

卒業論文

**SOFC燃料極中におけるNiーガス系の  
分子動力学ポテンシャルの開発**

平成23年2月4日 提出

指導教員 酒井 信介 教授

90256 稲葉 翔

## 目次

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>第1章 序論</b>                       | <b>3</b>  |
| 1.1 研究背景 . . . . .                  | 3         |
| 1.2 研究の目的 . . . . .                 | 3         |
| 1.3 SOFC 燃料極の構造と反応 . . . . .        | 4         |
| 1.4 本論文の構成 . . . . .                | 5         |
| <b>第2章 本研究で用いる手法</b>                | <b>6</b>  |
| 2.1 古典分子動力学法 . . . . .              | 6         |
| 2.1.1 計算手順 . . . . .                | 6         |
| 2.1.2 基礎方程式 . . . . .               | 6         |
| 2.1.3 数値積分法 . . . . .               | 7         |
| 2.1.4 温度制御法 . . . . .               | 7         |
| 2.1.5 周期境界条件 . . . . .              | 7         |
| 2.1.6 Book-Keeping 法 . . . . .      | 8         |
| 2.2 原子間ポテンシャル . . . . .             | 9         |
| 2.2.1 GEAM ポテンシャル関数形 . . . . .      | 9         |
| 2.3 第一原理計算 . . . . .                | 10        |
| 2.4 Nudged Elastic-Band 法 . . . . . | 10        |
| 2.5 アレニウスプロット . . . . .             | 11        |
| 2.6 ポテンシャルパラメータの決定 . . . . .        | 12        |
| 2.6.1 遺伝的アルゴリズム . . . . .           | 12        |
| <b>第3章 ポテンシャル開発フロー</b>              | <b>14</b> |
| 3.1 ポテンシャルの開発手順 . . . . .           | 14        |
| 3.1.1 全体の流れ . . . . .               | 14        |
| 3.1.2 開発目的の設定 . . . . .             | 14        |
| 3.1.3 ポテンシャル関数形の決定 . . . . .        | 14        |
| 3.1.4 合わせ込む物性の収集 . . . . .          | 15        |
| 3.1.5 ポテンシャルパラメータの合わせ込み . . . . .   | 15        |
| 3.1.6 合わせ込んだパラメータの評価 . . . . .      | 16        |
| 3.2 計算する物性 . . . . .                | 16        |
| 3.2.1 凝集エネルギー . . . . .             | 16        |

|              |                                            |           |
|--------------|--------------------------------------------|-----------|
| 3.2.2        | 表面エネルギー . . . . .                          | 16        |
| 3.2.3        | 吸着エネルギー . . . . .                          | 16        |
| 3.2.4        | 計算に使う表面の種類 . . . . .                       | 17        |
| 3.2.5        | 表面上のサイト . . . . .                          | 17        |
| <b>第 4 章</b> | <b>Ni-O 間ポテンシャルの開発</b>                     | <b>18</b> |
| 4.1          | Ni 表面における物性の収集 . . . . .                   | 18        |
| 4.1.1        | Ni の表面エネルギーの第一原理計算 . . . . .               | 18        |
| 4.1.2        | Ni 表面での酸素原子の吸着エネルギー . . . . .              | 20        |
| 4.2          | ポテンシャルパラメータの合わせ込み . . . . .                | 22        |
| <b>第 5 章</b> | <b>開発したポテンシャルの評価</b>                       | <b>26</b> |
| 5.1          | Ni(100) 面における酸素原子の表面拡散の活性化エネルギー . . . . .  | 26        |
| 5.1.1        | 第一原理計算の NEB 法による拡散の活性化エネルギーの計算 . . . . .   | 26        |
| 5.1.2        | 開発したポテンシャルによる古典分子動力学シミュレーション . . . . .     | 26        |
| 5.1.3        | 結果と考察 . . . . .                            | 29        |
| <b>第 6 章</b> | <b>結論</b>                                  | <b>30</b> |
| <b>第 7 章</b> | <b>附録</b>                                  | <b>32</b> |
| 7.1          | GEAM ポテンシャルの微分形 . . . . .                  | 32        |
| 7.2          | GEAM ポテンシャルの埋め込み関数における連続の条件 . . . . .      | 34        |
| 7.3          | VASP の入出力ファイル . . . . .                    | 36        |
| 7.3.1        | INCAR ファイル . . . . .                       | 37        |
| 7.3.2        | POSCAR ファイル . . . . .                      | 39        |
| 7.3.3        | KPOINTS ファイル . . . . .                     | 41        |
| 7.3.4        | POTCAR ファイル . . . . .                      | 41        |
| 7.3.5        | OUTCAR ファイル . . . . .                      | 41        |
| 7.3.6        | NEB 法の計算 . . . . .                         | 43        |
| 7.4          | 遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルパラメータの合わせ込み技術 . . . . . | 45        |
| 7.4.1        | 合わせ込み (1 回目) . . . . .                     | 45        |
| 7.4.2        | 合わせ込み (2 回目) . . . . .                     | 46        |
| <b>参考文献</b>  |                                            | <b>47</b> |
| <b>謝辞</b>    |                                            | <b>50</b> |

# 第1章

## 序論

### 1.1 研究背景

燃料電池は、環境への負荷が少ないということで知られ注目を集めている次世代の電源である。燃料電池は、化学反応によるエネルギーを熱エネルギーなど他のエネルギーに変換せずに直接電気エネルギーに変換する装置であり、そのため原理的に高いエネルギー変換効率にその大きなメリットがある。燃料の燃焼から出るエネルギーを一度熱に変換する火力発電や他の発電方式に比べ、燃料電池はエネルギーの変換によるロスが減らせることがそのゆえんである。

燃料電池には様々な種類があり、その中でも固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell) は、最大で 65%以上という非常に高いエネルギー変換の効率を有していることが示されており、また様々な種類の燃料が使えるという様々なメリットを有する燃料電池である<sup>[1]</sup>。これにより今日では、家庭用の数 kW 級のものから産業用の 100kW 級のものまで様々な種類の SOFC が実用域の近いところにまで開発されている<sup>[2]</sup>。このように注目を集める一方で、稼働温度が 800-1000°C と高いことが SOFC に用いる材料の選択を難しくしており、そのため今でもさかんに研究が行われており、稼働温度の低温化と効率の向上を主な課題として研究がすすめられている。

### 1.2 研究の目的

SOFC は一般的に、陽極 (燃料極)、陰極 (空気極)、電解質の 3 つで構成されている。このうち、燃料極は電子伝導率が高く、かつ酸素イオン電導性をもつことが求められ、この条件で安定で丈夫な酸化物材料として、一般的に金属ニッケルと安定化ジルコニアからなるサーメットがよく用いられる。

前節で述べたように、SOFC には様々な種類の燃料が使えるため、SOFC の燃料に関する研究も数多く行われてきた。その中で、燃料ガスに含まれる酸素や硫黄、リンなどの不純物が燃料極に反応したり燃料以外のガスが燃料極と触れたりすることにより SOFC の発電効率が低下したり燃料極が劣化したりしてしまうことが実験により報告されてきた<sup>[4]</sup>。しかし、その一方で不純物による燃料極への影響の詳しいメカニズムは未だ解明されていないものも多い<sup>[9]</sup>。SOFC の実用化には、この不純物被毒による SOFC への影響の化学的機構の



解明が必要であり，そのため実験のみならず，計算化学的にそのメカニズムを解析することもメカニズム解明に対する有効な手段である．

そこで本研究では，Niを用いた燃料極上での燃料ガスに含まれる不純物の拡散シミュレーションに用いるNi-ガス系の分子動力学ポテンシャルの開発と，そのポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを行うことを目的とする．

特に，燃料極上における酸素は燃料極の劣化や性能の低下をもたらすことが実験により確認されている<sup>[3]</sup>．その一方で，酸素は他の不純物に比べ未解明な部分も多い<sup>[4]</sup>．そこで，本研究では特に酸素に焦点を当て研究を進めることとする．

### 1.3 SOFC 燃料極の構造と反応

SOFC は基本的に以下の構造となっている．

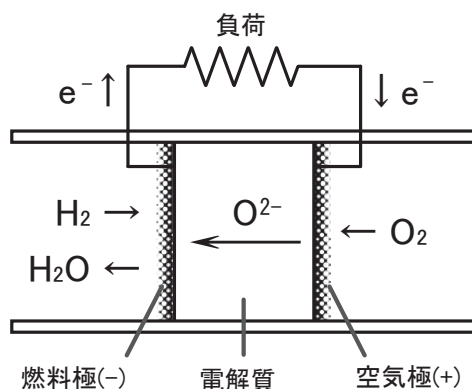
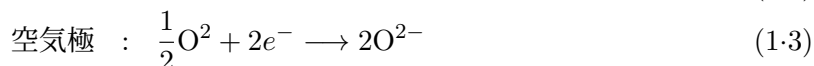
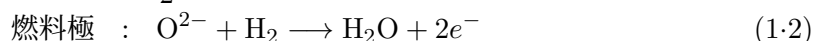
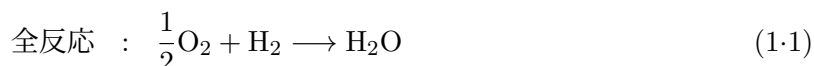


図 1-1: SOFC の構造

図では燃料として水素がかかっているが，これ以外にもメタンや一酸化炭素などが燃料として使われる．燃料極には金属ニッケル・安定化ジルコニアの多孔質サーメットが広く用いられている．

反応は以下の反応式のように進む．(ただし，ここでも燃料として水素を用いている．)



燃料極において，空気極での反応の逆反応，つまり酸化反応が起こることにより起電力が低下することが知られている．また，酸化によって燃料極が膨張し，固体の電解質に圧力がかかり，固体電解質にクラックが入ることで電極の劣化・性能の低下をもたらすとされている<sup>[3][4]</sup>．

一方で，SOFC の動作温度付近では，Ni 表面に吸着した酸素が Ni 表面を拡散する現象が実験により報告されている<sup>[5][6][7][8]</sup>．これらの研究によると，Ni 表面における酸素の量が少

ないときは、酸素原子はNi表面に吸着し拡散する、とされている。もっとも、燃料極における酸素原子の動的な振る舞いは未だ解明されたとはいえない。

そこで本研究は、このような燃料極における酸素の振る舞いを調べ、酸素が燃料極にもたらす影響の化学的機構の解明、そこから得られる知見によるSOFCの効率の向上と他の不純物の解析の促進を目指すものであり、そのために、本研究ではNi表面上における酸素をシミュレートするための原子間ポテンシャルの開発を行う。特に、燃料中の不純物としての酸素に着目し、Ni表面上に吸着し拡散する酸素原子を再現することを考える。

#### 1.4 本論文の構成

本論文は全7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、本研究の背景と目的、SOFCの構造と反応、および本論文の構成を述べた。

**第2章「本研究で用いる手法」**では、まず古典分子動力学法と、そこで用いるGEAMポテンシャル関数形について説明する。次に第一原理計算について概要を簡単に述べ、さらに第5章で用いるNEB法について説明し、最後にポテンシャルの開発に用いる遺伝的アルゴリズムについて説明をする。

**第3章「ポテンシャル開発フロー」**では、はじめにポテンシャルの開発手順の概要を述べ、その後各段階について説明を加えていく。次に、本研究で利用する物性値について、主にその計算方法について説明をする。

**第4章「Ni-O間ポテンシャルの開発」**では、前章までの手法を用いてNi表面上を拡散する酸素原子の分子動力学ポテンシャルの開発について述べる。はじめに第一原理計算により開発に必要な物性値を収集し、その後収集した物性値を用いて分子動力学ポテンシャルの開発を行う。

**第5章「開発したポテンシャルの評価」**では、前章までに開発したポテンシャルを用いて、Ni表面上の酸素原子の拡散過程における活性化エネルギーを計算し、開発したポテンシャルのの評価を行う。

**第6章「結論」**では、本研究を通じて得られた結論を総括する。

## 第2章

### 本研究で用いる手法

#### 2.1 古典分子動力学法

##### 2.1.1 計算手順

古典的分子動力学法とは，ニュートンの運動方程式を用いて原子の挙動を微小時間ごとに積分し，古典力学的にシミュレートする計算手法である．原子に働く力は経験的・半経験的に与えられた原子間ポテンシャルを原子の位置で微分することによって得られる．基本的な計算は，次のように進められる．

1. 原子の初期状態を設定
2. 原子間ポテンシャルから原子間力を算出する
3. 原子間力から各原子の加速度を求め，微小時間後の原子の位置や速度を更新する
4. 系の状態から圧力・温度などの物理量を求める
5. 2に戻る

この2から4までのステップを繰り返し実行することで，原子の軌跡を逐次求めていくことができる．

##### 2.1.2 基礎方程式

古典分子動力学法において，原子の運動はニュートンの運動方程式によって求められる．

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

ここで，原子に働く力  $\mathbf{F}$  はあらかじめ定義された原子間ポテンシャルを原子位置で微分することによって求められる．

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

### 2.1.3 数値積分法

運動方程式の時間に対する数値積分には、速度ベルレ法<sup>[10]</sup>を用いた。簡便ながら十分に高精度であり安定性にも優れ、分子動力学法でよく用いられる手法である。速度ベルレ法のプログラム手順は次のようになる。

1. 座標  $\mathbf{r}_i$  の更新

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}(\Delta t)^2 \quad (2.3)$$

2. 速度  $\mathbf{v}_i$  の更新

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.4)$$

3. 力  $\mathbf{F}_i$  の計算

$$\text{evaluate } \mathbf{F}_i(t + \Delta t) \text{ using } \mathbf{r}_i(t + \Delta t) \quad (2.5)$$

4. 速度  $\mathbf{v}_i$  の更新

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{m} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.6)$$

この式 (2.3) から式 (2.6) までを繰り返すことで、微小時間  $\Delta t$  だけ逐次数値積分を進めていくことができる。

### 2.1.4 温度制御法

分子動力学において、系の温度  $T$  は統計熱力学の知見を用いて以下のように記述できる。

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2 \quad (2.7)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数である。

分子動力学シミュレーションにおいて、温度  $T$  を制御する方法として、束縛法 (速度スケールリング法) と能勢の方法<sup>[11]</sup> が知られている。本研究では、実装が簡便ながら十分実用できる前者を用いた。速度スケールリング法は、系全体の温度が設定温度になるよう全原子の速度を一定の係数でスケールリングする方法である。すなわち、ある時刻において測定したスケールリング前の温度を  $T$ 、設定温度を  $T_c$ 、 $i$  番目の原子の速度を  $\mathbf{v}_i$  とすると、スケールリング後の速度  $\mathbf{v}'_i$  は

$$\mathbf{v}'_i = \sqrt{\frac{T_c}{T}} \mathbf{v}_i \quad (2.8)$$

となる。

### 2.1.5 周期境界条件

分子動力学法を用いたシミュレーションで扱うことのできる原子数は、コンピュータの性能の向上とともに年々上昇しているとはいえ、実際の物質を構成するアボガドロ数程度の原

子数と比べるとはるかに少ない数しか扱えない．そこで，注目する系の部分系を取り出してきて，その部分系でシミュレーションを実行することが行われる．全体系と比べると部分系ははるかに小さいため，全体系の物性を再現できるように境界条件を設ける必要がある．バルクや表面の系など全体系の構造が均一であると考えられる系の性質を再現するためには，周期境界条件が用いられる．周期境界条件とは，原子の集合が含まれる立方体や斜方体を基本セル (unit cell) として，周囲にも同じ形・原子の配置をした仮想セル (image cell) があるものとした境界条件であり，これにより擬似的に無限に広がった系を作ることができる (図 2-1)．

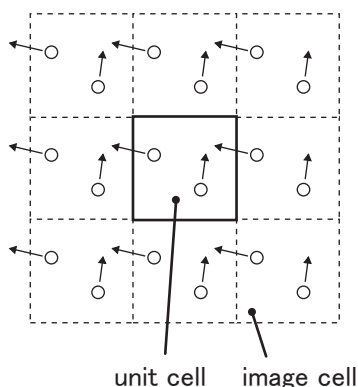


図 2-1: 周期境界条件

### 2.1.6 Book-Keeping 法

クーロン力のような長距離に及ぶ原子間力を扱わない場合，一般的に原子間力が長距離では無視できるほど小さくなることを利用して，計算負荷を軽くするためにカットオフ距離が用いられる．カットオフ距離とは，ある一定の距離よりも遠くの原子との間の原子間力は無視する，という距離である．

原子同士の原子間距離を計算することは，原子数  $N$  に対して計算量は  $O(N^2)$  だけかかるため，計算量としては比較的大きい．そのため，1 フレームでの原子間距離の変化が小さいことを考えると，毎フレーム原子間距離を計算してカットオフ距離以遠の原子を無視する，という処理を行うには無駄があると考えられる．そこで，各原子について一定距離より近い原子のリストを保存し，原子間距離はこのリストに登録された原子のみで行い，数フレームごとにこのリストを更新する，という方法がしばしば用いられる．この方法を Book-Keeping 法という．この方法により，数フレームごとに行われるリストの更新にこそ  $O(N^2)$  の計算量がかかるものの，原子間力の計算は  $O(N)$  の計算量で済ませることができる．リストに保存する原子までの距離を，カットオフ距離よりもやや大きくとっておくことで，数フレームの間にリストに載っていない原子がカットオフ距離より近くに近づいてしまうことを防ぐことができる．本研究における分子動力学シミュレーションにおいても，この Book-Keeping 法を用いた．

## 2.2 原子間ポテンシャル

古典分子動力学法において原子間の相互作用は原子間ポテンシャルによって決まる．式(2.2)より，原子間ポテンシャルから原子にかかる力を求め，これから原子の加速度を計算することで原子の軌跡を求める．そのため，原子の挙動を決定する原子間ポテンシャルの関数形を決めることは重要な問題である．本研究では，近年開発された GEAM(Generalized Embedded Atom Method) ポテンシャル<sup>[12][13]</sup>を用いた．

### 2.2.1 GEAM ポテンシャル関数形

GEAM ポテンシャルは他のポテンシャル関数形と異なり，単元系さえ開発すれば複数原子種を組み合わせた分子動力学計算が可能であるポテンシャル関数形である．主に金属系において用いられることが多い．

GEAM ポテンシャル関数形を以下に示す．

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j(i \neq j)}^n \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^n F_i(\rho_i) \quad (2.9)$$

$E$  は系全体のポテンシャルであり，GEAM ポテンシャルは二体項  $\phi_{ij}(r_{ij})$  と多体項  $F_i(\rho_i)$  を持つ形をしている．ここで， $n$  は系にある原子の総数， $r_{ij}$  は原子  $i$  と原子  $j$  の原子間距離である．二体項  $\phi_{ij}(r_{ij})$  について，同じ原子種同士の二体項  $\phi(r)$  は次式の形をしている (異種原子間の二体項については後述)．

$$\phi(r) = \frac{A \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.10)$$

電子密度関数  $\rho_i$  については次式で表される．

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)}^n f_j(r_{ij}) \quad (2.11)$$

$$f(r) = \frac{f_c \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (2.12)$$

電子密度関数  $\rho_i$  は近接原子  $j$  からの部分電子密度  $f_j(r_{ij})$  の和をとる形をしている．埋め込み関数  $F_i(\rho_i)$  は3種の関数をつなぎ合わせた形をしている．

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i & (\rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e) \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & (\rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e) \\ F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta & (\rho_o \leq \rho) \end{cases} \quad (2.13)$$

$$(2.13)$$

$$(2.14)$$

$$(2.15)$$

GEAM ポテンシャルは、各原子種について以上の式における  $r_e$ ,  $f_e$ ,  $\rho_e$ ,  $\rho_s$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $F_{n0}$ ,  $F_{n1}$ ,  $F_{n2}$ ,  $F_{n3}$ ,  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $\eta$ ,  $F_e$  の19個のパラメータを持つ。ただし、実際には3種の関数を接合している埋め込み関数  $F(\rho)$  について式 (2.13), (2.14), (2.15) の値と1階微分, 式 (2.13) と (2.14) の2階微分は連続するように決定される必要がある。また,  $F_{n1} = 0$  とすることが多く, 本研究でもそれに従うものとする。これらの条件により, GEAM ポテンシャルの自由度は13となる。

また, 異種原子  $i, j$  間では, 二体項  $\phi_{ij}(r)$  は次式の形をとる。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{f_j(r)}{f_i(r)} \phi_{ii}(r) + \frac{f_i(r)}{f_j(r)} \phi_{jj}(r) \right) \quad (2.16)$$

ここで  $\phi_{ii}(r)$ ,  $\phi_{jj}(r)$  はそれぞれ原子  $i$ , 原子  $j$  の同種原子間における二体項  $\phi(r)$  である。

原子にかかる力の計算には, この関数形を原子位置  $\mathbf{r}$  で微分する必要がある。その微分形は複雑になるので, 附録に掲載した。

また, 埋め込み関数  $F(\rho)$  の接合部分における連続の条件を, 式の形で解いたものも附録に掲載した。これらの式はポテンシャルパラメータを開発する際に用いたものである。

## 2.3 第一原理計算

第一原理計算とは, 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) と原子に働く力を求め, ここから分子動力学計算や構造緩和を高精度に行う手法である。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・高効率に実行する計算技術である。

本研究では, 第一原理計算に商用ソフトウェアである擬ポテンシャル法平面波密度汎関数法パッケージ VASP (Vienna Abinitio Simulation Package)<sup>[15][16]</sup> を用いた。擬ポテンシャルは, Vanderbilt によるウルトラソフト型擬ポテンシャル<sup>[17]</sup> とし, 交換相関エネルギーの近似には Perdew と Wang によって提案された GGA<sup>[18]</sup> を採用した。ブリルアンゾーン積分は, Monkhorst-Pack の特殊点法<sup>[19]</sup> で発生させた  $\mathbf{k}$  点グリッドに対して, Methfessel-Paxton 法<sup>[20]</sup> を用いて行った。

## 2.4 Nudged Elastic-Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法<sup>[21][22]</sup> は, 2つの異なる安定状態を初期状態と終状態とし, その間を結ぶ最小エネルギー経路 (MEP, Minimum Energy Path) 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 (図 2-2)。

NEB 法では, 初期状態と終状態の間の状態を (通常は線形補間により) 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ことで MEP を探索する。各中間イメージに作用する力は, 式 (2.17) で示すバネ力の経路に平行な成分と式 (2.18) で示す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探索を行う。

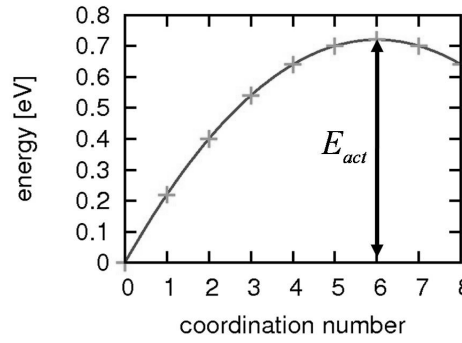


図 2-2: NEB 法における活性化エネルギー

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{R}_i)_\perp + (\mathbf{F}_i^\zeta \cdot \boldsymbol{\tau}_i) \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.17)$$

$$-\nabla V(\mathbf{R}_i)_\perp = -\nabla V(\mathbf{R}_i) + \{\nabla V(\mathbf{R}_i) \cdot \boldsymbol{\tau}_i\} \boldsymbol{\tau}_i \quad (2.18)$$

- $\mathbf{F}_i$  : i 番目のイメージに作用する力  
 $\mathbf{R}_i$  : i 番目のイメージの原子の位置ベクトル  
 $\mathbf{F}_i^\zeta$  : 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  
 $\boldsymbol{\tau}_i$  : i 番目のイメージの経路の接線ベクトル

## 2.5 アレニウスプロット

原子の拡散係数  $D_s$  は、アインシュタインの式に従って

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.19)$$

とかける。このことから、長時間にわたって分子動力学シミュレーションを行い、その原子の平均二乗距離を求めることで、拡散係数を求めることができる。

次に、アレニウスの式

$$D_s = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \quad (2.20)$$

の両辺の対数をとると次の式になる。

$$\ln D_s = -\frac{E_{act}}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.21)$$

このとき、 $E_{act}$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度で、 $A$  は温度に無関係な定数 (頻度因子) である。この式より、温度  $T$  の逆数と拡散係数の対数  $\ln D_s$  は 1 次関係にあることがわかる。温度  $T$  の逆数を横軸に、拡散係数の対数  $\ln D_s$  を縦軸にとったグラフをアレニウスプロットといい、温度ごとに原子の平均二乗距離を計算し拡散係数を求め、これをアレニウスプロットにすることで、そのグラフの傾き ( $= -E_{act}/R$ ) からこの拡散における活性化エネルギー  $E_{act}$  を求めることができる。



## 2.6 ポテンシャルパラメータの決定

本論文において、原子間ポテンシャルの開発とは、“実験値、および第一原理計算から得られた物性値を再現するような原子間ポテンシャルのパラメータを求めること”を指す。しかし、13もの自由度のある GEAM ポテンシャル関数形のパラメータを解析的に求めることは困難であるため、ここでは多変数関数の最適化手法の一つである遺伝的アルゴリズム (GA, Genetic Algorithm) を用いた。

### 2.6.1 遺伝的アルゴリズム

ポテンシャル関数形のパラメータを合わせこむ数値解析の手法の一つとして遺伝的アルゴリズムが知られている<sup>[14]</sup>。多変数関数の最適化手法としてはこの他にも、共役勾配法や最急降下法などが知られているが、このような手法は局所最適解に陥りやすいという性質を持っており、関数形が複雑な時には必ずしも適さないことがある。これに対し遺伝的アルゴリズムは局所解で計算が進まなくなることを避けることが比較的容易になっている。

遺伝的アルゴリズムの計算の流れは一般的に以下のようにになっている。

1. 初期集団の生成

一つのパラメータの組み合わせを個体と呼ぶ。ここで第1世代の個体を生成する。

2. 各個体の適応度の計算

適応度とは、最適化計算において最適値までの近さのことを指す。

3. 個体の選択

今の世代の個体のうち、一部の個体のみを次世代の個体として引き継ぐ。

4. 個体の交叉・突然変異

今の世代の個体をもとに、交叉や突然変異という処理により次の世代の個体を生成する。

5. 2に戻る

通常、遺伝的アルゴリズムにおいてパラメータは2進数で表現されるが、ポテンシャルのパラメータの最適化計算において各パラメータは実数値であるので、ここでは各パラメータとして実数を用いる実数パラメータ遺伝的アルゴリズムを用いた。

以下では、各操作で用いた手法を説明する。

**選択** 選択の操作には、適応度の高い個体を上から  $n$  体だけ次の世代に引き継ぐエリート保存選択、適応度の低い個体も一定の確率で次の世代に引き継ぐランキング選択、集団の適応度の総計に占める各個体の適応度の割合から次の世代に各個体を引き継ぐ確率を決めるルーレット選択などがあるが、ここではエリート保存選択を用いた。

**交叉** 交叉とは、次の世代の個体を生成する際、前の代の2個体のパラメータから一定のルールに従って新しい個体のパラメータを生成する操作のことである。本研究では、交叉に Blend Crossover という手法を用いた。第  $t$  世代の  $i$  番目と  $j$  番目の個体から、第  $t+1$  世代の  $k$  番目の個体の  $m$  番目のパラメータを決める Blend Crossover の操作は、次の式で表される。

$$x_k^{(m,t+1)} = (1 - \gamma_i)x_i^{(m,t)} + \gamma_i x_j^{(m,t)} \quad (2.22)$$

ここで、 $x_i^{(m,t)}$  は第  $t$  世代の  $i$  番目の個体における  $m$  番目のパラメータである。なお、交叉にはこれ以外にも Linear Crossover や Native Crossover といった手法がある。

**突然変異** 突然変異とは、次の世代の個体を生成する際、前の代のパラメータとは無関係に新しいパラメータを（一般的には乱数を用いて）決める操作のことである。本研究では、突然変異にあらかじめ設定したパラメータの最小値と最大値の間を一定の確率で出現する Random Mutation という手法を用いた。突然変異には、他にもガウス分布に基づいてパラメータを決める Normally Distributed Mutation という手法もある。

## 第3章

# ポテンシャル開発フロー

### 3.1 ポテンシャルの開発手順

#### 3.1.1 全体の流れ

本研究では、ポテンシャルの開発を以下の手順で進めた。

1. ポテンシャルの開発目的の設定
2. ポテンシャル関数形の決定
3. 合わせ込む物性の収集
4. ポテンシャルパラメータの合わせ込み
5. 合わせ込んだパラメータの評価

以下、各手順について具体的に述べていく。

#### 3.1.2 開発目的の設定

ポテンシャルを開発するにあたって、開発するポテンシャルの利用目的を明確にする必要がある。古典分子動力学計算で用いるポテンシャルでは、用いる原子のすべての物性を完璧に再現することはできないため、目的とする系を明確にし、再現したい物性を決める必要があるためである。

本研究では、SOFC の Ni 燃料極上を拡散する燃料ガス中の不純物の解析を行うことを最終的な目的としている。そこで、ここでは燃料中の不純物のひとつとしてあげられる一方でその解析がまだ進んでいない酸素に注目し、“Ni 表面を拡散する酸素原子を再現するポテンシャルを開発すること”を本論文の目的とする。

#### 3.1.3 ポテンシャル関数形の決定

Ni 表面を拡散する原子を扱うため、本研究では関数形に多体項を持つ GEAM ポテンシャル関数形を用いた。Morse ポテンシャル関数形などに代表される 2 体ポテンシャル関数形

では、配位数が多いほどエネルギーが低くなるので、Ni 表面から Ni 内部に原子が拡散してしまう可能性があるためである\*。前述したように、GEAM ポテンシャル関数形はその性質上、単元系さえ開発すればそのパラメータを用いてそれらを組み合わせた多元系についても古典分子動力学計算を行うことができる。ここでは Ni-O 間の相互作用のみに関心があるため、Ni 単元系のパラメータには既に Zhou らによって開発されたパラメータ<sup>[12]</sup>(表 3-1)を用い、まだ開発されていない O 単元系のパラメータを本研究において開発することとする。なお、今後 Ni-O 間以外の酸素と他の元素との相互作用を計算する際には、GEAM ポテンシャル関数形を拡張し、元素の組み合わせごとに別のパラメータを用いることで、本研究で開発したパラメータを用いながら他の元素を導入することができる。

表 3-1: Ni の GEAM ポテンシャルパラメータ

| $r_e$    | $f_e$     | $\rho_e$  | $\alpha$  | $\beta$  | $A$       | $B$      |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| 2.488746 | 2.007018  | 27.984706 | 8.029633  | 4.282471 | 0.439664  | 0.632771 |
| $\kappa$ | $\lambda$ | $F_{n0}$  | $F_{n1}$  | $F_{n2}$ | $F_{n3}$  |          |
| 0.413436 | 0.826873  | -2.693996 | -0.066073 | 0.170482 | -2.457442 |          |
| $F_0$    | $F_1$     | $F_2$     | $F_3$     | $\eta$   | $F_e$     |          |
| -2.70    | 0.0       | 0.282257  | 0.102879  | 0.509860 | -2.700493 |          |

### 3.1.4 合わせ込む物性の収集

Ni 表面を拡散する酸素原子に注目しているので、ここでは Ni 表面上の代表的なサイトに酸素原子を配置した際のエネルギーを合わせ込む物性とした。物性の多くは第一原理計算によって求め、第一原理計算の結果と実験値が異なるところでは実験値に合うよう計算値に修正を加えたものを合わせ込む物性とした。

### 3.1.5 ポテンシャルパラメータの合わせ込み

この工程では、前工程で収集した物性を再現するようなポテンシャルパラメータを求める。パラメータの計算には、収集した物性値を教師データとした遺伝的アルゴリズムを用いた。適応度の計算では、教師データからのずれの二乗に各物性値の重みをかけたものの合計を適応度とした。式に表すと、適応度  $F$  (=最大化関数) は次の形になる。

$$F = - \sum_{i=1}^n w_i (x_i - x_i^*)^2 \quad (3.1)$$

ここで、 $n$  は教師データとする物性値の数、 $w_i$  は  $i$  番目の物性値の適応度における重み、 $x_i$  はある個体のパラメータを用いて計算した  $i$  番目の物性値、 $x_i^*$  は  $i$  番目の物性値の教師デー

\*本研究において、Morse ポテンシャルによる合わせ込みも行ったが、Ni(100) 面の表面拡散を表現することのできるパラメータを得ることはできなかった。

タ、つまり収集した物性値である．この式における負号は、適応度最大のときに最適解となるようにするためのものである．

### 3.1.6 合わせ込んだパラメータの評価

最後に開発したパラメータを評価する必要がある．本研究では、開発したパラメータを用いて古典分子動力学シミュレーションを行い、Ni 表面上を酸素原子が拡散する際の活性化エネルギーを用いて評価を行った．

## 3.2 計算する物性

### 3.2.1 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 つあたりの) エネルギーのことである． $E_{lat}$  を結晶状態での系全体のエネルギー、 $n$  を原子数、 $E_{atom}$  を原子状態での原子 1 つあたりのエネルギーとすると、凝集エネルギー  $E_0$  は次式で求めることができる．

$$E_0 = \frac{E_{lat}}{n} - E_{atom} \quad (3.2)$$

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とる．

### 3.2.2 表面エネルギー

表面エネルギーとは、原子が結晶状態で存在する時に、その原子をバルクの状態から表面を作るのに必要な単位面積あたりのエネルギーのことを指す．バルクの状態でのエネルギーを  $E_{bulk}$ 、同数の原子で表面を作ったときのエネルギーを  $E_{substrate}$ 、表面の面積を  $S$  とすると、表面自由エネルギー  $E_{surf}$  は次のようになる．

$$E_{surf} = \frac{E_{substrate} - E_{bulk}}{S} \quad (3.3)$$

### 3.2.3 吸着エネルギー

吸着エネルギーとは、ある物質の表面とある原子 (または分子) が無限遠に離れているところから、原子が表面上に安定して存在する状態になるために必要なエネルギーのことである．通常、原子が表面上に存在する方が離れているときよりもエネルギーが低いので、吸着エネルギーは負の値をとる．本論文では、原子の吸着エネルギーのみを扱うので、ここでは原子が吸着するときの吸着エネルギーを考える．ある原子  $a$  のみで作る表面の系のエネルギーを  $E_{substrate}^a$ 、 $a$  の表面に吸着させる原子  $b$  が原子状態で存在する時のエネルギーを  $E_{atom}^b$ 、 $a$  の表面上に  $b$  が存在する時のエネルギーを  $E^{a+b}$  とすると、吸着エネルギー  $E_{ads}^{a+b}$  は次式で計算できる．

$$E_{ads}^{a+b} = E^{a+b} - (E_{substrate}^a + E_{atom}^b) \quad (3.4)$$

### 3.2.4 計算に使う表面の種類

通常, Ni は面心立方格子 (fcc) の状態で安定に存在する. この構造をとる時, 切り方次第で様々な種類の表面を作ることができる. 本研究では, このうち一般的に用いられる (100) 面, (110) 面, (111) 面を計算に用いることとする (図 3-1).

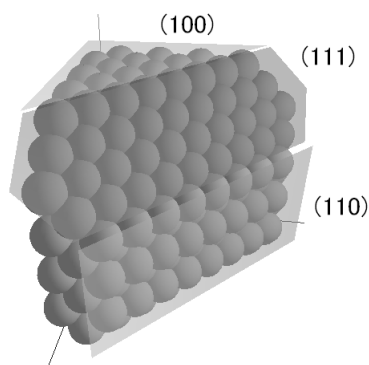


図 3-1: fcc 表面の種類

### 3.2.5 表面上のサイト

合わせ込みには, Ni 表面上の代表的なサイトに酸素原子を配置したときのエネルギーを用いる. ここで用いるサイトは図 (3-2), (3-3), (3-4) のとおりである.

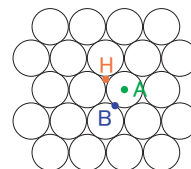
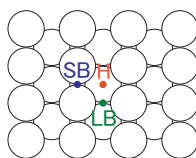
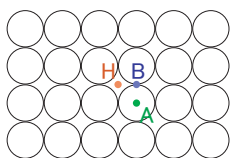


図 3-2: Ni(100) のサイト

図 3-3: Ni(110) のサイト

図 3-4: Ni(111) のサイト

(100) 面については hollow サイト (H), bridge サイト (B), atop サイト (A), (110) 面については hollow サイト (H), short-bridge サイト (SB), long-bridge サイト (LB), (111) 面については hollow サイト (H), bridge サイト (B), atop サイト (A) の 9 種類のサイトを用いた. (111) 面に関しては, 下の層の原子との関係で fcc hollow サイトと hcp hollow サイトとがあるが, 実験的には区別できるほどの差がないとされており<sup>[23]</sup>, 第一原理計算を行ったところやはりエネルギーに差が見られなかった<sup>†</sup>ので, ここでは fcc hollow サイトのみを用いることとする.

<sup>†</sup>VASP を用いて計算した. 計算ユニットセル, および計算条件は 4.1 節における Ni(111) 表面における吸着エネルギーの計算と同じものを用いた. ただし,  $k$  点グリッド数は  $2 \times 2 \times 1$  である. このとき, 構造のエネルギーは fcc hollow サイト, hcp hollow サイト, 両サイトにおいて -239.139 eV となった.

## 第4章

### Ni-O 間ポテンシャルの開発

この章では、前章までに解説した手法を用いて、Ni-O 間の原子間ポテンシャルを開発する。

#### 4.1 Ni 表面における物性の収集

##### 4.1.1 Ni の表面エネルギーの第一原理計算

扱う系は Ni 表面上における酸素原子であるが、その際に必要となる Ni の表面エネルギーをこの節では計算する。計算には第一原理計算を用いた。このとき、バルクでの計算では、平面波のカットオフエネルギーは 400eV、 $k$  点グリッド数は  $3 \times 3 \times 3$ 、収束条件は 1meV/atom、波動関数の収束計算には RMM-DIIS、原子の収束計算には共役勾配法を用い、セル体積を変化させることで Ni の格子定数と凝集エネルギーを求めた。一方、Ni 表面における計算でも概ねバルクのときと同じ条件であるが、 $k$  点グリッド数を  $3 \times 3 \times 1$  に、セル体積・形状をバルクで求めた格子定数に固定することで、表面エネルギーや吸着エネルギーなどを求めた。

セルの形状は、計算した Ni の表面ごとに異なる。表 4-1 に、Ni の各表面の系を計算する際に用いたセルの格子ベクトルと原子数を示す。

表 4-1: Ni 表面の計算ユニットセルの格子ベクトルと原子数

| 表面の種類   | 格子ベクトル (単位はÅ)                                       |                                                      |                                                     | 原子数  |
|---------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------|
| Ni(100) | $\begin{pmatrix} 10.56 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.0 \\ 10.56 \\ 0.0 \end{pmatrix}$  | $\begin{pmatrix} 0.0 \\ 0.0 \\ 14.08 \end{pmatrix}$ | 72 個 |
| Ni(110) | $\begin{pmatrix} 7.47 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{pmatrix}$  | $\begin{pmatrix} 0.0 \\ 10.56 \\ 0.0 \end{pmatrix}$  | $\begin{pmatrix} 0.0 \\ 0.0 \\ 19.92 \end{pmatrix}$ | 72 個 |
| Ni(111) | $\begin{pmatrix} 7.47 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{pmatrix}$  | $\begin{pmatrix} -3.73 \\ 6.47 \\ 0.0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 0.0 \\ 0.0 \\ 20.32 \end{pmatrix}$ | 45 個 |

ユニットセルは図 4-1, 4-2, 4-3 に示す形状をしている. (バルクの計算時は, 原子の位置はそのままにユニットセルの  $z$  軸方向の長さのみ半分にして計算を行った. )

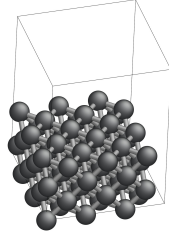


図 4-1: Ni(100) の計算ユニットセル

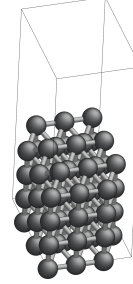


図 4-2: Ni(110) の計算ユニットセル

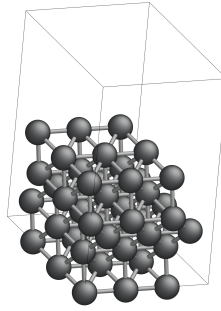


図 4-3: Ni(111) の計算ユニットセル

以上の条件のもとで計算した結果を表 4-2 に示す. なお, 凝集エネルギーの計算値  $E_0^{calc}$  の算出には式 (3-2) を用い, 原子状態でのエネルギー  $E_{atom}^{Ni}$  は, 第一原理計算により求めた  $-0.685\text{eV}$  という値を用いた.

表 4-2: Ni の凝集エネルギーと格子定数

| 格子の種類   | 格子定数 $a(\text{\AA})$ | エネルギー $E_{lat}(\text{eV/lat})$ | $E_0^{calc}(\text{eV/atom})$ |
|---------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Ni(100) | 3.525                | -389.983                       | -4.731                       |
| Ni(110) | 3.524                | -390.218                       | -4.734                       |
| Ni(111) | 3.526                | -243.444                       | -4.725                       |

実験値としては, 格子定数は  $3.52\text{\AA}$ <sup>[24]</sup>, 凝集エネルギーは  $-4.45\text{eV}$ <sup>[25]</sup> という値が知られている. 格子定数はほぼ一致しているものの, 凝集エネルギーに約  $0.3\text{eV}$  のずれが見られる. これは遷移金属原子では可能な電子状態が多くなるため, エネルギーを計算することが困難



であるためと考えられる．第一原理計算は絶対値で実験値とは異なる値を示しているも、構造の間の相対的なエネルギーの違いは実験値をよく再現することが知られている．そこで、原子状態でのエネルギー  $E_{atom}^{Ni}$  に補正を加え、凝集エネルギーの計算値  $E_0^{calc}$  が実験値と合う  $-0.966\text{eV}$  という値を用いることとする．

また、この段階ではどの格子でもすべて同じ系を扱っているため、原理上はすべて同じエネルギー、格子定数となるはずだが、計算誤差などによりそれぞれ若干異なる結果になっている．今後は、それぞれの表面に応じた凝集エネルギー、格子定数を用いて計算を進めていく．格子定数の値に合わせて、表 4-1 のユニットセルの大きさも調整した (表 4-1 の格子ベクトルは格子定数を 3.52 として計算している)．Ni の表面から格子の上面までの距離が常に  $8.5\text{\AA}$  以上と十分に大きいため、Ni の表面とそこから  $z$  軸方向の格子の外の原子との間の相互作用を無視することができる．

表 4-3 に、Ni の各表面の構造のエネルギー  $E$  と、表面エネルギーの計算値  $E_{surf}^{calc}$ 、実験値  $E_{surf}^{exp}$  (文献からの引用) を示す．この計算では、表面を緩和することによる影響を見るために、全原子を格子に対して固定したもの (unrelaxed) と、原子を緩和したもの (relaxed) と、2 通りについて計算を行った．表面エネルギーの算出には式 (3.3) を用いた．

表 4-3: Ni の表面エネルギー

| unrelaxed |                           |                                           |                                          |
|-----------|---------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| 表面の種類     | $E(\text{eV}/\text{lat})$ | $E_{surf}^{calc}(\text{eV}/\text{\AA}^2)$ | $E_{surf}^{exp}(\text{eV}/\text{\AA}^2)$ |
| Ni(100)   | -358.894                  | 0.139                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |
| Ni(110)   | -366.505                  | 0.150                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |
| Ni(111)   | -232.049                  | 0.118                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |
| relaxed   |                           |                                           |                                          |
| Ni(100)   | -359.218                  | 0.138                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |
| Ni(110)   | -367.111                  | 0.146                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |
| Ni(111)   | -232.065                  | 0.117                                     | 0.140 <sup>[26]</sup>                    |

この計算結果では、(111) 面に関して実験値より少し小さい値を示しているが、文献値は average orientation についての値なので、ここでは問題ないとする．また Ni 表面の緩和に関して、表面を緩和した値と緩和しなかった値で大きな差が見られないことから、緩和による影響は小さいと考えられる．

#### 4.1.2 Ni 表面での酸素原子の吸着エネルギー

続いて、Ni 表面での酸素原子の吸着エネルギーについて第一原理計算を行った．

まず、Ni 表面の代表的なサイトに酸素原子を配置し、そのエネルギーを計算した．計算条件については Ni の表面エネルギーを求めたときと同じ条件を用いた．それぞれについて前節で用いたユニットセルと Ni 原子を用い、その表面上に酸素原子を配置した．格子定数

は表 4-2 の値で固定し, Ni 原子は空間に固定, 酸素原子を Ni 表面に垂直な方向にのみ緩和させることで, 代表的な各サイトごとの最も安定した状態でのエネルギー  $E_{lat}$  と酸素原子から最近接の Ni 原子までの距離  $d$ , 酸素原子の Ni 表面からの距離  $d_{\perp}$  を求めた. その結果を表 4-4 に示す.

表 4-4: Ni 表面上の酸素原子を配置した構造のエネルギー

| Ni(100)      |                 |                         |                      |
|--------------|-----------------|-------------------------|----------------------|
| サイト          | $d(\text{\AA})$ | $d_{\perp}(\text{\AA})$ | $E_{lat}(\text{eV})$ |
| hollow       | 1.955           | 0.847                   | -366.449             |
| bridge       | 1.769           | 1.256                   | -365.746             |
| atop         | 1.668           | 1.668                   | -364.520             |
| Ni(110)      |                 |                         |                      |
| hollow       | 1.873           | 0.583                   | -373.380             |
| short-bridge | 1.766           | 1.228                   | -373.675             |
| long-bridge  | 1.818           | 0.425                   | -373.350             |
| Ni(111)      |                 |                         |                      |
| hollow       | 1.869           | 1.127                   | -239.341             |
| bridge       | 1.973           | 1.271                   | -238.795             |
| atop         | 1.675           | 1.675                   | -237.428             |

それぞれの表面について, エネルギーが低く最も安定なサイトについて, 式 (3-4) を用いて吸着エネルギー  $E_{ads}^{calc}$  を求めると, 表 4-5 のようになった. ここで, 原子状態の酸素原子のエネルギー  $E_{atom}^O$  として, 第一原理計算で求めた -2.061705eV という値を用いた. さらに, Ni 原子も酸素原子も固定せずに緩和させたときの吸着エネルギー  $E_{ads}^{calc}(\text{relaxed})$  も計算し, 表面を緩和させることによる違いも検討した.

表 4-5: Ni 表面における酸素原子の吸着エネルギー

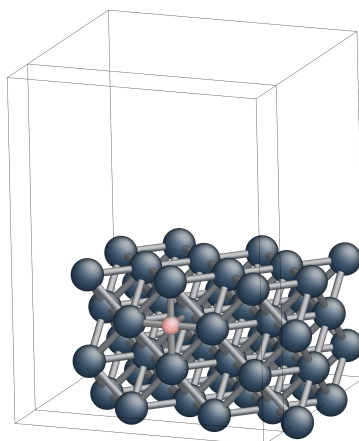
| サイト                | unrelaxed       |                         |                             | relaxed         |                           |                  | $E_{ads}^{exp}$       |
|--------------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------|---------------------------|------------------|-----------------------|
|                    | $d(\text{\AA})$ | $d_{\perp}(\text{\AA})$ | $E_{ads}^{calc}(\text{eV})$ | $d(\text{\AA})$ | $d_{\perp}(\text{\AA})^*$ | $E_{ads}^{calc}$ |                       |
| (100) hollow       | 1.955           | 0.847                   | -5.488                      | 1.947           | 0.842                     | -5.498           | -5.41 <sup>[27]</sup> |
| (110) short-bridge | 1.766           | 1.228                   | -5.103                      | 1.820           | 1.330                     | -5.061           | -5.02 <sup>[27]</sup> |
| (111) hollow       | 1.869           | 1.127                   | -5.224                      | 1.852           | 1.111                     | -5.189           | -4.84 <sup>[27]</sup> |

\* 第 1 近傍原子の中で z 座標が最も大きい Ni 原子との z 座標の差を緩和した表面からの  $d_{\perp}$  とした

この計算結果では, Ni(111) 面における吸着エネルギーがやや実験値からずれているが, (100) 面, (110) 面に関しては実験値をよく再現しているので, ここでは大きな問題とせずこの値を用いて計算をすすめるものとする.

## 4.2 ポテンシャルパラメータの合わせ込み

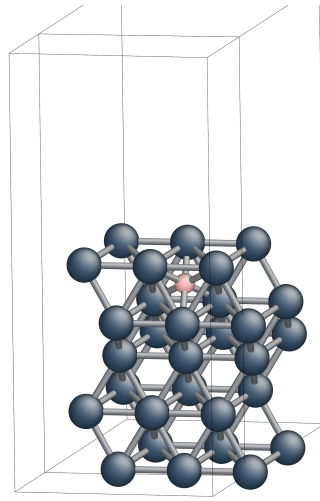
この節では、酸素原子の GEAM ポテンシャルのパラメータを遺伝的アルゴリズムを用いて合わせ込みを行う。ただし、Ni 原子の GEAM ポテンシャルのパラメータは表 3-1 のものを使うものとする。遺伝的アルゴリズムの計算条件は附録の 7.4 節に記載した。教師データは前節までに得られた物性値に加え、各サイト上で酸素原子が安定する点から Ni 表面に垂直な方向に多少動かした点に酸素原子を配置した構造のエネルギーも、第一原理計算を用いて計算し教師データに加えた。さらに、教師データに Ni の表面から内部へと拡散するのを防ぐために、Ni 内部に原子を配置した構造のエネルギー (図 4-4, 4-5) も、第一原理計算を用いて計算し教師データに加えた。これは、酸素原子の配位数が表面にあるときよりも増えた状態であり、実質的には配位数が増えるとエネルギーが高くなることを合わせ込んでいることに相当する。図 4-6 - 図 4-14 に示すとおり、表面のサイトに酸素原子がある状態では、配位数はたかだか 4 程度 ((110) 面の hollow サイトのみ 5) であるが、図 4-4, 4-5 における酸素原子の配位数は 6 となっている。また、これらの構造は合わせ込みを行っていた初期の段階において、分子動力学シミュレーションでしばしば酸素原子が安定して存在してしまった構造でもある。



\*図は酸素原子が見えるよう手前の Ni 原子は表示していない

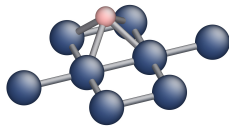
図 4-4: Ni(100) 表面から 1 層だけ下に酸素原子を配置した構造

表 4-6 に遺伝的アルゴリズムによって合わせ込んだ GEAM ポテンシャルのパラメータを、表 4-7 に合わせ込みに用いた物性値と合わせ込んだパラメータを用いて計算したエネルギーを示す。 $n$  は、各構造に含まれる原子数 (このうち  $n-1$  個が Ni 原子, 1 個が酸素原子である),  $d_{\perp}$  は Ni 表面からの垂直距離,  $E^{calc}$  は第一原理計算によって計算された構造のエネルギー,  $w$  は遺伝的アルゴリズムの評価関数に用いる重み (係数),  $E^{fit}$  は合わせ込んだパラメータを用いて計算した構造のエネルギーである。エネルギー  $E^{fit}$  は、GEAM ポテンシャルによる計算値に、Ni の GEAM ポテンシャルパラメータを用いて計算した図 4-1, 4-2, 4-3 の構



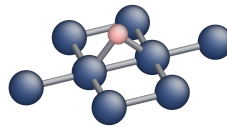
\*図は酸素原子が見えるよう手前の Ni 原子は表示していない

図 4-5: Ni(111) 表面から 1 層だけ下に酸素原子を配置した構造



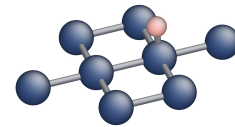
配位数 4

図 4-6: Ni(100)hollow



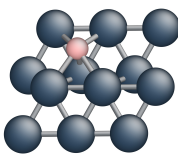
配位数 2

図 4-7: Ni(100)bridge



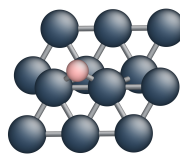
配位数 1

図 4-8: Ni(100)atop



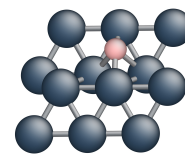
配位数 5

図 4-9: Ni(110)hollow



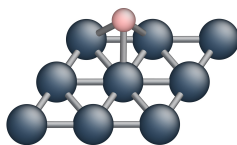
配位数 2

図 4-10: Ni(110)s.-bridge



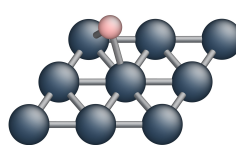
配位数 4

図 4-11: Ni(110)l.-bridge



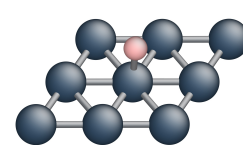
配位数 3

図 4-12: Ni(111)hollow



配位数 2

図 4-13: Ni(111)bridge



配位数 1

図 4-14: Ni(111)atop

造のエネルギー\* と、第一原理計算による構造のエネルギー (表 4-3) とのずれを補正したものである。つまり、GEAM ポテンシャルを用いて計算した図 4-1, 4-2, 4-3 のエネルギーを  $E_{Ni}^{GEAM}$ , 第一原理計算による構造のエネルギーを  $E_{Ni}^{calc}$ , 第一原理計算による酸素原子の原子状態のエネルギーを  $E_{atom}^O = -2.061705\text{eV}$ , Ni 表面上に酸素原子を配置した構造について GEAM ポテンシャルを用いて計算したエネルギーを  $E^{GEAM}$  とすると,

$$E^{fit} = E^{GEAM} + (E_{Ni}^{calc} - E_{Ni}^{GEAM}) + E_{atom}^O \quad (4.1)$$

となる。これにより、第一原理計算と Ni の GEAM ポテンシャルパラメータによる計算のずれや原子状態での Ni のエネルギーによる差を補正することができる。また、これを用いて遺伝的アルゴリズムの評価関数における適応度  $F$  は以下の式により計算される。

$$F = - \sum_{i=1}^{29} w_i \left( E_i^{fit} - E_i^{calc} \right)^2 \quad (4.2)$$

この式における 29 は、表 4-7 の構造の数が 29 種あることに対応している。

表 4-6: 合わせ込んだ GEAM ポテンシャルのパラメータ

| $r_e$     | $f_e$      | $\rho_e$  | $\alpha$  | $\beta$   | $A$       | $B$      |
|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 1.431737  | 2.717177   | 19.107177 | 6.171215  | 2.858561  | 0.729608  | 0.683029 |
| $\kappa$  | $\lambda$  | $F_{n0}$  | $F_{n1}$  | $F_{n2}$  | $F_{n3}$  |          |
| 1.816587  | 1.709471   | -3.086314 | -1.621016 | 4.337538  | -4.998350 |          |
| $F_0$     | $F_1$      | $F_2$     | $F_3$     | $\eta$    | $F_e$     |          |
| -3.231995 | 0.0(fixed) | 6.710343  | 1.570735  | -2.809906 | -3.270677 |          |

\*Ni(100) 面 (図 4-1) : -293.876eV, Ni(110) 面 (図 4-2) : -299.687eV, Ni(111) 面 (図 4-3) : -189.188eV

表 4-7: 合わせ込みに用いた構造のエネルギー

| 酸素原子のサイト             | n(個) | $d_{\perp}(\text{\AA})$ | $E^{calc}(\text{eV})$ | $w(-)$ | $E^{fit}(\text{eV})$ |
|----------------------|------|-------------------------|-----------------------|--------|----------------------|
| Ni(100) hollow       | 73   | 0.500                   | -366.019              | 1.0    | -365.001             |
| Ni(100) hollow       | 73   | 0.847                   | -366.449              | 5.0    | -365.843             |
| Ni(100) hollow       | 73   | 1.000                   | -366.357              | 1.0    | -366.134             |
| Ni(100) bridge       | 73   | 1.000                   | -364.994              | 1.0    | -364.302             |
| Ni(100) bridge       | 73   | 1.256                   | -365.746              | 5.0    | -365.436             |
| Ni(100) bridge       | 73   | 1.500                   | -365.328              | 1.0    | -365.078             |
| Ni(100) atop         | 73   | 1.250                   | -358.087              | 1.0    | -362.225             |
| Ni(100) atop         | 73   | 1.668                   | -364.520              | 5.0    | -364.322             |
| Ni(100) atop         | 73   | 2.000                   | -363.627              | 1.0    | -362.378             |
| Ni(110) hollow       | 73   | 0.000                   | -364.732              | 1.0    | -369.744             |
| Ni(110) hollow       | 73   | 0.583                   | -373.380              | 5.0    | -373.906             |
| Ni(110) hollow       | 73   | 1.000                   | -372.649              | 1.0    | -373.387             |
| Ni(110) short-bridge | 73   | 1.000                   | -373.048              | 1.0    | -372.022             |
| Ni(110) short-bridge | 73   | 1.228                   | -373.675              | 5.0    | -372.877             |
| Ni(110) short-bridge | 73   | 1.500                   | -373.141              | 1.0    | -372.317             |
| Ni(110) long-bridge  | 73   | 0.000                   | -372.895              | 1.0    | -366.542             |
| Ni(110) long-bridge  | 73   | 0.425                   | -373.350              | 5.0    | -373.326             |
| Ni(110) long-bridge  | 73   | 1.000                   | -372.820              | 1.0    | -373.386             |
| Ni(111) hollow       | 46   | 0.500                   | -235.642              | 1.0    | -234.990             |
| Ni(111) hollow       | 46   | 1.127                   | -239.341              | 5.0    | -238.553             |
| Ni(111) hollow       | 46   | 1.500                   | -238.554              | 1.0    | -238.618             |
| Ni(111) bridge       | 46   | 1.000                   | -237.955              | 1.0    | -237.301             |
| Ni(111) bridge       | 46   | 1.271                   | -238.795              | 5.0    | -238.517             |
| Ni(111) bridge       | 46   | 1.500                   | -238.417              | 1.0    | -238.557             |
| Ni(111) atop         | 46   | 1.250                   | -230.863              | 1.0    | -235.284             |
| Ni(111) atop         | 46   | 1.675                   | -237.428              | 5.0    | -237.669             |
| Ni(111) atop         | 46   | 2.000                   | -236.863              | 1.0    | -235.834             |
| Ni(100) figure 4-4   | 73   | -1.762                  | -361.990              | 3.0    | -364.342             |
| Ni(111) figure 4-5   | 46   | -1.018                  | -235.571              | 3.0    | -235.614             |

## 第5章

### 開発したポテンシャルの評価

この章では、前章で開発したポテンシャルを用いて、Ni 表面上を酸素原子が拡散する分子動力学シミュレーションを行い、開発したポテンシャルの評価を行う。

#### 5.1 Ni(100) 面における酸素原子の表面拡散の活性化エネルギー

前章で開発したポテンシャルの評価を行うため、この節では Ni(100) 面上における酸素原子の表面拡散における活性化エネルギーを第一原理計算の NEB 法と、開発したポテンシャルを用いた古典分子動力学法により求め、値を比較することで開発したポテンシャルの評価を行った。

##### 5.1.1 第一原理計算の NEB 法による拡散の活性化エネルギーの計算

VASP による第一原理計算を用いた NEB 法により、Ni(100) 面上を表面拡散する酸素原子の活性化エネルギーを計算する。このときの計算では、平面波のカットオフエネルギーは 400eV、 $k$  点グリッド数は  $2 \times 2 \times 1$ 、収束条件は 1meV/atom、波動関数の収束計算には RMM-DIIS、原子の収束計算には共役勾配法を用い、Ni 原子、酸素原子ともに緩和して行った。計算ユニットセルは第4章で用いた図 4-1 と同じものを用いた。計算は Ni(100) 面での安定点である hollow サイトから、bridge サイト (鞍点) を通って隣の hollow サイトへ移動するときの活性化エネルギーを求め、これを表面拡散の活性化エネルギーとした。

図 5-1 に計算結果を示す。

横軸は反応経路を分割した状態数であり、縦軸は構造のエネルギーである。エネルギーの最も低い状態 (初期状態、終状態) と高い状態 (鞍点) におけるエネルギーの差が活性化エネルギーとなる。このときの活性化エネルギーは 0.676eV となった。

##### 5.1.2 開発したポテンシャルによる古典分子動力学シミュレーション

Ni(100) 面上における酸素原子の拡散を前章までで開発した原子間ポテンシャルを用いた古典分子動力学法によりシミュレーションし、酸素原子の拡散における活性化エネルギーを

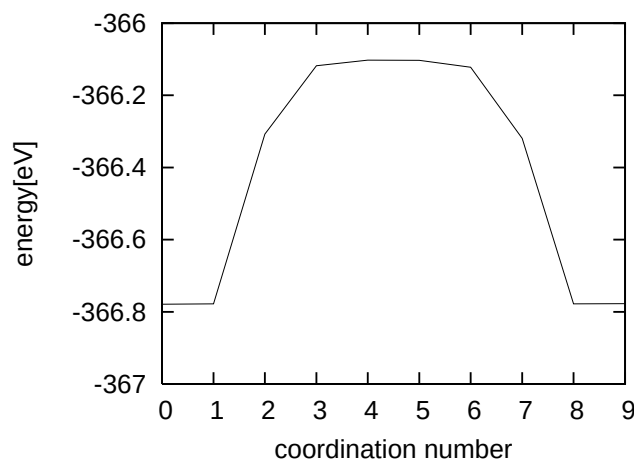


図 5-1: Ni(100) 面上の拡散 NEB

求めた。

シミュレーションに用いた原子数は Ni 500 原子と O 1 原子 (図 5-2), 温度は SOFC の動作温度付近である 1000K, 1100K, 1200K, 1300K, 1400K で速度スケーリング法を用いた温度制御を行った。時間ステップは 1.0fs とし, これを 5 万ステップ計算した。

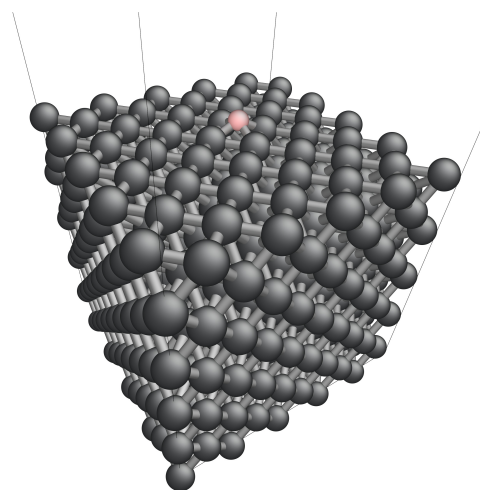


図 5-2: MD による Ni(100) 面上の酸素原子の拡散における活性化エネルギーの計算

活性化エネルギーを求めるために, まずこのシミュレーションで各温度における酸素原子の拡散係数を求めた。図 5-3 は, 各温度について 30 回ずつ酸素原子の二乗変位を記録し, それぞれの温度について最小二乗法を用いて原点を通る直線にしたものである。

横軸が時間, 縦軸が酸素原子の二乗変位である。各温度について, 30 回における平均二乗変位と, それを最小二乗法を用いて直線に近似したものを図に示した。この直線の傾きから, それぞれの温度における拡散係数  $D_s$  は表 5-1 のようになる。

このデータから, 横軸を温度  $T$  の逆数, 縦軸を拡散係数  $D_s$  の対数とするアレニウスプ



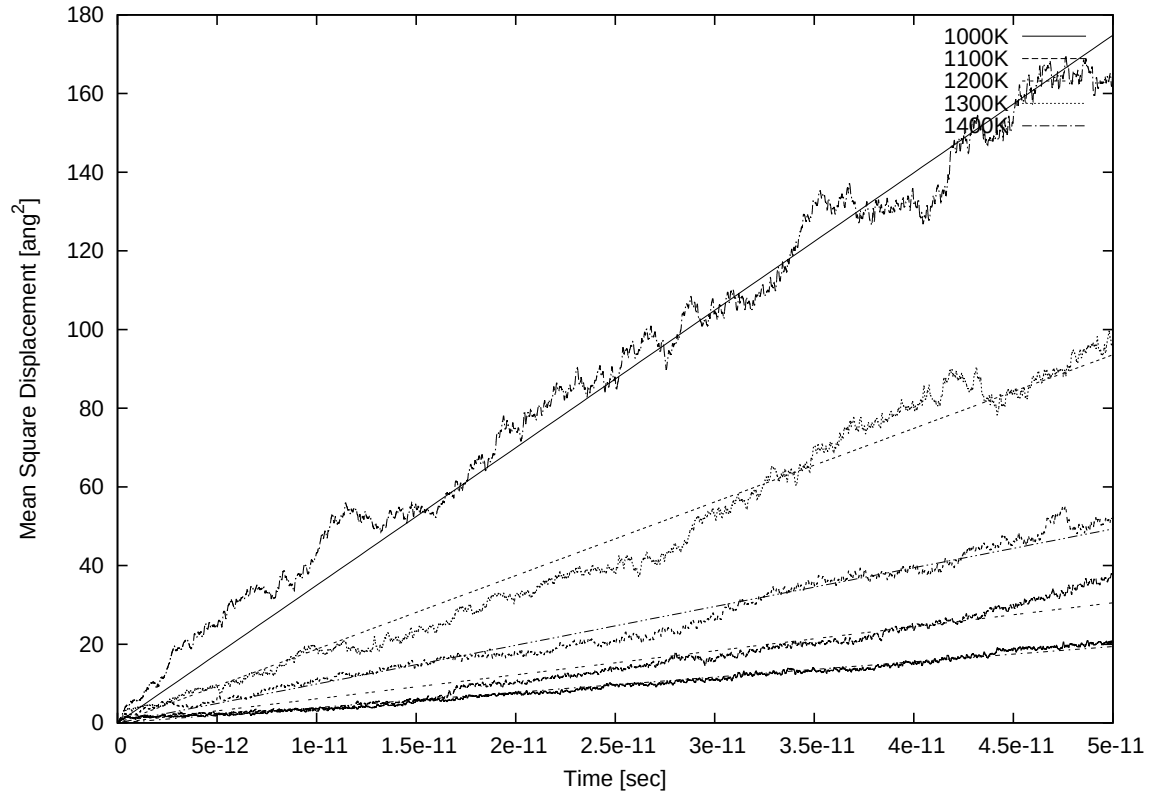


図 5-3: 酸素原子の平均二乗変位

表 5-1: Ni(100) 面における酸素原子の拡散係数

| $T(K)$                      | 1000K                  | 1100K                  | 1200K                  | 1300K                  | 1400K                  |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $D_s(\text{cm}^2/\text{s})$ | $6.469 \times 10^{-6}$ | $1.108 \times 10^{-5}$ | $1.644 \times 10^{-5}$ | $3.120 \times 10^{-5}$ | $5.828 \times 10^{-5}$ |

ロットを作ると，図 5-2 のようになる．

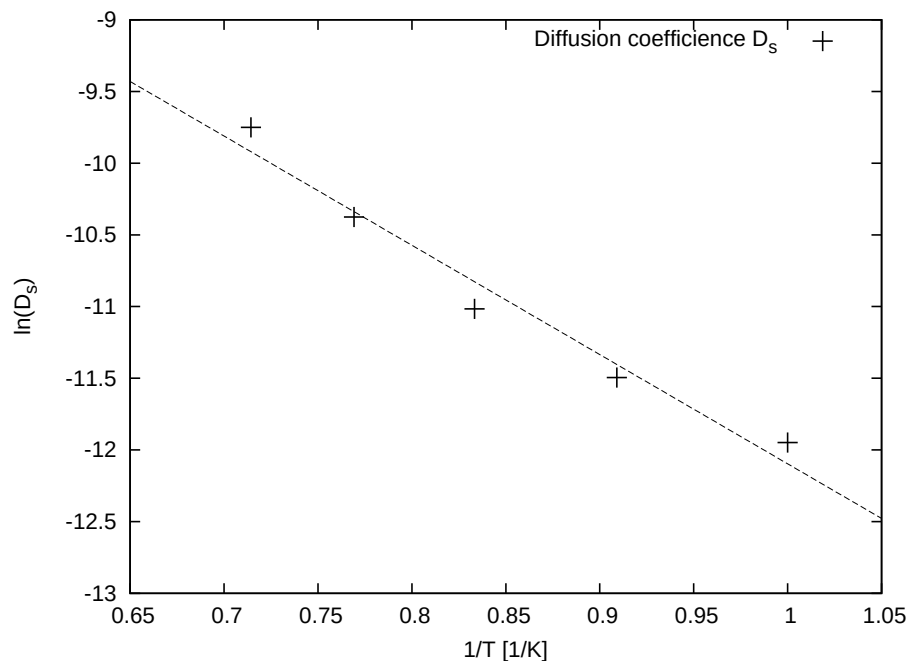


表 5-2: 酸素原子の Ni(100) 表面拡散におけるアレニウスプロット

この図の傾きから，活性化エネルギーは 0.657eV と求まる．

### 5.1.3 結果と考察

分子動力学法からアレニウスプロットを用いて求めた活性化エネルギー  $E_{act}^{MD}$  と前節の第一原理計算を用いた NEB 法で求めた活性化エネルギー  $E_{act}^{NEB}$ ，さらに実験値として得られている活性化エネルギー  $E_{act}^{exp}$  は表 5-3 のようになる．

表 5-3: Ni(100) 面における活性化エネルギー

| $E_{act}^{MD}$ (eV) | $E_{act}^{NEB}$ (eV) | $E_{act}^{exp}$ (eV) |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| 0.657               | 0.675                | 0.57 <sup>[6]</sup>  |

この結果を見る限り，開発したポテンシャルによって活性化エネルギーはほぼ再現できていると考えられる．しかし，NEB 法の結果は Ni 表面を固定して行ったものであり，また実験値とも若干のずれが見られる．この結果がどれほど実際の系を表現できているか，さらなる検討が必要であろう．

## 第6章

### 結論

本研究は、SOFC の Ni 燃料極中における燃料ガスに含まれる不純物の被毒による劣化・性能の低下の詳細な化学的機構の解明を行うという最終的な目標を見据え、そのはじめとして、燃料ガスに含まれる不純物の 1 つである酸素は未だ未解明の部分が多いことに着目し、その振る舞いを解明する分子動力学シミュレーションを行うべく、Ni 表面を拡散する酸素原子の分子動力学ポテンシャルを開発を行った。

結果としてこの手法により、Ni 表面を拡散する酸素原子の活性化エネルギーを再現する分子動力学ポテンシャルを開発することができた。今後は、この手法の改善をすすめ、他の不純物についても同様にすすめることで、SOFC 燃料極における不純物被毒をシミュレートするための分子動力学ポテンシャルを開発することができるものと考えられる。

しかし、本研究では開発したポテンシャルを用いて SOFC 燃料極における酸素原子の振る舞いを解明するに至っておらず、今後は燃料極の酸素被毒のメカニズムの解明を行うことが課題となる。

ところで、酸素原子の Ni 表面における振る舞いとしては、主に 3 つの段階があるとされている [7][8]。

第 1 の段階が、酸素の吸着である。吸着した酸素原子は拡散しながら Ni 表面にとどまり、Ni 表面の 0.3ML(monolayers) 程度酸素が吸着するまで、この現象は続く。本研究では、不純物としての酸素原子を扱うという目的から酸素原子はこの段階にあるものと考え研究を進めた。

第 2 の段階が、NiO クラスターの生成である。Ni 表面の 0.3 から 0.5ML 程度の酸素原子があるとき、酸素原子は Ni 表面上で NiO クラスターを生成し、酸素原子の増加とともに NiO クラスターが拡大しながら Ni 表面を覆っていくとされている。

第 3 の段階が、NiO 層の形成である。NiO クラスター同士が結合し、次第に Ni 表面を覆っていき、最終的には NiO の層ができあがるとされている。

SOFC において、通常の稼働時には燃料極は燃料で満たされており Ni は酸化していないが、シールで燃料が漏れたり、SOFC 停止時に燃料が抜けたりすることで、Ni は酸化されることがあるという [4]。Ni は酸化すると膨張し、これにより固体電解質にクラックが発生するとされており、このような現象についても解析を行うことを考えると、第 2、第 3 の段階についても考慮に入れたポテンシャルの開発が必要となる。

以上より今後の課題として，開発したポテンシャルを用いたシミュレーションによって SOFC 燃料極における酸素原子の振る舞いを解明とともに，さらなるポテンシャル開発により，本研究では考慮に入らなかった現象についても検討していく必要があるものと考えられる．

## 第7章

## 附録

### 7.1 GEAM ポテンシャルの微分形

GEAM ポテンシャル関数形を再掲する.

$$E = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j(i \neq j)}^n \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^n F_i(\rho_i) \quad (7.1)$$

$$\rho_i = \sum_{j(j \neq i)}^n f_j(r_{ij}) \quad (7.2)$$

$$\phi(r) = \frac{A \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (7.3)$$

$$f(r) = \frac{f_c \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \quad (7.4)$$

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i & (\rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e) \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & (\rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e) \\ F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta & (\rho_o \leq \rho) \end{cases} \quad (7.5)$$

異種原子  $i, j$  間では, 二体項  $\phi_{ij}(r)$  は次式の形をとる.

$$\phi_{ij}(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{f_j(r)}{f_i(r)} \phi_{ii}(r) + \frac{f_i(r)}{f_j(r)} \phi_{jj}(r) \right) \quad (7.6)$$

ここでは単純化のため, 同種原子間でも式 (7.6) を用いるものとして計算を進める. (原子  $i$  と原子  $j$  が同種るとき,  $\phi_{ij}(r) = \phi(r)$  が成り立つ.)

ここで, 原子  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) にかかる力  $\mathbf{F}_k$  を考える. 式 (2.2) に式 (7.1) を代入すると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_k} \\ &= -\left\{ \frac{1}{2} \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ik}(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq k)} \frac{\partial \phi_{kj}(r_{kj})}{\partial \mathbf{r}_k} + \frac{\partial F_k(\rho_k)}{\partial \mathbf{r}_k} + \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \mathbf{r}_k} \right\} \quad (7.7) \end{aligned}$$

式 (7.6) より,  $\phi_{ij}(r) = \phi_{ji}(r)$ ,  $r_{ij} = r_{ji}$  なので,

$$\sum_{j(\neq k)} \frac{\partial \phi_{kj}(r_{kj})}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ik}(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} \quad (7.8)$$

$F(\rho)$  の微分について

$$\frac{\partial F_k(\rho_k)}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\partial F_k(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_k} \frac{\partial \rho_k}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\partial F_k(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_k} \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial f_i(r_{ki})}{\partial \mathbf{r}_k} \quad (7.9)$$

$$\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial f_k(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} \quad (i \neq k) \quad (7.10)$$

式 (7.8), (7.9), (7.10) を式 (7.7) に代入すると

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_k &= - \left\{ \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial \phi_{ik}(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} + \frac{\partial F_k(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_k} \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial f_i(r_{ki})}{\partial \mathbf{r}_k} + \sum_{i(\neq k)} \frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial f_k(r_{ik})}{\partial \mathbf{r}_k} \right\} \\ &= - \sum_{i(\neq k)} \left\{ \frac{\partial \phi_{ik}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_{ik}} + \frac{\partial F_k(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_k} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_{ik}} + \frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial f_k(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_{ik}} \right\} \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} \end{aligned} \quad (7.11)$$

ここから式 (7.11) の各項をについて考えていく. 式 (7.11) の総和記号内の第1項について

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_{ik}(r)}{\partial r} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{f_k(r)}{f_i(r)} \right) \phi_{ii}(r) + \frac{f_k(r)}{f_i(r)} \frac{\partial \phi_{ii}(r)}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{f_i(r)}{f_k(r)} \right) \phi_{kk}(r) + \frac{f_i(r)}{f_k(r)} \frac{\partial \phi_{kk}(r)}{\partial r} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{f_i(r) \frac{\partial f_k(r)}{\partial r} - \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} f_k(r)}{(f_i(r))^2} \phi_{ii}(r) + \frac{f_k(r)}{f_i(r)} \frac{\partial \phi_{ii}(r)}{\partial r} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\frac{\partial f_i(r)}{\partial r} f_k(r) - f_i(r) \frac{\partial f_k(r)}{\partial r}}{(f_k(r))^2} \phi_{kk}(r) + \frac{f_i(r)}{f_k(r)} \frac{\partial \phi_{kk}(r)}{\partial r} \right\} \end{aligned} \quad (7.12)$$

式 (7.12) の  $\partial \phi_{ii}(r)/\partial r$  については式 (7.3) を微分して

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_{ii}(r)}{\partial r} &= - \frac{\alpha}{r_e} \frac{A \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{20}{r_e} \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{19} \frac{A \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{\left\{ 1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20} \right\}^2} \\ &\quad + \frac{\beta}{r_e} \frac{B \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} + \frac{20}{r_e} \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19} \frac{B \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{\left\{ 1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20} \right\}^2} \\ &= - \frac{\frac{A}{r_e} \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \left\{ \alpha + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \right\} \\ &\quad + \frac{\frac{B}{r_e} \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left\{ \beta + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right\} \end{aligned} \quad (7.13)$$

続いて式 (7.11) 総和記号内第2項および第3項の  $F(\rho)$  の微分について

$$\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} = \begin{cases} \sum_{i=1}^3 F_{ni} \frac{i}{\rho_n} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^{i-1} & (\rho < \rho_n = 0.85\rho_e) \\ \sum_{i=1}^3 F_i \frac{i}{\rho_e} \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^{i-1} & (\rho_n \leq \rho < \rho_o = 1.15\rho_e) \\ F_e \left\{ \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right\} \frac{\eta}{\rho} \left\{ \frac{\rho}{\rho_e} \right\}^\eta & (\rho_o \leq \rho) \end{cases} \quad (7.14)$$

式 (7.11) 総和記号内第2, 第3項, および式 (7.12) の  $f(r)$  の微分について

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(r)}{\partial r} &= -\frac{\beta}{r_e} \frac{f_e \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} - \frac{20}{r_e} \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19} \frac{f_e \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{\left\{ 1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20} \right\}^2} \\ &= -\frac{1}{r_e} \frac{f_e \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left\{ \beta + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right\} \end{aligned} \quad (7.15)$$

式 (7.11) におけるベクトルの微分  $\partial r_{ik}/\partial \mathbf{r}_k$  について, これの  $x$  成分  $(\partial r_{ik}/\partial \mathbf{r}_k)_x$  を考えると

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} \right)_x &= \frac{\partial}{\partial r_{kx}} \left( \sqrt{(r_{kx} - r_{ix})^2 + (r_{ky} - r_{iy})^2 + (r_{kz} - r_{iz})^2} \right) \\ &= 2(r_{kx} - r_{ix}) \frac{1}{2} \frac{1}{r_{ik}} = \frac{r_{kx} - r_{ix}}{r_{ik}} \end{aligned} \quad (7.16)$$

$y, z$  成分についても同様に考えると

$$\frac{\partial r_{ik}}{\partial \mathbf{r}_k} = \frac{\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i}{r_{ik}} \quad (7.17)$$

が得られる.

以上, 式 (7.11), (7.12), (7.13), (7.14), (7.15), (7.17) を用いることで, 原子  $k$  にかかる力を計算することができる.

## 7.2 GEAM ポテンシャルの埋め込み関数における連続の条件

GEAM ポテンシャルの埋め込み関数  $F(\rho)$  は3種の関数が接合した形をしている.

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i & (\rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e) \end{cases} \quad (7.18)$$

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i & (\rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e) \end{cases} \quad (7.19)$$

$$F(\rho) = \begin{cases} F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta & (\rho_o \leq \rho) \end{cases} \quad (7.20)$$

ここで, 式 (7.18), (7.19), (7.20) の値と1階微分, 式 (7.18) と (7.19) の2階微分は連続するように決定される必要がある. そこで, この節ではこの条件を使っていくつかの変数を減らす計算を行う.

$$F_a(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i \quad (7.21)$$

$$F_b(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i \quad (7.22)$$

$$F_c(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \quad (7.23)$$

とおくと,  $\rho = \rho_n = 0.85\rho_e$  における連続の条件から

$$F_a(\rho_n) = F_b(0.85\rho_e) \quad (7.24)$$

となる. ここから

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho_n}{\rho_n} - 1 \right)^i &= \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{0.85\rho_e}{\rho_e} - 1 \right)^i \\ \Leftrightarrow F_{n0} &= F_0 - 0.15F_1 + 0.15^2F_2 - (0.15)^3F_3 \end{aligned} \quad (7.25)$$

という式が得られる. 同様に  $\rho = \rho_o = 1.15\rho_e$  における連続の条件から

$$F_b(1.15\rho_e) = F_c(1.15\rho_e) \quad (7.26)$$

となるので,

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} - 1 \right)^i &= F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left( \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} \right)^\eta \\ \Leftrightarrow F_0 &= F_e (1 - \eta \ln 1.15) (1.15)^\eta - 0.15F_1 - 0.0225F_2 - 0.003375F_3 \end{aligned} \quad (7.27)$$

という式が得られる.

次に  $F(\rho)$  の 1 階微分を考える. 式 (7.14) より

$$\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} = \begin{cases} \sum_{i=1}^3 F_{ni} \frac{i}{\rho_n} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^{i-1} & (\rho < \rho_n = 0.85\rho_e) \end{cases} \quad (7.28)$$

$$\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} = \begin{cases} \sum_{i=1}^3 F_i \frac{i}{\rho_e} \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^{i-1} & (\rho_n \leq \rho < \rho_s = 1.15\rho_e) \end{cases} \quad (7.29)$$

$$\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} = \begin{cases} F_e \left\{ \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right\} \frac{\eta}{\rho} \left\{ \frac{\rho}{\rho_e} \right\}^\eta & (\rho_o \leq \rho) \end{cases} \quad (7.30)$$

1 階微分関数の  $\rho = \rho_n = 0.85\rho_e$  における連続の条件から

$$\left. \frac{\partial F_a(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_n} = \left. \frac{\partial F_b(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=0.85\rho_e} \quad (7.31)$$

となるので,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 F_{ni} \frac{i}{\rho_n} \left( \frac{\rho_n}{\rho_n} - 1 \right)^{i-1} &= \sum_{i=1}^3 F_i \frac{i}{\rho_e} \left( \frac{0.85\rho_e}{\rho_e} - 1 \right)^{i-1} \\ \Leftrightarrow F_{n1} &= 0.85 (F_1 - 0.3F_2 + 0.0675F_3) \end{aligned} \quad (7.32)$$



同様に1階微分関数の  $\rho = 1.15\rho_e$  における連続の条件から

$$\left. \frac{\partial F_b(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=1.15\rho_e} = \left. \frac{\partial F_c(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=1.15\rho_e} \quad (7.33)$$

となるので,

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 F_i \frac{i}{\rho_e} \left( \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} - 1 \right)^{i-1} &= F_e \left\{ \ln \left( \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} \right)^\eta \right\} \frac{\eta}{1.15\rho_e} \left\{ \frac{1.15\rho_e}{\rho_e} \right\}^\eta \\ \Leftrightarrow F_2 &= -\frac{\ln 1.15}{0.345} 1.15^\eta F_e \eta^2 - \frac{F_1}{0.3} - 0.225 F_3 \end{aligned} \quad (7.34)$$

が得られる.

最後に式(7.18)と式(7.19)の2階微分関数の連続について考える. 式(7.18), (7.19)の2階微分はそれぞれ次のようになる.

$$\frac{\partial^2 F_a(\rho)}{\partial \rho^2} = \sum_{i=2}^3 F_{ni} \frac{i(i-1)}{\rho_n^2} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^{i-2} \quad (7.35)$$

$$\frac{\partial^2 F_b(\rho)}{\partial \rho^2} = \sum_{i=2}^3 F_i \frac{i(i-1)}{\rho_e^2} \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^{i-2} \quad (7.36)$$

$F(\rho)$  の2階微分関数の  $\rho = \rho_n = 0.85\rho_e$  における連続の条件から

$$\left. \frac{\partial^2 F_a(\rho)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=\rho_n} = \left. \frac{\partial^2 F_b(\rho)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=0.85\rho_e} \quad (7.37)$$

となるので,

$$\begin{aligned} \frac{2F_{n2}}{\rho_n^2} &= \frac{2F_2}{\rho_e^2} - \frac{0.9F_3}{\rho_e^2} \\ \Leftrightarrow F_{n2} &= 0.36125 (2F_2 - 0.9F_3) \end{aligned} \quad (7.38)$$

となる.

以上の議論から, 式(7.34)より,  $F_2$  を  $F_e, \eta, F_1, F_3$  で記述し, 式(7.27)を用いて  $F_0$  を  $F_e, \eta, F_1, F_2, F_3$  で記述, あとは式(7.25), (7.32), (7.38)から,  $F_{n0}, F_{n1}, F_{n2}$  を  $F_0, F_1, F_2, F_3$  で記述することができた. つまり, パラメータ  $F_{n0}, F_{n1}, F_{n2}, F_0, F_2$  を他のパラメータで記述することができ,  $F_1 = 0$  という条件も合わせて考えると, 実質的に GEAM ポテンシャルのパラメータは  $r_e, f_e, \rho_e, \alpha, \beta, A, B, \kappa, \lambda, F_{n3}, F_3, \eta, F_e$  の13のパラメータとなる.

### 7.3 VASPの入出力ファイル

VASPは非常に複雑で膨大なプログラムではあるが, そのユーザはいくつかの簡単な入力ファイルを用意するだけで第一原理計算を行うことができるようにされている. 計算に最低限必要なファイルは

- INCAR ファイル (計算パラメータの設定)

- POSCAR ファイル (原子配置の設定ファイル)
- KPOINTS ファイル ( $k$  点の設定ファイル)
- POTCAR ファイル (擬ポテンシャルの記述)

の4ファイルである。中でも重要なのが、“何をどのように計算するか”を設定する INCAR ファイルである。その設定項目は全部で50個ほどあるが、そのうち計算に必要なものだけを INCAR ファイルに記述すればよい。各項目の詳細な説明は VASP のオンラインマニュアル (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>) に記述されている。

一方、出力ファイルの中で重要となるのが、OUTCAR ファイルである。ここに主な計算結果が出力されるようになっている。

なお、VASP の実行方法は、INCAR, POSCAR, KPOINTS, POTCAR ファイルを1つのディレクトリにおき、そのディレクトリで VASP を実行すればよい。同じディレクトリに OUTCAR ファイルなどの出力ファイルが生成されているはずである。

ここでは、本研究でも計算した Ni(111) 面 (unrelaxed) の hollow サイトにおいて酸素原子が安定する位置とその構造のエネルギーを求める例を用いて、それぞれのファイルについて簡単に説明を加える。

### 7.3.1 INCAR ファイル

本論文で行った第一原理計算のうち、Ni の表面エネルギーなどの計算は次の INCAR ファイルを用いて行われている。

```
system=Perdew-Wang 91
GGA=91
VOSKOWN=1
ISYM=0
NSW=1000
PREC=Accurate
ENCUT=400
IALGO=48
ISIF=2
ISPIN=1
IBRION=2
ISMear=1
SIGMA=0.1
EDIFF=1E-4
```

1 行目の system タグは、設定の名前である。ユーザーが自由に文字列を記述することができる。

2行目のGGAタグは、交換相関エネルギーの近似にGGAを用いるというタグである。このタグはPerdewとWangによって提案されたPerdew-Wang 91という手法を用いるための“GGA=91”となっていることが多い。

3行目のVOSKOWNタグは、Vosko WilkとNusairによる補間公式を用いるためのタグである。VASPのマニュアルによると、Vosko-Wilk-Nusair補間公式は主に電子密度の勾配の補正に用いられるもので、Perdew-Wang 91を用いる場合はこの補間公式を用いることが望ましいとされている。基本的にGGAタグでPerdew-Wang 91を用いるときは、“VOSKOWN=1”にすると考えて構わない。

4行目のISYMタグは、計算に対称性を用いるかどうかを判断するためのタグである。対称性を用いる場合、解析する系がどのような対称性を持つかはVASPのプログラムが自動的に判断する。この例では、“ISYM=0”となっているので、対称性は使わずに計算を行う。

5行目のNSWタグは、number of ionic steps.

6行目のPRECタグは、4組のタグ(ENCUT; NGX, NGY, NGZ; NGXF, NGYF, NGZF, ROPT)のデフォルト値を決めるタグである。それぞれ、計算の精度を決めるタグである。例ではPRECタグに“Accurate”がセットされているが、この値はvasp.4.5以降で使えるものである。vasp.4.5以降では、“High”の代わりに“Accurate”を用いることが推奨されている。

7行目のENCUTタグは、平面波のカットオフエネルギーを決めるタグである。この例ではカットオフエネルギーは400eVに設定されている。正確に計算を行うためには、この値は十分に大きく設定されている必要がある。計算を実行する系と同様の計算を行っている文献を探し、その値を参考にして決めるとよいだろう。

8行目のIALGOタグは、波動関数の収束計算に用いるアルゴリズムを決めるタグである。例の“IALGO=48”はRMM-DIIS(Residual Minimization Method Direct Inversion in the Iterative Subspace)を指定する値である。VASPのマニュアルによると、十分なスペックのある計算機であれば“IALGO=48”を用いるべきであるとされている。

9行目のISIFタグは、応力テンソルの計算の有無を決めると同時に、系の自由度を決めるタグである。第一原理計算を系の緩和とエネルギーの計算にのみ用いる本論文では、緩和させる要素を決める、と考えてよい。表7-1は、VASPのマニュアルから引用した、ISIFの値ごとの設定である。

例えば、本論文でバルクの系の計算を行うときは、構造のエネルギーと格子定数の計算を目的としていたので、“ISIF=7”に設定して計算した。表面の系では、格子定数は固定して計算したいのでISIFは“ISIF=2”に設定した。Ni表面のunrelaxedとrelaxedの設定は、POSCARファイルで行った。この点については、POSCARファイルについての説明にて後述する。

10行目のISPINタグは、スピン分極の考慮を選択するタグである。このタグを“ISPIN=1”にすると考慮なし、“ISPIN=2”とすると考慮ありとなる。

11行目のIBRIONタグは、原子の位置を動かす方法を指定するタグである。例の“IBRION=2”は、共役勾配法により原子を動かすよう指定している。

表 7-1: ISIF の設定値

| ISIF | 力の計算 | 応力テンソルの計算   | 原子の緩和 | セル形状の変更 | セル体積の変更 |
|------|------|-------------|-------|---------|---------|
| 0    | yes  | no          | yes   | no      | no      |
| 1    | yes  | trace only* | yes   | no      | no      |
| 2    | yes  | yes         | yes   | no      | no      |
| 3    | yes  | yes         | yes   | yes     | yes     |
| 4    | yes  | yes         | yes   | yes     | no      |
| 5    | yes  | yes         | no    | yes     | no      |
| 6    | yes  | yes         | no    | yes     | yes     |
| 7    | yes  | yes         | no    | no      | yes     |

\* trace only は、圧力の計算のみを行う

12行目の ISMEAR タグは、電子状態の占有数の決め方を指定するタグであり、その計算において smearing を行う幅を決めるのが 13 行目の SIGMA である。例にある “ISMEAR=1” は、1 次の Methfessel-Paxton 法を指定する値である。VASP のマニュアルによると、

- 半導体や絶縁体では、テトラヘドロン法を用いる (ISMEAR=-5) か、もしセルが十分大きいときや  $k$  点が 1 または 2 程度のときはガウシアン関数による smearing を行う (ISMEAR=0)。
- 金属の緩和を計算する時は、常に 1 次の Methfessel-Paxton 法 (ISMEAR=1) または 2 次の Methfessel-Paxton 法 (ISMEAR=2) を用い、SIGMA には比較的近い値を与えるようにする。なお、半導体や絶縁体で ISMEAR>0 を指定することは避けるべきである。
- 状態密度 (DOS, Density Of State) や総エネルギーの正確な計算にはテトラヘドロン法 (ISMEAR=-5) を用いる。

とある。

14 行目の EDIFF タグは、electronic SC(selfconsistency)-loop での終了条件を決めるものである。2 ステップ間での総エネルギーの変化が EDIFF の値以下となったとき、電子の緩和計算が終了する。

### 7.3.2 POSCAR ファイル

次に POSCAR ファイルの一例を示す。この POSCAR ファイルは、Ni(111) 表面上の hollow サイトに酸素原子を置いて Ni 表面を固定したまま酸素原子のみを緩和する計算に用いたものである。

```

Ni fcc (111) surface + oxgen (hollow)
3.52560913
  2.12132034  0.00000000  0.00000000
-1.06066017  1.83711720  0.00000000
  0.00000000  0.00000000  5.19615240
45 1
Selective dynamics
Direct
  0.00000000  0.00000000  0.00000000 F F F
  0.11111111  0.22222222  0.11111111 F F F
  0.22222222  0.11111111  0.22222222 F F F
  0.00000000  0.00000000  0.33333333 F F F
(中略)
  0.77777778  0.88888889  0.44444444 F F F
  0.55555556  0.44444444  0.50000000 F F T

```

1行目はコメント行である．ここでは系を表す名前を付けている．

2行目は格子定数である．もっとも、必ずしも格子定数である必要はなく、単に格子ベクトルと原子の座標をスケールリングするためのスケールリング係数である．

3行目から5行目は計算ユニットセルの格子ベクトルとなっている．各行が一つのベクトルに対応している．

6行目は原子数を表している．ここでは、NiとOの2種類の原子があるので、それぞれに対応する原子数を並べて書いている．なお、用いる原子の種類はPOTCARファイルで定義するので、POSCARファイルで原子の種類を特定することはない．

7行目の“Selective dynamics”は、それぞれの原子の各座標を固定するか自由にするかを選べるよう拡張するためのフラグである．もしこのフラグが必要なければこの行は記述しない．(なお、VASP ははじめの1文字のみでフラグを判断するので、1文字目が“S”か“s”でありさえすればよい．)

8行目は、原子の座標の形式を指定する行である．ここに“Direct”(1文字目が“D”または“d”であればよい)と書いた場合、9行目以降に記述された座標 $x_1, x_2, x_3$ に対して、原子の座標 $\mathbf{R}$ は次のように計算される．

$$\mathbf{R} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \quad (7.39)$$

ここで $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ は、格子ベクトルである．一方、8行目に“Cartesian”(1文字目が“C”または“c”であればよい)と書いた場合、9行目以降に記述された座標 $x_1, x_2, x_3$ に対して、原

子の座標  $\mathbf{R}$  は単に 2 行目のスケーリング係数  $s$  をかけたものとなる.

$$\mathbf{R} = s \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (7.40)$$

9 行目以降の各行は原子の座標を記述している. 7 行目で “Selective dynamics” のフラグをたてている場合, 各行は次の形式で記述される.

”x 座標 y 座標 z 座標 x 軸方向 (自由/固定) y 軸方向 (自由/固定) z 軸方向 (自由/固定)”

1, 2, 3 番目の要素は, 先に解説した通りの座標変換を行ったのち, それぞれの原子の座標となる. 4, 5, 6 番目の要素は, それぞれの軸方向について原子を固定するか自由にするかのフラグである. もし “T” ならば原子は自由に, “F” ならば原子は固定される. もし “Selective dynamics” のフラグをたてていない場合は 4, 5, 6 番目の要素は不要である.

### 7.3.3 KPOINTS ファイル

```
Automatic mesh
0
Monkhorst-Pack
3 3 1
0 0 0
```

この例では Monkhorst-Pack の特殊点法によって  $3 \times 3 \times 1$  の  $k$  点グリッドを発生させている. KPOINTS ファイルでは, Monkhorst-Pack の特殊点法を用いる限り, 発生させたい  $k$  点グリッド数に応じて 4 行目を変更するだけで構わないだろう. 詳細は VASP のオンラインマニュアルを参照のこと.

### 7.3.4 POTCAR ファイル

POTCAR ファイルは VASP で提供されているものを用いる. 複数種類の原子を用いるときはそれらをつなぎ合わせる必要がある. たとえば Ni 用の POTCAR ファイルを POTCAR\_Ni, O 用の POTCAR ファイルを POTCAR\_O とすると,

```
cat POTCAR_Ni POTCAR_O > POTCAR
```

とすることで, Ni と O のある系に用いる POTCAR ファイルを生成することができる.

### 7.3.5 OUTCAR ファイル

VASP の出力ファイルのうち, 特に重要になるのが OUTCAR ファイルである. OUTCAR ファイルには, 計算条件, 計算途中の状態, 計算結果などが出力されている.

ここでは必要なデータだけ抜粋する。最終的に収束した結果は、ファイルの最後にまとめて出力される。

```

FREE ENERGIE OF THE ION-ELECTRON SYSTEM (eV)
-----
free energy TOTEN = -239.340512 eV
energy without entropy= -239.245286
energy(sigma->0) = -239.308770

```

この値が、計算した構造のエネルギーである。基本的に TOTEN の値を構造のエネルギーとして用いる。

```

FORCE on cell ==STRESS in cart. coord. units (eV/reduce length):
Direction X Y Z XY YZ ZX
-----
Alpha Z 2896.33 2896.33 2896.33
Ewald 104564.08 104564.09 -132656.28 0.00 0.00 0.00
Hartree 117106.72 117106.92 -112285.34 -0.07 0.04 0.12
E(xc) -4105.34 -4105.32 -4120.86 0.00 0.01 0.00
Local -225542.83 -225542.98 241029.57 0.09 0.00 -0.13
n-local -1104.87 -1104.86 -1125.99 0.00 0.00 0.00
augment 3125.64 3125.62 3166.53 0.00 -0.01 -0.01
Kinetic 3044.98 3044.95 3091.55 0.00 -0.01 0.00
-----
Total -15.28 -15.26 -4.49 0.01 0.02 -0.01
in kB -27.59 -27.55 -8.10 0.02 0.04 -0.02
external pressure = -21.08 kB Pullay stress = 0.00 kB

```

圧力テンソルを表している。左から  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$  となっている。ユニットセルの形状や体積を緩和させるときは、圧力テンソルが0になるように計算される。

```

VOLUME and BASIS-vectors are now :
-----
energy-cutoff : 400.00
volume of cell : 887.42
direct lattice vectors reciprocal lattice vectors
7.478946358 0.000000000 0.000000000 0.133708674 0.077196743 0.000000000
-3.739473179 6.476957173 0.000000000 0.000000000 0.154393487 0.000000000
0.000000000 0.000000000 18.319602342 0.000000000 0.000000000 0.054586338
length of vectors
7.478946358 7.478946041 18.319602342 0.154393480 0.154393487 0.054586338

```

計算ユニットセルの格子ベクトルである。左の行列が実空間における格子ベクトル、右の行列が逆格子空間における格子ベクトルである。なお、ベクトルは行ベクトルの形で記述されている。

```

POSITION TOTAL-FORCE (eV/Angst)
-----
0.00000 0.00000 0.00000 0.002354 -0.001969 0.089471
0.00000 1.43932 2.03551 -0.017005 -0.002487 -0.030944
1.24649 0.71966 4.07102 0.016180 -0.007159 0.006014
0.00000 0.00000 6.10653 0.003826 -0.002701 0.063101
(中略)
2.49298 5.75730 8.14205 0.000391 0.420929 -0.230714
2.49298 2.87865 9.26919 -0.002948 0.000672 0.119953
-----
total drift: -0.000865 0.000040 -0.018219

```

収束した原子の位置と原子に働く力を表している。ここでは、一番最後の酸素原子のみを緩和しているので、最後の原子以外の位置は初期位置から動いていないことがわかる。な

お、この計算結果から、酸素原子がNiの(111)表面におけるhollowサイトで安定するのはNi表面から  $9.26919 - 8.14205 = 1.12714 \text{ \AA}$  の距離であることがわかる。

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| General timing and accounting informations for this job: |           |
| =====                                                    |           |
| Total CPU time used (sec):                               | 93446.359 |
| User time (sec):                                         | 88503.232 |
| System time (sec):                                       | 4943.127  |
| Elapsed time (sec):                                      | 41162.453 |
|                                                          |           |
| Maximum memory used (kb):                                | 0.        |
| Average memory used (kb):                                | 0.        |
|                                                          |           |
| Minor page faults:                                       | 4981497   |
| Major page faults:                                       | 0         |
| Voluntary context switches:                              | 1426112   |

ファイルの最後に実行時間が出力される。実時間でかかった時間が Elapsed time, CPU 時間では Total CPU time used となっている。ここで, Major page faults がある程度以上大きい値であれば, 計算機の物理メモリ以上にメモリを使っていたことになる。計算時間の観点から, その場合はメモリの使用量が減るよう計算条件を変えたり, 同時に実行されている他のプロセスを止めたり, 物理メモリを増やしたりするなどの対処を行った方がよいと思われる。

### 7.3.6 NEB 法の計算

VASP は, NEB 法による計算も実装されている。この節では VASP で NEB 法の計算を行う手順と必要なファイルを紹介する。

なお, VASP で NEB 法の計算を行うときには MPI 用に VASP がコンパイルされている必要がある。中間イメージごとに並列して計算を行うためである。

NEB 法を計算するときには, あらかじめ2つの安定点(初期状態と終状態)について計算を行う必要がある。この計算は, NEB 法ではなく通常の前節までに解説した計算で安定な構造を求めておく。このとき得られた原子配置を POSCAR\_start と POSCAR\_end として保存する。次に初期状態と終状態とをつなぐ中間イメージを生成する必要がある。通常, この中間イメージは線形補間により生成するが, 手動で中間イメージを修正するなど必要に応じた方法で中間イメージを生成するとよい(あらかじめ MEP が想像つくときなどは手動で修正した方が収束は早くなる)。中間イメージはツールやスクリプトを用いると容易に生成することができる。VASP に付属する interpolatePOS や, インターネットで公開されているツールを用いるとよい。詳細は VASP のマニュアルの Elastic band method という節を参照していただきたい。



次に INCAR ファイルを用意する．ここでは，本研究で用いた INCAR ファイルを例として掲載する．

```
system=NEB
SPRING=0
IMAGES=8
GGA=91
VOSKOWN=1
ISYM=0
NSW=1000
PREC=Accurate
ENCUT=400
IALGO=48
ISIF=2
ISPIN=1
IBRION=2
ISMEAR=1
SIGMA=0.1
EDIFF=1E-4
```

これは，前節の POSCAR ファイルに SPRING タグ，IMAGES タグを追加しただけである．SPRING タグは Elastic Band 法のバネ定数を指定するタグであるが，ここで “SPRING=0” とすることで，NEB 法を指定することができる．IMAGES タグは，計算するイメージの数を指定するタグである．初期状態，終状態を含めるとイメージ数は IMAGES タグで指定した値より 1 だけ大きい数となる．

この時，計算に用いるディレクトリには，INCAR ファイル，POTCAR ファイル，KPOINTS ファイルの他，00 から 09(イメージ数+1) というサブディレクトリがあり，サブディレクトリにはそれぞれのイメージに対応する POSCAR ファイルがおかれている．POTCAR ファイル，および KPOINTS ファイルは前節までのものを使う (ただし NEB 法は計算に時間がかかるため， $k$  点グリッド数は  $2 \times 2 \times 1$  とした)．

これで実行の準備が終わったので，あとは実行するだけである．MPI を用いて実行する必要があるので，実行は以下のコマンドを用いて行う．

```
mpirun -np (ノード数) (VASPのあるディレクトリ)/vasp
```

このとき，計算に用いるノード数は，IMAGES タグで指定したイメージ数の倍数である必要がある．

## 7.4 遺伝的アルゴリズムを用いたポテンシャルパラメータの合わせ込み技術

遺伝的アルゴリズムで分子動力学ポテンシャルのパラメータを合わせ込むとき、決めるべきパラメータとして、主に個体数、世代数、パラメータの範囲、教師データごとの重みあげられる。これらをどのように決めるかは、ある程度経験によるところがある。本節では、これらの値をどのように設定して計算を行ったかについて述べる。

### 7.4.1 合わせ込み (1 回目)

計算を行う前は、パラメータの多いポテンシャルほど値の範囲に直感的にあたりをつけるのが困難である。自由度を 13 も持つ GEAM ポテンシャルでも同様にあたりをつけるのが難しいと考え、はじめに値にあたりをつける遺伝的アルゴリズムの計算を行うことにした。このときの遺伝的アルゴリズムの各パラメータは以下のようにして決定した。

#### 個体数・世代数

熊谷ら<sup>[14]</sup>によると、遺伝子数は通常 500-10000 程度、世代数は 50-70 程度がよいとされている。しかし、あたりをつける計算ではそこまでの遺伝子数は必要ではない。伊藤ら<sup>[28]</sup>によると、あたりをつける計算では遺伝子数は 100 程度、世代数 20 程度で十分であるという。そこで、これを参考に、遺伝子数 200、世代数 15 で計算を行った。

#### パラメータの範囲

Zhou ら<sup>[12]</sup>により様々な種類の原子のパラメータが計算されているので、このパラメータを参考に、広めにパラメータの範囲を設定した。パラメータの範囲をそれぞれ表 7-2 に示した。

表 7-2: GEAM パラメータの範囲 (1 回目)

| $r_e$     | $f_e$     | $\rho_e$    | $\alpha$   | $\beta$    | $A$        | $B$         |
|-----------|-----------|-------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1.0 - 5.0 | 0.1 - 5.0 | 5.0 - 50.0  | 5.0 - 15.0 | 1.0 - 10.0 | 0.0 - 3.0  | 0.0 - 3.0   |
| $\kappa$  | $\lambda$ | $F_{n3}$    | $F_1$      | $F_3$      | $\eta$     | $F_e$       |
| 0.0 - 3.0 | 0.0 - 3.0 | -10.0 - 0.0 | 0.0(fixed) | -5.0 - 5.0 | -5.0 - 5.0 | -10.0 - 0.0 |

#### 教師データごとの重み

合わせ込みを行う際、同時に合わせ込むことのできないトレードオフの関係にある物性がある。このトレードオフの関係を考え、教師データの重みを設定することが重要である。第4章の表 4-7 にその重みを示した。ここでは、表面拡散を考える上で重要なのは拡散におけるエネルギーバリアであると考え、各サイトごとの安定点でのエネルギーに比較的大きな重みをおいている。また、配位数 6 の構造にも比較的大きな重みをおいているが、これは配位数 6 の構造が他にないためであり、配位数ごとに見れば相対的に重みは小さい。分子動力学シミュレーションにおいて、この構造をシミュ

レートすることは考えず、ただこの構造にならなければいいという考えのもと、この構造の重みは小さく設定した。

#### 7.4.2 合わせ込み (2 回目)

1 回目の合わせ込みによってあたりをつけ、2 回目の合わせ込みでシミュレーションに用いる GEAM ポテンシャルのパラメータを決定した。計算条件は以下のとおりである。

##### 個体数・世代数

熊谷らの値を参考に計算時間との兼ね合いも考え、個体数 2000、世代数 25 とした。

##### パラメータの範囲

1 回目の合わせ込みを元に、表 7-3 に示す値の範囲で合わせ込みを行った。

表 7-3: GEAM パラメータの範囲 (2 回目)

| $r_e$     | $f_e$     | $\rho_e$    | $\alpha$   | $\beta$   | $A$         | $B$         |
|-----------|-----------|-------------|------------|-----------|-------------|-------------|
| 1.3 - 1.6 | 1.0 - 4.0 | 16.0 - 21.0 | 4.0 - 8.0  | 1.0 - 5.0 | 0.4 - 1.2   | 0.4 - 1.2   |
| $\kappa$  | $\lambda$ | $F_{n3}$    | $F_1$      | $F_3$     | $\eta$      | $F_e$       |
| 1.2 - 2.4 | 1.2 - 2.2 | -7.0 - -3.0 | 0.0(fixed) | 0.5 - 2.5 | -4.0 - -1.0 | -4.0 - -2.0 |

##### 教師データごとの重み

1 回目の合わせ込みと同じ重みを用いた。

## 参考文献

- [1] Hideyuki Uechi, Shinji Kimijima, and Nobuhide Kasagi, “Cycle analysis of gas turbine-fuel cell cycle hybrid micro generation system”, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 126, 755-762, 2004.
- [2] 工藤 徹一, 山本 治, 岩原 弘育, “燃料電池 熱力学から学ぶ基礎と開発の実際技術”, 内田老鶴圃, 2005.
- [3] Antonin Faes, Arata Nakajo, Aïcha Hessler-Wyser, David Dubois, Annabelle Brisse, Stefano Modena, Jan Van herle, “RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, 55-64, 2010.
- [4] Q. Jeangros, A. Faes, J. B. Wagner, T. W. Hansen, U. Aschauer, J. Van herle, A. Hessler-Wyser, R. E. Dunin-Borkowski, “*In situ* redox cycle of a nickel-YSZ fuel cell anode in an environmental transmission electron microscope”, *Acta Materialia*, Vol. 58, 4578-4589, 2010.
- [5] A. U. Mac Rae, “Adsorption of oxygen on the {111}, {100}, and {110} surfaces on clean nickel”, *Surface Science*, Vol. 1, 319-348, 1964.
- [6] G. Binning, H. Fuchs and E. Stoll, “Surface diffusion of oxygen atoms individually observed by STM”, *Surface Science*, Vol. 169, 295-300, 1986.
- [7] P. H. Holloway and J. B. Hudson, “Kinetics of the reaction of oxygen with clean nickel single crystal surfaces II. Ni(111) surface”, *Surface Science*, Vol. 43, 141-149, 1974.
- [8] P. H. Holloway and R. A. Outlaw, “The effects of temperature upon NiO formation and oxygen removal on Ni(110)”, *Surface Science*, Vol 111, 300-316, 1981.
- [9] 小倉 鉄平, 中尾 和英, 本山 雅孝, 石元 孝佳, 古山 通久, “量子化学計算を用いた SOFC 燃料極における不純物被毒解析”, 第 19 回 SOFC 研究発表会, 212-215, 2010.
- [10] Loup Verlet, “Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules”, *Physical Review*, Vol. 159, 98-103, 1967.
- [11] Shuichi Nose, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, 511-519, 1984.
- [12] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martens and T. F. Kelly, “Atomic scale structure of sputtered metal multilayers”, *Acta Materialia*, Vol. 49, 4005-4015, 2001.

- [13] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, J.-S. Filhol and M. N. Neurock, “Modified charge transfer-embedded atom method potential for meta/metal oxide systems”, *Physical Review B*, Vol. 69, 035402, 2004.
- [14] 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枠組みの提案-共有結合・金属結合系への適用-”, 東京大学博士論文, 2007.
- [15] G. Kresse and J. Hafner. “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Physical Review B*, Vol. 45, 558-561, 1993.
- [16] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Physical Review B*, Vol. 54, 11169-11186, 1996.
- [17] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Physical Review B*, Vol. 41, 7892-7895, 1990.
- [18] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, Vol. 45, 13244-13249, 1992.
- [19] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special point for brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, Vol. 13, 5188-5192, 1976.
- [20] M. Methfessel and A. T. Paxton, “High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals”, *Physical Review B*, Vol. 40, 3616-3621, 1989.
- [21] G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter, “Reversible work transition state theory: application to dissociate adsorption of hydrogen”, *Surface Science*, Vol. 324, 305-337, 1994.
- [22] H. Jonsson, G. Mills and K. W. Jacobsen, “Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions”, *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, World Scientific, 1998.
- [23] P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, “Determination of the structure of ordered adsorbed layers by analysis of LEED spectra”, *Surface Science*, Vol. 53, 501-522, 1975.
- [24] 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.
- [25] C. J. Smith, “Metal Reference Book 5th edition”, Butterworth, 1976.
- [26] W. R. Tyson and W. R. Miller, “Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements”, *Surface Science*, Vol. 62, 267-276, 1977.

- 
- [27] W. A. Brown, R. Kose, and D. A. King, “Femtomole adsorption calorimetry on single-crystal surfaces”, *Chemical Review*, Vol. 98, 797-831, 1998.
- [28] 伊藤紘基, “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”, 東京大学修士論文, 2010.

## 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。

両先生は、機械情報工学科に所属しながら機械工学専攻の研究室である当研究室を志望した私を暖かく迎え入れて下さりました。当研究室で学んだことは、大変新鮮で驚きに満ち溢れていました。ここに、この1年の感謝を記します。

この1年間で、原祥太郎 特任講師のお部屋にお邪魔した回数は数知れません。いついかなる時も、ご自身の仕事の手を止めて私の相談に乗っていただき、どんな些細な疑問点・問題点に対しても、素晴らしいアドバイスを下さりました。原先生に究極の感謝を捧げます。そして講師昇任、おめでとうございます。

この研究は、電力中央研究所の熊谷知久さんのお力なしに今の形になることは有り得ませんでした。電力中央研究所に招いていただいて、分子動力学ポテンシャルの基本を教えてくださいただいたことは今でも鮮明に覚えています。ありがとうございました。

田中展 助教におかれましては、ご指導や研究室の運営、諸々の全てに感謝致します。研究室で深夜まで数学や科学のお話をしていただいたのは、いい思い出です。

研究室の先輩・同輩、みんなで遊んだ日々に感謝しています。また、本論文の佳境の時期に多くの励ましを寄せてくださった twitter 関係者の皆様に感謝します。

この研究に直接・間接的に関わって下さったみなさんに感謝します。ありがとうございました。

平成 23 年 2 月 4 日

稲葉 翔

以上

P.1 ～ P.52 完

卒業論文

平成 23 年 2 月 4 日 提出

指導教員 酒井信介 教授

90256 稲葉翔