

修士論文

加速分子動力学法を用いた  
アモルファス構造の緩和過程の解明

p. 1-p. 51 完

平成 22 年 2 月 12 日 提出

指導教員 泉 聡志 准教授

86192 岡野陽祐

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>7</b>
1.1	研究背景	7
1.1.1	アモルファスシリコン	7
1.1.2	アモルファスとは	7
1.1.3	構造安定性問題	7
1.1.4	構造特性に関する研究	8
1.2	研究の目的	9
1.3	本論文の構成	9
<b>第2章</b>	<b>解析手法</b>	<b>10</b>
2.1	古典分子動力学	10
2.1.1	Tersoff ポテンシャル	10
2.1.2	周期境界条件	12
2.1.3	Book-keeping 法とその高速化	12
2.1.4	運動方程式	13
2.1.5	無次元化	14
2.2	Basin-filling method	16
2.2.1	Basin-filling algorithm	16
2.2.2	Penalty function	17
2.3	Nudged Elastic Band 法	18
2.4	解析モデル	19
<b>第3章</b>	<b>解析結果</b>	<b>22</b>
3.1	Basin-filling method の検証	22
3.1.1	Basin-filling method の計算精度	22
3.1.2	誤差要因	23
3.2	解析結果	28
3.2.1	活性化エネルギーの分布	28
3.2.2	構造変化の分類	29
3.2.3	構造変化の割合	34
3.2.4	変動ノルムと活性化エネルギーの関係	34
3.2.5	Unrelaxed モデルとの比較	35

<b>第4章 考察</b>	<b>38</b>
4.1 局所的構造変化	38
4.1.1 結合の生成・消滅	38
4.1.2 員環構造の変形	40
<b>第5章 結言</b>	<b>46</b>
<b>参考文献</b>	<b>47</b>
<b>謝辞</b>	<b>49</b>

# 図目次

- 1.1 Crystal and Amorphous structure.
- 2.1 Atomic configuration of diamond structure.
- 2.2 Periodic boundary condition.
- 2.3 Schematic diagram of (left) book-keeping method and (right) domain decomposition method.
- 2.4 Basin-filling method.
- 2.5 Effect of penalty function.
- 2.6 Nudged Elastic Band method.
- 2.7 Melt process.
- 2.8 Quenched model.
- 2.9 Well-relaxed a-Si model.
- 2.10 Time evolution of energy.
- 3.1 Result of Basin-filling method.
- 3.2 Result of NEB method.
- 3.3 Distance from saddle point.
- 3.4 Image of basin.
- 3.5 Basin-filling image.
- 3.6 Distance from initial configuration.
- 3.7 Transition along wrong path.
- 3.8 Result of Basin-filling method using modified  $\sigma$ .
- 3.9 Comparing result of Basin filling method with NEB.
- 3.10 NEB results using Basin-filling result and relaxed Basin-filling result.
- 3.11 Example of NEB and activation energy.
- 3.12 Distribution of activation energy.
- 3.13 Bond generation.
- 3.14 Bond cut.
- 3.15 Distribution of activation energy (Type1).
- 3.16 Deformation of N-membered ring.
- 3.17 Distribution of activation energy (Type2).
- 3.18 Distribution of activation energy (Type3).
- 3.19 Bond switching.
- 3.20 Turn over of bond angle.
- 3.21 Distribution of activation energy (Type4).

- 3.22 Rate of structural change.
- 3.23 Distance from initial state to saddle point versus activation energy.
- 3.24 Comparing Unrelaxed model with Well-relaxed model.
- 3.35 Basin-filling result using unrelaxed model.
- 3.36 NEB result using a part of Fig.3.25.
- 3.26 Distribution of activation energy difference.
- 4.1 Sample of bond generation (case 1).
- 4.2 NEB result of case 1.
- 4.3 Change of local structure (case 1).
- 4.4 Sample of 7-membered ring (case 2).
- 4.5 NEB result of case 2.
- 4.6 Local structure of 7-membered ring.
- 4.7 Change of local structure (case 2).
- 4.8 Numbers of atoms.
- 4.9 Variation of angles.
- 4.10 Variation of angles (another unit).
- 4.11 Difference of energy (another unit).
- 4.12 structural change of another unit.

# 表目次

- 2.1 Tersoff potential parameter.
- 2.2 Non dimensional parameter.
- 2.3 Structural parameters of various models.
- 4.1 Change of angles in local structure.

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### 1.1.1 アモルファスシリコン

現在の半導体デバイスは、多種多様な薄膜から構成されており、とりわけ近年の大規模集積回路の微細化に伴い、より高度な薄膜形成技術が求められている。アモルファスシリコン (a-Si) はテトラヘドラル系アモルファス半導体として分類され、プラズマ CVD 法によって容易に薄膜を生成できることから大面積を必要とする製品に適しており、太陽電池や TFT (Thin film transistor) など幅広い応用を持つ薄膜材料のひとつである。

### 1.1.2 アモルファスとは

アモルファス固体とは「無定形固体」を意味し、結晶がもつ長距離的な並進周期性をもたない固体として定義される。しばしば混在して用いられる用語に「ガラス」があり、二つの用語に普遍的な定義はない。一般に「ガラス」は、過冷却液体から固化する際にガラス転移を示す「アモルファス固体」として定義される。この定義を用いれば、ガラスはすべて構造論的に定義されるアモルファスに含まれる<sup>[1]</sup>。また、アモルファス固体の構造に対して「ランダム」という言葉がしばしば用いられるが、これは長距離秩序の欠如という意味であり、局所的な構造を見れば短距離秩序 (Short Range Ordering : SRO) を有することが知られている。この SRO をもとにアモルファス固体の構造特性の議論が活発になされている。

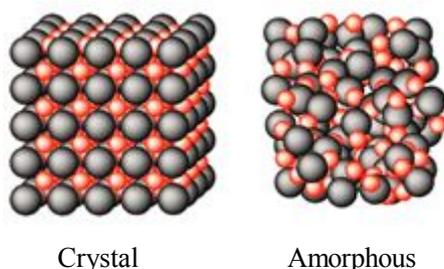


Fig.1.1 Crystal and Amorphous structure.<sup>[2]</sup>

### 1.1.3 構造安定性問題

アモルファス固体は定温・定圧下において唯一の安定構造を持たない非平衡物質である。そのため、外部から加えられた熱あるいは光などで、構造が巨視的あるいは微視的なレベルで変化し、系の自由エネルギーは可逆的あるいは不可逆的に増減する。このことは非平衡固体であるアモルファス半導体材料の本質的な性質であると同時に、構造安定性に直結する問題として応用の立場から極めて重要な研究対象であるといえる<sup>[3]</sup>。

#### 1.1.4 構造特性に関する研究

a-Si の SRO を，実験から決定する試みは多い．最も一般的な手法は，X 線回折を用いた動径分布関数（Radial distribution function）である<sup>[4-6]</sup>．RDF の第 1 ピークまでの積分値からは，平均配位数が評価でき，また第 1 ピークと第 2 ピークの関係から角度偏差が算出できる．Laaziri ら<sup>[6]</sup>の高分解性能測定によれば，平均配位数は 3.9 程度となり，未結合手（ダンダリングボンド：DB）をもつ原子を含んだ構造が安定という結果が得られている．同時に結合角は正四面体構造から 10deg 程度のばらつきを有することも報告されている．

実験から得られる s-Si の情報は貴重である．しかしながら，実験的アプローチだけから a-Si の 3 次元マイクロ構造を予測するには限界がある．例えば RDF は，3 次元情報を 1 次元に平均した構造の統計平均量にすぎない．よってアモルファスの場合，同じ RDF から複数の微視的構造が候補となりうる<sup>[7]</sup>．また，実験サンプルには局所的なボイドが存在する可能性もある．その場合，RDF から得られる平均配位数はボイドを含んだ平均量となっていしう．一方，計算機実験では，原子単位で定義できる構造パラメータを用いることで，角度や配位数といった SRO をより詳細に定義でき，かつ複数の微視的構造の識別が可能となる．

原<sup>[8]</sup>は Melt-Quench 法で作成した a-Si に融点以下，かつ高温でアニールを施すことで古典分子動力学が扱える時間スケール（ナノ秒オーダー）内で a-Si の最安定構造を得られることを調べた．また，同論文では得られた a-Si の結合角偏差や平均配位数などの構造パラメータを調べ，安定化した Si の構造特性を明確に示している．しかしながら，そのような構造緩和の最中にどのような現象が起きているかについては古典分子動力学では検証することができないため，未解決のままである．

## 1.2 研究の目的

本研究では a-Si の構造安定性を調べるために、構造緩和に際して素過程としてどのような構造の変化が起きているのかを解明することを目的とする。

構造変化の解析手法としては加速分子動力学法の一つである Basin-filling method を用いる。また、この手法は比較的新しい解析手法であるため、その特徴や長所・短所を整理しておく必要がある。そのため本論文では Basin-filling method の計算精度やその他の特徴を検証する。

解析の結果得られた構造変化をそのメカニズム毎に整理し、それらの特徴について検証する。

## 1.3 本論文の構成

本論文は以下のような構成になっている。

第 1 章では序論として研究の背景と目的について述べる。

第 2 章では解析手法として、古典的分子動力学法、Basin-filling method, NEB 法を紹介した後、解析に用いる a-Si の作成方法とその結果作成した a-Si モデルの特徴を説明する。

第 3 章では Basin-filling method の計算精度と誤差要因について検証した後、Basin-filling method と NEB 法を用いて行った解析結果を示す。その後、解析結果を現象のメカニズム毎に分類し、各現象の特徴や安定具合の異なる a-Si モデルとの性質の違いなどを検証する。

第 4 章では構造変化のメカニズムとして、結合の生成と結合角の変化について検証し、3 章で分類した現象にどのような影響を与えているかについて考察する。

## 第2章 解析手法

### 2.1 古典分子動力学

#### 2.1.1 Tersoff ポテンシャル

本研究では解析に用いるポテンシャルモデルとして Tersoff ポテンシャルを用いた. Tersoff ポテンシャル<sup>[1]</sup>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.  $r_{ab}$ ,  $r_{ac}$ ,  $\cos \theta_{abc}$  は図 2.1 に示す距離と角度である.

$$\Phi = \sum_a \Phi_a = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \quad (2.1)$$

$$V_{ab} = f_c(r_{ab}) [a_{ab} f_R(r_{ab}) + b_{ab} f_A(r_{ab})] \quad (2.2)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.3)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.4)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[ \frac{\pi}{2} (r - R) / D \right] & R - D < r < R + D \\ 0 & r > R + D \end{cases} \quad (2.5)$$

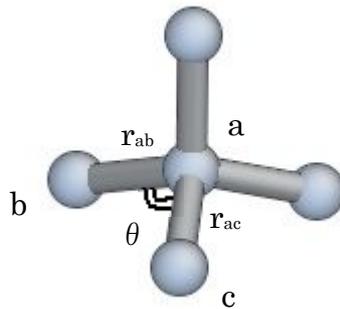


Fig2.1 Atomic configuration of diamond structure.

$f_R$  は反発力,  $f_A$  はは引力を表現し,  $b_{ab}$  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( $a_{ab} \doteq 1$ ).  $b_{ab}$  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  $\zeta_{ab}$  を導入している. さらに  $\zeta_{ab}$  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.

$$b_{ab} = (1 + \beta^n \zeta_{ab}^n)^{-1/2n} \quad (2.6)$$

$$\zeta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.7)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2] \quad (2.8)$$

$$a_{ab} = (1 + a^n \eta_{ab}^n)^{-1/2n} \cong 1 \quad (2.9)$$

$$\eta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_c(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.10)$$

各パラメータの値は、表面の再配列に着目してフィッティングされたもの、(T2 model)と、弾性的性質を合わせるようにフィッティングさせたもの(T3 model)が提案されている。Tersoffは両方を表現するフィッティングは不可能であったと報告している。また、R, D,  $\lambda_3$ については最適化が行われていない。本論文ではT3モデルを元に結合破断を再現する原子間ポテンシャル関数を提案する。T3モデルのパラメータ値を表2.1に示す。

Table 2.1 Tersoff potential parameter.<sup>[9]</sup>

	Si(model2)	Si(model3)
A (eV)	$3.2647 \times 10^3$	$1.8308 \times 10^3$
B (eV)	$9.5373 \times 10^1$	$4.7118 \times 10^2$
$\lambda_1 (\text{\AA}^{-1})$	3.2394	2.4799
$\lambda_2 (\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
$\alpha$	0.0	0.0
$\beta$	$3.3675 \times 10^{-1}$	$1.0999 \times 10^{-6}$
n	$2.2956 \times 10^1$	$7.8734 \times 10^{-1}$
c	4.8381	$1.0039 \times 10^5$
d	2.0417	$1.6218 \times 10^1$
h	0.0000	$-5.9826 \times 10^{-1}$
$\lambda_3 (\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
R (Å)	3.0	2.85
D (Å)	0.2	0.15

### 2.1.2 周期境界条件

技術の発達によって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<sup>[10]</sup>. 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.

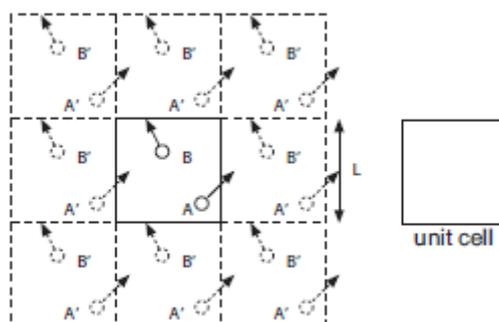


Fig.2.2 Periodic boundary condition.

### 2.1.3 Book-keeping 法とその高速化

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 2.3 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 ( $v_{max}^T \doteq 3v_{ave}^T$ ). 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  $\Delta r_c = v_{max}^T N_{up} \Delta t$  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 2.3 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。

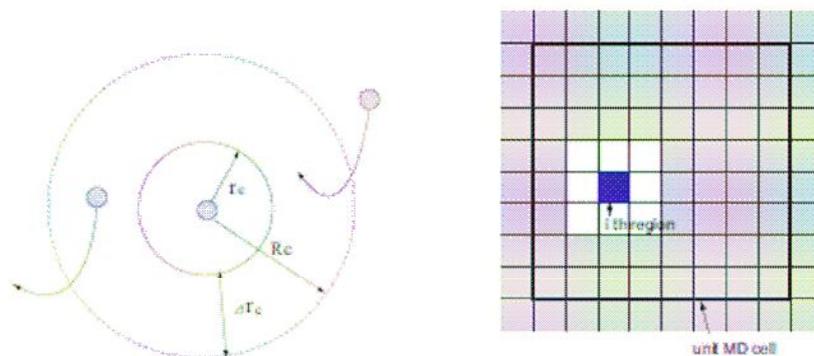


Fig.2.3 Schematic diagram of (left) book-keeping method and (right) domain decomposition method.

#### 2.1.4 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 (式(2.11)) に他ならない。

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (2.11)$$

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)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  $\mathbf{v}$  の揺らぎとして統計熱力学観点から式(2.12) で記述できる。

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2 \quad (2.12)$$

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<sup>[11]</sup> 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  $\mathbf{v}_a$  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(2.13) による速度変換を適用すればよい。

$$v'_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v_a \quad (2.13)$$

## 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方程式を解けばよい。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<sup>[12]</sup>を用いた。この時、時間刻み  $\Delta t$  はシリコンの振動周期のおよそ 0.01 程度と設定する。

### 2.1.5 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。

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad \left( r^* = \frac{r}{d} \right) \quad (2.14)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{Si}} \quad (2.15)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{Si}}{eV}}} \quad (2.16)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{d \sqrt{\frac{eV}{m_{Si}}}} \quad (2.17)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{\frac{eV}{d}} \quad (2.18)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{Si} d}} \quad (2.19)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.20)$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{d^3}} \quad (2.21)$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.22)$$

Table 2.2 Non dimensional parameter.

$m_{Si}$	シリコン原子の質量	$4.6643445 \times 10^{-26}(\text{kg})$
$k_B$	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	$1.00 \times 10^{-10}(\text{m})$

例えば応力の場合，無次元数  $\sigma^*$  に 160.22 をかけると [GPa] の値になる。

## 2.2 Basin-filling method

### 2.2.1 Basin-filling algorithm

Basin-filling method は Laio,Parinello ら<sup>[13]</sup>によって提案された構造変化の解析手法に Kushima らが改良を加えた方法で, 位相空間において系が停滞しているポテンシャルの溝を, ガウス関数を用いた Penalty function を加えて埋めることで系の変化を促進する計算手法である. Kushima らはこの方法を用いてガラス物質の構造変化に伴う活性化エネルギーを求め, 粘度についての fragile と strong な性質を再現することに成功している<sup>[14]</sup>. この手法には活性化エネルギーの大きさに関わらずに現象を起こせるという点以外にも, 構造変化の過程を個々の現象に分けて見ることができるというメリットがある.

Basin-filling アルゴリズムの手順を次に示す.

- (1) 初期のエネルギー極小値  $E_1^m$  とその配置  $r_1^m$  を決定する.
- (2) オリジナルなエネルギーに Penalty function  $\phi_1(r) = W \exp[-(r - r_1^o)^2 / 2\sigma^2]$  を加え, 全エネルギーを  $\Phi_p^1 = \Phi + \phi_1$  とすることで, ポテンシャルエネルギーのくぼみを埋める. ここで  $W, \sigma$  はそれぞれガウス関数の高さ and 幅を決める定数であり,  $r_1^o = r_1^m$  である.
- (3) 得られた  $\Phi_p^1$  を最小化し, 新たなエネルギー極小値と配置  $r_2^o$  を求める.
- (4) (2)~(3)を  $\Phi$  と  $\Phi_p$  の差が無くなるまで繰り返す.
- (5)  $\partial\Phi(r_2^m)/\partial r = 0$  と  $\phi_p(r_2^m) = 0$  の両方が満足することを確認し, 新たなエネルギー極

小値  $E_2^m$  と配置  $r_2^m$  としてサンプリングする.

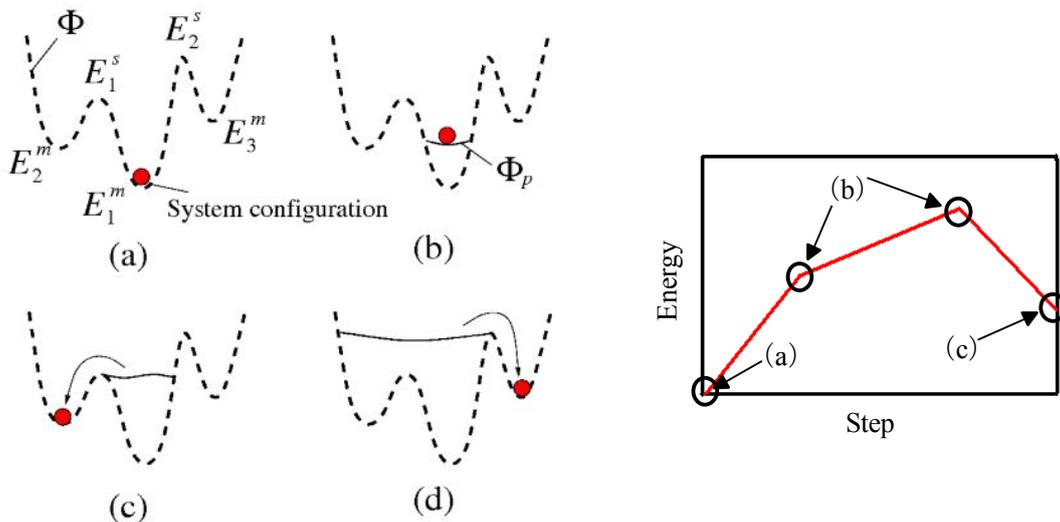


Fig.2.4 Basin-filling method.

### 2.2.2 Penalty function

Penalty function  $\phi(\underline{r}) = W \exp[-(r-r_0)^2/2\sigma^2]$  は図に示すような山形の関数であり、 $W$  は頂点の高さ、 $\sigma$  は変曲点の位置を表している。

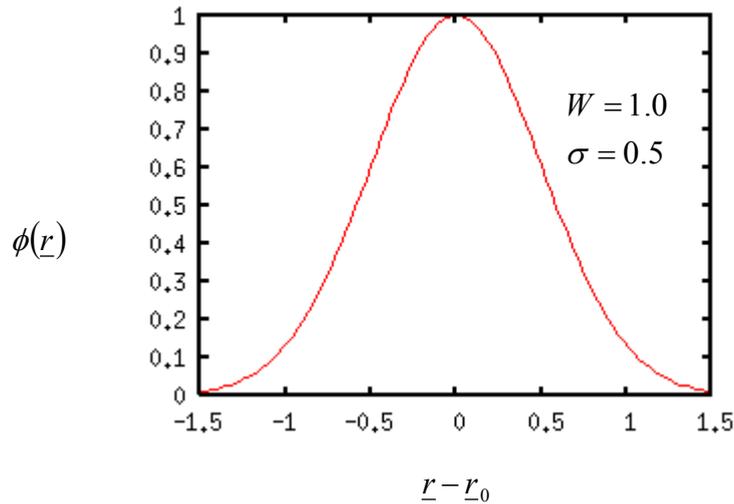


Fig.2.5 Penalty function.

Penalty function は本手法において重要な関数である。Penalty function が小さ過ぎると構造変化を起さず、大き過ぎると構造は激しく変化するが、正しい安定構造にならない。

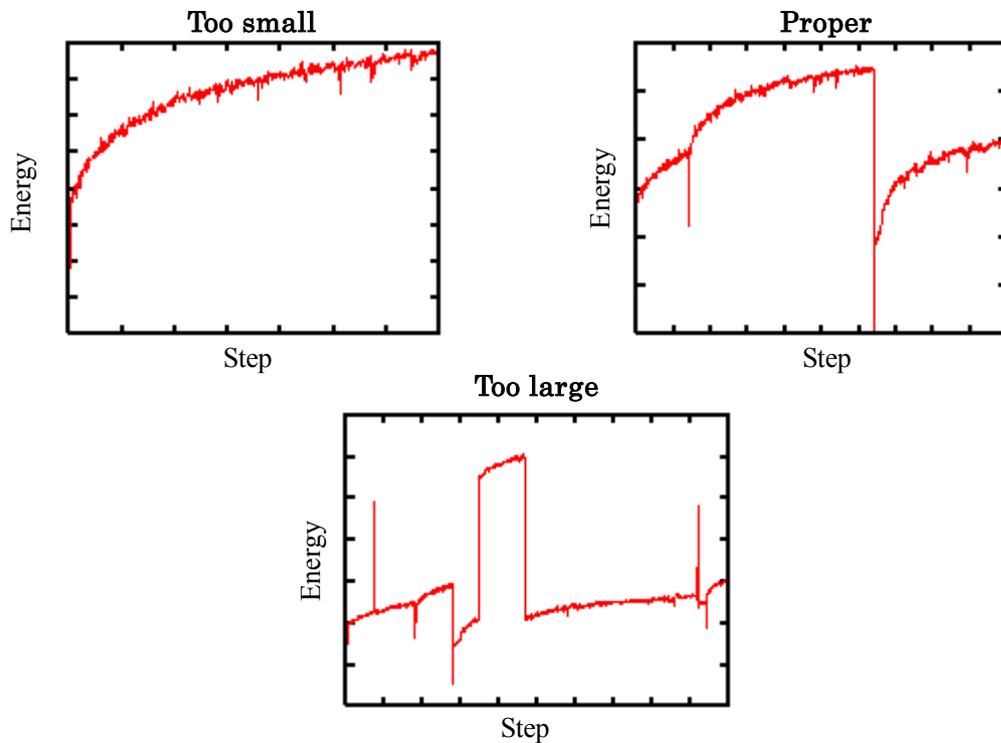


Fig.2.6 Effect of penalty function.

Penalty function の計算結果への影響についての詳しい説明と考察は第 3 章で行う。

## 2.3 Nudged Elastic Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法<sup>[15-16]</sup>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(2.23)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(2.24)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。

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + (\vec{F}_i^s \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \quad (2.23)$$

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

$\vec{F}_i$ : 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

$\vec{F}_i^s$ : 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

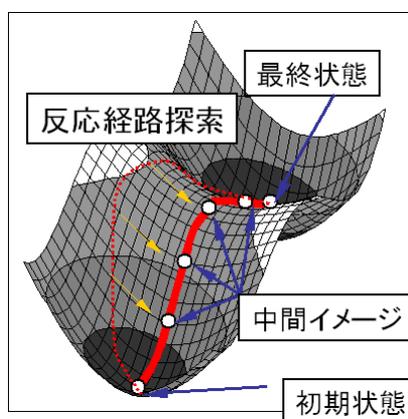


Fig.2.6 Nudged Elastic Band method.

## 2.4 解析モデル

一般的なアモルファス構造の作成手法の一つは、液体構造を冷却する手法であり、Melt-Quench 法 (MQ 法) と呼ばれる。a-Si の場合、冷却時の結晶化を抑制するのに  $10^{12} K/sec$  の速度を要するため、実験的な生成は困難であることが知られている。しかしながら、分子動力学ではこの冷却速度を容易に達成することができる。よって、MQ 法は、簡便かつ物理プロセスに沿った a-Si 構造の作成手法として従来より広く用いられている。本研究では、次のような手順に沿って、a-Si 構造を作成した。

### 溶解

原子数 216 個の結晶シリコン (c-Si) を NVT アンサンブルのもと、4000K で加熱し溶解させ、液体シリコン (l-Si) とする。このとき、溶解時間を 50ps, 100ps, 150ps と変化させて 3 種類の l-Si を作成した。

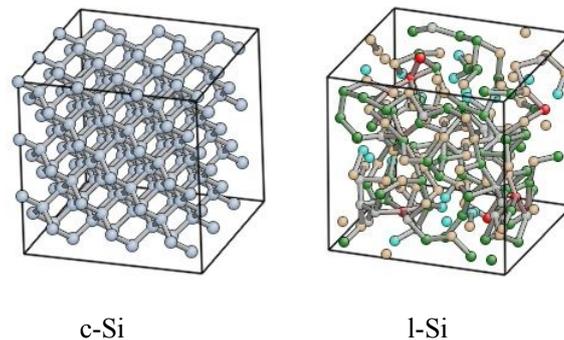


Fig.2.7 Melt process.

### 急冷

作成した 3 種類の l-Si を、1600K に達するまで急冷して Quenched モデルを作成した。このとき、3 種類の l-Si それぞれに対して冷却速度を  $10^{13} K/sec$ ,  $10^{14} K/sec$ ,  $10^{15} K/sec$  と変化させて 9 種類の Quenched モデルを作った。

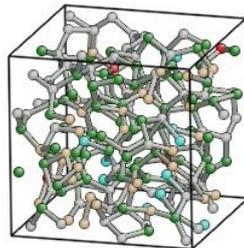


Fig.2.8 Quenched model.

## 緩和

急冷したばかりの Quenched モデルは非常に不安定である．そこで全ての Quenched モデルに対して，1600K で 10ns 間アニールを施して安定した (Well-relaxed) a-Si のモデルを作成した．

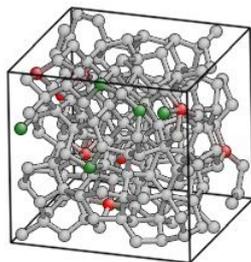


Fig.2.9 Well-relaxed a-Si model.

緩和過程におけるエネルギーの様子を図 2.9 に示す．この図から緩和を施すことによって Quenched モデルからエネルギーが下がり，安定していく様子がわかる．

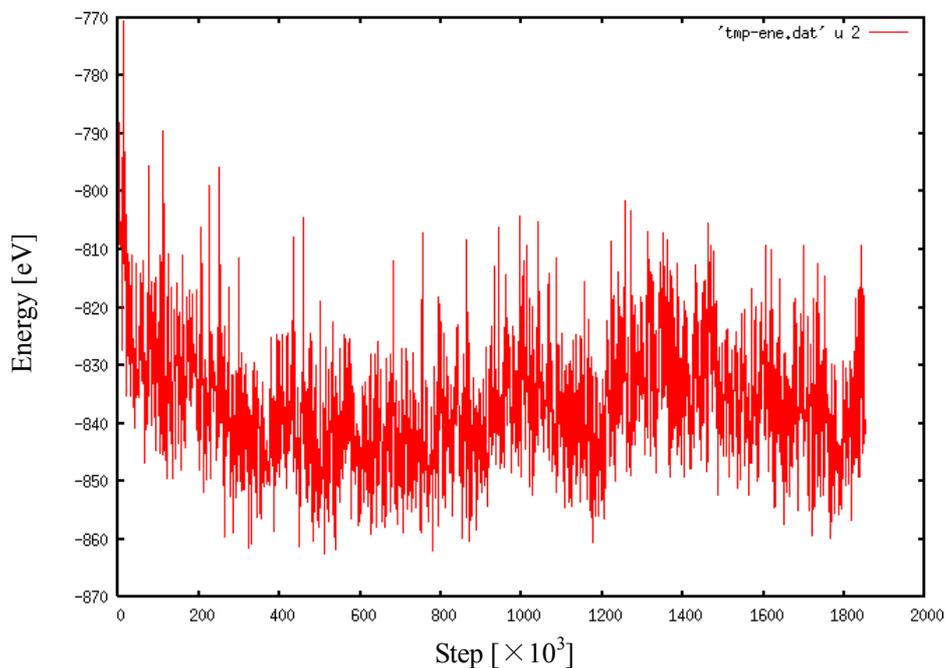


Fig.2.10 Time evolution of energy.

作成した 9 種類の a-Si モデルそれぞれの特徴を現すパラメータとして，単位原子あたりのエネルギー  $E$  (eV/atom)，全原子数に対する  $i$  配位原子の割合  $N_i$  (%)，平均配位数  $N_{ave}$  を次の表に示す．

Table.2.3 Structural parameters of various models.

冷却速度 (K/sec)	溶解時間 (ps)	エネルギー (eV/atom)	N <sub>2</sub> (%)	N <sub>3</sub> (%)	N <sub>4</sub> (%)	N <sub>5</sub> (%)	N <sub>ave</sub>
10 <sup>13</sup>	50	-4.40	0.46	4.17	91.20	4.17	3.99
	100	-4.39	0.00	6.02	89.81	4.17	3.98
	150	-4.41	0.46	2.31	93.98	3.24	4.00
10 <sup>14</sup>	50	-4.38	0.00	6.94	88.89	4.17	3.97
	100	-4.38	1.39	5.09	89.35	4.17	3.96
	150	-4.41	0.00	3.22	92.59	4.17	4.01
10 <sup>15</sup>	50	-4.41	0.00	2.31	94.44	3.24	4.01
	100	-4.41	0.00	2.78	95.37	1.85	3.99
	150	-4.39	0.46	2.31	94.91	2.31	3.99

表からわかるように、9種類の a-Si モデルのパラメータに目立った違いは見られない。これは作成初期の過程に違いがあるものの、最終過程で十分にアニールを施すことにより全て安定したアモルファス構造になったからであると考えられる。

## 第3章 解析結果

### 3.1 Basin-filling method の検証

#### 3.1.1 Basin-filling method の計算精度

2.4 の手順で作成した a-Si モデルを用いて Basin-filling method で解析を行った。各計算ステップにおける初期状態からのエネルギー差を次の図に示す。

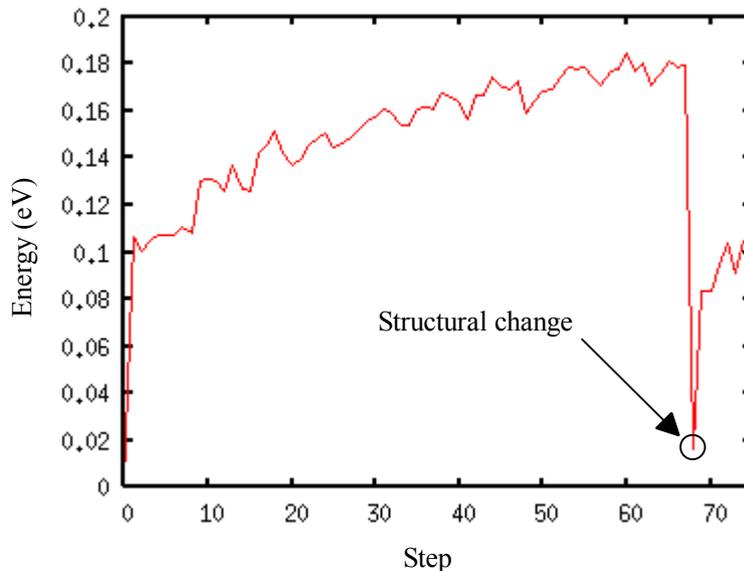


Fig.3.1 Result of Basin-filling method.

70 ステップ付近のエネルギーが落ちている箇所では構造が変化している。この結果の精度を調べるために、NEB 法を行い、各イメージの初期状態とのエネルギー差を次の図に示す。

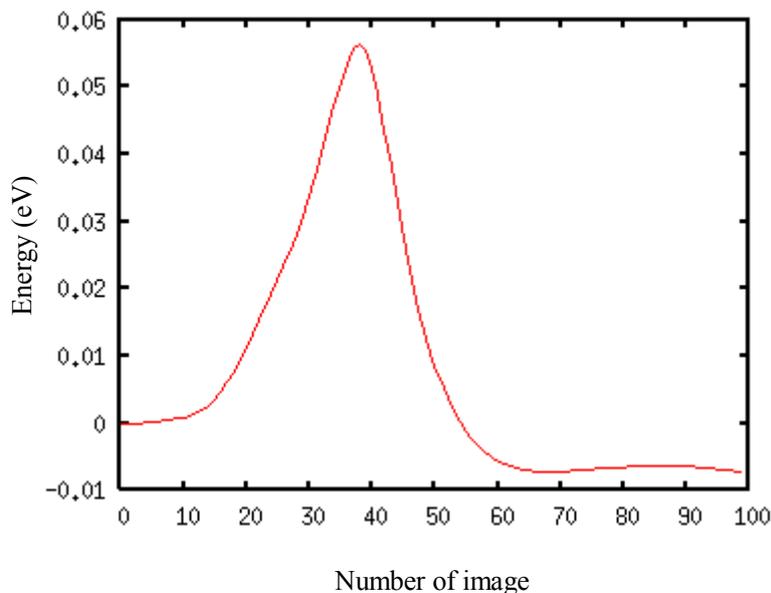


Fig.3.2 Result of NEB method.

図 3.1 に見られるように, Basin-filling method で求めた現象に関する活性化エネルギーは 0.18eV 程度と算出された. しかし, 同じ現象を NEB 法によって解析すると図 3.2 に見られるように, その活性化エネルギーは 0.05eV 強となった. NEB 法で算出された活性化エネルギーは正確であるので, Basin-filling method で得られた活性化エネルギーはかなり誤差のある値であることがわかる. また, Basin-filling method の結果では変化後のエネルギーは変化前に比べて大きくなっているのに対して, NEB 法では変化後のエネルギーは変化前より小さい. このことは Basin-filling method で求めた変化後の構造が局所安定構造からずれていることを示している. こうした計算誤差を起こす原因についての検証と考察を行った.

### 3.1.2 誤差要因

必要な活性化エネルギー以上の値を出して構造変化が起きているということは, 変化の過程で最小エネルギー経路 (MEP) を通れていないことに他ならない. Basin-filling method の最中に系がどのような経路を通っているのかを見るために各計算ステップにおける原子配置  $r$  について, NEB 法で求めた MEP における極大点 (鞍点) の原子配置  $r_s$  との差の絶対値  $|r - r_s|$  を調べた. 本論文ではこの値を変動ノルムと呼ぶことにする. 結果を次の図に示す.

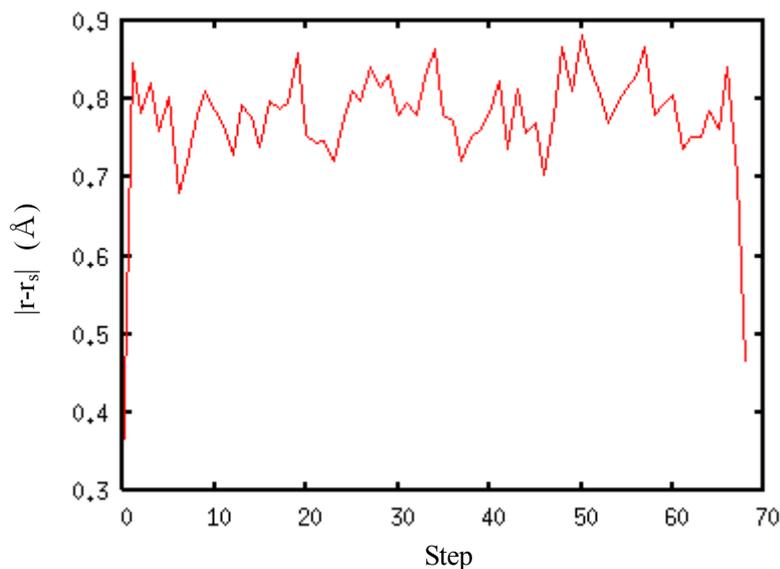


Fig.3.3 Distance from saddle point.

この現象の初期状態と最終状態の変動ノルムは 0.55 Å である. それに対して, 上の図に見られる鞍点配置と Basin-filling method の各ステップの原子配置との変動ノルムは経路中全て 0.8 Å 程度の値になっている. このことから Basin-filling method では構造変化の初期状態から最終状態に至るまで鞍点に近づいていないことがわかる. 鞍点を通るような経路でなければ反応の活性化エネルギーは正しく求めることができない. 正しく鞍点を通らない原因を次のように推測した.

固相において、系はポテンシャルエネルギーが極小値となる原子配置をとっている。ポテンシャルエネルギーを系の原子配置を表すベクトル  $\underline{r}$  ( $\equiv (r_1, r_2, \dots, r_N)$  :  $r_n$  は  $n$  番目の原子の位置ベクトル) の関数  $\Phi(\underline{r})$  とすると、 $\Phi$  が最小値をとる原子配置  $\underline{r}$  は図に示すようにポテンシャルのくぼみ (Basin) になっていると考えられる。そのため原子構造は熱運動により多少の揺らぎがあるものの、その構造を変えない。

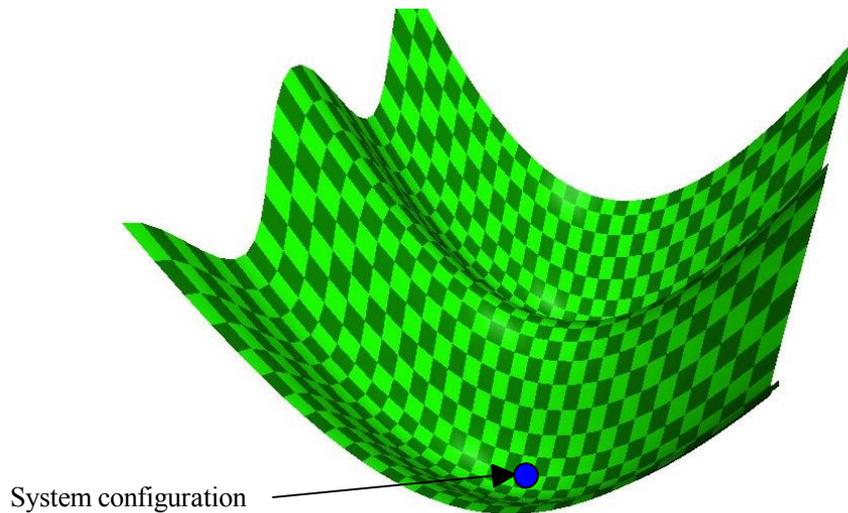


Fig.3.4 Image of basin.

Basin-filling method はこの原子配置付近に Penalty function を加えてくぼみを埋めることで、系を現在の Basin から追い出し構造を変化させようとする。

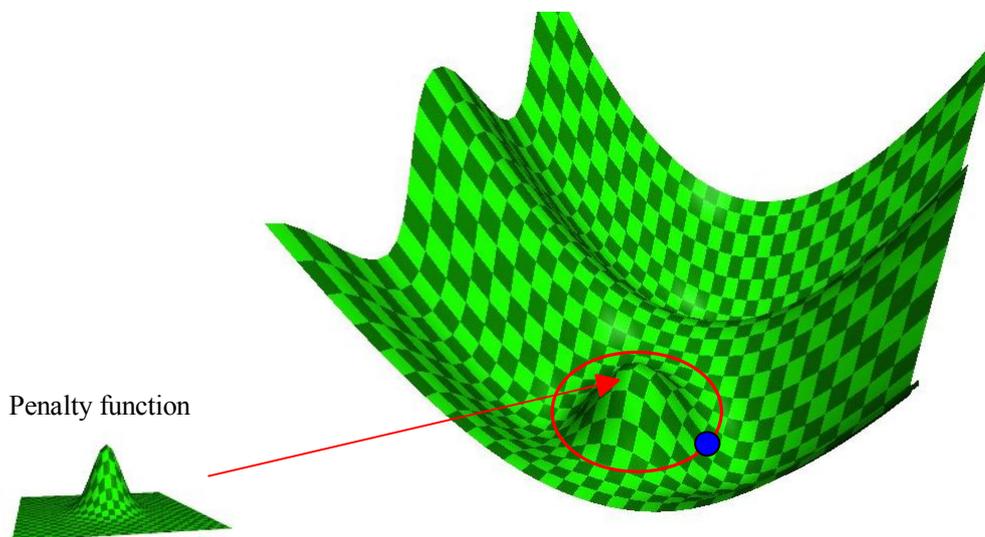


Fig.3.5 Basin-filling image.

このとき、最初に加えられた Penalty function によって、図に示すように初めに存在していた Basin からほぼ一定の距離のところに円周上の新たなくぼみができる。系は新たな Basin に移動するまで、このくぼみに沿って移動すると考えられる。これを示す値として、

Basin-filling method の各ステップにおける初期配置  $r_0$  からの変動ノルムの様子を次に示す.

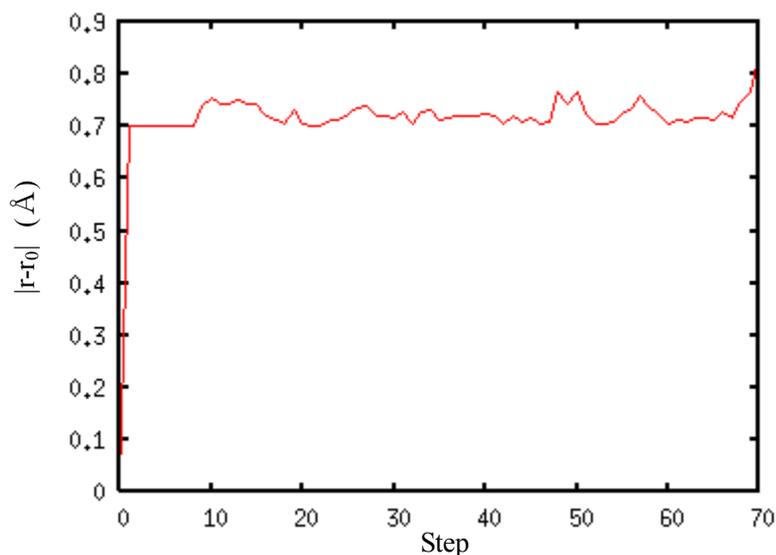


Fig.3.6 Distance from initial configuration.

図に見られるように、解析初期において初期配置からの変動ノルムは一定の値になった。様々な解析を行った結果、この値は Penalty function のパラメーターとして用いる  $\sigma$  の 4~5 倍になる傾向があることがわかった。この変動ノルムの値は Penalty function の値が頂点の高さ  $W$  の約  $10^4$  倍以下になる距離である。本研究では  $W$  の値に数 eV のオーダーを用いたことから、Penalty function はこの距離付近で影響がなくなっていると考えられる。

また、初期配置からの変動ノルムが同じ値となる原子配置は系の自由度が高いほど多くなるので、Basin-filling method では扱う原子数が多いほど構造探索にかかる時間が増えていくと考えられる。

こうした探索を続けて Basin を埋めていくうちに、どこかで鞍点付近に Penalty function が加えられてしまうと MEP は歪められてしまい系は鞍点を通過できなくなると考えられる。

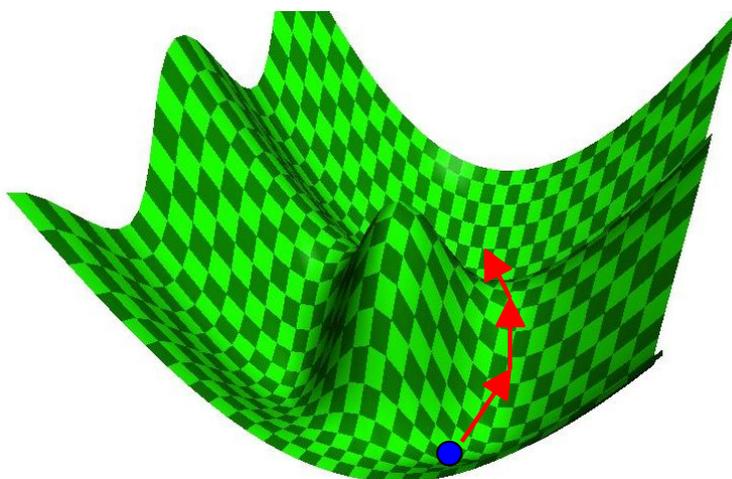


Fig.3.7 Transition along wrong path.

これらの考察から、 $\sigma$  の値として NEB 法で求めた初期配置から鞍点までの距離  $|r_s - r_0|$  を 1/4 倍した値を設定して解析を行った。結果を次の図に示す。

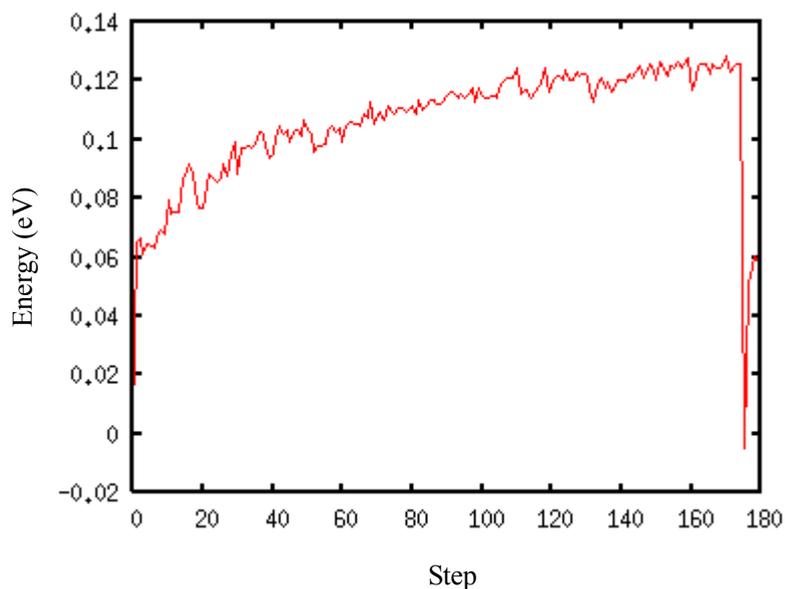


Fig.3.8 Result of Basin-filling method using modified  $\sigma$ .

図からわかるように  $\sigma$  の値を修正することで、算出された活性化エネルギーの誤差は少なくなり、初期と最終状態のエネルギー差も正しく求めることができた。しかしながら、依然として正しい活性化エネルギーからの誤差は大きい。この現象の他にも同様の条件で解析を行ったところ活性化エネルギーが正しく算出されるものもあった。

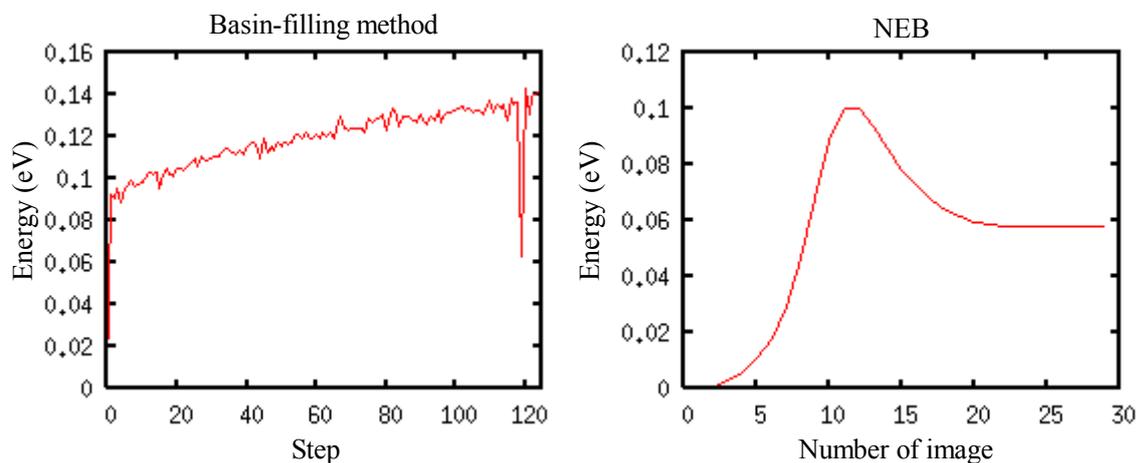


Fig.3.9 Comparing result of Basin-filling method with NEB.

Basin-filling method と NEB 法の計算結果が比較的良く合うのは算出される活性化エネルギーの値が 0.1eV 以上と比較的大きい場合であることが多く、0.1eV に満たない活性化エネルギーを正しく算出することは難しかった。

以上のように Basin-filling method から得られる活性化エネルギーの精度は Penalty function

のパラメーターと起きる現象の活性化エネルギーや変動ノルムに大きく依存することがわかった。そのため、一度の計算で複数の現象を起こそうとする際には、それらの現象の活性化エネルギーを全て正確に出すことは難しいと言える。

次に Basin-filling method で得られた最終配置をそのまま用いた NEB 解析の結果と、緩和してエネルギーを極小化したものを最終状態として用いた NEB 解析の結果を示す。

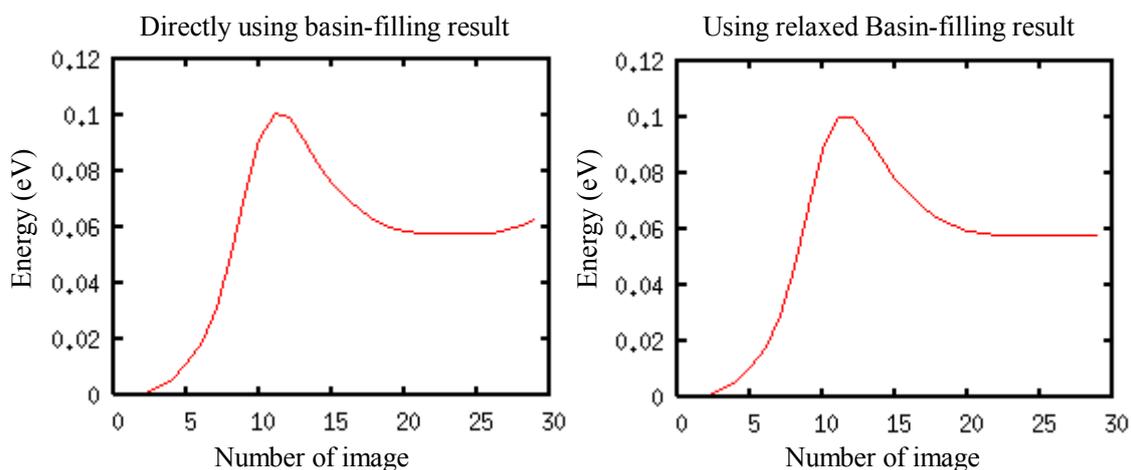


Fig.3.10 NEB results using Basin-filling result and relaxed Basin-filling result.

二つの図にほとんど違いは見られない。実際、二つの最終状態の変動ノルムは  $0.1 \text{ \AA}$  程度と小さい。このことから Basin-filling method では変化後の構造は正しく求められていると言える。そのため、本研究では Basin-filling method は構造変化を再現する手法として使用し、その構造変化の正確な活性化エネルギーの値は NEB 法を用いて求めることにした。

## 3.2 解析結果

### 3.2.1 活性化エネルギーの分布

9個 a-Si モデルに Basin-filling method を用いて合計 104 個の構造変化を求めた。また、それぞれの構造変化について NEB 法を使うことで 208 個の活性化エネルギーを得た。次に NEB 解析結果の例と、結果から得られる活性化エネルギーを表した図を示す。

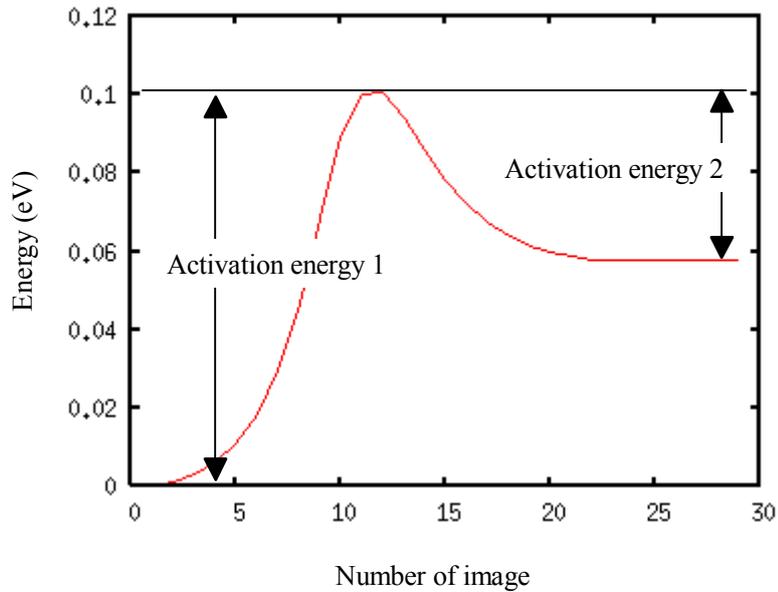


Fig.3.11 Example of NEB and activation energy.

得られた活性化エネルギーの値の度数分布を次に示す。

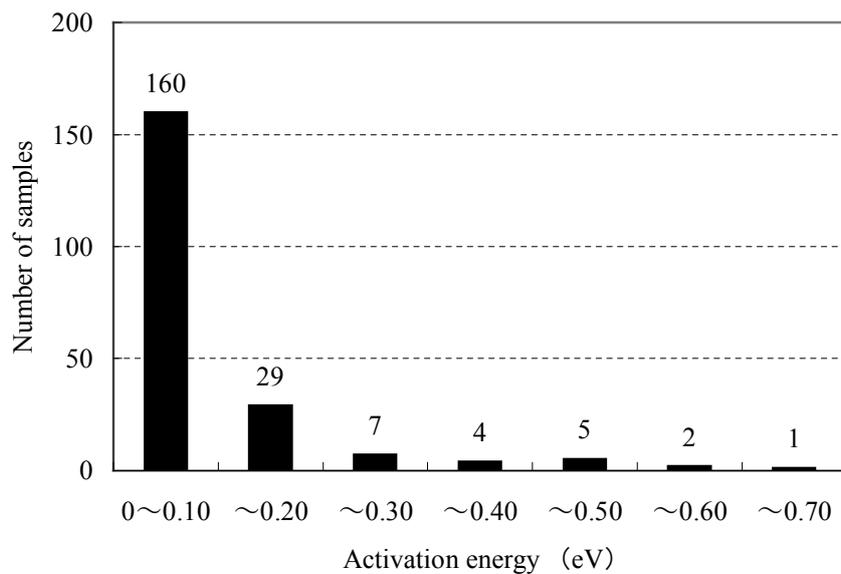


Fig.3.12 Distribution of activation energy.

この分布図からわかるように、得られた現象の活性化エネルギーは  $0.1\text{eV}$  に満たないものがほとんどだった。このことからアニールを十分に施した比較的安定な a-Si でも、容易に構造変化を起こすことがわかる。

### 3.2.2 構造変化の分類

サンプリングした構造変化をそのメカニズムに注目して分類した。

#### (1) 結合の生成・消滅

原子配置には大きな変化がないまま、新たな結合が生成または消滅する現象。図では原子①と原子②が結合する様子を示しており、図では原子①と原子②が結合の手を切っている様子を示している。サンプリングした現象 104 個中 55 個と分類した現象の中で一番多く見られ、活性化エネルギーも  $0.008\text{eV}\sim 0.473\text{eV}$  と幅広い値が見られた。ただし、全体の  $83.6\%$  は  $0.10\text{eV}$  に満たないものであり、常温下のアモルファス固体中でもこの現象は頻繁に起きていると考えられる。

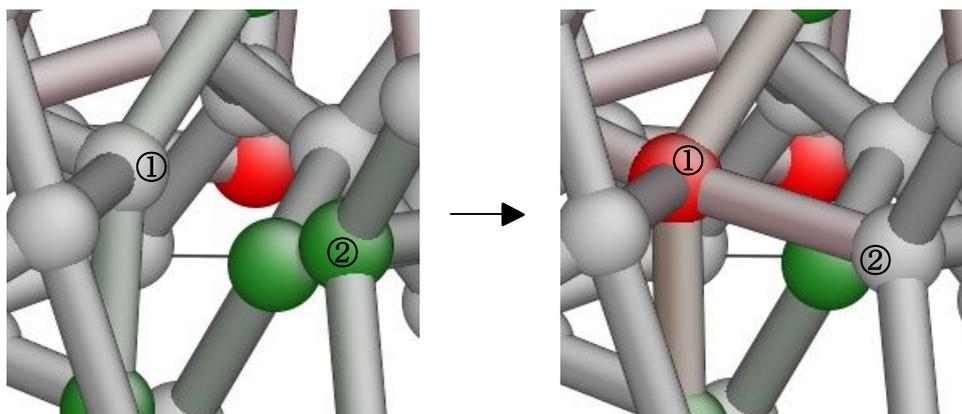


Fig.3.13 Bond generation.

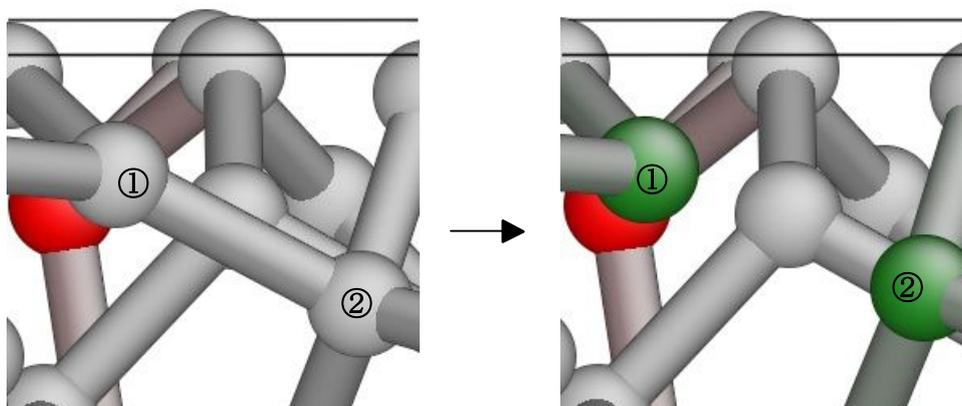


Fig.3.14 Bond cut.

この現象の活性化エネルギーの度数分布を次の図に示す。

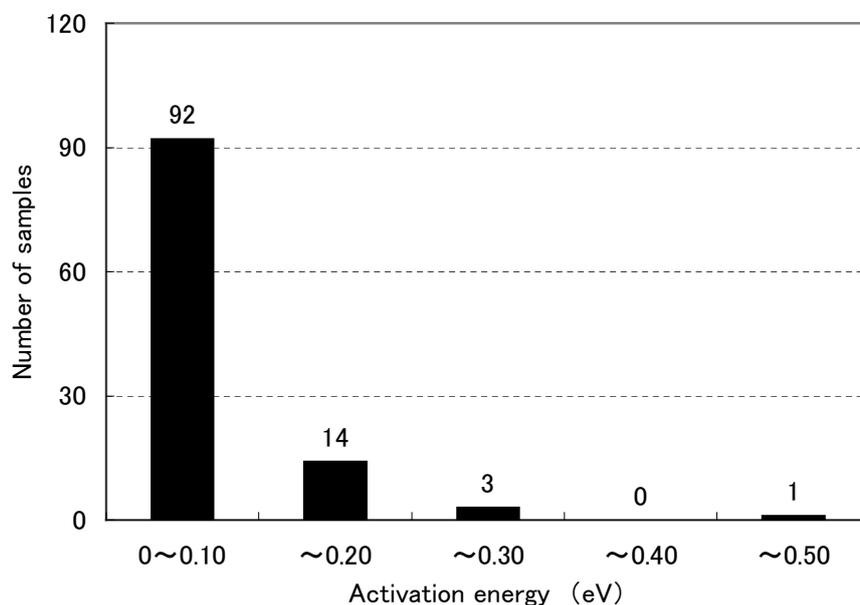


Fig.3.15 Distribution of activation energy (Type1).

(2) 員環構造の変形

結合の生成・消滅は見られず、6~8個程度の原子で構成される環状構造が変形する現象。サンプリング数 30 個で (1) の現象に次いで多く見られた。図は青線で示される環状構造が変形して緑色の線の環状構造に変化する様子を示している。環状構造内のある原子と環状構造外の原子とが、互いに抑圧されていた結合角をどちらかの原子を押しつけて回復することで、新たな準安定構造へと変化している。

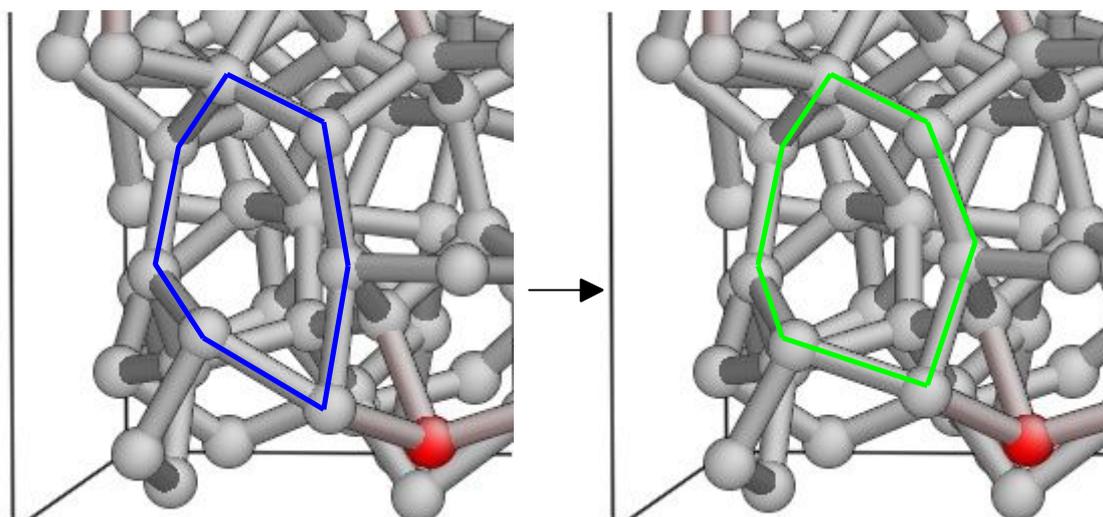


Fig.3.16 Deformation of N-membered ring.

この現象の活性化エネルギーの度数分布を次の図に示す.

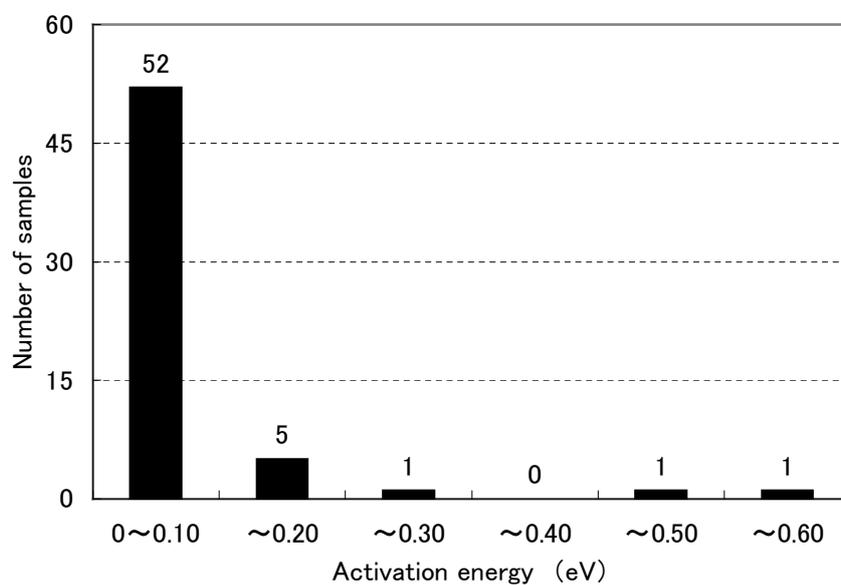


Fig.3.17 Distribution of activation energy (Type2).

(3) 結合の組み換え

ある原子が結合している原子との結合を切って隣接する他の原子と手を組む現象. サンプル数 13 個. メカニズムとしては(1)の現象に近いが, 少なくとも2つ以上の結合・消滅がほぼ同時に起きているため, 構造の変化も大きく活性化エネルギーが(1)の現象と比べて大きなものが多く見られた. この現象の活性化エネルギーの度数分布を次の図に示す.

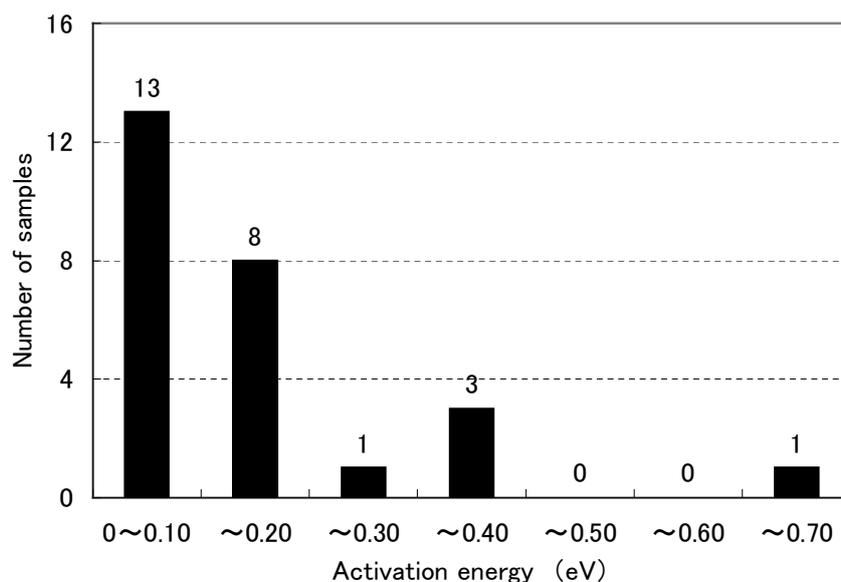


Fig.3.18 Distribution of activation energy (Type3).

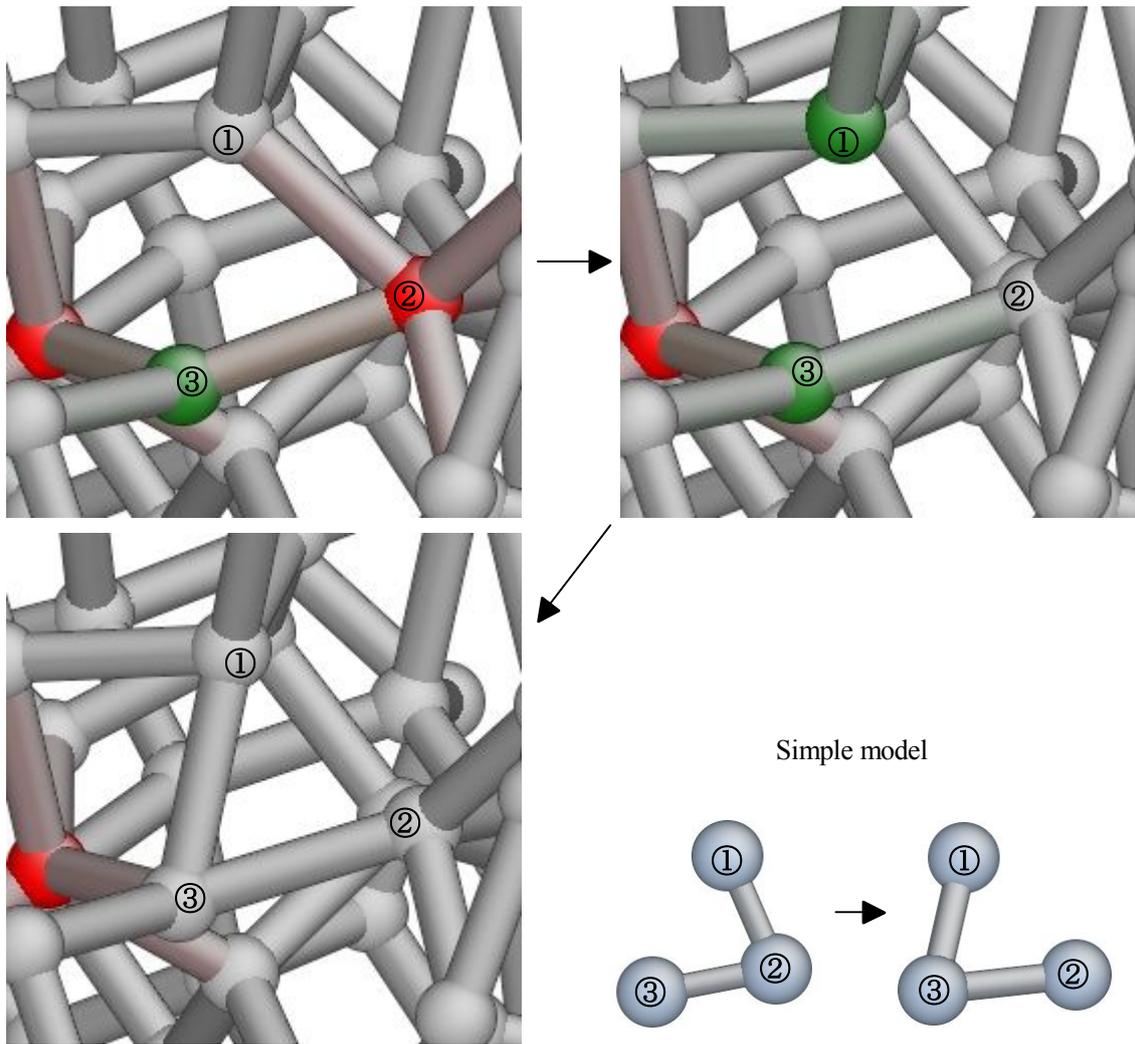


Fig.3.19 Bond switching.

(4) 結合角の反転

ある原子を頂点として凸型に結合している構造が、反転して凹型になる現象。サンプリングした数は少なかったが構造変化の度合いが大きく、活性化エネルギーの大きなものが多く見られた。

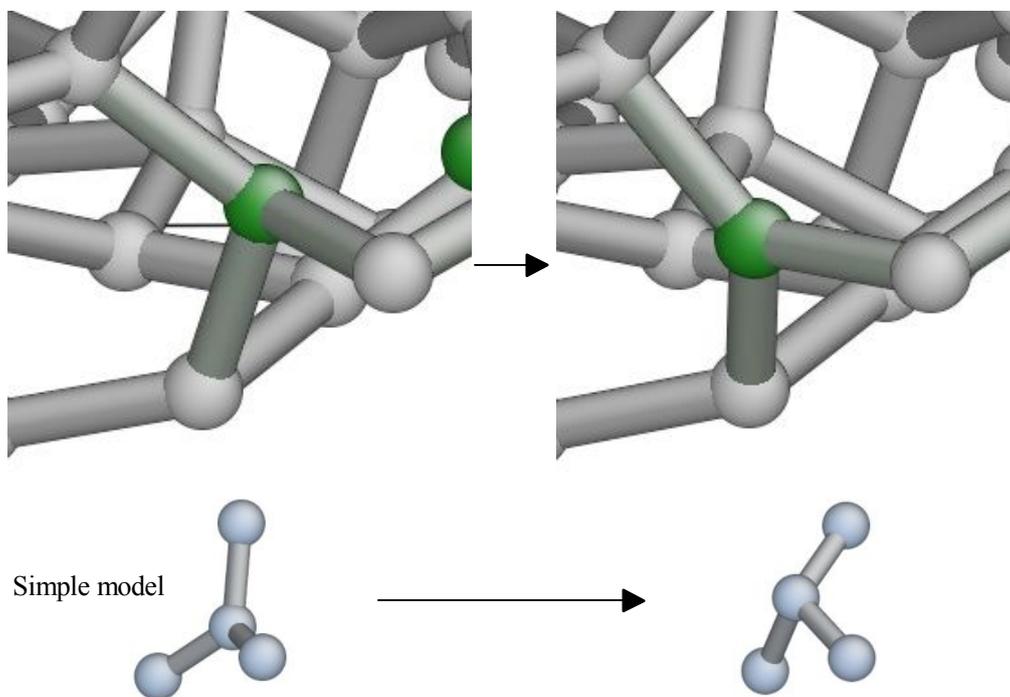


Fig.3.20 Turn over of bond angle.

この現象の活性化エネルギーの度数分布を次の図に示す。

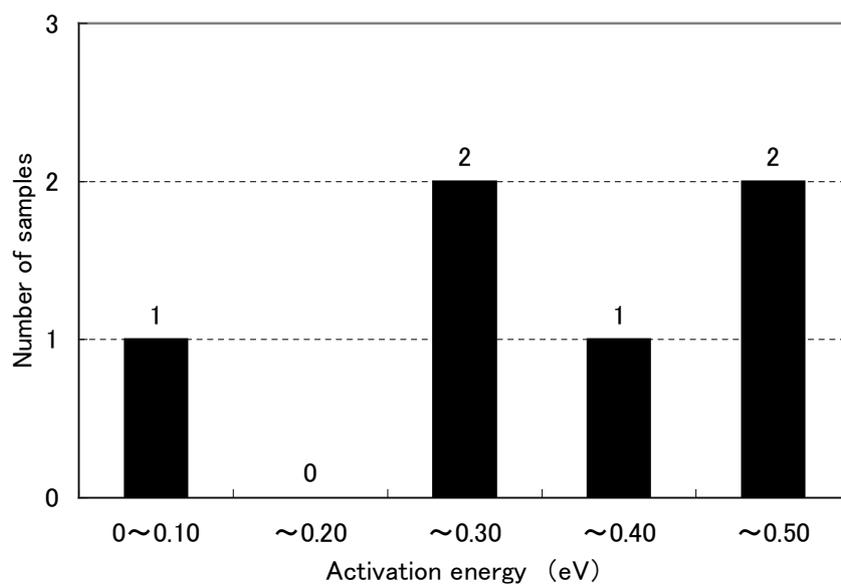


Fig.3.21 Distribution of activation energy (Type4).

### 3.2.3 構造変化の割合

サンプリングした現象に対する分類したそれぞれの構造変化の割合を次の図に示す。Other と示されているものは4種類の構造変化のうち2つ以上が複合して起こっているものである。

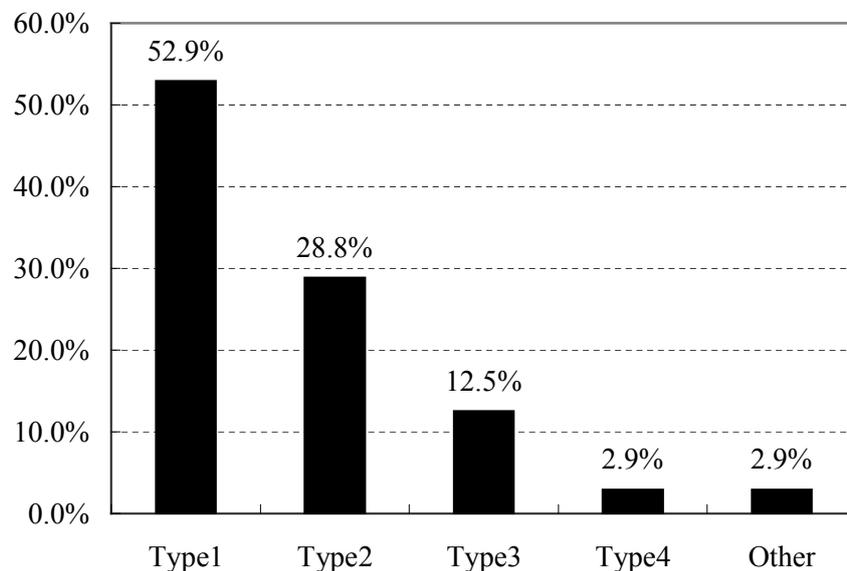


Fig.3.22 Rate of structural change.

### 3.2.4 変動ノルムと活性化エネルギーの関係

構造変化の大きさと活性化エネルギーの関係を調べるため、サンプリングした構造変化について初期配置  $r_0$  から鞍点の配置  $r_s$  までの変動ノルム  $|r_0 - r_s|$  と活性化エネルギーの関係をグラフにした。

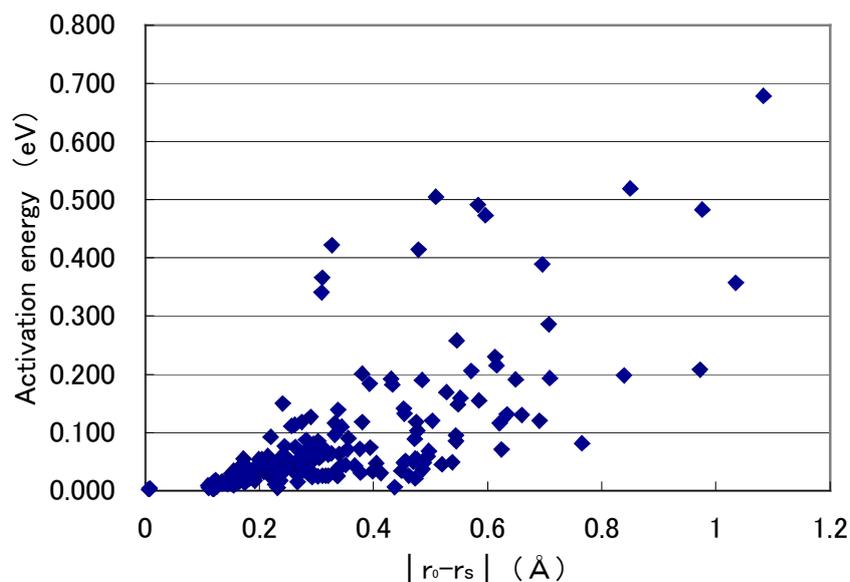


Fig.3.23 Distance from initial state to saddle point versus activation energy.

グラフから変動ノルムが大きな現象ほど構造変化に必要な活性化エネルギーは大きくなる傾向があることがわかる。分類した4つの現象ごとの平均変動ノルムはそれぞれ(1)結合の生成・消滅が平均0.585 Å, (2)員環構造の変形が平均0.412 Åであるのに対して, (3)結合の組み換えが平均0.839 Å, (4)結合角の反転は平均1.305 Åと2倍近く大きくなった。このことは(3), (4)の現象のサンプリング率が低いという結果と符合している。

### 3.2.5 Unrelaxed モデルとの比較

構造安定度の異なる a-Si の比較として, 溶解・急冷後にアニールを施さずに作成した Unrelaxed モデルに Basin-filling method と NEB 法を用いて活性化エネルギーのサンプリングを行い, これまで使用してきた Well-relaxed モデルと, 活性化エネルギーの割合を比較した。結果を次の図に示す。

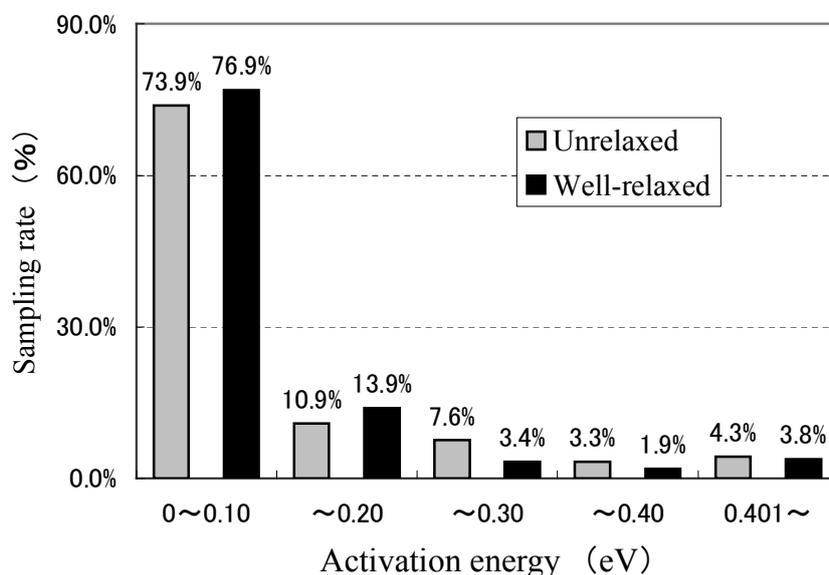


Fig.3.24 Comparing Unrelaxed model with Well-relaxed model.

Unrelaxed モデルの解析結果で特徴的なのは, Well-relaxed モデルと比べて大きな活性化エネルギーの分布が高い点である。これは図 3.25 に見られるように Unrelaxed モデルを用いて Basin-filling method を行うと, エネルギーが低い山を越えて大きく落ちるという変化が頻繁に起こるためである。図 3.25 の一部に NEB 法を用いて反応経路を見てみると, 図 3.26 のように右方向に進む反応の活性化エネルギーはほとんどなく, そこから大きくエネルギーが大きく落ちる様子が明確にわかる。この変化はある方向の活性化エネルギーは非常に小さく, その逆方向の活性化エネルギーは非常に大きいことから, 一方向のみの反応が起こり易い不可逆的な変化であると言える。このことから MD でアニールを施さずに作成した a-Si は非平衡度の大きいモデルであると考えられる。

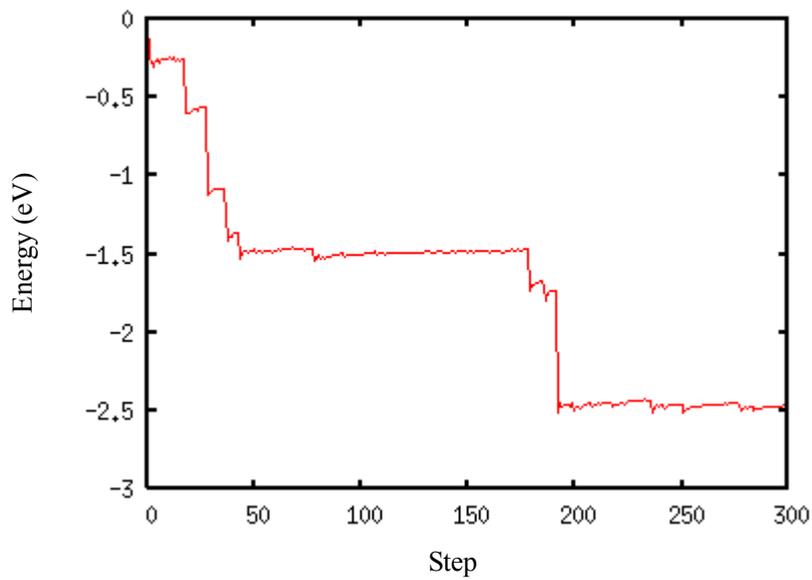


Fig.3.35 Basin-filling result using unrelaxed model.

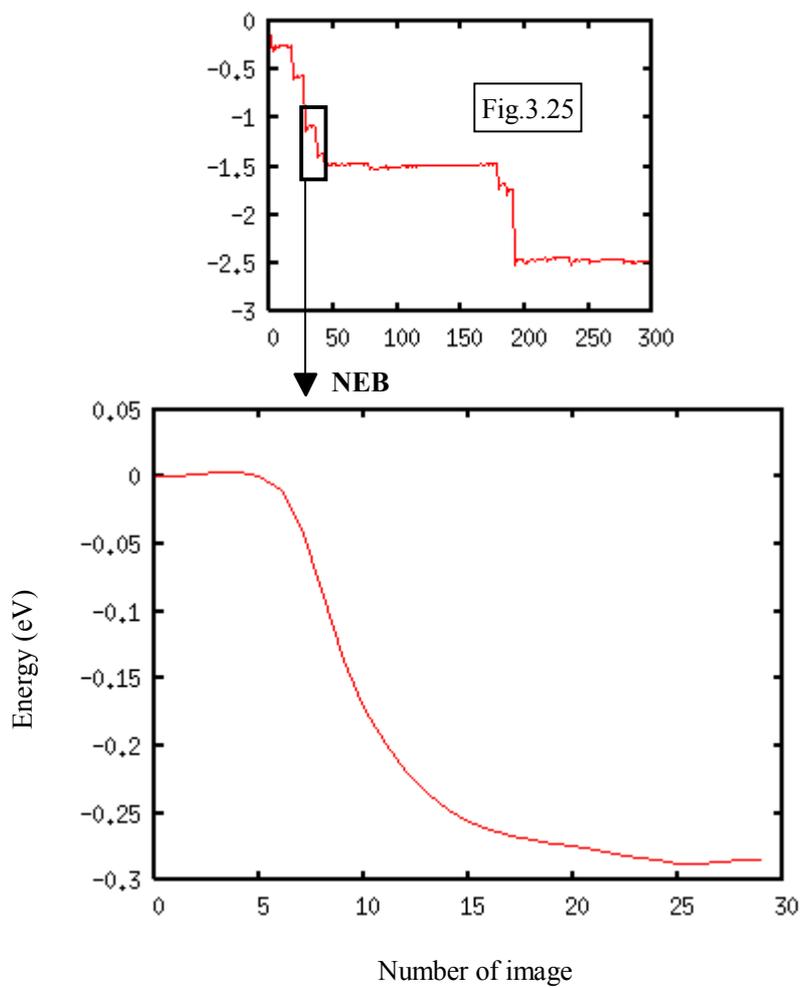


Fig.3.36 NEB result using a part of Fig.3.25.

現象の不可逆度を定量的に比べるためにそれぞれのモデルについて、図 3.11 に示される Activation energy1 と Activation energy2 の差の絶対値を計算し、サンプリングした現象に対する割合を比較した。結果を次の図に示す。

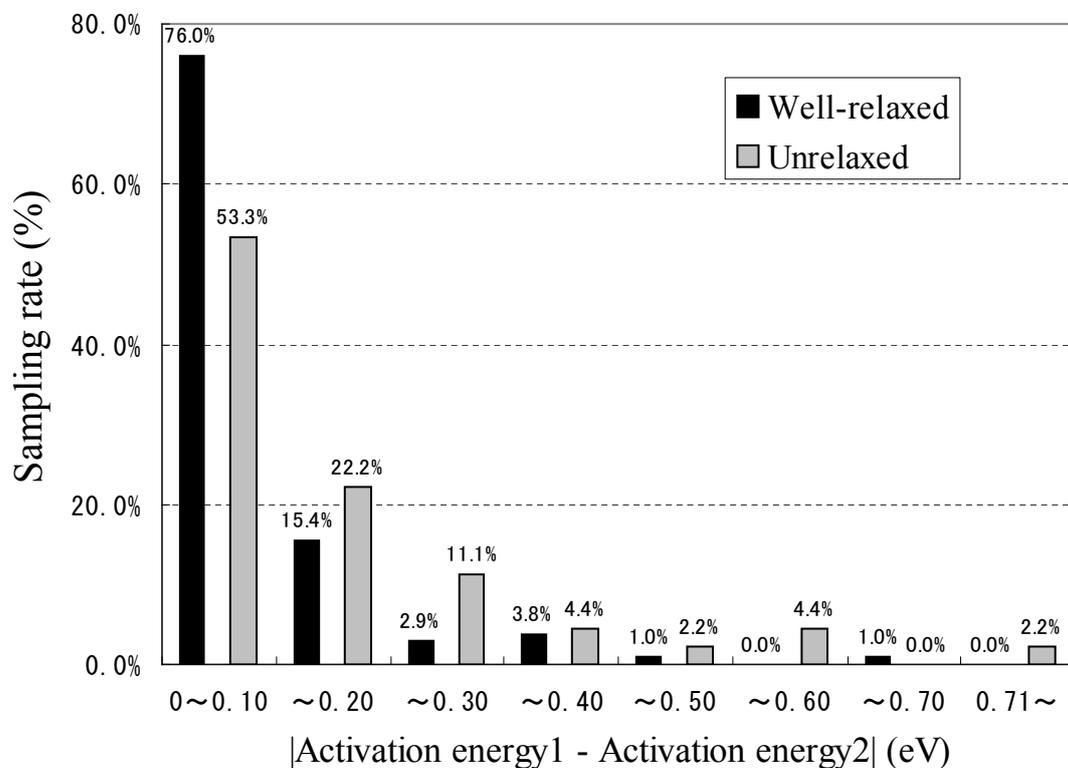


Fig.3.26 Distribution of activation energy difference.

Unrelaxed モデルは Well-relaxed モデルに比べて活性化エネルギーの差が大きいところにも分布している。このことから、不可逆的な現象が Well-relaxed に比べて多いことがわかる。

## 第4章 考察

### 4.1 局所的構造変化

構造変化についてより詳しい考察を行うため、サンプリングした現象の大半を占めていた二つの現象について、変化を起こしている原子の周辺構造を観察した。

#### 4.1.1 結合の生成・消滅

まず始めに結合の生成についての考察を行う。結合の生成・消滅はサンプリングした中で最も見られた現象である。図4.1は青線で示される3配位の原子が、新たに結合の手を増やして4配位となる様子を表している。

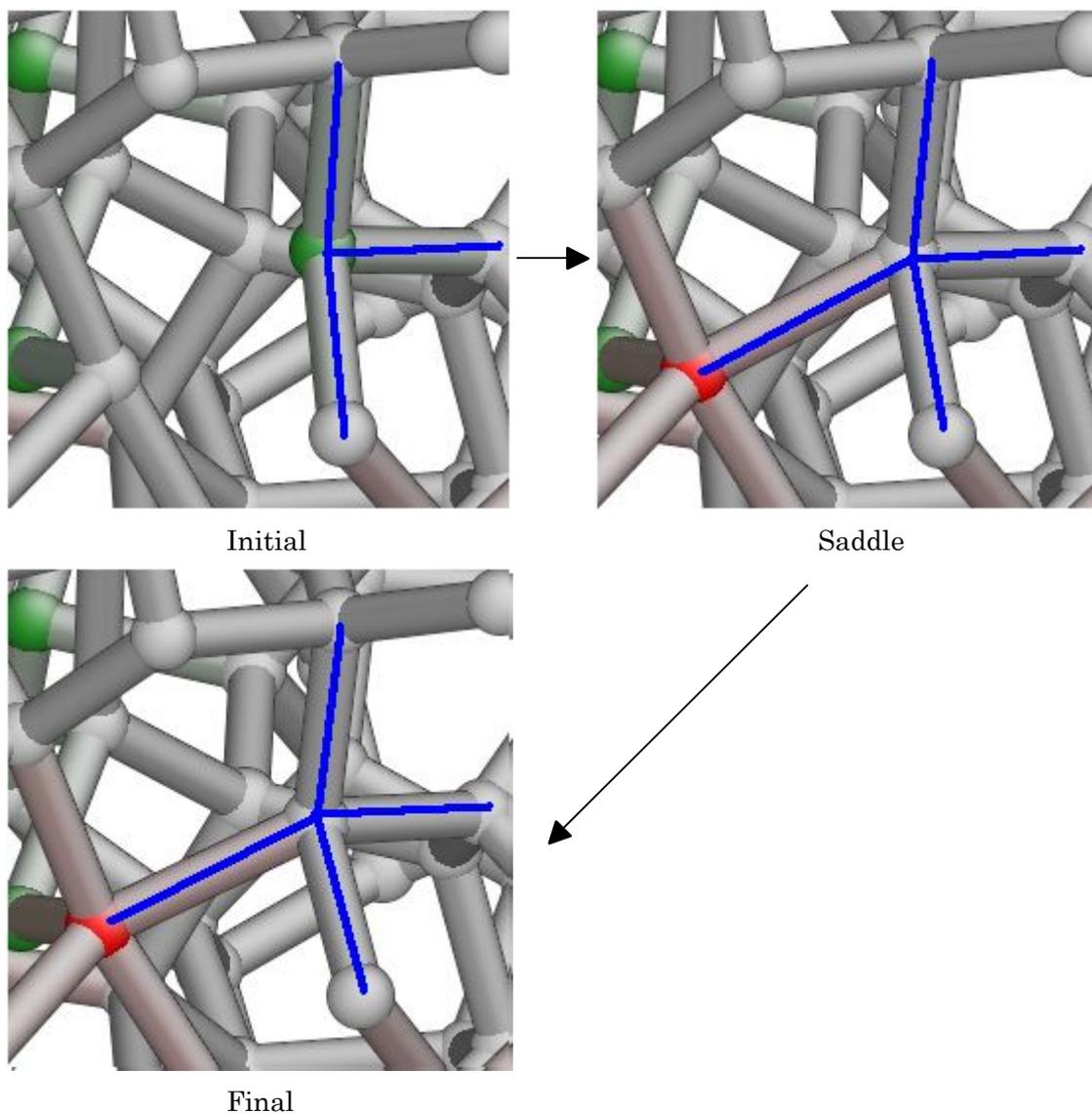


Fig.4.1 Sample of bond generation (case 1).

この反応のNEB解析の結果は次の図のようになった。

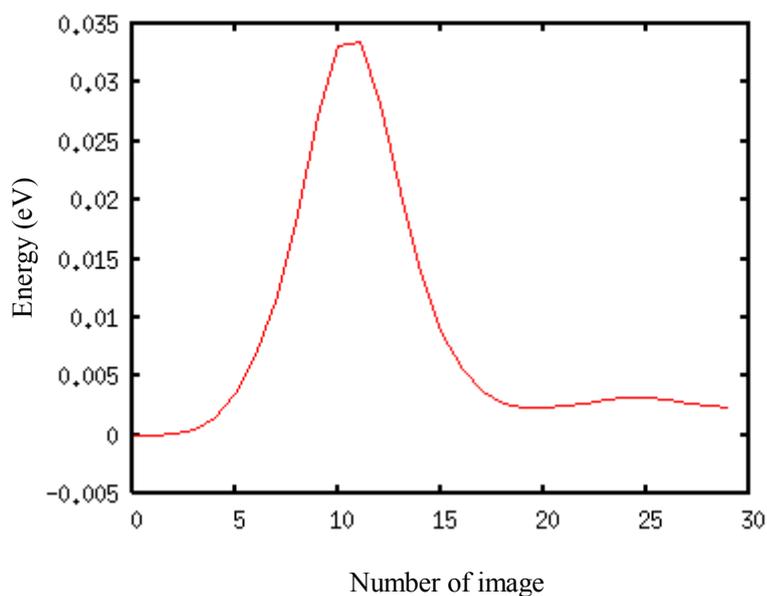


Fig.4.2 NEB result of case 1.

結合の生成による変化をより詳しく観察するために、結合の生成に関わった原子だけを抜き出して、初期状態・鞍点・最終状態のエネルギー差を計算した。結果を次の図に示す。

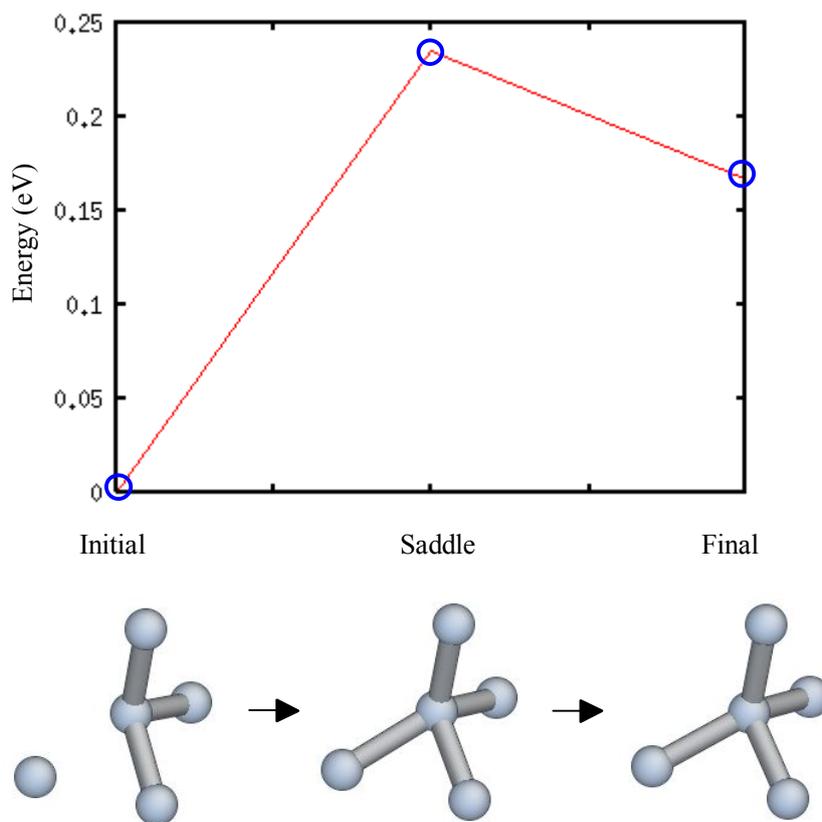


Fig.4.3 Change of local structure (case 1).

結果を見ると、鞍点において新たな結合の手が生じて3配位から4配位になったものの、四面体構造として不完全なためエネルギーが上がっていることがわかる。その後、四面体構造が構造緩和されることで、最終状態ではエネルギーが下がり安定していると考えられる。これらのことから結合の生成・消滅は、配位数を満たそうとする働きと変化後の構造が不安定になるのを避けようとする働きの均衡を破ることで起こる現象であると言える。

#### 4.1.2 員環構造の変形

次に員環構造の変形について考察する。員環構造の変形は結合の生成・消滅に次いで多く見られ、結合角の変化によって新たな準安定構造へと変化する現象である。図 4.4 は青線で示される7員環構造が最終状態に向けて縦長に変化していく様子を表している。

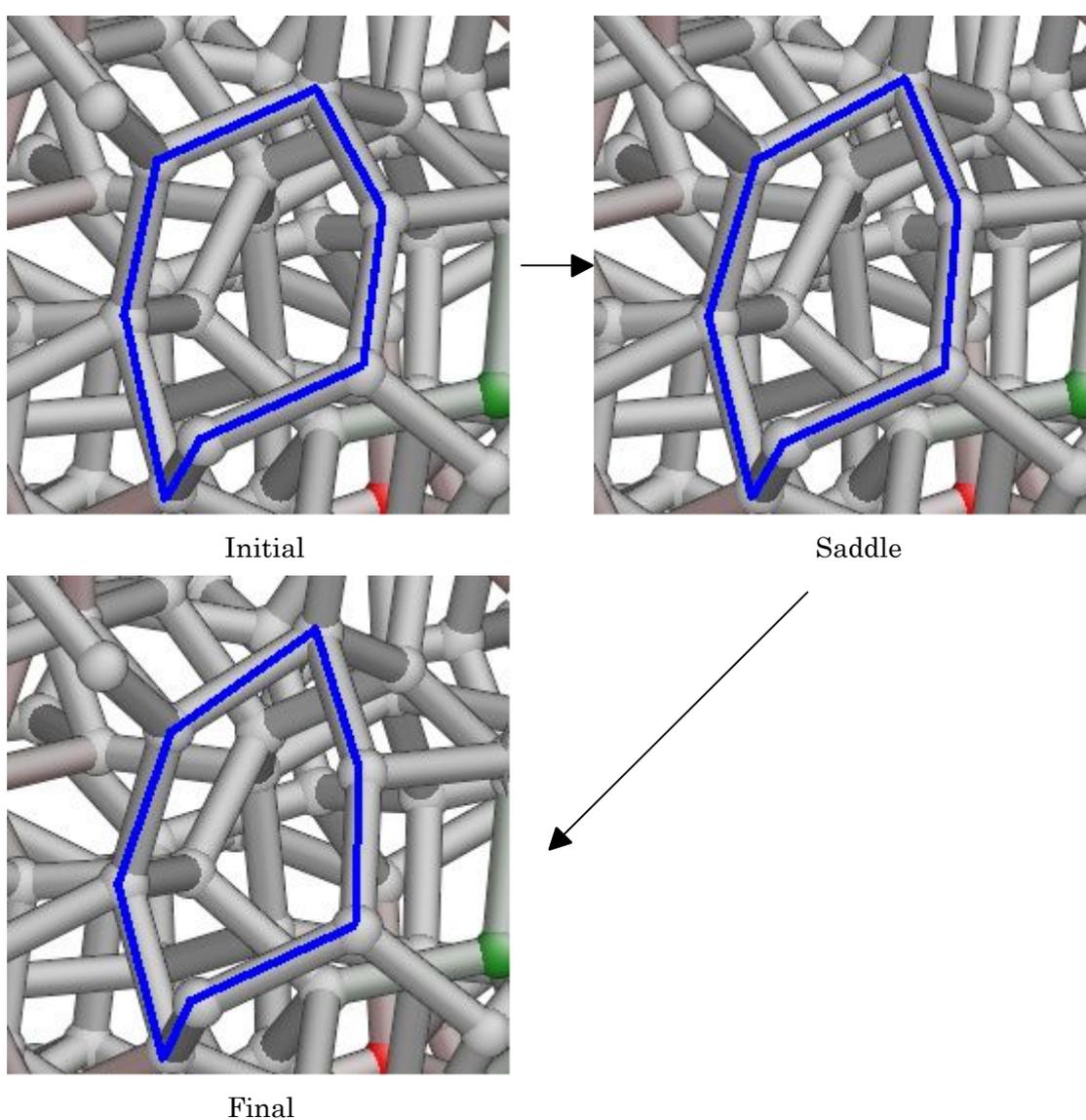


Fig.4.4 Sample of 7-membered ring (case 2).

この反応の NEB 解析の結果は次の図のようになった。

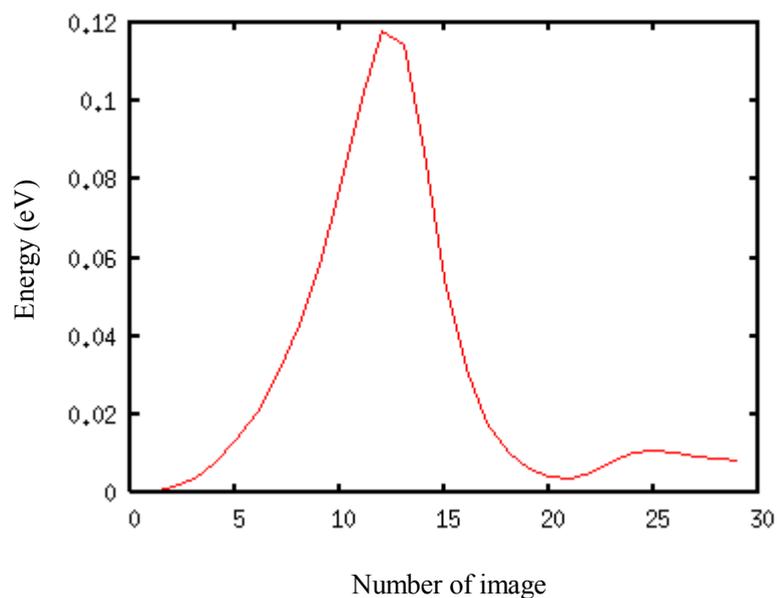


Fig.4.5 NEB result of case 2.

結合の生成・消滅と同様，この現象によって起こる変化を詳しく観察するために変形した員環構造の中で最も結合角を変化させた原子の周辺構造を抜き出した．抜き出した構造を次の図に示す．

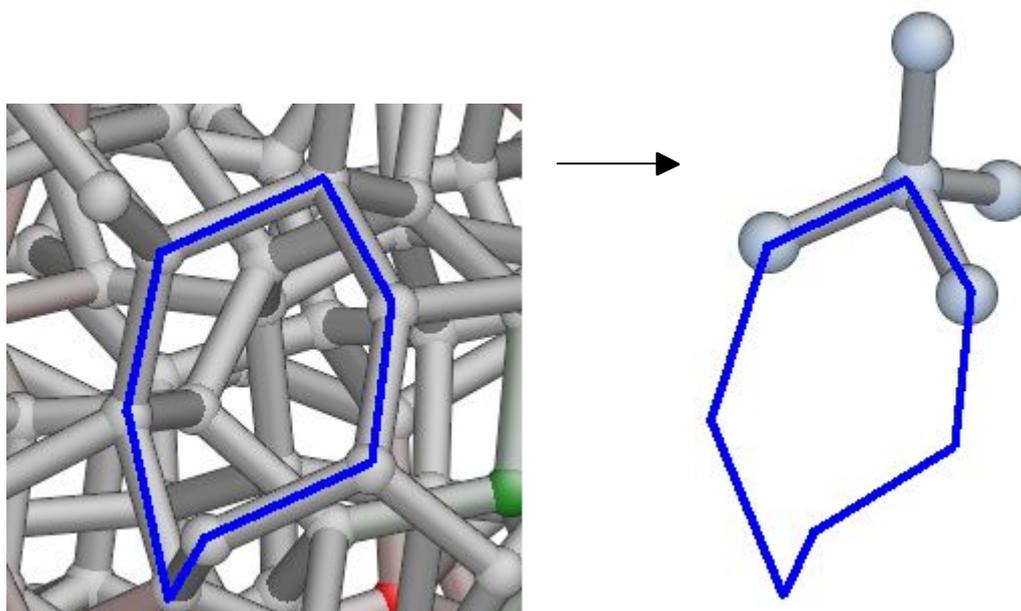


Fig.4.6 Local structure of 7-membered ring.

抜き出した構造について、初期状態・鞍点・最終状態のエネルギー差を計算した。結果を次の図に示す。

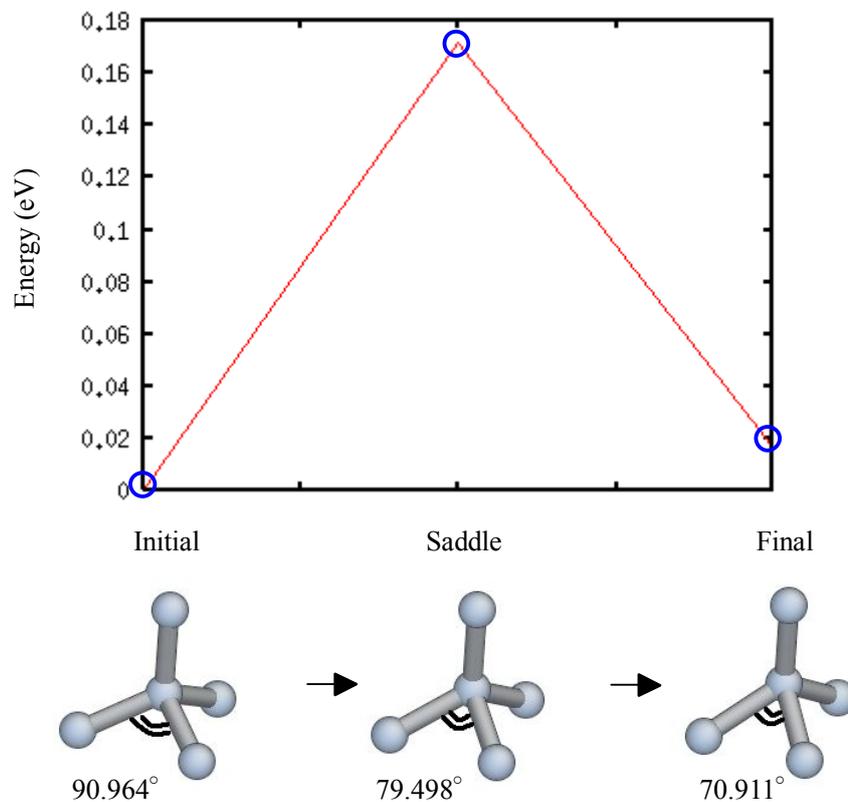


Fig.4.7 Change of local structure (case 2).

この結果から、抜き出したユニットの環構造に属する部分の結合角は単調に減少しているのに対して、ユニットのエネルギーは鞍点で一度上昇していることがわかった。また、このユニットの全結合角とその変化を次に示す。

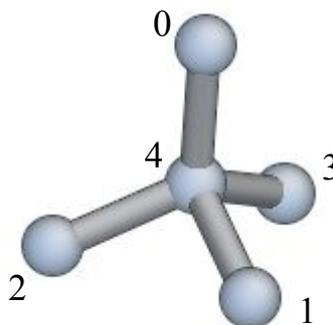


Fig.4.8 Numbers of atoms.

Table 4.1 Change of angles in local structure.

Angle	Initial (deg)	Saddle (deg)	Final (deg)
1-4-2	90.964	79.498	70.911
2-4-3	118.537	118.77	118.001
3-4-1	106.032	105.451	104.695
0-4-3	115.853	120.12	123.332
0-4-1	107.1	107.967	107.74
0-4-2	114.078	115.194	116.009

また,それぞれの角度変化をグラフにすると次のようになる.

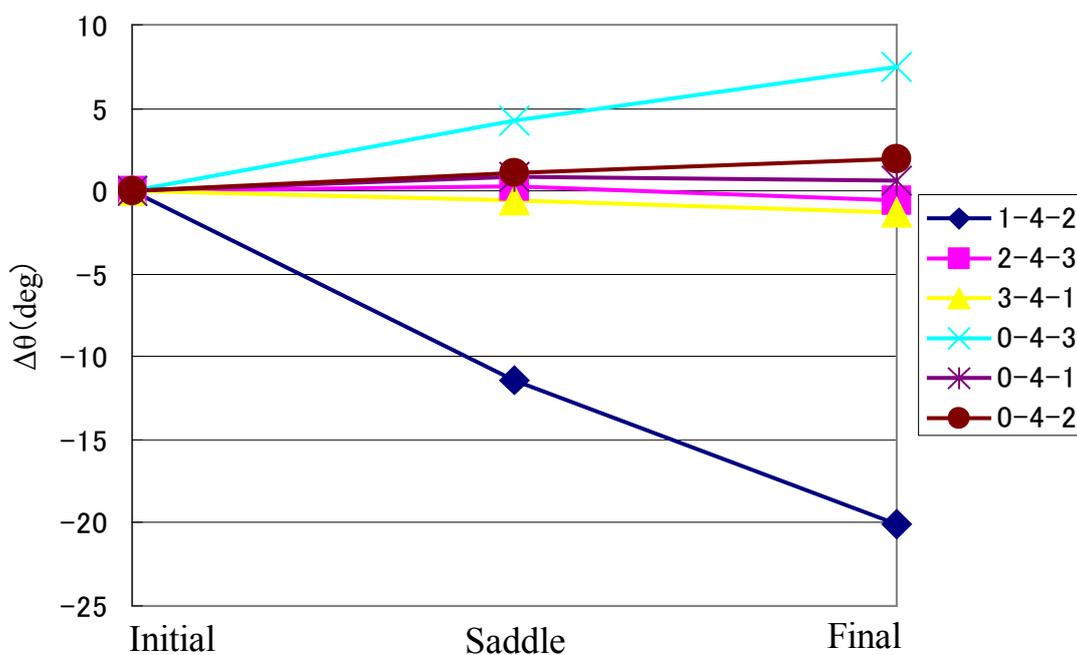


Fig.4.9 Variation of angles.

この図から,抜き出したユニットは環構造に属する部分の結合角が他に比べて大きく変化していることがわかる. 以上のことから四面体構造の 1 つの結合角のみが大きく変化する現象は, それ自体で鞍点を持つような反応であると言える.

また、同じ環構造に含まれる別のユニットについて同様に角度変化を調べたところ、次のように結合角は均一に変化している様子が見られた。

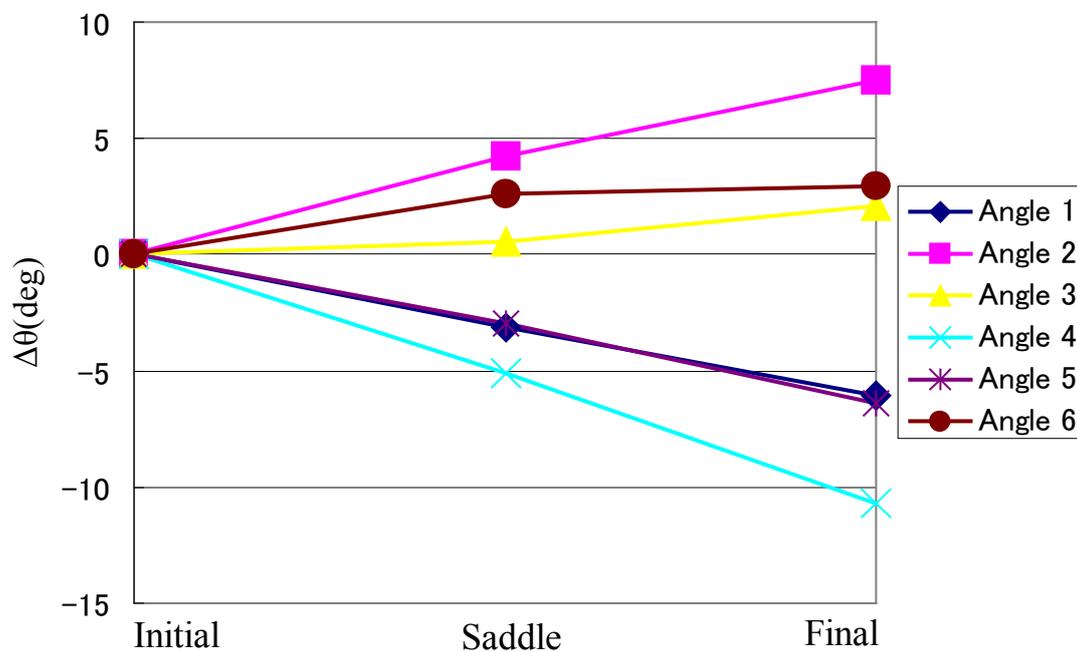


Fig.4.10 Variation of angles (another unit).

この現象について初期，鞍点，最終状態のエネルギー差を算出した。

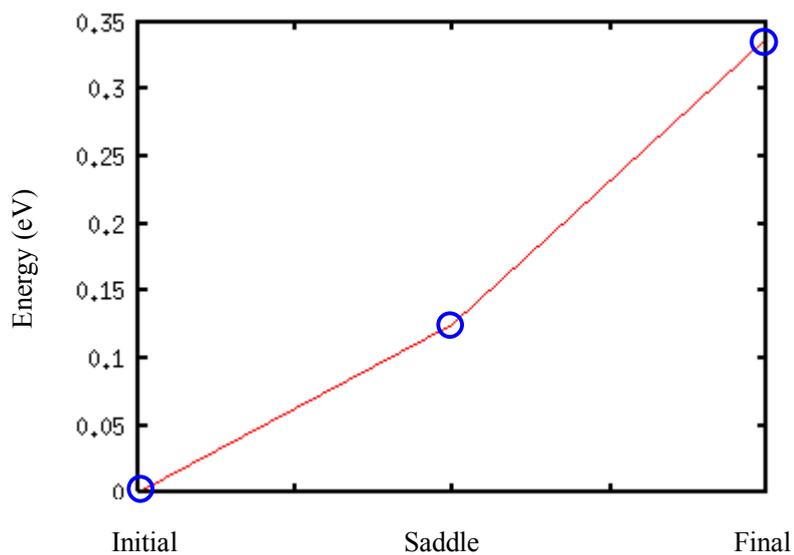


Fig.4.11 Difference of energy (another unit).

結果から、この現象は初期から最終状態に向けて単調にエネルギーが増加していることがわかった。

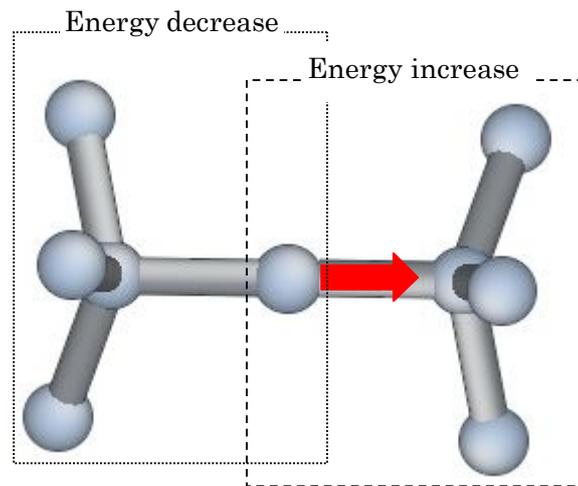


Fig.4.12 structural change of another unit.

この変化は図 4.12 に示すように近接しているユニットにこの現象の逆反応を強いることで起こると考えられる。

以上のことから員環構造の変形は四面体構造の結合角が 1 つだけ変化する現象と、四面体構造をもつあるユニットが近接するユニットを押しえつけて自己のエネルギーを安定化させる現象が複合して起きていると考察した。

## 第5章 結言

本論文では以下のことを結言とする.

- Basin-filling method は現象に対して適切な Penalty function を用いれば精度の良い活性化エネルギーを算出できる. しかし, 現象によって最適なパラメータが異なるため, 探索した反応経路中の活性化エネルギー全てを高い精度で計算することは難しい. そのため, 正確な反応エネルギーを得るためには NEB 法との併用が必要である.
- 構造緩和過程で見られる現象は, 結合の生成・消滅, 結合の組み換え, 結合角の変化, 結合角の反転の 4 パターンに分けられた. この中でも結合の生成・消滅と結合角の変化は全体的に活性化エネルギーが低く, 常温下にある a-Si 中でも頻繁に起きていると考えられる.
- アニールを施さない Unrelaxed a-Si モデルは十分に緩和させた Well-relaxed モデルに比べて不可逆的な反応が多く見られ, 安定度の低い構造になっている.
- 結合が生成・消滅は, 配位数を満たそうとする働きと変化後の構造が不安定になるのを避けようとする働きが均衡を破ることによって起きていると考えられる.
- 員環構造の変形は, 結合角が一つだけ大きく変化する四面体構造と均等に変化する四面体構によって起きている. このとき, 結合角が一つだけ変化する現象はそれ自身が鞍点を持つような変化であり, 均等に変化する現象はエネルギーが単調に変化する現象である. そのため後者は近接する四面体構造と均衡を取り合っ起こる現象だと考えられる.

## 参考文献

- [1] S.R.Elliott. *Physics of amorphous materials*. Longman,1983
- [2] <http://www.nims.go.jp/apfim/amorphous.html>
- [3] 田中一宜, 丸山瑛一, 嶋田壽一, 岡本博明 オーム社 アモルファスシリコン 1993 P189
- [4] J.Fortner and J.S.Lannin. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys.Rev.B*, Vol.39, pp.5527-5530,1989.
- [5] M.D.Kluge and J.R.Ray. Amorphous-silicon formation by rapid quenching: A molecular-dynamics study. *Phys.Rev.B*, Vol. 36, pp.4234-4237,1987.
- [6] K.Laaziri, S.Kycia, S.Roorda, M.Chicoine, J.L.Robertson, J.Wang, and S.C.Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Phys.Rev.B*, Vol.60, pp.13520-13533, 1999
- [7] 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之. 固体-構造と物性-. 岩波講座, 1994.
- [8] 原祥太郎 博士論文 東京大学 2004
- [9] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*, Vol. **38**, pp. 9902–9905, 1988.
- [10] F.F.Abraham,R.Walkup,H.Gao,M.Duchaineau,T.D.de La Rubia, and M.Seager. Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer:work-hardening. *PNAS 99*, Vol.9,pp.5783-5787,2002.
- [11] S.Nose. A unified formation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J.Chem.Phys*, Vol. 81,pp.511-519,1984
- [12] L.Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys.Rev*, Vol.159, pp.98-103,1967
- [13] A. Laio and M. parrinello, *PNAS 99*, 12562
- [14] A. Kushima, et al, *J. Chem. Phys.* 130, 224504 (2009)

[15] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901(2000).

[16] T. Zhu, J. Li, A. Samanta, H. G. Kim, and S. Suresh, *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.* **104**, 3031 (2007).

## 謝辞

酒井・泉研究室の皆様には大学院入学から 2 年間、大変お世話になりました。本当にありがとうございました。

酒井先生には何よりもまず他大学から入学してきた私を快く受け入れていただいたことを感謝せねばなりません。先生が築いてきたこの研究室の暖かい雰囲気のおかげで、私は新しい環境でも不安を抱くことなく学業に励むことができました。また、就職活動の際も産業界に影響のある先生に相談に乗っていただけてとても心強かったです。鉄鋼業界では「鉄」という漢字を使ってはいけないことも先生に教わりました。おかげで来年から入社してもタブーを犯すことなく働けそうです。2 年間本当にありがとうございました。

泉先生は指導教員として私の研究活動を 2 年間に渡って監督していただきました。先生の様々な分野に渡る豊富な知識と習慣にとらわれない考え方は大変勉強になりました。また自主性に任せた指導方針のおかげで、伸び伸びと研究活動を行えたと同時に、自分で考え行動するということの大切さを自覚し、実践することができたと思います。先生の指導を受けられたことだけで他大学から移ってきた価値がありました。これらの経験は私の人生において、また来年からの社会人生活においても貴重な財産になると思っています。また学生室を訪れたときには研究のこと以外にも様々な話題を提供し、学生にも積極的に、また気さくに声を掛けてくれたので研究室はいつも和気藹々としていてとても居心地の良い空間でした。本当にありがとうございました。2 年間大変お世話になりました。

原先生は助教という立場にも関わらず、研究室で最も身近な相談役として誰よりも親身に研究についての疑問、質問に答えていただきました。先生のアドバイス無しでは、私は研究を全うすることができなかつたと思います。鋭い思考と柔和な雰囲気、学術的なことから砕けた話まで気さくにしてくれる原先生は学生みんなの頼れる兄のような存在でした。そんな原先生には私の父の故郷、茨城の名産である納豆を是非好きになってほしいと切に願います。2 年間本当にありがとうございました。これからのご活躍を願っています。

横山さんは出身高校が同じということで、気さくに声を掛けていただけてとても助かりました。また、横山さんの研究に対する真摯な姿勢には学生全員が畏敬の念を抱くと同時に自分もこうありたいという目標です。これからのご活躍を祈っています。ありがとうございました。

ハサンさんは研究についてだけでなく英語や国際的な話など、とても興味深く参考になる話をたくさん聞かせてもらいました。とても勉強になりました。ありがとうございました。

孫さんは中国の文化や漢字の成り立ちなどの話をしてくれました。これからの中国は国際社会の中でも非常に重要な存在になると思われるので、とても貴重な話を聞くことができたと思います。非常感謝。

研究室の先輩方にはとても親切にいただきました。個人的には先輩方が卒業する年に行ったスノーボード旅行がとても印象的です。普段はあまりプライベートなことを話せない先輩方とも交流ができてとても楽しかったです。

同輩達には感謝してもしきれません。伊藤君はコンピュータ関係の知識が深く、いつも冷静な視点を持ってとても頼りになりました。頼りにする余り、ついつい余計なことまで質問して「そんなことまで知るわけないだろ。」とよくつつこまれたのがいい思い出です。これからも自分のスタイルを貫いて立派なおタクになってほしいと願っています。片岡君は研究活動を含め何事もスマートにこなしていて、見習いたいと思うところがたくさんありました。また、エラシコやラボーナなどサッカーの奥義の数々を伝授してくれました。今度のフットサル大会絶対に優勝しましょう。島君は研究分野が近いこともあり、また分子動力学の経験者であることから随所で相談に乗ってもらいました。その優秀な頭脳と自身の研究分野に留まらない探究心で、時に先生方以上に私を助けてくれたことは間違いありません。長谷川君は研究に対する真面目な姿勢と政治・経済のことからゴシップの類までバラエティに富んだ豊富な知識が私の憧れでした。長谷川君はきっと良い父親になれると思います。近頃は婚活激戦期と呼ばれていますが、がんばってください。中井君は非常に遊び心がある人物でいつでも肩の力を抜いて接することができました。テレビゲームが上手で私の良きライバルだと思っています。全員、東大生の名に恥じない優秀な人物であると同時に、それぞれが強い個性を持っていました。皆と共に過ごした2年間は私の宝物です。

後輩の皆にも大変感謝しています。小吹君、色々かまってくれてありがとう。森君、先輩らしいことが何一つできなくてごめんなさい。貴方は私よりずっと優秀です。是非ここで私より多くのことを学んで欲しいと思います。平松君、二人をよろしく。水野君、いつもホットな話題を提供してくれてありがとう。緒方君、立派な雀鬼になってください。神谷君、私のくだらない話にも愛想良く付き合ってくれてありがとう。いつも癒されました。河原畑君、就職活動がんばってください。聡明な貴方なら社会に出ても間違いなく活躍できると思います。滝川君、初めは物静かな印象でしたが本当はとてもユーモアのある人柄でした。社会に出てもその人柄を大事にしてください。田中君、その強烈な個性は研究室の宝です。これからも我が道を歩んでほしいと思います。前田君、頭の回転が速く思考力に溢れた貴方ですが、人生を舐めることなく歩んでほしいと思います。

また、加藤研究室の熊谷先生には研究について非常に貴重な意見をいただきました。本当にありがとうございます。

技官の浅川さん、秘書の入口さんにも大変お世話になりました。ありがとうございます。入口さん、ご結婚おめでとうございます。

皆様と過ごした2年間は毎日がとても楽しく、また充実した日々でした。この経験を糧にこれからも精進していきたいと思います。そして、またいつか皆様に会えることを心から楽しみにしています。本当にありがとうございます。皆様のご多幸を祈っています。

以上

P.1 ~ P.51

修士論文

平成 22 年 2 月 12 日 提出

指導教官 泉 聡志 准教授

86192 岡野陽祐