

Title	材料特性評価のための非経験的分子動力学法の基礎的研究
Author(s)	尾方, 成信
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3151084
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

学位論文

材料特性評価のための
非経験的分子動力学法の基礎的研究

平成10年5月

尾方成信

学位論文

材料特性評価のための
非経験的分子動力学法の基礎的研究

平成10年5月

尾方成信

目次

1	緒論	(1)
1.1	材料の特性評価のための数値シミュレーション	(1)
1.2	分子動力学法の発展と現状	(2)
1.3	第一原理分子動力学法の発展	(4)
1.4	論文の構成	(5)
2	非経験的分子動力学計算のための準備	(11)
2.1	緒言	(11)
2.2	周期境界条件	(12)
2.3	アンサンブル	(13)
2.3.1	エネルギー一定の分子動力学法(NVEアンサンブル)	(13)
2.3.2	温度一定の分子動力学法(NVTアンサンブル)	(14)
2.3.3	圧力(応力)一定の分子動力学法(HPNアンサンブル)	(15)
2.4	数値積分手法	(16)
2.4.1	ベルレ法	(17)
2.4.2	ギヤの予測子-修正子法	(18)
2.5	クーロン力の計算法(Ewald法)	(19)
3	原子間ポテンシャルの非経験的評価	(25)
3.1	緒言	(25)
3.2	3体ポテンシャル	(26)
3.2.1	原子間ポテンシャルの表式	(26)
3.2.2	原子間ポテンシャルのパラメーターの決定	(28)
3.2.3	原子間ポテンシャルの評価	(29)
3.3	原子埋込み法(EAM)	(33)
3.3.1	EAMの表現	(33)
3.3.2	AIのEAMポテンシャルの決定	(35)
3.4	修正された原子埋込み法(MEAM)	(39)

目次

3.4.1	セラミックス材料への適用性の検討	(46)
3.5	有効媒質理論(EMT)	(59)
3.6	Alに対するEAM,MEAM,EMTの評価	(66)
4	第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法	(76)
4.1	密度汎関数理論	(76)
4.1.1	Hohenberg-Kohnの定理	(77)
4.1.2	Kohn-Sham法	(78)
4.1.3	局所密度汎関数理論	(80)
4.2	平面波基底を用いたハミルトニアン行列の定式化	(81)
4.3	擬ポテンシャル法	(88)
4.3.1	ノルム保存型擬ポテンシャル	(90)
4.4	系のエネルギー	(102)
4.5	ヘルマン-フラインマン力	(105)
4.6	応力	(106)
4.7	擬ポテンシャルの分離型表現式(Kleinman-Bylander(KB)型)	(113)
4.8	対称性を用いた計算の高速化	(117)
4.8.1	対称性を含む定式化	(117)
4.8.2	Monkhorst-Packの特殊点法	(118)
4.9	計算の高速化手法	(121)
4.10	電子系の収束計算手法	(123)
4.10.1	Car-Parrinello(CP)法	(124)
4.10.2	共役勾配法I(Teter-Payne-Allan法:TPA法)	(127)
4.10.3	共役勾配法II(Bylander-Kleinman-Lee法:BKL法)	(132)
4.10.4	残差最小化手法(Residual minimization method – direct inversion in the iterative subspace:RMM-DIIS)	(134)
4.10.5	収束手法の評価	(136)
4.11	金属系の計算手法	(137)
4.11.1	状態の占有数	(137)
4.11.2	部分空間対角化	(140)
4.12	第一原理分子動力学計算プログラムの開発	(141)
5	窒化アルミニウム(AlN)セラミックスの熱伝導率の評価	(149)
5.1	緒言	(149)
5.2	AlNの熱伝導率温度依存性の評価	(150)
5.2.1	Green-Kuboの式	(150)
5.2.2	完全結晶(ウルツ型結晶)の熱伝導率	(151)

目次

5.2.3	点欠陥を持つ結晶の熱伝導率	(152)
5.2.4	閃亜鉛鉱型結晶の熱伝導率	(155)
5.2.5	結言	(157)
6	アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算	(161)
6.1	緒言	(161)
6.2	解析方法	(162)
6.3	解析結果と検討	(163)
6.3.1	粒界の基本的性質	(163)
6.3.2	粒界のSi不純物による影響	(169)
6.4	結言	(175)
7	窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算	(178)
7.1	緒言	(178)
7.2	解析方法	(179)
7.3	解析結果と評価	(180)
7.3.1	界面の原子・電子構造	(180)
7.3.2	界面モデルの第一原理に基づく単軸引張り解析	(185)
7.4	結言	(192)
8	結論	(201)

第1章 緒論

1.1 材料の特性評価のための数値シミュレーション

数値シミュレーションは経済予測，気象の予測，生産システムの評価，構造物の強度評価，材料の機能評価など広範な対象に適用され，それぞれ多大な成果をもたらしている．計算機の能力の十分でなかった時代には，複雑な現象を理想化して，系の支配方程式をできる限り解きやすい形にモデル化するなどの計算機に対する負荷を軽減する工夫をする必要があった．このような制約の下では多くの場合，理想化の段階で理論的枠組み以外からの情報(例えば観測結果)を必要とし，汎用性に乏しく，問題毎に解析アルゴリズムの再考を必要とするのが普通である．しかしながら，巧みな理想化は複雑な現象の中から重要な情報を際立たせることにつながることは見逃せない．これに対し，計算機能力が向上した現在では，こういった理想化を避け，できるだけ基本となる支配方程式を用い，複雑な現象は計算機の中でシミュレートするといった考え方が主流になりつつある．このような方法では，より基本となる方程式を使用すればするほど計算労力は増加し，場合によっては目的とする情報を適当な精密度で得ることが難しくなるが，汎用性が高いのが利点である．最近ではこれらの長所をうまく生かして，詳細な各種情報を得たい場合には微視的な取り扱いを行うアルゴリズムを組み込み，状況に応じて粗視化のレベルを変えるマルチスケールシミュレーション手法が提案され，特にスケール間の相互作用を解明する手段として期待されている．

材料の特性評価という観点からは，近年の著しい構造物のマイクロ化や材料自身の機能化に伴って，後者の複雑な現象を計算機の中でシミュレートするといった取り扱いが求められることが多い．また，このような取扱いは，実験が不可能かもしれない場合にも有効であるため，実験に代わる手段としての期待が寄せられている⁽¹⁾．

本論文では，その後者に属するところの物質を構成する電子・原子を直接的に扱うシミュレーションにより，材料の特性および機能を評価するための具体的

1.2 分子動力学法の発展と現状

な方法について論じる。ただし、力学の枠組内で閉じた取扱いの可能性を徹底的に追求する。すなわち解析中に実験的に評価された経験値を持ち込まないか、または持ち込んだ場合にはその妥当性を最も基本となる原理すなわち第一原理 (first principle)¹に基づき評価する手段を用意しておく。このように基本原理に立ち返ることを可能としておくことで、実験に代わる手段としてシミュレーションを使用することが可能となる。さらには、今後材料研究の有力な手段として発展すると思われるマルチスケールシミュレーション⁽²⁾を実施する際にも、その基本となる情報を提供し、理論体系を確たるものにできる。

原子もしくは原子・電子を直接扱う代表的数値シミュレーション手法として分子動力学法、モンテカルロ法がある。分子動力学法は機械工学、材料工学などの工学の分野でも広く用いられはじめ、その結果、これまで不可能であった原子構造のダイナミクスからの材料の強度・機能評価を行う方途が開かれた。原子1つ1つの動きが組み合わさって表現される様々な現象を眼前に引き出して、そこから多くの知見を獲得することができるという体験が、材料の設計思想や材料そのものの捉え方すら変えつつある。分子動力学法は、原子の古典運動方程式を時間発展的に解いていくという極めて単純で明快なシミュレーション手法でありながら、結果の見方ひとつでそこから思いもよらない新しい情報が得られることがあり、これが多くの分野で受け入れられている理由に違いない。本論文では材料特性評価の手段としての分子動力学法に注目する。

1.2 分子動力学法の発展と現状

最初の分子動力学法による数値シミュレーションは、1957年Alderら⁽³⁾によって行なわれている。彼等は、剛体球の集合によってモデル化された物質系において、液相から固相への相転移が生じることを示した。現在からすれば極めて単純なモデル計算であるが、1930年後半にKirkwoodによって予測されていた相転移現象が計算機上で確認されたことで、原子モデルを用いる数値シミュレーションの有効性が認識された。この業績が、今日の計算機物質科学の基礎を築いたと言っても過言ではない。以降、計算機の実力の飛躍的な向上も手伝って、あらゆる分野で盛んに行なわれるようになる。

Alderらの成功の後、分子動力学法の手法自体が次々と改良され、様々な条件下でのシミュレーションが可能となり、そこから得られる物性値も多岐にわたるようになった。

1963年、Rahman⁽⁴⁾はポテンシャルによって相互作用する質点系を扱うことで、より現実に近いシミュレーションを可能とした。1977年にはRyckaertら⁽⁵⁾が分

¹電子や原子核が量子力学の基本的原理に則り、互いに相互作用しているということ

子内自由度を拘束した分子系のシミュレーションを行ない，結果に直接関係しない非常に高い振動数を持つ分子内の振動モードを凍結することで，時間刻みを大きくとることを可能とし，計算効率を上げることに成功した．また，Andersenら⁽⁶⁾は1980年に定圧下でのシミュレーション技法を確立した．そしてさらにParrinelloら⁽⁷⁾はそれを一般化した定式化を行ない，一定応力下での計算を可能とした．1982年には，Mullinsら⁽⁸⁾によって有限要素法との結合手法が提案され，マクロ-ミクロの結合手法として注目された．これはマルチスケールシミュレーションの1手法であると位置づけることができる．1984年に能勢⁽⁹⁾らは，系に外部熱浴を導入することで，温度一定のシミュレーション手法を確立した．これによって圧力，温度などを一定に保ったシミュレーションが可能となり，分子動力学計算の適用範囲が大きく拡大した．1985年にはCarら⁽¹⁰⁾によって第一原理に基づく高速の分子動力学法が提案され，第一原理分子動力学計算が現実的なものになった．1991年には，Caginら⁽¹¹⁾によってグランドカノニカル系の技法が提案され，原子数が変化する系の扱いも可能となった．

このような手法の発展とともに，原子間相互作用の表現方法，すなわちポテンシャルも，モデル的なものから現実の材料特性を精度よく表現するものへと改良が進んだ．Alderらの剛体球近似ポテンシャルから，ソフトコアである2体相互作用のLennard-Jonesポテンシャルが希ガス元素を中心に使用され，そしてさらに，共有結合材料を扱うため，結合の角度依存性を表現する3体以上の相互作用を導入したStillinger-Weberポテンシャル⁽¹²⁾， Tersoffポテンシャル⁽¹³⁾， Biswas-Hammanポテンシャル⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾などが提案された．これらはシリコンを中心に適用され，成功を収めている．またそれと並行して，金属系での精度向上を目指した，金属自由電子の多体効果を導入した原子埋込み法(Embedded Atom Method:EAM)⁽¹⁶⁾，修正された原子埋込み法(Modified Embedded Atom Method:MEAM)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾や有効媒質理論(Effective Medium Theory:EMT)に基づく手法⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾が提案され，多くの適用例において有効性が示された．さらに近年では，Bond-Orderポテンシャル⁽²¹⁾や陽な形で電子の場を解析に導入したTight-Binding法⁽²²⁾⁽²³⁾，密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学法⁽¹⁰⁾が提案され，計算手法の改良，有効性の検討，および精度向上のための努力が続けられている．このような原子間相互作用を表現する方法の信頼性が向上したことにより，実験に先駆けての材料特性の予測も十分可能となっている．実際，窒化炭素(CN)のように，実験が行われる以前にその構造や弾性特性などが第一原理計算によって予測された例⁽²⁴⁾がある．

一方，これらの発展を支えたのが計算機の能力の大幅な向上にあることは疑う余地がない．計算機はスカラー計算機からベクトル計算機，そして並列計算機と発展して来た．既にスカラー，ベクトル計算機の性能の理論的上限が見えており，これからの計算機の計算能力の飛躍的な向上は並列計算機によること

1.3 第一原理分子動力学法の発展

は明らかである。分子動力学計算にも積極的に並列計算のためのアルゴリズム⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾が導入され始めている。

以上のような手法および計算機の発達により、現在では分子動力学法が適用される計算対象も非常に多岐に渡っている。

分子動力学解析の目的は大きく2つに分けられ、1つは統計力学的な諸量を求める解析、もう1つは原子構造に着目した解析である。前者では熱伝導率⁽³¹⁾、拡散係数⁽³²⁾などを求める解析、後者では表面⁽³³⁾、界面⁽³⁴⁾、き裂⁽³⁵⁾など局所的に不均一な構造を有する系の原子の挙動に関する解析が行なわれている。ただ、これらの解析を実行する多くの場合には、用いている原子間相互作用の表現(ポテンシャル)で妥当性が理論的に保証されている枠組みを越えて(理論的に外挿をして)結果を引き出すことになる。この場合、解析の正当性を確かめる何らかの評価手段があれば、結果の信頼性が高まり有効である。それには、実験が困難な場合には、現段階では第一原理分子動力学計算が最も有力である。第一原理分子動力学法では、それほど大きな系を扱うことはできないが、分子動力学計算を行う際に導入される諸仮定、特に原子間相互作用の表現の適用可能性の検討や、現象の核となる素過程の解析は十分可能である。

本論文では、以上のような認識の下に、現在の第一原理を基本とした分子動力学シミュレーションの中で、実用上信頼性が高いと思われるものについての有効性と可能性について検討するとともに、第一原理より扱うことが有効である問題、例えば実験を始めとする経験的な手法では取扱いが困難であるような問題を取り上げ、解析を実行する。

1.3 第一原理分子動力学法の発展

第一原理分子動力学法とは何かについて、かならずしも明確な定義があるわけではないが、ここでは非経験的分子動力学法の中で、シミュレーション途中で逐次電子状態を第一原理から計算するものを第一原理分子動力学法と呼ぶことにする。

第4章で詳しく記述するが、固体の電子状態の計算法には、通常、バンド計算法が用いられる⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。固体を扱う第一原理分子動力学法の発展は、このバンド計算法の発展と電子状態と原子の動力学解析を結合する手法の発展とに支えられている。

バンド計算は、計算機の進歩に合わせて1970年初頭から行なわれるようになった。当時主に用いられていた手法として、KKR(Korringa-Kohn-Rostoker)法⁽³⁸⁾、APW(augmented-plane-wave)法⁽³⁹⁾があった。これらは解くべき固有値問題の行列要素が固有エネルギーに依存しているため、計算が厄介であった。これを解決す

べく Andersen はこれらを線形化した計算法⁽⁴⁰⁾を提案した。LMTO(linear-muffin-tin-orbital)法⁽⁴¹⁾, LAPW(linear-augmented-plane-wave)法⁽⁴⁰⁾がそれである。これにより非常に高速な計算が可能になった。さらに, LAPW法を発展させて, ポテンシャルに関するマッフィンティン近似を取り除いたFLAPW(full potential-linear-augmented-plane-wave)法⁽⁴²⁾も開発され, 計算精度が大幅に向上した。これらの発展と平行して, 波動関数の展開に平面波を用いた手法が, 価電子が感じるポテンシャル(擬ポテンシャル)の発達から盛んに行なわれるようになった(第4章参照)。特に後者は, 動力学計算に不可欠な原子に作用する力の計算が容易であることから, 動力学計算においてよく用いられている。

このようなバンド計算法の発展に触発される形で, 電子状態と原子の動力学解析を結合する手法が発展してきた。Carらの方法が提案される以前は, バンド計算によって得られた系エネルギーの大小関係から系の安定な構造を求めることが行なわれた。しかし, このような方法は系が複雑になれば即座に破綻をきたしてしまい, 現実的な計算は不可能であった。また, バンド計算から原子に作用する力を求めて, それに従って原子を動かしていく方法も取られたが, バンド計算を行うたびに大規模行列の固有値計算を繰り返し行う必要があり, それが計算を困難としていた。

Carらの方法は, 原子の運動とバンド計算を同時に扱うことで, これらを解決する画期的方法であった。ただ, この方法では, シミュレーションの時間刻みを通常の分子動力学計算の1/10程度に取らねばならず, 計算時間の点では必ずしも有効ではない。その後, 大規模固有値問題を高速にかつメモリー使用量を最小限に留めて解く方法として, 共役勾配法を始めとする方法が開発されたため, 現在では原子の動力学計算とバンド計算を分離する方法が主流となりつつある。本論文では, こうした解析手法の有効性の検討をも行う。

1.4 論文の構成

本論文は, 本章に続く次の7章から構成されている。

第2章では, 第一原理に基づく分子動力学計算を行う準備として, 各種アンサンブルの実現方法, 数値積分法などの非経験的分子動力学法を実行する際の基本的事項について述べる。

第3章, 第4章では, 応用的な問題に分子動力学計算を適用する前段階として, 本論文で用いているいくつかの原子間相互作用の理論並びにその有効性について検討する。

第3章では, まず, 原子間相互作用を特定の関数形で表現する, (1)3体ポテンシャル, (2)EAM, (3)MEAM, (4)EMTの基礎理論について確認する。そして,

1.4 論文の構成

(1)では窒化アルミニウム (AlN) セラミックスに適用するべくポテンシャル中のパラメーターを量子力学に基づく第一原理の分子軌道計算手法により決定し、AlNの諸特性をどの程度正確に表現できるかについて検討する。(2)ではアルミニウム (Al) に適用するためのパラメーターを半経験的に評価し、パラメーターが与えられている(3)、(4)と共に得られる各種材料物性値を第一原理計算および実験結果と比較し、ポテンシャルの有効性を検討する。また、(3)ではAlN、シリコンカーバイド (SiC) セラミックスへ適用し、セラミックス材料に対するMEAM理論の有効性について検討する。

第4章では、原子間相互作用についての関数形を仮定することなく、分子動力学計算を行いながら、逐次量子力学に基づき電子状態を評価することで、原子間の相互作用を決定する、第一原理分子動力学法の理論、高速化手法、それらを用いて開発したプログラムコードの概要、およびその精度について述べる。電子状態の解析は、局所密度汎関数理論に基づき、擬ポテンシャルを導入することによって行なう。計算の高速化の可能性にはプログラムの計算機に応じたチューニング、高速フーリエ変換 (FFT) の使用、計算順序の工夫による計算量の削減に加えて、(A) 擬ポテンシャルと (B) 波動方程式の解法の良否が挙げられるが、これらについては、それぞれこれまでに提案されているいくつかの理論を用いて試験的計算を行い、それらの有効性を比較検討する。

第5章では、分子動力学計算を用いてAlNの熱伝導率特性調べる。その際には、第3章において第一原理的に定めた3体ポテンシャルを利用する。

第6章では、第4章で述べた第一原理分子動力学法を用いてアルミニウムの $\Sigma=5$ 対称傾角粒界、ねじれ粒界の原子・電子構造並びに粒界エネルギーを決定する。原子構造と粒界エネルギーについては、EAM, MEAM, EMTポテンシャルを用いて得られた結果との比較を行うことで、粒界特性評価に対してのこれらのポテンシャルの有効性を検討する。さらに、粒界に不純物としてシリコン (Si) が存在する場合の粒界原子・電子構造の変化と粒界部の弾性特性の変化を調べ、Siの粒界への影響を明らかにする。

第7章では、単独であれば共有-イオン結合および金属結合と全く異なる結合をしているAlNとAlとの界面の原子・電子構造を、第4章で述べた第一原理分子動力学法を用いて決定する。また、界面の強度を界面の吸着エネルギー (Adhesion energy: AE) を評価することにより調べる。さらに、AlN/Al界面モデルの単軸引張りシミュレーションを第一原理的に実行し、その応力-ひずみ曲線を求める。比較のため、AlN, Alそれぞれの単軸引張りシミュレーションも実行する。

第8章では、得られた結果を総括すると共に、今後に残された問題点について論じる。

第1章の参考文献

- (1) 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学(1996), 共立出版.
- (2) Tadmor,E.B., and Oritiz,M., and Phillips,R., Quasicontinuum Analysis of Defect in Solids, *Philos.Mag.,A.*, **73**-6(1996), 1529-1563.
- (3) Alder,B.J. and Wainwright,T.E., Phase Transition for a Hard Sphere System, *J.Chem.Phys.*, **27**(1957), 1208-1209.
- (4) Rahman,H., Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Phys.Rev.*,**A136**-2A(1964), A405-A411.
- (5) Ryckaert,J.P., Ciccotti,G., and Berendsen,H.J.C., Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints : Molecular Dynamics of n-Alkanes, *J.Comp.Phys.*, **23**(1977), 327-341.
- (6) Andersen,H.C., Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J.Chem.Phys.*,**72**-4(1980), 2384-2393.
- (7) Parrinello,M. and Rahman,A., Polymorphic Transition in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J.Appl.Phys*, **52**-12(1981), 7182-7190.
- (8) Mullins,M. and Dokainish,M.A., Simulation of the (001) plane crack in α -Iron Employing a New Boundary Scheme, *Philos.Mag.,A*,**46**-5(1982), 771-787.
- (9) Nose,S., A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J.Chem.Phys.*,**81**-1(1984), 511-519.
- (10) Car,R. and Parrinello,M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys.Rev.Lett.*, **55**-22(1985), 2471-2474.
- (11) Cagin,T. and Pettitt,B.M., Grand Molecular Dynamics: A Method for Open Systems, *Molecular Simulation*, **6**(1991), 5-26.

第1章の参考文献

- (12) Stillinger, F.H. and Waber, T.A., Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, *Phys. Rev., B*, **31**-8(1985), 5262-5271.
- (13) Tersoff, J., New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, **56**-6(1986), 632-635.
- (14) Biswas, R. and Hamann, D.R., Interatomic Potentials for Silicon Structure Energies, *Phys. Rev. Lett.*, **55**-19(1985), 2001-2004.
- (15) Biswas, R. and Hamann, D.R., New Classical Models for Silicon Structural Energies, *Phys. Rev., B*, **36**-12(1987), 6434-6445.
- (16) Daw, M.S. and Baskes, M.I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **50**-17(1983), 1285-1288.
- (17) Baskes, M.I., Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities, *Phys. Rev., B*, **46**-5(1992), 2727-2742.
- (18) Baskes, M.I., The Modified Embedded Atom Method, *Comp. Mater. Modelling*, **42**(1994), 23-35.
- (19) Jacobsen, K.W., Nørskov, J.K., and Puska, M.J., Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory, *Phys. Rev. B*, **35**-14(1987), 7423-7442.
- (20) Stoltze, P., Simulations of the Premelting of Al(110), *J. Chem. Phys.*, **92**-10(1990), 6306-6321.
- (21) Pettifor, D.G., New many-body potential for the bond order, *Phys. Rev. Lett.*, **63**-22(1989), 2480-2483.
- (22) Chadi, D.J., Energy-Minimization Approach to the Atomic Geometry of Semiconductor Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **41**-15(1978), 1062-1065.
- (23) Chadi, D.J., Theoretical Study of the Atomic Structure of Silicon (211), (311), and (331) surface, *Phys. Rev., B*, **29**(1984), 785-792.
- (24) Liu, A.Y. Wentzcovitch, R.M., Stability of Carbon Nitride Solids, *Phys. Rev., B*, **50**-14(1994), 10362-10365.
- (25) Grest, G.S., Dünweg, B., and Kremer, K., Vectorized Link Cell Fortran Code for Molecular Dynamics Simulations for a Large Number of Particles, *Comput. Phys. Commun.*, **55**(1989), 269-285.

第1章の参考文献

- (26) Tildesley,D.J. and Pinches,M.R.S., Large Scale Molecular Dynamics on Parallel Computers using the Link-Cell Algorithm, *Molecular Simulation*, **6**(1991), 51-87.
- (27) Plimpton,S.J. and Hendrickson,B.A., Parallel Molecular Dynamics with the Embedded Atom Method, (MRS Proceedings 291, Pittsburgh, PA, 1993), 37-42.
- (28) Hendrickson,B. and Plimpton,S., A New Parallel Method for Molecular Dynamics Simulation of Macromolecular Systems, *Sandia Technical Report SAND 94-1862*(1994), 1-21.
- (29) Vashishta,P., Kalia,R.K., Leeuw,S.W., Greenwell,D.L., Nakano,A., Jin Yu,W.J., and Wei Li,L.B., Computer Simulation of Materials using Parallel Architectures, *Comput. Mater. Sci.*, **2**(1994) 180-208.
- (30) Plimpton,S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J. Comput. Phys.*, **117**(1995) 1-19.
- (31) 例えば, Kitagawa,H., Shibutani,Y. and Ogata,S., *Ab-initio* Simulation of Thermal Properties of AlN Ceramics, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3**(1995), 521-531.
- (32) 例えば, 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 齋藤賢一, 前川幸弘, Al粒界近傍の原子拡散特性(有効媒質理論に基づく分子動力学解析), 日本機械学会論文集A編, **62-602**(1996), 2358-2363.
- (33) 例えば, Frenken J.W.M. and Van Der Veen, J.F., Dynamics and Melting of Surfaces, *Surf.Sci.*, **178**(1986), 382-395.
- (34) 例えば, Baskes,M.I., Modified Embedded Atom Method : Calculations of Interfaces ,*Sandia Report*,**96-8484**(1996), 3-22.
- (35) 例えば, Nakatani,A., Kitagawa,H., Shibutani,Y., and Nakatani,K., Molecular Dynamics Study on Ductile Crack Process (Effect of Temperature on Dislocation Nucleation), *Mater. Sci. Res. Int.*, **1-1**(1995), 11-16.
- (36) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 固体—構造と物性—(1994), 岩波書店.
- (37) 和光信也, コンピュータでみる固体の中の電子 バンド計算の基礎と応用 (1992), 講談社サイエンティフィク.

第1章の参考文献

- (38) Korringa, J., On the Calculation of the Energy of a Bloch Wave in a Metal, *Physica*, **13**(1947), 392-400.
- (39) Slater, J.C., Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.*, **51**(1937), 846-851.
- (40) Andersen, O.K., Linear Methods in Band Theory, *Phys. Rev., B*, **12**(1975), 3060-3083.
- (41) Skriver, H.L., The LMTO Method, (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- (42) Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M., and Freeman, A.J., Full-Potential Self-Consistent Linearized-Augmented-Plane-Wave Method for Calculating the Electronic Structure of Molecules and Surfaces: O₂ Molecule, *Phys. Rev., B*, **24-2**(1981), 864-875.

第2章 非経験的分子動力学計算のための準備

2.1 緒言

分子動力学法は、何らかの力学的相互作用をする粒子(原子, 分子, クラスタ)系の時間発展をニュートンの運動方程式,

$$\mathbf{F}_I = m_I \ddot{\mathbf{R}}_I \quad (I = 1, \dots, N) \dots\dots\dots (2.1.1)$$

に基づき決定論的に求めていく解析手法である。ここに、 \mathbf{F}_I , m_I , \mathbf{R}_I は、それぞれ、他の粒子との相互作用や外力に起因する粒子Iにかかる力、粒子Iの質量、粒子Iの位置ベクトルを表し、ドットは時間微分を表している。式(2.1.1)を数值的に解くことは、計算量が粒子数に比例して増加するだけで原理的に難しいことではない。しかし、相互作用する一般的な3体以上の問題を解析的に解くことは不可能であるため、このような数值的な取扱いは多体系のダイナミックスを扱う場合には必須であり、また唯一の手法である。ただし、本論文のように粒子として原子/分子を扱う場合には、数値積分の精度を保つため 10^{-15} secの非常に短い時間刻みを採用する必要があることと、現在の計算機の性能では 10^8 個程度までの粒子しか扱えないことから、解析できる粒子系の空間的/時間的規模が制約される。

一方、統計力学的な視点からみれば、分子動力学法は位相空間内のトラジェクトリーを計算する手法であると位置づけることができる。3次元空間に分布する N 個の粒子系の時間発展は各粒子の運動量と位置からなる $6N$ 次元空間内のトラジェクトリーとして記述される。エネルギー、温度、圧力といった熱力学的諸量を保存するようなアンサンブルに対してのトラジェクトリーを計算することにより、様々なマクロ的特性値を導出することが可能である。

本論文では、原子の集合体である物質を粒子系としてモデル化し、原子間相互作用の評価にあたって、経験的要素をパラメーターとして持ち込まない¹非経験

¹経験的要素をパラメーターとしては持ち込まないが、結果の評価等には勿論必要である。また、第一原理からも確認されている実験値については一部使用することがある。

2.2 周期境界条件

的分子動力学法を主として用いることにより，物質の特性の評価を行なう。

非経験的手法は2種類に分けることができる。1つは原子間相互作用を表す関数形を材料の基本的特性に合わせて予め仮定しておき，そこに含まれるパラメータを何らかの第一原理計算手法によって決定するというものである。ここで第一原理計算手法とは量子力学理論によって，電子状態計算を陽に行うことを基礎とする解析法を指す。Biswas-Hamman ポテンシャル⁽¹⁾⁽²⁾やEMT⁽³⁾による分子動力学法がその例であり，原子のダイナミクスを追跡する計算は，経験的ポテンシャルに基づくものと同じである。この手法では，関数形を選択する際に，ある程度対象とする材料の特性を知っておく必要がある。

もう1つは原子間系の動力学計算と並行して，電子状態を第一原理から計算し，その時々に応じた原子間相互作用を決定していくという手法である。Car-Parrinello法(CP法)⁽⁴⁾などがその例である。この手法では原理的には原子配置と原子の種類が与えられれば解析が可能となるため，先験性が高く，精度の高い計算では十分に実験と同一視することができる。ただし，計算量が多く，大きな系を扱えないことが欠点である。

本章ではまず本論文の分子動力学計算において使用する手法全般について簡単に述べる。

2.2 周期境界条件

分子動力学計算によって材料のマクロな特性値を得ようとする場合には，扱える原子数がマクロ材料の原子数に比べ少な過ぎるため，境界や表面などの影響が大きくなり，得られる結果の精度が悪い。この問題を解決するために，図2.2.1に示すような周期境界条件(Periodic Boundary Condition:PBC)を境界条件として導入する。PBCは基本となる N 個の原子が含まれるセルを考え，そのセルが空間や平面内に無限に敷き詰められているとする手法である。もし，ある粒子が基本セルからある速度をもって出た場合には，同時に同じ粒子が同じ速度をもって相対する側から入る。こうしておけば計算は基本セルについてのみ行えばよいため効率がよい。ただし，セル内で起こる現象の影響が遠距離に及ぶ場合や，セルの大きさ以上の長周期の現象を追いかける場合には正しい結果が得られないことに注意しなければならない。よって，セルはその大きさを変更しても得るべき結果に影響が出ない程度に大きく取っておく必要がある。また，十分な大きさが確保できない場合にはPBCによって失われている情報があることを承知しておく必要がある。

全方向に周期条件を課した基本セル中に内部構造を含む場合，基本セルはスーパーセルと呼ばれることがある。

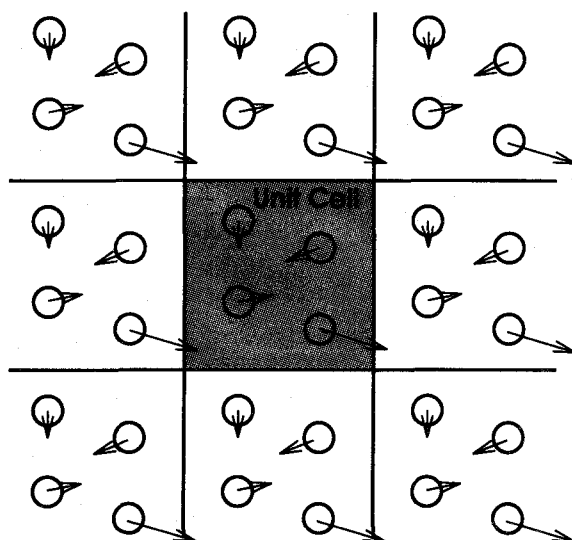


Fig. 2.2.1 Periodic Boundary Conditions

2.3 アンサンブル

物質系のマクロ的状態を規定して分子動力学シミュレーションを実行するために、粒子数 N 、温度 T 、全エネルギー E 、体積 V 、エンタルピー H 、圧力 P (応力 t)、のうち3つを一定に保つ手法の幾つかが既に確立されている。以下の検討において必要な、NVEアンサンブル、NVTアンサンブル、HPNアンサンブル、NTPアンサンブルを実現するための方法について簡単に紹介する。

2.3.1 エネルギー一定の分子動力学法(NVEアンサンブル)

ポテンシャル V で記述される相互作用している N 個の原子系が体積一定の条件下にあるとき、ラグランジェの運動方程式は、

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} \right) = 0 \dots\dots\dots (2.3.1)$$

と書ける。ここに、ラグランジアン \mathcal{L} は運動エネルギー \mathcal{K} とポテンシャルエネルギー V によって次式のとおり定義される。

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - V \dots\dots\dots (2.3.2)$$

ここで、

2.3 アンサンブル

$$\mathcal{K} = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} m_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 \dots \dots \dots (2.3.3)$$

である。また、 \mathcal{V} は原子間のポテンシャルの系全体での総和である。 $\mathbf{F}_I = -\partial\mathcal{V}/\partial\mathbf{R}_I$ と置けるので、式(2.3.1)~(2.3.3)より、式(2.1.1)が導ける。原子にかかる力が保存力である時、系のハミルトニアンは一定となる。この保存系はミクロカノニカルアンサンブルと呼ばれ、系の全エネルギーは保存されて、

$$E_{tot} = \mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{V} \dots \dots \dots (2.3.4)$$

である。

2.3.2 温度一定の分子動力学法(NVTアンサンブル)

N , V に加えて、温度 T が一定であるようなカノニカル分布を実現する手法にNose⁽⁵⁾の方法がある。Noseは熱浴に接する原子系を考え、その分子動力学計算を行うにあたって、それらとの間の熱交換のための付加的な自由度 f を導入した。この f は現実系とエネルギー一定の仮想系(諸量をプライムをつけて表現する)とを次式で結び付ける。

$$f dt' = dt \dots \dots \dots (2.3.5)$$

仮想系のハミルトニアンを次式で定義することで、現実系では温度が一定に保たれることが示される。

$$\mathcal{H} = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} m_I f^2 \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \mathcal{V} + \frac{1}{2} Q \dot{f}^2 + (3N+1)k_B T_{ex} \ln f \dots \dots \dots (2.3.6)$$

ここに、 k_B はボルツマン定数、 T_{ex} は熱浴の温度、 Q は自由度 f に対する仮想的質量である。現実系のハミルトニアンは一定に保たれないことに注意しなければならない。式(2.3.6)より、運動方程式は、

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{1}{f^2} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{R}_I} - 2m_I \dot{\mathbf{R}}_I \frac{\dot{f}}{f} \quad I = 1, \dots, N \dots \dots \dots (2.3.7)$$

$$Q \ddot{f} = \sum_{I=1}^N m_I f \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \frac{1}{f} (3N+1) k_B T_{ex} \dots \dots \dots (2.3.8)$$

となり、実際にはこれらの式を解いていくことになる。以上の定式化において $f=1$, $\dot{f}=0$ とすればハミルトニアンはミクロカノニカルアンサンブルの場合

第2章 非経験的分子動力学計算のための準備

と一致する。運動方程式の数値積分の精度は、式(2.3.6)が一定に保たれているかどうかで確認することができる。

2.3.3 圧力(応力)一定の分子動力学法 (HPNアンサンブル)

圧力一定の手法⁽⁶⁾⁽⁷⁾は、温度一定の手法と組み合わせて用いられることが多い。ここではより一般的な圧力・温度一定の場合(NTPアンサンブル)を取り扱う方法について検討を加えておく。いま互いに一次独立なベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} および \mathbf{c} によって作られる平行6面体の基本セルについて解析を行なうと考える。3次元直交デカルト座標系での原子の位置ベクトルの表現 \mathbf{R}_I と、次式で関係付けられるセル内の規格化された内部座標系での原子の位置ベクトル \mathbf{s}_I を考える。

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{h}\mathbf{s}_I \dots\dots\dots (2.3.9)$$

ここで、

$$\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \dots\dots\dots (2.3.10)$$

であり、 \mathbf{h} は3×3の行列である。ハミルトニアンを次のように定義すれば、NTPアンサンブルが実現できる。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} m_I f^2 \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_I + \mathcal{V} + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) \\ + \Omega \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\epsilon}) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 + (3N + 1) k_B T_{ex} \ln s \dots\dots\dots (2.3.11) \end{aligned}$$

ここで、

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \mathbf{h}, \dots\dots\dots (2.3.12)$$

$$\omega_0 = \det(\mathbf{h}_0) \dots\dots\dots (2.3.13)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ は外部応力テンソル、 $\boldsymbol{\epsilon}$ はGreenのひずみテンソルで次式で定義できる。

$$\boldsymbol{\epsilon} = \frac{1}{2} ((\mathbf{h}^T)^{-1} \mathbf{G} \mathbf{h}^T - \mathbf{I}) \dots\dots\dots (2.3.14)$$

2.4 数値積分手法

以上より，運動方程式は，

$$m_I \ddot{\mathbf{s}}_I = -\frac{1}{f^2} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{R}_I} - 2m_I \dot{\mathbf{s}}_I \frac{\dot{f}}{f} - m_I \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_I \quad I = 1, \dots, N \dots \dots \dots (2.3.15)$$

$$Q \ddot{f} = \sum_{I=1}^N m_I f \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_I - \frac{1}{f} (3N+1) k_B T_{ex} \dots \dots \dots (2.3.16)$$

$$W \ddot{\mathbf{h}} = \mathcal{P} \mathbf{A} - \mathbf{h} \mathbf{\Gamma} \dots \dots \dots (2.3.17)$$

となる．ここで，

$$\mathcal{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_{I=1}^N \left(m_I f^2 \mathbf{h} \dot{\mathbf{s}}_I \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{h}^T - \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \mathbf{R}_I} \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{h}^T \right) \dots \dots \dots (2.3.18)$$

$$\mathbf{A} = \Omega (\mathbf{h}^T)^{-1} \dots \dots \dots (2.3.19)$$

$$\mathbf{\Gamma} = \Omega_0 \mathbf{h}_0^{-1} \boldsymbol{\sigma} (\mathbf{h}_0^T)^{-1} \dots \dots \dots (2.3.20)$$

であり， \mathcal{P} は瞬間のセル内部の応力テンソル， $\mathbf{\Gamma}$ は外部から付加される応力に起因する一定のテンソルである．ここで， $f=1$ ， $\dot{f}=0$ とおけば，ハミルトニアンは次式のようになり，

$$\mathcal{H} = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} m_I \dot{\mathbf{s}}_I^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_I + \mathcal{V} + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) + \Omega \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\epsilon}) \dots \dots \dots (2.3.21)$$

これは内部エネルギーを U と書けば，近似的に

$$\mathcal{H} = U + \Omega \text{Tr}(\boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\epsilon}) \dots \dots \dots (2.3.22)$$

と書け，系のエンタルピーとなる．つまりエンタルピー一定のアンサンブル (HPN) が実現できる．ただしここで，セルの運動エネルギーの項(式(2.3.21)の右辺第3項)は，セルの運動を原子の運動の速度に比して十分遅いと考え，その他の項にくらべて小さいとして無視している．

2.4 数値積分手法

常微分方程式の数値積分手法には多くの手法が提案されており，基本的にはそのどれもが微分方程式を有限の差分方程式に変換する手法である．分子動力学

第2章 非経験的分子動力学計算のための準備

法では式(2.1.1)中の力の計算に時間を要するため、力の計算回数が少ないベルレ法⁽⁸⁾、ギヤ法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、がよく用いられている。最近ではより効率のよい方法としてTuckermanら⁽¹¹⁾による多重時間刻み法が注目を集めている。

本論文では、次に述べるベルレ法、ギヤ法を用い解析を実施する。

2.4.1 ベルレ法

ベルレ法は、計算労力が少なく、しかもミクロカノニカルアンサンブルにおいては安定な手法であることが知られている。

時刻 $t + \Delta t$ 、 $t - \Delta t$ での粒子の座標 \mathbf{R}_I を Taylor 級数に展開し、式(2.1.1)を用いると、

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \Delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} + O((\Delta t)^3) \dots \dots \dots (2.4.1)$$

$$\mathbf{R}_I(t - \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) - \Delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} + O((\Delta t)^3) \dots \dots \dots (2.4.2)$$

両式より $\dot{\mathbf{R}}_I(t)$ を消去して整理するとベルレの公式

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} + O((\Delta t)^4) \dots \dots \dots (2.4.3)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_I = \frac{\mathbf{R}_I(t + \Delta t) - \mathbf{R}_I(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^4) \dots \dots \dots (2.4.4)$$

が得られる。このベルレの公式の問題点は式(2.4.3)の1, 2項目と3項目のようにオーダーの大きく異なる数値の和が含まれており、長時間のシミュレーションでは計算誤差が蓄積し、十分な精度が得られないことにある。Hockneyら⁽¹²⁾は2階の常微分方程式である式(2.1.1)を次のように2つの1階の常微分方程式の問題に置き換え、この問題を解決した。

$$m_I \frac{d\mathbf{v}_I}{dt} = \mathbf{F}_I \dots \dots \dots (2.4.5)$$

$$\frac{d\mathbf{R}_I}{dt} = \mathbf{v}_I \dots \dots \dots (2.4.6)$$

ここで、速度 \mathbf{v}_I の微分を

2.4 数値積分手法

$$\frac{\mathbf{v}_I(t + \frac{\Delta t}{2}) - \mathbf{v}_I(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} = \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} \dots\dots\dots (2.4.7)$$

で与えると、これから時刻 $t + \frac{\Delta t}{2}$ での速度は次式で与えられる。

$$\mathbf{v}_I\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_I\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_I(t)}{m_I} \dots\dots\dots (2.4.8)$$

一方、同時刻での位置ベクトルの微係数を次式で与える。

$$\frac{\mathbf{R}_I(t + \Delta t) - \mathbf{R}_I(t)}{\Delta t} = \mathbf{v}_I\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \dots\dots\dots (2.4.9)$$

これから $t + \Delta t$ での位置ベクトルは、

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \Delta t \mathbf{v}_I\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \dots\dots\dots (2.4.10)$$

と書ける。このように速度と位置ベクトルの計算時刻を $\frac{\Delta t}{2}$ だけずらせることで桁落ちを防ぐことができる。

2.4.2 ギヤの予測子-修正子法

ギヤの方法は力の評価回数が1ステップにつき1回にできることと、Noseの方法など、ミクロカノニカルアンサンブル以外のアンサンブルを実現する場合にもベルレ法に比べ精度よく計算が実行できることから、分子動力学法において広く用いられている。ここでは、5次精度のギヤの公式について述べる。

運動方程式は一般に、

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) \dots\dots\dots (2.4.11)$$

と表される。まず、ステップ n での原子 i についてベクトル

$$\mathbf{Y}_i^{\{n\}} = \left(\mathbf{r}_i^{\{n\}}, \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i^{\{n\}}, \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \ddot{\mathbf{r}}_i^{\{n\}}, \frac{1}{3!}(\Delta t)^3 \mathbf{r}_i^{(3)\{n\}}, \frac{1}{4!}(\Delta t)^4 \mathbf{r}_i^{(4)\{n\}} \right)^T \dots\dots (2.4.12)$$

を考える。ここで Δt は時間ステップを表す。

$n+1$ ステップの値を

第2章 非経験的分子動力学計算のための準備

$$\tilde{\mathbf{Y}}_i^{\{n+1\}} = \mathbf{B}\mathbf{Y}_i^{\{n\}} \dots \dots \dots (2.4.13)$$

で予測し、この $\tilde{\mathbf{Y}}_i^{\{n+1\}}$ を用いて式(2.4.11)の右辺の \mathbf{F}_i に代入し、

$$\mathbf{Y}_i^{\{n+1\}} = \tilde{\mathbf{Y}}_i^{\{n+1\}} + \mathbf{b}\frac{1}{2}(\Delta t)^2 \left(\tilde{\mathbf{F}}_i - \ddot{\mathbf{r}}_i^{\{n+1\}} \right) \dots \dots \dots (2.4.14)$$

で修正する。ここで、 $\tilde{\mathbf{F}}_i$ は予測した $\tilde{\mathbf{Y}}_i^{\{n+1\}}$ を用いて計算した \mathbf{F}_i の値であり、

$$\tilde{\mathbf{F}}_i = \mathbf{F}_i \left(\tilde{\mathbf{Y}}_1^{\{n+1\}}, \tilde{\mathbf{Y}}_2^{\{n+1\}}, \dots, \tilde{\mathbf{Y}}_N^{\{n+1\}} \right) \dots \dots \dots (2.4.15)$$

である。式(2.4.13)で表されるものを予測子、式(2.4.14)で表されるものを修正子と呼び、 \mathbf{B} は

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \dots \dots \dots (2.4.16)$$

であり、 \mathbf{b} は

$$\mathbf{b} = \left(\frac{19}{120}, \frac{3}{4}, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{12} \right)^T \dots \dots \dots (2.4.17)$$

にとられる。式(2.4.12)には加速度以上の高次の時間微分の項が現れるが、実際の計算ではこれらを前ステップ、前々ステップの加速度で近似表現して用いる。

2.5 クーロン力の計算法(Ewald法)

通常原子間相互作用は比較的短距離であるので、ある原子に加わる力などを計算する場合、その原子に近接する比較的少数の原子について調べればよいが、クーロン力のように長距離におよぶ相互作用に対しては、工夫が必要である。

クーロンポテンシャルは一般に原子間距離 r に対して $1/r$ のオーダーで作用するため、かなり離れた原子間でも解析上無視できない大きさとなる(ただし、力は $1/r^2$ のオーダーで作用する)。よって、クーロン相互作用を切断距離 r_c を導入して、十分に小さな誤差の範囲に抑えるためには、 r_c を相当大きく取らねばならず、これは数値計算上かなりの負担になる。

2.5 クーロン力の計算法(Ewald法)

PBCが採用できる場合に、クーロン相互作用を少ない計算量で、かつ十分な精度で計算する方法にEwaldの方法⁽¹³⁾がある。この方法は、イオン結晶のクーロンポテンシャルによる凝集エネルギーを計算するためにEwaldが開発した方法で、これを用いれば、解析セル内の原子間のクーロン相互作用はもちろん、セル外の原子からの相互作用も少ない計算労力で、精度よく考慮することができる。

一般に同じセルが周期的に配列している系の全クーロンエネルギーは次式で求められる。ただし、 a, a' についての和はセル内の全原子、 \mathbf{R} については全結晶について取るものとする。

$$\Phi_c = \frac{1}{2} \sum_{aa'} \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|} \dots \dots \dots (2.5.1)$$

今、関数 $F(\mathbf{r})$ を

$$F(\mathbf{r}) = \sum_{a'} \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z_{a'}}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}|} \dots \dots \dots (2.5.2)$$

で定義すると、これより、 Φ_c は、

$$\Phi_c = \frac{1}{2} \sum_a Z_a \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_a} \left\{ F(\mathbf{r}) - \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}|} \right\} \dots \dots \dots (2.5.3)$$

となる。{ } 中の第2項は、第1項に式(2.5.2)を代入したときに現れる $\mathbf{R} = 0, a = a'$ のときの発散項を打ち消す役割を果たす。 $1/r$ が次式のようにガウス型関数の重ね合わせで記述できることを利用して、式(2.5.2)を書き直す。

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp[-r^2 \rho^2] d\rho = \frac{1}{r} \dots \dots \dots (2.5.4)$$

そして、積分区間を $[0, \gamma], [\gamma, \infty)$ に分割し、最初の項をフーリエ級数を用いて表現すると、式(2.5.2)は、

$$F(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\Omega_{at}} \sum_{a'} Z_{a'} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{2}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left[-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right] \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a'})] \\ + \sum_{a'} \sum_{\mathbf{R}} Z_{a'} \frac{\operatorname{erfc}(\gamma|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}|} + F(\mathbf{r})_{\mathbf{G}=0} \dots \dots \dots (2.5.5)$$

と表わせる。ここで、 Ω_{at} , \mathbf{G} はそれぞれセルの体積、逆格子ベクトルである。また、 $\mathbf{G} = 0$ の項は、

第2章 非経験的分子動力学計算のための準備

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{r}) &= \lim_{G \rightarrow 0} \int_0^\gamma \frac{2\pi}{\Omega_{at}} \sum_{a'} Z_{a'} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{\rho^3} \exp \left[-\frac{\pi^2 |\mathbf{G}|^2}{\rho^2 4\pi^2} + i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a'}) \right] d\rho \\
 &= \frac{\pi}{\Omega_{at}} \lim_{G \rightarrow 0} \sum_{a'} Z_{a'} \frac{4}{|\mathbf{G}|^2} \exp \left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2} \right) \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{a'})] \dots \dots \dots (2.5.6)
 \end{aligned}$$

となる。最終的に、式(2.5.1)は次式で表現できる。

$$\begin{aligned}
 E_{Ewald} = \Phi_c &= \frac{1}{2} \sum_{aa'} \sum_{G \neq 0} Z_a Z_{a'} \frac{4\pi}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})] \exp \left[-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2} \right] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{aa'} \sum_{\mathbf{R}} Z_a Z_{a'} \frac{\text{erfc}(\gamma |\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}|)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}|} \\
 &\quad - \frac{\gamma}{\sqrt{\pi}} \sum_a Z_a^2 - \frac{\pi N_{at}^2}{2\Omega_{at} \gamma^2} + \lim_{G \rightarrow 0} \frac{2\pi N_{at}^2}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} \dots \dots \dots (2.5.7)
 \end{aligned}$$

ただし、第2項の \mathbf{R} についての和は $a = a'$ かつ $\mathbf{R} = 0$ を除外する。最後の項はこのままでは発散してしまうが、セルが中性であることにより最後から2番目の項もしくはその他の電荷による項などとあわせて有限値にできる。式(2.5.7)の計算は、式(2.5.1)の計算に比べはるかに効率が良い。逆格子ベクトルでの和と γ は深く関係しており、 γ をうまくとることによって必要な逆格子ベクトルの個数を減らすことができる。図2.5.1は+4の電荷を持つSi原子がダイヤモンド構造を取っているときの単位セル($a=5.43 \text{ \AA}=10.26 \text{ a.u.}$, 8個の原子を含む)の静電エネルギーを求めたグラフである。ただし、このグラフでは単位に原子単位(原子単位については第4章に述べる)を用いており、 \mathbf{R} についての和は隣接するセルまでとしている。平坦部分が正解であり、この場合は $\gamma = 0.3$ 付近をとれば $|G_{max}|^2 \leq 1$ でも十分な精度が得られることがわかる。 γ の選び方が適切でないと、多くの \mathbf{G} での和が必要なこともわかる。

2.5 クーロン力の計算法(Ewald法)

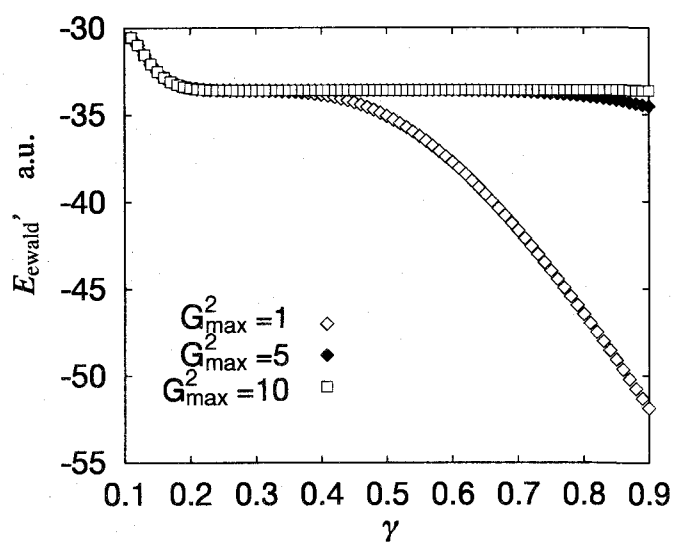


Fig. 2.5.1 Test calculation of the Ewald summation for a cell contains eight silicon +4 ions. The x-axis shows a parameter γ in the Ewald equation. The y-axis shows the total Ewald energy of the cell. G_{max} is the maximum length of using reciprocal vector in atomic unit.

第2章の参考文献

- (1) Biswas,R. and Hamann,D.R., Interatomic Potentials for Silicon Structure Energies, *Phys.Rev.Lett.*, **55**-19(1985), 2001-2004.
- (2) Biswas,R. and Hamann,D.R., New Classical Models for Silicon Structural Energies, *Phys.Rev.,B*, **36**-12(1987), 6434-6445.
- (3) Jacobsen,K.W., Nørskov,J.K., and Puska,M.J., Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory, *Phys. Rev.,B*, **35**-14(1987), 7423-7442.
- (4) Car,R. and Parrinello,M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys.Rev.Lett.* , **55**-22(1985), 2471-2474.
- (5) Nose,S., A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J.Chem.Phys.*, **81**-1(1984), 511-519.
- (6) Andersen,H.C., Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J.Chem.Phys.*, **72**-4(1980), 2384-2393.
- (7) Parrinello,M. and Rahman,A., Polymorphic Transition in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J.Appl.Phys*, **52**-12(1981), 7182-7190.
- (8) Verlet,L., Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Johns Molecules, *Phys.Rev.*, **159**-1(1967), 98-103.
- (9) Gear,C.W., "Numerical Initial Value Problem in Ordinary Differential Equations" (Prentice-Hall,1971).
- (10) 中谷彰宏, 金属多結晶体の破壊機構の分子動力学法による研究, 学位論文(大阪大学), (1992), 25.
- (11) Tuckerman,M. and Berne, B.J., Reversible Multiple Time Scale Molecular Dynamics, *J.Chem.Phys.*, **97**(1992), 1990-2001.

第2章の参考文献

- (12) Hockney,R.W., The Potential Calculation and Some Applications, *Methods Comput. Phys*, **9**(1970), 135-211.
- (13) Ewald,P.P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **64**(1921), 253-287.

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

3.1 緒言

原理的には原子核と電子がそれぞれ電荷をもつ粒子として静電相互作用するとし、対象とする系に存在するこれらの粒子すべての多体相関を考慮した波動方程式を解くことにより原子間の相互作用を決定することができるが、実際に計算を実行することは到底不可能である。そのため、通常図3.1.1に示すように幾つかの近似を導入し、計算可能な表現に帰着させることが行なわれる。

まず、ほとんどの分子動力学計算では断熱近似(Born-Oppenheimer近似)と原子核の運動が古典運動方程式に則ることが仮定として導入されている。前者では、原子核の質量に比して電子の質量が十分小さいことに着目し、原子核の運動に対して電子は即座に反応してそれに完全に追従すると考えている。これにより、原子核と電子の運動は独立して扱うことが可能となる。後者では、量子効果が顕著となる水素原子のような非常に軽い粒子を除いて、ニュートンの運動方程式が事実上十分な精度を持っていることを根拠としている。

断熱近似を導入することで、系のポテンシャルエネルギーは原子座標の関数として表現することが可能となる。2体ポテンシャルや3体ポテンシャルは、このポテンシャルエネルギーを N 体相関関数で展開できるとして、それを有限個の展開で打ち切る近似をしたものであると見なすことができる。これらは電子を陽に扱うことはせず、結果の関数形に含まれるパラメータを別の情報をもとに決定することが行なわれる。それに対し電子状態を少しでも陽に扱おうとする場合には、波動方程式を解く必要が出てくるが、電子の多体相関を含んだこの方程式を厳密に解くことは現実的には不可能である。そこで、この場合には通常一電子近似が導入される。これはある電子からみるとその他の電子はその周りに存在する電荷の場として捉えることができるとする近似である。この近似を用いて導いた電子の波動方程式はKohn-Sham⁽¹⁾方程式と呼ばれ、自己無撞着(Self-Consistent: 演算子自身に波動関数が含まれている方程式系から整合性のある解を求める)に解くことが要求される。これを解く方法としてCP法⁽²⁾などが

3.2 3体ポテンシャル

ある。しかし、自己無撞着な計算には通常多くの計算時間を要するので、精度の高い電子の状態が必要でない場合にはさらになんらかの近似を導入して決定論的に方程式を評価する方法がとられることが多い。Harris 汎関数を用いる方法⁽³⁾⁽⁴⁾や有効媒質理論に基づく手法⁽⁵⁾⁽⁶⁾がその例である。

分子動力学法で解析結果を左右する最も重要な要因は粒子間に働く相互作用の表現である。求めようとする結果の精度や計算の性格などをよく検討した上、どのような表現を用いるか慎重に決めなければならない。そのためには、使用する相互作用の表現において何が仮定されているか、何が近似として導入されているかを十分に把握しておくことが必要である。本章では、応用的な解析を行う前に、主に固体に対して用いられる原子間ポテンシャルおよびその理論(3体ポテンシャル, EAM, MEAM, EMT)の非経験的な立場からの評価を行い、その有効性について検討を行なう。

3.2 3体ポテンシャル

3体ポテンシャルは2体ポテンシャルでは表現できない結合の角度依存性を陽に表現できるため、共有結合性の強い物質に対して採用される。また、結合の角度依存性を扱える最も簡単なモデルであるため、計算時間の点で有利であり、長時間、大規模シミュレーションに適している。ここでは、第5章で熱伝導特性の評価を行なう窒化アルミニウム(AIN)に対して、第一原理計算に基づき行なったポテンシャル関数の決定法とその評価について述べる。

3.2.1 原子間ポテンシャルの表式

AIN中のAl原子とN原子との間の結合は、共有結合のみならず、N原子への電子の局在化に起因するイオン結合の性質を持っていることはよく知られている⁽⁷⁾。共有結合は sp^3 混成軌道の生成によるもので、短距離結合である。その結合エネルギーは結合距離だけでなく結合角に強く依存するため、AINは局所的に正四面体構造をとっている。一方、イオン結合性は長距離のクーロン相互作用が生じていることを意味している。これらの結合特性の組み合わせの結果、ウルツ鉱型構造がAINの最も安定な構造となっている。

分子動力学シミュレーションを行う際にも、以上の特性を導入するために、原子間相互作用には2体間相互作用に加え、3体間相互作用を考慮したポテンシャルを使用する必要がある。そのためここでは、次の関数形を使用する。

$$\Phi = \sum_{\substack{ij \\ i>j}} \phi_{2B}(r_{ij}) + \sum_{\substack{ijk \\ i \neq j, i \neq k, j > k}} \phi_{3B}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}), \dots \dots \dots (3.2.1)$$

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

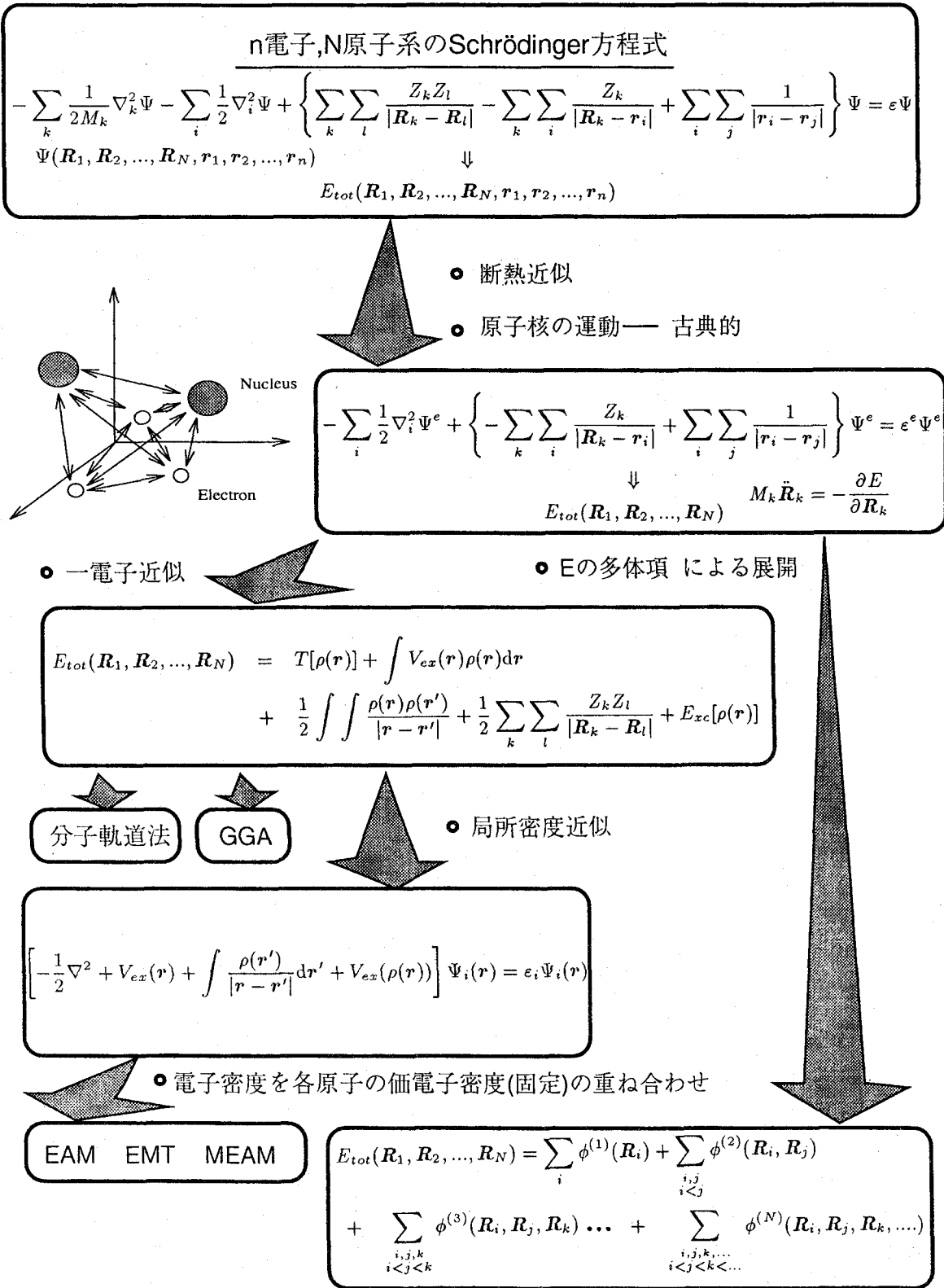


Fig. 3.1.1 Various theoretical treatment to evaluate the interatomic potential

3.2 3体ポテンシャル

ここで、 r_{ij} はi原子と、j原子の距離を表し、 θ_{jik} はi-j原子間結合と、j-k原子間結合によって作られる角度を表す。式(3.2.1)の右辺第1項は2体間相互作用であり、これにはBorn-Mayer-Higgins型⁽⁸⁾の関数形を採用することにする。

$$\phi_{2B}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j e^2}{r} + (B_i + B_j) \exp \left[-\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j} \right] - \frac{c_i c_j}{r^6}, \dots \dots \dots (3.2.2)$$

式(3.2.2)の右辺第1, 第2, 第3項はそれぞれ、クーロン相互作用, 原子間の反発相互作用, 双極子モーメント (dipole moment) 相互作用を表している。

式(3.2.1)の第2項は3体相互作用に相当し、結合距離と結合角の関数となっている。これには以下の関数形を使用する。

$$\phi_{3B}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = C \exp \left[\alpha \frac{(r_{ij} + r_{ik})}{2} \right] (\theta_{jik} - \theta_0)^2 f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}), \dots \dots \dots (3.2.3)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & ; r < R - D \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \sin \left[\frac{\pi(r - R)}{2D} \right] \right\} & ; R - D < r < R + D \\ 0 & ; r > R + D \end{cases}, \dots \dots \dots (3.2.4)$$

ここで、 $f_c(r)$ はカットオフ関数で、3体相互作用が短距離相互作用であるとして導入している。

3.2.2 原子間ポテンシャルのパラメーターの決定

式(3.2.2)~(3.2.4)中のポテンシャルパラメーターを、AINクラスターに対する第一原理分子軌道計算により求めたエネルギー曲面をうまく再現するように決定する。図3.2.1はパラメーター決定の際に用いた $Al_4N_4H_{18}$ クラスターを示している。これはAINの基本結晶構造となっているウルツ鉱型構造の一部である。水素原子をすべての端のAlおよびN原子にそれぞれ3つつ付加し、結晶中における電子構造をできるだけ忠実に再現するように配慮する。エネルギー曲面は、最隣接のAlとN間の距離とクラスター内の結合角を変化させることにより求める。なお、分子軌道計算にはGAUSSIAN⁽⁹⁾を用いており、基底関数にはSTO-3Gを用いている。

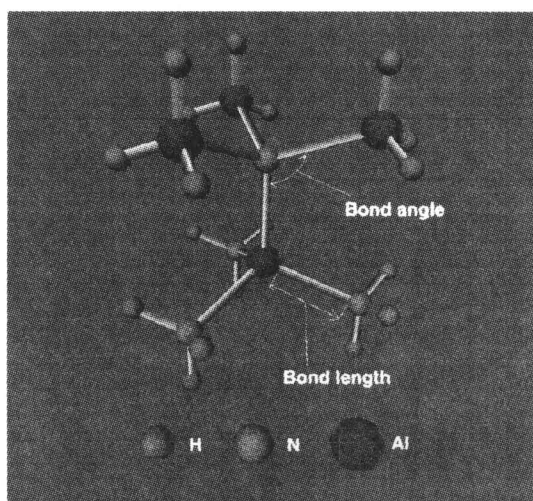


Fig. 3.2.1 An $\text{Al}_4\text{N}_4\text{H}_{18}$ cluster used for *ab-initio* MO-calculation (Distance between Al-H and N-H is fixed as 1.0 \AA .)

図3.2.2は得られたエネルギー曲面を示している。クラスターの全エネルギーは結合角および結合距離がそれぞれ 107° , 1.91 \AA のときに最小値をとっており、これは実験値 107.7° , 1.92 \AA ⁽¹⁰⁾ とよい一致を示している。

最小2乗法によりエネルギー曲面にフィットして決定した式 (3.2.2)~(3.2.4) に含まれるパラメーターを表3.2.1に示す。

3.2.3 原子間ポテンシャルの評価

決定したポテンシャルの精度を検討するために、ウルツ鉱型および閃亜鉛鉱型原子構造を仮定した場合のエネルギー曲線を求める。計算にはそれぞれ 図 3.2.3, 図 3.2.4 の基本セルを用い、全方向周期境界条件を採用している。ウルツ鉱型のエネルギーの計算では、格子定数の比 c/a と内部パラメーター u は実験⁽¹¹⁾より得られている値に固定している。長距離のクーロン相互作用の取扱いは、Ewaldの方法⁽¹²⁾を用いて行っている。図3.2.5にその結果を示す。エネルギー曲線の傾向はほとんど同じであるが、ウルツ鉱型構造の方がやや低くなっている。また、両者のエネルギーの差が少ないことは、両構造が結晶中に同時に存在できる可能性が高いことを示唆している。

表3.2.2 は本ポテンシャルによって求めたウルツ鉱型構造をとる際の格子定数および体積弾性率を示す。なお、体積弾性率 B はエネルギー曲線の極小値をとる点での曲率より求めている。両者の値は実験値をよく予測しており、小さなク

3.2 3体ポテンシャル

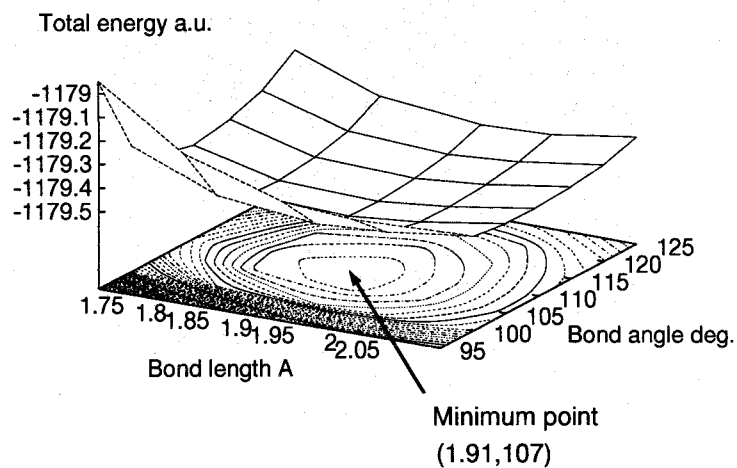


Fig. 3.2.2 Energy surface of the AlN cluster obtained by *ab-initio* MO-calculation.

Table 3.2.1 Interatomic potential parameters. (Parameters in equations (3.2.2)~(3.2.4), evaluated by fitting to the energy surface obtained by MO analyses.)

	Parameter	Value	Unit
2Body	Q_{Al}	0.579	
	Q_N	-0.579	
	a_{Al}	0.53721	Å
	a_N	0.88139	Å
	b_{Al}	0.05308	Å
	b_N	0.15559	Å
	c_{Al}	9.4664	eV ^{1/2} Å ³
	c_N	15.085	eV ^{1/2} Å ³
	B_{Al}	18.760	eV
	B_N	4.8629	eV
3Body	C	0.5069	eV
	a	2.523	Å
	R	2.9	Å
	D	0.2	Å
	$\cos \theta_0$	$-\frac{1}{3}$	

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

Table 3.2.2 Comparisons of physical properties of AlN for the wurtzite structure obtained by the present potential and the experimental data ⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

	Calculation	Experiment ⁽¹¹⁾	Error %
a (m)	3.06×10^{-10}	3.11×10^{-10}	1.5
c (m)	4.90×10^{-10}	4.98×10^{-10}	1.5
B (N/m ²)	2.08×10^{11}	$2.017 \times 10^{11(13)}$	3.0
		$2.057 \times 10^{11(14)}$	1.1

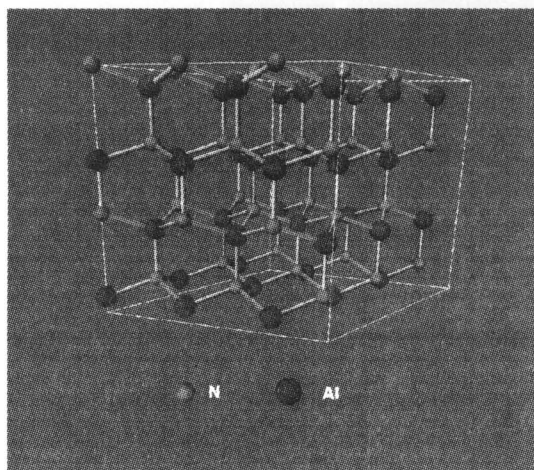


Fig. 3.2.3 Simulation cell of wurtzite structure; large and small spheres show Al and N atoms, respectively.

ラスタモデルに対する分子軌道計算により求めたポテンシャルでも十分な精度をもっていることがわかる。実験値との誤差は、格子定数で2%未満、体積弾性率で1~3%程度である。

3.2 3体ポテンシャル

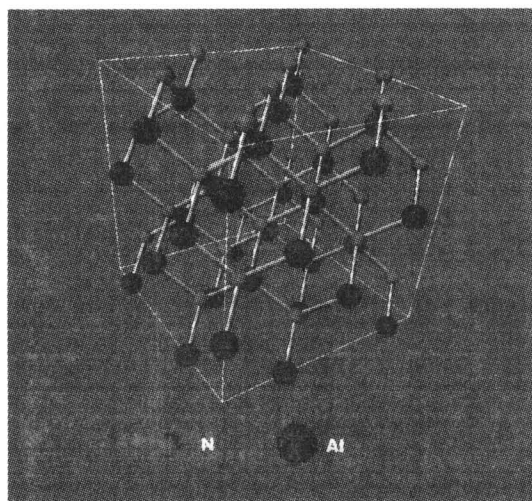


Fig. 3.2.4 Simulation cell of zincblende structure

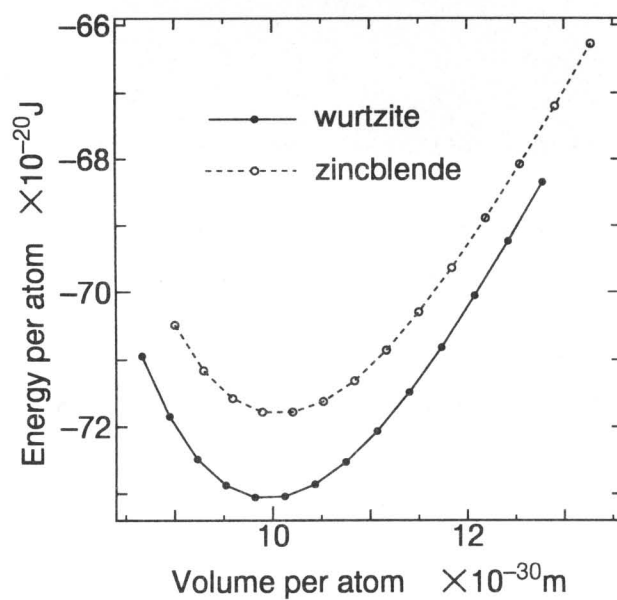


Fig. 3.2.5 Difference of the total energy per atom assuming that AlN has wurtzite or zincblende structures.

3.3 原子埋込み法 (EAM)

EAMはDawら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾によって提案された密度汎関数法に基づく原子間相互作用の表現手法である。密度分布などは第一原理計算に基づいて決定されるが、表現式に含まれるいくつかのパラメーター(格子定数, 凝集エネルギーなど)は実験値などにより決定されることが多いので, 半経験的手法と呼ばれることがある。提案された初期においては, 主にfcc, hcp金属やdバンドをほとんど満たした遷移金属のみに適用されたが⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾, 後にbcc金属にも適用できるように拡張され⁽¹⁹⁾, 多くの解析に用いられ成功を収めている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²⁴⁾。EAMの特長は, 計算量が2体間ポテンシャルに比べてさほど増加しないにもかかわらず, 金属中の電子の効果を近似的にはあるが陽に導入しており, その移植適合性(Transferability:ポテンシャルの正しさが周りの環境によらない性質)が2体間ポテンシャル比べ格段に優れている点にある。他にも同時期にFinnisら⁽²⁵⁾によるTight-Binding理論に基づくN-体ポテンシャルが発表されているが, 結果の関数形の意味はEAMと対応付けることができ, 本質的に同程度の精度を持つ手法であると位置づけることができる。

本節ではEAMの基本的な理論の枠組を紹介し, その後Alについて, 第一原理に基づく解析によりEAMポテンシャルを決定した結果について述べる。

3.3.1 EAMの表現

EAMでは系の全ポテンシャルエネルギーを,

$$E_{tot} = \sum_i \left[F_i \left\{ \sum_{j \neq i} \rho_j(R_{ij}) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{j, j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \right] \dots\dots\dots (3.3.1)$$

の形で表現する。ここに, $F_i(\rho)$ は ρ の背景電子密度を持つ位置に原子iを埋め込むのに必要なエネルギーを表す埋め込みエネルギー汎関数, ϕ_{ij} は原子間の反発相互作用を表現する2体間のポテンシャルエネルギー関数である。また, R_{ij} はi原子とj原子の原子間距離を表す。

ここで, 2体間のポテンシャルエネルギー関数は, それぞれの原子の有効電荷 $Z(r)$ を用いて,

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{r} \dots\dots\dots (3.3.2)$$

$$Z_i(r) = Z_0(1 + \beta r^\nu)e^{-\alpha r} \dots\dots\dots (3.3.3)$$

3.3 原子埋込み法 (EAM)

で表現できるとする. ある原子 a が持つ電子密度 ρ^a は,

$$\rho^a(r) = N_s \rho_s(r) + N_p \rho_p(r) \dots \dots \dots (3.3.4)$$

で表せるとする. ここで, N_s, N_p はそれぞれ最外殻の s, p 軌道の占有数であり, ρ_s, ρ_p はそれぞれ s 軌道, p 軌道の電子密度を原子核を中心とする半径 r の球面上で平均化したもので次のように計算される.

$$\begin{aligned} \rho_s(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi^*(3s)\phi(3s)|J|d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R_{nl}(r)|^2 |Y_{00}|^2 |J|d\theta d\varphi \dots \dots \dots (3.3.5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_p(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \phi^*(3p)\phi(3p)|J|d\theta d\varphi \\ &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R_{nl}(r)|^2 |Y_{10}|^2 |J|d\theta d\varphi \dots \dots \dots (3.3.6) \end{aligned}$$

ここで, ϕ は波動関数, $J = r^2 \sin \theta$ はヤコビアンである.

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} \dots \dots \dots (3.3.7)$$

は n 主量子数, l 方位量子数の波動関数の動径成分を表す. また, ζ_i は $\zeta = Z^*/n^*$ で, Z^* は有効核電荷, n^* は有効主量子数である. m は磁気量子数で, Y_{lm} は波動関数の角度成分を表す球面調和関数である. 具体的には $Y_{00} = \sqrt{1/4\pi}$, $Y_{10} = \sqrt{3/4\pi} \cos \theta$ である. 式(3.3.5), (3.3.6)を変形するとそれぞれ,

$$\rho_s(r) = \left| \sum_i C_i^s R_i^s(r) \right|^2 / 4\pi \dots \dots \dots (3.3.8)$$

$$\rho_p(r) = \left| \sum_i C_i^p R_i^p(r) \right|^2 / 4\pi \dots \dots \dots (3.3.9)$$

$$R_i(r) = \frac{(2\zeta_i)^{(n_i+1/2)}}{[(2n_i)!]^{1/2}} r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} \dots \dots \dots (3.3.10)$$

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

と表せる。ここで、 n_i は主量子数、 r は原子間距離である。 $C_i^s, C_i^p, n_i, \zeta_i$ については、HeからXeまでの原子に対して、RHF(Roothaan-Hartree-Fock)法を用いた第一原理計算から求めたものが、Clementiら⁽²⁶⁾によって与えられており、それを用いることができる。

以上のように2体間ポテンシャルエネルギー関数および電子密度の表現を決定すれば、埋め込み関数は式(3.3.1)より、

$$\sum_i \left[F_i \left\{ \sum_{j \neq i} \rho_j(R_{ij}) \right\} \right] = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{j, j \neq i} \phi_{ij}(R_{ij}) \dots\dots\dots (3.3.11)$$

と書けるので、あらかじめ関数形を適当に仮定しておけば、対象とする材料の幾つかの状態において評価される E_{tot} 値を用いて、含まれるパラメーターを決定することができる。勿論、どのような状態に対して埋め込み関数をフィットして行くかによってポテンシャルの移植適合性は大きな影響を受けることになるが、通常は次式に示す平衡点近傍での状態方程式を基準として用い、平衡点近傍での原子の挙動を正確に記述できるようにする。

$$E(a^*) = \begin{cases} -E_s(1+a^*)e^{-a^*} & a^* > 0 \\ -E_s \left(1 + \frac{a^*}{(1+\lambda a^*)^2} + 2\lambda a^{*2} \right) & a^* < 0 \end{cases} \dots\dots\dots (3.3.12)$$

$$a^* = \frac{a/a_0 - 1}{\lambda} \dots\dots\dots (3.3.13)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{E_s}{9B\Omega}} \dots\dots\dots (3.3.14)$$

ここで、 a_0, a はそれぞれ平衡状態およびそれから等方的に変形したときの格子定数、 E_s は昇華エネルギー、 B は体積弾性率、 Ω は原子1個当たりが占める体積である。

3.3.2 AlのEAMポテンシャルの決定

Alに対するEAMポテンシャルパラメーターを決定する。まず、2体間相互作用のパラメーターにはFoilesら⁽²⁷⁾によって決定されているもの(表3.3.3)を用いる。次に、密度の表現式に現れる諸パラメーターはClementiら⁽²⁶⁾の表から求める。

3.3 原子埋込み法 (EAM)

Table 3.3.3 Parameters used to evaluate the core-core repulsion ⁽²⁷⁾

Z_o	α	β	ν
16.711	1.058	0.110	1.0

Table 3.3.4 Parameters used to evaluate the electron densities

N_s	N_p				
1.64	1.36				
C_1^s	C_2^s	C_3^s	C_4^s	C_5^s	C_6^s
-0.00452	0.08395	-0.11622	-0.18811	0.54265	0.55020
ζ_1^s	ζ_2^s	ζ_3^s	ζ_4^s	ζ_5^s	ζ_6^s
14.22690	10.72610	5.00360	3.63124	1.77396	1.10766
C_1^p	C_2^p	C_3^p	C_4^p		
-0.04475	-0.14977	0.26788	0.80384		
ζ_1^p	ζ_2^p	ζ_3^p	ζ_4^p		
7.20781	3.65413	1.68275	0.91381		

Table 3.3.5 Parameters used to evaluate the equation of state

E_s eV	B eV/Å	a_o Å
3.58	0.5056	4.05

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

Table 3.3.6 Comparison of Elastic constants of Al

	This work GPa	Experiment ⁽²⁴⁾ GPa	Other calc. GPa ⁽²⁷⁾
C_{11}	137	108	108
C_{12}	110	61.3	68
C_{44}	24	28.5	45
$2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$	1.77	1.22	2.25
C_{12}/C_{44}	4.58	2.15	1.51

埋め込み汎関数は密度に関する多項式で表現しておき，実験値(表3.3.5)を代入した平衡点近傍での状態方程式(式(3.3.12))を用いて，できるだけ広範囲において式(3.3.11)を満足するように係数を求め，決定する．結果として得た関数形を次式に示す．

$$F(\rho) = \begin{cases} -5.574 \times 10^5 (\rho)^3 + 2.814 \times 10^4 (\rho)^2 - 5.713 \times 10^2 (\rho) & \rho \leq 0.016 \\ 9.0740 \times 10^4 (\rho)^4 - 2.191 \times 10^4 (\rho)^3 \\ + 2.303 \times 10^3 (\rho)^2 - 1.571 \times 10^2 (\rho) - 2.211 & \Sigma \rho \geq 0.016 \end{cases} \quad (3.3.15)$$

フィッティング状況を図3.3.1に示す．

以上の関数形を用いて求めた絶対零度における弾性定数と，実験によって求められた弾性定数との比較を表3.3.6に示す．なお弾性定数の計算にはDawら⁽¹⁶⁾の表式を用いている．求めた弾性定数は C_{12} を除き実験値と良い一致を示している．これより，弾性定数をパラメーター決定時に用いていないことを考えると，Alに関してはEAMの近似がある程度妥当であると言える．2体間ポテンシャルでは解析的にCauchy比が1となるが，EAMではそれ以外の値が許される．

3.3 原子埋込み法 (EAM)

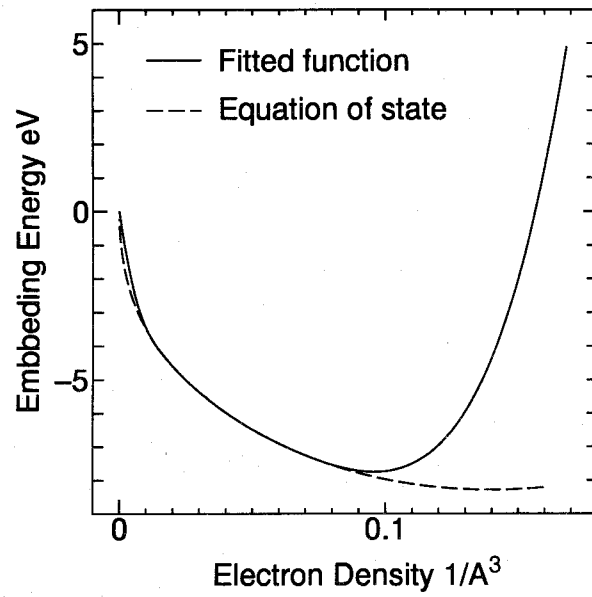


Fig. 3.3.1 Result of fitting the embedded function(solid line) to the equation of state of Al(broken line).

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

EAMでは電子密度は、周囲の原子の作る電子密度の線形の重ね合わせで表現できると仮定され、それぞれの原子が作る電子密度分布は原子からの距離のみの関数であった。このような電子密度の表現は、fcc金属を始めとする多くの金属に対しては有効であるが、ダイヤモンド構造などを取る物質に対しては不十分である⁽²⁸⁾。そこでBaskesらは、共有結合性物質のように結合に強い方向性がある物質にも適用できるように、EAMに修正を加えた。これは修正された原子埋込み法 (Modified embedded atom method: MEAM) と呼ばれている^{(29) (30)}。MEAMでは電子密度の表現に、3個の原子の位置関係から定義される角度に関する項を導入し、結合の方向性を表現する自由度を与えている。

エネルギーの表現

MEAMでの系のエネルギーもEAMと同様に次式で表現できると仮定する。

$$E_{tot} = \sum_i \left(F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}) \right) \dots\dots\dots (3.4.1)$$

ここで和は全ての原子について取るものとする。 $\bar{\rho}_i$ は原子*i*の位置での背景電子密度を表す。(以下では添字*i, j, k*は特定の位置にある原子, または原子の種類の内いずれかを表わすものとする。) また、全エネルギーへの原子*i*の寄与 E_i は式(3.4.1)より次式で表せるとする。

$$E_i = F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}) \dots\dots\dots (3.4.2)$$

2体間ポテンシャルエネルギー関数

MEAMでは1つの基準構造を考えることにより2体間ポテンシャルエネルギー関数(式(3.4.2)右辺第2項)を決定することを考える。基準構造とは特定の構造を指すのではなく、ポテンシャルを決定したい原子からなり、物性値や幾何学構造が詳しく分かっているものであれば任意に選ぶことができる。ただし、最終的な系の構造に近いものが望ましい。まず簡単のため1種類の原子のみが基準構造に含まれている場合についての決定方法について説明する。2体間ポテンシャルエネルギー関数を決定する際の仮定として、原子間相互作用は最隣接原子との間にのみ生じるものとする。

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

幾何学構造を変えずに基準構造の大きさを変化させた場合、原子 i のエネルギー E_i^u は一般に、最隣接原子との距離 R の関数として次式で表わされるとする。

$$E_i^u(R) = -E_i^0 \left[1 + \alpha_i \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \exp \left[-\alpha_i \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots (3.4.3)$$

ここで R_i^0 は実際の構造における最隣接距離であり、 α_i は結晶構造の場合

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{9B_i\Omega_i}{E_i^0}} \dots \dots \dots (3.4.4)$$

気体分子では

$$\alpha_i = \sqrt{\frac{K_i}{E_i^0}} R_i^0 \dots \dots \dots (3.4.5)$$

のように材料物性値を用いて表現できる。ここに E_i^0 は昇華エネルギー、 B_i は体積弾性率、 Ω_i は1原子あたりの体積、 K_i は原子間の力の定数である。 E_i^u と R の関係を図3.4.1に示す。エネルギー最小の位置での曲率およびそのエネルギー値より体積弾性率、昇華エネルギーが求まる。

当然のことながらこのようにパラメーターを定めたポテンシャルを用いて作られる原子系の格子定数、昇華エネルギーおよび体積弾性率は与えた値に一致する。

一方、式(3.4.2)を基準構造に適用すると、幾何学構造が決まっているので電子密度 $\bar{\rho}_i$ は最隣接距離 R の関数であり、また仮定により原子 i と相互作用するのはその最隣接原子だけであるので、次式のように書ける。

$$E_i^u(R) = F_i(\bar{\rho}_i^0(R)) + \frac{1}{2} Z_i \phi_{ii}(R) \dots \dots \dots (3.4.6)$$

ここで電子密度 $\bar{\rho}_i$ が基準構造の密度であることを明示するため、右肩に添字0を書き、 $\bar{\rho}_i^0(R)$ としている。また Z_i は最隣接原子の個数で、例えばfcc構造では $Z_i = 12$ 、bcc構造では $Z_i = 8$ 、ダイヤモンド構造では $Z_i = 4$ 、2原子分子気体では $Z_i = 1$ である。式(3.4.6)を ϕ_{ii} について解くと

$$\phi_{ii}(R) = \frac{2}{Z_i} \{ E_i^u(R) - F_i(\bar{\rho}_i^0(R)) \} \dots \dots \dots (3.4.7)$$

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

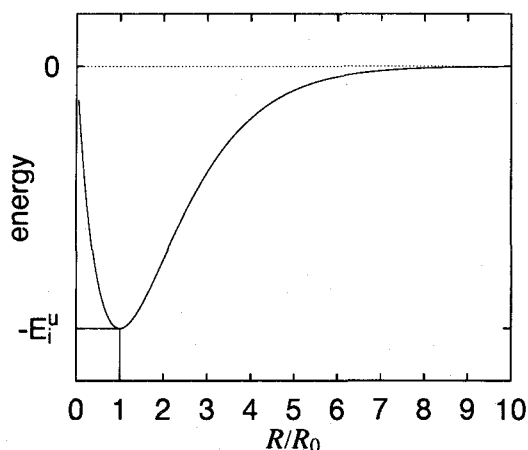


Fig. 3.4.1 Relationship between energy of the reference structure and the distance of nearest neighbour atom.

となり，埋め込み関数 F と電子密度 ρ が既知であれば，式(3.4.3)を式(3.4.7)に代入して2体間ポテンシャルが決定できる．埋め込み関数および電子密度は後述するが，ここでは既知であるとする．式(3.4.7)を式(3.4.2)に代入すると， E_i は次式のように表現できる．

$$E_i = \frac{1}{Z_i} \sum_{j(\neq i)} E_i^u(R_{ij}) + \left[F_i(\bar{\rho}_i) - \frac{1}{Z_i} \sum_{j(\neq i)} F_i(\bar{\rho}_i^0(R_{ij})) \right] \dots\dots\dots (3.4.8)$$

式(3.4.8)の物理的意味を考えると，第1項は各 R_{ij} を最隣接距離としたときの基準構造におけるエネルギーの平均値である．また第2項は実際の埋め込みエネルギーと各 R_{ij} を最隣接距離としたときの基準構造における埋め込みエネルギーとの差となっている．これは結果として，実際のエネルギー関数を基準構造でのそれに1次の補正項を付加した形で表現していることになる．

以上の定式化は，基準構造に異種原子が含まれている場合にも簡単に拡張することができる．一般的に $A_N B_M$ のようにA原子とB原子が $N:M$ の組成の材料を考える．選んだ基準構造中において，A原子から見て，最隣接原子のうち k 個がA原子で， l 個がB原子とし，一方B原子から見たとき，最隣接原子のうち m 個はAで， n 個がBであるとする．このとき，1個のA原子に分配される2体間ポテンシャルエネルギーは， $\frac{1}{2}(l\phi_{AB} + k\phi_{AA})$ ，同じく，1個のB原子の2体間ポテンシャルエネルギーは， $\frac{1}{2}(m\phi_{AB} + n\phi_{BB})$ となる．ここで ϕ_{AB} ， ϕ_{AA} ， ϕ_{BB} はそれぞれAとB，AとA，BとBの間の2体間ポテンシャルエネルギーで， ϕ_{AA} ， ϕ_{BB} は既知

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

とする。よって、系の全エネルギーは埋め込み関数とこれらの2体間ポテンシャルエネルギーとの和で表すことができる。

一方、系の全エネルギーを全原子数で割った値を $N/(N+M)$ 個の A 原子と、 $M/(N+M)$ 個の B 原子の持つエネルギー $E_{A_N B_M}^u$ と考えると、単位格子あたりのエネルギーは $(N+M)E_{A_N B_M}^u$ で表わされる。すなわち、次式が成り立つ。

$$(N+M)E_{A_N B_M}^u = MF_B(\bar{\rho}_B) + NF_A(\bar{\rho}_A) + N\frac{1}{2}(l\phi_{AB} + k\phi_{AA}) + M\frac{1}{2}(m\phi_{AB} + n\phi_{BB}) \dots \dots \dots (3.4.9)$$

これを ϕ_{AB} について解くことにより、一般的な A-B 間の2体間ポテンシャル関数の表現が得られる。

電子密度 ρ の表現

EAMでは原子 i の位置での電子密度 $\bar{\rho}_i$ は、次式のように周辺の原子 j からの寄与 $\rho_j^{(0)}$ の線形の重ね合わせで表わされる。

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{(0)}(R_{ij}) \dots \dots \dots (3.4.10)$$

MEAMの場合、 $\bar{\rho}_i$ に角度依存項が含まれ、次式に示す4つの電子密度を組み合わせて背景の電子密度の表現を構成する。

$$\rho_i^{(0)} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{(0)}(R_{ij}) S_{ji} \dots \dots \dots (3.4.11)$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} \rho_j^{(1)}(R_{ij}) S_{ji} \right)^2 \dots \dots \dots (3.4.12)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha\beta} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \rho_j^{(2)}(R_{ij}) S_{ji} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{(2)}(R_{ij}) S_{ji} \right)^2 \dots \dots \dots (3.4.13)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha\beta\gamma} \left(\sum_{j(\neq i)} x_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} x_{ij}^{\gamma} \rho_j^{(3)}(R_{ij}) S_{ji} \right)^2 \dots \dots \dots (3.4.14)$$

ここで $x_{ij}^{\alpha} = R_{ij}^{\alpha}/R_{ij}$ で、 R_{ij}^{α} は原子 i, j を結ぶベクトル \mathbf{R}_{ij} の α 成分で、

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

$$\rho_i^{(k)} = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \quad (k = 0, 1, 2, 3) \dots \dots \dots (3.4.15)$$

ρ_{i0} , $\beta_i^{(k)}$ はパラメーターである。また S_{ji} はスクリーニング関数で、後述するように3つの原子の位置関係によって相互作用を遮蔽する効果を持つ。式(3.4.11)はEAMと共通な線形の重ね合わせで、式(3.4.12), (3.4.13), (3.4.14)は、隣接する原子との方向余弦に依存する部分である。なお式(3.4.12), (3.4.13), (3.4.14)は例えばfcc, bcc構造の場合、結晶の対称性により零となる。式(3.4.12), (3.4.13), (3.4.14)は次のようにも表現できる。

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{j,k(\neq i)} \rho_j^{(1)}(R_{ij}) \rho_k^{(1)}(R_{ik}) S_{ji} S_{ki} \cos \theta_{jik} \dots \dots \dots (3.4.16)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \left(\sum_{j,k(\neq i)} \rho_j^{(2)}(R_{ij}) \rho_k^{(2)}(R_{ik}) S_{ji} S_{ki} \cos^2 \theta_{jik} \right) - \frac{1}{3} \left(\sum_{j(\neq i)} \rho_j^{(2)}(R_{ij}) S_{ji} \right)^2 \quad (3.4.17)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{j,k(\neq i)} \rho_j^{(3)}(R_{ij}) \rho_k^{(3)}(R_{ik}) S_{ji} S_{ki} \cos^3 \theta_{jik} \dots \dots \dots (3.4.18)$$

ここで和は $j = k$ の項も含み、 θ_{jik} はベクトル \mathbf{R}_{ij} と \mathbf{R}_{ik} のなす角度である。式(3.4.11), (3.4.12), (3.4.13), (3.4.14)を用いて背景の電子密度を表現するが、対象とする物質によりいくつかの式が提案されている。ここでは、そのうちの3つを示す。

(1) Baskes らにより提案され合金に適用されたもの⁽²⁹⁾。

$$(\bar{\rho}_i)^2 = \sum_{l=0}^3 t_i^{(l)} (\rho_i^{(l)})^2 \dots \dots \dots (3.4.19)$$

または

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^3 t_i^{(l)} \left(\frac{\rho_i^{(l)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (3.4.20)$$

$$\rho_i^{(k)} = \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots (3.4.21)$$

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

ここに $\beta_i^{(l)}, t_i^{(l)}$ ($l = 0, 1, 2, 3$) は定数パラメーターである.

(2) Baskes らにより提案され SiC に適用されたもの⁽³¹⁾.

$$\bar{\rho}_i = \frac{\rho_i^{(0)}}{\rho_i^0} \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 t_i^{(k)} \left(\frac{\rho_i^{(k)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (3.4.22)$$

$$\rho_i^0 = \rho_{i0} Z_{i0} \exp \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 \frac{s^{(k)} t_i^{(k)}}{z_{i0}^2} \right) \dots \dots \dots (3.4.23)$$

$$t_i^{(k)} = \sum_{j(\neq i)} t_{0,j}^{(k)} \rho_j^{(0)} S_{ji} / \sum_{j(\neq i)} \rho_j^{(0)} S_{ji} \dots \dots \dots (3.4.24)$$

$$\rho_i^{(k)} = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots (3.4.25)$$

ここに $\rho_{i0}, t_{0,i}^{(l)}, \beta_i^{(l)}, s^{(l)}$ ($l = 0, 1, 2, 3$) は定数パラメーターである.

(3) Baskes らにより提案され Ni₃Si と Al₂O₃ に適用されたもの⁽³²⁾.

$$\Gamma = \sum_{l=1}^3 t^{(l)} \left(\frac{\rho^{(l)}}{\rho^{(0)}} \right)^2 \dots \dots \dots (3.4.26)$$

Ni₃Si に対しては,

$$\bar{\rho} = \rho^{(0)} \sqrt{1 + \Gamma} \dots \dots \dots (3.4.27)$$

Al₂O₃ に対しては,

$$\bar{\rho} = \rho^{(0)} \frac{2}{1 + e^{-\Gamma}} \dots \dots \dots (3.4.28)$$

$$\rho_i^{(k)} = \rho_{i0} \exp \left[-\beta_i^{(k)} \left(\frac{R}{R_i^0} - 1 \right) \right] \dots \dots \dots (3.4.29)$$

ここに $\rho_{i0}, t_i^{(l)}, \beta_i^{(l)}$ ($l = 0, 1, 2, 3$) は定数パラメーターである.

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

埋め込み関数の表現

埋め込み関数は電子密度の関数として次式で与える。

$$F_i(\rho) = A_i E_i^0 \rho \ln \rho \dots \dots \dots (3.4.30)$$

ここで A_i はパラメーターで、固体元素では fcc と bcc のエネルギー差から決定され、気体元素では3分子体のエネルギーから決定される。 ρ と埋め込みエネルギー F_i の関係を図3.4.2 に示す。

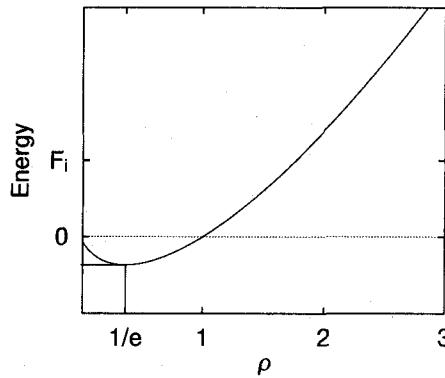


Fig. 3.4.2 Embedded function

スクリーニング

MEAMにおいても、原子間相互作用の及ぶ範囲はカットオフ距離によって制限されるが、MEAMではそれに加えて原子によって相互作用が遮蔽される効果が導入されている。原子 i, j の間の相互作用が原子 k の位置によって遮蔽される効果をつぎのように表現する。

$$S_{ji} = \prod_k S_{jki} \dots \dots \dots (3.4.31)$$

$$S_{jki} = \begin{cases} 0 & C \leq C_{min} \\ \left(1 - \left(\frac{C_{max} - C}{C_{max} - C_{min}}\right)^4\right)^2 & C_{min} \leq C \leq C_{max} \\ 1 & C_{max} \leq C \end{cases}$$

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

$$C = 1 + 2 \frac{R_{jk}^2 R_{ji}^2 + R_{ki}^2 R_{ji}^2 - R_{ji}^4}{R_{ji}^4 - (R_{jk}^2 - R_{ki}^2)^2} \dots \dots \dots (3.4.32)$$

$$= 1 + \frac{\cos \theta}{\cos \phi \cos \psi} \dots \dots \dots (3.4.33)$$

θ, ϕ, ψ と原子 i, j, k の関係を図 3.4.3 に, C の値の分布を図 3.4.4 に示す. また C と S_{jik} の関係を図 3.4.5 に示す.

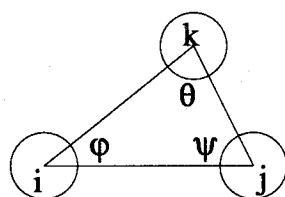


Fig. 3.4.3 Definition of $\theta, \phi,$ and ψ

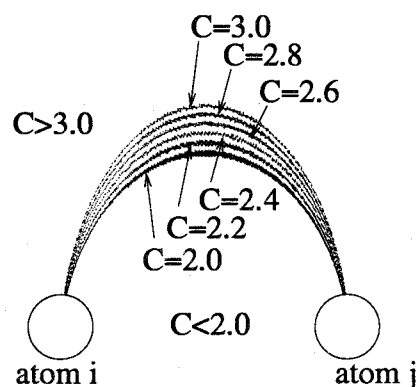


Fig. 3.4.4 Distribution of the screening parameter C

なお, 現在 45 元素に対する MEAM ポテンシャルのパラメーターが提案されている (29)(33)(30).

3.4.1 セラミックス材料への適用性の検討

MEAM を代表的なセラミックス材料である SiC, AlN に適用し, その特性について調べる.

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

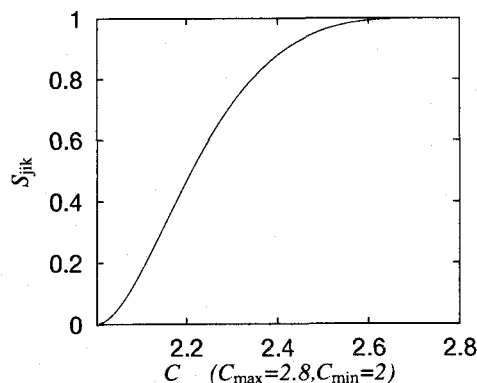


Fig. 3.4.5 Relationship between C and S_{jik}

Table 3.4.7 Conditions of the calculations

	Zincblende structure	Wurtzite structure
Number of atoms	64	96
Boundary conditions	P.B.C.	

SiCの構造安定性について

SiC結晶は通常閃亜鉛鉱型構造が安定とされているが、ウルツ鉱型構造を始めとする多くの多形(polymorph)が確認されている。ここでは、閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造に対してMEAMポテンシャルを適用する。

これらの構造の結晶格子を等方的に変形させ、その際の体積とエネルギーの関係を求める。計算はBaskesらがSiCに提案した式(3.4.22)～(3.4.25)及びパラメーターを用いる。基準構造には閃亜鉛鉱型構造をとる。計算条件を表3.4.7に、パラメーターを表3.4.8に示す。

結果として得られたエネルギーと体積の関係を図3.4.6に示す。またエネルギーの曲線から数値的に求めた弾性定数を表3.4.9に、格子定数、体積弾性率を表3.4.10に示す。ウルツ型構造では負の弾性定数が計算されており、このポテンシャルでは安定ではないことがわかる。また、閃亜鉛鉱型構造における C_{2323} の値は実験値にくらべ非常に大きい値となっている。

格子定数、体積弾性率は全てパラメーターとして与えたものに一致する。

図3.4.6から、両構造にエネルギーの差はないことがわかる。これは閃亜鉛鉱型構造、ウルツ鉱型構造ともに、第2隣接原子以遠の原子の影響が最隣接原子によるスクリーニングの効果により完全に遮蔽されてしまうことに起因する。

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

Table 3.4.8 Parameters for SiC

	Si	C	Si-C
A	1	1	-
ρ_0	1.0	2.25	-
R^0 10^{-10} m	2.3517	1.5446	1.8878
E^0 1.602×10^{-19} J	4.63	7.37	6.433
α	4.87	4.38	4.37
$\beta^{(0)}$	4.8	4.1	-
$\beta^{(1)}$	4.8	4.2	-
$\beta^{(2)}$	4.8	5.0	-
$\beta^{(3)}$	4.8	3.0	-
$t^{(0)}$	1	1	-
$t^{(1)}$	3.3	5.0	-
$t^{(2)}$	5.105	9.34	-
$t^{(3)}$	-0.8	-1.00	-
C_{min}	2.0	2.0	2.0
C_{max}	2.8	2.8	4.0

Table 3.4.9 Elastic constants

Elastic constants GPa	Zincblende		Wurtzite
	MEAM	Experiment ⁽³⁴⁾	MEAM
C_{1111}	411	360	770
C_{1122}	119	150	-14
C_{1133}			-13
C_{2323}	1031	150	526
C_{3333}			891

Table 3.4.10 Lattice constants and bulk modulus

	Zincblende		Wurtzite	
	MEAM	Experiment ⁽³⁵⁾	MEAM	Experiment ⁽³⁵⁾
Lattice constant a 10^{-10} m	4.3596	4.3596	3.0828	3.076
Lattice constant c 10^{-10} m			5.0341	5.0477
Bulk modulus GPa	211	211	211	211

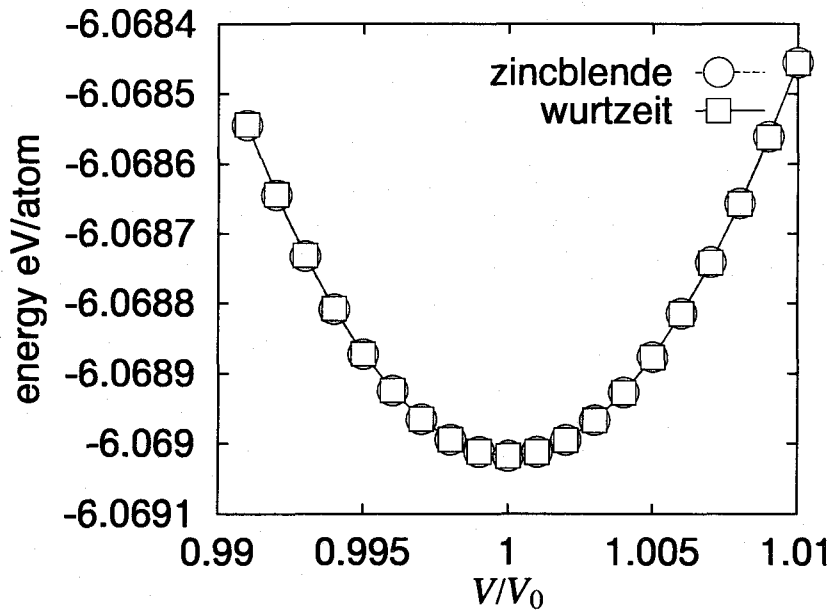


Fig. 3.4.6 Energy curve of SiC

以上より、ウルツ鉱型構造などの多形構造を扱う時には十分注意が必要なことと、一部の弾性特性が実験と大きく異なっていることを承知しておく必要がある。

β -SiCの表面構造

多くの材料の表面には表面再構成構造が生成することが知られている⁽³⁶⁾。特に共有結合性の材料では表面でのダングリングボンドによって様々な構造を作る。SiCについては第一原理計算により表面構造が求められている⁽³⁷⁾。原子間結合の角度依存性を陽に考慮したMEAMがどの程度この表面構造を再現できるか調べる。具体的には(100), (110), (111)表面の表面構造を計算し、第一原理計算の結果と比較する。

まず、(100)表面について計算を実行する。第一原理計算ではSiCのC終端(100)表面では、表面のC原子がC原子同士を結ぶ方向に交互に移動し、 (2×2) 構造(図3.4.7)を形成することが示されている⁽³⁷⁾。

計算条件を表3.4.11に、基本セルを図3.4.8に示す。

結果の構造を図3.4.9に、各原子の変位を表3.4.12に示す。表3.4.12で、 z 方向変位は第一原理計算と符号も一致していないが、(100)面内の変位は比較的良く合っており、 (2×2) 構造が再現されている。

(110)表面に関しても第一原理計算が行われている⁽³⁸⁾。再構成した(110)表面の

3.4 修正された原子埋込み法(MEAM)

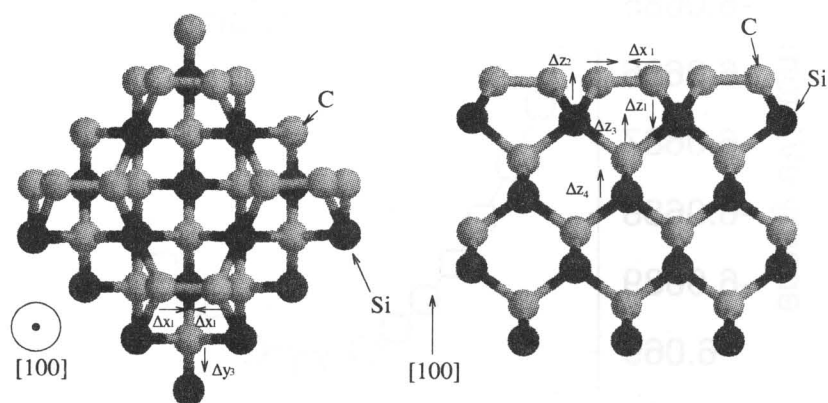


Fig. 3.4.7 SiC C-terminated (2×2) structure

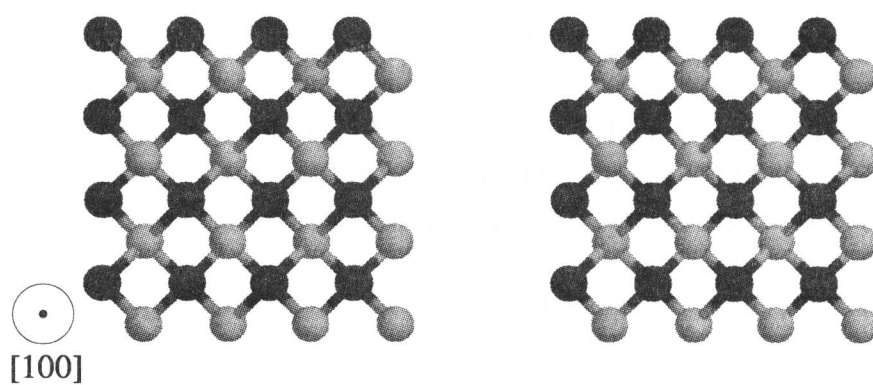


Fig. 3.4.8 Unit cell for (100) surface calculation

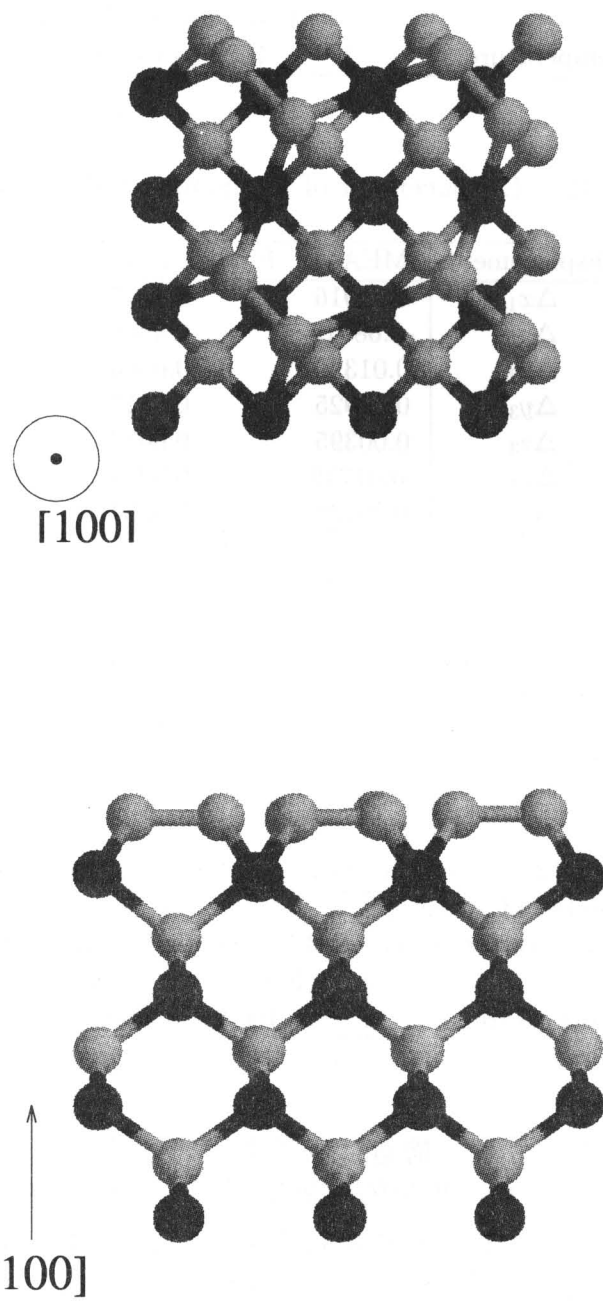


Fig. 3.4.9 Calculated result of (100) surface (MEAM)

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

Table 3.4.11 Conditions of calculation ((100) surface)

Number of atoms	64
Boundary conditions	P.B.C. (only (100) plane) Fixed lower 2 layers
Temperature	100K(constant)

Table 3.4.12 Displacement of atoms near (100) surface Å

Displacement	MEAM	First principle ⁽³⁷⁾
Δx_1	0.68916	0.8817
Δz_1	-0.68916	0.4068
Δz_2	0.01390	0.0565
Δy_3	0.04925	0.0817
Δz_3	0.00395	0.0037
Δz_4	-0.01739	0.0227
$\Delta z'_4$	0.05138	0.0254

模式図を図3.4.10に示す。MEAMおよび第一原理計算により計算された図中の原子間距離および角度の値を表3.4.14, 3.4.15に示す。

MEAMでは図3.4.11, 表 3.4.13 に示したモデルおよび計算条件を用いている。

Table 3.4.13 Conditions of calculation ((110) surface)

Number of atoms	72
Boundary condition	P.B.C. (only in (110)plane) Fixed lower 2 layers
Temperature	100K(Constant)

結果の構造を図3.4.12に示す。構造は原子間距離に関しては第一原理計算の結果と異なっているが、SiとCの相対的位置関係が良く再現されていると言える。

なお、(111)表面についても計算を実行したが、表面構造が非常に不安定となり、安定な原子構造を確認することができなかった。

これらのことから、MEAMは基本的に共有結合材料の表面再構成を記述できると考えてよいと言える。ただし、短距離の相互作用のみしか考慮していないため、Si(7×7)などの長周期の構造は正しく表現できないと考えられる。

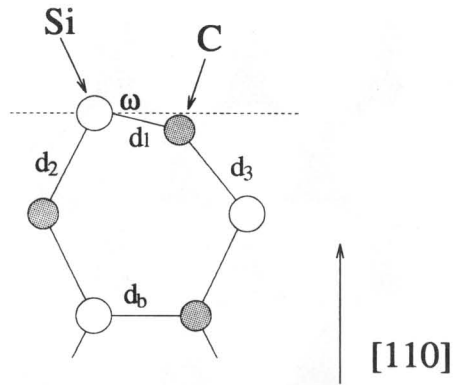


Fig. 3.4.10 Surface structure of SiC(110)

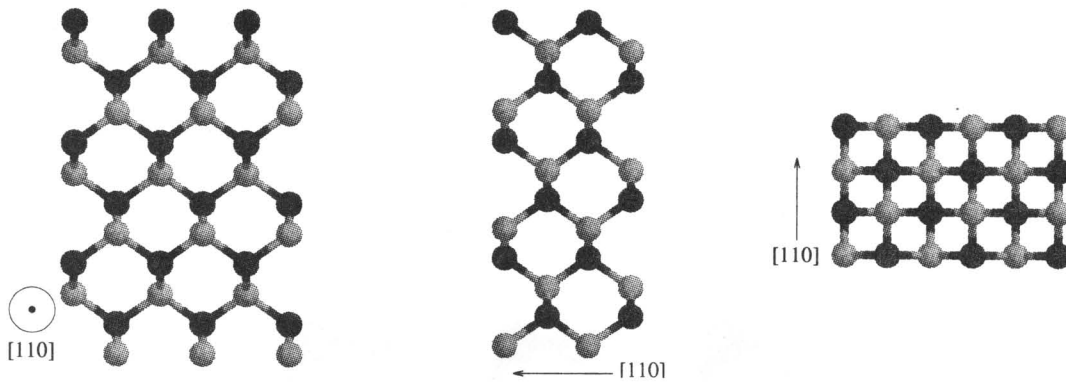


Fig. 3.4.11 Unit cell for (110) surface calculation

Table 3.4.14 Interatomic distance ($d_0 = 1.8878 \times 10^{-10} \text{m}$)

Interatomic distance	MEAM	First principle ⁽³⁸⁾
d_b/d_0	1.000	1.00
d_1/d_0	1.058	0.94
d_2/d_0	1.040	0.99
d_3/d_0	1.041	0.97

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

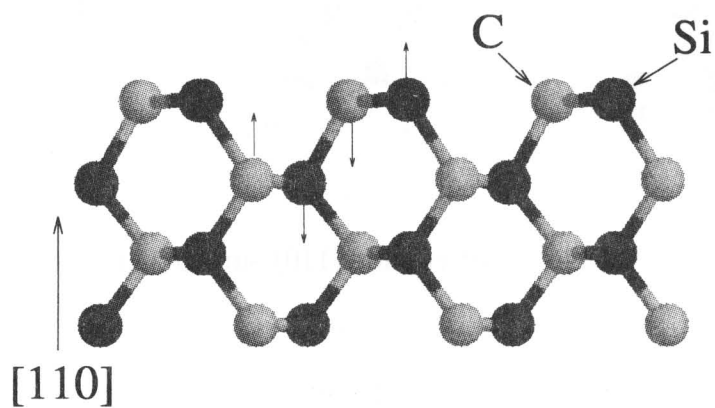
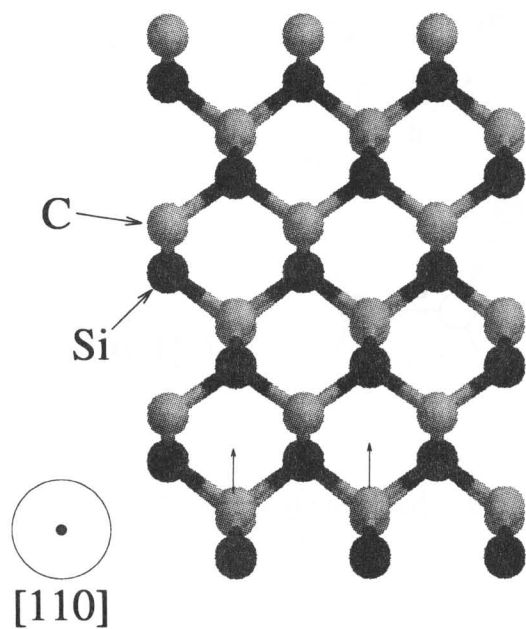


Fig. 3.4.12 Calculated result of (110) surface (MEAM)

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

Table 3.4.15 Angle ω

Angle	MEAM	First principle ⁽³⁸⁾
ω deg	5.543	16.9

Table 3.4.16 Parameters for AlN

パラメーター	Al	N	Al-N
A	1.07	1.5	-
ρ_0	1.0	1.0	-
R^0 10^{-10}m	2.86	1.10	1.905
E^0 $1.602 \times 10^{-19}\text{J}$	3.580	4.88	5.6
α	4.61	5.96	4.67
$\beta^{(0)}$	2.21	4.0	-
$\beta^{(1)}$	2.2	4.0	-
$\beta^{(2)}$	6.0	0	-
$\beta^{(3)}$	2.2	0	-
$t^{(0)}$	1	1	-
$t^{(1)}$	-1.78	0.05	-
$t^{(2)}$	-2.21	0	-
$t^{(3)}$	8.01	0	-
C_{min}	2.0	2.0	2.0
C_{max}	2.8	2.8	4.0

AlN のエネルギーおよび構造

Baskesにより与えられたAlとNのパラメーターを用いて、通常ウルツ鉱型構造を取るAlNの諸特性を計算し、その妥当性を検討する。計算にはBaskesらが Al_2O_3 に適用した式(3.4.26), (3.4.27), (3.4.28), (3.4.29)を用いる。また基準構造はウルツ鉱型構造を選ぶ。パラメーターを表3.4.16に示す。

まず、バルク特性を調べる。全方向に周期境界条件を課したウルツ鉱型構造の計算セルにひずみを与えエネルギーを計算する。結果として得られた格子定数、体積弾性率、弾性定数を表3.4.17, 3.4.18に示す。弾性定数はかなり実験値に近い値が得られている。独立に決定されたAlとNのパラメーター用いていることを考慮すれば驚くべき一致である。

次に周期境界条件を課せずに系のエネルギーを計算し、表面ができたことによるエネルギーの変化を調べる。スクリーニングにより相互作用が最隣接原子に限られているので、エネルギーが変化するのは表面の原子のみである。

(0001), (10 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0)面のエネルギーを表3.4.19に示す。表3.4.19によると、吸着

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

Table 3.4.17 Lattice constants and bulk modulus

	MEAM	Experiment ⁽¹¹⁾
Lattice constant a 10^{-10} m	3.08	3.110
Lattice constant c 10^{-10} m	4.93	4.980
Bulk modulus GPa	208	208

Table 3.4.18 Elastic constants

Elastic constants GPa	MEAM	Experiment ⁽³⁹⁾
C_{1111}	390	345
C_{1122}	132	125
C_{1133}	73	120
C_{2323}	127	118
C_{3333}	452	395
C_{1212}	248	110

Table 3.4.19 Adhesion energy of AlN

	Energy J/m^2	
	MEAM	First principle ⁽⁴⁰⁾
(0001) surface	2.0891	6.4
($\bar{1}2\bar{1}0$) surface	-0.4177	-
($10\bar{1}0$) surface	-1.0746	-

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

Table 3.4.20 New parameters for N

	Original parameters	New papameters
R^0 10^{-10} m	1.10	1.10
E^0 1.602×10^{-19} J	4.880	4.880
α	5.96	5.96
C_{min}	2.0	2.0
C_{max}	2.8	2.8
A	1.5	0.8
ρ_0	1.0	0.8
$\beta^{(0)}$	4.0	4.0
$\beta^{(1)}$	4.0	4.0
$\beta^{(2)}$	0	0
$\beta^{(3)}$	0	0
$t^{(0)}$	1	1
$t^{(1)}$	0.05	0.05
$t^{(2)}$	0	0
$t^{(3)}$	0	0

エネルギーが負になる面があり、妥当な結果を与えていないことが分かる。

表面の原子の2体間ポテンシャルエネルギーはバルク状態と比較して増加するが、隣接する原子が減り電子密度が低下するため、埋め込みエネルギーは減少する。2体間ポテンシャルエネルギーの変化と埋め込みエネルギーの変化の差が表面エネルギーとなるが、この計算では埋め込みエネルギーの減少量が大きく吸着エネルギーが負になっている。

そこで、少なくともこの不具合をなくすために、Nのパラメーターを変更することを考える。Baskesらは常温で気体である元素のパラメーターを、3分子体のエネルギー曲線にフィッティングすることで決定している。ここでも同様のフィッティング手法を精密に実行することで、Nのパラメーターを導出することを試みる。3分子体のエネルギー曲線の導出は第一原理の分子軌道計算(Hartree-Fock計算:分子軌道計算プログラム GAMESS⁽⁴¹⁾, 基底関数6-311G)により行なっている。

Baskesにより与えられたパラメーターと、変更後のパラメーターを表3.4.20に示す。結果として、パラメーターA, ρ_0 を変更するにとどまったが、表3.4.21, 3.4.22を見ると、吸着エネルギーは正であり、弾性定数についても良好な結果となっている。

以上のことから化合物の表面構造の計算を行なう場合、各々の元素のパラメーターをそのまま用いて行うことは難しく、場合に応じてパラメーターを調整する必要があると考えられる。

3.4 修正された原子埋込み法 (MEAM)

Table 3.4.21 Adhesion energy (using new parameters for N)

	Energy J/m ²	
	MEAM	First principle ⁽⁴⁰⁾
(0001)surface	9.44	12.8
($\bar{1}2\bar{1}0$)surface	4.55	-
(10 $\bar{1}0$)surface	1.67	-

Table 3.4.22 Elastic constants (using new parameters for N)

Elastic constants GPa	MEAM	Experiment ⁽³⁹⁾
C_{1111}	381	345
C_{1122}	145	125
C_{1133}	85.6	120
C_{2323}	118	118
C_{3333}	440	395
C_{1212}	237	110

3.5 有効媒質理論 (EMT)

EMTは一様電子ガス中への埋込みエネルギーをもって系のエネルギーを評価するという、その基礎とする考え方はEAMと同じであり、その近似の程度もほぼ同じと考えてよい。しかしながら、ポテンシャルのパラメーターを実験値からではなく、すべて密度汎関数理論に基づいて第一原理的に求めている。以下にJacobsenら⁽⁵⁾によって導かれた表式を示し、次節においてAlに適用してその妥当性に検討を加える。密度汎関数理論においては、基底状態のエネルギー E_0 と密度 n_0 はHohenberg-Kohnの密度汎関数、

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T_{HK}[n] + F[n] \\ &= T_{HK}[n] + E_{es}[n] + E_{xc}[n] \dots \dots \dots (3.5.1) \end{aligned}$$

を最小化することによって得られる。ここで、 T_{HK} 、 E_{es} 、 E_{xc} はそれぞれ、運動エネルギー、静電エネルギー、交換相関エネルギーの項であり、

$$T_{HK}[n] = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_{\alpha}[v[n]] - \int v[n]n d\mathbf{r} \dots \dots \dots (3.5.2)$$

$$E_{es}[n] = \frac{1}{2} \int \int' \frac{\rho\rho'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \dots \dots \dots (3.5.3)$$

$$E_{xc}[n] = \int f_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \dots \dots \dots (3.5.4)$$

と表される。ここで ρ は、電子密度 n と原子核の電荷の和である。交換相関エネルギーに対しては、局所密度近似を用いる。Hohenberg-Kohnの定理に従えば、ポテンシャル v と一電子エネルギーパラメーター ϵ_{α} は、Kohn-Sham方程式、

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v\right)\psi_{\alpha} = \epsilon_{\alpha}\psi_{\alpha} \dots \dots \dots (3.5.5)$$

を

$$\sum_{\alpha=1}^N |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (3.5.6)$$

3.5 有効媒質理論 (EMT)

の条件のもとで解くことによって得られる。

変分特性により，基底状態に対応する n_0 に対して

$$E_{HK}[n_0 + \delta n] = E_0 + O(\delta n^2) \dots\dots\dots (3.5.7)$$

が成り立つ。さらに， v と n を独立変数とみなせば全エネルギー汎関数は次式のように表現できる。

$$E[n, v] = F[n] + T[n, v] \dots\dots\dots (3.5.8)$$

ここで，運動エネルギー $T[n, v]$ は

$$T[n, v] = \int t(\mathbf{r}, [n, v]) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (3.5.9)$$

$$t(\mathbf{r}, [n, v]) = e(\mathbf{r}, [v]) - n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \dots\dots\dots (3.5.10)$$

$$e(\mathbf{r}, [v]) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon n(\mathbf{r}, \epsilon, [v]) d\epsilon \dots\dots\dots (3.5.11)$$

である。また， $n(\mathbf{r}, \epsilon, [v])$ は局所状態密度を表す。エネルギー汎関数の変分特性から，

$$E[n_0 + \delta n, v_0 + \delta v] = E_0 + O^2(\delta n, \delta v) \dots\dots\dots (3.5.12)$$

となるので，密度とポテンシャルの1次のオーダーの誤差は，全エネルギーにおいて2次以上の誤差を生じるだけである。

密度とポテンシャルが密度汎関数法により求められると，原子の埋め込みエネルギーは原子が埋め込まれる一様電子ガスの密度 \bar{n} の関数として計算できる。 Δn ， Δv の電子密度，ポテンシャル変化を伴う一様電子ガス中への原子の埋め込みに関して，埋め込みエネルギー関数 $\Delta \tilde{E}_Z$ は，

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{E}_Z(\bar{n}, [\Delta n]) &= E_Z^{hom}[\bar{n} + \Delta n, \Delta v] - E_Z^{hom}[\bar{n}, v = 0] - E^{atom} \\ &= \int \Delta \tilde{t}(\bar{n}, [\Delta n, \Delta v]) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\Delta \rho \Delta \rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &\quad + \int [f_{xc}(\bar{n} + \Delta n) - f_{xc}(\bar{n})] d\mathbf{r} - E^{atom} \dots\dots\dots (3.5.13) \end{aligned}$$

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

と表される．ここで， E_Z^{hom} ， E^{hom} はそれぞれ電子密度 \bar{n} のジェリウム(金属のイオン核の電荷を一様に平均した背景正電荷と，全体としてはそれを中和する量の電子からなる系)中に電荷 Z の原子核が埋め込まれているときと埋め込まれていないときのエネルギーを表し， E^{atom} は原子単体のエネルギーを表す． $\Delta\tilde{t}$ は局所的運動エネルギー汎関数であり，

$$\Delta\tilde{t}(\mathbf{r}, \bar{n}, [\Delta n]) = \Delta\tilde{e}(\mathbf{r}, [\Delta v]) - \Delta v \cdot (\bar{n} + \Delta n) \dots \dots \dots (3.5.14)$$

$$\Delta\tilde{e}(\mathbf{r}, [\Delta v]) = e(\mathbf{r}, [\Delta v]) - e(\mathbf{r}, [v = 0]) \dots \dots \dots (3.5.15)$$

と表される．この埋め込みエネルギー関数は，一様電子ガスへの原子の埋め込みによって引き起こされる原子密度の変化 $\Delta n = \Delta n^{hom}$ において停留しているのので，その変分特性により，

$$\Delta\tilde{E}_Z(\bar{n}, [\Delta n]) = \Delta E_Z^{hom}(\bar{n}) + O((\Delta n - \Delta n^{hom})^2) \dots \dots \dots (3.5.16)$$

$$\Delta E_Z^{hom}(\bar{n}) = \Delta\tilde{E}_Z(\bar{n}, [\Delta n^{hom}]) \dots \dots \dots (3.5.17)$$

と表される．この Δn^{hom} 及び $\Delta E_Z^{hom}(\bar{n})$ は対象とする原子に対する第一原理計算により数値的に求めることができる．

今，各々の原子 i に，半径を球の中の全電荷が0になるように選んだ原子球 s_i を関係づける．このとき，背景密度は原子 i に起因する電子密度を $\Delta n_i(\mathbf{r})$ とすると，

$$\bar{n}_i \equiv \left\langle \sum_{j \neq i} \Delta n_j \right\rangle_{s_i} = \langle \Delta n_{-i} \rangle_{s_i} \dots \dots \dots (3.5.18)$$

と定義できる．この密度に対応するポテンシャル \tilde{v} は，

$$\tilde{v} = \Delta v_i + \sum_{j \neq i} \Delta \phi_j + v_{xc} \left(\Delta n_i + \sum_{j \neq i} \Delta n_j \right) - v_{xc}(\Delta n_i + \bar{n}_i) + v_{xc}(\bar{n}_i) \dots \dots (3.5.19)$$

となる．ここで $\Delta \phi_j$ はハートリーポテンシャル，

$$\Delta \phi_j = \int' \frac{\Delta \rho'_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \dots \dots \dots (3.5.20)$$

3.5 有効媒質理論 (EMT)

$$\Delta\rho_j = \Delta n_j - Z_j\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \dots\dots\dots (3.5.21)$$

であり, $v_{xc} = df_{xc}/dn$ は交換相関ポテンシャルである. また, Δv_i は次式で関係づけられる Δn_i に対応するポテンシャルである.

$$\Delta v = \int' \frac{\Delta\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\bar{n} + \Delta n_i) - v_{xc}(\bar{n}) \dots\dots\dots (3.5.22)$$

結合エネルギーは, 原子球が重なり合ったり原子球に覆われていない空間があるために生じるエネルギー補正 ΔE_{AS}^{corr} (原子球補正)を用いて,

$$\Delta E[n, v] = \sum_i E_{c,i}(\bar{n}_i) + \Delta E_{AS}^{corr} \dots\dots\dots (3.5.23)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{AS}^{corr} = & \int t([n, v]) d\mathbf{r} - \sum_i \int_{s_i} t([n, v]) d\mathbf{r} + \int f_{xc}(n) d\mathbf{r} - \sum_i \int_{s_i} f_{xc}(n) d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \left[\int \int' \frac{\rho\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \sum_i \int_{s_i} \int_{s'_i} \frac{\rho\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] \dots\dots\dots (3.5.24) \end{aligned}$$

と表現できる. ここで,

$$E_{c,i}(\bar{n}_i) = \Delta E_i^{hom}(\bar{n}_i) - \alpha_i \bar{n}_i \dots\dots\dots (3.5.25)$$

$$\alpha_i = - \int_{a_i} \Delta\phi_i d\mathbf{r} \dots\dots\dots (3.5.26)$$

である. ただし, (1)原子球が球形であること, (2)セル内の電荷が中性であること, (3)静電エネルギーの密度に関して変分を取った時の2次以上の項が十分小さく無視できること, (4)対象とする原子が単純金属であることを仮定している.

稠密な単一原子固体において, 結晶構造間の非常に小さいエネルギー差に興味がないときには, 原子球補正 ΔE_{AS}^{corr} は無視でき, 凝集エネルギー(原子1個あたりの結合エネルギー)は,

$$E_{coh} = E_c(\bar{n}) \dots\dots\dots (3.5.27)$$

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

と表される。よって、 $E_c(\bar{n})$ の最小値の位置と深さがそれぞれ格子定数と凝集エネルギーとなり、そこでの曲率から体積弾性率が求められる。

表面界面近傍のように、並進対称性のない部分では ΔE_{AS}^{corr} は無視できない。そこで、式(3.5.24)を書き直した式

$$\begin{aligned} \Delta E_{AS}^{corr} = & - \int O\{t([n, v]) + \frac{1}{2}\rho\phi + f_{xc}(n)\}d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \int_{s_i} \int_{s'_i} \frac{\rho\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \dots\dots\dots (3.5.28) \end{aligned}$$

を評価することにする。ここで、 O は重なり関数であり、 \mathbf{r} が n 個の球の中にある場合には $n-1$ となる。上式の右辺第1項では、静電項の部分が支配的であるので、その他の項を無視すると、

$$\Delta E_{AS}^{corr} \simeq \Delta E_{AS}^{es} = -\frac{1}{2} \int O\rho\phi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_i \int_{s_i} \int_{s'_i} \frac{\rho\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \dots\dots\dots (3.5.29)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{AS}^{es} - \sum_i \alpha_i \bar{n}_i = & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \int \frac{\Delta\rho_i \Delta\rho'_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + \sum_i \left[\frac{1}{2} \int_{s_i} \int_{s'_i} \frac{\Delta\rho_{-i} \Delta\rho'_{-i}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right. \\ & - \frac{1}{2} \int_{s_{-i}} \int_{s'_{-i}} \frac{\Delta\rho_i \Delta\rho'_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ & \left. + \int_{s_i} \int_{s'_i} \frac{\Delta\rho_i (\Delta\rho'_{-i} - \bar{n}'_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \right] \dots\dots\dots (3.5.30) \end{aligned}$$

が得られる。上式の右辺第1項は2体ポテンシャルである。その他の項の値は小さいので、これを2体ポテンシャルに入れると、

$$\Delta E_{AS}^{corr} = \sum_i \alpha_i \bar{n}_i + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} V_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \dots\dots\dots (3.5.31)$$

$$\Delta E_{AS}^{corr} \simeq \sum_i \alpha_i \left[\bar{n}_i - \sum_{j \neq i} \Delta \bar{n}_j^{fcc}(r_{ij}) \right] \dots\dots\dots (3.5.32)$$

となり、最終的に、全結合エネルギーは、

3.5 有効媒質理論 (EMT)

$$\Delta E_{tot} = \sum_i [E_c(\bar{n}_i) + \alpha_i(\bar{n}_i - \bar{n}_i^{fcc})] \dots\dots\dots (3.5.33)$$

と表される。

実際に数値計算を行うときには、エネルギーや原子に働く力がポテンシャルのカットオフ半径 r_c 付近でも十分なめらかに変化するように、関数 $\theta(r)$,

$$\theta(r) = \frac{1}{1 + \exp\{a(r_c - r)\}} \dots\dots\dots (3.5.34)$$

を用いる。

E_c は系の電子密度に依存し、次のような級数に展開できる。

$$E_c(\bar{n}_i) = E_0 + E_2 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1\right)^2 + E_3 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1\right)^3 \dots\dots\dots (3.5.35)$$

ここで、 n_0 は平衡状態での電子密度である。原子 i の原子球に隣接原子によって生じる平均電子密度 \bar{n}_i は、

$$\bar{n}_i = n_0 \exp(\eta s_0) \left(\frac{\sigma_{1,i}}{12\gamma_1}\right)^{\frac{\eta}{\beta\eta_2}} \dots\dots\dots (3.5.36)$$

$$\sigma_{1,i} = \sum_{j \neq i} \exp(-\eta_2 r_{ij}) \theta(r_{ij}) \dots\dots\dots (3.5.37)$$

と表される。ここで、

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \dots\dots\dots (3.5.38)$$

$$\mathbf{r}_{ji} = -\mathbf{r}_{ij} \dots\dots\dots (3.5.39)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| \dots\dots\dots (3.5.40)$$

である。また、 η , η_2 は遮蔽距離の逆数であり、 γ_1 は遠距離の原子の組も含むように拡張したための正規化定数である。 β は、

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

$$\beta = \left(\frac{16\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3.5.41)$$

のように幾何学的に求められる定数である。また、原子球補正項は、

$$\bar{n}_i^{fcc} = n_0 \exp(\eta s_0) \frac{\sigma_{2,i}}{12\gamma_2} \dots\dots\dots (3.5.42)$$

$$\sigma_{2,i} = \sum_{j \neq i} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta} r_{ij}\right) \theta(r_{ij}) \dots\dots\dots (3.5.43)$$

を用いて計算する。ここで、 γ_2 は遠距離の原子の組も含むように拡張したための正規化定数である。

Al に対するパラメーターを表3.5.23 に示す。これを用いて得られる物性値を表3.5.24 に示す。弾性定数の計算は解析的に求め、体積弾性率は体積-ポテンシャルエネルギー曲線を多項式近似したものの微分より求めている。

Table 3.5.23 Parameters for Al

Parameter	Value	Unit
n_0	0.007	bohr ⁻³
s_0	3.000	bohr
η	2.000	bohr ⁻¹
η_2	1.270	bohr ⁻¹
α	1280	eV/bohr ⁻³
E_0	-3.28	eV
E_2	1.12	eV
E_3	-0.35	eV
γ_1	1.0416	
γ_2	1.0664	
r_c	10.13	bohr
r_{cn}	6.55	bohr
β	1.809	
a	-15.0	

$$1 \text{ bohr} = 0.52918\text{\AA}$$

3.6 Alに対するEAM,MEAM,EMTの評価

Table 3.5.24 Lattice constants and elastic properties

Quantity	Calculation	Experiment
Lattice Constant	4.0496 Å	4.02 Å ⁽²³⁾
Elastic constant C_{11}	104.4 GPa	108 GPa ⁽²⁴⁾
Elastic constant C_{12}	80.1 GPa	61.3 GPa ⁽²⁴⁾
Elastic constant C_{44}	42.4 GPa	28.5 GPa ⁽²⁴⁾
Bulk modulus	88.3 GPa	81 GPa ⁽²⁷⁾

3.6 Alに対するEAM,MEAM,EMTの評価

EAM, EMT, MEAMの基本的特性を評価するために、どのポテンシャルでも容易にパラメーターを決定できるアルミニウムを取り上げ、それぞれのポテンシャルによって求められる格子定数、弾性定数、表面エネルギー、凝集エネルギー、エネルギー曲面を、第一原理計算(詳細な計算手法については第4章に述べる)及び実験値と比較する。EAM, EMTについてはそれぞれの節で示したパラメーター値を用いる。MEAMについては文献⁽²⁹⁾に示されている値を用い、基準構造をfccを選ぶ。表3.6.25に求められるfcc構造の格子定数、弾性定数、表面エネルギー、凝集エネルギーを示す。

格子定数と凝集エネルギーについては第一原理計算を除き、それぞれのポテンシャルにおいて使用されるパラメーターから直接導かれるもので、ポテンシャル関数の関数形の特性和は無関係である。

弾性定数はMEAM及び第一原理計算においてはそれぞれセルに0.5%のひずみを与え、全エネルギーの変化より数値微分を使って求める。EAM, EMTではひずみでエネルギーを微分することにより求められる解析的な式より計算する。第一原理計算においては、後に説明する密度汎関数法に基づく手法を用い、モデルにはAl原子4個を含む立方体セルを用いる。ブリルアンゾーン内の積分点はMonkhorst-Packの手法に基づき $4 \times 4 \times 4$ 点取り、平面波の打ち切りエネルギーを36Ryとする。表3.6.25からわかるように、弾性定数及び体積弾性定数ではMEAMおよびEMTが共に C_{44} が2倍近い値を示しているものの、 C_{11} , C_{12} はよく一致しており、全体としては良好な結果を示している。これとは対照的にEAMは C_{44} が計算値、実験値と良く一致しているが、 C_{11} , C_{12} はかなり高くなっている。パラメーターの変更によりこれらのいくつかは改善できる可能性はあるが、弾性定数すべてを一致させるのは困難である。

表面エネルギーは表面を持つモデルと、完全結晶のモデルのエネルギー差より求めることができる。(001)面の表面エネルギーの第一原理計算には5層の(001)

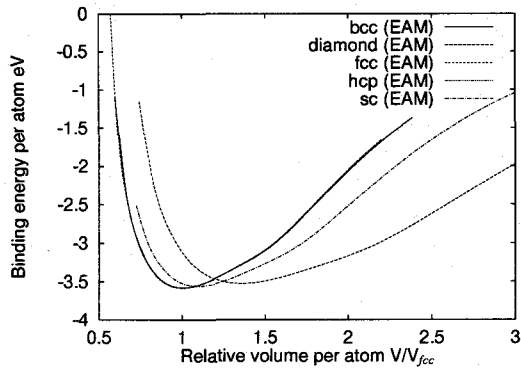
第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

層と5層分の真空領域を設けたスーパーセルを用い、(111)面の計算には6層の(111)層と5層分の真空領域を設けたスーパーセルを用いる。ブリルアンゾーン内の積分点は $4 \times 4 \times 1$ 点とし、平面波の打ち切りエネルギーを $20Ry$ とする。第一原理計算の結果に対して、MEAM, EMTが良い結果を示しており、表面、界面等が含まれる系の計算に適していることが分かる。それに対しEAMでは表面エネルギーが実験値、第一原理の結果の約10%程度とかなり低く、表面が含まれる系および表面が生成消滅するような類の計算に用いる場合には注意を要する。

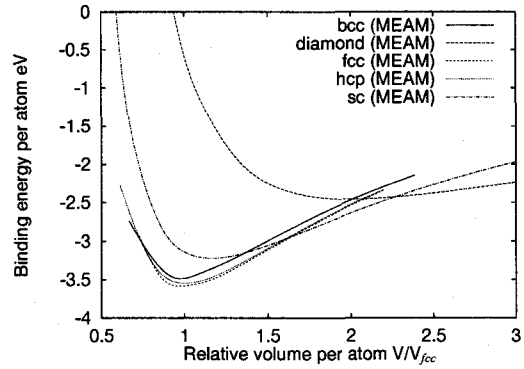
次に、図3.6.1にそれぞれEAM, MEAM, EMT, 第一原理によって求めた、bcc, ダイヤモンド, fcc, hcp, sc構造におけるAl完全結晶のエネルギー曲線を示す。図3.6.2~3.6.5は同じ結果をポテンシャル間の比較を容易にするためにそれぞれの構造別に整理しなおしたものである。すべてのグラフの横軸は原子1個当たりの体積をfcc構造でそれぞれのポテンシャルが示す原子1個当たりの体積で規格化した値で、縦軸は原子1個当たりの結合エネルギーを示す。計算はそれぞれの結晶構造を持つモデルセルを実際に体積膨張(収縮)させながら実行している。図3.6.2~3.6.5によると、EMTは第一原理計算の結果と結合エネルギーの絶対値には誤差があるものの最小エネルギーの体積、及び曲線の形状は良い一致を示している。それに比べEAMは誤差が大きい。MEAMはfcc, hcp構造ではEAMとほぼ同じ曲線となったが、bcc, ダイヤモンド, scのように結合の方向性の表現が重要である最密充填構造以外の構造においてEAMの結果を改善している。EAMではbccとfcc, hcpにエネルギーの差が見られないが、MEAM, EMTではこの差が表現されているのも特筆すべき点である。このような結果からMEAM, EMTは相変態を伴うシミュレーションにおいても定性的には妥当な結果を与える可能性があると言える。

以上のことよりAlに関する計算においてはMEAM, EMTが全体的に良い結果を示し、定量的にも信頼性が高い。同程度の精度であることを考え合わせると計算時間の点でEMTが有利である。ただし、MEAMは前述の通り、EAM, EMTでは計算できない原子間結合に方向性の強いセラミックス材料に対して、十分良い結果を示しており、複雑な組成を持つ共有結合材料に対する計算に使用することができる利点を持っている。EAMは表面エネルギーを過小評価するなど定量的な評価に用いるには問題がある。また、EMTとも計算量は大きく変わらない。

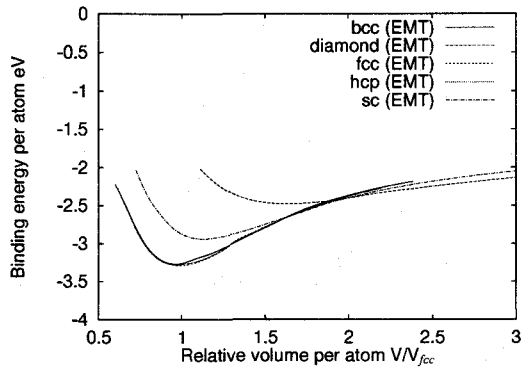
3.6 Alに対するEAM,MEAM,EMTの評価



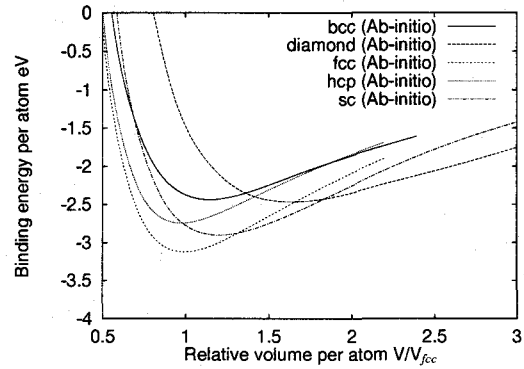
(a) EAM



(b) MEAM



(c) EMT



(d) *Ab-initio*

Fig. 3.6.1 The total energy of aluminum fcc, bcc, diamond, sc, hcp phases, as a function of the volume per atom. The graph (a), (b), (c), and (d) show the results obtained from the embedded atom method, the modified embedded atom method, effective medium theory, and the *ab-initio* calculation, respectively.

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

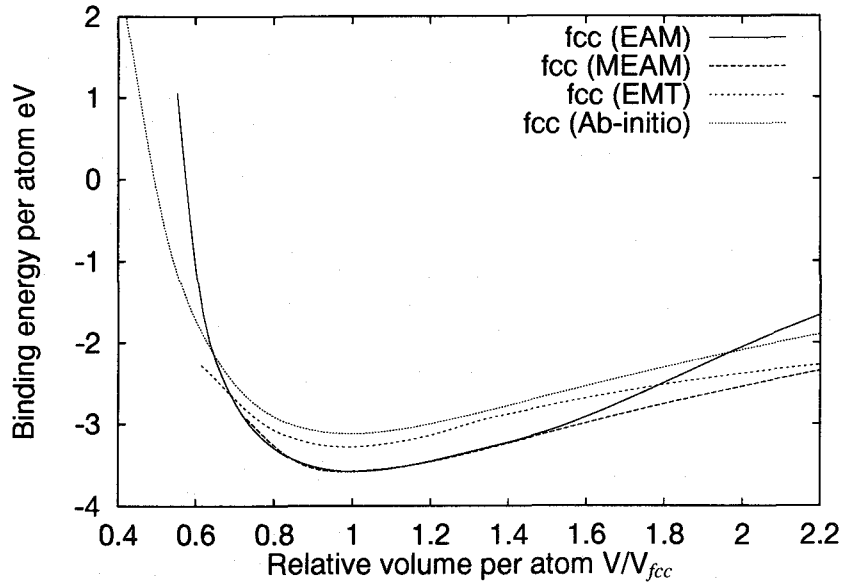


Fig. 3.6.2 The total energy of aluminum fcc phases obtained from the several methods, as a function of the volume per atom.

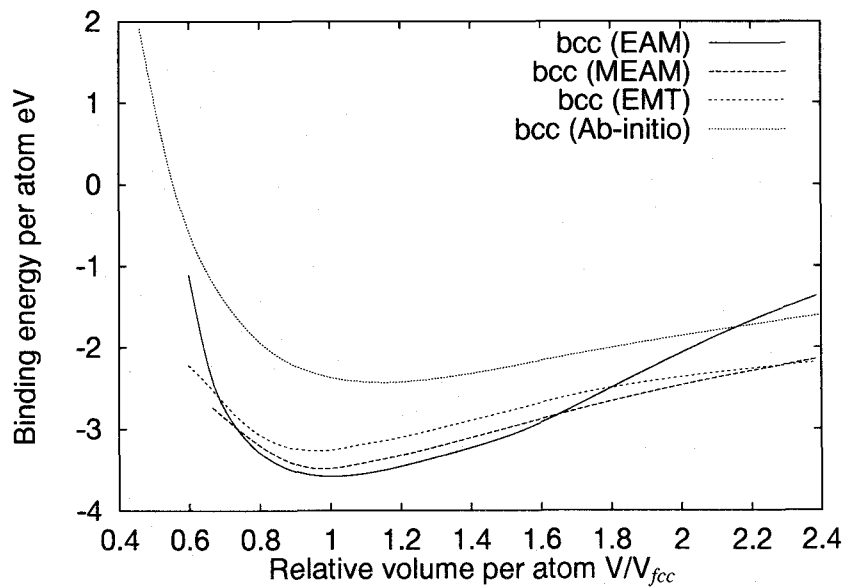


Fig. 3.6.3 The total energy of aluminum bcc phases obtained from the several methods, as a function of the volume per atom.

3.6 Alに対するEAM,MEAM,EMTの評価

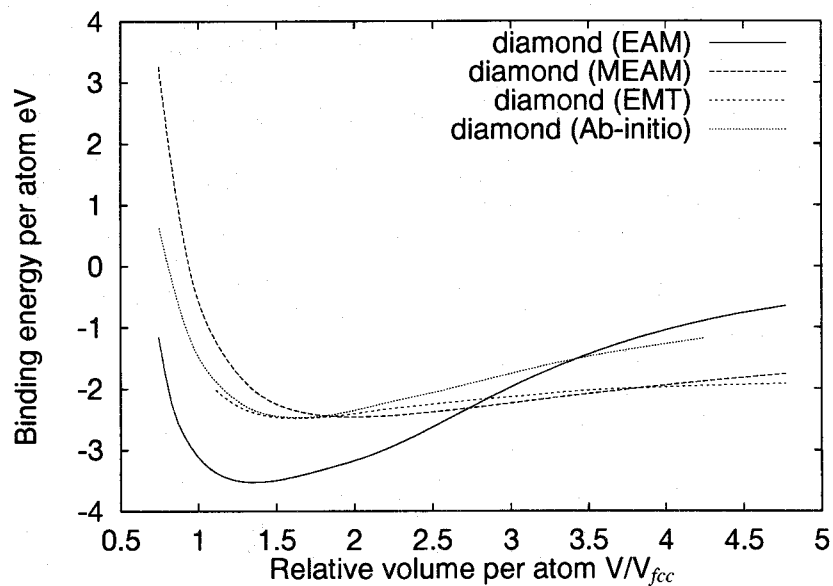


Fig. 3.6.4 The total energy of aluminum diamond phases obtained from the several methods, as a function of the volume per atom.

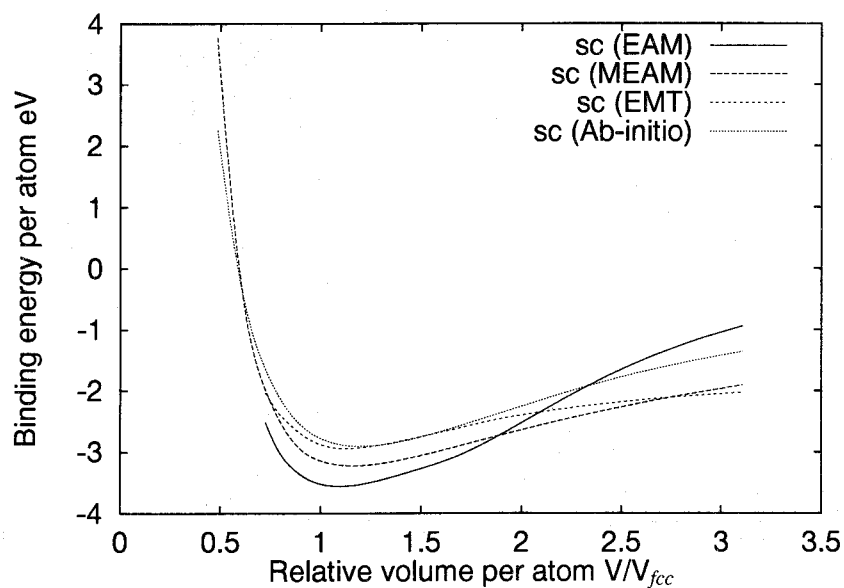


Fig. 3.6.5 The total energy of aluminum sc phases obtained from the several methods, as a function of the volume per atom.

第3章 原子間ポテンシャルの非経験的評価

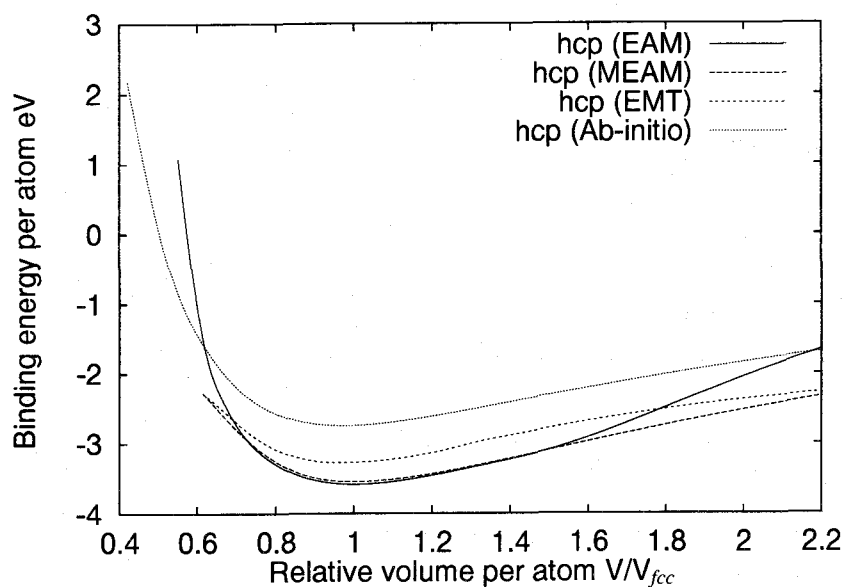


Fig. 3.6.6 The total energy of aluminum hcp phases obtained from the several methods, as a function of the volume per atom.

Table 3.6.25 Lattice constant, elastic constant, bulk modulus, cohesive energy and grain boundary energy of aluminum

	EAM	MEAM	EMT	<i>ab-initio</i>	Expt.
Lattice const. Å	4.05 ^a	4.04 ^a	4.05 ^a	4.01	4.02 ^b
C_{11} GPa	137	113	104	95.2	108 ^c
C_{12} GPa	110	66.4	80.1	62.6	61.3 ^c
C_{44} GPa	24	56.0	42.4	28.3	28.5 ^c
Bulk modulus GPa	119	81.8	88.3	79 (73.5 ^d)	81 ^e
Surface Ener. (111) J/m ²	0.112	0.621	0.848	0.746	—
Surface Ener. (001) J/m ²	0.168	0.902	0.906	1.084	—
Cohesive Ener. eV	3.58 ^a	3.58 ^a	3.28 ^a	3.12	3.40 ^b

a: These value can be directly determined by the potential parameter.

b: Reference ⁽²³⁾

c: Reference ⁽²⁴⁾

d: Calculated by $(C_{11} + 2C_{12})/3$

e: Reference ⁽²⁷⁾

第3章の参考文献

第3章の参考文献

- (1) Kohn,W. and Sham,L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys.Rev.*, **140-4A**(1965), A1133-A1138.
- (2) Car,R. and Parrinello,M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys.Rev.Lett.*, **55-22**(1985), 2471-2474.
- (3) Read,A.J. and Needs,R.J., Tests of the Harris Energy Functional, *J.Phys.: Condens.Matter*, **1**(1989), 7565-7576.
- (4) Averill,F.W. and Painter,G.S., Harris Functional and Related Methods for Calculating Total Energies in Density Functional Theory, *Phys.Rev.,B*,**41-15**(1990), 10344-10353.
- (5) Jacobsen,K.W., Nørskov,J.K., and Puska,M.J., Interatomic Interactions in the Effective-Medium Theory, *Phys. Rev. B*,**35-14**(1987), 7423-7442.
- (6) Stoltze,P., Simulations of the Premelting of Al(110), *J. Chem. Phys.*,**92-10**(1990), 6306-6321.
- (7) Ching,W.Y. and Harmon,B.N., Electronic Structure of AlN, *Phys. Rev.,B*, **34-8**(1986), 5305-5308.
- (8) Tsuneyuki,S., Tsukada,M., and Aoki,H., First-Principle Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics, *Phys. Rev. Lett.*,**61-7**(1988), 869-872.
- (9) Binkley,J.S., Whiteside,R.A., Krishnan,R., Seger,D.J., De Frees,D.J., Schlegel,H.B., Topiol,S., Kahn,L.R., and Pople,J.A., *Gaussian80 QCPE 13*(1981).
- (10) Schulz,H. and Thiemann,K.H., Crystal Structure Refinement of AlN and GaN, *Solid State Commun.*,**23**(1977), 815-819.
- (11) Yim,W.M.and Paff,R.J., Thermal Expansion of AlN, Sapphire, and Silicon, *J. Appl. Phys.*, **45-3**(1974), 1456-1457.

第3章の参考文献

- (12) Ewald, P.P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **64**(1921), 253-287.
- (13) Tsubouchi, K., Sugai, K., and Mikoshiba, N., AlN Material Constants Evaluation and Saw Properties on AlN/Al₂O₃ and AlN/Si, *Proc Ultrasonics Symp.*, **1**(1981), 375-380.
- (14) Boch, P., Glandus, J.C., Jarrige, J., Lecompte, J.P., and Meximain, J., Sintering, Oxidation and Mechanical Properties of Hot Pressed Aluminum Nitride, *Ceramics International*, **8**(1982), 34-40.
- (15) Daw, M.S. and Baskes, M.I., Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys.Rev.Lett.*, **50**-17(1983), 1285-1288.
- (16) Daw, M.S. and Baskes, M.I., Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Phys.Rev., B*, **29**-12(1984), 6443-6453.
- (17) Foiles, S.M., Baskes, M.I., and Daw, M.S., Embedded-Atom-Function for fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys, *Phys.Rev., B*, **33**-12(1986), 7983-7991.
- (18) Oh, D.J. and Johnson, R.A., Simple Embedded Atom Method Model for fcc and hcp Metals, *J.Mater.Res.*, **3**-3(1988), 471-478.
- (19) Adams, J.B. and Foiles, S.M., Development of an Embedded-Atom Potential for a bcc Metal: Vanadium, *Phys.Rev., B*, **41**-6(1990), 3316-3328.
- (20) Baskes, M.I., Foiles, S.M., and Daw, M.S., Application of the Embedded Atom Method to the Fracture of Interface, *J Phys. Coloq.*, **49**(1988), C5-483-C5-492.
- (21) Daw, M.S., Model of Metallic Cohesion: The Embedded Atom Method, *Phys.Rev.B*, **39**-11(1989), 7441-7452.
- (22) Adams, J.B., Foiles, S.M., and Wolfer, W.G., Self-Diffusion and Impurity Diffusion of fcc Metals using the Five-Frequency Model and the Embedded Atom Method, *J.Mater.Res.*, **4**-1(1989), 102-112.
- (23) Lam, P.K. and Cohen, M.L., *Ab-initio* Calculation of the Static Structural Properties of Al, *Phys.Rev., B*, **24**-8(1981), 4224-4229.

第3章の参考文献

- (24) Hoagland, R.G., Daw, M.S., Foiles, S.M., and Baskes, M.I., An Atomic Model of Crack Tip Deformation in Aluminum using an Embedded Atom Potential, *J. Mater. Res.*, **5-2**(1990), 313-324.
- (25) Finnis, M.W. and Sinclair, J.E., A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals, *Philos. Mag., A*, **50-1**(1984), 45-55.
- (26) Clementi, E., Roetti, C., Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions – Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z < 54$, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14-3,4**(1974), 177-478.
- (27) Foiles, S.M. and Daw, M.S., Application of the Embedded Atom Method to Ni_3Al , *J. Mater. Res.*, **2-1**(1987), 5-15.
- (28) Baskes, M.I., Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, **59-23**(1987), 2666-2669.
- (29) Baskes, M.I., Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities, *Phys. Rev., B*, **46-5**(1992), 2727-2742.
- (30) Baskes, M.I., The Modified Embedded Atom Method, *Comp. Mater. Modelling*, **42**(1994), 23-35.
- (31) Huang, H., Ghoniem, N.M., Wong, J.K. and Baskes, M.I., Molecular Dynamics Determination of Defect Energetics in β -SiC using Representative Empirical Potentials, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3**(1995), 615-627.
- (32) Baskes, M.I., Modified Embedded Atom Method : Calculations of Interfaces, *Sandia Report*, **96-8484**(1996), 3-22.
- (33) Baskes, M.I. and Johnson, R.A., Modified Embedded Atom Potentials for HCP Metals, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2**(1994), 147-163.
- (34) Tersoff, J., Modeling Solid-State Chemistry: Interatomic Potentials for Multicomponent Systems, *Phys. Rev., B*, **39-8**(1989), 5566-5568.
- (35) Park, C.H., Cheong, Byoung-Ho., Lee, Keun-Ho., and, Chang, K.J., Structural and Electronic Properties of Cubic, 2H, 4H, and 6H SiC, *Phys. Rev., B*, **49-7**(1994), 4485-4493.

第3章の参考文献

- (36) 塚田捷, 表面物理入門, (1990), 東京大学出版会.
- (37) Craig, B.I., and Smith, P.V., The Structure of the $C(2 \times 2)$ Phase of the Carbon Terminated β -SiC(100) Surface, *Surf. Sci. Lett.*, **256**(1991), L609-L612.
- (38) Sabisch, M., Krüger, P., and Pollmann, J., Ab initio Calculations of SiC(110) and GaAs(110) Surfaces: A Comparative Study and the Role of Ionicity, *Phys. Rev., B*, **51**-19(1995), 13367-13380.
- (39) Sherwin, M.E., and Drummond, T.J., Predicted Elastic Constants and Critical Layer Thicknesses for Cubic Phase AlN, GaN, and InN on β -SiC, *J. Appl. Phys.*, **69**-15(1991), 8423-8425.
- (40) 尾方成信, 北川浩, 第一原理分子動力学計算による窒化アルミニウム/アルミニウム界面の構造評価, 日本金属学会誌, **60**-11(1996), 1079-1083.
- (41) Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., GAMESS, *J. Comput. Chem.*, **14**(1993), 1347.

4.1 密度汎関数理論

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

第一原理分子動力学計算は決して新しい手法ではないが、古典的な分子動力学計算に比して、はるかに多量の計算時間、記憶容量が必要となるため、取り扱える問題が限られていた。しかしながら、近年、新しい解析アルゴリズムが次々と提案され、あるいは計算機の能力が著しく向上したことにより、計算対象は徐々に広がりつつあり、各分野で利用され始めている。本章では第一原理分子動力学シミュレーションの高速化、省メモリー化、高精度化のための方法について検討を加え、その成果に基づき開発したプログラムにより評価を行った結果について述べる。

4.1 密度汎関数理論

一電子問題は比較的容易に解くことが可能である。たとえば孤立した水素原子の電子状態は解析解が与えられている⁽¹⁾。しかし、一般的な多電子問題(n 電子問題)を厳密に解くことはできないばかりか、数値解析を行うことも難しく、なんらかの近似を導入することで解析可能な問題へと変換することが必要となる。その近似には通常一電子近似が用いられる。数学的には $3N$ 次元の配位空間上での問題を3次元空間内の問題に焼きなおすことに相当する⁽²⁾。この近似を基礎とする手法に分子軌道法および密度汎関数法⁽³⁾⁽⁴⁾がある。前者は、GAUSSIAN⁽⁵⁾、GAMESS⁽⁶⁾などの汎用計算パッケージが開発され、孤立分子系の計算において多大な成果を挙げている。本論文では後者の密度汎関数法を用いるが、これは主に固体の研究に用いられている。

密度汎関数法は、HohenbergとKohn⁽³⁾によってその基礎が確立された。基底状態(Ground State)での電子の状態が電子密度の汎関数として記述できることがその名前の由来となっている。当初、汎関数には多電子の相互作用に関する項が含まれており、その汎関数の厳密な表現はわかっていないことが問題であった。その後

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

Table 4.1.1 Relationship between Hartree and SI unit

	Unit	
	Hartree	SI
Length	1.0	5.2918×10^{-11} m
Mass	1.0	9.1095×10^{-31} kg
Time	1.0	2.4189×10^{-17} s
Velocity	1.0	2.1877×10^6 m/s
Energy	1.0	4.3598×10^{-18} J
Force	1.0	8.2388×10^{-8} N
Stress	1.0	2.9417×10^{13} Pa

KohnとSham⁽⁷⁾は、多電子の複雑な相互作用に関する項をすべて交換相関項に繰り込んで、多電子問題を一電子問題に置き換えた。そして、その交換相関項を比較的容易に評価可能な一様電子ガスでのそれで近似することによって、実際的な計算手法の基礎を築いた。これを局所密度近似(Local Density Approximation:LDA)という。これらの画期的な定式化によって、多電子の問題を事実上扱えるようになった。ただ、局所密度近似については解析対象によっては問題があることがわかっており⁽⁸⁾、密度勾配の効果を導入することでその精度を上げることに成功した、一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation:GGA)^{(9) (10)(11)(12)}手法も提案されている。

なお、本論文の本章以降の式はすべて原子単位(ハートリー単位)を用いている。ハートリー単位系では、電子質量 m 、電子の電荷の2乗 e^2 、プランク定数を 2π で割った $\hbar = h/2\pi$ 、をすべて1と定義する。主な物理量のSI単位系との比較を表4.1.1示す。

4.1.1 Hohenberg-Kohnの定理

P.Hohenbergら⁽³⁾は、外部ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ (通常原子核からの静電ポテンシャル)中において、多電子系基底状態の全エネルギー

$$E_{tot}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \dots \dots \dots (4.1.1)$$

が(1)電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって一義的に決定されること示し、基本的な変数を電子数 n と外場ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ から電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ に移すことを可能とした。さらに、(2)正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して E_{tot} が最小となることを示し、エネルギー E_{tot} についての変分原理を与えた。ここに、 $F[\rho(\mathbf{r})]$ は相互作用する多電子系での電子の運動エネルギー $T[\rho]$ 、古典的に扱える電子間のクーロンエネルギー

4.1 密度汎関数理論

$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$, および多電子系での非古典的な電子の相互作用エネルギー $E[\rho]$ の和である. ここで $F[\rho(\mathbf{r})]$ が外場ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と独立であることは重要である. つまり, $F[\rho(\mathbf{r})]$ が何らかの形で明示的に書けるならば, いかなる系に対しても以上のことが適用可能であることが言える. もし, $F[\rho(\mathbf{r})]$ の厳密な形が分かれば, 複雑な多体の波動関数を知らなくても, 1電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ さえ求めれば, 基底状態での全エネルギーを厳密に求めることが可能となる⁽¹³⁾. このことは計算労力の点においても大きな利点であり, 分子軌道計算においても大きな系に対しては, 密度汎関数法が用いられているのはこのためである. しかし, 実際この汎関数の厳密な形を求めることは困難であり, 何らかの近似を使って表現する必要がある. このことについては後述する.

また, ここで, 厳密には波動方程式に電子に加えて原子核の運動を考慮する必要がある⁽¹⁴⁾が, 結晶や分子などの電子状態を扱う場合には, 原子核の質量が電子のそれに比べてはるかに大きく, 原子核の運動に対して電子が速やかに追従して, 常に平衡状態となっているとみなす断熱近似を適用し, 原子核と電子の運動を独立に考えても結果に影響はないとしていることに注意する. この考え方を適用すれば, 動力学計算において原子核が運動している場合にもある瞬間の原子核配置に対して電子の状態を評価すればよい. ただし, 水素原子などの運動を扱う場合には原子核の質量が小さいため, 近似が悪くなることがあるので注意が必要である.

4.1.2 Kohn-Sham 法

P.Hohenberg らの密度汎関数法の定式化は, 先に述べたように電子密度を基本的変数とする画期的なものであったが, 多電子の複雑な相互作用を正面から扱う必要があるため, 実際に計算を行うという観点からすれば現実的とは言えない. Kohnら⁽⁷⁾は式(4.1.1)に含まれる複雑な多電子の相互作用をすべて交換相関項 E_{xc} に繰り込むことで, より実際的な密度汎関数法の定式化を示した. 相互作用のない系での電子の運動エネルギーを

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Psi_i \rangle \dots\dots\dots (4.1.2)$$

と書き, 式(4.1.1)の $F[\rho(\mathbf{r})]$ を

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \dots\dots\dots (4.1.3)$$

と表す. $\Psi_i(\mathbf{r})$ は i 電子の波動関数である. Hohenberg らの定式化では,

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho] + J[\rho] + E[\rho] \dots \dots \dots (4.1.4)$$

であるから，結果的に

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E[\rho] \dots \dots \dots (4.1.5)$$

と定義したことになる．この式は多電子相互作用を考慮した電子の運動エネルギー $T[\rho]$ から，相互作用のない電子の運動エネルギー $T_s[\rho]$ を引いたもの(すなわち多電子相互作用による効果を分離したことになる)に非古典的な項 $E[\rho]$ を加えたものとなっており，複雑な相互作用項をすべてこの項に押しこんだ形となっている．

電子密度に関する拘束条件 $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n$ のもとで式(4.1.1)で表現される E_{tot} の $\rho(\mathbf{r})$ に関する第一変分を求め，それを0と置くことによって，次の n 個の一電子方程式(Kohn-Sham方程式)が得られる．

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (4.1.6)$$

ここで， $v_{eff}(\mathbf{r})$ は次式で示される電子の感じる有効一電子ポテンシャルである．

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \dots \dots \dots (4.1.7)$$

この式より，電子の感じる有効一電子ポテンシャルは，外場ポテンシャル，他の電子からの古典的なクーロンポテンシャル，交換相関ポテンシャルとの和として表されることがわかる．電子密度分布は式(4.1.6)の解の $\Psi_i(\mathbf{r})$ をエネルギーの ε 低い方から順に n 個用いて，

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \dots \dots \dots (4.1.8)$$

で表される．このようにして n 電子系の多体問題は有効ポテンシャル中の n 個の一電子問題に置き換えることができる．この時点では全く近似を用いていないことに注意しなければならない．よって， E_{xc} の表現が厳密に書ければ厳密な解が得られる．しかしながら，一般的な場合に対して，この表現式を求めるのは大変困難であり，実際には以降に述べる局所密度近似を始めとする近似が用いられている．

Kohn-Sham方程式は，式中の有効一電子ポテンシャルが電子密度すなわち解であるところの一電子波動関数の関数になっており，一度方程式を解いただけでは

4.1 密度汎関数理論

正しい結果は得られない。そこで、実際の計算では始めに(1)密度 $\rho_{in}(\mathbf{r})$ を仮定して、(2)有効一電子ポテンシャルを求め、それを用いて(3) n 個のKohn-Sham方程式を解き、一電子波動関数から(4)新しい密度 $\rho_{out}(\mathbf{r})$ を計算する。通常、初期に仮定した密度は正しくないため、 $\rho_{in}(\mathbf{r}) \neq \rho_{out}(\mathbf{r})$ となる。このときは $\rho_{out}(\mathbf{r})$ を新たな $\rho_{in}(\mathbf{r})$ として同様の計算を行なう。この一連の操作を $\rho_{in}(\mathbf{r}) \simeq \rho_{out}(\mathbf{r})$ (自己無撞着な状態) となるまで続ける。この結果得られる ρ は基底状態の電子密度分布となっている。

4.1.3 局所密度汎関数理論

密度汎関数法の利点は、厳密に多体問題を考えた場合に、系が大きくなるにつれ爆発的に計算量が増加するのに対し、一電子問題に置き換えることで、系が大きくなることに伴う計算量の増加を抑えることができる点にある。しかしながら、ここで問題なのは、実際にこの理論を用いるときに、有効一電子ポテンシャル中の交換相関ポテンシャルの具体的な関数形がわからないことにある。この相関交換ポテンシャルは、前述のようにあらゆる多体項が集約された複雑な関数であり、この関数形を厳密に決定することは困難である。そこで、実際には、電子密度の空間変化が十分緩やかであると仮定して、一様な電子ガスの交換相関エネルギー密度 ε_{xc} を用い、

$$\left. \begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ \mu_{xc} &= \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} = \left. \frac{d}{d\rho} \rho \varepsilon_{xc}(\rho) \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4.1.9)$$

によって計算を行なう。つまり、電子密度 ρ を持つある点での交換相関エネルギーを同じ電子密度の一様電子ガス中のそれで代用するわけである。これを局所密度近似という。

この、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ の関数形についてはいくつか提案されている。よく用いられるものには、たとえば、CeperleyとAlder⁽¹⁵⁾によるモンテカルロ計算の結果をPerdewとZunger⁽¹⁶⁾が解析関数にフィットした、

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x + \varepsilon_c \dots\dots\dots (4.1.10)$$

$$\varepsilon_x(\mathbf{r}) = -\frac{0.4582}{r_s} \dots\dots\dots (4.1.11)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\varepsilon_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{0.1423}{1 + 1.0529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s + 0.0020r_s \ln r_s & (r_s < 1) \end{cases} \dots\dots\dots (4.1.12)$$

ただし,

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \dots\dots\dots (4.1.13)$$

や, Wigner の内挿式⁽¹⁷⁾

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} - \frac{0.056\rho^{1/3}}{0.079 + \rho^{1/3}}, \dots\dots\dots (4.1.14)$$

X α 法で用いられる

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\alpha \frac{9}{8} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\alpha \simeq 0.7) \dots\dots\dots (4.1.15)$$

がある. 本論文の局所密度汎関数近似の計算ではPerdewらの関数形を用いる. 式(4.1.9)を用いて, 系の全エネルギーは次式で表現される.

$$E_{tot}[\rho] = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \{\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - \mu(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots\dots\dots (4.1.16)$$

ここで, *occ*は占有電子状態での和を意味する.

局所密度近似は磁性材料の取扱いの困難やバンドギャップの過小評価などの問題が指摘されているものの, 多くの場合よい結果を与えることが分かっている⁽¹³⁾⁽¹⁸⁾.

4.2 平面波基底を用いたハミルトニアン行列の定式化⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

Kohn-Sham方程式に基づき, 実際に計算を行なう際に用いるハミルトニアン行列要素の具体形を示す.

分子などの孤立系を扱う場合は主に分子軌道法が用いられるが, 固体系では結晶構造を取るものが多く, その場合電子状態はバンド構造を取るので, 通常バンド計算法が行なわれる. ここでは, 固体中の電子のバンド構造解析を行う方法について検討を進める. この場合, 解析の対象はスーパーセルと呼ばれる周

4.2 平面波基底を用いたハミルトニアン行列の定式化⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

期境界条件により囲まれた領域とする。また、波動関数は互いに直交する平面波の線形結合によって表現する。

まず、次式によって波動関数を平面波によって展開する。

$$\begin{aligned}\Psi_{kn}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \dots\dots\dots (4.2.1)\end{aligned}$$

ここに \mathbf{G} は逆格子ベクトルであり $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ は平面波を結晶体積 Ω で規格化するための係数である。波動関数が上のような平面波の線形結合で表現できることの正当性は、ブロッホの定理⁽²²⁾による。ブロッホの定理を満たすためには、結晶のような周期的なポテンシャルを有する場のシュレーディンガー波動方程式の解である波動関数 $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は、次のような特別な形を取らねばならない。

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \dots\dots\dots (4.2.2)$$

ここに、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はポテンシャルと同じ周期的性質を有する任意の関数である。式(4.2.1)がブロッホの定理を満たしていることは明らかである。ここで任意の異なる2つの平面波は直交していることに注意する。

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \dots\dots\dots (4.2.3)\end{aligned}$$

式(4.2.1)中の \mathbf{G} についての和は、数学的な厳密性からはあらゆる逆格子ベクトル(無限に存在する)についてとる必要があるが、数値計算では事実上扱えないので、運動エネルギー $\left(\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2\right)$ がある大きさ E_{cut} までのものを用いて計算を行なう。式からもわかるように、求めるべき波動関数の振動が高い周波数成分を持てば多くの平面波が必要となる。実際の計算では E_{cut} をそれ以上増やしても結果が変化しない(十分収束している)ことを確かめておく必要がある。

電子密度は

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k |\Psi_{kn}(\mathbf{r})|^2 \\ &= \sum_G \sum_{G'} \sum_n^{\text{occ}} \sum_k^{\text{BZ}} f_n f_k \frac{1}{\Omega} C_{k+G'}^{n*} C_{k+G}^n \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.2.4) \end{aligned}$$

で与えられる。ここで、 f_k と f_n は、それぞれ、ブリルアンゾーン内の k 点の重み付け因子と電子の占有数である。

通常、平面波を基底関数に選んだ場合、平面波数を抑えるため、擬ポテンシャルが用いられる。後述するノルム保存型擬ポテンシャルを用いた場合、解くべき一電子方程式(式4.1.6)はつぎのように書ける。

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_l \sum_R V_l^{pp}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \right\} \Psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \Psi_n(\mathbf{r}) \dots \dots \dots (4.2.5)$$

ここで、 \hat{P}_l は角運動量 l への射影演算子で、 \mathbf{R}_a は原子核の座標である。以上のように平面波を基底関数とすると、式(4.2.5)は展開係数を固有ベクトルとするつぎの行列固有値問題に帰着できる⁽²⁴⁾。

$$\sum_{G'} H_{k+G, k+G'} C_{k+G'}^n = \varepsilon_n C_{k+G}^n \dots \dots \dots (4.2.6)$$

ハミルトニアン行列要素 $H_{k+G, k+G'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ を運動エネルギーの項(式(4.2.5)の第1項)、核からのクーロン項である擬ポテンシャルの項(式(4.2.5)の第2項)、電子からのクーロン項(式(4.2.5)の第3項)、電子の交換相関項(式(4.2.5)の第4項)に分けてそれぞれの具体的な表現を示す。

<運動エネルギーの項>

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} \dots \dots \dots (4.2.7)$$

4.2 平面波基底を用いたハミルトニアン行列の定式化⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

< 擬ポテンシャルの項 >

擬ポテンシャルは局所項 V_{loc}^{pp} と非局所項 $V_{nloc,l}^{pp}$ に分けられ,

$$V_l^{pp}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l = V_{loc}^{pp}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) + V_{nloc,l}^{pp}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \hat{P}_l \dots \dots \dots (4.2.8)$$

それぞれ次のように表現される.

• 局所項

系全体の局所擬ポテンシャルは格子周期関数であるので, 結晶系全体からの和を考えて次式のように表現できる.

$$V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) = \sum_R \sum_a V_a^{pp,loc}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_a - \mathbf{R}|) \dots \dots \dots (4.2.9)$$

ここに, $V_a^{pp,loc}(\mathbf{r})$, \mathbf{r}_a はそれぞれある a という原子についての局所擬ポテンシャルと原子のセル内での位置を示し, \mathbf{R} はスーパーセルの格子点ベクトルである. また, a についての和は格子内原子すべてについて, \mathbf{R} についての和は系内の格子点すべてについてとるものとする. すると, 局所擬ポテンシャルの $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$, $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'\rangle$ 間の行列要素は,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= V_{loc}^{pp}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \dots \dots \dots (4.2.10) \end{aligned}$$

となる. これは $V_{loc}^{pp}(\mathbf{r})$ をフーリエ級数展開したときの展開係数から与えられる. すなわち,

$$V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) = \sum_G V_{loc}^{pp}(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.2.11)$$

$$\begin{aligned} V_{loc}^{pp}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_a \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) \dots \dots \dots (4.2.12) \end{aligned}$$

$$V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) = \int_{\Omega} V_a^{pp,loc}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \dots \dots \dots (4.2.13)$$

となる. ここで, Ω_{at} はスーパーセルの体積である.

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

- 非局所項

非局所項の場合と同様に系全体の非局所成分の行列要素は、

$$V_{nloc}^{pp}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_a \exp[-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{pp, nloc}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') \quad (4.2.14)$$

と表わせる。ここに、

$$\begin{aligned} V_a^{pp, nloc}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') &= \Omega \sum_l \langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | V_{a,l}^{pp, nloc}(r) | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle \\ &= 4\pi\Omega \sum_l (2l+1) P_l(\cos\omega) \\ &\quad \times \int V_{a,l}^{pp, nloc}(r) j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|r) r^2 dr \quad (4.2.15) \end{aligned}$$

である。擬ポテンシャルの非局所項は角運動量 l に依存し、同じ角運動量 l を持つ波動関数にのみ作用させる。一般に平面波は、無限の異なる角運動量を持つ球面波の線形結合とも考えられるので、平面波で表現されている波動関数が非局所的な擬ポテンシャルから受ける影響を考えるためには、平面波を球面波展開し、その中から非局所擬ポテンシャルと同じ角運動量を持つ球面波を取り出し、それに対しポテンシャルを作用させる必要がある。式(4.2.15)はそれを表現している。以下、式(4.2.15)の導出について簡単に触れる。

いま、平面波 $|\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle$, $|\mathbf{k}+\mathbf{G}'\rangle$ を次のように球面波に展開する。

$$\begin{aligned} |\mathbf{k}+\mathbf{G}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l (2l+1) P_l(\cos\theta) \left(\frac{r}{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|} \right)^l \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^l \frac{\sin(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r)}{|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}|r) (2l+1) P_l(\cos\theta) \dots \dots \dots (4.2.16) \end{aligned}$$

同様に、

$$|\mathbf{k}+\mathbf{G}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l=0}^{\infty} j_l(|\mathbf{k}+\mathbf{G}'|r) (2l+1) P_l(\cos\theta') \dots \dots \dots (4.2.17)$$

4.2 平面波基底を用いたハミルトニアン行列の定式化⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

となる．ここに， θ は $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ と \mathbf{r} との角度， θ' は $\mathbf{k} + \mathbf{G}'$ と \mathbf{r} との角度， j_l は球ベッセル関数， P_l はルジャンドル多項式を示している．これより，

$$\begin{aligned} V_a^{pp,nloc}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_a^{pp,nloc}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\ &= \iiint \sum_{l=0}^{\infty} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) (2l+1)^2 \\ &\quad \times P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta') \delta_{nl} V_{a,n}^{pp,nloc}(\mathbf{r}) dV \dots (4.2.18) \end{aligned}$$

が得られる．ルジャンドル多項式の性質より，

$$\iint P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta') \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \frac{4\pi}{2l+1} P_l(\cos \omega) \dots (4.2.19)$$

が成り立つ．ただし， ω は， θ と θ' によって定義される2つの方向の間の角度となる．よって，式(4.2.15)が成り立つ．

<電子からのクーロンポテンシャルの項>

電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は格子周期関数であるので，逆格子ベクトルについてフーリエ変換でき，

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots (4.2.20)$$

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \dots (4.2.21)$$

となる．電子からのクーロンポテンシャルの項 $V_{coul}(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ も同様にフーリエ展開でき，そのフーリエ成分 $V_{coul}(\mathbf{G})$ は $V_{coul}(\mathbf{r})$ がポアソン方程式

$$\nabla^2 V_{coul}(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) \dots (4.2.22)$$

の解であることから次のように求められる．

ポアソン方程式は式(4.2.20)を使って，

$$\nabla^2 V_{coul}(\mathbf{r}) = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots (4.2.23)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

と変形される。これより、 $V_{coul}(\mathbf{r})$ は、

$$V_{coul}(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\mathbf{G}} \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots\dots\dots (4.2.24)$$

とも書ける。フーリエ変換の公式より $V_{coul}(\mathbf{r})$ のフーリエ成分は、

$$V_{coul}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \dots\dots\dots (4.2.25)$$

となるが、式(4.2.3)を考慮すると結局、

$$\begin{aligned} V_{coul}(\mathbf{G}) &= 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \int_{\Omega} \frac{1}{\Omega} \exp[i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= 4\pi \sum_{\mathbf{G}'} \frac{\rho(\mathbf{G}')}{|\mathbf{G}'|^2} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \\ &= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2} \dots\dots\dots (4.2.26) \end{aligned}$$

となる。また、ハミルトニアン of the 行列要素 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{coul}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ は、 $V_{coul}(\mathbf{G})$ を使って、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{coul}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{coul}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{coul}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= V_{coul}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \dots\dots\dots (4.2.27) \end{aligned}$$

により求められる。

<交換相関項>

交換相関項 $\mu(\mathbf{r})$ も同様にフーリエ展開でき、これからフーリエ成分 $\mu(\mathbf{G})$ が計算される。

$$\mu(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \mu(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots\dots\dots (4.2.28)$$

$$\mu(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \dots\dots\dots (4.2.29)$$

4.3 擬ポテンシャル法

ここでも行列要素 $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mu(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$ は $\mu(\mathbf{G})$ を使って,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mu(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \mu(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \mu(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \dots \dots \dots (4.2.30) \end{aligned}$$

により求められる．一般には $\mu(\mathbf{r})$ の関数形が複雑で，フーリエ成分が解析的にわからない場合が多いが，実際は数値的にフーリエ変換を行なうことにより求める．

以上のことを総合すると，ハミルトニアン行列要素は，

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} &= \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{loc}^{pp}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{nloc}^{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ &\quad + V_{coul}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \dots \dots \dots (4.2.31) \end{aligned}$$

となる．式(4.2.31) から波数 \mathbf{k} ごとに得られる永年方程式は，以上のようにハミルトニアン行列要素が結果の波動関数に依存するので，自己無撞着に解く必要がある．その結果として，波数 \mathbf{k} の波動関数と固有値が得られる．なお， $\mathbf{G} - \mathbf{G}' = 0$ のときはクーロンポテンシャルの項と擬ポテンシャルの局所項が発散するが，固有値問題を解くにあたってはこれを無視しても結果は変わらない．この影響はエネルギーを求めるときに出てくるのでそれについては後述する．

実際の数値計算では電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ ，交換相関項 $\mu(\mathbf{r})$ のフーリエ成分は，スーパーセルを実空間メッシュに切り，それぞれのメッシュ点における値をFFT⁽²⁵⁾で離散的にフーリエ変換することによって求める．セル内の構造が複雑になれば，複雑な電子構造を表現できるようにこの実空間メッシュ点はそれだけ細かく取る必要がある．また，必然的に逆空間のメッシュ(逆格子点)は最低でも最大の $|\mathbf{G}|$ の2倍の半径の球を含まなくてはならない．

4.3 擬ポテンシャル法

ブロッホの定理によれば固体中の電子の波動関数は離散的な平面波によって展開することが可能である．しかしながら，平面波はその表現力に乏しく，強く原

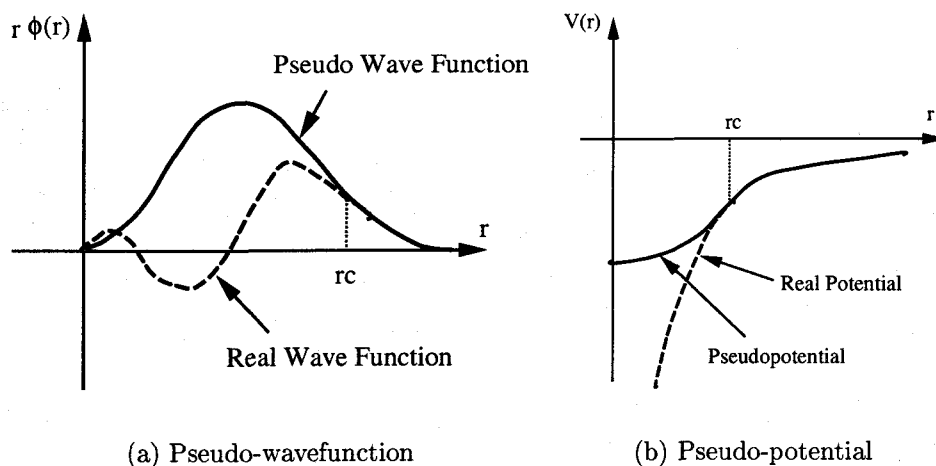


Fig. 4.3.1 Schematic illustration of pseudo-wavefunction and pseudo-potential

子核に引付けられて局在している内殻電子の波動関数や、価電子の原子核付近の激しい振動を表現するには非常に多くの展開項数を要する。数値計算において平面波の数を増やすと、その2乗から3乗のオーダーで計算量を増加させることになるため、これをできるだけ少なくすることが望まれる。極限的な状況下を除いて通常の固体や液体中では価電子がその特性を決定付けていると言ってよい。なぜなら、内殻電子は原子核に強く引き寄せられているため、他の原子との相互作用によってその状態はほとんど影響を受けないからである。そこで、その内殻電子と原子核をあわせて、これを1つのイオンと考えることで、内殻電子や原子核付近の波動関数の激しい変動の取り扱いを避け、原子間の結合に参与する原子間領域の価電子のみを取り扱う手法が擬ポテンシャル法である⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。分子軌道法では有効内殻ポテンシャル法と呼ばれているが、基本的には同じ考え方である。その一般形はつぎのように書ける。

$$V_{NL}^{PP} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \dots \dots \dots (4.3.1)$$

ここで、 $|lm\rangle$ は球面調和関数であり、角運動量 l への射影演算子の役割を演じる。図4.3.1には擬ポテンシャルおよび擬波動関数を模式的に示す。擬ポテンシャル法の作成法には任意性がある⁽¹³⁾が、うまく作成すれば平面波の数を劇的に減少させることが可能となり、計算精度を落とすことなく、計算量を減らすことができる。

4.3 擬ポテンシャル法

擬ポテンシャルは1959年Phillipsら⁽²⁸⁾によって提唱され、1960年台に入って盛んに研究されるようになった。その初期においては実験で得られたバンド構造にフィットさせるなど経験的なものであった⁽²⁶⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾が、主に半導体に適用され成果を挙げた。その後、擬ポテンシャルを非経験的に決定する試み⁽³¹⁾⁽³²⁾がなされ始めたが、これら初期のものは原子核付近で強い反発相互作用が現れたり、原子核領域における真の波動関数と擬波動関数との2乗のノルムが一致していなかったりしていたため、自己無撞着な計算には適用できなかった。Joannopoulosら⁽³³⁾は後者の問題を克服した局所擬ポテンシャルを開発し、自己無撞着な計算を行った。これは、ノルム保存型擬ポテンシャル(Norm conserving pseudo-potential)と呼ばれる。その後、波動関数の角運動量成分ごとに作用するポテンシャルを決定し、より精度の高い計算を可能とした、非局所ノルム保存型擬ポテンシャル(nonlocal norm conserving pseudo-potential)が次々と発表され⁽³²⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾、それぞれ成功を収めた。なかでも、Hammanら⁽³⁴⁾のものは波動関数の一致条件のみならず、エネルギー固有値および波動関数の対数微分とその1次エネルギー微分の一致条件を課することによって、様々な環境下でも正しい結果を得るよう工夫されており、今日の非局所ノルム保存型擬ポテンシャル法の基礎となっている。Bacheletら⁽³⁸⁾はこの手法に基づきHからPuまでの原子についての擬ポテンシャルを求め、使いやすい解析関数にフィッティングし、そのパラメーターを表の形にまとめている。本論文でも一部この方法を用いている。さらに、Shirleyら⁽³⁹⁾はこれを発展させ、より高次のエネルギー依存性を考慮したものを開発している。しかし、Bacheletらのポテンシャルは第2周期の元素や、遷移金属で非常に多くの平面波が必要であったため、その後、平面波をいかに少なくするか、すなわち擬ポテンシャルをいかにソフトにするかについて検討が進められた⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。Troullierら⁽⁴²⁾はソフトな擬ポテンシャルを作成する簡便な手法を提示し、その有効性を示した。また、Vanderbiltら⁽⁴³⁾はノルム保存条件に固執せず、これを敢えてはずすことによってさらにソフトな超ソフト擬ポテンシャル(Ultrasoft Pseudopotential)を開発した。これは第2周期の元素や、遷移金属において非常に有効であることが示されており⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾、ノルム保存型擬ポテンシャルと組み合わせて用いる試み⁽⁴⁹⁾もなされている。

以下では、ノルム保存型擬ポテンシャルを用いた解析の進め方とその有効性に対する検討結果について述べる。

4.3.1 ノルム保存型擬ポテンシャル

ノルム保存型擬ポテンシャル法では、孤立した原子に対する密度汎関数法による全電子の第1原理解析結果から、以下の条件を満たすように組み立てられている⁽³⁴⁾。これらの条件は、内殻電子とイオン核を1つのイオンと考えても価電子の

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

振舞いは全電子を考慮した場合となんら変化してはならないとの要請に基づくものである。

1. 価電子の擬波動関数の固有値は真の波動関数の固有値と一致する。
2. 価電子の擬波動関数はある核半径 r_c (原子, 角運動量によって異なる値をとる.) の外側では真の波動関数と一致する。
3. $r > r_c$ としたとき, 擬波動関数によって得られた擬電子密度 ρ_{ps} の積分 $\int_0^r \rho_{ps}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ と, 真の電子密度の積分は一致する。
4. $r > r_c$ のとき, 波動関数の対数微分とそのエネルギー微分は擬波動関数の場合と真の波動関数の場合とで一致する。
5. 擬波動関数が r_c 内で節を持たない。

1 は価電子の感じるポテンシャルが全電子の計算でのそれと一致するための固有値に関する要請である。2 は内殻領域 ($r < r_c$) を越える価電子領域 (格子間領域) ($r > r_c$) では, 擬波動関数と真の波動関数が厳密に一致するという, 価電子を厳密に扱う擬ポテンシャル法での当然の要請である。3 は内殻領域での全電荷が真の波動関数を用いた場合と擬波動関数を用いた場合とで一致する条件であり, 価電子領域ではイオン核からの静電ポテンシャルの内殻電子による遮蔽が正確に与えられるため, そこでは擬ポテンシャルを用いても, 真のポテンシャルを用いるのとなんら変わらないことが保証される。2, 3 の条件を満たせば4を自動的に満たすことが示される⁽¹³⁾。4 の物理的意味はまず対数微分が一致する条件によって, 量子力学の散乱理論によって r_c より外側においては電子の感じるポテンシャルはそれぞれの波動関数に対するポテンシャルにおいて全く変化しないことを保証し, そのエネルギー微分が一致する条件によって, 固有値近傍での擬ポテンシャルのエネルギーの振る舞いが真のポテンシャルのそれと1次のオーダーで一致することが言え, 孤立原子について定められた擬ポテンシャルを重ね合わせて結晶中などで用いたときに, 孤立原子で求めたエネルギーから変動したとしても, 1次のオーダーまでの正しい記述が可能となる。 r_c はできるだけ大きい方がよりソフトなポテンシャルが作成可能となるが, 大きくなるにつれ移植適合性が失われていくので, 問題の生じない範囲で大きくとる。

Bachelet-Hammann-Schlüter(BHS)の擬ポテンシャル

Bacheletら⁽³⁸⁾による擬ポテンシャル(BHS)の作成方法を以下に示す。

4.3 擬ポテンシャル法

1. 密度汎関数理論に基づき、自由原子の電子状態を自己無撞着に数値的に解く。具体的には次式で示される波動関数の動径成分についてのKohn-Sham一電子シュレディンガー方程式を解くことになる。

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] (rR_{nl}(r)) = \epsilon_{nl}(rR_{nl}(r)) \dots \dots \dots (4.3.2)$$

ここで、

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(r)) \dots \dots \dots (4.3.3)$$

である。また、原子番号が大きい原子については、電子の速度が核付近で光速に近くなるため、相対論的効果の導入が不可欠である。その場合にはディラックの方程式を用いる必要がある。

この計算によって、自己無撞着なポテンシャル $V(r)$ と波動関数の動径成分 $R_{nl}(r)$ が得られる。

2. 1 で得られたポテンシャルを用い、打ち切り関数 f により内殻半径 r_d の外で自己無撞着なポテンシャル $V(r)$ になめらかに一致する擬ポテンシャル $V_{1l}(r)$ を仮定する。

$$\left. \begin{aligned} V_{1l}(r) &= V(r) \left\{ 1 - f\left(\frac{r}{r_d}\right) \right\} + c_l f\left(\frac{r}{r_d}\right) \\ f(x) &= \exp(-x^{3.5}) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4.3.4)$$

また、 c_l は $V_{1l}(r)$ をシュレディンガー方程式に入れて解いたときの波動関数 $\omega_{1l}(r)$ が内殻領域内で節を持たず、その固有値が真の波動関数の固有値と一致するように決定する。

3. 次に、新たな波動関数

$$\omega_{2l}(r) = \gamma_l \left\{ \omega_{1l}(r) + \delta_l r^{l+1} f\left(\frac{r}{r_d}\right) \right\} \dots \dots \dots (4.3.5)$$

を作る。このとき $\omega_{2l}(r)$ が $r < r_d$ で規格化され、かつ、 $r > r_d$ で真の波動関数に一致するように γ_l, δ_l を決定する。

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

4. 最後に, $\omega_{2l}(r)$ から $V_l(r)$ を求めて, 価電子によるクーロンポテンシャルと交換相関ポテンシャルをこれから差し引いて, 裸のイオン擬ポテンシャル $V_l^{ion}(r)$ を得る.

$$V_l^{ion}(r) = V_l(r) - \int \frac{\rho_{val}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \mu_{xc}\{\rho_{val}(\mathbf{r})\} \dots \dots \dots (4.3.6)$$

Bachelet らは H 原子から Pu 原子までのすべての原子についてこの過程に基づき, 擬ポテンシャルを数値的に得ている. また, 得られた擬ポテンシャルを角運動量 l に依存する部分 (非局所部分 $V_{l,a}^{pp,nloc}(r)$) としない部分 (局所部分 $V_a^{pp,loc}(r)$) に分け, それぞれ次のような関数にフィッティングさせてその係数を求めるための表を与えている.

$$V_{l,a}^{ion}(r) = V_a^{pp,loc}(r) + V_{l,a}^{pp,nloc}(r) \hat{P}_l \dots \dots \dots (4.3.7)$$

$$\left. \begin{aligned} V_a^{pp,loc} &= -\frac{Z_a}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf}[(\alpha_i^{core})^{1/2} r] \right] \\ V_{l,a}^{pp,nloc}(r) &= \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) \exp[-\alpha_i r^2] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4.3.8)$$

ここで, Z_a は核の価電荷を表わす.

彼らが示した表には, c_i^{core} , α_i^{core} とそれぞれの角運動量 l に対して α_i , c_i が与えられている. 式(4.3.7)中の $V_a^{pp,loc}(r)$ の項は c_i^{core} , α_i^{core} をそのまま代入すれば求められる. $V_{l,a}^{pp,nloc}(r)$ の項については, α_i はそのまま代入し, A_i は c_i から求めるための式が与えられている. 図4.3.2に後の解析において対象となる N 原子と Al 原子に対して, 彼らの表をそのまま用いて求めた擬ポテンシャルを示す.

BHS の表現式を用いれば, 行列要素の局所成分のフーリエ成分は,

$$\begin{aligned} V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) &= \int_0^\infty V_a^L(r) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dr \\ &= 2\pi \int_0^\infty V_a^L(r) \exp(-iGr \cos \omega) r^2 \sin \omega dr d\omega \\ &= \frac{4\pi}{G} \int_0^\infty V_a^L(r) r \sin(Gr) dr \dots \dots \dots (4.3.9) \end{aligned}$$

4.3 擬ポテンシャル法

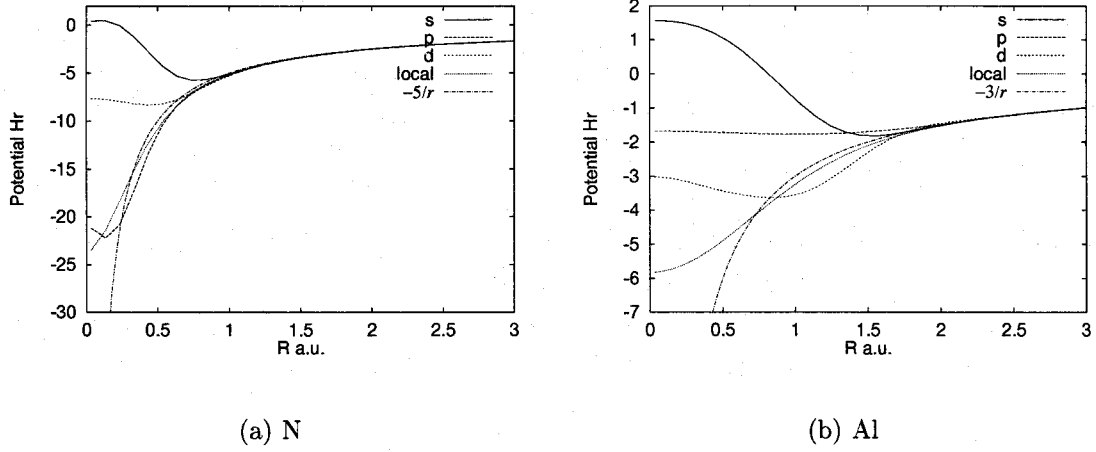


Fig. 4.3.2 BHS Pseudopotential

$$\begin{aligned}
 V_a^{pp,loc}(r) &= -\frac{Z_a}{r} \left\{ \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \right\} \\
 &= -\frac{Z_a}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{core} \{1 - \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r})\} \right] \\
 &= -\frac{Z_a}{r} \left\{ 1 - \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \right\} \dots\dots\dots (4.3.10)
 \end{aligned}$$

という関係式を用いると

$$\begin{aligned}
 V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) &= -\frac{4\pi}{G} \int_0^\infty \frac{Z_a}{r} \left\{ 1 - \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \right\} r \sin(Gr) dr \\
 &= -\frac{4\pi Z_a}{G} \int_0^\infty \left\{ 1 - \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \right\} \sin(Gr) dr \\
 &= -\frac{4\pi Z_a}{G} \int_0^\infty \sin(Gr) dr + \frac{4\pi Z_a}{G} \int_0^\infty \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \sin(Gr) dr \\
 &= -\frac{4\pi Z_a}{G^2} + \frac{4\pi Z_a}{G} \int_0^\infty \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha_i^{core} r}) \sin(Gr) dr \\
 &= -\frac{4\pi Z_a}{G^2} + \frac{4\pi Z_a}{G^2} \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{G^2}{4\alpha_i^{core}}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$= -\frac{4\pi Z_a}{G^2} \sum_{i=1}^2 c_i^{core} \exp\left(-\frac{G^2}{4\alpha_i^{core}}\right) \dots\dots\dots (4.3.11)$$

という簡単な式で与えられる。また、 $\mathbf{G}=0$ の場合は以下のようなになる。

$$V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}=0) = \pi Z_a \sum_{i=1}^2 \frac{c_i^{core}}{\alpha_i^{core}} \dots\dots\dots (4.3.12)$$

非局所成分のフーリエ成分では、球ベッセル関数と非局所成分の積の積分部分が問題であるが、この部分は以下のように各*l*ごとに解析的に求めることができる。 $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| = K$, $|\mathbf{k} + \mathbf{G}'| = K'$, $\alpha_i^l = a$ として

$$A_l = \int_0^\infty r^2 \exp(-ar^2) j_l(Kr) j_l(K'r) dr \dots\dots\dots (4.3.13)$$

$$B_l = \int_0^\infty r^4 \exp(-ar^2) j_l(Kr) j_l(K'r) dr \dots\dots\dots (4.3.14)$$

を求める。 $K \neq 0$ かつ $K' \neq 0$ の場合

$$A_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{a}KK'} \left[\exp\left\{-\frac{(K-K')^2}{4a}\right\} - \exp\left\{-\frac{(K+K')^2}{4a}\right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.15)$$

$$B_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}KK'} \left[\left\{ 1 - \frac{(K-K')^2}{2a} \right\} \exp\left\{-\frac{(K-K')^2}{4a}\right\} - \left\{ 1 - \frac{(K+K')^2}{2a} \right\} \exp\left\{-\frac{(K+K')^2}{4a}\right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.16)$$

$$A_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{4a\sqrt{a}K^2K'^2} \left[(KK' - 2a) \exp\left\{-\frac{(K-K')^2}{4a}\right\} + (KK' + 2a) \exp\left\{-\frac{(K+K')^2}{4a}\right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.17)$$

4.3 擬ポテンシャル法

$$\begin{aligned}
 B_1 = & \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}K^2K'^2} \left[\left\{ 2a + (K - K')^2 + KK' \left\{ 1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right\} \right\} \right. \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\
 & - \left\{ 2a + (K + K')^2 - KK' \left\{ 1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right\} \right\} \\
 & \left. \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.18)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_2 = & \frac{\sqrt{\pi}}{4a\sqrt{a}K^3K'^3} \left[(12a^2 + K^2K'^2 - 6aKK') \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \right. \\
 & \left. - (12a^2 + K^2K'^2 + 6aKK') \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2 = & \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}K^3K'^3} \left[\left\{ -36a^2 - 6a(K^2 + K'^2 - 3KK') + 3KK'(K - K')^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. + K^2K'^2 \left\{ 1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right\} \right\} \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \right. \\
 & \left. + \left\{ 36a^2 + 6a(K^2 + K'^2 + 3KK') + 3KK'(K + K')^2 \right. \right. \\
 & \left. \left. - K^2K'^2 \left\{ 1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right\} \right\} \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.3.20)
 \end{aligned}$$

$K = 0$ かつ $K' \neq 0$ の場合

$$V_{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_a \exp\{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{t}_a\} 4\pi \int j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) V_{a,l}^{NL}(r) r^2 d\mathbf{r} \quad (4.3.21)$$

となるので, $A_1 = B_1 = A_2 = B_2 = 0$ であり,

$$A_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4a\sqrt{a}} \exp \left(-\frac{K'^2}{4a} \right) \dots\dots\dots (4.3.22)$$

$$B_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{8a^2\sqrt{a}} \left(3 - \frac{K'^2}{2a} \right) \exp \left(-\frac{K'^2}{4a} \right) \dots\dots\dots (4.3.23)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$K \neq 0$ かつ $K' = 0$ の場合は同様に $A_1 = B_1 = A_2 = B_2 = 0$ であり,

$$A_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4a\sqrt{a}} \exp\left(-\frac{K^2}{4a}\right) \dots\dots\dots (4.3.24)$$

$$B_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{8a^2\sqrt{a}} \left(3 - \frac{K^2}{2a}\right) \exp\left(-\frac{K^2}{4a}\right) \dots\dots\dots (4.3.25)$$

$K = 0$ かつ $K' = 0$ の場合 $A_1 = B_1 = A_2 = B_2 = 0$ であり,

$$A_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{4a\sqrt{a}} \dots\dots\dots (4.3.26)$$

$$B_0 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^2\sqrt{a}} \dots\dots\dots (4.3.27)$$

となる。

Hamman の一般化された擬ポテンシャル(Hamman's generalized pseudopotential:HGPP)

BHSらの擬ポテンシャルでは非束縛状態のポテンシャルの作成にイオン化した励起状態の電子配置を仮定して孤立原子の波動方程式を解きその解を使用していたが、Hammanらの一般化された擬ポテンシャル⁽⁵⁰⁾ではBHSらの方法を励起状態を仮定することなく、非束縛状態についても擬ポテンシャルが作成できるよう一般化されている。

束縛状態についてはBHSらの方法をそのまま用いる。非束縛状態については固有値を最高束縛(占有)準位に固定し、孤立原子の波動方程式を内殻半径内で解いて、内殻半径内で規格化した波動関数を求める。求める擬波動関数の条件は内殻領域で節を持たず、内殻半径で擬波動関数が真の波動関数と一致し、そこでの対数微分も一致することである。これらの条件を満たすように、式(4.3.4)中の c_{li} を求める。また、式(4.3.5)の γ_i と δ を決定する際に、内殻領域内での波動関数の規格化条件と内殻半径での波動関数の一致条件を用いる。

図4.3.3に以上の条件で作成したNとAlの擬ポテンシャルを示す。ただし、内殻半径 r_c を、Nについては、sおよびd軌道で $r_{cs} = r_{cd} = 0.60$ a.u., p軌道で $r_{cp} = 0.38$ a.u. とし、Alについては、s軌道で $r_{cs} = 1.21$ a.u., pおよびd軌道で $r_{cp} = r_{cd} = 1.55$ a.u. としている。また、交換相関相互作用にはPerdewらのものを用いている。

4.3 擬ポテンシャル法

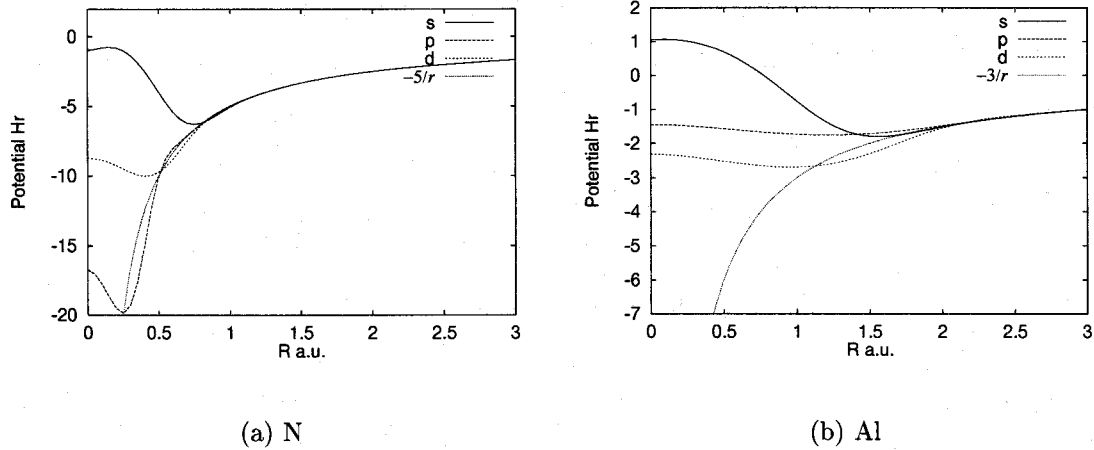


Fig. 4.3.3 Generalized pseudopotential

Troullier-Martins(TM)型擬ポテンシャル

BHSは得られた波動関数がノルム保存型擬ポテンシャルの条件を満たすようにポテンシャルの調節を行うという方法であったが、Troullierら⁽⁴²⁾の方法ではあらかじめ擬波動関数の解析関数形を仮定し、これに擬ポテンシャルの条件および得られた擬ポテンシャルが十分なめらかになるような様々な条件を課すことによりポテンシャルを決定していく。TM型は特にC, O, NなどBHSではソフトにならないものについて有効である。

1. まず,BHSと同様に全電子計算によって各角運動量成分 l の動径方向の電子の感じる真のポテンシャル $V_l^{AE}(r)$ と真の波動関数 $R_l^{AE}(r)$ およびその固有値 ϵ_l を求める。
2. 擬波動関数 $R_l^{PP}(r)$ を次式のように解析関数と真の波動関数とで表現できるとする。

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{if } r \geq r_{cl} \\ r^l \exp[p(r)] & \text{if } r \leq r_{cl} \end{cases} \dots\dots\dots(4.3.28)$$

ここで、 r_{cl} は角運動量 l に対する内殻領域の半径で、 $p(r)$ は次式で表される多項式である。

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \dots \dots \dots (4.3.29)$$

このように置けば,式(4.3.2)より,価電子によって遮蔽された擬ポテンシャル $V_{scr,l}^{PP}(r)$ は一般に次式で表せる.

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)] \dots \dots \dots (4.3.30)$$

これに式(4.3.28)を代入することによって,結果的に,

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & \text{if } r \geq r_{cl} \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [P'(r)]^2}{2} & \text{if } r \leq r_{cl} \end{cases} \dots (4.3.31)$$

と表せることになる.

3. ここで,ノルム保存型擬ポテンシャルが満たすべき次のような各種条件を課す.

(a) ノルム保存条件:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \dots \dots \dots (4.3.32)$$

より,

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 \right] (4.3.33)$$

(b) r_{cl} における擬波動関数に4次の連続性:

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{p(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \dots \dots \dots (4.3.34)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \dots \dots \dots (4.3.35)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \dots \dots \dots (4.3.36)$$

4.3 擬ポテンシャル法

$$p'''(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \cdots \cdots (4.3.37)$$

$$p'''(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}}p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \cdots \cdots (4.3.38)$$

ここで、ダッシュは r による微分を表わし、 $P(r) = rR_l^{AE}(r)$ である。本条件には $V_{scr,l}(r)$ の2次の連続性の効果を含んでいる。

(c) $V_{scr,l}(r)$ の $r=0$ における曲率0の条件 ($V''_{scr,l}(0) = 0$):

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \cdots \cdots (4.3.39)$$

4. これらの非線型連立方程式を解く。具体的には最初 c_2 を仮定し、 c_4 を求めた後、式(4.3.33)から式(4.3.38)の c_i に関する線形の連立1次方程式を解き、これらの係数が式(4.3.32)満足するかどうかをチェックする。満足していない場合には新たな c_2 を仮定し式(4.3.32)を満足するまで同様の計算を行う。本論文ではこの際の繰返し計算に2分法を用いている。
5. 以上によって求められた、擬ポテンシャルから電子遮蔽の効果を取り除くことによって内殻電子を含めた裸のイオンの擬ポテンシャルを導出する。

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r) \cdots \cdots (4.3.40)$$

ここで、 $V_H^{PP}(r)$ および $V_{xc}^{PP}(r)$ はそれぞれハートリーポテンシャルと交換相関ポテンシャルである。

6. 最後に $V_{ion,l}^{PP}(r)$ を局所部分と非局所部分に分解する。

$$V_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}(r)P_l \cdots \cdots (4.3.41)$$

ここで、 P_l は角運動量 l への射影演算子である。また、 $V_{ion,local}^{PP}(r)$ は

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

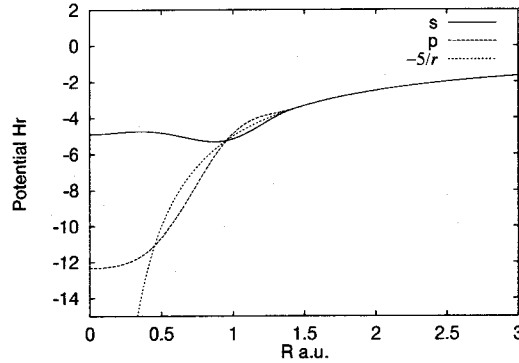


Fig. 4.3.4 TM Pseudopotential for N

$$V_{nonlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}(r) \dots \dots \dots (4.3.42)$$

で定義され,その選択は任意である.

以上の手法によって求めた N原子に対する擬ポテンシャルを図4.3.4に示す.ここで,擬ポテンシャルはs, p軌道についてのみ構築し,内殻半径はs, p軌道ともに $r_{cs} = r_{cp} = 1.45$ a.u. に設定している.ただし,内殻半径 r_c の定義がBHSのものとTMでは異なるので,単純な比較はできない.交換相関ポテンシャルにはPerdewらのものを用いている.

擬ポテンシャルの性能評価

擬ポテンシャルは価電子特性を正しく表現できておれば,よりソフトであるのが望ましい.本論文のように平面波を基底関数として用いた場合,ソフトであればあるほど小さい平面波のカットオフエネルギーで解析可能となる.平面波は $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq E_{cut}$ となるような \mathbf{G} についてのものが採用されるので,その数は $E_{cut}^{\frac{3}{2}}$ に比例する.平面波数はそのまま解くべきハミルトニアンマトリックスの次元数に比例するので,これを減らすことは,限られた計算機資源で解析可能な系の大きさを増大させることにつながる.

ここではHGPP(理論的にはほぼ同じであるBHSとは同程度の性能である)とTM型擬ポテンシャルの性能を試験するため,格子定数を実験値に固定したAINの完全結晶のモデルに対して,様々な E_{cut} で解析を実行し,系の全エネルギーの収束性について調べる.ただし,両ポテンシャルで性能に差が無いAlについては共にHGPPのものを使用することとし,Nについてのみポテンシャルを変える.

4.4 系のエネルギー

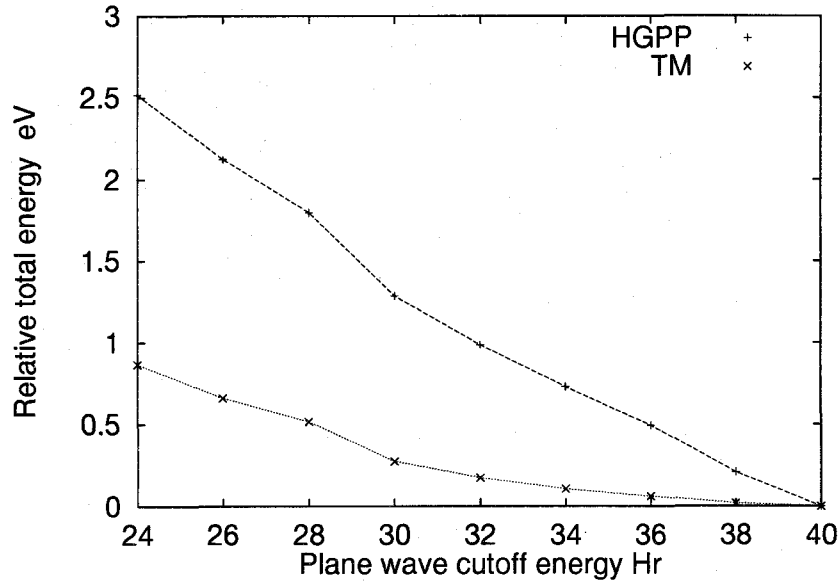


Fig. 4.3.5 The calculated total energy of aluminum nitride with the HGPP and the TM pseudopotential vs the cutoff energy of the plane wave basis set. The total energy is relative to the value calculated at 40 Hr.

AINでは、電子がN原子周りに局在してしまうため、その電子状態の表現には非常に多くの平面波を必要とする。

計算結果を図4.3.5に示す。グラフの縦軸は $E_{cut} = 40\text{Hr}$ における値に対する相対的なエネルギー値を示している。N原子にTM型の擬ポテンシャルを用いた場合は、HGPPを用いた場合に比べ非常に早い収束を示しているのがわかる。HGPPでは40Hrにおいてもグラフに傾きがあり十分な収束が見られない。

4.4 系のエネルギー

スーパーセルの全エネルギー E_{tot} は、式(4.1.16)の電子系のエネルギーに、核(イオン)間相互作用エネルギーを加えて、

$$E_{tot} = \sum_{kn}^{occ} \varepsilon_{kn} - \frac{1}{2} \int V_{coul}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \{\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - \mu_{xc}(\mathbf{r})\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{Ewald} \quad (4.4.1)$$

と表わされる。 E_{Ewald} は核間相互作用エネルギーをEwaldの方法によって表わしたもので、 ε_{kn} は式(4.2.31)の固有値である。また、 \mathbf{k} についての和は、ブリルア

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

ゾーン内の離散数値積分を表わす. この \mathbf{k} のサンプリング手法についてはいくつかのすぐれた手法がある. これについては後に述べる. ここで

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(-\mathbf{G}) \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots\dots\dots (4.4.2)$$

という関係を用いると,

$$\begin{aligned} E_{tot} = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} f_{\mathbf{k}} \sum_n^{occ} f_n \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G}} V_{loc}^{pp}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\ & + \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} f_{\mathbf{k}} \sum_n^{occ} f_n \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{nloc}^{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ & + \frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G}} V_{coul}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}} \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E_{Ewald} \dots\dots\dots (4.4.3) \end{aligned}$$

とエネルギーがすべてフーリエ成分により表現できる. ただし, 式(4.4.3)では, $V_{loc}^{pp}(\mathbf{G})$, $V_{coul}(\mathbf{G})$ の $\mathbf{G} = 0$ の発散項も含めなければならず, このままでは評価できない. しかし, これらの発散成分は以下のようにして E_{Ewald} の発散項とうまく打ち消し合うことが証明できる.

まず, $\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} V_{loc}^{pp}(\mathbf{G})$ の発散成分は, 局所擬ポテンシャルに含まれる核電荷 Z_a による長距離クーロンポテンシャル項 $-\frac{Z_a}{r}$ に起因するもので, 発散成分と残りの成分に分けることができる.

$$\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} V_{loc}^{pp}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_a \left(-\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \frac{4\pi Z_a}{|\mathbf{G}|^2} + \alpha_a \right) \dots\dots\dots (4.4.4)$$

ここで, α_a は a 原子の局所擬ポテンシャル成分 $V_a^{pp,loc}$ から発散の原因となる核のクーロンポテンシャル項を差し引いたもののフーリエ成分の $\mathbf{G} = 0$ における値で,

$$\alpha_a = \int \left\{ V_a^{pp,loc}(r) - \left(-\frac{Z_a}{r} \right) \right\} dr \dots\dots\dots (4.4.5)$$

である. $\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} V_{coul}(\mathbf{G})$ の発散成分は, $\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} \rho(\mathbf{G}) = \frac{Z}{\Omega_{at}}$ に起因する. $\rho(\mathbf{G})$ を $|\mathbf{G}|$ について展開すると, $\rho(\mathbf{G}) = \frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta |\mathbf{G}|^2 + \dots$ (β は定数) と表わせ, $\lim_{\mathbf{G} \rightarrow 0} V_{coul}(\mathbf{G})$ の発散成分と残りの成分は

4.4 系のエネルギー

$$\lim_{G \rightarrow 0} V_{coul}(\mathbf{G}) = \lim_{G \rightarrow 0} \frac{4\pi Z}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} + 4\pi\beta \dots \dots \dots (4.4.6)$$

である。一方、 E_{Ewald} は Ewald の方法により、

$$\begin{aligned} E_{Ewald} = & \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_a Z_{a'} \sum_{G \neq 0} \frac{4\pi}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} \exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})] \exp\left[\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} Z_a Z_{a'} \sum_R \frac{\text{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|\gamma)}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|} \\ & - \sum_a \frac{Z_a^2 \gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{Z^2 \pi}{2\Omega_{at} \gamma^2} + \lim_{G \rightarrow 0} \frac{2\pi Z^2}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} \dots \dots \dots (4.4.7) \end{aligned}$$

であるので、式(4.4.3)に式(4.4.4)、式(4.4.6)、式(4.4.7)および、 $\rho(\mathbf{G})$ の展開式を代入し、 $\mathbf{G} \rightarrow 0$ で問題のある項を集めると、

$$\begin{aligned} \lim_{G \rightarrow 0} \left\{ \Omega_{at} \left[\frac{1}{\Omega_{at}} \sum_a \left(\frac{4\pi Z_a}{|\mathbf{G}|^2} + \alpha_a \right) \right] \left(\frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta |\mathbf{G}|^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \Omega_{at} \left[\frac{1}{\Omega_{at}} \frac{4\pi Z}{|\mathbf{G}|^2} + 4\pi\beta \right] \left(\frac{Z}{\Omega_{at}} + \beta |\mathbf{G}|^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{4\pi Z^2}{\Omega_{at} |\mathbf{G}|^2} \right\} = \sum_a \frac{\alpha_a Z}{\Omega_{at}} \dots \dots \dots (4.4.8) \end{aligned}$$

となり、 $\lim_{G \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2}$ の形の発散項と β の項がすべて消え、最終的に核-電子系の全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_{tot} = & \frac{1}{2} \sum_k^{BZ} f_k \sum_n^{occ} f_n \sum_G |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 + \Omega_{at} \sum_{G \neq 0} V_{loc}^{pp}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \\ & + \sum_k^{BZ} f_k \sum_n^{occ} f_n \sum_G \sum_{G'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n V_{nloc}^{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \\ & + \frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{G \neq 0} V_{coul}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + \sum_G \varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) + E'_{Ewald} + \sum_a \frac{\alpha_a Z}{\Omega_{at}} \dots (4.4.9) \end{aligned}$$

となる。ここで、 E'_{Ewald} は、式(4.4.7)の最後の発散項を除いた残りである。

4.5 ヘルマン-フインマン力

セル内のa原子に働く力は、全エネルギー E_{tot} のa原子の位置ベクトル \mathbf{r}_a についての微分から計算でき、

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_a &= -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}_a} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \left\{ \sum_{kn}^{occ} \varepsilon_{kn} - \frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{coul}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \right. \\
 &\quad \left. + \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G}} (\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) - \mu_{xc}(\mathbf{G})) \rho(-\mathbf{G}) + E'_{Ewald} + \frac{Z}{\Omega_{at}} \sum_a \alpha_a \right\} \\
 &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \left(\sum_{kn}^{occ} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} C_{k+\mathbf{G}'}^n \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \right) \\
 &\quad + \mathbf{F}_e - \frac{\partial E'_{Ewald}}{\partial \mathbf{r}_a} \dots\dots\dots (4.5.1)
 \end{aligned}$$

で与えられる。ここに

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_e &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \left\{ -\frac{1}{2} \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{coul}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \right. \\
 &\quad \left. + \Omega_{at} \sum_{\mathbf{G}} (\varepsilon_{xc}(\mathbf{G}) - \mu_{xc}(\mathbf{G})) \rho(-\mathbf{G}) \right\} \dots\dots\dots (4.5.2)
 \end{aligned}$$

である。平面波による展開を行った場合には、平面波が陽に原子位置の関数ではないため、平面波基底を微分したものが含まれる項はすべて消える。最終的な結果として、

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_a &= -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}_a} \\
 &= -\frac{1}{\Omega_{at}} \sum_{kn}^{occ} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} C_{k+\mathbf{G}'}^n i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_a] \\
 &\quad \times \{ V_a^{pp,loc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_a^{pp,nloc}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \} - \frac{\partial E'_{Ewald}}{\partial \mathbf{r}_a} \dots\dots\dots (4.5.3)
 \end{aligned}$$

4.6 応力

$$\begin{aligned} \frac{\partial E'_{Ewald}}{\partial \mathbf{r}_a} = & - \sum_{a'} Z_a Z_{a'} \frac{4\pi}{\Omega_{at}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|^2} \sin\{\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'})\} \exp\left(\frac{-|\mathbf{G}|^2}{4\gamma^2}\right) \\ & + \sum_{a'} Z_a Z_{a'} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|^3} \left\{ \operatorname{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|\gamma) \right. \\ & \left. - |\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|\gamma \frac{\partial}{\partial (|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|\gamma)} \operatorname{erfc}(|\mathbf{R} + \mathbf{r}_{a'} - \mathbf{r}_a|\gamma) \right\} \dots (4.5.4) \end{aligned}$$

が得られる。これはヘルマン-ファインマン力として知られる。ヘルマン-ファインマン力が有効なのは基底が完全系をなしている(関数空間全体を張っている)かまたは、基底が微分変数に陽に依存しないかの場合である。原子に局在しているような基底では基底に関する微分項が残り(Pulay補正項とよばれる)、この項の評価が必要となる。この計算には通常ヘルマン-ファインマン力の計算に比べ多くの計算量を要する。その点平面波基底は有利である。

ローカルな擬ポテンシャルに関する項は、以下のように変形しておくとも \mathbf{G} の単一ループになり、計算量を大幅に減らすことができる。

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_{kn}^{occ} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} C_{k+\mathbf{G}'}^n i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{pp,loc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ & = - \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_{kn}^{occ} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}''} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} C_{k+\mathbf{G}-\mathbf{G}''}^n i(-\mathbf{G}'') \exp[-i(\mathbf{G}'') \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}'') \\ & = - \sum_{\mathbf{G}} \rho(-\mathbf{G}) i(-\mathbf{G}) \exp[-i(\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_a] V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) \dots \dots \dots (4.5.5) \end{aligned}$$

4.6 応力

スーパーセルの平均応力 $\sigma_{\alpha\beta}$ は式(4.4.9)に対称なひずみテンソル $\epsilon_{\alpha\beta}$ を用いて $\mathbf{r} \rightarrow (\mathbf{I} + \epsilon)\mathbf{r}$ というスケーリングを適用し、それを対応するひずみテンソルの成分で微分することによって得られる⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。このとき逆格子ベクトル \mathbf{G} は $(\mathbf{I} - \epsilon)\mathbf{G}$ に変換される。 $\Omega_{at}\rho(\mathbf{G})$ や構造因子

$$S_a(\mathbf{G}) = \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a) \dots \dots \dots (4.6.1)$$

はスケーリングのもとで不変であるから、平均応力は

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta} &= \frac{1}{\Omega_{at}} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \\
 &= -\frac{1}{\Omega_{at}} \sum_{kn} \sum_{\mathbf{G}} |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n|^2 (k+G)_\alpha (k+G')_\beta \\
 &\quad - \frac{1}{\Omega_{at}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \sum_a S_a(\mathbf{G}) \left\{ \frac{\partial V_a^{pp,loc}(\mathbf{G})}{\partial(G^2)} 2G_\alpha G_\beta + V_a^{pp,loc}(\mathbf{G}) \delta_{\alpha\beta} \right\} \rho(-\mathbf{G}) \\
 &\quad + \sum_{kn} \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_l \sum_a S_a(\mathbf{G}-\mathbf{G}') C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \\
 &\quad \times \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{1}{\Omega_{at}} V_{a,l}^{pp,nloc}(\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}') \right\} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} V_{coul}(\mathbf{G}) \rho(-\mathbf{G}) \left\{ \frac{2G_\alpha G_\beta}{G^2} - \delta_{\alpha\beta} \right\} \\
 &\quad + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\mathbf{G}} (\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) - \mu_{xc}(\mathbf{G})) \rho(-\mathbf{G}) \\
 &\quad + \frac{1}{\Omega_{at}} \frac{\partial E_{Ewald}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} - \delta_{\alpha\beta} \frac{Z}{\Omega_{at}^2} \sum_a \alpha_a \dots \dots \dots (4.6.2)
 \end{aligned}$$

となる。上式の各項は

$$\frac{\partial K_\gamma}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = -\delta_{\alpha\gamma} K_\beta \dots \dots \dots (4.6.3)$$

$$\frac{\partial \Omega_{at}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \delta_{\alpha\beta} \Omega_{at} \dots \dots \dots (4.6.4)$$

という関係を用いることによって計算できる。ただし、 $K_\gamma = (\mathbf{k}+\mathbf{G})_\gamma$ とおいている。擬ポテンシャルとして Bachelet らのものを用いる場合は局所成分を含む項は

$$\frac{\partial V_a^{pp,loc}(\mathbf{G})}{\partial(G^2)} = \frac{4\pi Z_a}{G^4} \sum_{i=1}^2 \left(1 + \frac{G^2}{4\alpha_i^{core}} \right) c_i^{core} \exp\left(-\frac{G^2}{4\alpha_i^{core}}\right) \dots \dots \dots (4.6.5)$$

と表され、非局所成分を含む項は、 $(\mathbf{k}+\mathbf{G}) = \mathbf{K}, (\mathbf{k}+\mathbf{G}') = \mathbf{K}'$ とおくと、

$$\frac{1}{\Omega_{at}} V_{a,l}^{pp,nloc}(K, K') = \frac{4\pi}{\Omega_{at}} (2l+1) P_l(\cos \omega) F_{a,l}(K, K') \dots \dots \dots (4.6.6)$$

4.6 応力

$$F_{a,l}(K, K') = \int_0^\infty j_l(Kr)j_l(K'r)V_{a,l}^{pp,nloc}(r)r^2dr \dots\dots\dots (4.6.7)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \left\{ \frac{1}{\Omega_{at}} V_{a,l}^{pp,nloc}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\} \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_{at}} (2l+1) \left[-\delta_{\alpha\beta} P_l(\cos \omega) F_{a,l}(K, K') + P_l(\cos \omega) \frac{\partial F_{a,l}(K, K')}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \right. \\ & \quad \left. + \left\{ \cos \omega \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) - \frac{K_\alpha K'_\beta + K'_\alpha K_\beta}{KK'} \right\} P'_l(\cos \omega) F_{a,l}(K, K') \right] \end{aligned} \quad (4.6.8)$$

と表される。 $\frac{\partial F_{a,l}(K, K')}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}$ の計算では以下の式が必要となる。
 ・ $K \neq 0$ かつ $K' \neq 0$ のとき

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} &= \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{a}KK'} \left[\left\{ \frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} + \frac{K - K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \right. \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\ & \quad - \left\{ \frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} + \frac{K + K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \\ & \quad \left. \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.6.9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial B_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} &= \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}KK'} \left[\left\{ \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{K - K'}{2a} \left(3 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \right. \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\ & \quad - \left\{ \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{K + K'}{2a} \left(3 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \\ & \quad \left. \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.6.10) \end{aligned}$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial A_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = & \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{a}K^2K'^2} \left[\left\{ 2(KK' - 2a) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) - \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \right. \\
 & + \frac{K - K'}{2a} (KK' - 2a) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \left. \right\} \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\
 & + \left\{ 2(KK' + 2a) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) - \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \\
 & \left. \left. + \frac{K + K'}{2a} (KK' + 2a) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots (4.6.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial B_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = & \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}K^2K'^2} \left[\left[(K - K') \left(\frac{KK'}{a} - 2 \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \right. \\
 & - \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
 & + 2 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \left\{ 2a + (K - K')^2 + KK' \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \right\} \\
 & + \frac{K - K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
 & \left. \left. \times \left\{ 2a + (K - K')^2 + KK' \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \right\} \right] \right] \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\
 & + \left[(K + K') \left(\frac{KK'}{a} + 2 \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \\
 & - \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
 & - 2 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \left\{ 2a + (K + K')^2 - KK' \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right\} \\
 & - \frac{K + K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
 & \left. \left. \times \left\{ 2a + (K + K')^2 - KK' \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right\} \right] \right] \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \dots \dots \dots (4.6.12)
 \end{aligned}$$

4.6 応力

$$\begin{aligned}
\frac{\partial A_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = & \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{a}K^3K'^3} \left[\left\{ 3(12a^2 + K^2K'^2 - 6aKK') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \right. \right. \\
& - 2K_\alpha K_\beta K'^2 - 2K'_\alpha K'_\beta K^2 + 6a \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
& \left. \left. + \frac{K - K'}{2a} (12a^2 + K^2K'^2 - 6aKK') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \right. \\
& \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\
& + \left\{ -3(12a^2 + K^2K'^2 + 6aKK') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \right. \\
& + 2K_\alpha K_\beta K'^2 + 2K'_\alpha K'_\beta K^2 + 6a \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
& \left. - \frac{K + K'}{2a} (12a^2 + K^2K'^2 + 6aKK') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \\
& \left. \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \right] \dots\dots\dots (4.6.13)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial B_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = & \frac{\sqrt{\pi}}{8a\sqrt{a}K^3K'^3} \left[\left[3 \left\{ -36a^2 - 6a(K^2 + K'^2 - 3KK') + 3KK'(K - K')^2 \right. \right. \right. \\
& \left. \left. + K^2K'^2 \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \right\} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \right. \\
& + 6a \left\{ 2K_\alpha K_\beta + 2K'_\alpha K'_\beta - 3 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \\
& - 3(K - K')^2 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
& - 6KK'(K - K') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
& - 2(K_\alpha K_\beta K'^2 + K'_\alpha K'_\beta K^2) \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \\
& + \frac{K^2K'^2}{a} (K - K') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \\
& \left. \left. + \frac{K - K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} - \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \left\{ -36a^2 - 6a(K^2 + K'^2 - 3KK') \right. \right. \\
& \left. \left. + K^2K'^2 \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \right\} \right]
\end{aligned}$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned}
 & +3KK'(K - K')^2 + K^2K'^2 \left(1 - \frac{(K - K')^2}{2a} \right) \Bigg\} \Bigg] \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{(K - K')^2}{4a} \right\} \\
 & + \left[3 \left\{ 36a^2 + 6a(K^2 + K'^2 + 3KK') + 3KK'(K + K')^2 \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. - K^2K'^2 \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right\} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K^2} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'^2} \right) \right. \\
 & \quad \left. - 6a \left\{ 2K_\alpha K_\beta + 2K'_\alpha K'_\beta + 3 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right\} \right. \\
 & \quad \left. - 3(K + K')^2 \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} K' + K \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \\
 & \quad \left. - 6KK'(K + K') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \\
 & \quad \left. + 2(K_\alpha K_\beta K'^2 + K'_\alpha K'_\beta K^2) \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right. \\
 & \quad \left. - \frac{K^2K'^2}{a} (K + K') \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \right. \\
 & \quad \left. + \frac{K + K'}{2a} \left(\frac{K_\alpha K_\beta}{K} + \frac{K'_\alpha K'_\beta}{K'} \right) \left\{ 36a^2 + 6a(K^2 + K'^2 + 3KK') \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. + 3KK'(K + K')^2 - K^2K'^2 \left(1 - \frac{(K + K')^2}{2a} \right) \right\} \right] \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{(K + K')^2}{4a} \right\} \Bigg] \dots\dots\dots (4.6.14)
 \end{aligned}$$

・ $K = 0$ かつ $K' \neq 0$ のとき

$$\frac{\partial A_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{8a^2\sqrt{a}} K'_\alpha K'_\beta \exp \left(-\frac{K'^2}{4a} \right) \dots\dots\dots (4.6.15)$$

$$\frac{\partial B_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{16a^3\sqrt{a}} \left(5 - \frac{K'^2}{2a} \right) K'_\alpha K'_\beta \exp \left(-\frac{K'^2}{4a} \right) \dots\dots\dots (4.6.16)$$

4.6 応力

$$\frac{\partial A_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial A_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = 0 \dots \dots \dots (4.6.17)$$

・ $K \neq 0$ かつ $K' = 0$ のとき

$$\frac{\partial A_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{8a^2\sqrt{a}} K_\alpha K_\beta \exp\left(-\frac{K^2}{4a}\right) \dots \dots \dots (4.6.18)$$

$$\frac{\partial B_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\sqrt{\pi}}{16a^3\sqrt{a}} \left(5 - \frac{K^2}{2a}\right) K_\alpha K_\beta \exp\left(-\frac{K^2}{4a}\right) \dots \dots \dots (4.6.19)$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial A_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = 0 \dots \dots \dots (4.6.20)$$

・ $K = 0$ かつ $K' = 0$ のとき

$$\frac{\partial A_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial A_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial A_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_0}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_1}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\partial B_2}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} = 0 \dots \dots \dots (4.6.21)$$

また, Ewald の項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{Ewald}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} &= \frac{2\pi}{\Omega_{at}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{1}{G^2} \exp\left(-\frac{G^2}{4\gamma^2}\right) \left| \sum_a Z_a \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_a) \right|^2 \\ &\quad \times \left\{ \frac{2G_\alpha G_\beta}{G^2} \left(\frac{G^2}{4\gamma^2} + 1 \right) - \delta_{\alpha\beta} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2}\gamma \sum_a \sum_{a'} \sum_{\mathbf{R}} Z_a Z_{a'} H'(D\gamma) \frac{D_\alpha D_\beta}{D^2} \Big|_{D=R+t_{a'}-t_a} \\ &\quad + \frac{Z^2\pi}{2\Omega_{at}\gamma^2} \delta_{\alpha\beta} \dots \dots \dots (4.6.22) \end{aligned}$$

となる. ここで

$$H'(x) = \frac{\partial \operatorname{erfc}(x)}{\partial x} - \frac{\operatorname{erfc}(x)}{x} \dots \dots \dots (4.6.23)$$

である.

4.7 擬ポテンシャルの分離型表現式 (Kleinman-Bylander(KB)型)

平面波展開による第一原理分子動力学法では、大きなハミルトニアン行列の行列要素を繰返し計算する必要があるため、その繰返し中で変化しない量はメモリー上に記憶しておき、参照するのが高速化の基本となる。特に非局所項は計算時間がかかるので、毎回計算するのは現実的ではなく、必然的に式(4.2.15)を記憶することになる。ただし、平面波の増加に対して2乗で記憶すべき量が増えるため、大きい計算ではメモリー容量が直ぐに破綻をきたす。また、たとえ記憶したとしてもエネルギーの計算、力の計算、応力の計算においては平面波数に対する2重のループの計算が入ってくるので、他の項に比べて系の大きさの増加に対する計算時間の増加の割合が大きく、これが計算速度を律速してしまう。

そこで一種の近似表現ではあるが、非局所項を以下のようなKB分離型⁽⁵⁵⁾に表現しておけばこれらの問題を回避できる。ただし、擬ポテンシャル作成の条件によってはゴーストバンドが出現することがあり⁽⁵⁶⁾、物理的に正しくない結果になることがあるので注意が必要である。本論文で用いているものについてはすべてこのチェックを行っている。

$$V_{nloc,l}^{KB}(r) = \frac{|V_l^{pp,nloc}(r)\Psi_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle\langle\Psi_l^{PP}(\mathbf{r})|V_l^{pp,nloc}(r)|}{\langle\Psi_l^{PP}(\mathbf{r})|V_l^{pp,nloc}(r)|\Psi_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle}\hat{P}_l \dots\dots\dots (4.7.1)$$

ここで、 $\Psi_l^{PP}(\mathbf{r})$ は擬波動関数である。これを用いると、行列要素の非局所成分は、

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{nloc,l}^{KB} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \sum_l \frac{(4\pi)^2}{\Omega C_l} \left\{ \int_0^\infty \Psi_l^{PP}(r) V_{nloc,l}^{pp}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \right\} \\ &\times \left\{ \int_0^\infty \Psi_l^{PP}(r) V_{nloc,l}^{pp}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|r) r^2 dr \right\} \\ &\times \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dots\dots\dots (4.7.2) \end{aligned}$$

と表現できる。ここで、

$$C_l = \langle \Psi_l^{PP}(r) | V_{nloc,l}^{pp}(r) | \Psi_l^{PP}(r) \rangle \dots\dots\dots (4.7.3)$$

$$V_{nloc,l}^{pp}(r) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_a V_{l,a}^{pp,nloc}(|\mathbf{r} - \mathbf{t}_a - \mathbf{R}|) \dots\dots\dots (4.7.4)$$

である。よって、

4.7 擬ポテンシャルの分離型表現式 (Kleinman-Bylander(KB)型)

$$C_{la} = \langle \Psi_{la}^{PP}(r) | V_{l,a}^{pp,nloc}(r) | \Psi_{la}^{PP}(r) \rangle \dots \dots \dots (4.7.5)$$

$$A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \int_0^\infty \Psi_{la}^{PP}(r) V_{l,a}^{pp,nloc}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \dots \dots \dots (4.7.6)$$

とおくと,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{nloc,l}^{KB} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\ &\times \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\ &\times \{ \exp[i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \}^* \dots \dots (4.7.7) \end{aligned}$$

と書ける. 平面波展開係数との積は,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{G}'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{nloc,l}^{KB} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle C_{k+\mathbf{G}'}^n \\ = \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \sum_{m=-l}^l \{ \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \} \\ \times \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} C_{k+\mathbf{G}'}^n \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\}^* \dots \dots \dots (4.7.8) \end{aligned}$$

となり,

$$A Y_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dots \dots \dots (4.7.9)$$

をあらかじめ記憶しておけば簡単に計算可能である. また, この行列要素を計算した際に,

$$C A Y_{nalkm} = \sum_{\mathbf{G}} C_{k+\mathbf{G}'}^n \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \dots \dots \dots (4.7.10)$$

を記憶しておけば後のエネルギー等の計算が高速化できる.

全エネルギーの表式中の該当する項は,

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned}
 E_{tot,nloc} &= \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_l \int \Psi_{kn}^*(\mathbf{r}) V_{nloc,l}^{KB}(\mathbf{r}) \Psi_{kn}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_l C_{k+\mathbf{G}}^{n*} C_{k+\mathbf{G}'}^n \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{nloc,l}^{KB} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \\
 &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\
 &\quad \times \sum_{m=-l}^l \left\{ \sum_{\mathbf{G}} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right\} \\
 &\quad \times \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} C_{k+\mathbf{G}'}^n \exp[-i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}_a] AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \right\}^* \\
 &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \sum_{m=-l}^l |CAY_{nalkm}|^2 \dots \dots \dots (4.7.11)
 \end{aligned}$$

となり，あらかじめ記憶しておいた量の組合せにより表現できるため，特別な計算は必要なくなる．さらに，力の表式中の該当する項は，

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_{a,nloc} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} E_{tot,nloc} \\
 &= -\frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_n^{occ} f_n \sum_k \sum_l \frac{1}{C_{la}} \sum_{m=-l}^l \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} CAY_{nalkm} \right\} \{CAY_{nalkm}\}^* + c.c. \right] \\
 &= -\frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_l \frac{1}{C_{la}} \\
 &\quad \times \sum_{m=-l}^l \left[\left\{ \sum_{\mathbf{G}} -i\mathbf{G} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \right\} \{CAY_{nalkm}\}^* \right. \\
 &\quad \left. + c.c. \right] \dots \dots \dots (4.7.12)
 \end{aligned}$$

となり，必要な計算は平面波の単一ループだけとなる．最後に，応力の表式中の該当する項は，

4.7 擬ポテンシャルの分離型表現式 (Kleinman-Bylander(KB) 型)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} E_{tot, nloc} &= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_{at}} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{BZ} f_k \sum_l \sum_a \frac{1}{C_{la}} \\ &\times \sum_{m=-l}^l \left[-\delta_{\alpha\beta} |CAY_{nalkm}|^2 + CAY_{nalkm}^{l\alpha\beta} CAY_{nalkm}^* \right. \\ &\quad \left. + CAY_{nalkm}^{l\alpha\beta*} CAY_{nalkm} \right] \\ &\dots\dots\dots(4.7.13) \end{aligned}$$

と表現できる。ここで、

$$\begin{aligned} CAY_{nalkm}^{l\alpha\beta} &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} CAY_{nalkm} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{k+\mathbf{G}}^{n*} \exp[-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_a] \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \dots\dots\dots(4.7.14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} AY_{lam}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} [A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G})] Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \\ &\quad + A_{la}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} [Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})] \dots\dots\dots(4.7.15) \end{aligned}$$

である。右辺第1項は、

$$Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \frac{\partial |\mathbf{k} + \mathbf{G}|}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \left[\frac{\partial}{\partial |\mathbf{k} + \mathbf{G}|} \int_0^\infty \Phi_{la}^{PP}(r) V_{l,a}^{pp, nloc}(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|r) r^2 dr \right] \dots\dots\dots(4.7.16)$$

と計算できる。KB型の場合、式(4.6.3)を用いると応力テンソルが対称ではなくなる。Leeら⁽⁵⁷⁾はこれをつぎのように定義するのが良いとしている。

$$\frac{\partial (k+G)_\gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\gamma}} = -\frac{1}{2} (\delta_{\alpha\beta} K_\beta + \delta_{\beta\gamma} K_\alpha) (2 - \delta_{\alpha\beta}) \dots\dots\dots(4.7.17)$$

これを用いると、第2項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})}{\partial (k+G)_\alpha} (k+G)_\beta \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial Y_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{G})}{\partial (k+G)_\beta} (k+G)_\alpha \right) (2 - \delta_{\alpha\beta}) \dots\dots\dots(4.7.18) \end{aligned}$$

を使って計算できる。

4.8 対称性を用いた計算の高速化

4.8.1 対称性を含む定式化

バンド計算を行なうとき、電子の固有状態は、ブロッホの定理により逆格子空間のブリルアンゾーン内の波数ベクトル \mathbf{k} で指定され⁽²²⁾、各 \mathbf{k} 点ごとに固有エネルギー $E_{\mathbf{k}n}$ および波動関数 $\Psi_{\mathbf{k}n}$ を計算することになる。電子密度分布や全エネルギーなどの物理量の計算は、固有エネルギーや波動関数をブリルアンゾーン内やその占有部分で積分する必要がある。原理的にはブリルアンゾーン内のすべての \mathbf{k} 点での固有値、固有関数を求めることになるが、群論を用いることにより対称性から必要なゾーン領域は減らすことができ、ブリルアンゾーン内の既約領域 (irreducible part) 内の \mathbf{k} 点についてのみの計算でよい⁽²³⁾。またさらに、特殊点法など少数の \mathbf{k} 点のサンプリングで十分精度が確保できる各種サンプリング法が開発されている⁽⁵⁸⁾⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾。そのうち、本論文で用いる Monkhorst-Pack の手法については後述する。

いま、結晶の対称操作を $\{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}$ で表す。ここで \mathbf{S} は点対称操作、 \mathbf{t}_s は結晶の基本並進ベクトルよりも小さい並進成分である。これを関数 $f(\mathbf{r})$ に作用させると

$$\{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}f(\mathbf{r}) = f(\{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}^{-1}\mathbf{r}) = f(\mathbf{S}^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{S}^{-1}\mathbf{t}_s) \dots \dots \dots (4.8.1)$$

となる。 $\{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}$ を \mathbf{k} についての固有関数に作用させると、同じ固有値を持つ $\mathbf{S}\mathbf{k}$ についての固有状態になることが証明できるので、 \mathbf{k} を既約領域内の \mathbf{k} 点とすると全ての対称操作 \mathbf{S} を作用させた $\mathbf{S}\mathbf{k}$ はブリルアンゾーン全域にわたる。 \mathbf{k} についての固有ベクトル成分と $\mathbf{S}\mathbf{k}$ についての固有ベクトル成分の関係は

$$\begin{aligned} & \{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}\Psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) \\ &= \{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \exp(-i\mathbf{S}\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_s) \exp(-i\mathbf{S}\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_s) \exp\{i(\mathbf{S}\mathbf{k} + \mathbf{S}\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{S}^{-1}\mathbf{G}}^n \exp(-i\mathbf{S}\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_s) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_s) \exp\{i(\mathbf{S}\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \dots \dots \dots (4.8.2) \end{aligned}$$

が成り立つので、

$$C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n = C_{\mathbf{k}+\mathbf{S}^{-1}\mathbf{G}}^n \exp(-i\mathbf{S}\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_s) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{t}_s) \dots \dots \dots (4.8.3)$$

4.8 対称性を用いた計算の高速化

となる。これを用いると、全エネルギーの計算においては、電子密度さえ以下のように対称性を考慮して求めておけば、式(4.4.9)の各項は対称操作によって影響を受けないので、 \mathbf{k} についての和に適当な重みづけを行った上で、既約領域内のみの和で置き換えることが可能であることがわかる。ただし、電子密度や力、応力の計算においては以下のように対称操作の和が必要となる。対称性を考慮した電子密度の表現は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{I.P.} f_k \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \sum_{\mathbf{S}} \exp\{i\mathbf{S}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{t}_s)\} \dots (4.8.4)$$

となる。ただし、このままでは後述のようにフーリエ変換を用いて計算を高速化するにしても、各対称操作ごとに計算しなければならず、効率が悪い。そこで本論文の計算では、

$$\rho_o(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{I.P.} f_k \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \exp\{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\} \dots (4.8.5)$$

を求めておき、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{S}} \rho_o(\{\mathbf{S}|\mathbf{t}_s\}^{-1}\mathbf{r}) \dots (4.8.6)$$

とすることで、フーリエ変換操作は1回で済み、計算量を大幅に減らすことができる。力の表現式は、

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_a = & -\frac{1}{\Omega_c} \sum_n^{occ} f_n \sum_k^{I.P.} f_k \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{n*} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^n \{V_a^L(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_a^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')\} \\ & \times \sum_{\mathbf{S}} i\mathbf{S}(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \exp\{-i\mathbf{S}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot (\mathbf{t}_a - \mathbf{t}_s)\} - \frac{\partial E_{Ewald}}{\partial \mathbf{t}_a} \dots (4.8.7) \end{aligned}$$

となる。また、応力の各項も同様な計算となるがここでは省略する。

4.8.2 Monkhorst-Packの特殊点法

本論文では、ブリルアンゾーン内のサンプリング手法にMonkhorst-Packの手法⁽⁶⁰⁾を用いる。この手法ではサンプリングするブリルアンゾーン内の \mathbf{k} 点の集

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

合を3つの整数 (q_1, q_2, q_3) によって表現する. これを本論文内では, $q_1 \times q_2 \times q_3$ と表現している.

$$\mathbf{k}(u_1, u_2, u_3) = u_1 \mathbf{b}_1 + u_2 \mathbf{b}_2 + u_3 \mathbf{b}_3$$

$$u_i \equiv \frac{(2r - q_i - 1)}{2q_i}; (r = 1, 2, 3, \dots, q_i), (i = 1, 2, 3) \dots \dots \dots (4.8.8)$$

ここで, \mathbf{b} はセルの逆格子の基本ベクトルである. このようにして, ブリルアンゾーン内に $N_{kp} = q_1 q_2 q_3$ 個の \mathbf{k} 点が定義できる. $q_1 : q_2 : q_3$ の比は逆格子の基本ベクトルの長さ比 $b_1 : b_2 : b_3$ にできるだけ近いようにとるのが効率的である.

表面エネルギーや界面エネルギーなどの異なる系間のエネルギー差を求める場合, \mathbf{k} 点のサンプリングの精度をそれらの系でほぼ同じにしておくと効率が良い. 本論文ではサンプリングの精度を以下に述べる Chadi ら⁽⁶¹⁾の方法を用いて評価する.

なめらかで周期的な波数ベクトルの関数 $g(\mathbf{k})$ (周期は逆格子ベクトル \mathbf{G}) について考えることにする. これをフーリエ級数に展開すると

$$g(\mathbf{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \dots \dots \dots (4.8.9)$$

となる. この $g(\mathbf{k})$ から, 基本セル(スーパーセル)と同じ対称性を持った関数

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(\mathbf{T}_i \mathbf{k}) \dots \dots \dots (4.8.10)$$

を作る. ここで \mathbf{T}_i は格子点群 \mathbf{T} の対称操作であり, n_T は \mathbf{T} の要素数である. よって $f(\mathbf{k})$ は

$$f(\mathbf{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}) \dots \dots \dots (4.8.11)$$

$$A_m(\mathbf{k}) = \sum_{|\mathbf{R}|=C_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \quad m = 1, 2, \dots \dots \dots (4.8.12)$$

と表現できる. 上式の和は点対称操作 \mathbf{T} で互いに関係づけられる等価な格子ベクトル $\mathbf{R} = t_1 \mathbf{R}_1 + t_2 \mathbf{R}_2 + t_3 \mathbf{R}_3$ について取る. ただし, t_i は整数, \mathbf{R}_i はセルの基本並進ベクトルである. この格子ベクトルは $0 < C_m \leq C_{m+1}$ となるように順序づけられているものとする. m 番目の等価な格子ベクトルの集合は殻(Shell)と呼ばれる. $A_m(\mathbf{k})$ は次の関係を満たす.

4.8 対称性を用いた計算の高速化

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} A_m(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = 0 \quad m = 1, 2, \dots \quad (4.8.13)$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} A_m(\mathbf{k}) A_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = N_n \delta_{mn} \quad m = 1, 2, \dots \quad (4.8.14)$$

$$A_m(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = A_m(\mathbf{k}) \quad (4.8.15)$$

$$A_m(\mathbf{T}\mathbf{k}) = A_m(\mathbf{k}) \quad (4.8.16)$$

$$A_m(\mathbf{k}) A_n(\mathbf{k}) = \sum_j a_j(m, n) A_j(\mathbf{k}) \quad (4.8.17)$$

ここで、 Ω は単位格子の体積、 N_n は殻 n の格子ベクトルの数、 \mathbf{G} は任意の逆格子ベクトル、 \mathbf{T} は格子点群の任意の要素、 $a_j(m, n)$ は m と n によって決まる整数である。いま、

$$A_0(\mathbf{k}) = 1$$

と定義すると、 $a_j(m, n)$ は $j, m, n \geq 0$ に対して決まる。 f のブリルアンゾーン内の平均 \bar{f} は

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (4.8.18)$$

となる。式(4.8.11)、式(4.8.13)、式(4.8.18)より、 $\bar{f} = f_0$ であることがわかる。また、式(4.8.9)の $g(\mathbf{k})$ のブリルアンゾーン内での平均も明らかに f_0 である。よって、式(4.8.18)の積分の正確な値は $N \rightarrow \infty$ としたときのすべての m に対し、

$$A_m(\mathbf{k}_0) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.8.19)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

を満たす点 \mathbf{k}_0 があれば, 式(4.8.11) より $\bar{f} = f_0 = f(\mathbf{k}_0)$ となり, \mathbf{k}_0 点のみでのサンプリングで正確な値が得られる. しかし, そのような点は一般的には存在しない. 実際には上で述べた Monkhorst-Pack の手法などによって, \mathbf{k} 点を複数個取ってそれらの点での関数の重みづけ平均を取ることで, できるだけ大きな有限の N に対して式(4.8.19)を満足するようにする. 展開係数 f_m は m が大きくなるにつれて大きさが減少する傾向にあるので, N が大きければ大きい程精度が高くなる. 点 \mathbf{k}_i とその重み α_i に次のような条件を課す.

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(\mathbf{k}_i) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, N \dots \dots \dots (4.8.20)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \dots \dots \dots (4.8.21)$$

これらの条件のもとで, 式(4.8.11), 式(4.8.20), 式(4.8.21) を用いることにより, $f(\mathbf{k})$ のブリルアンゾーン内での平均値 f_0 は

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\mathbf{k}_i) - \sum_m' \sum_i \alpha_i f_m A_m(\mathbf{k}_i) \dots \dots \dots (4.8.22)$$

となる. ここで \sum_m' は式(4.8.20)を満たす $A_m(\mathbf{k})$ を除外することを表している. 式(4.8.20)の N を十分大きくすることにより, よい近似

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\mathbf{k}_i) \dots \dots \dots (4.8.23)$$

が得られる. つまり, 式(4.8.22)の右辺第2項は誤差を表しているので, これを比較することにより精度の比較をすることができる. 本論文では $C_m \leq 100$ a.u. までの m に対して和をとり誤差を評価している.

4.9 計算の高速化手法

電子密度, 交換相関ポテンシャル, 交換相関エネルギーなどの値は, セルの空間をメッシュ点に細分し, その点ごとに求める. そして, これらのフーリエ成分の計算は, 高速フーリエ変換(FFT)⁽²⁵⁾を用いれば高速化できる.

実空間のメッシュ点を基本並進ベクトル $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ で構成される平行6面体のセルをそれぞれの面に平行に N_1, N_2, N_3 に分割した点

4.9 計算の高速化手法

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{r}(n_1 n_2 n_3) = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{R}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{R}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{R}_3 \cdots \cdots \cdots (4.9.1)$$

にとると, $f(\mathbf{r})$ のフーリエ変換 $f(\mathbf{G})$ は,

$$f(\mathbf{G}(m_1 m_2 m_3)) = \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} f(\mathbf{r}(n_1 n_2 n_3)) \exp\left(-2\pi i \frac{m_1 n_1}{N_1}\right) \exp\left(-2\pi i \frac{m_2 n_2}{N_2}\right) \exp\left(-2\pi i \frac{m_3 n_3}{N_3}\right) \cdots \cdots \cdots (4.9.2)$$

となる. ここで, $\mathbf{G}(m_1 m_2 m_3)$ は \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 , \mathbf{R}_3 で組み立てられる基本逆格子ベクトルを \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 , \mathbf{g}_3 として

$$\mathbf{G}_m = \mathbf{G}(m_1 m_2 m_3) = m_1 \mathbf{g}_1 + m_2 \mathbf{g}_2 + m_3 \mathbf{g}_3 \cdots \cdots \cdots (4.9.3)$$

であり, フーリエ逆変換は

$$f(\mathbf{r}(n_1 n_2 n_3)) = \sum_{m_1=0}^{N_1-1} \sum_{m_2=0}^{N_2-1} \sum_{m_3=0}^{N_3-1} f(\mathbf{G}(m_1 m_2 m_3)) \exp\left(-2\pi i \frac{n_1 m_1}{N_1}\right) \exp\left(-2\pi i \frac{n_2 m_2}{N_2}\right) \exp\left(-2\pi i \frac{n_3 m_3}{N_3}\right) \cdots \cdots \cdots (4.9.4)$$

である.

電子密度分布は数値計算のテクニックとしてこのフーリエ変換をうまく使うことによってより短時間で計算が可能になる. $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n$ のフーリエ変換は

$$A = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \cdots \cdots \cdots (4.9.5)$$

となる. ここで,

$$A^* A = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^n C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^{n*} \exp[i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \cdots \cdots \cdots (4.9.6)$$

を計算すれば, 電子密度分布は式(4.2.4)より,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n^{\text{occ}} f_n \sum_k^{\text{BZ}} f_k \frac{1}{\Omega} (A^* A) \cdots \cdots \cdots (4.9.7)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

と計算でき、式(4.2.4)を直接評価するより高速に計算ができる。

また、ローカルな行列要素と展開係数ベクトルの積の計算 $\sum_{G'} H_{G-G'} C_{G'}$ は畳み込み積分を使って高速化できる。展開係数と行列要素のフーリエ変換はそれぞれ、

$$A = \sum_G H_G \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.9.8)$$

$$B = \sum_G C_G \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.9.9)$$

であるので、これらの積は

$$AB = \sum_G \sum_{G'} H_G C_{G'} \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.9.10)$$

となりここで、 $G + G' = G''$ とおけば、

$$AB = \sum_{G''} \sum_{G'} H_{G''-G'} C_{G'} \exp[i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}] \dots \dots \dots (4.9.11)$$

となり、これは求めるべき積のフーリエ変換となっていることがわかる。つまり、それぞれをフーリエ変換したものの積のフーリエ逆変換によって、これを高速に計算することが可能である。

4.10 電子系の収束計算手法

前節まででは、第一原理分子動力学計算を実行する際に解く Kohn-Sham 方程式の具体的な定式化、およびその中に導入する近似に関して述べると共に、その有効性について検討した。断熱近似した第一原理分子動力学計算では、電子と原子は独立に扱うことになる。つまり、各時間ステップでの原子配置に対して、電子の基底状態を求めて行く。つまるところ大規模行列の対角化の繰り返しを伴う収束計算となるが、これをまともに解くには多大な計算時間と記憶容量が必要となる。そこで、これらを回避すべく、Car-Parrinello法を始めとするいくつかの高速化および記憶量の少なくして済む方法が提案されている。これらは、必要記憶量に関してはどれも本質的には変わらないが、収束安定性や計算時間に関しては計算対象によっても変わる可能性があり、まだ検討の余地がある。ここでは、近年提案されているいくつかの代表的な高速化手法を取り上げ、収束安定性、計算時間に関して比較検討を行なう。

4.10 電子系の収束計算手法

4.10.1 Car-Parrinello(CP)法

Car-Parrinello法⁽⁶²⁾は1985年にCarらによって提案された方法で、密度汎関数理論に基づく第一原理的バンド計算を行ないながら、分子動力学計算を行なう効率の良い解析手法である。CP法の優れた点は、それまでの方法が膨大な行列の対角化を繰り返し行なわなければならなかったのに対し、行列の対角化計算を行わず、かつ途中の電子状態が完全に自己無撞着な電子状態からわずかにずれることを許容することで、電子系の繰り返し計算を最小限に抑えているところにある。このことで、計算時間、必要記憶量などを抑えることができ、Siからなる数百個程度の原子系の構造最適化計算も行なわれている⁽⁶³⁾。

CP法では、原子核の座標 $\{\mathbf{r}_a\}$ と波動関数 $\{\Psi\}$ を時間に依存する一般座標と考え、全エネルギー $E_{tot}[\{\mathbf{r}_a\}, \{\Psi\}]$ の最小化問題を考える。このとき、断熱近似を仮定する。断熱近似では $E_{tot}[\{\mathbf{r}_a\}, \{\Psi\}]$ の最小化問題は図4.10.1のように表現できる。図中に点線で示したある原子配置でのエネルギー最小の状態を結んだ面(図中では線であるが、軸が多次元であるため、一般的には多次元面である。)をBorn-Oppenheimer面(BO面)と呼ぶ。従来の方法ではこのBO面を忠実にたどることを条件とするが、CP法ではこの面付近を蛇行しながら、最小点を探すことになる。この点、解析途中の電子場は完全には正しいとは言えないが、時間ステップやパラメーターをうまく選ぶことでBO面をほとんど忠実にたどらせることが可能となるし、エネルギー最小問題に主眼を置くならば、途中の経過は関係ないことになり、最小値に到達することが保証されていればよいわけである。また、動力学を考える上でも、BO面からの離脱したときの最小エネルギーからの誤差が原子核の運動エネルギーに比べ十分小さいならば、かなりの精度で解析が可能であると考えられる⁽⁷⁰⁾。

いま、原子と電子場によって構成される系のラグランジアンを次のように定義する。

$$L = \frac{1}{2}\mu \sum_i \int \dot{\Psi}_i^*(\mathbf{r}, t) \dot{\Psi}_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_a M_a \dot{\mathbf{r}}_a^2 - E(\Psi_i, \mathbf{r}_a) \dots \dots \dots (4.10.1)$$

ここに、 \mathbf{r}_a は原子核の位置、 $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$ は時間に依存する電子場、 M_a は原子核の質量、 μ は電子系の仮想的な質量を表す。また、 $E(\Psi_i, \mathbf{r}_a)$ は次式で表される。

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^*(\mathbf{r}, t) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc} \\ + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq a'} \sum \frac{Z_a Z_{a'}}{|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{a'}|} \dots \dots \dots (4.10.2)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

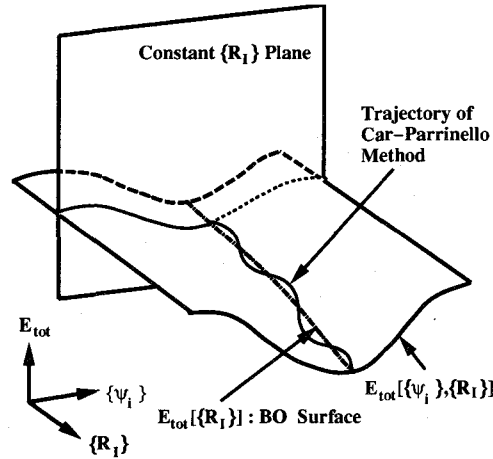


Fig. 4.10.1 Born-Oppenheimer surface

式(4.10.1)のラグランジアンから波動関数 $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$ が規格直交条件

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}, t)\Psi_j(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r} = \delta_{ij} \dots \dots \dots (4.10.3)$$

をつねに満たすことを考慮して電子系，原子核の運動方程式をそれぞれ導けば，

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\Psi}_i(\mathbf{r}, t) &= - \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}, t) \\ &\quad + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t) \\ &= - \left[\mathcal{H} \Psi_i(\mathbf{r}, t) - \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t) \right] \dots \dots \dots (4.10.4) \end{aligned}$$

$$M_a \ddot{\mathbf{r}}_a = -\nabla_{\mathbf{r}_a} E \dots \dots \dots (4.10.5)$$

となる．ここに， Λ_{ij} はラグランジの未定乗数である．式(4.10.5)の右辺はいわば波動関数にかかる力と見ることができる．

また，平衡状態すなわち $\dot{\Psi}(\mathbf{r}, t) = 0$ では，式(4.10.4)は多電子問題を1電子問題に帰着させたKohn-Shamの波動方程式

4.10 電子系の収束計算手法

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j(\mathbf{r}, t) \dots \dots \dots (4.10.6)$$

に一致する。つまり、波動関数の仮想的な速度 $\dot{\Psi}(\mathbf{r}, t)$ を0になるように制動をかけながら式(4.10.4)を解いてゆくならば、波動関数のポテンシャルエネルギーが最小となる位置については到達し、その時点での波動関数はKohn-Shamの波動方程式を満たすことが保証されている。原子核配置を固定して考えるならば、この状態は図4.10.1の固定された原子核配置 $\{R_a^{fix}\}$ と谷底の点線上との交点上にあることになる。平面波基底を用いると式(4.10.4)は展開係数の仮想的な運動方程式として、行列要素 $H_{k+G, k+G'}$ を用い、

$$\mu \ddot{C}_{k+G}^i(t) = - \sum_{G'} H_{k+G, k+G'}(t) C_{k+G'}^i(t) + \sum_j \lambda_{ij} C_{k+G}^j(t) \dots \dots \dots (4.10.7)$$

と表現できる。実際の数値計算ではこの展開係数についての運動方程式を解いて行くことになる。しかし、この運動方程式にはラグランジの未定定数が含まれており、時間積分をするには多少の工夫が必要である。Ryckaertら⁽⁶⁴⁾はベルレの数値積分法を応用し、このような条件付きの運動方程式の積分を可能にする方式を与えている。これは本来、分子動力学計算をする際に、例えば水分子などの解析のようにある原子間距離だけを一定に保ったまま解析を進める方法として開発されたが、一般的に条件付きの運動方程式を解く方法として用いることができる。以下、具体的に式(4.10.7)を積分する方法について述べる。

まず、式(4.10.7)の運動方程式を差分方程式に書き直す。

$$C_{k+G}^i(t + \Delta t) = C_{k+G}^i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \sum_j \lambda_{ij} C_{k+G}^j(t) \dots \dots \dots (4.10.8)$$

ここに、 Δt は時間ステップで、 C_{k+G}^i は通常のベルレの方法で積分した係数である。

$$C_{k+G}^i(t + \Delta t) = 2C_{k+G}^i(t) - C_{k+G}^i(t - \Delta t) - \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \sum_{G'} H_{k+G, k+G'} C_{k+G'}^i(t) \dots \dots \dots (4.10.9)$$

今、時刻 t で波動関数の規格直交条件 $\delta_{ij} = \sum_G C_{k+G}^{i*}(t) C_{k+G}^j(t)$ が満たされているとすると、 $t + \Delta t$ でも規格直交条件 $\delta_{ij} = \sum_G C_{k+G}^{i*}(t + \Delta t) C_{k+G}^j(t + \Delta t)$ が満たさ

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

れなければならないので、これに式(4.10.8)を代入すると、

$$\begin{aligned}
 \sum_G C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^j(t+\Delta t) &= \sum_G C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^{ij}(t+\Delta t) \\
 &+ \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \sum_G \sum_n \lambda_{jn} C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^n(t) \\
 &+ \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \sum_G \sum_n \lambda_{in} C_{k+G}^{n*}(t)C_{k+G}^j(t+\Delta t) \\
 &+ \left\{ \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \right\}^2 \sum_G \sum_{lm} \lambda_{il}\lambda_{jm} C_{k+G}^{l*}(t)C_{k+G}^m(t) \quad (4.10.10)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$\sum_G \sum_n \lambda_{in} C_{k+G}^{ij*}(t+\Delta t)C_{k+G}^n(t) = \sum_G \sum_n \lambda_{jn} C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^n(t) \dots \dots (4.10.11)$$

を仮定すれば、次のような行列表現で示すことができる。

$$\bar{\lambda}^t = \frac{1}{2} \mathbf{S}^{-1} [\mathbf{I} - \mathbf{P} - \bar{\lambda}^* \bar{\lambda}^t] \dots \dots \dots (4.10.12)$$

ただし、

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{\lambda}_{ij} &= \frac{(\Delta t)^2}{\mu} \lambda_{ij} \\
 S_{ij} &= \sum_G \lambda_{ij} C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^j(t) \\
 P_{ij} &= \sum_G \lambda_{ij} C_{k+G}^{i*}(t+\Delta t)C_{k+G}^{ij}(t+\Delta t)
 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4.10.13)$$

としている。

ここで、式(4.10.12)において、適当な λ_{ij} を最初に仮定し、自己無撞着になるまで繰り返し計算をすれば λ_{ij} が求められることになる。これを、式(4.10.8)に代入すれば新たな展開係数が求められる。さらに λ_{ij} の固有値は、対応する展開係数による波動関数のエネルギー固有値に相当する。

4.10.2 共役勾配法 I (Teter-Payne-Allan 法: TPA 法) ⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾

与えられた原子配置での電子状態を正しく求めるためには電子状態を効率よく BO 面上に収束させなければならない。前節で述べたように、Carらは電子状

4.10 電子系の収束計算手法

態を解くことを，波動関数の自由度に関する一般的な最適化問題としてとらえるという視点を導入した．TPA法⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁶⁾⁽⁶⁷⁾もこの視点に立脚している．

一般的に，共役勾配法は，正定な係数行列を持つ連立1次方程式を解く方法として，あるいはこれと等価であるが，2次式の最小化問題を解く方法として用いられる方法である．共役勾配法では，極値探索を行うときに最急勾配方向を求め，これをもとにしてそれまでの探索方向と共役な方向に探索を行うことにより， N 元の問題は高々 N 回の反復で厳密解に到達できる．

TPA法では全エネルギーが2次式の形で表せるとし，係数ベクトルが規格直交条件を満たす条件でこれを最小化する目的で共役勾配法を用いている．

i 回目の反復を行うときのある \mathbf{k} 点での n 番目のバンドの波動関数を $|\Psi_{nk}^{(0)}(i)\rangle$ ，すべてのバンドに直交する規格化された共役方向ベクトルを $|\Psi_{nk}^{(6)}(i)\rangle$ とし $i+1$ 回目の n 番目の波動関数は規格直交条件を満足するように，

$$|\Psi_{nk}^{(0)}(i+1)\rangle = |\Psi_{nk}^{(0)}(i)\rangle \cos\theta + |\Psi_{nk}^{(6)}(i)\rangle \sin\theta \dots \dots \dots (4.10.14)$$

という形で表す．共役方向ベクトル $|\Psi_{nk}^{(6)}(i)\rangle$ は次のようにして決定する．まず，残差ベクトル $|\Psi_{nk}^{(2)}(i)\rangle$ を次式のように定義する．

$$|\Psi_{nk}^{(2)}(i)\rangle = \mathcal{K}|\Psi_{nk}^{(1)}(i)\rangle \dots \dots \dots (4.10.15)$$

$$|\Psi_{nk}^{(1)}(i)\rangle = -\mathcal{O}(\mathcal{H} - \varepsilon_{nk})|\Psi_{nk}^{(0)}(i)\rangle \dots \dots \dots (4.10.16)$$

ここで， \mathcal{H} はハミルトニアンマトリクスを表し， ε_{nk} は固有値の見積りで

$$\varepsilon_{nk} = \langle \Psi_{nk}^{(0)}(i) | \mathcal{H} | \Psi_{nk}^{(0)}(i) \rangle \dots \dots \dots (4.10.17)$$

と表される．ここで \mathcal{O} は直交化演算子で

$$\begin{cases} |\Phi_{mk}^{(0)}(i_{max})\rangle & m > n \\ |\Phi_{mk}^{(0)}(0)\rangle & m < n \end{cases} \dots \dots \dots (4.10.18)$$

に対して直交化操作を行う． \mathcal{K} は前処理演算子であり，大きな逆格子ベクトルの平面波は運動エネルギーが大きくなるために，展開係数の変動の残差ベクトルに与える影響が小さな逆格子ベクトルの平面波に比べ拡大されてしまい，その結果全体としての収束性に悪影響を及ぼすことを避けるため，波動関数の展開係数が対応する逆格子ベクトルの大きさによらず同程度の速度で収束するようにするもので

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\mathbf{K}_{GG'} = \delta_{GG'} \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4} \dots\dots\dots (4.10.19)$$

とするとよいとされている．ここで， x は平面波の運動エネルギー $E_{kin}(\mathbf{G})$

$$E_{kin}(\mathbf{G}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \dots\dots\dots (4.10.20)$$

と n 番目のバンドの期待値 E_{kin}^n

$$E_{kin}^n = \langle \Phi_{nk}^{(0)}(i) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Phi_{nk}^{(0)}(i) \rangle \dots\dots\dots (4.10.21)$$

によって

$$x = \frac{E_{kin}(\mathbf{G})}{E_{kin}^n} \dots\dots\dots (4.10.22)$$

と表される．上で求めた残差ベクトルを全てのバンドに直交するようにする．これを， $|\Phi_{nk}^{(3)}(i)\rangle$ とする．

$$\begin{aligned} |\Phi_{nk}^{(3)}(i)\rangle &= |\Phi_{nk}^{(2)}(i)\rangle - \sum_{m>n} \langle \Phi_{mk}^{(0)}(0) | \Phi_{nk}^{(2)}(i) \rangle |\Phi_{mk}^{(0)}(0)\rangle \\ &\quad - \sum_{m<n} \langle \Phi_{mk}^{(0)}(imax) | \Phi_{nk}^{(2)}(i) \rangle |\Phi_{mk}^{(0)}(imax)\rangle \\ &\quad - \langle \Phi_{nk}^{(0)}(i) | \Phi_{nk}^{(2)}(i) \rangle |\Phi_{nk}^{(0)}(i)\rangle \dots\dots\dots (4.10.23) \end{aligned}$$

この $|\Phi_{nk}^{(3)}(i)\rangle$ を用いて探索方向を

$$|\Phi_{nk}^{(4)}(i)\rangle = |\Phi_{nk}^{(3)}(i)\rangle + \gamma_i |\Phi_{nk}^{(3)}(i-1)\rangle \dots\dots\dots (4.10.24)$$

$$\gamma_i = \frac{\langle \Phi_{nk}^{(1)}(i) | \Phi_{nk}^{(3)}(i) \rangle}{\langle \Phi_{nk}^{(1)}(i-1) | \Phi_{nk}^{(3)}(i-1) \rangle} \dots\dots\dots (4.10.25)$$

$$\gamma_1 = 0 \dots\dots\dots (4.10.26)$$

のようにそれまでの探索方向に共役になるように決める．最後にベクトル $|\Phi_{nk}^{(4)}(i)\rangle$ を次のように，バンド $|\Phi_{nk}^{(0)}(i)\rangle$ に直交するようにし，規格化することにより $|\Phi_{nk}^{(6)}(i)\rangle$ が求められる．

4.10 電子系の収束計算手法

$$|\Phi_{nk}^{(5)}(i)\rangle = |\Phi_{nk}^{(4)}(i)\rangle - \langle \Phi_{nk}^{(0)}(i) | \Phi_{nk}^{(4)}(i) \rangle |\Phi_{nk}^{(0)}(i)\rangle + \dots \quad (4.10.27)$$

$$D^n = \frac{|\Phi_{nk}^{(5)}(i)\rangle}{\sqrt{\langle \Phi_{nk}^{(5)}(i) | \Phi_{nk}^{(5)}(i) \rangle}} \quad (4.10.28)$$

また、 θ は次のように求められる。全エネルギーは波動関数の2乗に依存するので、 θ に関して周期 2π の関数となる。つまり、正確にエネルギーは

$$E(\theta) = E_{avg} + \sum_{n=1}^{\infty} \{A_n \cos(2n\theta) + B_n \sin(2n\theta)\} \quad (4.10.29)$$

と表わすことができる。しかしながら、 $E(\theta)$ は十分なめらかな関数であるので、 $i=2$ 以上の高周波数成分の寄与は小さいと考えてよい。したがって、

$$E(\theta) = E_{avg} + A_1 \cos(2\theta) + B_1 \sin(2\theta) \quad (4.10.30)$$

で、よい近似を得ることができる。ここで、 θ に関する導関数は

$$\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} = -2A_1 \sin(2\theta) + 2B_1 \cos(2\theta) \quad (4.10.31)$$

となる。 $E(\theta)$ の最小値の近似を得るには、上式中の E_{avg} 、 A_1 、 B_1 を求めなければならない。ところで、エネルギーとエネルギーの θ に関する導関数の $\theta=0$ での値は、

$$\begin{aligned} E(\theta) = f_m f_k \{ & \langle \Psi_{nk}^{(0)}(i) | \cos \theta + \langle \Psi_{nk}^{(6)}(i) | \sin \theta \} H_1 \{ |\Psi_{nk}^{(0)}(i)\rangle \cos \theta + |\Psi_{nk}^{(6)}(i)\rangle \sin \theta \} \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \\ & + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.10.32)$$

$$H_1 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) \quad (4.10.33)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} &= f_m f_k \langle \Psi_{nk}^{(0)}(i) | H | \Psi_{nk}^{(6)}(i) \rangle + \langle \Psi_{nk}^{(6)}(i) | H | \Psi_{nk}^{(0)}(i) \rangle \\ &= 2 f_m f_k \operatorname{Re}(\mathbf{D}^{n*} \mathbf{H} \mathbf{C}^n) \dots \dots \dots (4.10.34) \end{aligned}$$

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \dots \dots \dots (4.10.35)$$

で表わされるので、 $\theta = 0$ と $\theta = \pi/300$ での $E(\theta)$ の値と $\theta = 0$ での $\frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta}$ の値を用いて先の3つの未知数を連立方程式

$$\begin{aligned} E(0) &= E_{avg} + A_1 \\ \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} &= 2B_1 \dots \dots \dots (4.10.36) \\ E\left(\frac{\pi}{300}\right) &= E_{avg} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{300}\right) + B_1 \sin\left(\frac{2\pi}{300}\right) \end{aligned}$$

を解いて、

$$\begin{aligned} E_{avg} &= \frac{E\left(\frac{\pi}{300}\right) - \frac{1}{2} \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} \sin\left(\frac{2\pi}{300}\right) - E(0) \cos\left(\frac{2\pi}{300}\right)}{1 - \cos\left(\frac{2\pi}{300}\right)} \\ A_1 &= \frac{E(0) - E\left(\frac{\pi}{300}\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} \sin\left(\frac{2\pi}{300}\right)}{1 - \cos\left(\frac{2\pi}{300}\right)} \dots \dots \dots (4.10.37) \\ B_1 &= \frac{1}{2} \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} \end{aligned}$$

となる。そして、 $E(\theta)$ が最小となる θ_{min} は

$$\begin{aligned} \theta_{min} &= \frac{1}{2} \left(\pi + \arctan \frac{B_1}{A_1} \right) \dots \dots \dots (4.10.38) \\ &(0 \leq \theta_{min} \leq \pi) \end{aligned}$$

となる。この θ を式(4.10.14)に適用して次の反復に移る。

4.10 電子系の収束計算手法

4.10.3 共役勾配法II(Bylander-Kleinman-Lee法:BKL法)⁽⁶⁸⁾

前節のTPA法は直接全エネルギーを最小化する手法であり、半導体や絶縁体に対して非常に安定した手法である。しかし、金属などを扱う際に電子の部分的な軌道占有を許容したり空の軌道を扱おうとすると収束性が悪くなることがある。また、バンドごとの繰返し計算の際にも毎回エネルギーやハミルトニアンの評価を行う必要があり、決して計算量は少くない。これに対し、BKL法⁽⁶⁸⁾は全エネルギーを最小化するのではなく、エネルギー期待値 $\epsilon_{nk} = \langle \Psi_{nk} | \mathcal{H} | \Psi_{nk} \rangle$ を最小化するもので、一般的な大規模固有値問題を共役勾配法を用いて解く方法としてとらえることができる。よって、自己無撞着な電子状態の収束計算のループからは独立している。すなわち、後に述べる部分空間での対角化さえ自己無撞着ループで毎回行っておけば金属系にも適用できるし、エネルギーの計算やハミルトニアンの計算を期待値を最小化するループ内で行う必要がないので、計算時間の点でも有利である。ただし、安定性と言う点ではTeterらの手法に劣るため、自己無撞着ループで新しい試行ポテンシャルを生成する際に工夫が必要である。以下その手法を順を追って述べる。

1. 初期の平面波展開係数を与える。
2. ハミルトニアン \mathcal{H} を構築する。
3. 最急降下方向 $|\Psi_{nk}^{(2)}(j, i)\rangle$ を計算する。添字 n, k はそれぞれバンド、 \mathbf{k} 点を表し、 j, i はそれぞれ自己無撞着ループでの繰返し数、その内側ループでの繰返し数を表す。

$$|\Psi_{nk}^{(2)}(j, i)\rangle = \mathcal{O}\mathcal{K}(\mathcal{H} - \epsilon_{nk})|\Psi_{nk}^{(0)}(j, i)\rangle \dots \dots \dots (4.10.39)$$

なお、 \mathcal{O} は直交化演算子で

$$\begin{cases} |\Psi_{mk}^{(0)}(j, i_{max})\rangle & m < n \\ |\Psi_{mk}^{(0)}(j, 0)\rangle & m < n \end{cases} \dots \dots \dots (4.10.40)$$

に対して直交化操作をおこなう。また、 \mathcal{K} はTPA法と同じ前処理演算子である。

4. つぎに、共役方向を計算する。

$$|\Psi_{nk}^{(3)}(j, i)\rangle = |\Psi_{nk}^{(2)}(j, i)\rangle + \gamma_i |\Psi_{nk}^{(3)}(j, i-1)\rangle \dots \dots \dots (4.10.41)$$

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\gamma_i = \frac{\langle \Psi_{nk}^{(2)}(j, i) | \Psi_{nk}^{(2)}(j, i) \rangle}{\langle \Psi_{nk}^{(2)}(j, i-1) | \Psi_{nk}^{(2)}(j, i-1) \rangle} \dots\dots\dots (4.10.42)$$

ただし, $(i > 1)$, $\gamma_1 = 0$ とする.

5. さらにこのベクトルに対して規格化および直交化操作を行う.

$$|\Psi_{nk}^{(5)}(j, i)\rangle = \mathcal{N} [|\Psi_{nk}^{(3)}(j, i)\rangle - \langle \Psi_{nk}^{(0)}(j, i) | \Psi_{nk}^{(3)}(j, i)\rangle |\Psi_{nk}^{(0)}(j, i)\rangle] \quad (4.10.43)$$

\mathcal{N} は規格化演算子である.

6. $|\Psi_{nk}^{(0)}(j, i)\rangle$, $|\Psi_{nk}^{(5)}(j, i)\rangle$ を基底として次の 2×2 マトリックスを構築し, その固有値のうち小さい方の固有値に対応する新たな固有ベクトルを $|\Psi_{nk}^{(0)}(j, i+1)\rangle$ を求める.

$$\begin{bmatrix} \langle \Psi_{nk}^{(0)} | \mathcal{H} | \Psi_{nk}^{(0)} \rangle & \langle \Psi_{nk}^{(0)} | \mathcal{H} | \Psi_{nk}^{(5)} \rangle \\ \langle \Psi_{nk}^{(5)} | \mathcal{H} | \Psi_{nk}^{(0)} \rangle & \langle \Psi_{nk}^{(5)} | \mathcal{H} | \Psi_{nk}^{(5)} \rangle \end{bmatrix} \dots\dots\dots (4.10.44)$$

7. 3から6の操作をすべてのバンドに対して収束するまで($i = i_{max}$)行う.
8. 求められた $|\Psi_{nk}^{(0)}(j, i_{max})\rangle$, ($n = 1, N_B$)を基底とする $N_B \times N_B$ のハミルトニアンを作成し, その固有ベクトルを新たな, $|\Psi_{nk}^{(0)}(j, i)\rangle$ として設定する. これは部分空間の対角化操作に相当する.
9. 操作2から8を系の全エネルギーが収束するまで繰り返す. ただし, 新たな試行ポテンシャルを決定する際にはつぎの混合操作(Mixing)を行う.

$$V_{j+1}^{in}(\mathbf{G}) = V_j^{in}(\mathbf{G}) + A \mathbf{G}^2 \frac{V_j^{out}(\mathbf{G}) - V_j^{in}(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2 + C} \dots\dots\dots (4.10.45)$$

ここで, A , C は系によって適当に選ばれるパラメーターで, $0 < A \leq 1$, C は逆格子空間の単位ベクトルの長さのオーダーである. クーロンポテンシャルのフーリエ成分は $4\pi\rho(\mathbf{G})/|\mathbf{G}|^2$ で表されるが, 単位格子が大きくなり, 零でない逆格子ベクトルの大きさの最小値が小さくなると小さな逆格子ベクトルの電子密度成分の変化のクーロンポテンシャルに与える影響が大きくなってくる. これは, 単位格子が大きくなってくると単位格子内での電荷の振動が起こり, 収束が困難になる現象として以前から知られていた. ここでは, これを抑えるために以上のようなポテンシャルの混合操作を行っている.

4.10 電子系の収束計算手法

4.10.4 残差最小化手法 (Residual minimization method – direct inversion in the iterative subspace:RMM-DIIS)⁽⁶⁹⁾

Kresseらは基本的な考えかたはBKL法と同じであるが、ハミルトニアン \mathcal{H} の対角化を効率良く行うために、エネルギー期待値を最小化するのではなく、残差ベクトルのノルムを最小化していく手法を提案している⁽⁶⁹⁾。この方法(RMM-DIIS)では、BKL法で最も計算時間を消費するその他のすべてのバンドとの直交化操作が不必要となるので、大きな規模の問題においては計算時間の点で有利であり、また、並列化にも適している。以下その概要を述べる。

1. 初期の平面波展開係数を与える。
2. ハミルトニアン \mathcal{H} を構築する。
3. 残差ベクトル $|R(\Psi_{nk}(j, i)) \rangle, (i = 0)$ を計算する。添字 n, k はそれぞれバンド、 \mathbf{k} 点を表し、 j, i はそれぞれ自己無撞着ループでの繰返し数、その内側ループでの繰返し数を表す。

$$|R(\Psi_{nk}(j, i)) \rangle = (\mathcal{H} - \varepsilon_{nk})|\Psi_{nk}(j, i) \rangle \dots \dots \dots (4.10.46)$$

4. 試行ベクトルを計算する。

$$|\Psi_{nk}(j, i + 1) \rangle = |\Psi_{nk}(j, i) \rangle + \gamma \mathcal{K} |R(\Psi_{nk}(j, i)) \rangle \dots \dots \dots (4.10.47)$$

ここで、 \mathcal{K} はKresseらはTeterらの提案した前処理演算子を改良したもので、Kresseらは次式で表されるものを用いている。

$$\mathcal{K}_{GG'} = \delta_{GG'} \frac{2}{\frac{3}{2} E_{kin}^n} \frac{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3}{27 + 18x + 12x^2 + 8x^3 + 16x^4} \dots \dots \dots (4.10.48)$$

$$x = \frac{E_{kin}(\mathbf{G})}{\frac{3}{2} E_{kin}^n} \dots \dots \dots (4.10.49)$$

また、 γ は $i = 0$ のループにおいてReyleigh商

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

$$\varepsilon_{app} = \frac{\langle \Psi_{nk}(j, i) | \mathcal{H} | \Psi_{nk}(j, i) \rangle}{\langle \Psi_{nk}(j, i) | \Psi_{nk}(j, i) \rangle} \dots \dots \dots (4.10.50)$$

を最小とするように1次元探索によって決定された γ が, $i > 1$ において用いられる. なお, Kresseらは γ の範囲を $0.1 < \gamma < 1.0$ に制限するのが安定であるとしている.

5. 試行ベクトルに対する残差ベクトル $|R(\Psi_{nk}(j, i+1))\rangle$ を計算する.
6. $|\Psi_{nk}(j, 0)\rangle \sim |\Psi_{nk}(j, i+1)\rangle$ によって新たなベクトルを考える.

$$|\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle = \alpha_0 |\Psi_{nk}(j, 0)\rangle + \alpha_1 |\Psi_{nk}(j, 1)\rangle + \dots, \\ + \alpha_{i+1} |\Psi_{nk}(j, i+1)\rangle \dots \dots \dots (4.10.51)$$

7. このベクトルに対する残差ベクトルは各ベクトルの残差ベクトルへの線形依存性を仮定し,

$$R(|\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle) = \alpha_0 R(|\Psi_{nk}(j, 0)\rangle) + \alpha_1 R(|\Psi_{nk}(j, 1)\rangle) + \\ \dots, + \alpha_{i+1} R(|\Psi_{nk}(j, i+1)\rangle) \dots \dots \dots (4.10.52)$$

と表せるとする.

8. この残差ベクトルのノルムを波動関数の規格化条件の下で最小にする問題は, 結局つぎの固有値問題で最小固有値をもつ固有ベクトルを求める問題に帰着される.

$$\sum_{l=0}^{i+1} \alpha_l \langle R(|\bar{\Psi}_{nk}(l)\rangle) | R(|\bar{\Psi}_{nk}(m)\rangle) \rangle = e \sum_{l=0}^{i+1} \alpha_l \langle \Psi_{nk}(l) | \Psi_{nk}(m) \rangle (4.10.53)$$

この, 固有値問題を解いて求められた係数 α_l より, 式(4.10.51), 式(4.10.52)に従って, $|\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle$, $R(|\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle)$ を求める.

9. これらを用いて新たな試行ベクトルを計算する.

$$|\Psi_{nk}(j, i+2)\rangle = |\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle + \gamma \mathbf{K} |R(|\bar{\Psi}_{nk}(i+1)\rangle)\rangle \dots \dots \dots (4.10.54)$$

4.10 電子系の収束計算手法

10. すべてのバンドが収束するまで，5~9を繰り返す。
11. 部分空間対角化操作を行う。
12. 全エネルギーが収束するまで，2~11を繰り返す。ただし，ここでもBKL法と同様に新たな試行ポテンシャルを求める際には，混合操作を行なう。

4.10.5 収束手法の評価

CP法，TPA法，BKL法，RMM-DIISを金属系，絶縁系に適用してその収束性を検討した結果について述べる。まず，fccに配列したAl原子4個($4.05\text{\AA} \times 4.05\text{\AA} \times 4.05\text{\AA}$)と16個($4.05\text{\AA} \times 8.10\text{\AA} \times 8.10\text{\AA}$)を含むスーパーセルに対してそれぞれの収束法を適用する。カットオフエネルギーは前者で6Ry(平面波97個に相当)，後者で20Ry(平面波2760個に相当)に設定する。それぞれの計算で，占有バンドの1.5倍のバンドまで扱い，フェルミ分布で占有数を決定している。実空間メッシュ点はそれぞれ $16 \times 16 \times 16$ ， $16 \times 32 \times 32$ とする。CP法を行う際には，必要に応じて計算の途中で部分空間対角化操作を行うことにする。計算はIBM RISC System 6000 3CT (Power2 66MHz)を用いて行い，要したCPU時間と系の全エネルギーの収束の様子を調べる。それぞれの系での結果を図4.10.2に示す。横軸は計算時間，縦軸はあるステップとその前のステップとの全エネルギーの差を示している。

Al原子に対する解析では，TPA法は安定に収束しなかったのでここでの比較から外している。これは全エネルギーが占有状態の波動関数にのみ依存するため，非占有状態において全エネルギーの波動関数に関する勾配が正確に求まらないことに起因している。非占有状態を扱わなければならない金属系にTPA法を適用するのは一般的に難しいことがわかる。図4.10.2において，計算時間が0から始まっていないのは，初期の波動関数の係数を求めるための処理の時間が含まれているからである。

BKL，RMM-DIISの比較では，BKL法の方が計算時間は短く，やや安定した収束性を持っている。BKL法の計算時間が短いのは，この程度の小さな平面波数とバンド数の計算ではRMM-DIIS中の最小の残差を探索するステップでの計算コストがBKL法での直交化操作のコストに比べて大きくなっていることが原因である。CP法はこのあとも計算を続けるといくつもの山を越えながら収束に向かうが，収束までの計算時間は他の2手法に比べて非常に長くなる。

次に，16個のAl原子を含むより大きなセルに対して，BKL法，RMM-DIISの比較を行う。この程度の大きさの系になるとBKL法とRMM-DIISでは計算時間はほとんど同じとなるが，収束性の傾向としてBKL法の方が安定であることには変りはない。さらに大きな系，すなわち計算するバンド数および平面波数が大きい場合では，バンド数の2乗，平面波数の1乗に比例して計算時間が増加する

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

直交化操作が不必要である RMM-DIIS が、計算時間の点では有利になると思われる。なお、大きなセルで収束までの回数が極端に多いのは計算時間をできるだけ正確に比較できるように、ポテンシャルの混合操作での係数を小さくしたため、実際にはこの1/3程度のステップ数で収束させることが可能である。

次にウルツ型構造を持つ AlN 完全結晶に対して同様の計算を行ない、収束性を比較検討した結果について述べる。対象とするスーパーセル ($3.111\text{\AA} \times 5.388\text{\AA} \times 4.98\text{\AA}$) には Al 原子4個、N 原子4個を含んでいる。カットオフエネルギーは $10Ry$ (平面波295個に相当) とし、扱うバンドは占有状態のみとする。カットオフエネルギーは低いですが、収束性の評価には影響がない。実空間メッシュ点は $16 \times 16 \times 16$ とする。IBM RISC System 6000 3CT (Power2 66MHz) にて計算し、要した CPU 時間と系の全エネルギーの収束の様子を図4.10.3に示す。グラフより BKL 法が絶縁体についても良好な結果を与えていることがわかる。TPA 法に関しては非常に安定して収束し、計算回数についても BKL 法と同等であるものの、グラフからもわかるとおり、各ステップでの計算時間が長いことが大規模計算するときのネックとなる。これは、バンドを更新する毎にハミルトニアンを計算しなおさなければならず、最も計算時間を要するフーリエ変換を行う回数が非常に多くなってしまふことが主たる原因である。RMM-DIIS については収束が見られなかったため、ここでの比較の対象から除外している。経験的な知見ではあるが、RMM-DIIS では非占有状態を含まない系の計算において収束性が悪い。この手法では収束性が初期の波動関数の設定に強い影響を受けるため、初期にかなり良い条件の波動関数を与えておく必要があると考えられる。Kresse らはこのような場合には通常の共役勾配法を数回用いて初期の波動関数を計算すると良いとしているが⁽⁶⁹⁾、BKL 法を5回行って初期の波動関数を生成したが、この系に関しては収束が見られなかった。

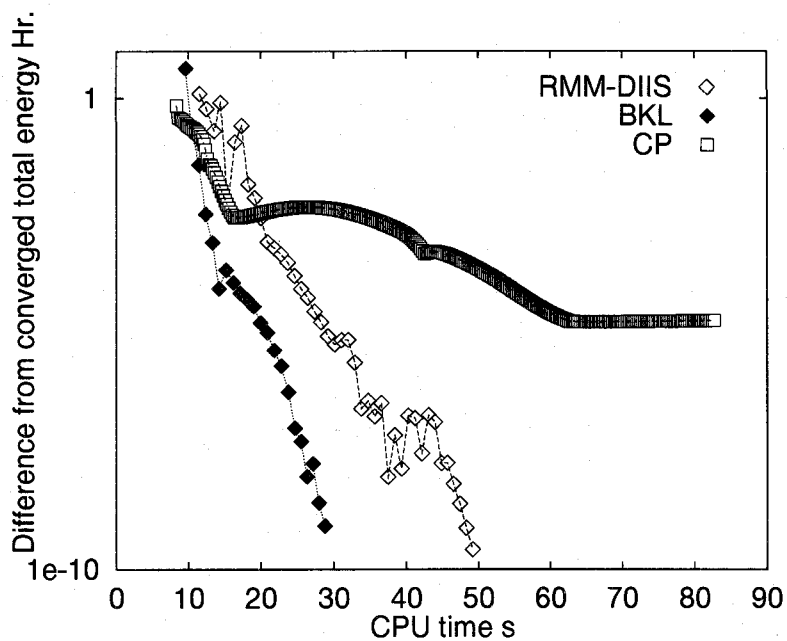
全体的な結論としては、BKL 法が金属、絶縁体を問わず安定に収束し、かつ、計算時間も十分高速であることが分かった。RMM-DIIS に関しては大きな金属系で計算時間の点で有効である。この手法は途中で直交化操作を行わないので、各バンドを独立に計算して行くことが可能であるため、並列計算に向いており、並列計算機を用いることでさらに高速化できる可能性を持っている。

4.11 金属系の計算手法

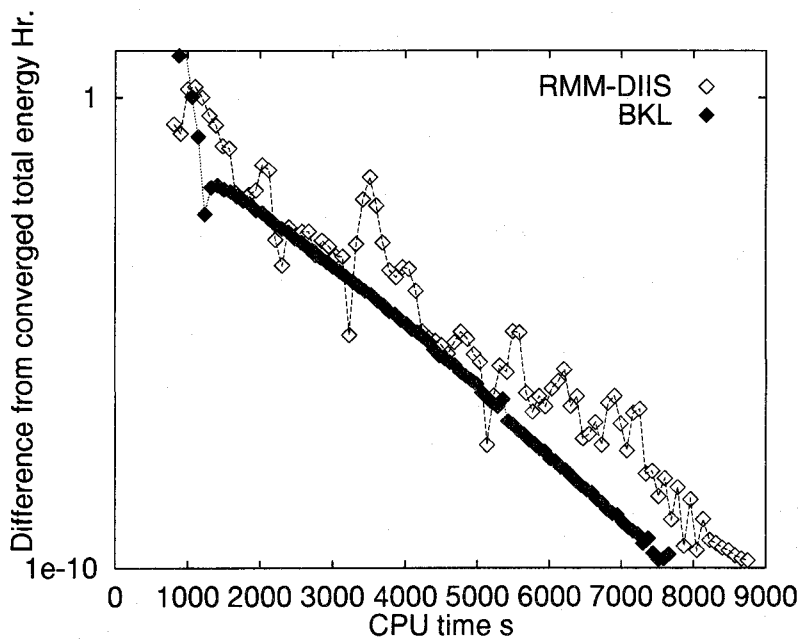
4.11.1 状態の占有数

エネルギーギャップのある絶縁体や半導体で、電子系の状態として電子に占有された状態のみを考える場合と異なり、金属系などフェルミエネルギー ϵ_F に縮退がある場合には非占有状態を扱わなければならない、いくつかの問題が生じてくる。

4.11 金属系の計算手法



(a) For Al (Small supercell)



(b) For Al (Large supercell)

Fig. 4.10.2 Convergence properties of CP, BKL and RMM-DIIS for a metal system

第4章 第一原理分子動力学計算手法の効率化および精度向上手法

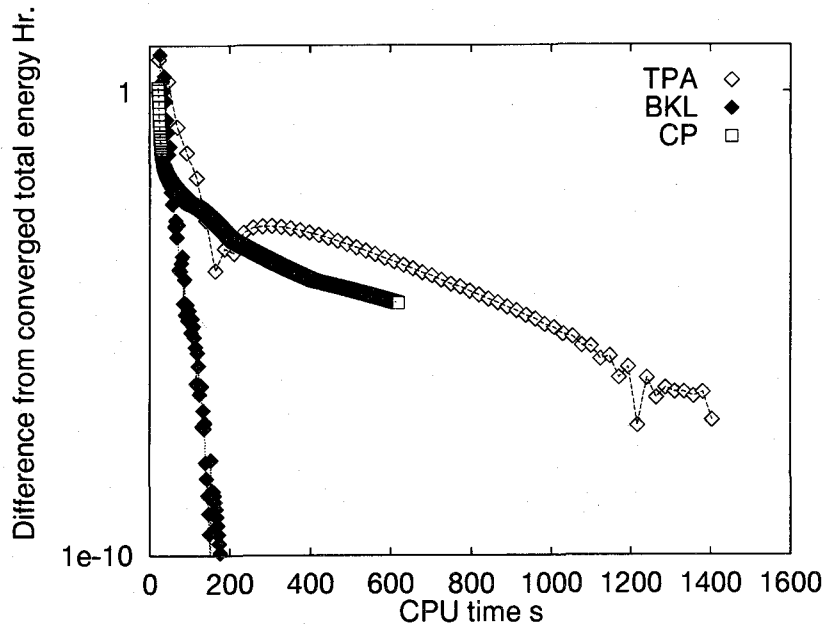


Fig. 4.10.3 Convergence properties of CP, TPA, and BKL method for an insulator

まず、金属ではフェルミ面が存在し、フェルミエネルギーの近傍に多くの状態がある。そのため、例えばCP法などでは計算の途中でフェルミエネルギーで2つの状態が時間とともに交差することがある。このとき整数値の電子占有数しか許されないと、電子密度分布が不連続に変化し、BO面から大きくずれてしまう。第2に、フェルミエネルギーに縮退した状態があるとき、整数値のみの占有数では対称性が崩れてしまう。

以上の問題を解決するために次のような非整数の占有数

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp\{(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/k_B T\}} \dots\dots\dots (4.11.1)$$

を導入し、適当な幅で ε_F の近傍をぼかす方法が用いられる⁽⁷⁰⁾。ただし、 ε_i は状態*i*の固有値、 k_B はボルツマン定数、 T は電子系の温度である。グラフの概形を図4.11.1に示す。数値計算では、 T を入力し、 ε_i としてラグランジの未定乗数の対角要素を用い、

$$2 \sum_i f_i = Z \quad (Z: \text{全電子数}) \dots\dots\dots (4.11.2)$$

4.11 金属系の計算手法

となるようにニュートン-ラプソンの方法によって ε_F を決める. また, このような f_i を用いることにより自由度が増えるので, 全エネルギー E_{tot} のかわりに, 自由エネルギー

$$F = E_{tot} - TS \dots\dots\dots (4.11.3)$$

$$S = -k_B \sum_i \{f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)\} \dots\dots\dots (4.11.4)$$

を考えなければならない.

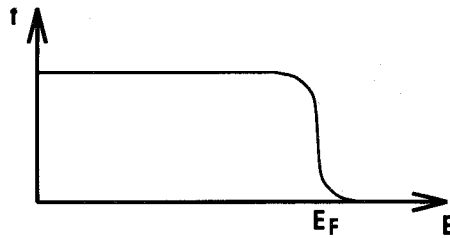


Fig. 4.11.1 Fermi distribution function

4.11.2 部分空間対角化

以上のような占有数に0または非整数を許す場合に, 求められた電子の状態はハミルトニアンを対角化していなければならない. つまりCP法でいうところの Λ_{ij} の非対角成分は零でなくてはならない. すなわち数値計算を実行する場合にもこの非対角成分が無視できるほど十分に小さくとどまっていることが必要である⁽⁷⁰⁾. もし, これが大きくなって来た場合には途中で対角化の操作が必要となる. 具体的には,

$$H_{nm} = \langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle \dots\dots\dots (4.11.5)$$

(n, m は状態をあらわす) を対角化し, ユニタリー変換によってハミルトニアンを対角化するような波動関数を構築しつつ計算を進める必要がある. Bylanderらの共役勾配法や残差最小化手法では毎回この操作を行っているので問題ないが, CP法の場合途中で大きくなってしまふことがあるので, 注意しながら計算を進める必要がある.

4.12 第一原理分子動力学計算プログラムの開発

ここまで述べてきた手法に基づき、開発した第一原理プログラムコードの概要を述べる。第6, 7章で述べる解析結果はこのコードを用いて実行したものである。このコードではスーパーコンピュータSX-3および並列スーパーコンピュータSX-4上で計算することを前提としてベクトル化、および並列化を積極的に行っている。ベクトル化率については、系の大きさにもよるが、5000個程度の平面波を使用する計算では98%を越える。その計算の流れを図4.12.1に示す。

実行するには入力データとして、原子座標、原子の種類、スーパーセルの形状、Monkhorst-Packの k 点サンプリングのためのパラメーター(q_1, q_2, q_3)、その他計算を実行するために必要なパラメーターを入力する。プログラムは以上の情報から、必要な原子の擬ポテンシャルを第一原理的に自動的に組み立てる。ここで、TM型擬ポテンシャルかHGPPを使用するか原子毎に指定することができる。また、セルの形状、原子配置から対称性を自動的に評価し、ブリルアンゾーンの既約領域内でサンプリングする k 点とその重みを算出する。対称性の評価は点対称操作の中心を各原子位置、および任意の2つの原子の中間点におき、すべての場合において48の対称操作を試行し、それぞれの中心点の場合で点対称操作後の結晶がもとの結晶に一致する場合を数える。そして、もっとも対称性が高くなる場合を選ぶ。また、同時にChadiらの手法に則り、 k 点のサンプリング精度を評価する。これらの処理は手動では時間がかかるものであり、また、対称性の評価などは誤りを犯しやすいため、このような自動化は有効である。以上の処理の後、自動的にメインの第一原理分子動力学計算プログラムのための入力データが作成され、これを用いて第一原理分子動力学計算が実行される。電子系の収束計算にはCP法、TPA法、BKL法、RMM-DIISを選ぶことができ、動力学計算では温度制御も可能である。また、出力としては、原子位置、速度、系の温度、原子に働く力、セルの応力、全エネルギー、価電子密度分布などが出力される。

4.12 第一原理分子動力学計算プログラムの開発

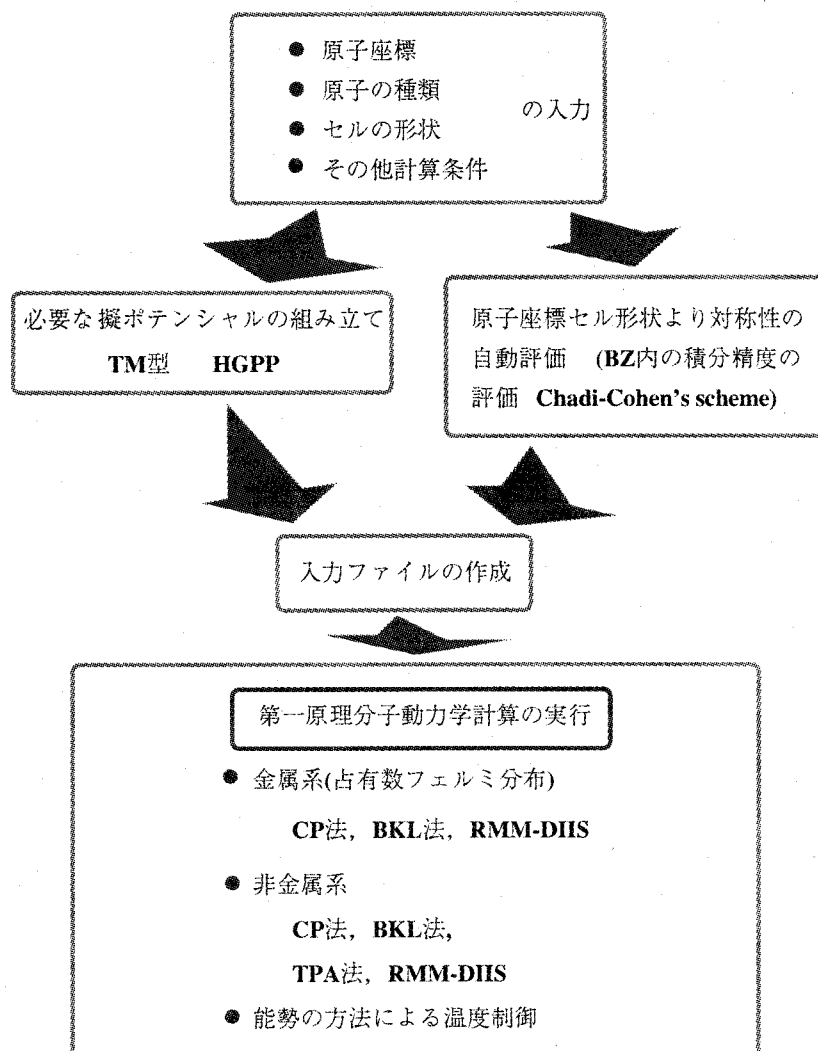


Fig. 4.12.1 Flow chart of the *ab-initio* molecular dynamics program

第4章の参考文献

- (1) 小出昭一郎, 量子力学 (I) 改訂版, (1990), 裳華房.
- (2) 福本敦勇, 計算物理の現状 —密度汎関数法による固体のバンド計算—, 豊田中央研究所 R & D レビュー, **25-4**(1990), 29-51.
- (3) Hohenberg, P. and Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev.*, **136-3B**(1964), B864-B871.
- (4) Jones, R.O. and Gunnarsson, O., The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects, *Rev. Mod. Phys.*, **61-3**(1989), 689-746.
- (5) Binkley J S, Whiteside R A, Krishnan R, Seger D J, De Frees D J, Schlegel H B, Topiol S, Kahn L R and Pople J A 1981 *Gaussian80 QCPE 13*
- (6) Schmidt, M.W., Baldrige, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., and Montgomery, J.A., GAMESS, *J. Comput. Chem.*, **14**, (1993), 1347.
- (7) Khon, W. and Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140-4A**(1965), A1133-A1138.
- (8) Langreth, D.C. and Mehl, M.J., Beyond the Local-density Approximation in Calculations of Ground-State Electronic Properties, *Phys. Rev., B*, **28-4**(1983), 1809-1834.
- (9) Langreth, D.C. and Perdew, J.P., Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works, *Phys. Rev., B*, **21-12**(1980), 5469-5493.
- (10) Perdew, J.P., Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole, *Phys. Rev. Lett.*, **55-16**(1985), 1665-1668.

第4章の参考文献

- (11) Perdew, J.P. and Yue, W., Accurate and Simple Density Functional for the Electronic Exchange Energy: Generalized Gradient Approximation, *Phys. Rev., B*, **33-12**(1986), 8800-8802.
- (12) Perdew, J.P., Unified Theory of Exchange and Correlation beyond the Local Density Approximation, *Electronic Structure of Solids '91*, ed. P. Ziesche *et al.*, (Akademie Verlag, Berlin), (1991), 11-20.
- (13) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 固体—構造と物性—(1994), 岩波書店
- (14) 小竹進, 分子熱流体(1990), 丸善.
- (15) Ceperley, D.M. and Alder, B.J., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, **45-7**(1980), 566-569.
- (16) Perdew, J.P. and Zunger, A., Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems, *Phys. Rev., B*, **23-10**(1981), 5048-5079.
- (17) Wigner, E.P., On the Interaction of Electrons in Metals, *Phys. Rev.*, **46**(1934), 1002-1011.
- (18) 川添良幸・三上益弘・大野かおる, コンピュータシミュレーションによる物質科学(分子動力学法とモンテカルロ法)(1996), 共立出版.
- (19) Remler, D.K. and Madden, P.A., Molecular Dynamics without Effective Potentials via the Car-Parrinello Approach, *Molec. Phys.*, **70-6**(1990), 921-966.
- (20) Ihm, J., Zunger, A. and Choen, M.L., Momentum-Space Formalism for the Total Energy of Solids, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12**(1979), 4409-4422.
- (21) 通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所, 物質・材料設計支援のための理論計算・シミュレーションに関する調査研究報告書, (1991), 36-88.
- (22) 宇野良清, 森田章, 津屋昇, 山下次郎訳, キッテル固体物理学入門(上)(1988), 丸善アシュクロフト, マーミン著, 松原武生, 町田一成訳, 固体物理の基礎(1981), 吉岡書店
- (23) G. バーンズ 著, 中村輝太郎, 澤田昭勝訳, 物性物理学のための群論入門(1983), 培風館.

第4章の参考文献

- (24) A. ザボ・N.S. オストランド, 新しい量子化学 上 電子構造の理論入門, (1990), 東京大学出版会.
- (25) 佐川雅彦・貴家仁志, 高速フーリエ変換とその応用, (1992), 昭晃堂.
- (26) Cohen, M.L. and Heine, V., The Fitting of Pseudopotential to Experimental Data and Their Subsequent Application, *Solid State Phys.*, **24** (1970), 37-248.
- (27) Heine, V. and Weaire, D., Pseudopotential Theory of Cohesion and Structure, *Solid State Phys.*, **24** (1970), 249-463.
- (28) Phillips, J.C. and Kleinman, L., New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules, *Phys. Rev.*, **116-2**(1959), 287-294.
- (29) Appelbaum, J.A. and Hamman, D.R., Self-Consistent Pseudopotential for Si, *Phys. Rev., B*, **8-4**(1973), 1777-1780.
- (30) Schlüter, M. Chelikowsky, J.R., Louie, S.G. and Cohen, M.L., Self-Consistent Pseudopotential Calculations for Si(111) Surfaces: Unreconstructed (1×1) and Reconstructed (2×1) Model Structures, *Phys. Rev., B*, **12-10**(1975), 4200-4214.
- (31) Malius, C.F. and Goddard III, W.A., *Ab-initio* Effective Potentials for use in Molecular Quantum Mechanics, *Phys. Rev., A*, **10-5**(1974), 1528-1540.
- (32) Redondo, A., Goddard III, W.A., and McGill, T.C., *Ab-initio* Effective Potentials for Silicon, *Phys. Rev., B*, **15-10**(1977), 5038-5048.
- (33) Joannopoulos, J.D., Starkloff, Th. and Kastner, M., Theory of Pressure Dependence of the Density of States and Reflectivity of Selenium, *Phys. Rev. Lett.*, **38-12**, 660-663.
- (34) Hamann, D.R., Schlüter, M., and Chiang, C., Norm Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, **43-20**(1979), 1494-1497.
- (35) Christiansen, P.A., Lee, Y.S. and Pitzer, K.S., Improved *Ab-initio* Effective Core Potentials for Molecular Calculations, *J. Chem. Phys.*, **71-11**(1979), 4445-4450.
- (36) Zunger, A., Contemporary Pseudopotentials – Simple Reliability Criteria, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16-5**, 1337-1348.
- (37) Kerker, G.P., Non-Singular Atomic Pseudopotentials for Solids State Applications, *J. Phys.: Solid St. Phys.*, **13**(1980), L189-L194.

第4章の参考文献

- (38) Bachelet, G.B., Hamann, D.R., and Schluter, M., Pseudopotential That Work : From H to Pu, *Phys.Rev.B.*, **26**- 8(1982), 4199-4228.
- (39) Shirley, E.L., Allan, D.C., Martin, R.M. and Joannopoulos, J.D., Extended Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **40**-6(1989), 3652-3660.
- (40) Vanderbilt, D. Optimally Smooth Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **32**-12(1985), 8412-8415.
- (41) Rappe, A.M., Rabe, K.M., Kaxiras, E. and Joannopoulos, J.D., Optimized Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **41**-2(1990), 1227-1230.
- (42) Troullier, N. and Martins, J.L., Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations, *Phys.Rev.,B*, **43**-3(1991), 1993-2006.
- (43) Vanderbilt, D., Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism, *Phys.Rev.,B*, **41**-11(1990), 7892-7895.
- (44) Laasonen, K., Car, R., Lee, C. and Vanderbilt, D., Implementation of Ultrasoft Pseudopotentials in *Ab-initio* Molecular Dynamics, *Phys.Rev.,B*, **43**-8(1991), 6796-6799.
- (45) Pasquarello, A., Laasonen, K., Car, R., Lee, C. and Vanderbilt, D., *Ab-initio* Molecular Dynamics for d-Electron Systems: Liquid Copper at 1500K, *Phys.Rev.Lett.*, **69**-13(1992), 1982-1985.
- (46) Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C. and Vanderbilt, D., Car-Parrinello Molecular Dynamics with Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **47**-16(1993), 10142-10153.
- (47) Furthmüller, J., Hafner, J. and Kresse, G., *Ab-initio* Calculation of the Structural and Electronic Properties of Carbon and Boron Nitride using Ultrasoft Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **50**-21(1994), 15606-15622.
- (48) Kresse, G. and Hafner, J., Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements, *J.Phys.:Condens.Matter*, **6**(1994), 8245-8257.
- (49) Stokbro, K., Mixed Ultrasoft/Norm-Conserved Pseudopotential Scheme, *Phys.Rev.,B*, **53**-11(1996), 6869-6872.
- (50) Hamann, D.R., Generalized Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys.Rev.,B*, **40**-5(1989), 2980-2987.

第4章の参考文献

- (51) Nielsen, O.H. and Martin, R.M., First-Principle Calculation of Stress, *Phys. Rev. Lett.*, **50-9**(1983), 697-700.
- (52) Nielsen, O.H. and Martin, R.M., Quantum-Mechanical Theory of Stress and Force, *Phys. Rev., B*, **32-6**(1985), 3780-3791.
- (53) Nielsen, O.H. and Martin, R.M., Stress in Semiconductors: *Ab initio* Calculations on Si, Ge, and GaAs, *Phys. Rev., B*, **32-6**(1985), 3792-3805.
- (54) Dacosta, P.G., Nielsen, O.H., and Kunc, K., Stress Theorem in the Determination of Static Equilibrium by the Density Functional Method, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**(1986), 3163-3172.
- (55) Kleinman, L. and Bylander, D.M., Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, **48-20**(1982), 1425-1428.
- (56) Gonze, X., Käckell, P. and Scheffler, M., Ghost States for Separable, Norm-Conserving, *Ab-initio* Pseudopotentials, *Phys. Rev., B*, **41-17**(1990), 12264-12267.
- (57) Lee, I.H., Lee, S.G. and Chang K.J., Symmetric Stress Tensor in the Local-Density-Functional Framework using a Separable Nonlocal Pseudopotential, *Phys. Rev., B*, **51-20**(1995), 14697-14700.
- (58) Baldereschi, A., Mean-Value Point in the Brillouin Zone, *Phys. Rev. B*, **7-12**(1973), 5212-5215.
- (59) Chadi, D.J. and Cohen, M.L., Special Points in the Brillouin Zone, *Phys. Rev. B*, **8-12**(1973), 5747-5753.
- (60) Monkhorst, H.J. and Pack, J.D., Special Points for Brillouin - Zone Integrations, *Phys. Rev. B*, **13-12**(1976), 5188-5192.
- (61) Chadi, D.J., Special Points for Brillouin - Zone Integrations, *Phys. Rev. B*, **16-4**(1977), 1746-1747.
- (62) Car, R. and Parrinello, M., Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.*, **55-22**(1985), 2471-2474.
- (63) Feng Liu, Mostoller, M., Milman, V., Chisholm, M.F., and Kapman, T., Electronic and Elastic Properties of Edge Dislocations in Si, *Phys. Rev., B*, **51-23**(1995), 17192-17195.

第4章の参考文献

- (64) Ryckaert, J.P., Ciccotti, G., and Berendsen, H.J.C., Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints : Molecular Dynamics of n-Alkanes, *J. Comp. Phys.*, **23**(1977), 327-341.
- (65) Teter, M.P., Payne, M.C. and Allan, D.C., Solution of Schrödinger's Equation for Large Systems, *Phys. Rev., B*, **40-18**(1989), 12255-12263.
- (66) Payne, M.C., Tater, M.P., and Allan, D.C., Car-Parrinello Methods, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86-8**(1990), 1221-1226.
- (67) Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., Arias, T.A., Joannopoulos, J.D., Iterative Minimization Techniques for *ab initio* Total-Energy Calculations : Molecular Dynamics and Conjugate Gradients, *Rev. Mod. Phys.*, **64-4**(1992), 1045-1097.
- (68) Bylander, D.M., Kleinman, L. and Lee, S., Self-Consistent Calculations of the Energy Bands and Bonding Properties of $B_{12}C_3$, *Phys. Rev., B*, **42-2**(1990), 1394-1403.
- (69) Kresse, G. and Furthmüller, Efficient Iterative Schemes for *Ab-initio* Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set, *Phys. Rev., B*, **54-16**(1996), 11169-11186.
- (70) 小口多美夫・佐々木泰造, 第一原理的分子動力学法 -Car- Parrinello 法とその周辺-, 固体物理, **25-11**(1990), 857-865.

第5章 窒化アルミニウム(AIN)セラミックスの熱伝導率の評価

5.1 緒言

AINはIII-V族に属する六方晶系のウルツ鉱型構造⁽¹⁾を持つセラミックス絶縁体材料である。その単位格子を図5.1.1に示す。AINはいくつかの注目すべき物理特性を持っている。例えば、高い熱伝導率(室温で320W/mK⁽²⁾)、低い線膨張係数($\sim 2.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)⁽³⁾そして、大きなバンドギャップ(6.3eV)⁽⁴⁾である。さらには力学的な強度も優れていることが知られている。こうした特性を持つことから、AINは大規模集積回路の基板材料として注目されている。

これらの優れた特性の中で熱伝導性は銅と同程度であり、非金属材料としては非常に高く、ダイヤモンド、炭化ケイ素などに次ぐ。熱伝導率が高い理由には(1)構成原子の質量が軽いこと、(2)Al-N原子間の結合が強いこと、そして(3)結晶構造が単純で、格子振動の調和性が良いことなどが挙げられる⁽²⁾。

AINはこのような高熱伝導率を持つことがSlackら⁽⁵⁾によって予測されているものの、実際に合成されたものは大幅にこれを下回る。これは、絶縁材料中で主として熱の移動を司るフォノンが不純物(例えば、酸素原子、窒化ケイ素、など⁽⁵⁾)、格子欠陥、粒界、そして恐らくは異なる結晶相(例えば、閃亜鉛鉱型構造など)の存在によって散乱させられることが主な原因となっていると考えられる。こうした結晶の欠陥による熱伝導率の低下に関する実験的な調査が、Slackら⁽⁵⁾によって行なわれている。

近年、いくつかの材料の熱伝導率の評価が分子動力学法を用いて行なわれている。Young, *et al.*⁽⁶⁾は、アモルファスシリコン(α -Si)の熱伝導率をStillinger-Weberの3体モデルポテンシャル⁽⁹⁾を用いて計算している。また、Anthonyら⁽⁷⁾は、Green-Kuboの公式⁽¹⁰⁾に基づいて、2体ポテンシャルを用いて面心立方格子の熱伝導特性を詳細に調べている。Wangら⁽¹¹⁾は、Tight-Binding理論を用いてシリコンとダイヤモンド中のフォノンの非調和効果の温度依存性について分析し、熱

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

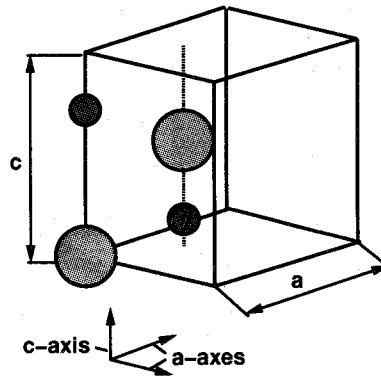


Fig. 5.1.1 A unit cell of wurtzite type crystal structure.

伝導特性に関する基礎的知見を与えている．小竹ら⁽¹²⁾は，薄膜の両端が温度差のある熱浴に浸っているモデルを用いて直接的な熱伝導シミュレーションを実行し，欠陥によって熱伝導率が下がることを示している．Evansら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は非平衡の分子動力学シミュレーションにより熱伝導率を算出する手法を提案し，それを3重点のLennard-Jones流体に適用して液体金属の熱伝導率を評価している．

本章では，分子動力学法により，第3章で導出したAlNの3体ポテンシャルを用いて完全なAlN結晶および，結晶中に欠陥を有する場合の熱伝導特性を調べる．熱伝導率はGreen-Kuboの公式を用いて評価し，温度依存性の検討を行なう．

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

5.2.1 Green-Kuboの式

絶縁体中の格子振動によるエネルギー輸送特性を評価するためにここでは分子動力学法を用いる．Green-Kuboの方法によれば，熱伝導率 λ は以下のように平衡系の熱流束ベクトル $\mathbf{q}(t)$ のゆらぎの減衰より求めることができる．

$$\lambda = \frac{1}{k_B V T^2} \int_0^\infty \langle q_z(t) q_z(0) \rangle dt, \dots \dots \dots (5.2.1)$$

ここで， q_z ， V ， T ， k_B は，それぞれ，熱流束ベクトル(のZ方向成分)，系の体積，温度，Boltzmann定数である．また，熱流速ベクトルは次式によって計算できる⁽¹⁰⁾．

$$\mathbf{q} = \sum_i E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}), \dots \dots \dots (5.2.2)$$

第5章 窒化アルミニウム(AIN)セラミックスの熱伝導率の評価

ここで、 E_i は*i*原子のサイトエネルギーで第3章で述べた形の3体ポテンシャルを用いる場合は次式で得られる。

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \phi_{2B}(r_{ij}) + \sum_{\substack{jk \\ i \neq j, i \neq k, j > k}} \phi_{3B}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i|^2, \dots \dots \dots (5.2.3)$$

\mathbf{v}_i , m_i は、それぞれ、*i*原子の速度および質量である。また、式(5.2.2)中の \mathbf{r}_{ij} , \mathbf{F}_{ij} は*j*原子から*i*原子へのベクトル、*i*原子の*j*原子から受ける力をそれぞれ表している。このように E_i には、ポテンシャルエネルギー(2体、3体項)と原子の運動エネルギーが含まれる。

3体ポテンシャルエネルギー ϕ_{3B} の E_i への寄与は、*i*原子とその周りの任意の3つの原子からなる原子配置のエネルギーから計算している。3体ポテンシャルエネルギーの任意の*i*原子への寄与を一意的に定める計算手法はないが、平衡系では温度勾配がほとんどないことと、3体のポテンシャルのカットオフ距離が短いことにより、その選び方による影響は少ないと考えられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

式(5.2.1)の熱流束は平衡状態のNVTアンサンブルの分子動力学計算から求めている。熱流束時間相関関数の積分は相関が十分小さくなるまで行なう。

5.2.2 完全結晶(ウルツ型結晶)の熱伝導率

熱伝導率を計算するために用いた単位セルはウルツ鉱型構造に配列したAl原子とN原子をそれぞれ36個ずつ含んでいる(図3.2.3)。周期境界条件をすべての単位セルベクトルの方向に取っている。与えられた初期温度のもとで緩和計算を行い、原子系が十分な平衡状態に到達したあと、分子動力学計算ステップごとに熱流束ベクトルを計算する。熱流束のサンプリングは、その時間相関が十分小さくなるまで継続する。図5.2.1は、典型的な平均化された時間相関関数の変化を示している。時間積分の時間刻み Δt は0.5fsとしている。相関の減衰率は非常にゆっくりとしていることがわかる。よって、Green-Kuboの理論でAINの熱伝導率を評価するには非常に長いシミュレーションが必要である。ここでは25ps(高温時)から100ps(低温時)までのシミュレーション時間を取っている。この長さは厳密な熱伝導率を求めるには十分な時間とは言えないが、定性的な傾向を見るには十分であるし、高温時においては後述するように定量的にもよい結果が得られている。

式(5.2.1)を数値的に積分することによっていくつかの温度について求めた熱伝導率と実験値⁽⁵⁾の比較を図5.2.2に示す。分子動力学法による評価値は、170K以上の高温域において実験値と定量的に良く一致する。

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

絶縁体では、フォノンが主に熱を運ぶことが知られている。ゆえにフォノンの伝播特性が熱伝導率に大きく影響を及ぼす。原子振動による熱伝導は、 $\lambda \sim \frac{1}{3}Cvl$ により評価できることが知られている。ここで、 C 、 v と l はそれぞれ比熱、音速、フォノンの平均自由行程である。Debye温度(AlN:~747K⁽¹⁶⁾)以下では、比熱 C は温度 T に対して T^3 で大きくなり、それ以上の温度では結晶に固有のある一定値に到達するという特性を持っている。また、 v は温度にほとんど影響されず、 l は低温域では温度に対してほぼ一定であるとみなせる。なぜなら、低温ではフォノン同士の相互作用はほとんどなく、フォノンが散乱する主な原因は結晶の欠陥によるものであるからである。それに対し、高温においてはフォノンの相互作用が支配的になり、 l は温度に反比例すると考えられる。これらを総合すれば、ごく大雑把に云って、絶縁体の熱伝導率は低温で T^3 で増加し、高温で T^{-1} で減少する。

図5.2.2において800K以上の温度で熱伝導率 λ は温度に対して $T^{-1.26}$ の割合で変化しており、これは実験値 $T^{-1.21}$ とよく一致していると言える。予測される次数 -1 よりも実験値や求められた値が小さくなっているのは、高次の非線型効果(格子理論の非調和性)によるものであると考えられる⁽⁷⁾。

以上のように高温においては分子動力学計算の結果と実験値はよい一致を示したが、200K以下の低温においては定量的には両者は大きく離れる。この原因としてシミュレーションセルの大きさが小さいこと、シミュレーション時間が短いこと、さらには分子動力学法における温度算出にフォノンの量子効果を考慮していないことがあげられる。

モデルの大きさに関しては以下に述べるように2つの効果の相殺によって、結果に対して大きな影響は与えないと考えられる⁽⁷⁾。もし、セルの大きさが大きくなれば、低周波フォノンの進展が許されることになるが、一方でフォノンの散乱の機会が増えるためフォノンのライフタイムが減少し、これらの効果は打ち消し合う。ただし、シミュレーション時間の影響は少なくないと考えられる。低温では熱流束の時間相関関数の収束速度が非常に遅くなり、本シミュレーション時間では十分な収束が得られていないと考えられる。量子効果については極低温で考慮する必要があるが⁽⁶⁾、ここで考察した温度域ではその効果はそれほど大きくないと考えられる。

5.2.3 点欠陥を持つ結晶の熱伝導率

AlN中の欠陥として最もよく知られているものに置換型酸素不純物がある⁽²⁾。酸素はAlN結晶中でN原子と容易に置換し、Alのサブ格子に空孔欠陥を生じさせる⁽¹⁷⁾。そこで本研究では、この欠陥の熱伝導率に対する影響を調べるために、AlサイトまたはNサイトに点欠陥があるモデルに対する分子動力学計算を行うこ

第5章 窒化アルミニウム (AlN) セラミックスの熱伝導率の評価

Table 5.2.1 Estimated thermal conductivities by MD simulations for the wurtzite AlN.

Temperature T_{MD} (K)	Thermal conductivity(c-axis direction) λ_{MD} (W/mK)
171	1342
282	697
563	85.5
1130	34.2
2200	15.4

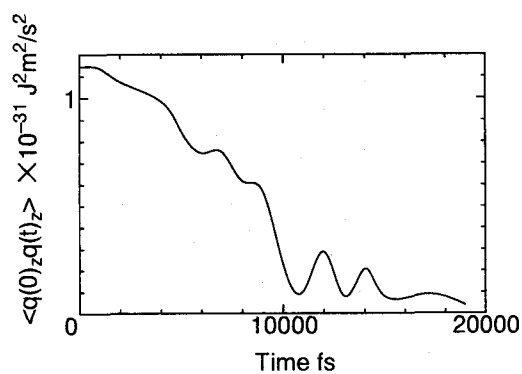


Fig. 5.2.1 An example of decay of the time correlation function of heat flux at $T = 282\text{K}$.

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

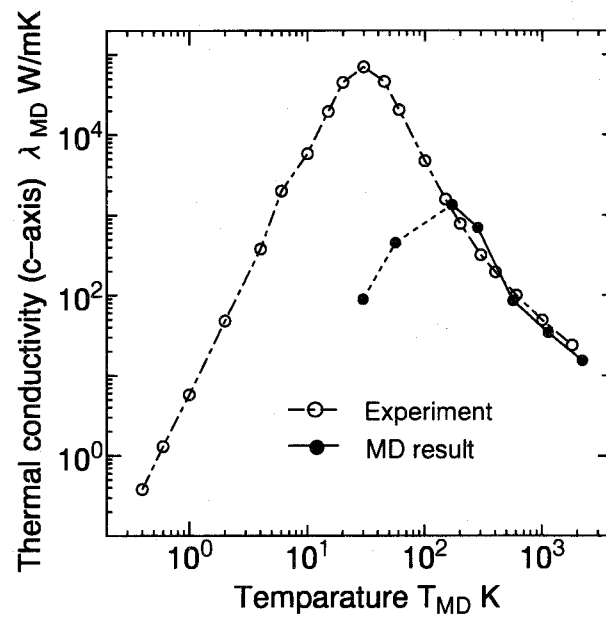


Fig. 5.2.2 Temperature dependence of the thermal conductivity for the wurtzite structure of AlN; a broken line shows the experimental data⁽⁵⁾.

第5章 窒化アルミニウム (AlN) セラミックスの熱伝導率の評価

Table 5.2.2 Comparisons of the thermal conductivity of the crystal having a point defect with the one of the perfect crystal.

Temperature T_{MD} (K)	Thermal conductivity (c-axis direction) λ_{MD}^{pd} (W/mK)	Thermal conductivity of perfect crystal λ_{MD} (W/mK)
1100	10.1 (N site)	≐ 30
1110	3.6 (Al site)	
281	17.0 (N site)	≐ 600
298	8.3 (Al site)	

とにする。シミュレーションセルは完全結晶での熱伝導率の計算に用いたものにひとつだけ点欠陥を導入したものを使用する。その他の計算条件は、すべて完全結晶の場合と同じとする。

得られた熱伝導率を表5.2.2 および図5.2.3に示す。熱伝導率は、欠陥の存在により特に低い温度で劇的に低下していることがわかる。この結果は、点欠陥によりフォノンが散乱させられ、その平均自由行程が短くなったことに起因すると考えられる。

また、Alサイトに点欠陥がある場合の方がNサイトにある場合より熱伝導率が小さくなることがわかる。これは、Al原子がN原子に比べ質量が大きいことが原因である。

Slackら⁽⁵⁾は、室温(300K)における酸素欠陥の熱抵抗を実験的に評価し、 $\Delta W/\epsilon = 0.43\text{mK/W}$ という値を得ている。ここで、 ϵ は窒素原子に対する酸素不純物の数密度の比である。これに対し、Alサイトに点欠陥がある場合の分子動力学計算で求められた熱抵抗は $\Delta W/\epsilon_{pd} = 4.2\text{mK/W}$ であり、これは実験値を大きく上回る結果である。これは本計算ではN原子を酸素不純物と置換せず、強制的に欠陥を作っていることで、不純物があるときの原子間の相互作用を再現していないこと、および、シミュレーションセルが小さく、結果として欠陥密度が非常に高いモデルとなっており、これに起因する欠陥同士の相互作用がフォノンの散乱を増加させてしまったことが原因であると考えられる。

5.2.4 閃亜鉛鉱型結晶の熱伝導率

ウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型構造とのエネルギー差が小さいことから、実用に供されている材料では、両構造が混在している可能性が十分にあり、これによって熱伝導率に影響が出ることが考えられる。

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

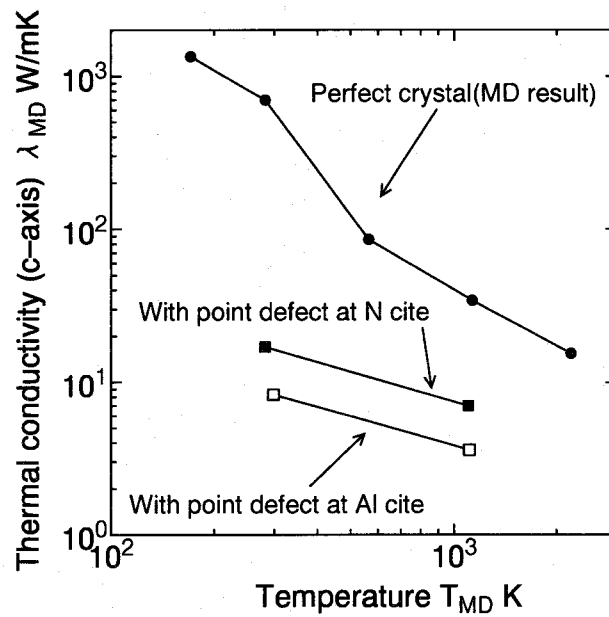


Fig. 5.2.3 Thermal conductivities of AlN with wurtzite structure including a point defect, being referred to the one of the perfect crystal.

第5章 窒化アルミニウム(AIN)セラミックスの熱伝導率の評価

Table 5.2.3 The thermal conductivity for the zincblende crystal phase.

Temperature T_{MD} (K)	Thermal conductivity(c-axis direction) λ_{MD}^{zb} (W/mK)
161	593
268	142
546	37.5
1090	10.2

AINが閃亜鉛鉱型構造を取ると仮定し、その熱伝導率を図3.2.4のセルを用いて計算する。結果をウルツ鉱型構造のそれと比較したものが図5.2.4である。全体的に、閃亜鉛鉱型構造の熱伝導率は、ウルツ鉱型構造に対して1/2~1/5以下となっている。これにより、閃亜鉛鉱型構造の存在が全体の熱伝導率を下げる事が考えられる。

5.2.5 結言

第一原理分子軌道計算により求めた3体ポテンシャルを用いた分子動力学法によるAINに対する熱伝導率の計算より、次のような結果を得た。

1. ウルツ鉱型構造と閃亜鉛鉱型構造とのエネルギー差は小さく、実用に供されている材料ではこれらの構造が同時に存在し得る。閃亜鉛鉱型構造の熱伝導率はウルツ鉱型構造に比べ低いので、この構造の存在が熱伝導率の低下を招くことが考えられる。
2. 点欠陥を含むAINの熱伝導率は、欠陥によるフォノンの散乱のために完全結晶のそれに比べて低下する。また、低下の割合は、Alサイトに欠陥がある場合の方がNサイトにある場合に比べて大きい。
3. 求められた800K以上の高温における熱伝導率の低下の割合は、温度 T に対し $T^{-1.26}$ であり、これは実験値 $T^{-1.21}$ とよい一致を示している。

5.2 AlNの熱伝導率温度依存性の評価

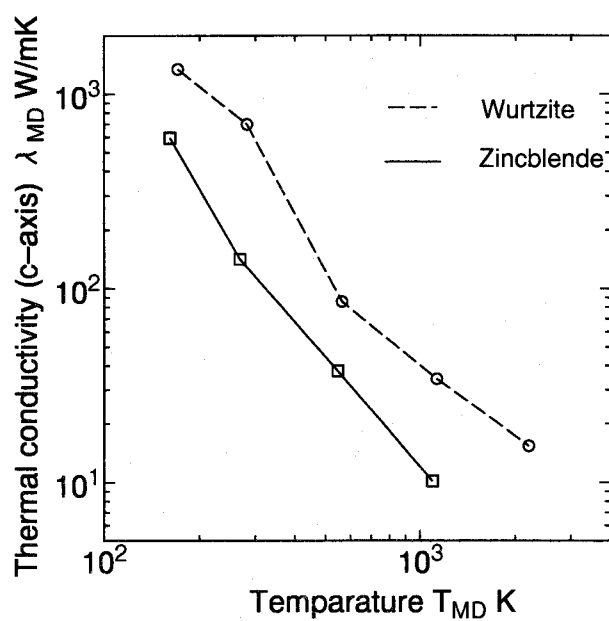


Fig. 5.2.4 Thermal conductivity of AlN which is assumed to have a zincblende structure.

第5章の参考文献

- (1) Wyckoff, R.W.G., *Crystal Structures* 2nd ed 1 (Interscience: New-York), (1963).
- (2) Slack, G.A., Nonmetallic Crystals with High Thermal Conductivity, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**(1973), 321-335.
- (3) Slack, G.A. and Bartram, S.F., Thermal Expansion of Some Diamondlike Crystals, *J. Appl. Phys.*, **46**-1(1975), 89-98.
- (4) Perry, B. and Rutz, R.F., The Optical Absorption Edge of Single-Crystal AlN Prepared by a Close-Spaced Vapor Process, *Appl. Phys. Lett.*, **33**-4(1978), 319-321.
- (5) Slack, G.A., Tanzilli, R.A., Pohl, R.O., and Vandersande, J.W., The Intrinsic Thermal Conductivity of AlN, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**-7(1987), 641-647.
- (6) Young, H.L., Biswas, R., Soukoulis, C.M., Wang, C.Z., Chan, C.T., and Ho, K.M., Molecular-dynamics Simulation of Thermal Conductivity in Amorphous Silicon, *Phys. Rev., B*, **43**-8(1991), 6573-6580.
- (7) Anthony, J.C., Moran, B., and Hoover, W.G., Lattice Thermal Conductivity, A Comparison of Molecular Dynamics and Anharmonic Lattice Dynamics, *Phys. Rev., B*, **34**-8(1986), 5058-5064.
- (8) Binkley, J.S., Whiteside, R.A., Krishnan, R., Seger, D.J., De Frees, D.J., Schlegel, H.B., Topiol, S., Kahn, L.R., and Pople, J.A., *Gaussian80 QCPE* **13**(1981).
- (9) Stillinger, F.H. and Weber, T.A., Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon, *Phys. Rev., B*, **31**-8(1985), 5262-5271.
- (10) Zwanzig, R.W., Time-correlation Functions and Transport Coefficients in Statistical Mechanics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**(1965), 67-103.

第5章の参考文献

- (11) Wang,C.Z., Chan,C.T., and Ho,K.M., Tight-binding Molecular Dynamics Study of Phonon Anharmonic Effects in Silicon and Diamond, *Phys.Rev.,B*, **42-17**(1990), 11276-11283.
- (12) Wakui,S. and Kotake,S., Molecular Dynamics Study of Heat Conduction in very Thin Films, *ASME Thermal Engineering Proceedings*, **4**(1991), 111-116.
- (13) Evans,D.J., Homogeneous NEMD Algorithm for Thermal Conductivity – Application of Non-Canonical Linear Response Theory, *Phys. Lett.*, **91A-9**(1982), 457-460.
- (14) Evans,D.J., Computer Experiment for Nonlinear Thermodynamics of Couette Flow, *J.Chem.Phys.*, **7-6**(1983), 3297-3302.
- (15) Evans, D.J. and Morris, G.P. , *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic Press: London), (1990).
- (16) Neuberger N., *III-V Semiconducting Compounds: Handbook of Electronic Materials* (IFI/Plenum), **2**(1971), 18-19.
- (17) Slack,G.A. and McNelly,T.F., Growth of High Purity AlN Crystals, *J. Cryst. Growth*, **34**(1976), 263-279.

第6章 アルミニウム $\Sigma=5$ 粒界の第一原理分子動力学計算

6.1 緒言

多結晶材料の力学的な特性は結晶粒界の特性によって左右される。デバイスの基本的構造のサイズが小さくなるにつれて、その傾向が顕著となる。例えば大規模集積回路の配線などがそうであり、粒界特性がデバイスの信頼性や性能に大きな影響を与える。応力や電流によって引き起こされる原子移動が粒界におけるボイドを生成、成長させることはストレスマイグレーション⁽¹⁾⁽²⁾、エレクトロマイグレーション⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾としてよく知られているところである。このようなボイドの成長は集積回路の性能低下のみならず、最終的な回路の破断を引き起こす原因ともなるので粒界の特性を詳細に調べることが基本的に必要である。粒界特性は粒界の原子構造に由来しているため、まず原子構造を精密に定めることが求められている。本章ではアルミニウムの $\Sigma=5$ 粒界(対称傾角, ねじれ)を取り上げ、その原子構造を決定し、その基本的特性に検討を加える。

粒界部は不均質な原子構造を有しているため、巨視的特性との対比で妥当性が評価されている原子間相互作用(ポテンシャル)を安易に用いることができない。特に、これまでのポテンシャルは、電子を直接扱っていないかもしくは扱っていても自己無撞着になっていないものがほとんどで、粒界や表面など欠陥の周りでは正しい結果を与えることは保証されない。Wrightら⁽⁸⁾はアルミニウムの $\Sigma=11$ と $\Sigma=3$ の対称傾角粒界の原子レベルの構造解析をEAMと密度汎関数法に基づく第一原理手法により行い、粒界エネルギーの評価値がこれらの手法で大きく異なることを指摘している。

第一原理計算法は多大なコンピュータ資源を必要とするが、原理的には、あらゆる系の自己無撞着な電子状態を予測することが可能であり、いかに複雑な原子間結合が存在しても、精度の高い結果が得られる。

本論文では、はじめに、アルミニウム $\Sigma=5$ [001]傾角およびねじれ粒界の原子

6.2 解析方法

構造を， EMT， EAM， MEAM， 局所密度近似されたDFT(LDA-DFT) それぞれに基づく分子動力学アニーリング (焼鈍) シミュレーションにより求め， 粒界に対する EAM， EMT， MEAMの有効性に検討を加える． 次にシリコン原子が粒界構造におよぼす効果を LDA-DFTに基づき評価し， さらにシリコンによる粒界の剛性の変化を調べる．

6.2 解析方法

ここでは， 電子系の支配方程式として第4章で述べた密度汎関数法に基づく1電子近似のKohn-Sham方程式⁽¹⁰⁾を用いる． 波動関数を平面波の線形結合によって表現し， これを自己無撞着に解く． 交換相関項は局所密度近似を用い， その表現にはPerdewとZunger⁽¹¹⁾らの汎関数形を採用する． 平面波数を減らすために， 具体的にはBacheletら⁽¹²⁾の第一原理から求められたノルム保存型擬ポテンシャルの関数形を用いる． 平面波のカットオフエネルギーはすべての計算を通じて12Ryとしている． ブリルアンゾーン内の k 点のサンプリングはMonkhorst-Pack⁽¹³⁾法によって $4 \times 4 \times 1$ に取っている． フェルミエネルギー近傍の電子の占有状態はフェルミ関数⁽¹⁴⁾によって決定している． 以上の解析条件によって得られるSiおよびAlの格子定数は， 実験値においてOKに外挿した値⁽¹⁵⁾に対して0.2~0.9%の誤差で一致する．

CP法のアルゴリズムを分子動力学アニーリングシミュレーションの手法として用いている． この際， 仮想的な電子系の運動方程式に人工的なエネルギー散逸項を導入して計算が安定に進行するようにしている． 原子核はヘルマンフラインマン力によって古典的な運動方程式に従って運動する． Λ マトリックス ($\Lambda_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$ ， Ψ_j :波動関数)の対角化と状態のユニタリー変換⁽¹⁴⁾を Λ マトリックスの非対角要素が零と見なせない場合について行ない， 各電子の状態が常にハミルトニアンを対角化するようにしている． その他の計算手法の詳細は第4章に述べた通りである．

EMT， EAM， MEAMの理論的詳細および分子動力学手法については， 先に述べたのでここでは省略する． Alに関するポテンシャルのパラメーターも先述のものを用いている． なお， 分子動力学計算においては， 圧力一定の手法を用いてセルの形状の変化を許している．

6.3 解析結果と検討

6.3.1 粒界の基本的性質

解析に用いた $\Sigma = 5$ の傾角およびねじれ粒界の原子モデルを図6.3.1に示す。それぞれ、原子を38, 40個含んでいる。ねじれ粒界に関しては3タイプ(CSL, Type1, Type2)について計算を行う。CSLは対応粒界で, Type1は粒界の上下を互いに x 方向にCSLの x 方向長さの1/10だけ, Type2は粒界の上下を互いに x および y 方向にCSLの x , y 方向長さの1/10だけ移動させたものである。これらのシフトさせたモデルもまた, エネルギー的に安定な構造になり得ることが知られている⁽¹⁷⁾。周期境界条件は x, y, z すべての方向に取っている。これらのモデルの基本的性質を第一原理およびEMT, EAM, MEAMを用いて評価する。

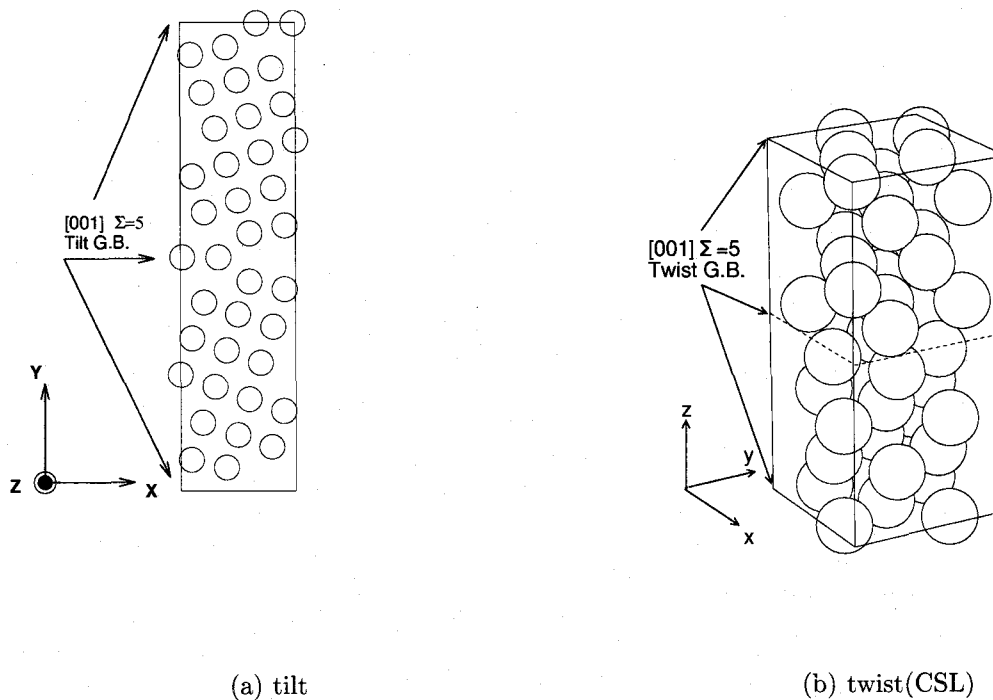


Fig. 6.3.1 Model cells for $\Sigma = 5$ tilt and twist grain boundaries

6.3 解析結果と検討

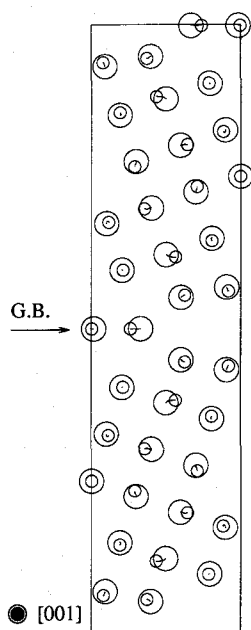
粒界の原子構造

第一原理計算により、粒界の原子構造を以下のようにして求める。まず、原子構造とセルの形状をEMTに基づく圧力一定の分子動力学アニーリング計算により求める。次に、その結果を使って第一原理計算によってさらに緩和計算を続け粒界の原子構造を決定する。本論文ではすべて、緩和は原子に作用する力が $F_i \leq 1.0 \times 10^{-3}$ a.u. になるまで継続している。図 6.3.2 は傾角粒界およびねじれ粒界(CSL)の第一原理計算における原子の運動の軌跡を示したものである。また、図 6.3.3 は緩和後の構造の動径分布関数を示している。ここで、完全結晶のそれを点線で示している。ねじれ(CSL)の場合は第一原理計算の結果とEMTの結果はよい一致を示していることがわかる。なお、Type1, Type2に関しても同様によい一致を示したことを付け加えておく。一方、傾角粒界の場合は大きな構造の差が見られる。特に図 6.3.3 において、EMTで見られる動径分布関数の最初のピークは第一原理計算では2つのピークに分かれている。

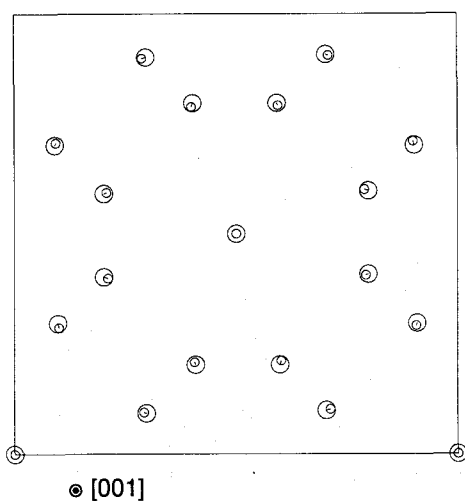
$\Sigma = 11$ および $\Sigma = 3$ 傾角粒界の原子構造をEAMと第一原理計算で解析した。Wright ら⁽⁸⁾の結果では、原子構造に関しては両者の間に差異は見られない。一方、以上で述べたように $\Sigma = 5$ 粒界に関するEMTと第一原理計算の原子構造の結果は大きく異なっている(本解析において原子構造に関してはEAMとEMTでは有意な差は見られなかった)。このような差を生じる理由は、粒界近傍の局所的なエネルギー分布により説明することができる。図 6.3.4 はEMTによって計算された原子のポテンシャルエネルギーをグラフ化したものである。 $\Sigma = 5$ 粒界の粒界近傍では明らかにポテンシャルエネルギーが高くなっているのに対して、 $\Sigma = 3$, $\Sigma = 11$ ではそれが見られない。これは $\Sigma = 5$ 粒界の粒界近傍の原子は構造的に不安定であることを示しており、原子構造が原子間結合を決定付ける電子密度の変化に対して敏感であると考えられる。EMTでは電子密度は球対称に固定されているのに対して、第一原理計算ではそのような制約はなく、自己無撞着な解を与える。また、EMTは完全結晶やそれに近い系に対してパラメーターの決定がおこなわれているため、完全結晶やそれに近い状態におかれた原子に対してはよい近似となっているが、粒界などの乱れた系ではそうではない。

MEAMでは傾角粒界においてかなり大きな粒界原子構造の乱れが生じ、第一原理計算の結果と大きく異なる結果となった。得られた粒界部の原子構造を図 6.3.5 に示す。これはMEAMの角度依存性が強く現れてしまったことに起因している。傾角粒界ではこの角度依存性の影響を強く受けてしまう。これに対し、ここでは示していないが、ねじれ粒界ではこれほど大きな差異は見られなかった。これは、後に述べるSi不純物を含む場合の結果でも分かるように、ねじれ粒界の原子構造が角度依存性の影響を受けにくいことが原因であると考えられる。

第6章 アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算



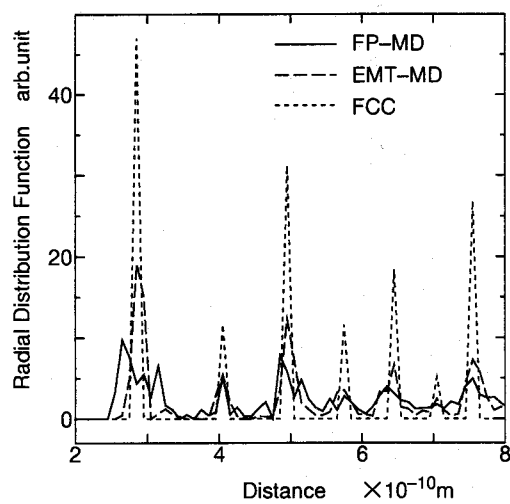
(a) Case of tilt grain boundary



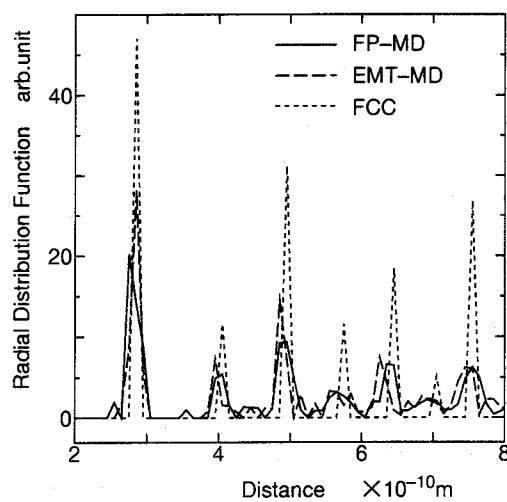
(b) Case of twist grain boundary

Fig. 6.3.2 Movement of Al atoms from the initial(EMT solution) to relaxed(LDA-DFT solution) positions projected on $x - y$ plane. Large and small circles represent initial and relaxed atomic positions, respectively.

6.3 解析結果と検討



(a) Case of tilt grain boundary



(b) Case of twist grain boundary

Fig. 6.3.3 Radial distribution function of atoms in unit cell with $\Sigma = 5$ grain boundary

第6章 アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算

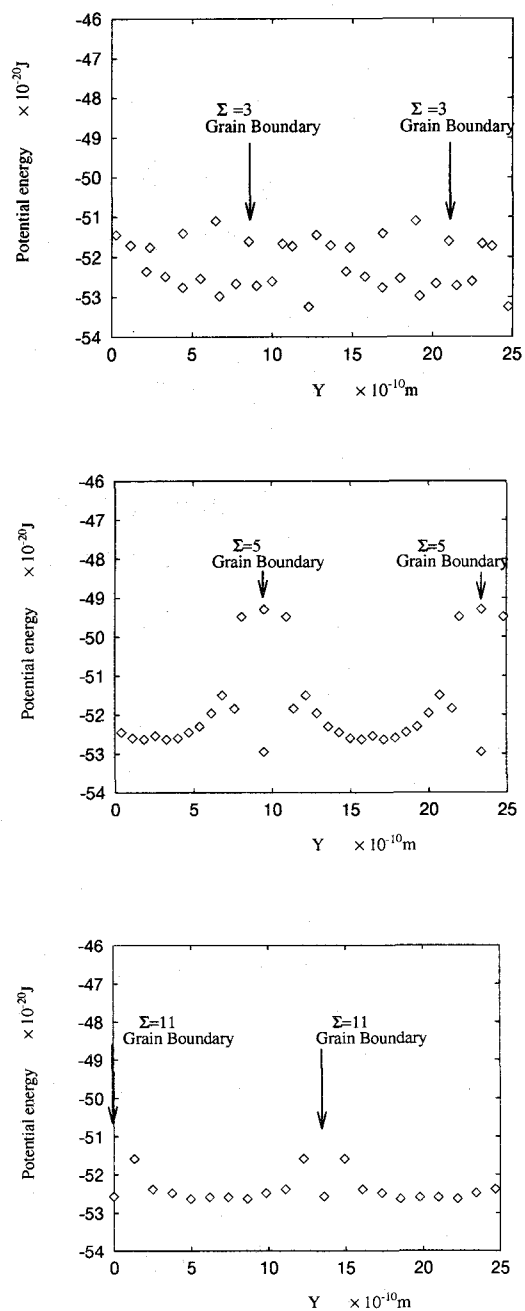


Fig. 6.3.4 Potential energy of atoms near the grain boundaries calculated by EMT (tilt grain boundaries of $\Sigma = 3, 5$ and 11)

6.3 解析結果と検討

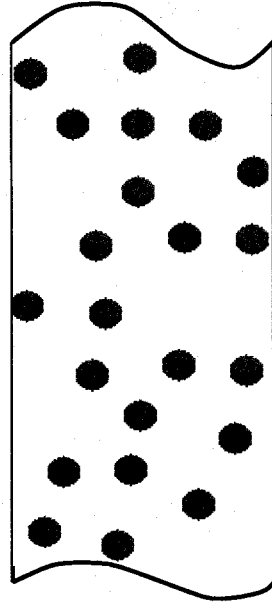


Fig. 6.3.5 Atomic structure of Al $\Sigma = 5$ grain boundary determined by MEAM

粒界エネルギー

計算された粒界エネルギーを表6.3.1に示す。ここではEAM, MEAMの結果も比較のため含めている。粒界エネルギーに関してはEMTはおおむね第一原理計算の結果と一致する良好な結果を得ている。しかしながら、ねじれ粒界で粒界エネルギーが最小となる構造が異なっている。これより、 $\Sigma = 5$ ねじれ粒界の計算には高い精度が必要であることがわかる。

特に、EAMは全体的に低い粒界エネルギーを示しており、このような粒界の問題に適用するには注意が必要である。Wright *et al.*⁽⁸⁾はEAMが評価する粒界エネルギーが低くなる理由としてアルミニウム(111)の積層欠陥エネルギー⁽¹⁹⁾が実験値⁽²⁰⁾に比べて非常に低いことが原因のひとつであると述べている。 $\Sigma = 5$ 粒界においても同様の原因が考えられる。MEAMは傾角粒界を除き定量的によい結果を得ている。しかし、やはりねじれ粒界での最小エネルギーをとる構造が第一原理のそれと異なっている。傾角粒界に対してエネルギーが過大評価されるのは粒界部での原子構造の大きな乱れに起因するものである。

第6章 アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算

Table 6.3.1 Comparison of grain boundary energy

	Tilt J/m ²	Twist		
		CSL J/m ²	Type1 J/m ²	Type2 J/m ²
EMT	0.598	0.495	0.514	0.504
EAM	0.112	0.114	0.110	0.106
MEAM	1.15	0.629	0.477	0.669
FP-MD	0.458	0.676	0.598	0.604
FP(Unrelaxd)	0.775			
Exp. ⁽¹⁸⁾	0.625*			

*: Average value of Al[001] tilt grain boundaries

粒界の価電子密度分布

図 6.3.6~6.3.7 と 6.3.8~6.3.9 は、傾角粒界と第一原理計算で最もエネルギーの低かった Type1 ねじれ粒界の緩和前と緩和後の価電子密度分布をそれぞれ示している。傾角粒界では電子密度の低い領域が粒界部に存在しており、粒界部での結合が弱まっていることがわかる。

6.3.2 粒界のSi不純物による影響

大規模集積回路に用いられているアルミニウム配線には、パッシベーション膜や基板との反応を避けるため1%程度のSi不純物が含まれている⁽²¹⁾。Hinodeら⁽²²⁾やLinら⁽²³⁾は粒界部に析出したSiがボイドの生成および成長の原因となっていると報告している。ボイドは配線の性能を著しく低下させてしまう。ここでは、粒界部にSiが析出した場合の粒界原子構造の変化ならびに粒界剛性にどのような影響を与えるかについて第一原理手法を用いて検討する。傾角粒界の粒界部に置換型のSi不純物が存在するモデルを考える。ねじれ粒界に対しても計算を実行したが、原子構造、粒界剛性ともに不純物の影響はほとんど見られなかった。これは $\Sigma = 5$ ねじれ粒界が $\Sigma = 13A$ (ミスオリエンテーション $\Theta = 22.6^\circ$), $17A$ ($\Theta = 28.1^\circ$) 粒界と同様に非常に安定な粒界であることが理由であると考えられる⁽²⁴⁾。

Si不純物を有する粒界の原子構造

原子構造の緩和計算を行った結果を図 6.3.10に示す。粒界部において、図 6.3.11に示すような中心にSi原子を含むプリズム構造が形成されている。またこの構造の外側の原子は緩和計算の仮定で離れていく傾向にあることが分かる。

6.3 解析結果と検討

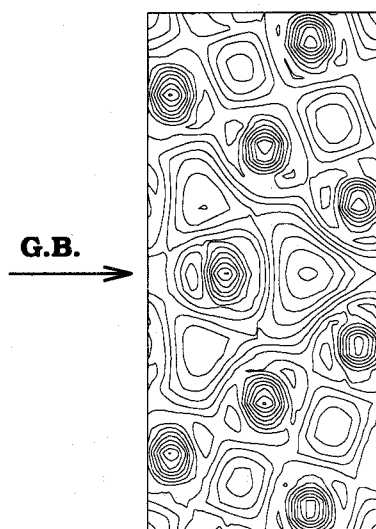


Fig. 6.3.6 Valence electron density on $z = 0$ plane (1st layer) of $\Sigma = 5[001]$ tilt grain boundary for the atomic structure calculated by EMT which is used as the initial state for FP-MD. The interval of contour is 2.5×10^{-3} in atomic unit.

第6章 アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算

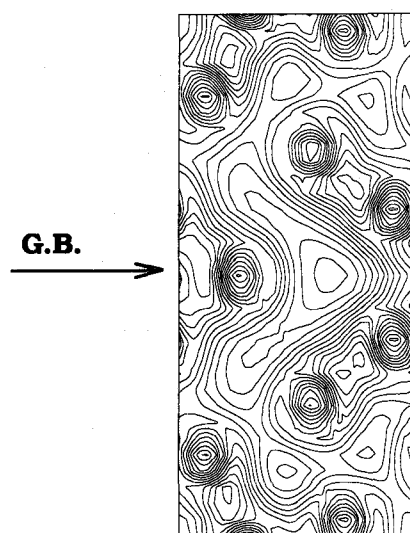


Fig. 6.3.7 Valence electron density on $z = 0$ plane (1st layer) of relaxed $\Sigma = 5[001]$ tilt grain boundary. The interval of contour is 2.5×10^{-3} in atomic unit.

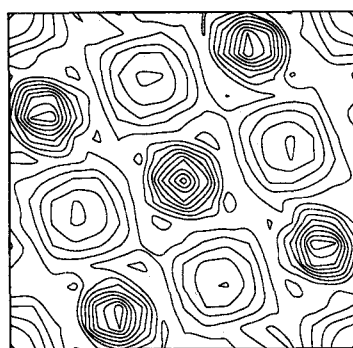


Fig. 6.3.8 Valence electron density on $z = 0$ plane (grain boundary plane) of $\Sigma = 5[001]$ twist grain boundary for the atomic structure calculated by EMT which is used as the initial state for FP-MD. The interval of contour is 2.5×10^{-3} in atomic unit.

6.3 解析結果と検討



Fig. 6.3.9 Valence electron density on $z = 0$ plane (grain boundary plane) of relaxed $\Sigma = 5[001]$ twist grain boundary structure. The interval of contour is 2.5×10^{-3} in atomic unit.

Si不純物を有する粒界の価電子密度分布

図 6.3.12 は、緩和後の原子構造に対する価電子密度分布を示している。電子はプリズム構造を形成している Si 原子の周りに局在化している。また、プリズム構造の外側には電子密度の低い部分が存在している。

これは、Si 不純物が粒界部に弱い結合を形成し、これがボイド生成の起点となることが考えられる。そしてこのような強固なプリズム構造は粒界面に沿う方向の転位の運動を妨げ、転位の蓄積により粒界のぜい性的な破壊を誘起すると考えられる。Ishida *et al.*⁽²⁵⁾ らは P 原子が析出した Fe の $\Sigma = 5$ 粒界に対して経験的な相互作用に基づく分子動力学計算を行ない、P を中心として形成された Fe_3P の三角形構造が転位の粒界に沿う方向の動きを制限することを示している。

シリコン不純物を有する粒界の剛性の評価

シリコン不純物による粒界の剛性の変化を評価するために、粒界面に対してモデルセル上部と下部を粒界面垂直方向の長さの 0.1% だけ粒界面に垂直および平行にお互いに変位させ、原子に加わる力の変化から粒界の力定数を評価する。評価した値を表 6.3.2 に示す。シリコン不純物によって粒界面に垂直な方向に力定数はわずかに減少するが、せん断方向の力定数は大きく増加している。これは強固なプリズム構造によって、粒界面に沿う方向の原子の移動が拘束されるために、せん断変形に対する剛性が増加したことが理由と考えられる。

第6章 アルミニウム $\Sigma = 5$ 粒界の第一原理分子動力学計算

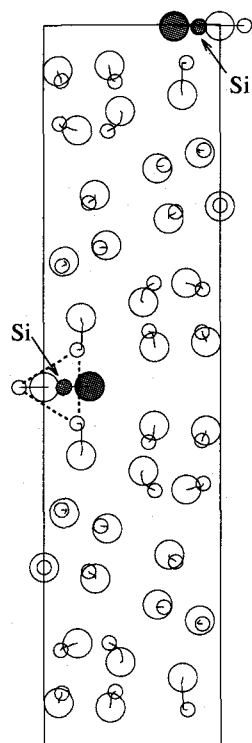


Fig. 6.3.10 Atomic structure of $\Sigma = 5[001]$ tilt grain boundary on which Si in precipitated. Large and small circles represent the initial(unrelaxed) and relaxed(final) atomic positions, respectively. Si atom is represented by gray circle.

Table 6.3.2 Force constants of tilt grain boundary par unit area

	Non Si $\times 10^{20}$ N/m ³	With Si $\times 10^{20}$ N/m ³
Normal	7.91	7.20
Shear	1.49	4.92

6.3 解析結果と検討

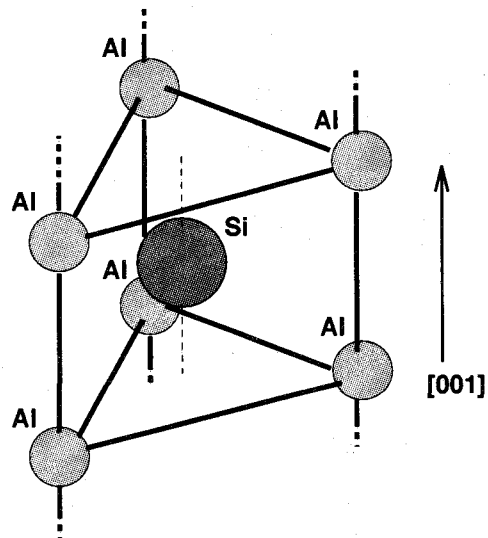


Fig. 6.3.11 Unit of triangle prism structure with Si formed on $\Sigma = 5[001]$ tilt grain boundary

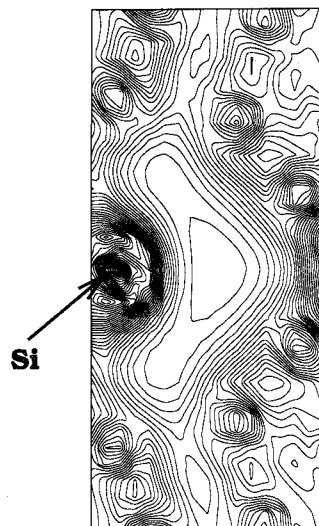


Fig. 6.3.12 Valence electron density of $\Sigma = 5[001]$ tilt grain boundary with precipitated Si atom. The interval of contour is 2.5×10^{-3} in atomic unit.

6.4 結言

密度汎関数に基づく第一原理計算を用いてAl中の $\Sigma = 5$ 傾角，ねじれ粒界の構造，および粒界エネルギーの評価を行った．またSi不純物が粒界部にあるときの粒界構造の変化を調べた．さらに，EMT，EAM，MEAMに基づく分子動力学計算も平行して行ない，第一原理計算の結果と比較してそれらの有効性について検討を加えた．その結果以下のような結論を得た．

1. 第一原理計算の結果との粒界エネルギーの比較では，傾角粒界に関してはEMTが，ねじれ粒界に関してはEMTとMEAMがよい結果を示している．
2. 第一原理計算とEMT，EAM，MEAMとの傾角粒界原子構造の比較では特にMEAMで顕著な違いが見られ，それに比べ比較的よく一致しているEMT，EAMでも無視できない違いを生じた．これらは $\Sigma = 5$ 傾角粒界の粒界部の原子が不安定で原子間相互作用の変化に敏感であるためと考えられる．
3. ねじれ粒界の粒界構造に関する計算では第一原理計算による結果とその他のポテンシャルを用いた計算との間で明確な差異が見られなかった．これは， $\Sigma = 5$ ねじれ粒界の粒界付近の原子の構造安定性が高いことを示している．
4. 傾角粒界の粒界部にSi不純物を入れた計算では，Siを中心とした強固なプリズム構造の形成が見られ，その外側のAl原子との結合は弱くなり，これらのAl原子はそこから離れていく傾向にあった．また，この構造は粒界面に沿うせん断方向の剛性を上げることがわかった．
5. ねじれ粒界の計算ではSiによる明確な影響は見られなかった．

第6章の参考文献

第6章の参考文献

- (1) Klema J., Pyle R. and Domangue E., Reliability Implications of Nitrogen Contamination During Deposition of Sputtered Aluminum/Silicon Metal Films, *Proc. Int. Reliability Physics Symp., Las Vegas, 1984*(IEEE, New York, 1984), 1-5.
- (2) Curry J., Fitzgibbon G., Guan Y. Muollo R., Nelson G. and Thomas A., New Failure Mechanisms in Sputtered Aluminum-Silicon Films, *Proc. Int. Reliability Physics Symp., Las Vegas, 1984*(IEEE, New York, 1984), 6-8.
- (3) Ainslie N.G., d'Heurle F.M. and Wells O.C., Coating, mechanical constraint and pressure effect on electromigration, *Appl. Phys. Lett.*, **20-4**, (1972), 173-179.
- (4) Blech L.A., Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride, *J. Appl. Phys.*, **47-4**, (1976), 1203-1208.
- (5) Blech L.A. and Tai K.L., Measurement of stress gradients generated by electromigration, *Appl. Phys. Lett.*, **30-8**,(1977), 387-391.
- (6) 第3章の文献(15)
- (7) 第3章の文献(5)
- (8) Wright, A.F. and Atras, S.R., Density Functional Calculations for Grain Boundaries in Aluminum, *Phys. Rev., B*, **50-20** (1994), 15248-15257.
- (9) 第4章の文献(3)
- (10) 第4章の文献(7)
- (11) 第4章の文献(16)
- (12) 第4章の文献(38)
- (13) 第4章の文献(60)

第6章の参考文献

- (14) Fernando G.W., Qian Guo-Xin, Weinert M. and Davenport J.W., *Phys. Rev., B*, First-principles Molecular Dynamics for Metals, **40-11** (1989), 7985-7988.
- (15) Lam, P.K. and Cohen, M.L., *Ab-initio* Calculation of the Static Structural Properties of Al, *Phys. Rev., B*, **24-8**(1981), 4224-4229.
- (16) 第4章の文献(62)
- (17) Bristowe P.D. and Crocker A.G., The Structure of High-Angle (001) CSL Twist Boundaries in f.c.c. Metals, *Philos. Mag., A*, **38-5** (1978), 487-502.
- (18) Hasson G.C. and Goux C., Interfacial Energies of Tilt Boundaries in Aluminum. Experimental and Theoretical Determination, *Scripta Metall.*, **5** (1971), 889-894.
- (19) Farkas D., Savino E.J., Chidambaram A.F., Voter D.J., Srolovitz and Chen S.P., Oscillatory Relaxations in (111) Defects in Ni₃Al, *Philos. Mag., A*, **60-4** (1989), 433-446.
- (20) Edington J.W. and Smallman R.E., Faulted Dislocation Loops in Quenched Aluminum, *Philos. Mag.*, **11** (1965), 1109-1123.
- (21) Hidekazu O., Stress-Induced Voiding in Aluminum Metallization in LSI's, *OYO BUTURI*, **59-11** (1990), 1461-1473, in Japanese.
- (22) Hinode K., Owada N., Nishida T. and Mukai K., Stress-Induced Grain Boundary Fractures in Al-Si Interconnects, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5-2** (1987), 518-522.
- (23) Lin M.R. and Yue J.T., Impact of Ceramic Packaging Anneal on the Reliability of Al Interconnects, *Proc. Int. Reliability Physics Symp., Anaheim*, (1986), 164-171.
- (24) Mori, T., Miura, H., Tokita, T., Haji, J., and Kato, M., Determination of the Energies of [001] Twist Boundaries in Cu with the Shape of Boundary SiO₂ Particles, *Trans. Japan Inst. Metals Suppl.*, **27** (1986), 789.
- (25) Ishida, Y., Mori, M. and Hashimoto, M., Molecular Dynamics Calculation of Crack Propagation in Segregated Grain Boundaries of Iron, *Surf. Sci.*, **144**(1984), 253-266.

7.1 緒言

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

7.1 緒言

常温、常圧でウルツ鉱型構造を取るナノスケール半径のAlN粒子とAlを母材とする複合材料は、SiCとAlの組み合わせに比べて、低い線膨張係数、高い熱伝導率、高い引張りおよびせん断強度に加えて、十分な延性を示し、なおかつ高温においてもこれらの優れた特性が維持されることが実験的に知られており⁽¹⁾⁽²⁾、高性能放熱板としての利用が期待されている。これらの優れた特性はAlNとAlの界面の状態に起因する⁽²⁾と考えられているが、その根拠はまだ十分には明かされていない。ここでは特に界面に着目し、数値シミュレーションによる原子・電子構造解析を行ない、これら優れた特性を示す理由について検討する。

複合材料の力学的な挙動の検討には、通常連続体力学に基づいた計算が用いられている。こうした計算が有効なものになるためには、複合材料の内部に存在する異材界面の力学的挙動の信頼性の高いモデルの開発が不可欠である。原子構造を直接扱うシミュレーションは、これらのモデルを確立する1つの有効な手段である。ただし、原子シミュレーションはその結果が原子間に働く相互作用(原子間ポテンシャル)に強く依存する場合が多いことに注意する必要がある。

前述のように、多くの原子レベルの計算が、経験的な相互作用、半経験的な原子間相互作用を用いて、金属結合、共有結合、イオン結合の材料に対して適用され、それぞれ成功をおさめている。しかしながら、異なる結合特性を持つ材料同士の界面の計算には、これらの経験的もしくは半経験的ポテンシャルは界面ごとにパラメータの調整や定式化の変更を必要とする場合が多く、汎用性が乏しい。一方、密度汎関数法に基づく第一原理計算手法は、本質的に原子位置と原子番号のみにより電子状態に基づく計算ができるため、異なる原子同士の相互作用を何ら新たな近似を導入することなく表すことができる。よって、界面のような複雑な電子・原子構造に対しては第一原理手法が有効である⁽³⁾⁽⁴⁾。

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

ここで取り扱うAl/AlN界面も，次の理由から経験に基づいて立てたモデルによる取扱いが比較的困難なもののひとつである．AlNはそれ自身で共有結合とイオン結合の中間的な結合により成り立っているのに対して⁽⁵⁾，Alは金属結合とそれぞれが全く異なるため，これらの界面での結合状態はかなり複雑なものになると予想される．よって，その結合形態のモデル化を従来の分子動力学計算のように，マクロ的状態に対する実験的観測等の経験的知見に基づいて行なうことは困難である．同様の理由から，近年第一原理手法を用いたさまざまな金属/セラミックス界面の原子・電子構造解析が行われ始めている⁽⁶⁾．

そこで本章においては，非経験的第一原理分子動力学法を用いてAl/AlN界面を取り扱い，得られる結果より界面での原子の構造，結合形態に検討に加え，優れた特性を示す理由について考察する．さらに後半では界面の理想強度を第一原理的に評価する試みとして，界面に垂直な方向の単軸引張り試験を行い，応力ひずみ関係を計算する．またここでは比較のため純粋なAlとAlNについても同様の計算を行なう．引張り試験は材料の強度を試験するもっとも有効で一般的に用いられている手法であり，近年，TiC材に対するPriceら⁽⁷⁾の全ポテンシャルマッフィンティン軌道法(full-potential-muffin-tin-orbital method)による計算，欠陥を有するアルミニウム材料に対するDeyirmenjianら⁽⁸⁾の密度汎関数法に基づく解析など，いくつかの第一原理に基づく引張り試験の計算が行われている．しかしながら，界面についてはほとんどなされていないのが現状である．

7.2 解析方法

AlN/Al界面の原子・電子構造解析について，密度汎関数法⁽⁹⁾に基づいて一電子近似された波動方程式(Kohn-Sham方程式)⁽¹⁰⁾を，波動関数の平面波展開とノルム保存型擬ポテンシャル法(BHS型)およびCP法⁽¹²⁾によって高速化された手法を用いて解析する．次いで得られた構造に対して，界面に垂直な単軸の引張り変形を加えて原子構造の変化を求める．このときは，さらに計算を高速化，高精度化するために，擬ポテンシャルにTM型を採用し，これをKB⁽¹⁷⁾の分離型に表現したものを用いる．さらに，電子系の収束法にはBKL法⁽¹³⁾を用いる．交換相関項の関数形には共にCeperleyとAlder⁽¹⁴⁾によって計算され，PerdewとZunger⁽¹⁵⁾によって関数化された表式を用いる．ブリルアンゾーン内の k 点のサンプリングはMonkhorstとPack⁽¹⁸⁾の手法を採用する．電子の占有状態はフェルミ分布関数により決定する．エネルギー，力や応力のクーロン相互作用に起因する項はEwaldの方法⁽¹⁹⁾を用いて計算する．引張り解析を行う際に求める応力テンソルはLeeら⁽²⁰⁾によって定式化された陽に対称化された表式を用いて計算する．これはNielsen-Martinの定式化⁽²¹⁾を改良したものである．原子核の運動は古典的

7.3 解析結果と評価

な運動方程式に従うとし，原子核にかかる力はヘルマン-フラインマン力により求める。

7.3 解析結果と評価

7.3.1 界面の原子・電子構造

解析モデルおよび計算条件

図7.3.1(a)(b)に解析に用いるAlN/Alの界面モデルの計算セルを示す。いずれもAlN(0001)面とAl(111)面との界面をモデル化したものであり，(a)と(b)ではAlの積層順序が異なる。(a)をCase1，(b)をCase2と呼ぶ。この方位の組み合わせの界面は結晶格子のミスフィットが少なく，界面エネルギーの低い界面と考えられ実際に存在することが実験によっても確かめられている⁽²²⁾。セルは図中の x, y, z すべての方向に周期条件を取ったスーパーセルであり，AlN(0001)6層とAl(111)3層によってできたスラブ同士の間にはAl(111)にして約5層分の真空領域をもうけてある。これは，界面構造に大きな変化が生じた場合に，原子が動ける自由度を残すためである。格子のミスフィットはAl層の方を x, y 方向にそれぞれ9.2%膨張させて調節している。具体的な計算条件を表7.3.1に示す。

Table 7.3.1 Calculation condition for AlN-Al interface models

Cell size Å	3.111×5.390×18.68
Boundary conditions	P.B.C. (Supercell)
Number of AlN layers	5
Number of Al layers	4
Initial vacuum region size Å	6.32
Occupation	Fermi distribution
Plane wave cutoff energy Ry	48
Number of k-points	4×4×1

計算の精度

AlNおよびAlのいくつかの基本的な特性を計算し，実験値および他の計算結果と比較することで，第一原理計算で得られる解析精度を確認しておく。その結果を表7.3.2，7.3.3に示す。計算は平面波のカットオフエネルギーをAlNに対して48Ry，Alに対して12Ryに取り，BHSの擬ポテンシャルを使用してそれぞれ6個，4個の原子を含む単位格子に対して実行している。 k 点のサンプリングは共に，

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

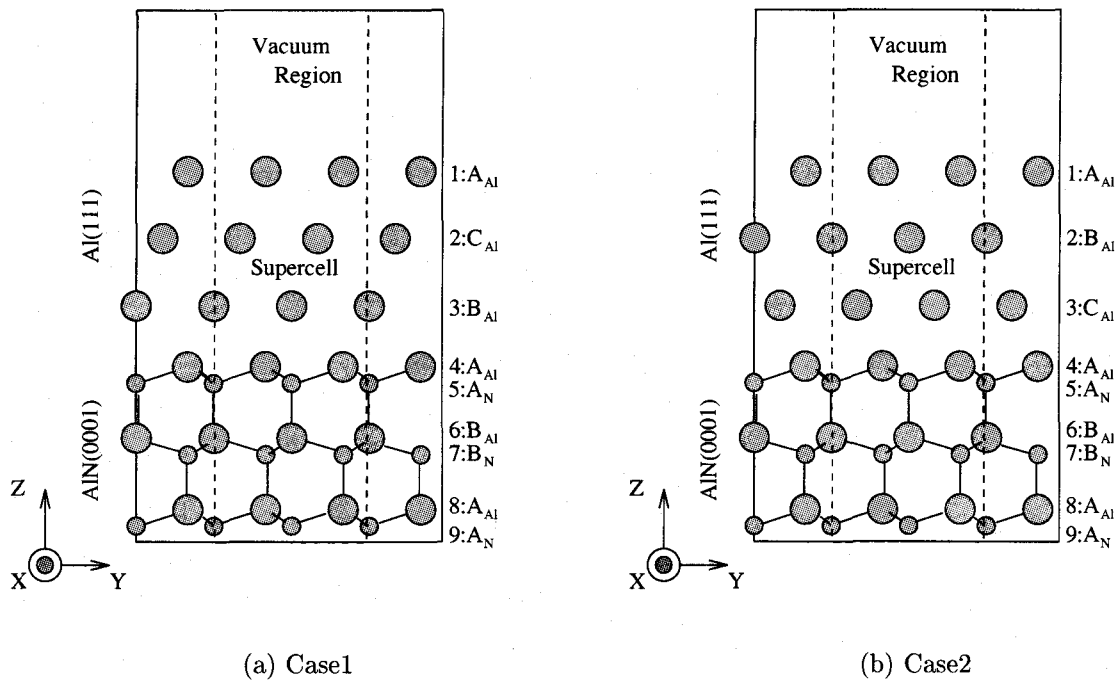


Fig. 7.3.1 Model supercells used in calculation of AlN(0001)/Al(111) interface. Both cells contain six AlN(0001) layers and three Al(111) layers. Large and small circles represent aluminum and nitrogen atom, respectively. Dashed lines show the boundaries of unit supercell.

7.3 解析結果と評価

4×4×4としている。第4章で述べた考察からも、BHSの擬ポテンシャルでAlNに対して48Ryのカットオフエネルギーは十分とは言えないが、原子構造に影響を与える格子定数に関するパラメーターに関しては、1~2%程度の誤差に止どまっている。Alに関しては、体積弾性率に関する誤差がやや大きいものの、その他は良い一致を示している。ここでは、体積弾性率はエネルギー曲面を数値微分することにより求めている。

Table 7.3.2 Comparison of material properties of Al

	Present Calc.	Other Calc.	Expt.
Surface Energy(111) J/m ²	1.10	0.97 ^a	—
Surface Relaxation Δd_{12} %	+2.0	—	+2.1 ^b
Lattice Constant Å	4.07	4.04 ^c	4.02 ^d
Bulk Modulus GPa	68.9	81 ^f	79.4 ^g

Table 7.3.3 Comparison of material properties of AlN

	Present Calc.	Other Calc.	Expt.
Lattice Constant a Å	3.066	3.144 ^h	3.110 ^e
Lattice Constant c Å	4.910	5.046 ^h	4.980 ⁱ
Lattice Constant u	0.389	0.381 ^h	0.385 ^j

^a Reference (23)

^b Reference (24)

^c Reference (25)

^d Reference (26)

^e Reference (27)

^f Reference (8)

^g Reference (28)

^h Reference (29)

ⁱ Reference (30)

^j Reference (31)

界面の原子構造および電子状態の計算

界面の安定な原子構造を求める計算は、まず初期の原子位置に対して電子状態を計算し、その後原子にかかる力を算出しながら原子を運動方程式に従い運動させる。このとき原子系には人工的なエネルギー散逸項を導入し、系からエネルギーを適宜奪いとり、安定な原子配置および電子状態に収束させる。ただし、AlNの下2層は固定する。

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

図7.3.2に緩和後の価電子密度分布および原子配置を示す。電子密度分布から、AlN層中では電子はN原子付近に強く局在しているのが分かる。このことから、Al-N原子間の結合は共有結合的というよりもむしろイオン結合的であると考えられる。しかし、 sp^3 結合が存在していることから局所的に安定な正4面体構造が観測され、ここに、結合の共有結合的要素を見ることができる。この事実は他の第一原理計算⁽³¹⁾とも一致するものである。界面近傍の電子分布に注目してみると、界面上部では典型的なAlの金属結合状態に、下部ではほぼ完全なAlNの電子状態となっている。これより、AlN/Al界面が化学吸着的な界面というよりも、物理吸着的な要素を多く含んでいることが分かる。一般的にイオン結合性材料と金属との界面は物理吸着的で、共有結合性材料と金属との界面は化学吸着的⁽³⁵⁾であると言われているが、AlNがイオン結合性をかなり強く示すことから、このことが理解できる。原子構造についても、緩和による界面付近での原子構造の変化はほとんど見られない。

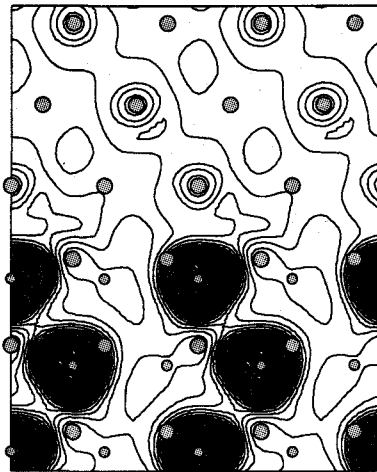
表7.3.4にはアルミニウム層の層間距離の完全結晶からの変化を示す。表面層と第2層の間の層間距離の変化 Δd_{12} はCase1, Case2ともに小さく、純粋なAl(111)表面の計算値(表7.3.2)からほとんど変化がない。これは、計算に用いたモデルでは界面から表面まで3層のAl層しか無いにもかかわらず、界面の影響がほとんど到達していないことを示している。また、第2層と第3層の間の層間距離の変化 Δd_{23} および第3層と第4層の間の層間距離の変化 Δd_{34} は、両ケースで完全結晶での値に比べともに減少しているものの、目立った変化は見られない。

以上のことから界面の影響は比較的早く減衰し、局所的であると言え、また、界面での大きな原子の移動や電子分布の変化が見受けられないことは、特別な界面反応は起らないことを示す。これは、SiC/Al界面に対する香山⁽³⁾の解析結果にあるように、Al原子がC原子に強く引き寄せられることと非常に異なる点である。このように、SiC-Al複合材の場合には高温での原子運動の活性化に伴い $4Al+3SiC \rightarrow Al_4C_3 + 3Si$ の反応が起こり、界面での結合が弱められ、結果として、強度低下⁽²⁾を引き起こすのに対し、AlN-Al複合材では高温になっても界面反応がない。このため、強度を含め諸特性の変化は少ないと説明することができる。特に熱伝導率は原子の乱れに伴うフォノンの散乱によりすぐさま低下してしまうので、このような安定な整合性の高い界面の存在は熱伝導特性に良い影響を与えると考えられる。

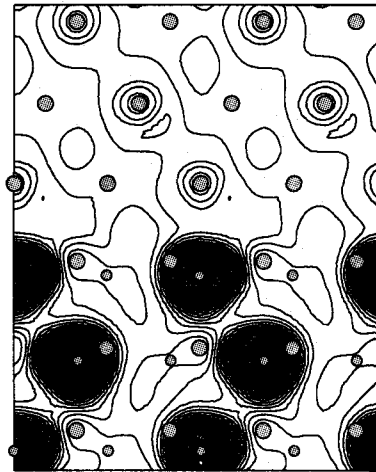
界面強度

図7.3.3に示すように、界面に沿うへき開的な界面破壊を生じさせて、破壊の前後の系のエネルギー差を計算することによって、界面の理想的な強度を検討する。このエネルギーの差は吸着エネルギー(adhesion energy:AE)と呼ばれる。A

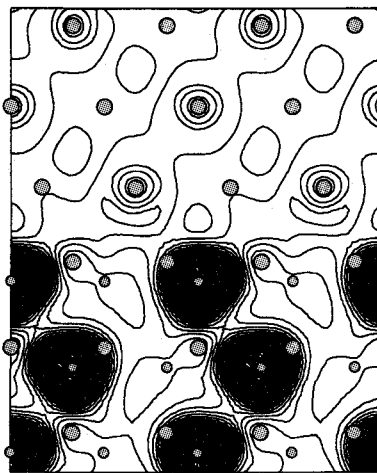
7.3 解析結果と評価



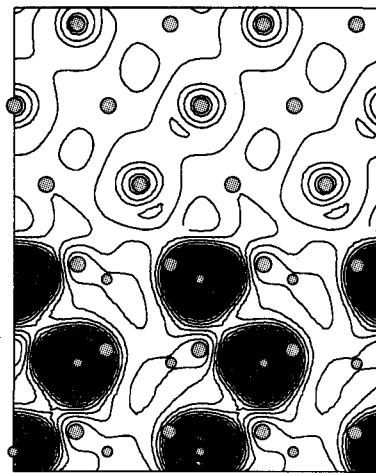
Case1: Initial



Relaxed



Case2: Initial



Relaxed

Fig. 7.3.2 Initial(unrelaxed) and relaxed(final) atomic structure and distribution of valence electron density of AlN(0001)/Al(111) interfaces. Large and small circles represent aluminum and nitrogen atoms, respectively. The interval of contours of the electron density is 8.0×10^{-3} in atomic unit.

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

Table 7.3.4 Changes of the distances between Al(111) layers on AlN(0001) from bulk Al. d_{12} is the distance between surface and second layer, d_{23} is between second and third layer and d_{34} is between third and fourth layer.

	Δd_{12} %	Δd_{23} %	Δd_{34} %
Case1	+1.0	-1.4	-3.3
Case2	+0.8	-2.8	-1.3

材料とB材料の間のAEを $E_{ad}(A/B)$ と書くと, 各々の材料の表面エネルギー γ_s および界面エネルギー γ_i を用いて以下のように定義される.

$$2E_{ad}(A/B) = \gamma_s(A) + \gamma_s(B) - \gamma_i(A/B) \dots\dots\dots (7.3.1)$$

ここで, A, Bが同一材料で均一構造の場合には $\gamma_i = 0$ となりAEは表面エネルギーと一致する. 表7.3.5にはCase1, 2およびAl(111), AlN(0001)面のAEを示す. Case1, 2共に, Al(111)とほぼ近い値となっており, 界面と母材Alとの間に大きな強度差がないことが分かる. これは, AlN/Alナノ複合材が破壊した際に界面での破壊が比較的少ないという実験事実⁽²⁾を説明するものである.

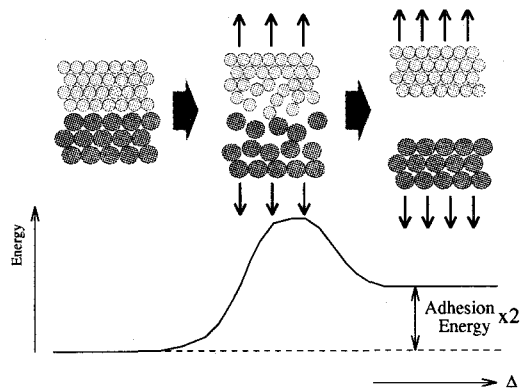


Fig. 7.3.3 Concept of adhesion energy

7.3.2 界面モデルの第一原理に基づく単軸引張り解析

Al, AlN純結晶 および AlN/Al複合材モデルに対して第一原理に基づく単軸引張り解析を行う.

7.3 解析結果と評価

Table 7.3.5 Adhesion energy of AlN/Al interface and surface energy of perfect crystal

Interface	E_{ad} J/m ²
AlN(0001)/Al(111) Case1	0.87
AlN(0001)/Al(111) Case2	0.90
Al(111)	1.1
AlN(0001)	6.4

解析モデルおよび計算条件

Alに対する計算は，Al原子6個を含むスーパーセルに対して，平面波の打ち切りエネルギーを20Ryに設定して行う．また，AlNについてはAl，Nそれぞれ4原子ずつ計8原子を含むスーパーセルを用い，平面波の打ち切りエネルギーを64Ryに設定する．擬ポテンシャルにはAl，N原子共にTM型を用いる．なお，打ち切りエネルギーは引張り時にも一定とする．引張り方向はそれぞれ，Al[111]およびAlN[0001]に設定し，これらをスーパーセルの z 方向とする．ブリルアンゾーン内の k 点のサンプリングは共に，Monkhorst-Packの手法に則り， $4 \times 2 \times 2$ に設定する．

Al/AlN界面の計算については，図7.3.5に示すように18の原子を含むスーパーセルを用いる．セルには4層のAl(111)とN終端化された5層のAlN(0001)層が含まれる．このモデルには2つの等価でない界面が含まれる．これらの界面における原子層の積層順序は，局所的には界面構造の計算のCase1およびCase2に対応する．また，界面構造の計算で大きな界面での原子構造変化が見られなかったため，真空領域は設けていない．Al(111)層はAlN層に格子を合わせるために初期にセルの $x-y$ 方向に等方的に9.2%引き延ばしている．初期のスーパーセル自体の形状は，求められる応力テンソルの各成分が十分に小さく($\sigma_{\alpha\beta} < 0.1\text{GPa}$)なるまで緩和したものを用いる．平面波の打ち切りエネルギーには50Ryを用い，擬ポテンシャルにはAl，N原子共にTM型を用いる． $3 \times 3 \times 1$ のMonkhorst-Packブリルアンゾーンサンプリングを行う．引張り軸は界面に対して垂直方向に取る．

単軸引張り試験はスーパーセルの z 方向に1%のひずみ増分で，Alに関しては $\epsilon = -0.08$ から0.27まで，AlNに関しては-0.08から0.33まで，そしてAlN/Al界面モデルに関しては，-0.06から0.13まで変化させる．計算は圧縮，引張りそれぞれ別々におこない，ひずみを増加させる毎に原子位置を緩和させる．緩和した原子配置は次のひずみ増分を与えるときに初期配置として用いる．

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

Table 7.3.6 Calculated equilibrium lattice constants, bulk modulus, cohesive energy, elastic constants and surface energy compared with experiment and other calculation

Al	Present Calc.	Other Calc.	Expt.
Surface Energy(111) J/m ²	0.75	0.97 ^a	—
Lattice Constant Å	4.01	3.98 ^b	4.02 ^c
Cohesive Energy eV/atom	3.12	—	3.39 ^d
Bulk Modulus GPa	79.0	81 ^b	79.4 ^e
AlN	Present Calc.	Other Calc.	Expt.
Lattice Constant a Å	3.070	3.144 ^f	3.110 ^g
Lattice Constant c Å	4.920	5.046 ^f	4.980 ^g
Lattice Constant u	0.382	0.381 ^f	0.385 ⁱ
Cohesive Energy eV/pair	10.2	12.74 ^h	11.6 ⁱ
Bulk Modulus GPa	207	195 ^f	208 ^g
Elastic Constant C ₃₃ GPa	415	—	395 ^k

^a Reference (23)

^b Reference (8)

^c Reference (26)

^d Reference (27)

^e Reference (28)

^f Reference (29)

^g Reference (30)

^h Reference (34)

ⁱ Reference (31)

^j Reference (32)

^k Reference (33)

計算の精度

以上の条件で計算されたAlおよびAlNの平衡格子定数，体積弾性率，凝集エネルギー，弾性定数，Al(111)表面の表面エネルギーは表7.3.6に示すように，実験および他の第一原理計算の結果と良く合っている．ただし，TM型では上記BHS型の擬ポテンシャルを用いた場合(表7.3.2)に比べて表面エネルギーは低くなっている．体積弾性率についてはスーパーセルを一様に膨張収縮させて，応力テンソルより求められる圧力からPV曲線(図7.3.4)を求め，そこから算出している．また，表面エネルギーの計算には6層のAl(111)と5層分の真空領域を設けたスーパーセルを用いて計算している．

7.3 解析結果と評価

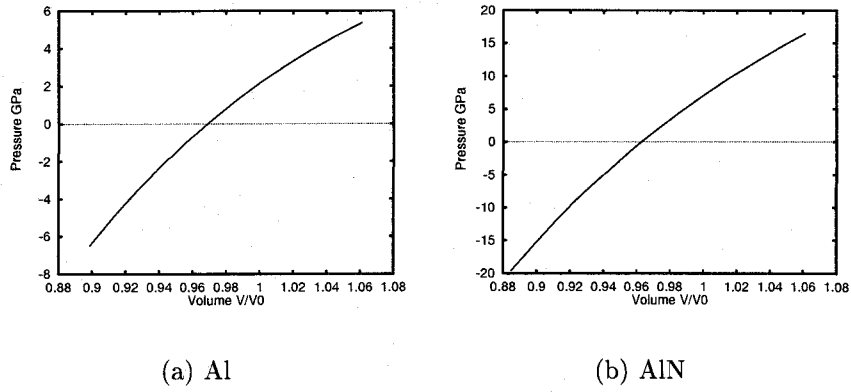


Fig. 7.3.4 Pressure-volume curves of Al and AlN. The volumes V are normalized against the volume V_0 calculated from experimental lattice constants.

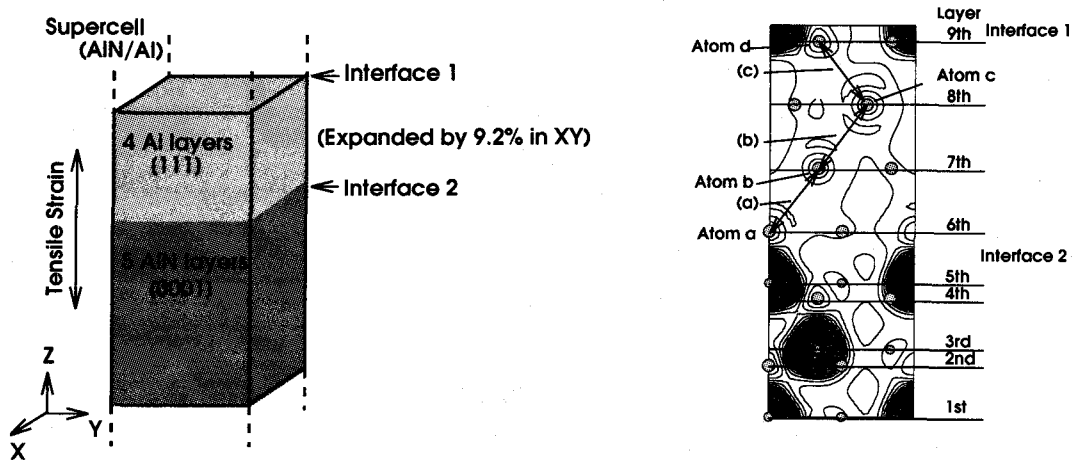


Fig. 7.3.5 Schematic illustration of Al(111)/AlN(0001) interface model

第一原理に基づく単軸引張り解析

図 7.3.6 に単軸引張りを行う前の Al/AlN 界面モデルの価電子密度分布と各層間の価電子の局所状態密度分布を示す。界面付近の価電子密度分布は前節で用いたモデルの結果とほぼ同じである。AlN 層のほぼ中央にあたる領域 H の局所状態密度は、AlN の完全結晶のそれとほぼ同じである。A, F, G, H, I 領域はバンドのギャップが明確で、絶縁体である AlN の状態密度分布に近く、B, C, D 領域は金属的な分布を示しており、Al のそれに近い。E 領域はその中間的な分布を示しているが、どちらかと言えば AlN に近く、絶縁体的性質を持っている。全体として界面で急激に絶縁体的性質から金属的性質に遷移していると云える。

界面モデルに対する引張り解析はこの状態を起点として行なう。

図 7.3.7 に単軸引張り解析により求められる Al, AlN, および Al/AlN 界面モデルの応力-ひずみ曲線を示す。 σ_3 はスーパーセルの z 方向に垂直な方向の応力である。弾性定数 C_{33} はこの応力-ひずみ曲線の傾きより求められるが、AlN のそれは表 7.3.6 に示すように実験値と良く合っている。Al に関してはひずみ $\varepsilon = 0.21$, AlN に関してはひずみ $\varepsilon = 0.32$ を越えたあたりから応力は減少し始める。これは原子配置が不安定になっていることを示すものである。

材料の理想的な強度は応力-ひずみ曲線の最大値により測ることが可能である。Al および AlN の最大応力はそれぞれ、 $\sim 11\text{GPa}$, および $\sim 50\text{GPa}$ である。一方最大応力 σ_{th} およびそのときのひずみ ε_{th} は、慣用的に次のような簡便的な理想へき開強度の計算式によって評価される⁽³⁶⁾。

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \dots\dots\dots (7.3.2)$$

$$\varepsilon_{th} = \frac{\pi\sigma_{th}}{2E} \dots\dots\dots (7.3.3)$$

ここで、 E , γ , a はそれぞれ弾性定数、表面エネルギー、層間距離を表している。この理論ではへき開破壊に至る応力-ひずみ曲線が正弦波関数で近似的に表現できるとしている。この理論により計算された Al の最大応力は、ひずみ 0.3 のときに 24.4GPa である。また、AlN ではひずみ 0.45 のとき、 119GPa である。これらの値は上で求めた第一原理計算の結果の応力値の約 2 倍で、ひずみに関しては 50% 大きい値となっている。このように差が出るのは、本計算対象において、応力-ひずみ曲線を正弦波関数で近似することに無理があることを意味している。

Al/AlN 界面モデルの応力-ひずみ曲線はひずみ 0.13 にてほとんど平坦となっている。このときの最大応力は $\sim 18\text{GPa}$ である。この値は Al のそれと比べて 1.6

7.3 解析結果と評価

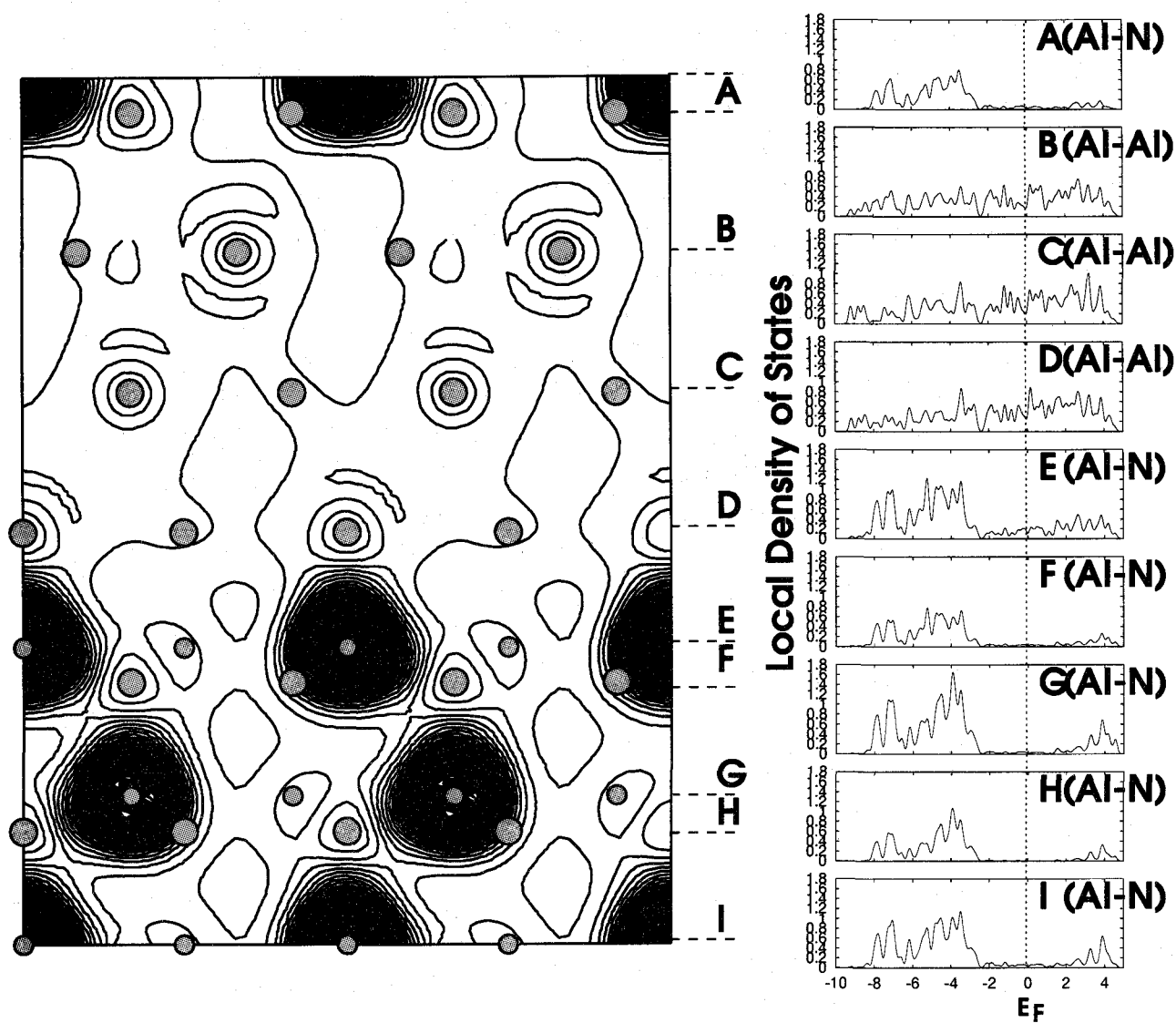


Fig. 7.3.6 Valence electron density on AlN($\bar{1}2\bar{1}0$) at zero strain level and interlayer projected local density of states for Al/AlN interface model. The interval of contour is 1.0×10^{-2} in atomic unit. Large and small circle represent aluminum and nitrogen atom, respectively.

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

倍である。これはAlがAlNによって強化されることを裏付ける事実である。原子配置がそれぞれのひずみにおいて緩和されたスーパーセルの応力は、セルを一樣に引張ったと仮定したときの応力に比べて、ひずみが0.07, 0.13のときそれぞれ、2GPa, 7GPaである。ひずみが0.05までは原子位置の緩和に対する応力の緩和はほとんど見られない。しかし、0.05を越えてから応力の緩和が急激に大きくなっている。

図 7.3.8は、ひずみ0.00, 0.07および0.13での緩和した状態における原子配置と価電子密度分布の等高線を示したものである。どの場合も、界面のごく近傍を除き、Al層とAlN層中の価電子密度分布はそれらのバルク中のものと大変似通っている。また、界面での大きな原子配置の変化は見られない。0.07のひずみがある状態では、Alマトリックス(Al(111)層)はほとんど一樣に変形する。しかし、0.13のひずみの状態では界面1に隣接するAlの層間距離のみが増加する結果が得られている。これは、界面でのAl-N原子間の結合力は共有結合の生成により大変強く、破壊は界面付近のAlマトリックス中で起こることを示している。図 7.3.9は、ひずみ0.00, 0.07および0.13での緩和した状態における最高占有順位の軌道の電子密度分布を示したものである。界面1に隣接するAl層での結合が切れている。

表 7.3.7は0.13ひずみの状態での無ひずみ状態からの層間距離の変化を示唆している。この結果からも、界面1に隣接するAl層において結合の破綻を生じるのが分かる。

次に0.13ひずみ状態においてAl(111)層を強制的に移動させ、界面2に隣接するAl層間で破壊させたモデルを用い、以上のようにして計算された結果とエネルギーの比較を行う。原子配置以外の計算条件は同じとしている。計算されたスーパーセルのエネルギーは、界面2を破壊させた方がセル当たり0.2eV高い結果となったが、0.2eVという値は原子間の結合エネルギーにくらべ十分小さく、モデルが小さいことなどで誤差が生じている可能性があることを考慮にいとると、界面1と2の強度差はほとんどないと言える。

図 7.3.10は隣り合うAl層に存在するAl原子間の価電子密度の変化をグラフ化したものである。横軸は各々のひずみレベルにおける原子間距離で規格化した原子間の位置を表す。縦軸は局所的な価電子密度を表す。0.07ひずみレベルにおいては全ての領域で電子密度は一樣に減少している。0.13では(a), (b)領域で再び電子密度が増加しているのに対して、(c)は減少したままである。この結果においても、ひずみ0.13において界面1に隣接するAl層間で結合が破綻していることを示している。

図 7.3.11は各ひずみレベルにおける、スーパーセルの価電子密度をそれぞれ $x-y$ 平面で積算して、その分布の z 軸に沿っての変化を表示したものである。なお、横軸の z 座標はスーパーセルの z 方向の大きさと規格化している。

7.4 結言

$z = 0, 0.18, 0.35$ 付近の高い密度を示しているところは AlN の Al と N 原子の層が近接して存在する部分である。 $z = 0.4 \sim 0.9$ の比較的平坦な部分は Al 層である。 ひずみが 0% と 7% では分布に大きな差は見られないが、 13% ではボンドの破綻を意味する $z = 0.9$ 付近での密度の落ち込みを示すとともに、 AlN 中の原子層での密度が上昇しており、 ボンドが切れて表面ができたことに伴う、 電荷の再配分が起こっていることが分かる。 また、 電荷は Al 層には再配分されず、 AlN 層に再配分されている。 これより、 界面生成時には AlN から電荷が流出していることが分かる。

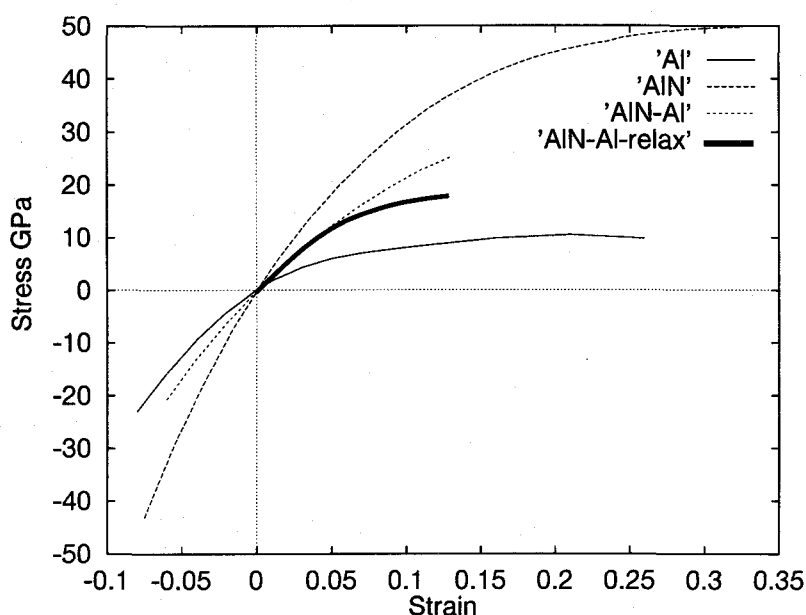


Fig. 7.3.7 Stress-strain curves of Al, AlN, and Al/AlN interface model under uniaxial tensile loading. The thin solid curve and the broken curve represent the stress of uniformly strained Al and AlN supercell, respectively. The heavy solid curve and the dotted curve represent the stress of relaxed and uniformly strained (unrelaxed) Al/AlN interface model, respectively. The stress are measured on the surface of the supercell normal to z -direction.

7.4 結言

第一原理分子動力学法を用いた AlN/Al 界面の原子・電子構造解析、並びに引張りシミュレーション解析を行った結果、以下の結論を得た。

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

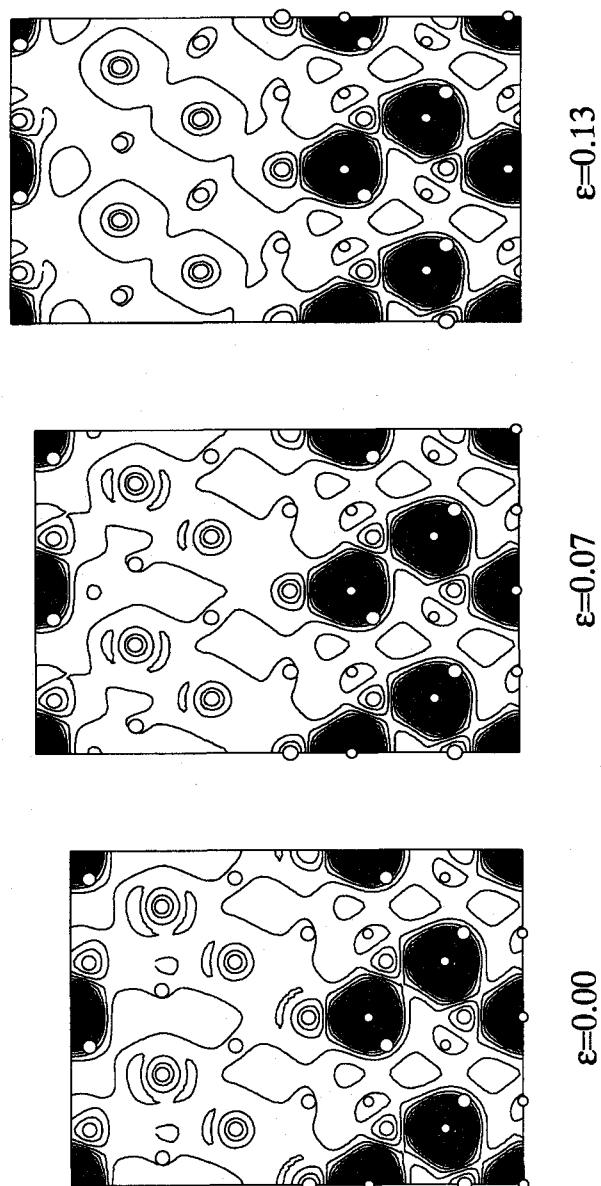


Fig. 7.3.8 Relaxed atomic configurations and contours of the valence electron density at each strain level ((a) $\epsilon=0$, (b) $\epsilon=0.07$, (c) $\epsilon=0.13$). Large and small circles represent aluminum and nitrogen atom, respectively. The interval of contour is 1×10^{-2} in atomic unit.

7.4 結言

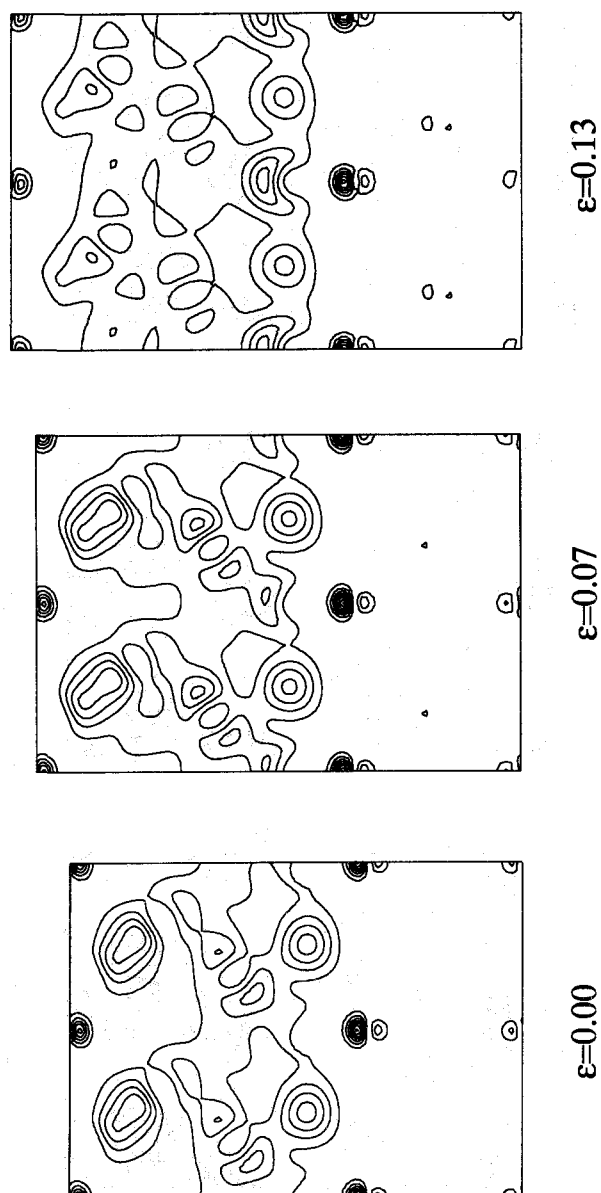
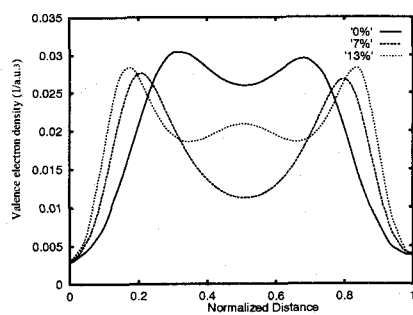
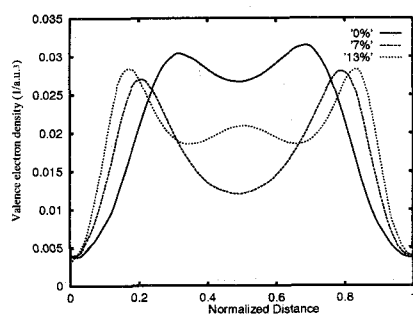


Fig. 7.3.9 Contours of the electron density of the highest occupied orbital at each strain level ((a) $\epsilon=0$, (b) $\epsilon=0.07$, (c) $\epsilon=0.13$). The interval of contour is 1×10^{-2} in atomic unit.

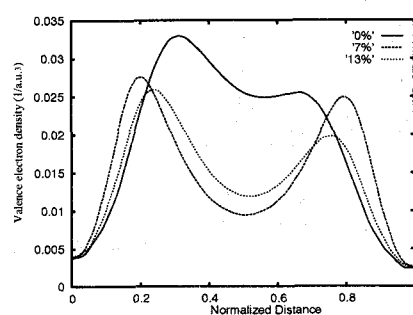
第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算



(a) between atom a and b



(b) between atom b and c



(c) between atom c and d

Fig. 7.3.10 Changes of the valence electron density on various interatomic regions (a) between atom a and b, (b) atom b and c, and (c) atom c and d (see in Fig. 7.3.5). The horizontal axis shows a distance normalized against the interatomic distance.

7.4 結言

Table 7.3.7 Changes of the interlayer distance at $\varepsilon = 0.13$

layer A-B	$\Delta d_{AB}/d_{AB}^0$
1-2	-0.071
2-3	-0.042
3-4	-0.072
4-5	-0.024
5-6	-0.071
6-7	-0.014
7-8	-0.020
8-9	0.216
9-1	0.034

d_{AB}^0 is initial interlayer distance between A and B at $\varepsilon = 0$

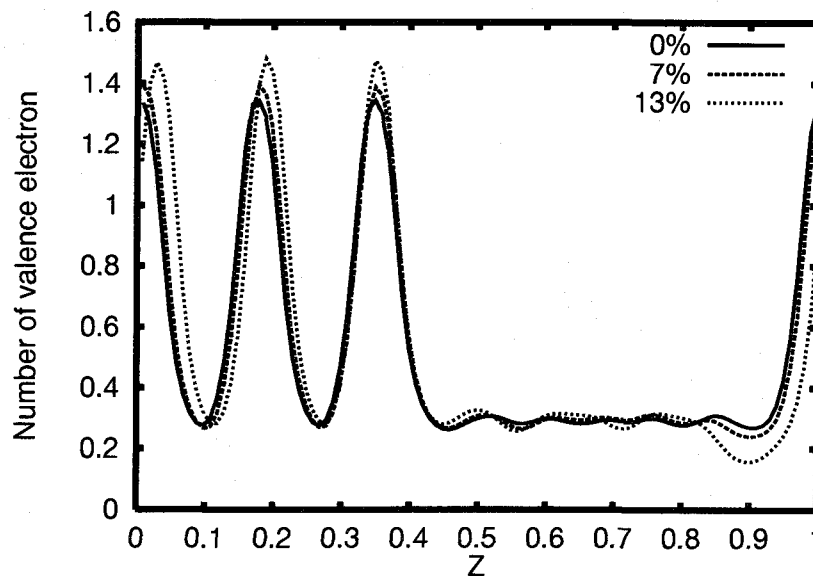


Fig. 7.3.11 Valence charge distribution along the z-axis of the supercell at each strain ($\varepsilon = 0, 7\%, 13\%$). The z coordinate is normalized by the height of the supercell.

第7章 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理分子動力学計算

1. AlN/Al界面での原子構造にはAl側，AlN側ともに大きな変化はなく，界面反応は起こらないと考えられ，物理吸着的な界面であると言える。
2. AlN/Al界面での電子構造および原子構造の変化は非常に局所的で，界面の効果が局所的である。
3. AlN/Al界面の吸着エネルギーは母材であるAlの表面エネルギーと同等であり，界面の結合力が母材のそれと変わらない。これは界面剥離が少ないとの実験事実を裏付けている。
4. 単軸引張りシミュレーション解析を行った結果によると，やはり界面近傍の結合がAl中のそれよりも弱く，破壊が界面に隣接するAl層間より起こることが分かったが，7%程度のひずみまでは破壊の兆候が見られず，界面としては十分な強度を持っている。

第7章の参考文献

第7章の参考文献

- (1) Lai,S.W. and Chung,D.D.L., Aluminum nitride particle filled aluminum as a thermal conductor of low thermal expansion, 6th International SAMPE Electronics Conference 1992, 459-465.
- (2) Lai,S.W. and Chung,D.D.L., Aluminum-matrix aluminum nitride particle composite as a low-thermal-expansion thermal conductor, Electronic Packaging Materials Science VII Symposium 1994, 207-212.
- (3) Kohyama,M., *Ab-initio* calculations for SiC-Al interfaces: Tests of electronic-minimization techniques, *Modelling Simul.Mater.Sci.Eng.*, **4**(1996), 397-408.
- (4) 尾方成信, 北川浩, 第一原理分子動力学計算による窒化アルミニウム/アルミニウム界面の特性評価, 日本金属学会誌, **60-11**(1996), 1079-1083.
- (5) Kitagawa,H., Shibutani,Y. and Ogata,S., *Ab-initio* Simulation of Thermal Properties of AlN Ceramics, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **3**(1995), 521-531.
- (6) Finnis,M.W., The Theory of Metal-Ceramics Interfaces, *J.Phys.:Condens. Matter*, **8**(1996), 5811-5836.
- (7) Price,D.L., Cooper,B.R. and Wills,J.M., Full-potential linear muffin-tin-orbital study of brittle fracture in titanium carbide, *Phys.Rev.,B*, **46-18**(1992), 11368-11375.
- (8) Deyirmenjian,V.B., Heine,V., Payne,M.C., Milman,V. Lynden-Bell,R.M., and Finnis,M.W., *Ab-initio* Atomistic Simulation of the Strength of Defective Aluminum and Tests of Empirical Force Models, *Phys.Rev.,B*, **52-21**(1995),15191-15207.
- (9) 第4章の文献(3)
- (10) 第4章の文献(7)

第7章の参考文献

- (11) 第4章の文献(38)
- (12) 第4章の文献(62)
- (13) 第4章の文献(68)
- (14) 第4章の文献(15)
- (15) 第4章の文献(16)
- (16) 第4章の文献(42)
- (17) 第4章の文献(55)
- (18) 第4章の文献(60)
- (19) 第2章の文献(13)
- (20) 第4章の文献(51)(52)(53)
- (21) 第4章の文献(57)
- (22) Inoue A., Kim B.G., Nosaki K., Yamaguchi T. and Masumoto T., Production of Ultrafine Aluminum and Aluminum Nitride Particles by Plasma-Alloy Reaction and their Microstructure and Morphology, *J. Appl. Phys.*, **71-8** (1992), 4025-4029.
- (23) Chetty,N., Stokbro,K., Jacobsen,K.W., and Nørskov,J.K., *Ab initio* potential for solids, *Phys.Rev.,B*, **46-7**(1992), 3798-3809.
- (24) 塚田捷, 表面における理論I, 丸善, (1995),118.
- (25) Rodríguez,C.O., Cappannini O.M., Peltzer y Blancá E.L. and Casali,R.A., First Principle Prediction of Static Structures Properties of Aluminum from Pressure and Total Energies, *Phys. Stat. Sol.(B)*, **142**(1987), 353-360.
- (26) Lam,P.K. and Cohen,M.L., *Ab-initio* Calculation of the Static Structural Properties of Al ,*Phys.Rev.,B*, **24-8**(1981), 4224-4229.
- (27) C. Kittel: Introduction of Solid State Physics 6, (1986).
- (28) Kamm,G.N. and Alers,G.A., Low-Temperature Elastic Moduli of Aluminum, *J.Appl.Phys*, **35-2**(1964), 327-330.

第7章の参考文献

- (29) Miwa, K. and Fukumoto, A., First-Principle Calculation of the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of Gallium Nitride and Aluminum Nitride, *Phys. Rev., B*, **48-11**(1993), 7897-7896.
- (30) Taylor, K.M. and Lenie, C., Some Properties of Aluminum Nitride, *Electrochem. Soc., J.*, **107-4**(1960), 308-314.
- (31) Ching, W.Y., Electronic Structure of AlN, *Phys. Rev., B*, **34-8**(1986), 5305-5308.
- (32) Ueno, M., Onodera, A., Shimomura, O., and Takemura, K., X-ray Observation of the Structural Phase Transition of Aluminum Nitride under High Pressure, *Phys. Rev., B*, **45-17** (1992), 10123-10126.
- (33) Sherwin, M.E. and Drummond, T.J., Predicted Elastic Constants and Critical Thicknesses for Cubic Phase AlN, GaN, and InN on β -SiC, *J. Appl. Phys.*, **69-12**(1991), 8423-8425.
- (34) Walter R.L. and Segall, B., Electronic Structure and Bonding at SiC/AlN and SiC/BP Interfaces, *Phys. Rev., B*, **43-9**(1991), 7070-7085.
- (35) Kohyama, M., Private Communication.
- (36) 岡村弘之, 線形破壊力学入門, 培風館, (1976), 137.
- (37) Perry, B. and Rutz, R.F., The Optical Absorption Edge of Single-Crystal AlN Prepared by a Close-Spaced Vapor Process, *Appl. Phys. Lett.*, **33-4**(1978), 319-321.

第8章 結論

材料評価のための計算機シミュレーションでは、得られる結果が実際の現象を説明できることに加えて、未知の現象に対する予測可能性が重要視される。その意味では、この方面の研究はまだほんの緒端に就いたに過ぎないと言える。分子動力学法を始めとする原子を直接扱う方法で、信憑性の高い未知の材料特性の予測を行なうためには、どうしても原子間の相互作用の高い移植適合性 (transferability) が必要となる。原子間ポテンシャルの表現のほとんどは、ある特定の状況で、対象とする物質のいくつかの物性値を満足するように作成されるが、これでは実際の計算時に対象としている系が、作成された時に仮定されている状況から大きく逸脱している場合に、得られた結果には何ら物理的保証がないことになる。あらかじめ原子間結合形式を十分に考慮しておくことで、かなり移植適合性は高くなるが、それでもなお十分とは言えない。そこで、計算時に系が取り得ると予想される状況で、仮定した原子間ポテンシャルが有効であるかどうかの判断を行う必要がある。実験データがある場合には、それを参考にすれば良いが、任意の条件でデータが出せると言う点で、今のところ第一原理分子動力学法によるのが有効である。このようにして検討された原子間ポテンシャルを用いて、第一原理分子動力学法では扱えないような大規模系や長時間の計算を行うことで、信頼性のある材料特性の予測が可能と考えられる。また、原子レベルで局所的な構造や現象の予測・解明には、原子間ポテンシャルを仮定せず、直接第一原理手法を用いる方が精度も高く、結果的には効率的である。

以上のような観点に立って、本論文では、AINの熱伝導特性、Al粒界、AIN/Al界面を対象にして、(1)非経験的な原子間ポテンシャルの決定とそれを用いた物性評価、(2)電子状態を高精度・高効率で求めるための手法の検討とそれを用いた(半)経験的ポテンシャルの妥当性の評価、(3)第一原理的に逐次求められる原子間相互作用を用いた分子動力学解析を実行した。

第1章では、材料研究における計算機シミュレーションとして、主に分子動力学法の発展と現状について概括、紹介した。

第2章では、非経験的分子動力学法解析を進めるための基礎的な手法について

検討を加えた。

第3章では、非経験的な原子間ポテンシャルとして、多くの解析で用いられている3体、EAM, MEAM, EMTポテンシャルを取り上げた。3体ポテンシャルはAINに適用するため、関数中のパラメーターを結晶中のAINの構造を模したクラスターに対する第一原理の分子軌道計算により決定した。結果として得られたポテンシャル関数は、格子定数、体積弾性定数を良く表すとともに、ウルツ型構造がエネルギー的に最も安定となった。ウルツ型構造と閃亜鉛鉱型構造のエネルギーの比較では、エネルギーの差が少ないことがわかり、実際の結晶中には両構造が存在する確立が高いとの予測を行った。

Alに対するポテンシャルの有効性を検討するために、EAMに関してはポテンシャルパラメーターを決定し、MEAM, EMTに関してはそれぞれ原論文で提案されているパラメーターを用いて、Alの弾性特性、表面エネルギー、fcc, bcc, hcp, sc, ダイヤモンド構造のそれぞれエネルギー曲面の基本的物性を第一原理計算並びに実験結果があるものについては実験結果と比較した。その結果、MEAM, EMTが全体的に定量的にも良い結果を示し、EAMは定量的にも定性的にもやや問題があることが分かった。

MEAMについては、共有結合性を持つ物質SiC, AINに対して適用し、表面原子構造、表面エネルギー、弾性特性などを評価した。個々の原子のパラメーターを単純に組み合わせた表現であることを考えると、十分な精度で解析が可能であることが分かった。しかし表面エネルギー、弾性特性などで一部実験や第一原理計算とかけ離れた結果を示し、利用には一部注意を要することを指摘した。

第4章では、電子状態を陽に解いていく分子動力学計算手法として、密度汎関数を用い、ノルム保存型擬ポテンシャルを利用するタイプの理論について述べるとともに、開発したプログラムの紹介を行った。また、計算の高速化を進めるための各種定式化を行うとともに、擬ポテンシャル法についてはHGPPおよびTM型を、電子状態の自己無撞着計算法についてはCP法、TPA法、BKL法、RMM-DIIS法を用いた試験的な計算を行い、計算の高速化、高精度化という観点で手法の性能評価を行なった。擬ポテンシャルに関してはTM型をAINに適用した場合、HGPPに比べカットオフエネルギー大きく減らし、高速化、省メモリー化の点で有効であった。また、電子状態の自己無撞着計算は金属、絶縁体ともにBKL法が高速かつ安定な収束を示すことが分かった。

第5章では、第3章で非経験的に求めたAINに対する3体ポテンシャルを用いてGreen-Kuboの公式を用いた平衡な系の分子動力学シミュレーションを実行し、AINの熱伝導率の温度依存性を調べた。このとき、(1)完全結晶(ウルツ型構造)の場合、(2)AIN結晶中に欠陥がある場合、(3)AINが閃亜鉛鉱型構造をとる場合について解析を実行した。

その結果、(1)で得られた熱伝導率は100Kを越える高温において実験結果を良く表現した。また、800K以上での熱伝導率の低下の割合も実験値とよく一致した。(2)では欠陥によるフォノンの散乱のために完全結晶のそれに比べて低下することを確認できた。また、低下の割合はAlサイトに欠陥がある場合の方がNサイトにある場合に比べて大きいことを予測した。(3)閃亜鉛鋳型構造の熱伝導率はウルツ鋳型構造に比べ低く、この構造の存在が熱伝導率の低下を招くことが考えられることを指摘した。

第6章では、第4章で述べた手法を用いて、Al中の $\Sigma = 5$ 傾角、ねじれ粒界の構造、および基本的特性の評価を行った。またSi不純物が粒界面にあるときの粒界面構造の変化を調べた。さらに、EMT, EAM, MEAMに基づく分子動力学計算も同時に実行し、第一原理計算の結果と比較してそれらの有効性について議論した。その結果、第一原理計算の結果とEAM, MEAM, EMTの粒界面エネルギーの比較では、傾角粒界に関してはEMTが、ねじれ粒界に関してはEMTとMEAMが比較的良い結果を示すことが分かった。第一原理計算とEMT, EAM, MEAMとの傾角粒界原子構造の比較では、特にMEAMで顕著な違いが見られ、それに比べ比較的よく一致しているEMT, EAMでも無視できない違いがあることが分かった。ねじれ粒界の粒界面構造に関する計算では第一原理計算をその他のポテンシャルを用いた計算では明確な差異が見られず、 $\Sigma = 5$ ねじれ粒界の粒界面付近の原子の構造安定性が高いことを示した。傾角粒界の粒界面にSi不純物を入れた計算では、Siを中心とした強固なプリズム構造の形成が見られ、その外側のAl原子との結合は弱くなり、これらのAl原子はそこから離れていく傾向にあり、この構造が粒界面に沿うせん断方向の剛性を上げることが予測した。

第7章では、第4章で述べた手法を用いて、それぞれが全く異なる結合を持っているAlNとAlとの界面の原子・電子構造を調査した。また、界面の強度を界面のAEを評価することにより調べた。さらに、AlN/Al界面モデルの単軸引張りシミュレーションを第一原理的に実行し、その応力-ひずみ曲線を求め、AlN, Alそれぞれ単体の単軸引張り結果と比較を行った。AlN/Al界面の原子・電子構造その結果、AlN/Al界面での原子構造にはAl側, AlN側ともに大きな変化はなく、界面反応は起こらないと考えられ、物理吸着的な界面であり、AlN/Al界面での電子構造および原子構造の変化は非常に局所的で、界面の効果が局所的であることが分かった。AlN/Al界面の吸着エネルギーは母材であるAlの表面エネルギーと同等であり、界面の結合力が母材のそれとほとんど変わらないことが分かった。単軸引張り解析では厳密にはやはり界面近傍の結合がAl中のそれよりも弱く、破壊が界面に隣接するAl層間より起こることが分かったが、7%程度のひずみまでは破壊の兆候が見られず、界面として十分な強度を持っていることが分かった。

以上のように、実験事実と非経験的計算によって求めた各種材料特性との整合

性を確認するとともに、実験事実のない対象に対しても非経験的計算を適用し、予測を行った。

ただし、非経験的計算による結果は絶対であるように考えがちだが、シミュレーションはあくまでその名の通り現実の現象を摸しているだけであり、そのものを見ているわけではなく、予測はあくまで予測に過ぎないことは認識しておかなければならない。これらは、実験事実と一致して始めて正しい予測となる。たとえば、電子状態を陽に解いていく第一原理計算であっても、第4章で述べたように多くの近似が導入されており、いかなる物質(系)においてもこれらの近似が有効で、解析結果が正しいという保証はない¹。本論文の結果の評価には直接関係していないが、例えば局所密度汎関数近似はバンドギャップを過小評価したり、磁性をうまく表現できなかつたりすることが指摘されている。よって、本論文でも行ったように、可能な限り実験事実との照らし合わせを行なう作業はやはり不可欠である。

そういった意味で、今では、実験と信頼性の高いシミュレーションは2人3脚の関係にあり、どちらが欠けても今後の材料研究の進展を遅らせてしまうことになる。通常、同一研究者が大規模な実験とシミュレーションを両方手がけるのは困難であるから、実験の専門家と計算の専門家が一緒になって研究を進める環境作りが早急に進められるべきである。

¹もちろん(半)経験的ポテンシャルに比較すれば、はるかに信頼性は高い

謝辞

本研究は著者が大阪大学大学院工学研究科後期課程在学中および大阪大学工学部に在職中に大阪大学大学院工学研究科北川浩教授の御指導のもと行ったものであります。本論文を執筆するにあたって、終始最も良き指針となったのは、北川浩教授の徹底した力学への拘りと、力学にかけるロマンに基づく数々の御教示でありました。私にとって、その多くは、論文を書き進めるにあたって理解できたものであり、ともすれば方途を見失いがちな私には、なにより心強い道標でした。私のような未熟者にも懇切丁寧に指導していただいた先生に深く感謝するとともに心より御礼を申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科久保司郎教授、同広瀬喜久治教授、大阪大学産業科学研究所菅沼克昭教授には御多忙の中、論文の内容に関して、大変貴重な御批判、御教示および研究を進めるにあたっての激励を賜りました。さらに、本研究の遂行におきまして、大阪大学大学院工学研究科澁谷陽二助教授並びに大阪大学大学院工学研究科中谷彰宏助教授には委細にわたる的確な御指導をいただきました。また、仲町英治助教授(現:大阪工業大学教授)には度重なる激励をしていただきました。これら諸先生方の御好意に厚く御礼を申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科齋藤賢一助手には第6章を執筆するにあたり、共同研究者として御自身の貴重なデータを快く提供していただきました。また、マサチューセッツ工科大学Sidney Yip教授には、第5章の内容について有意義な議論をしていただき、Sandia National LaboratoryのMichael I. Baskes博士には、第3章の内容についてお忙しい中、電子メールを通じて議論をしていただきました。大阪工業研究所香山正憲博士には、第4章の電子状態の収束法、擬ポテンシャル法並びに第6, 7章の結果について非常に的確な御指摘をいただきました。これらの方々御指摘により、様々な角度から客観的に結果を評価することができました。本論文の完成はこれらの方々御厚情の賜に他なりません。

前川幸弘氏(現:松下電器産業)には、第4章に関する計算機プログラムの作成と第6章の計算を手伝っていただき、大阪大学大学院博士前期課程2年河合亮太氏には、第3章の計算機プログラムの作成と計算を手伝っていただきました。これらの方々御尽力により、論文の完成が大幅に早まったことは言うまでもあり

ません。心より感謝する次第です。

加えて、日々の研究が順調に進んだのは、松川 理恵子 事務官、香川 さゆり 事務官 (現: 大阪大学付属病院)、乾 圭子 事務官の委細にわたる御配慮があったからこそです。心より御礼を申し上げます。

その他、いちいちにお名前を挙げることはできませんが、学会等で御助言をいただきました方々や、特に精神面でサポートしていただきました北川研究室の多くの先輩、後輩、そして共々に励まし合いながら研究した同輩の皆様に心より御礼を申し上げます。

最後に、すべての面で影に徹し、“進まざるは退転”との激で、私の研究活動を強力に支えてくれました、親愛なる父、尾方 二一、母、タカエに最高の敬意を表する次第です。

投稿論文および講演発表のリスト

・ 投稿論文

1. Kitagawa,H., Shibutani,Y. and Ogata,S., *Ab-initio* Estimation of Thermal Properties of AlN Ceramics, *Modelling Simul.Mater.Sci.Eng.*, **3**(1995), 521-531.(第5章)
2. Ogata,S. and Kitagawa,H., Density Functional Calculation of Effect of Silicon Impurity to Aluminum $\Sigma = 5$ Tilt and Twist Grain Boundary, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **29**, MRS-J(1996), 823-826.(第6章)
3. 尾方成信, 北川浩, 第一原理分子動力学計算による窒化アルミニウム/アルミニウム界面の特性評価, 日本金属学会誌, **60-11**(1996), 1079-1083.(第7章)
4. Ogata,S., Kitagawa,H., Maegawa,Y. and Saitoh,K., *Ab-initio* analysis of aluminum $\Sigma = 5$ grain boundaries - fundamental structures and effects of silicon impurity, *Computational Materials Science*, **7-3**(1997), 271-278.(第6章)
5. Ogata,S. and Kitagawa,H., *Ab-initio* Tensile Testing Simulation of Al, AlN and Al/AlN Composite, *Advances in Materials Research*, 掲載予定.(第7章)
6. Ogata,S. and Kitagawa,H., *Ab-initio* Tensile Testing Simulation of Aluminum and Aluminum Nitride Ceramics based on Density Functional Theory, *Computational Materials Science*, 投稿中.(第7章)

・ 研究の一部を担当した論文

1. 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 齋藤賢一, 前川幸弘, Al粒界近傍のストレスマイグレーションの分子動力学解析, 日本機械学会論文集A編, **62-595**(1996), 853-858. (第3章)
2. 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 齋藤賢一, 前川幸弘, Al粒界近傍の原子拡散特性(有効媒質理論に基づく分子動力学解析), 日本機械学会論文集A編, **62-602**(1996), 2358-2363. (第3章)

3. 齋藤賢一, 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 分子動力学法による対応粒界の強度評価, 材料, **46-3**(1997), 238-243. (第3章, 第6章)
4. Kitagawa,H., Nakatani,A., Ogata,S., Saitoh,K., and Maegawa,Y., Atomic Diffusion near Al Grain Boundary (Molecular Dynamics Analysis Based on Effective-Medium Theory), JSME International Journal, A,**40-3**(1997), 203-210.(第3章)

・国際会議にて口頭発表した論文

1. Kitagawa,H., Shibutani,Y. and Ogata,S., Construction of Interatomic Model Potential of Aluminum-Nitride Based on *Ab-initio* Molecular Orbital Calculation, The Third World Congress on Computational Mechanics Extended Abstracts, **1**(1994), 761-762.(第5章)
2. Ogata,S. and Kitagawa,H., *Ab-initio* Characterization of AlN/Al Interface, CMSMD'96 proceedings ed. S.Nishijima and H.Onodera, (1996), 27-32.(第7章)

・口頭発表した論文

1. 北川浩, 渋谷陽二, 尾方成信, 第一原理計算に基づくAlNの特性評価, 機械学会関西支部材料力学部門講演会論文集, **930-73**(1993), 375-376. (第3章)
2. 北川浩, 渋谷陽二, 尾方成信, 第一原理計算より構築した3体ポテンシャルによるAlNの特性評価, 機械学会関西支部第69期定時総会講演会論文集, **944-1**(1994), 237-239. (第3章)
3. 北川浩, 渋谷陽二, 尾方成信, 分子動力学計算によるAlNセラミックスの力学的・熱的特性の評価, 日本機械学会P-SC211分科会-原子・分子モデルを用いる材料強度評価シンポジウム-講演論文集, **940-39**(1994), 24-29. (第3章, 第5章)
4. 北川浩, 渋谷陽二, 中谷彰宏, 尾方成信, 不純物を含むAlNの第一原理からの原子構造解析, 日本機械学会第72期通常総会講演会講演論文集(I), **95-1**(1995), 158-159. (第4章)
5. 北川浩, 中谷彰宏, 尾方成信, 前川幸弘, 石川真央, Al粒界の第一原理分子動力学法による解析,, 日本機械学会第73期全国大会講演論文集(I), **95-10**(1995), 148-149.(第6章)

6. 尾方成信, 北川浩, 中谷彰宏, 前川幸弘, 斎藤賢一, Al粒界の第一原理分子動力学計算, 第1回分子動力学シンポジウム講演論文集, (1995), 39-44.(第6章)
7. 尾方成信, 北川浩, セラミックス金属界面の第一原理に基づく強度評価, 日本機械学会第73期通常総会講演会講演論文集(II), 96-1(1996), 410-411. (第7章)
8. 尾方成信, 北川浩, 不純物を含むアルミニウム粒界の第一原理計算による強度評価, 日本機械学会第74期全国大会講演論文集(I), 96-15(1996), 69-70. (第6章)
9. 尾方成信, 北川浩, 中谷彰宏, 河合亮太, セラミックス材料に対する原子間ポテンシャルに関する検討, 第2回分子動力学シンポジウム講演論文集, (1996), 75-80. (第3章)
10. 尾方成信, 北川浩, 第一原理計算によるAlおよびAlNの引張り解析, 日本機械学会第10回計算力学講演会講演論文集, 97-7(1997), 285-286. (第7章)
11. 尾方成信, 北川浩, 窒化アルミニウム/アルミニウム界面の第一原理計算-原子構造と力学特性の評価-, 日本機械学会第75期通常総会講演会, 98-1(1998), 225-226. (第7章)

・その他参考となる口頭発表および特記事項

1. 尾方成信, 界面構造の分子動力学法による解析-近年の研究の動向-, 機械学会P-SC211分科会, 千里ライフサイエンスセンター, 1992.11.17.
2. 北川浩, 渋谷陽二, 尾方成信, 第一原理計算及びそれに基づく分子動力学計算によるAlNの特性評価, 機械学会P-SC211分科会, 大阪大学工業会館, 1993.9.27.
3. 北川浩, 渋谷陽二, 尾方成信, AlNおよびSiCの第一原理計算による特性評価, 材料学会分子動力学部門委員会, 京都・日本材料学会, 1995.1.18.
4. 尾方成信, 第一原理分子動力学法, 材料力学談話会, 建設交流館, 1996.2.9.
5. 尾方成信, 第一原理分子動力学法の基礎, 材料学会分子動力学スクール, 住友金属住吉研修所, 1997.5.15.