdot$ high クォーツ, $\beta \cdot$ ortho トリジマイトも合わせこみに用いた。ただし、low クォーツが安定構造となるように、low クォーツでは、通常の格子の緩和を行ったときのエネルギーと、格子の緩和を行わず原子位置の緩和を行ったときのエネルギーが一致するように合わせこみをした。これにより low クォーツの配置がエネルギーの谷にあるとすることができる。

4.3.1 結果

表 4-5 にフィッティングで得られたポテンシャルパラメータを掲載する。

表 4-6 に第一原理計算から得られた結果と出来上がった MD ポテンシャルの結果を示す。安定結晶では結合長さではなく x , y , z 各方向の格子定数を載せている。なお、凝集エネルギーの算出は、上述のように Si 原子は -0.86117eV , O 原子は -2.0662eV を用いた。

表 4-5: Si-O ポテンシャルパラメータ

A_{SiO}	3.9930×10^3	$c_{1,SiSiO}$	3.8290×10^{-3}
B_{SiO}	6.7025×10^1	$c_{1,SiOO}$	6.4308
$\lambda_{1,SiO}$	4.8806	$c_{1,OSiSi}$	7.0994×10^{-1}
$\lambda_{2,SiO}$	1.2138	$c_{1,OOSi}$	1.6785×10^{-2}
η_{SiO}	6.1634	$c_{2,SiSiO}$	6.3408
$\delta_{SiO} \times \eta_{SiO}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,SiOO}$	3.0578
η_{OSi}	1.4040×10^1	$c_{2,OSiSi}$	8.2824×10^1
$\delta_{OSi} \times \eta_{OSi}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,OOSi}$	6.2187×10^{-1}
p_{SiSiO}	2.7711	$c_{3,SiSiO}$	4.1975
p_{SiOO}	2.4327	$c_{3,SiOO}$	4.3601×10^1
p_{OSiSi}	2.5024	$c_{3,OSiSi}$	2.5593×10^1
p_{OOSi}	5.9238	$c_{3,OOSi}$	1.0664×10^2
q_{SiSiO}	1.0000	h_{SiSiO}	-4.9426×10^{-1}
q_{SiOO}	1.0000	h_{SiOO}	-3.3333×10^{-1}
q_{OSiSi}	1.0000	h_{OSiSi}	-9.4558×10^{-1}
q_{OOSi}	1.0000	h_{OOSi}	3.6365×10^{-1}
		$R_{1,SiO}$	2.65000
		$R_{2,SiO}-R_{1,SiO}$	3.0000×10^{-1}
		Re_{SiO}	1.6200

表 4-6: Si-O ポテンシャルの評価

構造名	凝集エネルギー [eV/atom]		結合長さ (Å)	
	本ポテンシャル	第一原理計算	本ポテンシャル	第一原理計算
HeteroDimer	-4.1300	-4.1300	1.4890	1.4890
HeteroChain	-4.9530	-4.0025	1.6091	1.7456
HeteroGraphite	-4.4983	-4.0401	1.6854	1.9969
SiO_Graphite	-5.8236	-5.0213	1.5921	1.6778
SiO_Diamond	-6.2562	-6.2849	1.6078	1.5500
SiO_SC	-5.0788	-4.7123	1.8051	1.7377
SiO_BCC	-2.6442	-3.3385	1.9343	1.9182
SiO_FCC	-1.5175	-1.9489	2.2019	2.2914
OSi_Graphite	-3.8390	-3.3824	1.7137	1.9218
OSi_Diamond	-3.0122	-3.0996	2.0929	2.0313

OSi_SC	-3.6639	-3.5177	1.9595	2.1128
OSi_BCC	-4.0711	-3.7987	2.2658	2.3172
OSi_FCC	-3.7909	-3.7717	2.6500	2.6294
Diamond_Si ₇ O ₁	-4.3005	-4.3706	2.2943	2.2972
Diamond_Si ₅ O ₃	-3.4471	-3.9777	2.1174	2.1435
ZB	-4.2453	-4.0609	1.8032	2.1176
Diamond_Si ₃ O ₅	-3.1034	-3.7110	1.8712	1.9969
Diamond_Si ₁ O ₇	-1.6137	-2.1893	1.8964	1.9296
SC_Si ₇ O ₁	-3.7872	-4.1354	2.5773	2.4675
SC_Si ₆ O ₂	-3.4412	-4.2498	2.4718	2.3781
NaCl	-3.9608	-4.0836	2.0346	2.3134
SC_Si ₂ O ₆	-1.8991	-3.2973	2.0359	2.0419
SC_Si ₁ O ₇	-1.4359	-2.2613	2.1720	2.0150
BCC_Si ₁₄ O ₂	-3.6389	-3.8599	2.6836	2.6221
BCC_Si ₁₂ O ₄	-3.6507	-3.8319	2.5795	2.5388
BCC_Si ₁₀ O ₆	-3.5221	-3.8025	2.4530	2.4709
CsCl	-3.9621	-3.7396	2.1902	2.4427
BCC_Si ₆ O ₁₀	-2.9701	-3.3077	2.2032	2.3235
BCC_Si ₄ O ₁₂	-2.0717	-3.0491	2.1208	2.1836
BCC_Si ₂ O ₁₄	-1.2459	-1.7410	2.2729	2.2927
FCC_Si ₃ O ₁	-3.6152	-3.6241	2.6506	2.6512
FCC_Si ₁ O ₃	-2.1288	-2.7499	2.1820	2.3026
α クリスタバライト	-6.2728	-6.2846	la=4.9968	la=5.0193
			lb=5.0134	lb=5.0193
			lc=6.9949	lc=7.0056
β トリジマイト	-6.2559	-6.2838	la=5.2415	la=5.2432
			lb=9.0805	lb=9.0815
			lc=8.5752	lc=8.5830
ortho トリジマイト	-6.2581	-6.2786	la=9.0409	la=9.0413
			lb=5.2130	lb=5.2137
			lc=8.5226	lc=8.5241
high クォーツ	-6.2767	-6.2775	la=5.0482	la=5.0828
			lb=8.7946	lb=8.8037

			lc=5.5299	lc=5.5513
low クォーツ	-6.2628	-6.2744	la=4.9203	la=4.9514
			lb=8.5681	lb=8.5760
			lc=5.4327	lc=5.4470

本ポテンシャルでは、Si に O が 4 つ配位している SiO_Diamond 架橋構造のエネルギーが、Si に O が 3 つ配位している SiO_Graphite 構造や、Si に O が 5 つ配位している SiO_SC 構造よりも低くなっている。これにより Si では、O が 4 つ配位している構造がもっとも安定な構造であると合わせることができた。同様に、O に Si が 2 つ配位している HeteroChain 構造のエネルギーが、O に Si が 1 つ配位している HeteroDimer 構造、O に Si が 3 つ配位している OSi_Graphite 構造よりも低くなっている。これにより O では、Si が 2 つ配位している構造がもっとも安定な構造であると合わせることができた。つまり、SiO₂ の組成比で箱（セル）のなかに入れたなら、Si に O が 4 つ配位し、O に Si が 2 つ配位している状態がもっともエネルギー的に安定となるとすることができた。

low クォーツの弾性定数は $C_{11} = 86.80$, $C_{12}=7.04$, $C_{13}=11.91$, $C_{33}=105.75$, $C_{44}=58.20$, BulkModulus=37.405[GPa]^[12] である。本ポテンシャルでは $C_{11}=430.07$, $C_{12}=9.51$, $C_{13}=30.52$, $C_{33}=396.09$, $C_{44}=204.03$, BulkModulus=151.90[GPa] であった。これは内部変位を考慮せずに算出したものであるので、比較はできないが参考のために記す。内部変位を考慮すると、実際にはこれよりも低い値が本ポテンシャルでの弾性定数となる。

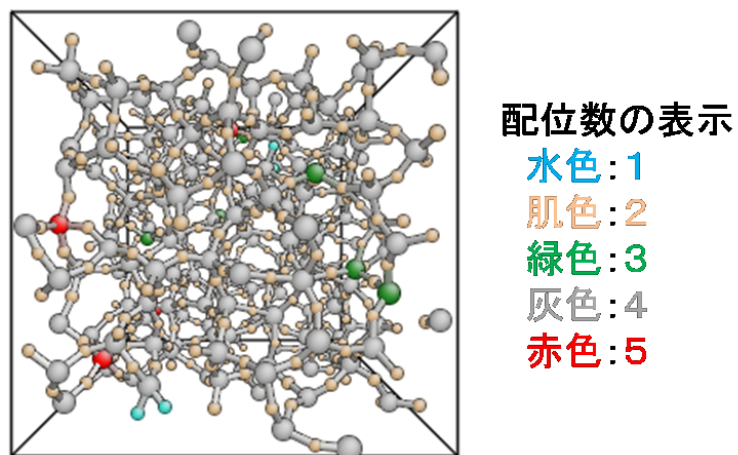
4.3.2 アモルファス

この Si-O ポテンシャルのアモルファスへの適応を調べた。SiO₂ 結晶を高温で融解させた後、急冷し、常温にて圧力を緩和させるという過程を実際に MD でシミュレーションし、アモルファスを作製した。表 4-7 に解析条件を示す

できたアモルファスの配位数の分布を図 4-5 に示す。結晶状態では Si の配位数は 4, O の配位数は 2 となり、図にすると灰色と肌色ばかりになる。アモルファスの場合でも理想的には Si の配位数は 4, O の配位数は 2 となり、灰色と肌色ばかりになる。本ポテンシャルでは Si の 94.9 % が 4 配位, O の 98.8 % が 2 配位となった。また、total correlation function は、図 4-6 の緑の線のようになった。中性子散乱の実験値^[13] は赤の線で表わされている。ピーク位置は実験値とよく一致している。

表 4-7: アモルファス作成の解析条件

原子数	648 個
時間刻み	1 fs
	8000 K (10 ps)
温度レシビ	5000～300 K (500ps)
	NPT 300K 0MPa (150 ps)
初期格子	21.48Å ³

図 4-5: アモルファス SiO₂ の配位数の分布

また、O-Si-O の結合角と Si-O-Si の結合角は図 4-7 のようになった．実験値との比較はできなかったが，参考のために掲載しておく．

出来上がったアモルファスの格子は $21.40\text{\AA} \times 21.28\text{\AA} \times 21.46\text{\AA}$ であった．密度は 2.2g/cm^3 であった．実際の石英ガラスの密度も 2.2g/cm^3 程度である．

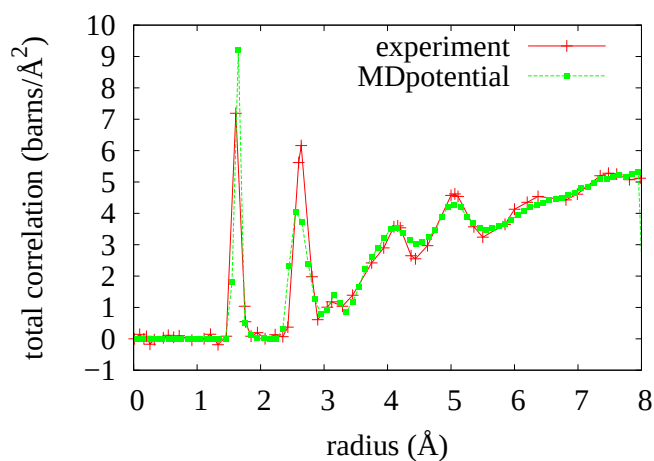


図 4-6: アモルファス SiO_2 の total correlation function

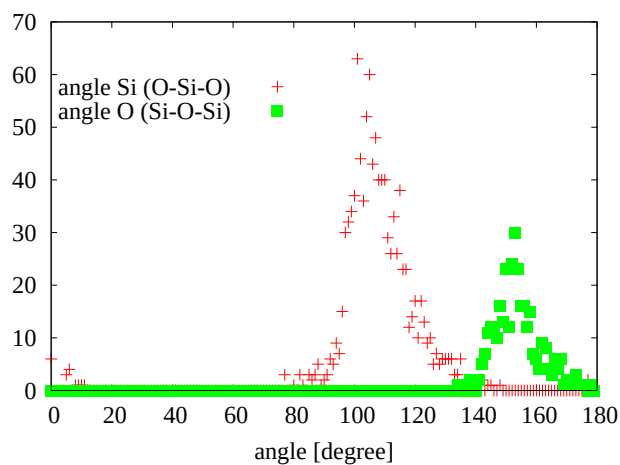


図 4-7: アモルファス SiO_2 の角度分布

以上のことからアモルファスに適応可能な Si-O 系ポテンシャルを作成できたといえる．

4.4 Co 単元系ポテンシャル

この節では Co 単元系の MD ポテンシャルパラメータの説明を行う。Co 単元系のパラメータとは、A や B などの 2 体間パラメータのうち Co だけに関係するものと、 c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち Co だけに関係するもののことである。つまり、 A_{CoCo} や B_{CoCo} , $c_{1,CoCoCo}$, h_{CoCoCo} などである。O の単元系で行ったのと同様に各種結晶状態の凝集エネルギーと格子定数を合わせこんだ。また弾性定数も合わせこみに用いた。ただし、Co の安定構造は HCP であるので HCP 構造も合わせこみに用いた。弾性定数は HCP 構造のときのものを用いた。

Co 単元系のポテンシャルは SiO_2 上での拡散をシミュレーションするために用いられる。表面上に無秩序に存在していた Co が密集したときにどのように集まるのかは重要である。bcc のように集まるのではなく hcp や fcc のように最密で集まるということは合わせる必要がある。つまり配位数が 8 の bcc よりも、配位数が 12 の fcc や hcp の方がエネルギーが低くなっている必要がある。また、集まったクラスターの凝集や崩壊のしやすさは弾性定数と関係するので弾性定数もフィッティングした。

4.4.1 第一原理計算による教師用データ

表 4-8 に、計算で得たエネルギーと格子定数を載せる。

表 4-8: Co の第一原理計算の結果

構造名	原子数 (個/lat)	エネルギー (eV/lat)	格子定数 (Å)
atom	1	-2.0306	
dimer	2	-6.7912	1.9669
chain	1	-4.0075	2.1680
graphite	2	-9.8386	3.7672
diamond	2	-11.690	5.0918
sc	1	-6.3584	2.3496
bcc	1	-6.9727	2.8236
fcc	1	-7.0659	3.5294
hcp	1	-14.1785	la=2.5071, lb=4.0686

実験値として、Co の HCP 構造の凝集エネルギーは、 $-4.39\text{eV}^{[14]}$ となっている。今回の第一原理計算では、 $-14.1785/2 - (-2.0306) = -5.059\text{eV}$ となり、大きなずれがある。これは遷移金属原子では可能な電子状態が多くあるので、Co 原子単体でのエネルギーを計算することが困難であるためだと考えられる。実験値にあわせるために補

正をし、Co 原子単体のエネルギーを計算で得られた-2.0306eVではなく、-2.6992eVとする。今後、2体ポテンシャルや3体ポテンシャルの凝集エネルギーの算出に用いる Co 原子単体のエネルギーは-2.6992eV とする。

4.4.2 MD ポテンシャルと評価

表4-9に得られたポテンシャルパラメータを載せる。ReはCoのHCP状態での原子間距離を設定した。

表 4-9: Co ポテンシャルパラメータ

A	1.8712×10^3
B	2.8373×10^1
λ_1	3.4463
λ_2	1.1304
η	4.6421
$\delta \times \eta$	5.0000×10^{-1}
p	1.1304
q	1.0000
c_1	1.4774×10^{-1}
c_2	7.0720
c_3	3.2398×10^1
h	1.8852×10^{-1}
R_1	2.55 $\rightarrow$ 3.00
R_2-R_1	3.0000×10^{-1}
Re	2.4972

1～12の配位数の構造を考慮したときの第1近接原子のみの入る値は2.55Åであった。また、Coのかかわる2元系のCoベースの他原子での置換構造のパラメータフィッティングでは、2.55Åのカットオフ距離で十分である。しかし、カットオフ距離 R_1 を本来の第1近接原子のみの入る値から大きくした。なぜなら、Co単元系の安定結晶であるHCPやFCCは原子間の距離が2.50Åとなり、カットオフ距離までの余裕が少なすぎるからである。そこで安定結晶での第一近接原子までの距離2.5Åと第二近接原子までの距離3.5Åの真ん中の3.0Åを R_1 とした。図4-8、4-9に第一原理計算とポテンシャルパラメータフィッティングで得られたもの、カットオフ距離 R_1 を変更したものの凝集エネルギーと格子定数の比較を掲載する。

エネルギーは、第一原理計算の結果によく一致しているが、結合長さ（格子定数）

は配位数が小さいほうで、ずれてしまった。これは弾性定数とのトレードオフになったので、双方が中庸となるようなパラメータセットを選んだためである。また、BCC 構造で第2近接原子がカットオフ内に入る影響がみられる。しかし、配位数8のbccのエネルギーよりも配位数12のfccやhcpのエネルギーのほうが低いという最低条件は満たすポテンシャルを作製することができた。

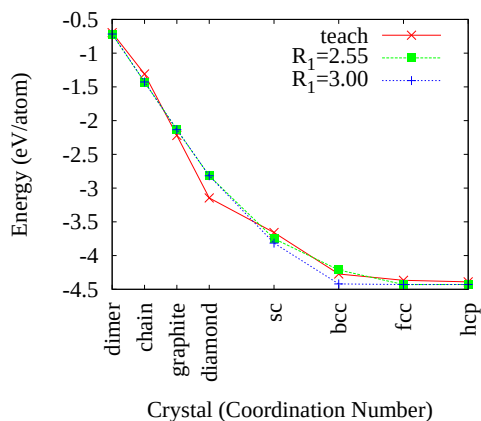


図 4-8: Co の凝集エネルギー

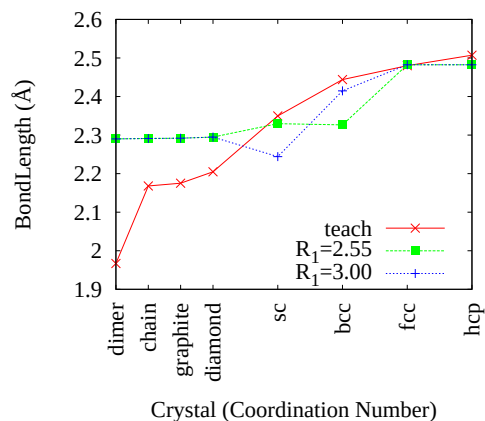


図 4-9: Co の結合長さ

表 4-10 に HCP 構造での弾性定数を掲載する。

表 4-10: Co の弾性定数 [GPa]

	C11	C12	C13	C33	C44
実験値	306	165	102	357	75
本ポテンシャル	263	139	123	279	62

4.5 Si-Co 2元系ポテンシャル

この節では Si-Co の 2 元系の MD ポテンシャル作成の説明を行う。Si-Co 2 元系のパラメータとは、A や B などの 2 体間パラメータのうち Si と Co の両方に関係するものと、 c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち Si と Co の両方に関係するもののことである。つまり、 A_{SiCo} や B_{SiCo} , $c_{1,SiCoCo}$, h_{SiCoCo} などである。単元系で用いた各結晶を一方の原子で構成したものをもう片方の原子で架橋した架橋構造と、いくつかの原子をもう片方の原子に置き換えた置換構造を合わせこみに用いた。本研究の目的は SiO_2 上の Co の拡散シミュレーションである。つまり、Co と結合している Si がいくつの Si と配位しているかという効果や Co がいくつの Si と結合しているかという効果はあまり重要ではない。なぜならば SiO_2 上では Si は O に架橋されているので Si が密集していることはないためである。重要なことは 1 つの Si と 1 つの Co が結合している HeteroDimer 構造のときのエネルギーと格子定数である。よって、heteroDimer 構造のときを重視し、他の構造でのエネルギーと格子定数は全体的に遠からぬ値であれば良いとした。

4.5.1 結果

表4-11 にフィッティングで得られたポテンシャルパラメータを掲載する.

表 4-11: Si-Co ポテンシャルパラメータ

A_{SiCo}	1.4491×10^2	$c_{1,SiSiCo}$	9.4321×10^{-4}
B_{SiCo}	9.9818	$c_{1,SiCoCo}$	8.6172×10^{-1}
$\lambda_{1,SiCo}$	2.5510	$c_{1,CoSiSi}$	8.2442×10^{-2}
$\lambda_{2,SiCo}$	5.2554×10^{-1}	$c_{1,CoCoSi}$	2.8962×10^{-1}
η_{SiCo}	3.8363×10^1	$c_{2,SiSiCo}$	4.0811
$\delta_{SiCo} \times \eta_{SiCo}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,SiCoCo}$	2.7197
η_{CoSi}	1.0562×10^1	$c_{2,CoSiSi}$	2.5700×10^1
$\delta_{CoSi} \times \eta_{CoSi}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,CoCoSi}$	4.6118×10^{-1}
p_{SiSiCo}	4.8124	$c_{3,SiSiCo}$	2.2754×10^1
p_{SiCoCo}	3.7131×10^{-1}	$c_{3,SiCoCo}$	2.9734
p_{CoSiSi}	3.6698×10^{-1}	$c_{3,CoSiSi}$	9.3278
p_{CoCoSi}	2.0732	$c_{3,CoCoSi}$	2.4492×10^2
q_{SiSiCo}	1.0000	h_{SiSiCo}	-8.5539×10^{-1}
q_{SiCoCo}	1.0000	h_{SiCoCo}	-3.6940×10^{-1}
q_{CoSiSi}	1.0000	h_{CoSiSi}	-2.8320×10^{-1}
q_{CoCoSi}	1.0000	h_{CoCoSi}	7.9129×10^{-1}
		$R_{1,SiCo}$	2.6500
		$R_{2,SiCo}-R_{1,SiCo}$	3.0000×10^{-1}
		Re_{SiCo}	2.2474

表4-12 に第一原理計算から得られた結果と出来上がった MD ポテンシャルの結果を示す. なお, 凝集エネルギーの算出は, 上述のように Si 原子は-0.86117eV, Co 原子は-2.69924eV を用いた.

表 4-12: Si-Co ポテンシャルの評価

構造名	凝集エネルギー [eV/atom]		結合長さ (Å)	
	本ポテンシャル	第一原理計算	本ポテンシャル	第一原理計算
HeteroDimer	-1.3137	-1.2991	2.0828	2.0828
HeteroChain	-2.2313	-2.0642	2.2265	2.2158
HeteroGraphite	-3.3430	-3.2485	2.2270	2.1636
SiCo_Graphite	-2.3655	-2.0969	2.2764	2.1778

SiCo_Diamond	-2.3539	-2.4463	2.3209	2.2050
SiCo_SC	-3.3823	-3.2170	2.1213	2.1539
SiCo_BCC	-3.6587	-3.7551	2.2184	2.2435
SiCo_FCC	-4.1690	-4.2828	2.4766	2.4630
CoSi_Graphite	-2.9941	-3.0172	2.1814	2.1086
CoSi_Diamond	-3.4571	-3.8584	2.1099	2.0845
CoSi_SC	-3.8229	-3.9697	2.1093	2.1631
CoSi_BCC	-4.2641	-4.3664	2.2953	2.2867
CoSi_FCC	-3.9835	-2.7931	2.6800	2.4852
Diamond_Si ₇ Co ₁	-4.3337	-4.3517	2.3461	2.3284
Diamond_Si ₅ Co ₃	-3.9148	-4.0775	2.3228	2.2527
ZB	-4.0323	-4.0981	2.1893	2.2043
Diamond_Si ₃ Co ₅	-3.7315	-3.8224	2.2786	2.1928
Diamond_Si ₁ Co ₇	-2.9892	-3.3612	2.2982	2.1971
SC_Si ₇ Co ₁	-4.0347	-4.1568	2.5920	2.4797
SC_Si ₆ Co ₂	-3.8154	-4.1195	2.5498	2.4445
NaCl	-4.0082	-4.3370	2.4190	2.3376
SC_Si ₂ Co ₆	-3.4365	-3.9537	2.3862	2.3470
SC_Si ₁ Co ₇	-3.5884	-3.8250	2.3523	2.3451
BCC_Si ₁₄ Co ₂	-3.8673	-4.0024	2.6966	2.6247
BCC_Si ₁₂ Co ₄	-4.1182	-4.1672	2.6411	2.5626
BCC_Si ₁₀ Co ₆	-4.4990	-4.3802	2.6500	2.4884
CsCl	-4.6273	-4.8003	2.4461	2.4207
BCC_Si ₆ Co ₁₀	-4.5343	-4.6859	2.3599	2.4048
BCC_Si ₄ Co ₁₂	-4.8121	-4.6379	2.3401	2.4270
BCC_Si ₂ Co ₁₄	-4.3911	-4.4502	2.3611	2.4381
FCC_Si ₃ Co ₁	-4.0021	-4.1734	2.6823	2.6153
FCC_Si ₁ Co ₃	-4.7659	-4.5975	2.6515	2.4857

4.6 O-Co 2元系ポテンシャル

この節では O-Co の 2 元系の MD ポテンシャル作成の説明を行う．O-Co 2 元系のパラメータとは，A や B などの 2 体間パラメータのうち O と Co の両方に関係するものと， c_1 や h などの 3 体間パラメータのうち O と Co の両方に関係するもののことである．つまり， A_{OCo} や B_{OCo} ， $c_{1,OCoCo}$ ， h_{OCoCo} などである．Si-Co 系と同様に架橋構造と置換構造をフィッティングに用いた． SiO_2 表面上では，1 つの Co に O が 3 本まで結合している状態が考えられる．このフィッティングで重要なことは 1 つの O と 1 つの Co が結合している HeteroDimer 構造のときと配位数が 3 までの hetero 構造と架橋構造でのエネルギーと格子定数である．他の構造でのエネルギーと格子定数は全体的に遠からぬ値であれば良いとした．

4.6.1 結果

表 4-13 にフィッティングで得られたポテンシャルパラメータを掲載する．

表 4-13: O-Co ポテンシャルパラメータ

A_{OCo}	7.7755×10^1	$c_{1,OOCO}$	1.0766×10^{-3}
B_{OCo}	1.8392×10^1	$c_{1,OCoCo}$	1.7190
$\lambda_{1,OCo}$	2.3234	$c_{1,CoOO}$	2.3857×10^{-1}
$\lambda_{2,OCo}$	7.0331×10^{-1}	$c_{1,CoCoO}$	5.0796×10^{-1}
η_{OCo}	2.1492×10^1	$c_{2,OOCO}$	4.5444
$\delta_{OCo} \times \eta_{OCo}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,OCoCo}$	1.0000×10^1
η_{CoO}	2.4914	$c_{2,CoOO}$	5.0000×10^1
$\delta_{CoO} \times \eta_{CoO}$	5.0000×10^{-1}	$c_{2,CoCoO}$	3.4090×10^{-1}
p_{OOCO}	8.5436	$c_{3,OOCO}$	3.2931×10^1
p_{OCoCo}	3.1789×10^{-1}	$c_{3,OCoCo}$	3.0000×10^1
p_{CoOO}	1.1495	$c_{3,CoOO}$	5.5417×10^1
p_{CoCoO}	3.4658	$c_{3,CoCoO}$	3.0000×10^2
q_{OOCO}	1.0000	h_{OOCO}	-1.0000
q_{OCoCo}	1.0000	h_{OCoCo}	-8.6180×10^{-1}
q_{CoOO}	1.0000	h_{CoOO}	-7.1426×10^{-1}
q_{CoCoO}	1.0000	h_{CoCoO}	-7.0709×10^{-2}
		$R_{1,OCo}$	2.6500
		$R_{2,OCo}-R_{1,OCo}$	3.0000×10^{-1}
		Re_{OCo}	2.2380

表4-14に第一原理計算から得られた結果と出来上がったMDポテンシャルの結果を示す. なお, 凝集エネルギーの算出は, 上述のようにO原子は-2.0662eV, Co原子は-2.69924eVを用いた.

表 4-14: O-Co ポテンシャルの評価

構造名	凝集エネルギー [eV/atom]		結合長さ (Å)	
	本ポテンシャル	第一原理計算	本ポテンシャル	第一原理計算
HeteroDimer	-2.0414	-2.0204	1.6338	1.6338
HeteroChain	-3.3730	-3.5172	1.7670	1.7379
HeteroGraphite	-4.0596	-4.0857	1.7603	1.8463
OC _o _Graphite	-3.3929	-3.6041	1.7495	1.7861
OC _o _Diamond	-3.5758	-3.5482	1.8371	1.8111
OC _o _SC	-3.8582	-3.7147	1.9639	1.8835
OC _o _BCC	-3.7807	-3.5906	2.1691	2.1201
OC _o _FCC	-3.9299	-3.6791	2.4550	2.4643
CoO_Graphite	-3.9452	-3.9998	1.7833	1.7239
CoO_Diamond	-3.9749	-4.0464	1.8496	1.7493
CoO_SC	-3.6558	-3.3890	1.8712	1.8441
CoO_BCC	-2.8917	-2.4681	2.1627	1.9761
CoO_FCC	-1.5967	1.2137	2.4338	2.2101
Diamond_O ₇ Co ₁	-2.1079	-1.8869	1.8978	1.9038
Diamond_O ₅ Co ₃	-3.9384	-3.6651	1.8960	1.9540
ZB	-4.2770	-4.3897	2.0208	1.9588
Diamond_O ₃ Co ₅	-3.3049	-3.9054	2.1783	2.0266
Diamond_O ₁ Co ₇	-2.7991	-3.1320	2.2823	2.0900
SC_O ₇ Co ₁	-1.6676	-1.9981	2.1874	2.0050
SC_O ₆ Co ₂	-2.3503	-2.9234	2.1848	2.0395
NaCl	-4.1388	-4.2505	2.1213	2.1301
SC_O ₂ Co ₆	-3.3131	-3.4692	2.3335	2.2565
SC_O ₁ Co ₇	-3.5103	-3.5772	2.2716	2.3083
BCC_O ₁₄ Co ₂	-1.4121	-1.6064	2.5205	2.3359
BCC_O ₁₂ Co ₄	-2.0887	-2.4781	2.4249	2.1959
BCC_O ₁₀ Co ₆	-2.9380	-3.2508	2.4266	2.2683

CsCl	-3.9531	-3.9170	2.4326	2.2678
BCC_O ₆ Co ₁₀	-3.8945	-3.7258	2.3562	2.3375
BCC_O ₄ Co ₁₂	-4.0910	-3.6417	2.3449	2.4014
BCC_O ₂ Co ₁₄	-4.1299	-3.9615	2.3703	2.4337
FCC_O ₃ Co ₁	-2.1343	-2.3335	2.4894	2.3028
FCC_O ₁ Co ₃	-4.3738	-3.5801	2.6513	2.4975

4.7 Si-O-Co 3元系ポテンシャル

この節ではSi-O-Coの3元系のMDポテンシャルパラメータの説明を行う。Si-O-Co 3元系のパラメータとは、 c_1 や h などの3体間パラメータのうちSiとOとCoの3種に関係するもののことである。つまり、 $c_{1, SiOCo}$, h_{SiOCo} などである。このパラメータによって、OがいくつのSiと結合しているからCoとの結合を作りにくい作りやすいという効果をポテンシャルに入れることができる。このような効果を合わせこむために、SiO₂表面上にCoを乗せたときの合わせこみをする必要がある。表面には2つのSiと結合したOと1つのSiと結合したOが存在するためである。本研究ではlowクォーツ表面上にCoを載せた時のエネルギーを合わせこみに用いた。

4.7.1 合わせこみに用いた構造

lowクォーツの表面はZ面を用いた。Z面では、切断位置が2つ考えられる。切断の上下2面が表面となり、Siの配位数において同等の面を数えなければ図4-10のように都合3つの表面がある。

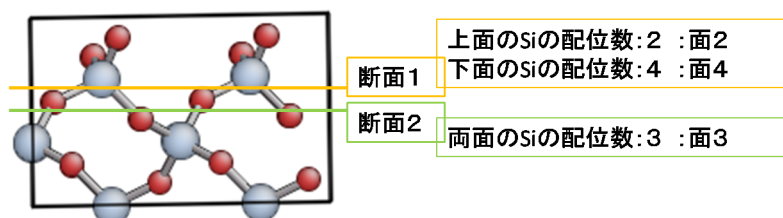


図 4-10: Z 方向の切断

各面にCo原子を置き、Co原子を置いたことで下がる分のエネルギーを合わせこみに用いた。Coがない状態でのエネルギーを E_{SiO_2} 、Coをのせた状態でのエネルギー

ギーを E_{SiO_2Co} , Co 原子のエネルギーを E_{Co} とすると, 合わせこみに用いるエネルギー E は式 4.1 となる.

$$E = E_{SiO_2Co} - E_{SiO_2} - E_{Co} \quad (4.1)$$

Co をのせる位置は各面に Co をのせ, 第一原子計算にて構造緩和を行いエネルギーが準安定になるような場所をさがした. 各構造でのエネルギーを教師データとした. 各構造に原子を配置し MD 計算でエネルギーを計算して構造緩和を行い, 安定点でのエネルギーを合わせた. 教師データをとった構造と合わせこんだ構造は少なからず異なるものとなる. そのためフィッティングを行って得られた MD ポテンシャルをもちいて実際にフィッティングに用いた各構造で MD 計算をしてその安定状態が教師データに用いたものと近い構造であるかを確かめた. もし教師データに用いたものと大きく異なる場合はフィッティングをやり直した.

図 4-10 のように Si の配位数によって面の名前を定義すると, 面 2 では 3 箇所の準安定点, 面 3 では 2 箇所の準安定点, 面 4 では 3 箇所の準安定点が見つかった. また, 参考のため, 面 4 に Co を 2 つのせたものも 1 つフィッティングに用いた. 用いた各構造を図 4-11~図 4-19 に載せる. 図中の黄色の球が Co で, 水色の球が Si で, 赤色が O を表わしている. 図 4-11~図 4-18 では Co 原子が 2 つ以上見られるが, 計算時間短縮のため小さな系で計算していて, 表示の周期境界条件のため Co がいくつか見えている.

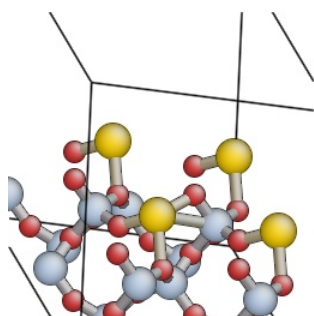


図 4-11: 面4パターン1

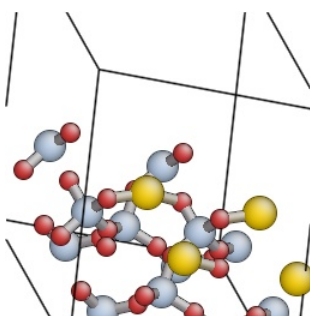


図 4-12: 面4パターン2

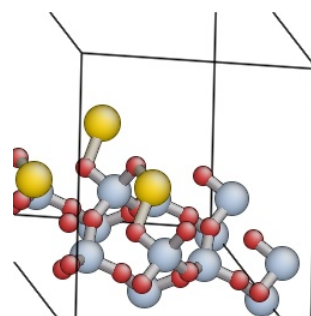


図 4-13: 面4パターン3

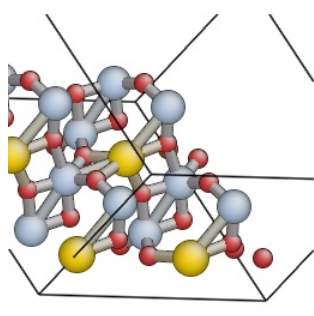


図 4-14: 面2パターン1

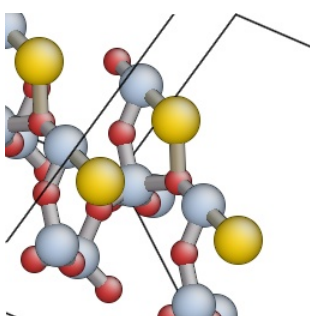


図 4-15: 面2パターン2

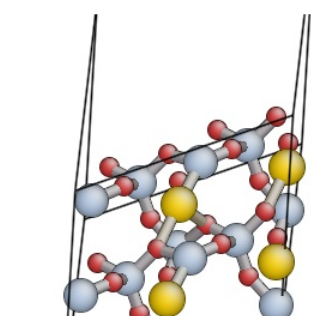


図 4-16: 面2パターン3

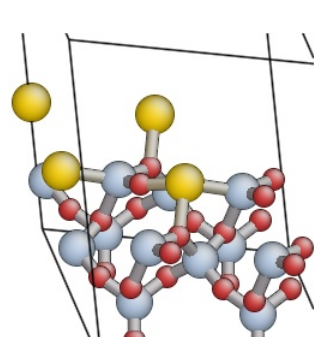


図 4-17: 面3パターン1

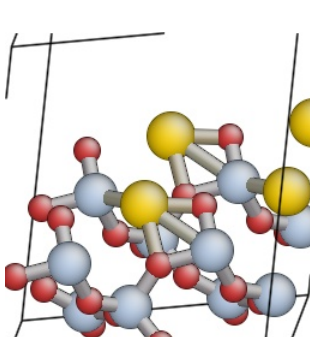


図 4-18: 面3パターン2

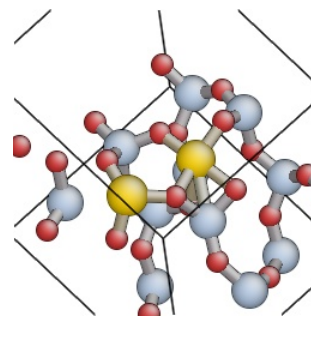


図 4-19: 面4にCoを2つ乗せたパターン

4.7.2 結果

表4-15にフィッティングの結果を掲載する。エネルギーは上述のCoを乗せたことで下がるエネルギーをCoの個数で割ったものである。面2パターン1で大きく教師データ（第一原理計算）の値とずれている。他の構造ではフィッティング時の構造緩和で原子間距離の平衡値を教師データの配置に比べて大きくすることができるが、面2パターン1ではCoがSiO₂の内部に入っているため、大きく構造緩和することができずエネルギーを合わせられなかった。実際のSiO₂表面ではSiは十分に酸化

表 4-15: Si-O-Co ポテンシャルの評価

構造名	MD ポテンシャルでの エネルギー (eV/CoAtom)	第一原理計算での エネルギー (eV/CoAtom)
面4パターン1	-7.3867	-7.2063
面4パターン2	-6.7523	-7.1266
面4パターン3	-6.8032	-6.9655
面2パターン1	-0.8109	-4.2961
面2パターン2	-2.4195	-1.4830
面2パターン3	-3.0814	-2.9506
面3パターン1	-3.6720	-2.7571
面3パターン2	-3.1385	-2.9512
面4にCoを2つ乗せたパターン	-8.0375	-9.3724

され、配位数は4になっているはずなので、面4を重視した合わせこみを行った。

表 4-16 にフィッティングで得られたポテンシャルパラメータを掲載する.

表 4-16: Si-O-Co ポテンシャルパラメータ

p_{SiOC_o}	9.1121×10^{-3}
p_{OC_oSi}	5.7423
p_{CoSiO}	1.4981×10^{-1}
q_{SiOC_o}	1.0000
q_{OC_oSi}	1.0000
q_{CoSiO}	1.0000
$c_{1,SiOC_o}$	2.9594
c_{1,OC_oSi}	7.6933×10^{-1}
$c_{1,CoSiO}$	2.8323
$c_{2,SiOC_o}$	3.5000×10^1
c_{2,OC_oSi}	3.5000×10^1
$c_{2,CoSiO}$	3.4394
$c_{3,SiOC_o}$	5.0000×10^1
c_{3,OC_oSi}	1.1762×10^2
$c_{3,CoSiO}$	1.0850×10^2
h_{SiOC_o}	1.0000
h_{OC_oSi}	-8.073×10^{-1}
h_{CoSiO}	-2.507×10^{-1}

次に面 4 に Co を 1 つ置いて得られポテンシャルにて MD を行った. 時間刻みは 1fs, 温度は 300K である. Co は図 4-20 のように O のダングリングボンド 3 本に支えられる形で SiO₂ 上に安定した. これは第一原理計算で得られた構造 (4-21) と同じであり, SiO₂ 上での Co の挙動を模擬できる Si-O-Co 系ポテンシャルを作成できたと言える.

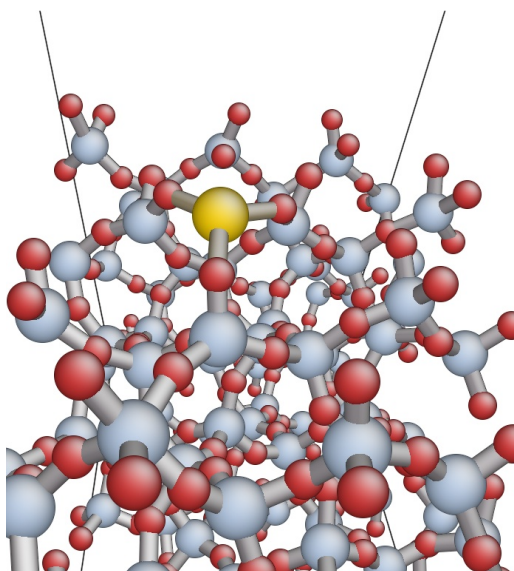


図 4-20: MD 計算での Co の挙動

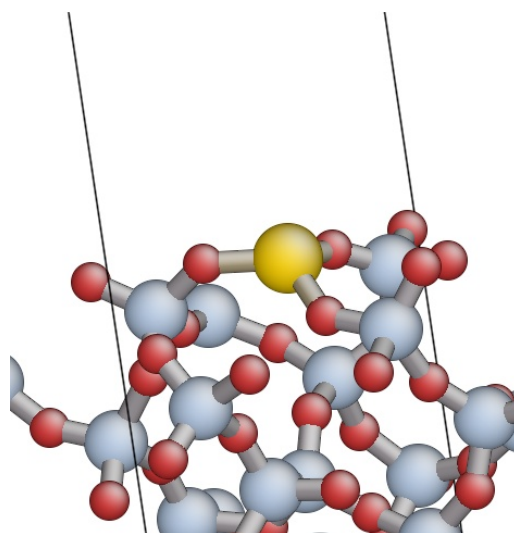


図 4-21: 第一原理計算での Co の挙動

第5章

SiO₂ 上での Co の拡散シミュレーション

全章で作成した Si-O-Co 系 MD ポテンシャルを用いて、SiO₂ 表面上での Co の拡散をシミュレーションした。

5.1 R 面上での拡散 NEB

low クォーツの自然面である R 面上での拡散を NEB でシミュレーションし、活性化エネルギーを求めた。R 面とは六角柱の水晶の結晶で先端にある 3 つの大きな面（図 5-1）のことであり、 $[10\bar{1}1]$ 面のことである（図 5-2）。図 5-2 中の水色の球が Si、赤色が O を表わしている。図 5-3 は R 面を上方行から見たものである。表面の原子のみを表示している。色は配位数を表わし、灰色は配位数 4、肌色は 2、水色は 1 を表わしている。大きい球が Si であり、小さい球は O である。表面には O のダングリングボンドが出ている。ダングリングボンドを持った O と結合している Si が 2 に対し、ダングリングボンドを持った O と結合していない Si が 1 存在する。図上方行（ (1010) 方行）にダングリングボンドが並んでいる。図横方行（ $(10\bar{1}\bar{1})$ 方行）にその列が並んでいる。そのため図横方行にダングリングボンドの溝が並んでいる。



図 5-1: 水晶 R 面

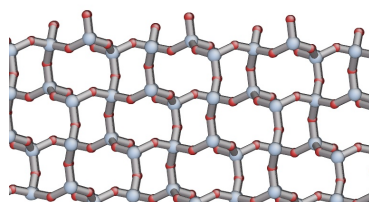


図 5-2: R 面の原子配置図

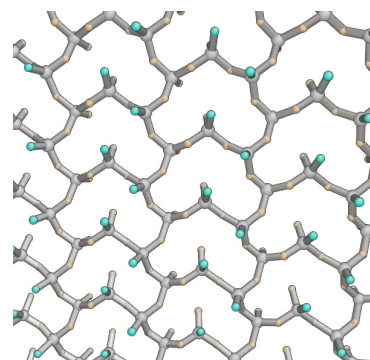


図 5-3: R 面表面の原子配置図

R 面上に Co 原子が 1 つあるときの拡散，安定点（図 5-4）から安定点（図 5-6）

へ鞍点（図5-5）を経て移動するときの活性化エネルギーを求めた。Co（図中の黄）の安定点はO（図中の赤）のダングリングボンド3つと結合する位置である。Coの3つの結合の内1つが切れて鞍点（図5-6）となる。そして結合の切れたOとは別のOと結合を作り、再び安定点になる。NEB法を用いて得られた反応のエネルギーを図5-7に掲載する。横軸が反応経路を分割した状態数である。活性化エネルギーは2.55eVであった。

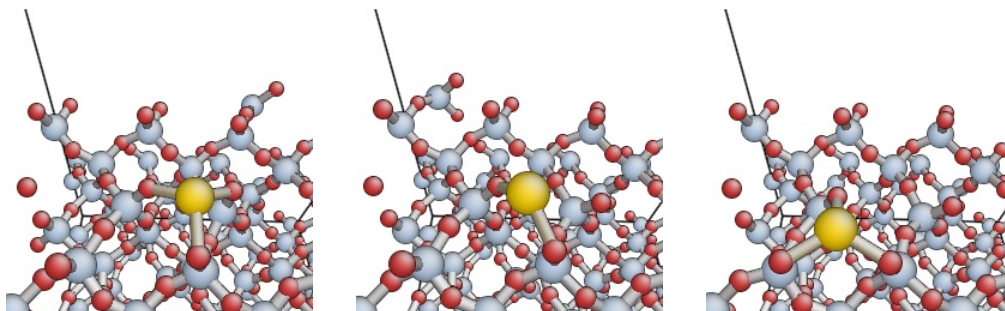


図 5-4: R 面上拡散 安定点 図 5-5: R 面上拡散 鞍点 図 5-6: R 面上拡散 安定点

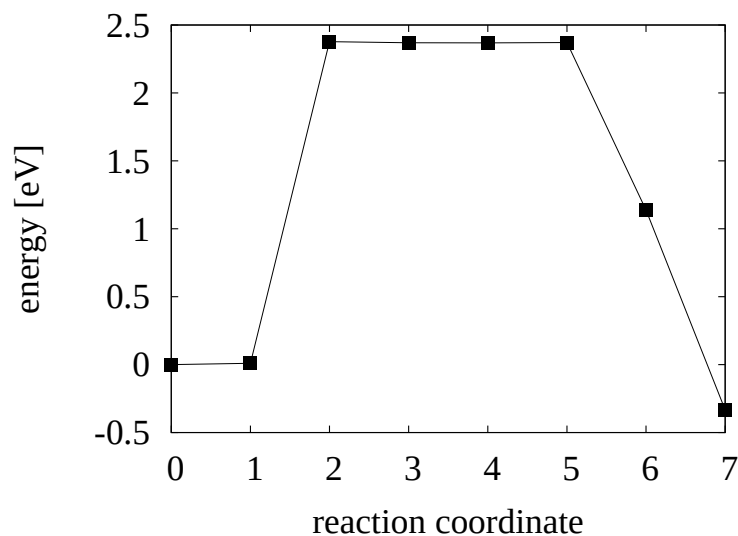


図 5-7: R 面上の拡散 NEB の結果

次に図5-8～図5-10に示すようにR面にCo原子をいくつか乗せOのダングリングボンドと結合させ、その上を1つのCo原子が拡散するときの活性化エネルギーを求めた。得られた活性化エネルギーは図5-11に示すように1.00eVであった。

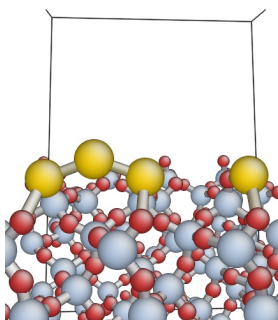


図 5-8: R 面 Co 上拡散
安定点

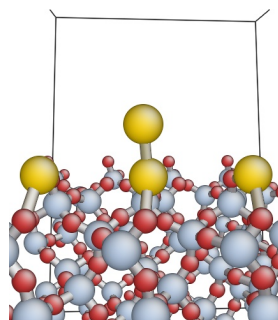


図 5-9: R 面 Co 上拡散
鞍点

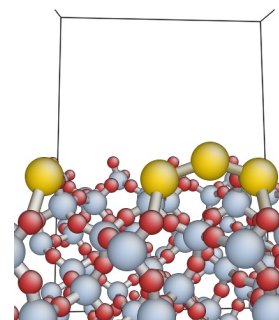


図 5-10: R 面 Co 上拡散
安定点

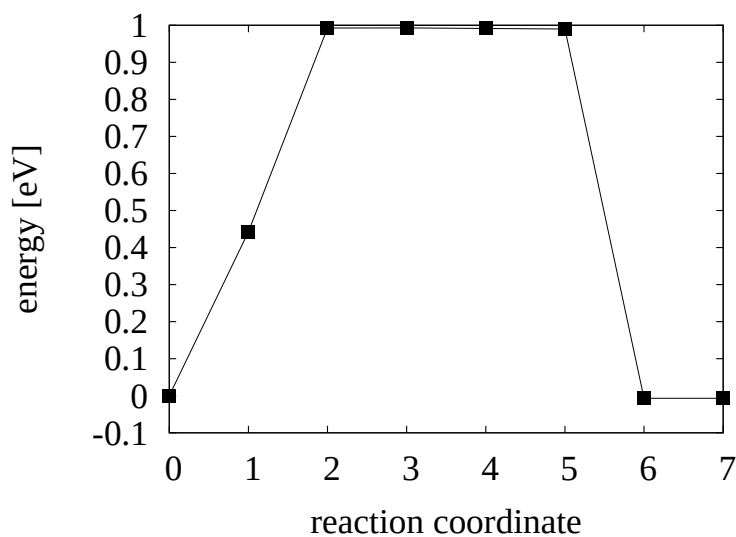


図 5-11: R 面の Co 上の拡散 NEB の結果

5.2 ダングリングボンドのない面上での拡散

図5-12のような表面に存在するSiは4配位、Oは2配位のダングリングボンドのない表面を作り、その上でのCoの拡散を調べた。この表面はアモルファス表面の極端な例と考えることができる。この面ではCoはSiともOとも結合を作らなかった。拡散の活性化エネルギーは0eVと言える。

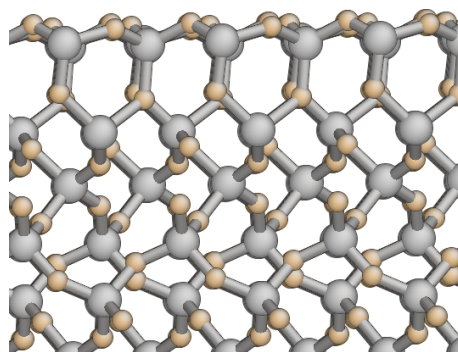


図 5-12: ダングリングボンドのない面

5.3 アモルファス面上での拡散

実際に MD にてアモルファスを作成し、その表面での Co の拡散を調べた。作成はバルクでアモルファスを作成し、適当な面で切断し、表面の Si のダングリングボンドに O を結合させて作った。表面は図 5-13 のようになった。図は配位数で色分けされており、水色が 1 配位、肌色が 2 配位、緑色が 3 配位、灰色が 4 配位、赤色が 5 配位である。つまり水色がダングリングボンドのある O である。ダングリングボンドのある O はまばらに存在し、Co が O から O へと拡散するときには間の完全配位の面を通る。そのため拡散の活性化エネルギーは Co の O の結合エネルギーになる。Co が 1 つの O との結合が切れるエネルギーは 3.39eV で、Co が 2 つの O との結合が切れるエネルギーは 6.39eV であった。

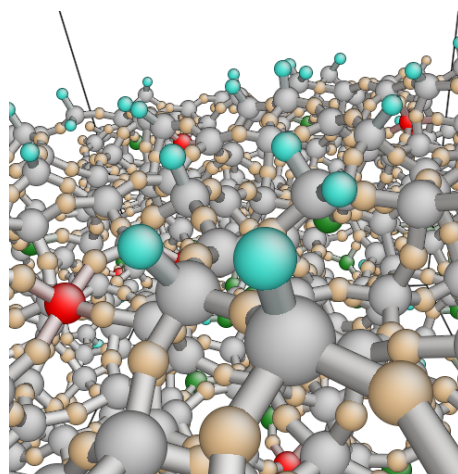


図 5-13: アモルファス表面

5.4 R 面上での Co クラスターの挙動

約 30Å×30Å の R 面上に 280 個の Co を配位置し、300K、2.5ps で緩和してから、900K で 250ps 間の MD を行い Co クラスターの様子を観察した。初め図 5-15 のように SiO₂ 上に二次元的に広がるように分布していた Co が徐々に図 5-17 のようにまとまってロール状の島に成っていく様子が観察された。Co がはがれた後の SiO₂ 表面には O のダングリングボンドにトラップされた Co が存在していた。

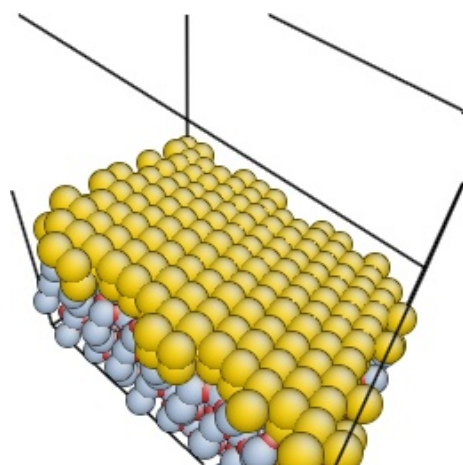


図 5-14: R 面での Co クラスター初期配置

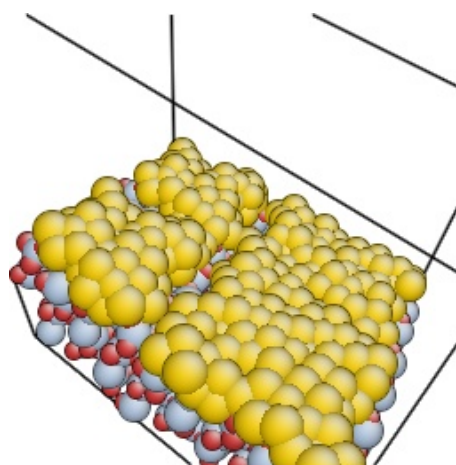


図 5-15: R 面での Co クラスター緩和後

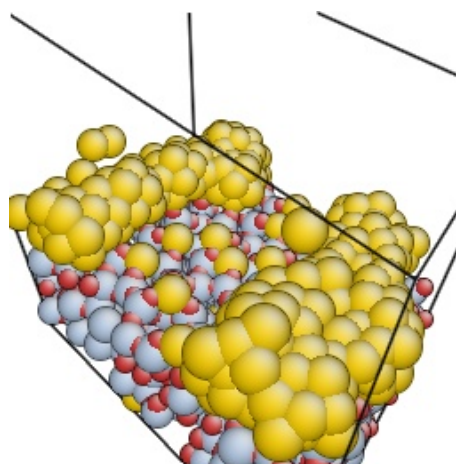
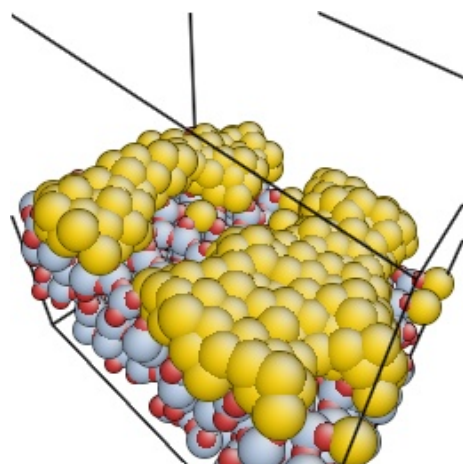


図 5-16: R 面での Co クラスター 900K25ps 後 図 5-17: R 面での Co クラスター 900K250ps 後

5.5 まとめと考察

R 面上での Co 1つの拡散の NEB の結果から、O のダングリングボンドと Co の結びつきが強いことが分かる。ダングリングボンドのない完全配位の面では Co は SiO₂ 表面と結合を作らないことから、Co と O の結合は O の配位数で大きく変わる

ことが分かる．つまり，SiO₂ 表面上での Co の拡散は O のダングリングボンドとの結合が重要であると言える．

また，O と結合している Co の上を別の Co が拡散するときには，O と直接結合している Co が拡散するよりも低いエネルギーであることが分かった．

Hu らの研究では^[15]，TiO₂ 基板上の金属クラスターの成長モードを金属の表面自由エネルギーと，基板上の O と金属の interfacial interactions との関係から整理している．interfacial interactions が金属の表面自由エネルギーに比べて大きいとき金属クラスターの成長モードは二次元的な層になり，interfacial interactions が金属の表面自由エネルギーに比べて小さいときは3次元的な島になるとしてゐる．そのとき表面自由エネルギーと interfacial interactions をどのように比較するかが問題である．Hu らは金属の表面自由エネルギーはモルあたりの凝集エネルギーと相関があり，interfacial interactions は金属酸化物のモルあたりの凝集エネルギーと相関があるとしている．そして，成長モードはモルあたりの金属の凝集エネルギーとモルあたりの金属酸化物の凝集エネルギーを比べることで成長モードを整理している．これは TiO₂ に限らず金属酸化物基板全般に適用可能であるが，SiO₂ は金属酸化物とは言えず，そのまま適用することができない．SiO₂ では Si と O が共有結合的であり，O の配位数によって O の結合性が異なる．表面にはそのような結合性の異なる O 原子が存在しているからである．しかし，表面の O との interfacial interactions と Co の表面自由エネルギーという軸から考えることはできる．

表面の O のダングリングボンド1つとの結合エネルギーはアモルファス表面の結果を用いると 3.39eV である．表面の O のダングリングボンドはまばらにしかない．R 面では 0.0583 個/Å² であり，本研究で使ったアモルファス表面では 0.0278 個/Å² であった．よって表面の O のダングリングボンドと Co の interfacial interactions は，R 面では $3.39 \times 0.0583 = 0.198$ [eV/Å²] で，アモルファス面では $3.39 \times 0.0278 = 0.0942$ [eV/Å²] ということができる．HCP 結晶状態での Co の表面自由エネルギーは本ポテンシャルでは 0.0394 [eV/Å²] であった． $0.0394 < 0.198, 0.0942$ となり表面自由エネルギーよりも interfacial interactions の方が優先的となる．つまり局所的なことを無視すれば Co は SiO₂ 基板上で2次元的な層になると考えられる．

それにも関わらず「R 面上の Co クラスターの挙動」で，Co クラスターは3次元的なまとまりになる動きをした．これは，個別の Co に着目すると O のダングリングボンドと結合しているものとしていないものがあり，O と結合してるものはエネルギーを得ているが，O と結合していないものは全く利得がないので，O と直接結合してる Co はそのまま SiO₂ 表面上に残り，それ以外は Co どうしでまとまろうとした，と考えられる．

これはHuらの研究でいう、ミスマッチだと言うことができる。ダングリングボンドのあるOの間隔がCoの格子に比べて大きいため、interfacial interactionsを全体の平均で議論することができないのだ。結論としてSiO₂表面での金属クラスターを考えると重要なものはダングリングボンドのあるO原子であり、その分布であると言える。

第6章

結論

単層カーボンナノチューブの生成法の1種である CCVD のとき，クォーツガラス基板上に配置された触媒となる金属 Co クラスターの拡散が問題となっていることから本研究は始まった．クォーツガラス上の Co の拡散を MD シミュレーションでできるポテンシャルの作成と，それを用いて実際に SiO_2 上の Co の拡散を調べることを目的とした．

結果として SiO_2 の結晶とアモルファスを模擬できるターソフ型 Si-O 系ポテンシャルとその拡張の形をしている SiO_2 上の Co の挙動を模擬できる Si-O-Co 系ポテンシャルを作成できた．作成したポテンシャルを用いてクォーツの自然面である R 面とアモルファス表面，ダングリングボンドのない面の上での Co の拡散の活性化エネルギーを NEB 法などを用いて求めた． SiO_2 表面上での Co の拡散には O のダングリングボンドが重要であることがわかった．また R 面での Co クラスターの挙動を調べ，Co クラスターは3次元的な島を作ることが分かった．

第7章

附録

7.1 vasp 計算条件

vaspのマニュアルは<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>を参照してもらいたい.

Si の場合

3次元の結晶構造の場合はk点は $12 \times 12 \times 12$ とした. 2次元グラファイト構造の場合は $12 \times 12 \times 1$ とした. 1次元チェーン構造の場合は $12 \times 1 \times 1$ とした. ダイマ構造の場合は $1 \times 1 \times 1$ とした. Monkhorst-Pack を用いた.

計算精度はPREC=HIGHとした.

スミアリングは3次元構造のときはISMEAR=-5のtetrahedron methodを用い, それ以外のときはISMEAR=0のGaussian smearingを用いた. sigmaは0.05とした.

IBRION, 緩和手法は2の共役勾配法を用いた.

ISIF, 何を緩和するかは, 7のセルサイズを用いた.

O の場合

半導体と絶縁体は同様の計算条件で計算できるので, ほぼSiと同様である. ただし, ISPIN, スピンを考慮するかを2(有効)とした.

Co の場合

Coは遷移金属であるので, ISMEAR=2の,sigma=0.2とした. またO同様にISPIN=2(有効)とした.

多元系の場合

Coがある場合はCoの計算条件に合わせ, Coがない場合はOの計算条件に合わせた.

原子の場合

k点は $1 \times 1 \times 1$ とした. 設定ファイルは以下のようにした.

system=Perdew-Wang 91

GGA=91

VOSKOWN=1

ISYM=0
ISPIN=2
ISMEAR=0
SIGMA=0.1
AMIX=0.2
BMIX=0.0001
NELM=2000
ICHARG=1

7.2 遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルパラメータフィッティング技術

遺伝的アルゴリズムを使うとき、自分で設定すべきパラメータは、遺伝子数と世代数、パラメータ範囲、合わせこみの重みである。

7.2.1 遺伝子数

熊谷さんのマニュアルには通常 500-10000 くらいとある。しかし、この重みづけでどのような結果が得られるかを試す場合は単元系では 100 程度でよい。遺伝子数が多いよりも世代をどんどん重ねるほうが結果をすぐに見られる。単元系では 100 の遺伝子数で 20 世代くらい GA すれば、どんなポテンシャルが得られるのかはわかると思われる。とにかく、1 番始めから 5000 などといった多い数でやらず、トレードオフになる物性が分からず重みづけに自身がないときは少ない遺伝子数でやって傾向をみたほうがよい。

7.2.2 世代数

このパラメータはとくに書くことはない。マニュアル通りに 50~70 で程度でよいと思われる。

7.2.3 パラメータ範囲

はじめは大きく範囲を設定し、遺伝子数の少ない試行によってあたりをつけて適宜狭めるのが良いと思われる。狭めてからの試行で、範囲のリミットぴったりか範囲のリミットに近い値が出るときは範囲を大きくしたり、ずらしたりして対応する。

また遺伝的アルゴリズムに依らずに設定できる値もある。事前に設定できる値は

固定しておいたほうがフィッティングが楽である。まずカットオフ距離は第何近接原子までを入れるかを考えて自分で設定すると良い。ターソフの p や q は結晶状態では $r_{ij}-r_{ik}$ が常に0になるのでFREEにしても意味がない。ランダムな値が設定されるだけであるので、あとで自分で設定すると良い。またターソフの角度項 h も事前に設定できるパラメータの1つである。しかし h は対称性によって安定結晶の結合角のコサインぴったりからずれても大丈夫な項であり、安定結晶以外のときの物性を合わせるためにずらしたほうがいい場合があるので、幅を持たせて設定すると良い。例を挙げるとターソフの T3 パラメータでは、 h は-0.59825であり、ダイヤモンド構造の $\cos(109^\circ) = -0.333$ からずれている。T3では1つの結合は $\arccos(-0.59825) = 126.7^\circ$ 度が安定となるが配位数4が最安定という情報さえ入っていれば、対称性から結合は自ずと 109° になる。1つの角度が大きくなろうとすれば別の角度が小さくなるからである。

7.2.4 合わせこみの重み

このパラメータが一番重要である。トレードオフになる物性があるからである。重要視している物性となにかがトレードオフになっているとき、その物性の重みが突っ張って重要視している物性を合わせることができない。

以下に例をあげる。筆者は初めOのフィッティングにO₂でのばね定数をフィッティングに用いていた。その結果、エネルギーを合わせると格子定数が合わず、格子定数を合わせるとエネルギーが合わないという状況となった。バネ定数のフィッティングをやめるとエネルギーと格子定数の両方が合った。バネ定数とは安定点から離れたときどのくらいのはやさでエネルギーが上がっていくかということである。大きなバネ定数があるということは、格子定数が大きくなるとエネルギーが高く成りやすいということである。ターソフ関数形の場合、配位数による補正項は引力項を弱める効果としてしか入っていない。つまり、大きなバネ定数があっても、格子定数が大きくなったときエネルギーが設定したい値より高くなってしまっても、引力項を弱める効果しかない補正項がどんなに頑張ってもエネルギーを下げることはできないのだ。エネルギーに合わせて、それを実現できる小さな格子定数になるか、格子に合わせて高いエネルギーになるかのどちらかになってしまいます。

そのようなトレードオフがある場合どんなに多い遺伝子数で長く世代を重ねても合わないものは合わない。気をつけるべきである。はじめはフラットか3倍くらいの範囲で重みを設定し、少ない遺伝子数で数十世代を試行して、どのような重みがいいのかを探っていく必要がある。

以下に本研究でどのような重みづけを行ったかを掲載する。

O 単元系

```

crystalwset[DIMER] = 10.0;
crystalwset[OZONE] = 10.0;
crystalwset[CHAIN] = 10.0;
crystalwset[GRAPHITE] = 1.0;
crystalwset[DIAMOND] = 1.0;
crystalwset[SC] = 1.0;
crystalwset[BCC] = 10.0;
crystalwset[FCC] = 10.0;
//=====
crystalwfset[DIMER] = 20.0;
crystalwfset[OZONE] = 0.01;
crystalwfset[CHAIN] = 20.0;
crystalwfset[GRAPHITE] = 20.0;
crystalwfset[DIAMOND] = 20.0;
crystalwfset[SC] = 1.0;
crystalwfset[BCC] = 20.0;
crystalwfset[FCC] = 20.0;
//=====
weightForTensileElasticConstants[DIMER] = 0.1;
//=====

```

crystalwset[] が凝集エネルギーの重みである。crystalwfset[] が格子定数の重みである。weightForTensileElasticConstants[] が引っ張りの弾性定数の重みである。weightForTensileElasticConstants[DIMER] であるのでバネ定数のことである。全体にエネルギーよりも格子定数の方が重みが大い。これは使用したプログラムの癖で両方同じ重みにするとエネルギーのほうを優先するきらいがあるためであって、深い意味はない。crystalwset[GRAPHITE] から crystalwset[SC] までの重みが小さいのは、ターソフポテンシャルでは配位数の増加に従ってどうなるかのような大まかなことしか入れられず、ジグザグしながら増加していくといった複雑なことは再現できない。それなので DIMER, CHAIN といった始端と BCC, FCC といった終端だけ値を合わせて、間はその中間の値を単調に増加していれば構わないとして、このような重みになっている。OZONE とあるが、これはアモルファスシリカ作成のときにたびたびオゾンが生成したため、オゾンのエネルギーは高い、ということだけ合わせた。(面倒だったので) 第一原理計算などはせずに、酸素と同程度で酸素よりエネルギー

ギーが高いとした.

Co 単元系

```

crystalwset[DIMER] = 240.0;
crystalwset[CHAIN] = 40.0;
crystalwset[GRAPHITE] = 40.0;
crystalwset[DIAMOND] = 40.0;
crystalwset[SC] = 40.0;
crystalwset[BCC] = 40.0;
crystalwset[IDEALHCP] = 40.0;
crystalwset[HCP] = 40.0;
crystalwset[FCC] = 40.0;
//=====
crystalwfset[DIMER] = 50.0;
crystalwfset[CHAIN] = 50.0;
crystalwfset[GRAPHITE] = 50.0;
crystalwfset[DIAMOND] = 50.0;
crystalwfset[SC] = 50.0;
crystalwfset[BCC] = 50.0;
crystalwfset[IDEALHCP] = 250.0;
crystalwfset[HCP] = 50.0;
crystalwfset[FCC] = 50.0;
//=====
weightForBulkModulus[HCP] = 10.0;
weightForTensileElasticConstants[HCP] = 5.0;
weightForShearElasticConstants[HCP] = 5.0;
//=====
weightForBulkModulus[] が体積弾性率の重みである. weightForShearElasticConstants[]
がせん断の弾性定数の重みである. (体積弾性率は引っ張りの弾性定数とせん断の弾
性定数の総合なので両方いれても意味はない.) IDEALHCP とは理想的な AC 比率
の HCP のことである. たいていの MD ポテンシャルでは現実の AC 比率にすること
は不可能で HCP も格子緩和で, IDEALHCP と同じになる. Co の安定結晶は HCP
なので IDEALHCP の格子定数の重みが大きくしてある. しかし, エネルギーはそ
うしなかった. HCP 単体であっていることよりも BCC > HCP が重要だったからで
ある. HCP のエネルギーだけ重みを大きくして, HCP のエネルギーが現実とぴつ

```

たりあって、BCC のエネルギーが HCP よりエネルギーが低かったらダメなのだ。

Si-O 2 元系

```
crystalwset[ABGRAPHITE] = 40.0;
crystalwset[ABDIAMOND] = 50.0;
crystalwset[ABSC] = 40.0;
crystalwset[ABBCC] = 30.0;
crystalwset[ABFCC] = 20.0;
crystalwset[BAGGRAPHITE] = 40.0;
crystalwset[BADIAMOND] = 50.0;
crystalwset[BASC] = 40.0;
crystalwset[BABCC] = 30.0;
crystalwset[BAFCC] = 10.0;
crystalwset[HETERODIMER] = 40.0;
crystalwset[HETEROCHAIN] = 20.0;
crystalwset[HETEROGRA] = 20.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A7B1] = 10.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A5B3] = 10.0;
crystalwset[ZB] = 10.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A3B5] = 10.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A1B7] = 10.0;
crystalwset[SC_A7B1] = 10.0;
crystalwset[SC_A6B2] = 10.0;
crystalwset[NACL] = 10.0;
crystalwset[SC_A2B6] = 10.0;
crystalwset[SC_A1B7] = 10.0;
crystalwset[BCC_A14B2] = 10.0;
crystalwset[BCC_A12B4] = 10.0;
crystalwset[BCC_A10B6] = 10.0;
crystalwset[CSCL] = 10.0;
crystalwset[BCC_A6B10] = 10.0;
crystalwset[BCC_A4B12] = 10.0;
crystalwset[BCC_A2B14] = 10.0;
crystalwset[FCC_A3B1] = 10.0;
crystalwset[FCC_A1B3] = 10.0;
```

```
crystalwset[ALPHACRISTO] = 50.0;
crystalwset[HIGHQUARTZ] = 50.0;
crystalwset[LOWQUARTZ] = 50.0;
crystalwset[BETATRIDYMITE] = 50.0;
crystalwset[ORTHOTRIDYMITE] = 50.0;
//=====
crystalwfset[ABGRAPHITE] =10.0;
crystalwfset[ABDIAMOND] = 50.0;
crystalwfset[ABSC] = 10.0;
crystalwfset[ABBCC] = 10.0;
crystalwfset[ABFCC] = 10.0;
crystalwfset[BAGGRAPHITE] = 10.0;
crystalwfset[BADIAMOND] = 10.0;
crystalwfset[BASC] = 10.0;
crystalwfset[BABCC] = 10.0;
crystalwfset[BAFCC] = 10.0;
crystalwfset[HETERODIMER] = 50.0;
crystalwfset[HETEROCHAIN] = 10.0;
crystalwfset[HETEROGRA] = 10.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A7B1] = 5.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A5B3] = 5.0;
crystalwfset[ZB] =10.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A3B5] = 5.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A1B7] = 5.0;
crystalwfset[SC_A7B1] = 5.0;
crystalwfset[SC_A6B2] = 5.0;
crystalwfset[NACL] = 10.0;
crystalwfset[SC_A2B6] = 5.0;
crystalwfset[SC_A1B7] = 5.0;
crystalwfset[BCC_A14B2] = 5.0;
crystalwfset[BCC_A12B4] = 5.0;
crystalwfset[BCC_A10B6] = 5.0;
crystalwfset[CSCL] = 10.0;
crystalwfset[BCC_A6B10] = 5.0;
```

```

crystalwfset[BCC_A4B12] = 5.0;
crystalwfset[BCC_A2B14] = 5.0;
crystalwfset[FCC_A3B1] = 10.0;
crystalwfset[FCC_A1B3] = 10.0;
crystalwfset[ALPHACRISTO] = 50.0;
crystalwfset[HIGHQUARTZ] = 50.0;
crystalwfset[LOWQUARTZ] = 50.0;
crystalwfset[BETATRIDYMITE] = 50.0;
crystalwfset[ORTHOTRIDYMITE] = 50.0;
//=====

```

構造名の A は Si, B は O を表わしている. 現実に存在する結晶は重みを大きくしている. 本論で述べたとおりに架橋構造とヘテロ構造のエネルギーの重みが大きくなっている. 格子定数よりエネルギーのほうが重みが大きくなっているのは, 現実に存在しない不安定構造の格子定数を合わせても意味があまりないからである. エネルギーが高くその構造を取らないという情報が入っていれば良いのだ. O 単元系のときに格子定数を重要視したのは 2 元系での合わせこみに使うからである.

Si-Co 2 元系

エネルギーと格子定数をフィッティングに用い, すべての重みを 50 とし, ヘテロダイヤモンドだけ 250 とした. 理由は本論で述べたとおりに SiO_2 表面上で起こりうる構造を重視したのである.

O-Co 2 元系

```

crystalwset[ABGRAPHITE] = 50.0;
crystalwset[ABDIAMOND] = 50.0;
crystalwset[ABSC] = 40.0;
crystalwset[ABBCC] = 30.0;
crystalwset[ABFCC] = 20.0;
crystalwset[BAGGRAPHITE] = 50.0;
crystalwset[BADIAMOND] = 50.0;
crystalwset[BASC] = 40.0;
crystalwset[BABCC] = 30.0;
crystalwset[BAFCC] = 20.0;
crystalwset[HETERODIMER] = 250.0;
crystalwset[HETEROCHAIN] = 50.0;

```

```

crystalwset[HETEROGRA] = 50.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A7B1] = 50.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A5B3] = 50.0;
crystalwset[ZB] = 50.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A3B5] = 50.0;
crystalwset[F_DIAMOND_A1B7] = 50.0;
crystalwset[SC_A7B1] = 50.0;
crystalwset[SC_A6B2] = 50.0;
crystalwset[NACL] = 50.0;
crystalwset[SC_A2B6] = 50.0;
crystalwset[SC_A1B7] = 50.0;
crystalwset[BCC_A14B2] = 50.0;
crystalwset[BCC_A12B4] = 50.0;
crystalwset[BCC_A10B6] = 50.0;
crystalwset[CSCL] = 50.0;
crystalwset[BCC_A6B10] = 50.0;
crystalwset[BCC_A4B12] = 50.0;
crystalwset[BCC_A2B14] = 50.0;
crystalwset[FCC_A3B1] = 50.0;
crystalwset[FCC_A1B3] = 50.0;
//=====
crystalwfset[ABGRAPHITE] = 50.0;
crystalwfset[ABDIAMOND] = 50.0;
crystalwfset[ABSC] = 40.0;
crystalwfset[ABBCC] = 30.0;
crystalwfset[ABFCC] = 20.0;
crystalwfset[BAGGRAPHITE] = 50.0;
crystalwfset[BADIAMOND] = 50.0;
crystalwfset[BASC] = 40.0;
crystalwfset[BABCC] = 30.0;
crystalwfset[BAFCC] = 20.0;
crystalwfset[HETERODIMER] = 250.0;
crystalwfset[HETEROCHAIN] = 50.0;
crystalwfset[HETEROGRA] = 50.0;

```

```

crystalwfset[F_DIAMOND_A7B1] = 50.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A5B3] = 50.0;
crystalwfset[ZB] = 50.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A3B5] = 50.0;
crystalwfset[F_DIAMOND_A1B7] = 50.0;
crystalwfset[SC_A7B1] = 50.0;
crystalwfset[SC_A6B2] = 50.0;
crystalwfset[NACL] = 50.0;
crystalwfset[SC_A2B6] = 50.0;
crystalwfset[SC_A1B7] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A14B2] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A12B4] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A10B6] = 50.0;
crystalwfset[CSCL] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A6B10] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A4B12] = 50.0;
crystalwfset[BCC_A2B14] = 50.0;
crystalwfset[FCC_A3B1] = 50.0;
crystalwfset[FCC_A1B3] = 50.0;
//=====

```

本論で述べたように、配位数3までの架橋構造を重視した重みづけとなっている。

Si-O-Co 3元系

エネルギーの重みを20、格子（力）の重みを30とした。ただし、本論で述べた合わせることをあきらめた構造は重み0となっている。

参考文献

- [1] Minghui Hu, Yoichi Murakami, Masaru Ogura, Shigeo Maruyama, and Tatsuya Okubo, “Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates”, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, 230-239, 2004.
- [2] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, “First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics”, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, Vol. 61, 869-872, 1988
- [3] P. Vashishta, Rajiv K. Kalia, José P. Rino, Ingvar Ebbsjö, “Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations”, *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 41, 12 197-12 209, 1990
- [4] Tomohisa Kumagai, “個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-”, 2007.
- [5] J. Tersoff, “New empirical approach for the structure and energy of covalent systems”, *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 37, 6991-7000, 1988.
- [6] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties” *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 38, 9902-9905, 1988.
- [7] Shuichi Nose, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, 511-519, 1984.
- [8] Loup Verlet, “Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, *PHYSICAL REVIEW*, Vol. 159, 98-103, 1967
- [9] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, “Empirical interatomic potential for Si-H interactions” *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 51, 4889-4993, 1995.
- [10] Behnam Farid and R. W. Godby, “Cohesive energies of crystals” *PHYSICAL REVIEW B*, Vol. 43, 14 248-14 249, 1991.
- [11] Klaus-Peter Huber, “Constants of diatomic molecules (Molecular spectra and molecular structure”, Van Nostrand Reinhold, 1979.

-
- [12] H. J. McSkimin, P. Andreatch, and R. N. Thurston, “Elastic Moduli of Quartz versus Hydrostatic Pressure at 25° and -195.8°C”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, 1624-1632, 1965.
 - [13] Norman T. Huff, Ersan Demiralp, Tahir Cagin, William A. Goddard III, “Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures”, *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol 253, 133-142, 1999.
 - [14] Charles Kittel, 宇野良清他訳, “キッテル固体物理学入門 第6版”, 丸善, 1988.
 - [15] Minghui Hu, Suguru Noda, Hiroshi Komiyama, “A new insight into the growth mode of metals on $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ ”, *Surface Science*, Vol 513, 530-538, 2002.

謝辞

本研究の機会及び素晴らしい環境を与えて下さり，貴重な時間を割いて御指導頂きました酒井信介 教授に心から感謝致します。

本研究を進めるにあたり，日頃から惜しみなく御指導して頂きました泉聡志准教授に深く感謝致します。

この研究は加藤・野坂・崔研究室の熊谷知久助教にがんばってもらいました。究極の感謝を捧げます。

原祥太郎助教と D3 の横山喬さんにおかれましては指導や研究室の運営，もろもろのすべてに感謝いたします。

研究室の先輩・同輩・後輩，みんなで遊んだ日々に感謝しています。

最後に，私をここまで育てて下さった家族に感謝します。

平成 22 年 2 月 12 日



著者近影

以上

P.1 ～ P.78 完

修士論文

平成 22 年 2 月 12 日 提出

指導教員 酒井信介 教授

86187 伊藤紘基