

平面波展開法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発

1. 研究の目的と背景

様々な材料表面現象を利用した加工技術の開発を行うためには、材料表面反応を定量的に理解する必要がある。そのためには、固体表面反応素過程の解明が不可欠であり、計算機シミュレーションによる研究方法が考えられる。観察が不可能な反応プロセスを量子力学の第一原理にもとづく分子動力学を用いた計算機シミュレーションによって明らかにし、新たな加工法の提案や加工プロセスの制御法の確立を支援する。また、計算機シミュレーションによって、EEM(Elastic Emission Machining)やプラズマ CVM(Plasma Chemical Vaporization Machining)における、より能率的な反応系の探索も重要な研究課題と位置付けている。

加工現象を理論的に解明し、加工特性の予測や新しい加工現象の探索を行うとともに、表面電子状態の解析をし、表面観察結果の理論的解明に適用することが可能となる。

古典的な分子動力学シミュレーションでは、原子間のポテンシャルを簡単な関数で近似し、ポテンシャルの勾配から粒子に働く力を求め、運動方程式を数値的に解くことによって原子の運動を追跡する。従って、計算精度は仮定した原子間ポテンシャルの精度に依存している。多くの場合（我々が興味を持つ対象：材料表面現象）において、原子間ポテンシャルの形は、原子系の配置に依存して時々刻々変化するものであり、厳密な計算が可能であるとは考えられない。

これに対して、第一原理的な方法では、設定された原子系における電子状態を量子力学によって求め、原子に働く力を計算する。即ち、(理想的には) 近似を全く行わずに分子動力学シミュレーションを実行することが可能である。

従って、材料表面の電子状態に依存した様々な分野への応用が可能である。たとえば、

- (1) 表面電子物性、光物性
- (2) 表面原子配列
- (3) 表面反応のシミュレーション
- (4) 原子オーダーの加工現象のシミュレーション
- (5) 薄膜形成過程のシミュレーション
- (6) 機能表面の設計
- (7) 表面反応プロセスの設計

などの研究が、原理的には可能である。

2. 研究実施項目

- (1) 第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発
(委託研究(大阪国際女子大学))
- (2) 高速化、高精度化を目指したプログラムの改良
(委託研究(大阪国際女子大学))
- (3) 擬ポテンシャルの作成

- (4)ポピュレーション解析
- (5)局所状態密度解析

3. 第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発

3.1 電子状態の計算方法

本研究では、密度汎関数理論に基づいて固体の電子状態を決定する。固体の電子状態を求める方法は以下のようにまとめられる。

- (1) 一電子方程式 (Kohn-Sham 方程式) を解く。
- (2) 平面波を基底関数としその線形結合で一電子波動関数を表す。
- (3) 擬ポテンシャルを利用し、内殻電子の電子状態の計算は行わない。
- (4) 交換・相関ポテンシャルは局所密度近似されたものを利用する。

平面波基底関数を利用する有利な点は、無限系を取り扱えることにある。従って、バルク結晶や、表面を含む系には適した方法であるといえる。

固体中の電子状態は、密度汎関数法により次式で示されるような一電子方程式 (Kohn-Sham 方程式) によって求められる (ハートリー単位系) [1]。

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここに、 $\rho(\mathbf{r})$ は、位置 \mathbf{r} における電荷密度、 $V(\mathbf{r})$ は原子核と内殻電子の与えるポテンシャル、 $\mu_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ は交換・相関ポテンシャル、 $\Psi_i(\mathbf{r})$ は一電子波動関数、 ε_i はエネルギー固有値である。

本研究では、 $V(\mathbf{r})$ として、ノルム保存型擬ポテンシャルを用いた[2][3]。また、基底関数として平面波を用い、交換・相関ポテンシャル項は、参考文献[4]に従った。

ここで、基底関数として平面波基底関数

$$\phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (\mathbf{k}_n \equiv \mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \quad (2)$$

(N_0, Ω はそれぞれ単位胞の数と体積、 \mathbf{k}, \mathbf{G}_n はそれぞれブロッホ関数の波数ベクトルと逆格子ベクトル)を用い、

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_n} C_{i,\mathbf{k}_n} \phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

のように波動関数を展開すると、(1)式は各波数ベクトル \mathbf{k} ごとの固有値方程式に分解され、

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}\mathbf{k}_0^2 + \tilde{V}_{(0)} & \tilde{V}_{(-1)} & \tilde{V}_{(-2)} & \cdots \\ \tilde{V}_{(1)} & \frac{1}{2}\mathbf{k}_1^2 + \tilde{V}_{(0)} & \tilde{V}_{(-1)} & \cdots \\ \tilde{V}_{(2)} & \tilde{V}_{(1)} & \frac{1}{2}\mathbf{k}_2^2 + \tilde{V}_{(0)} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{i,\mathbf{k}_0} \\ C_{i,\mathbf{k}_1} \\ C_{i,\mathbf{k}_2} \\ \vdots \end{bmatrix} = E_k \begin{bmatrix} C_{i,\mathbf{k}_0} \\ C_{i,\mathbf{k}_1} \\ C_{i,\mathbf{k}_2} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (4)$$

のように離散化される。

ここに、 \tilde{V}_j は電子の受けるポテンシャル、

$$V(\mathbf{r}) = V_{ion}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (5)$$

のフーリエ変換である。

この固有値方程式を解き、(3)式の展開係数 C_{i,k_n} を求めれば、電子状態が決定される。電子状態が決定されれば、系全体のエネルギーと各原子に働く力（Hellmann-Feynman 力）を計算することができ、それによって各原子を移動させれば、いわゆる分子動力学シミュレーションを実行することができる。

3.2 分子動力学シミュレーションの手法

(1)式を満たす電子状態を求めながら、同時に原子も運動方程式に従って運動させる、いわゆる第一原理的な分子動力学計算を行う方法が提案されている（CP法）[5][6]。この方法は、電子状態と原子運動を分離して計算することも可能である。本研究では、(1)式を満たす電子状態を決定した後、原子を運動させる方法を採用している。

図 I.1.1 に作製したプログラムのフローチャートを示す。原子座標と初期波動関数を与え、前処理付き共役勾配法にレーリー・リッツの補正を入れながら電子状態を収束させた後、全エネルギーの計算、局所量解析、原子に働く力（Hellmann-Feynman 力）の計算を行い、運動方程式に従って原子を移動させる。

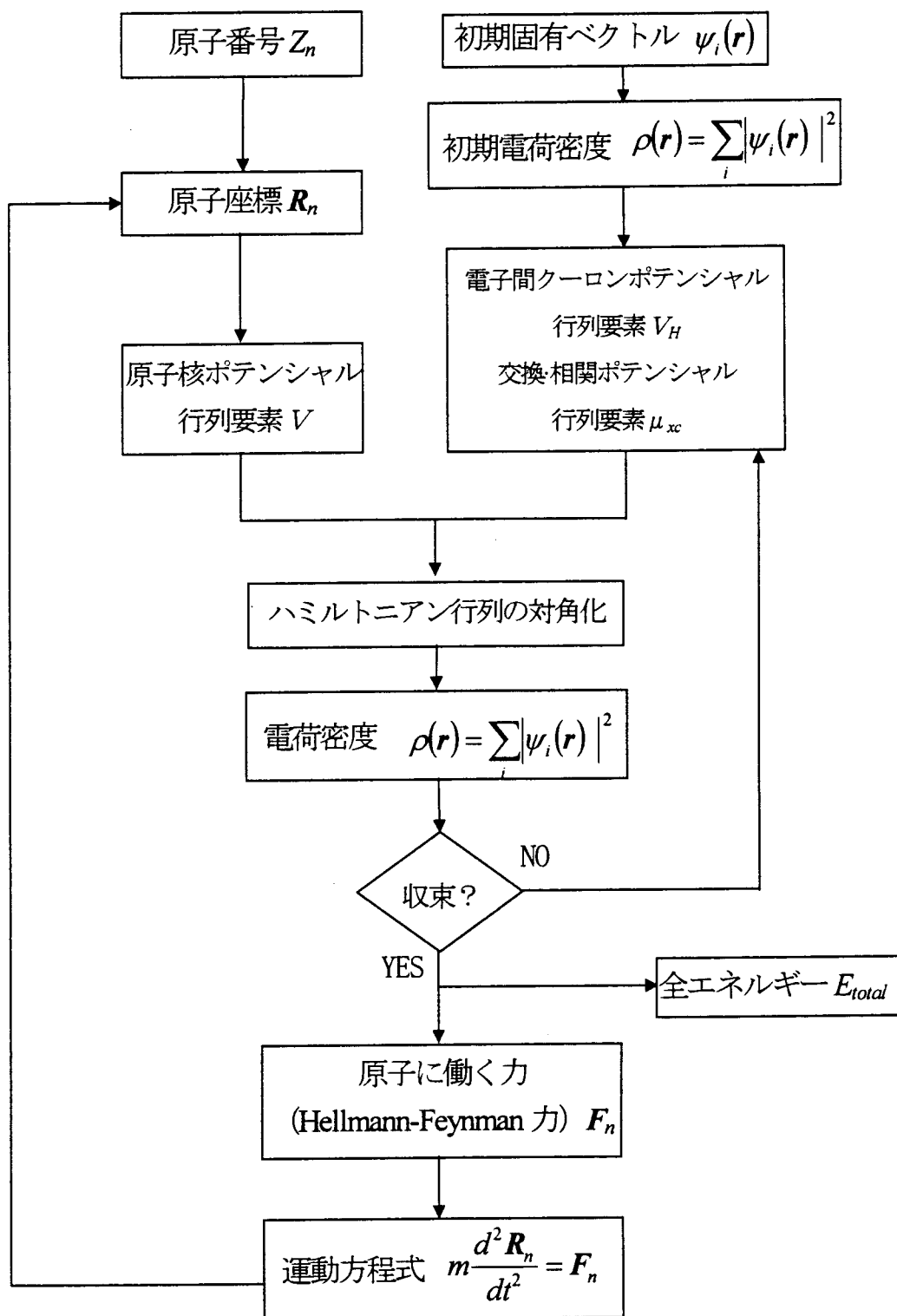


図 I.1.1 第一原理分子動力学シミュレーションプログラムのフローチャート

4. 高速化、高精度化を目指したプログラムの改良

4.1 高精度かつ大規模なシミュレーションを実行するうえでの問題点

本計算方法によって得られた結果の定量的信頼性、即ち計算精度は、平面波と呼ばれる基底関数の数に依存している。用いる基底関数の数が多い程、即ち、より高周波の平面波まで用いる程、電子状態を表す波動関数としてより正確なものが得られる。

逆格子ベクトルは次式で表される。

$$\mathbf{G}_n = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_x, \frac{2\pi}{L_y} n_y, \frac{2\pi}{L_z} n_z \right) \quad (6)$$

ここに、 $n_{x,y,z}$ は整数である。従って、計算精度は平面波の数、 $n_{x,y,z}$ と、スーパーセルの大きさ、 $L_{x,y,z}$ との比で決定されることになる。そこで通常、用いる最高周波数の平面波に対応する自由電子の運動エネルギーを、計算精度を表す尺度として用いている。

これは、次式で表され、カットオフエネルギーと呼ばれている。

$$E_{\text{cutoff}} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_n|^2 \quad (7)$$

図 I.1.2 に、水分子の全エネルギーとカットオフエネルギーとの関係を示した。カットオフエネルギーの増加とともに全エネルギーは収束の方向へと向かっているが、eV オーダー（1 Hartree = 27.2eV）の定量的精度を問題にするような場合には、150Ry 以上（1Ry = 0.5Hartree）のカットオフエネルギーが必要であることがわかる。さらに、遷移金属などを対象とする場合には、数百 Ry のカットオフエネルギーが必要となる。

以上のように、計算精度を上げるためには大きなカットオフエネルギー、即ち多くの平面波基底関数が必要となり、固有値問題を構成する行列が巨大なものとなる。これは、固有値問題を解くために必要な計算時間、および Hellmann-Feynman 力の計算時間に直接影響し、定量的な精度を保ちつつ現実の表面現象をシミュレートするうえでの大きな障害となっている。

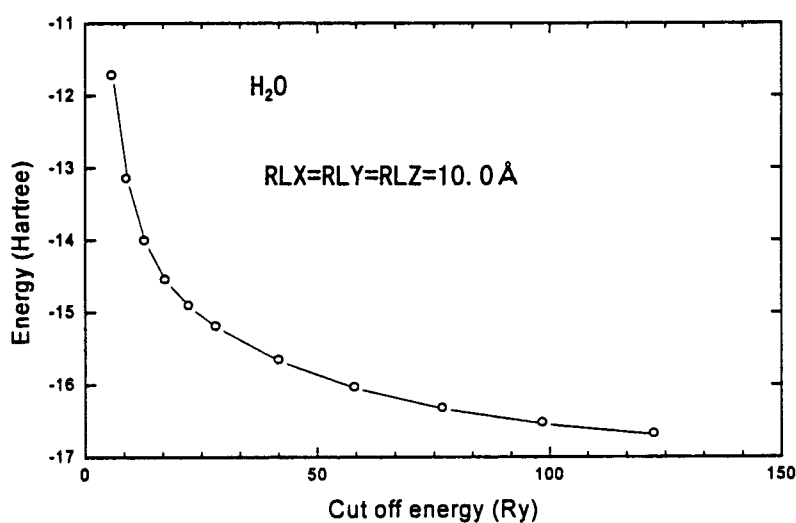


図 I.1.2 水分子の全エネルギーとカットオフエネルギーとの関係

そこで、本研究では次の点について改良を行った。即ち、

- (1) 原子殻に作用する力 (Hellmann-Feynman 力) の計算方法
- (2) ハミルトニアン行列 H の対角化において必要な、 $H\psi_i$ の計算方法
- (3) 3次元高速フーリエ変換のサブルーチンプログラム
- (4) 固有値問題の解法

(1)、(2)においては、従来のプログラムにおいては、すべての計算を波数空間において実行していた点を見直し、実空間における計算を積極的に取り入れることを試みた。また、(3)においては、空間分割数ごとに専用のサブルーチンを作製し、汎用性を犠牲にすることによって高速化を試みた。

4.2 プログラムの改良方法と改良結果

4.2.1 原子殻に作用する力(Hellmann-Feynman力)の計算

原子殻に作用する力(Hellmann-Feynman 力)は以下のように表される。

$$F_s = -\nabla_s E_{tot} = -\nabla_s E_{ion} - \int \rho(\mathbf{r}) \nabla_s V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \nabla_s \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (8)$$

ここで、上式の第2項の計算において、擬ポテンシャルの角運動量依存項と呼ばれる項に関する計算時間が最も大きく、計算速度の律速過程となっていた。

この項の従来の表現は、

$$F_s = -i \sum_i^{OCC} \sum_k \sum_{k'} C_i^*(\mathbf{k}) C_i(\mathbf{k}') (\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \Delta \tilde{V}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\mathbf{R}_s} \quad (9)$$

である。ただし、 $\Delta V(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ は、 $\Delta V(\mathbf{r})$ の平面波基底による行列要素である。この計算には、ベクトル \mathbf{k} の個数を $N_{\mathbf{k}}$ として、 $N_{\mathbf{k}}^2$ の回数の演算が必要であることが分かる。

しかし、別の表現をすると、

$$\begin{aligned} F_s &= -\nabla_s \sum_i^{OCC} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta V(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \\ &= -2 \operatorname{Re} \left[\sum_i^{OCC} \int_{\Omega} d\mathbf{r} (\nabla \Psi_i(\mathbf{r}))^* \Phi_i(\mathbf{r}) \right] \\ &\cong -2 \operatorname{Re} \left[\sum_i^{OCC} \int_{\Omega} d\mathbf{r} r^2 \int d\Omega_r (\nabla \Psi_i(\mathbf{r}))^* \Phi_i(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (10)$$

となる。ただし、 $\Phi_i(\mathbf{r})$ は、固有ベクトル $\Psi_i(\mathbf{r})$ にポテンシャル $\Delta V(\mathbf{r})$ が作用した結果であり、次式で表される。

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{lm} v_{sl}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s) a_{lm}^i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|, \mathbf{R}_s) Y_{lm}(\theta_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_s}, \phi_{\mathbf{r}-\mathbf{R}_s}) \quad (11)$$

また、 $a_{lm}^i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|, \mathbf{R}_s)$ は、 $\Psi_i(\mathbf{r})$ の球面調和関数 Y_{lm} による展開係数であり、次式で表される。

$$\begin{aligned} a_{lm}^i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|, \mathbf{R}_s) &= \int d\Omega_{\mathbf{r}'-\mathbf{R}_s} \Psi_i(\mathbf{r}') Y_{lm}^*(\theta_{\mathbf{r}'-\mathbf{R}_s}, \phi_{\mathbf{r}'-\mathbf{R}_s}) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\Omega}} i^l \sum_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_s} C(\mathbf{k}) j_l(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_s|) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \end{aligned} \quad (12)$$

以上のように書き換えて、(10)式に現れる積分を解析的および数値的に実行してしまえば、(12)式の $\Sigma_{\mathbf{k}}$ より、おおよその演算回数は、 $N_{\mathbf{k}}$ に支配されることになり高速化が可能

となる。

図 I.1.3 に、水分子の計算において、各原子に働く Hellmann-Feynman 力の計算に要した時間とカットオフエネルギーとの関係を示した。Conventional は改良前、New は改良後のプログラムでの計算時間である。カットオフエネルギーが 100Ry を越えると、改良によって 1000 倍以上の高速化が達成されていることがわかる。

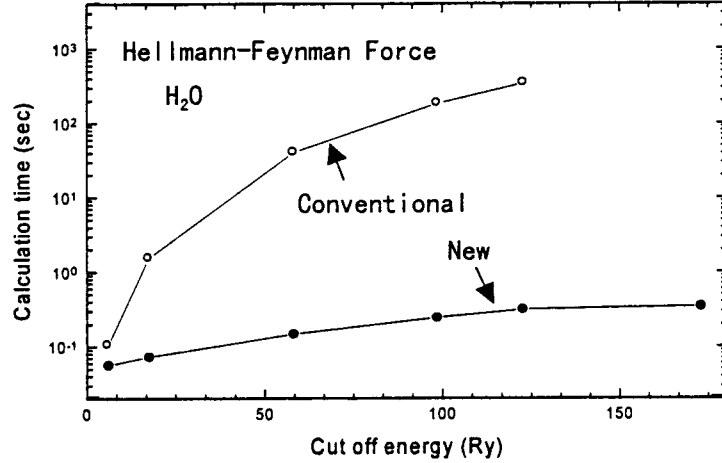


図 I.1.3 力の計算時間とカットオフエネルギーとの関係

4.2.2 セルフコンシステント計算

次節で示されるように、固有値問題を解くためには、 $H\Psi_i(r)$ の計算を実行する必要がある。前節と同様、ハミルトニアン行列の擬ポテンシャル角運動量依存項に関する部分の計算時間が最も大きく、計算速度の律速過程となっていた。(4)式で示されるように、これは次式で計算される。

$$\begin{aligned} C'_i(k) &= \sum_{k'} \Delta H'_{kk'} C_i(k') \\ &= \frac{4}{\sqrt{\Omega}} \sum_s e^{-ikR_s} \sum_{lm} (-i)^l Y_{lm}(\hat{k}) \sum_{k'} W_{sl}(k, k') T_{lm}(k', R_s) \end{aligned} \quad (13)$$

ここに、 $W_{sl}(k, k')$ 、 $T_{lm}(k', R_s)$ は、次式で表される。

$$W_{sl}(k, k') = \int dr r^2 v_{sl}(r) j_l(kr) j_l(k'r) \quad (14)$$

$$T_{lm}(k', R_s) = \frac{4}{\sqrt{\Omega}} i^l \sum_{k_n} e^{-ik_n R_s} C(k_n) Y_{lm}^*(\hat{k}_n) \Big|_{|k_n|=k} \quad (15)$$

(13)式の中に $\Sigma_{\mathbf{k}}$ があることから、 $C'_i(k)$ をすべて計算するには、ベクトル \mathbf{k} の個数を $N_{\mathbf{k}}$ として、 $N_{\mathbf{k}}^2$ の回数の演算が必要であることがわかる。

しかし、

$$W_{sl}(k, k') = \sum_n P_n^{sl}(k) P_n^{sl}(k') \quad (16)$$

のように表せれば、(13)式は

$$C'_i(k) = \frac{4}{\sqrt{\Omega}} i^l \sum_{k_n} e^{-ik_n R_s} \sum_{lm} (-i)^l Y_{lm}(\hat{k}) \sum_n P_n^{sl}(k) \left[\sum_{k'} P_n^{sl}(k') T_{lm}(k', R_s) \right] \quad (17)$$

となり、 $\Sigma_{\mathbf{k}}$ の中には \mathbf{k} が現れてこないのが、演算回数は、おおよそ $2 \times N_{\mathbf{k}}$ となり、演算

回数の削減が可能となる。

以上の方法と、高速フーリエ変換サブルーチンの高速化を組み合わせれば、セルフコンシステントループの計算時間を削減できる。

図 I.1.4 には、セルフコンシステント計算を 1 回実行するのに必要な計算時間を示した。同様に、カットオフエネルギーが 100Ry を越えると、1000 倍近い高速化が達成されている。

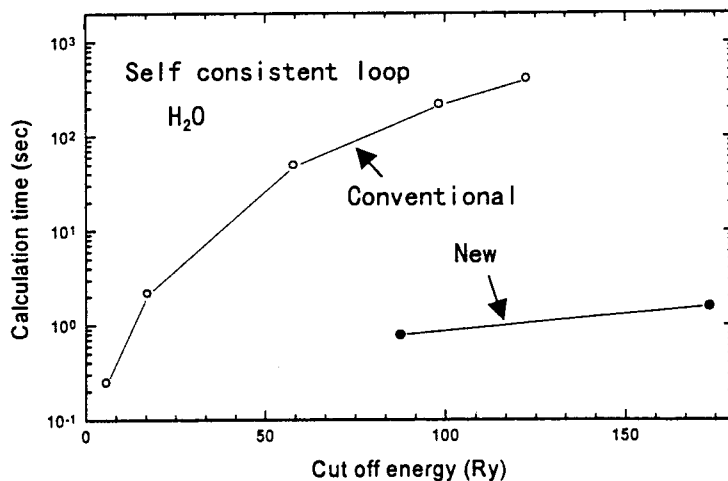


図 I.1.4 セルフコンシステントループの計算時間とカットオフエネルギーとの関係

4.2.3 前処理の効果

固有値問題 ((4)式) は、ハウスホルダー変換を用いて直接解くことも可能である。しかし、Kohn-Sham 方程式の場合、行列要素は固有ベクトルに依存しているため、いわゆるセルフコンシステントな収束計算が必要になり、多大な計算時間を要する。そこで、記憶容量と収束性で有利な最急降下 (Steepest Descent) 法や、さらに収束性に優れた前処理付き共役勾配 (Preconditioned Conjugate Gradient) 法による計算方法が開発されている。

最急降下 (Steepest Descent) 法とは

$$(H - \varepsilon_i)\Psi_i^{(0)} \cong 0 \quad (18)$$

のように、固有値問題の解に近い初期固有ベクトル $\Psi_i^{(0)}$ を選び、

$$\Psi_i^{(n+1)} = \Psi_i^{(n)} + \mu \Delta \Psi_i^{(n)} \quad (19)$$

に従って、正しいベクトルに収束させてゆく方法である。ただし、 μ は加速パラメーター、 $\Delta \Psi_i^{(n)}$ は、

$$\Delta \Psi_i^{(n)} = -(H - \varepsilon_i)\Psi_i^{(n)} \quad (20)$$

で表される残差ベクトルである。

また、前処理付き共役勾配法の概要を述べると、

$$(H - \varepsilon_i)\Psi_i^{(0)} \cong 0 \quad (21)$$

のように、固有値問題の解に近い初期固有ベクトル $\Psi_i^{(0)}$ を選び、

$$\Psi_i^{(n+1)} = \Psi_i^{(n)} + \alpha_i^{(n)} \mathbf{P}_i^{(n)} \quad (22)$$

に従って、正しいベクトルに収束させてゆく方法である。ただし、 $\alpha_i^{(n)}$ は加速パラメータ、 $\mathbf{P}_i^{(n)}$ は、共役勾配方向ベクトルで、

$$\mathbf{P}_i^{(n+1)} = \mathbf{K} \mathbf{r}_i^{(n+1)} + \beta_i^{(n)} \mathbf{P}_i^{(n)} \quad (23)$$

から求められ、 \mathbf{K} 前処理行列、 $\beta_i^{(n)}$ は修正係数、 $\mathbf{r}_i^{(n+1)}$ は、

$$\mathbf{r}_i^{(n+1)} = -(\mathbf{H} - \varepsilon_i) \Psi_i^{(n)} \quad (24)$$

で表される残差ベクトルである。なお、 $\alpha_i^{(n)}$ 、 $\beta_i^{(n)}$ はそれぞれ次式のように表される。

$$\alpha_i^{(n)} = \frac{(\mathbf{r}_i^{(n)}, \mathbf{K} \mathbf{r}_i^{(n)})}{(\mathbf{P}_i^{(n)}, \mathbf{A} \mathbf{P}_i^{(n)})} \quad (25)$$

$$\beta_i^{(n)} = \frac{(\mathbf{r}_i^{(n+1)}, \mathbf{K} \mathbf{r}_i^{(n+1)})}{(\mathbf{r}_i^{(n)}, \mathbf{K} \mathbf{r}_i^{(n)})} \quad (26)$$

また、前処理行列 \mathbf{K} は次式で表される。

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

ここに、

$$x = \frac{\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{T_k} \quad (28)$$

$$T_k = \langle \Psi_i^{(n)} | \frac{1}{2} \Delta | \Psi_i^{(n)} \rangle \quad (29)$$

本研究では、(16)式を次式のようにおき、

$$x = \frac{\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{T_k} \sigma \quad (30)$$

前処理比 σ ($0 \leq \sigma \leq 1$)の値を変化させることによって、前処理の効果を確認した。

分子動力学シミュレーションを行う場合、1ステップ前の固有ベクトルは、現在の時刻における固有ベクトルの良い近似になっていると考えられ、上記のような収束法が有利である。また、系内の電子数に応じた必要最小限の本数の固有ベクトルについてだけ計算を行えること、更にハミルトニアン行列要素をあらかじめ記憶しておかなくても計算可能であることも有利な点である。

今回作製したプログラムは、上記の前処理付き共役勾配法を用い、さらにレーリー・リッツの補正を行っている。

図 I.1.5 に、前処理比 σ を変化させた場合のセルフコンシステントループの回数と固有

値との関係を示した。前処理比の増加に従って収束性も向上しており、前処理の効果が確認された。ただし、カットオフエネルギーが小さい場合には、前処理の効果は無かった。

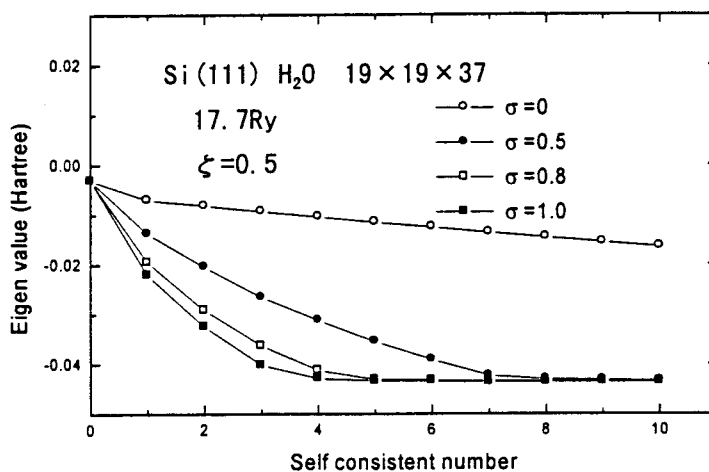


図 I . 1.5 前処理の効果

4. 2. 4 固有ベクトルの修正回数

図 I . 1.6 に、セルフコンシステントの回数と固有値との関係を、3 種類の収束方法について示した。SD、最急降下法をセルフコンシステントループあたり 1 回行ったもの、PCG1、および PCG5 は、それぞれ前処理付き共役勾配法を 1 回、および 5 回行ったものである。この結果から、1 回のセルフコンシステントループあたりに固有ベクトルの修正は 1 回行えば十分であることがわかる。

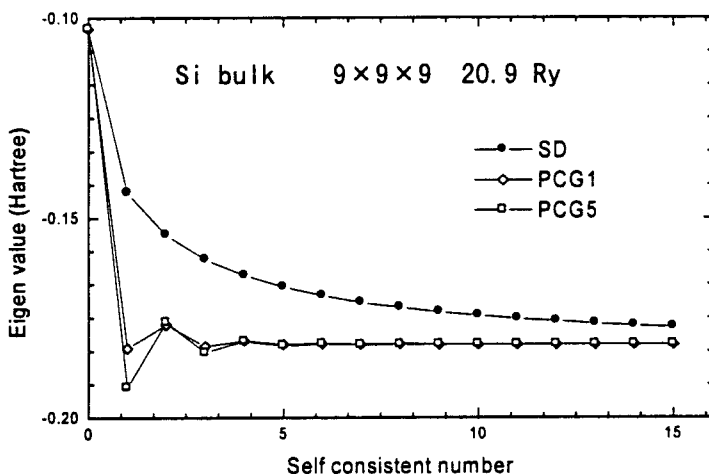


図 I . 1.6 収束方法による収束性の比較

以上のような改良を行ったプログラムによって、固体表面反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーションをより高精度に実行することが可能となった。さらに、部分対角化法では、ハミルトニアン行列要素をすべて収容する必要はなく記憶容量も少なくてすむ。これらの利点により、従来可能であったよりも大規模な系を取り扱うことができるようになった。

5. 擬ポテンシャルの作成

結晶のような周期的な系や表面などの準周期的な系に対して、第一原理分子動力学法を適用する場合、その周期性を利用して、平面波基底を用いて電子の波動関数やポテンシャルを表現するのが一般的である。その際に問題となるのが電子の波動関数やポテンシャルのフーリエ変換性である。フーリエ変換性がよければ、基底数が少なくても、系の状態を正しく再現することができる。

ところが、実際のポテンシャルは原子核において無限大に発散してしまうので、フーリエ変換性が非常に悪く、このままではいくら基底関数の数を増やしても精度良く計算することは困難である。この困難を回避するために、現在では擬ポテンシャル(pseudopotential)という考え方を導入するのが一般的となっている[12]。擬ポテンシャルとは、価電子が系の結合性や物性に大きく寄与していることに注目して、原子核と内殻電子をひとつのイオンコアととらえる思い切った近似である。この考え方を導入すれば、コア半径より大きい領域で、全電子の波動関数を再現しつつ、原子核近傍の急峻なポテンシャルに起因するフーリエ変換の困難さを取り除く事ができる。

最近では、その擬ポテンシャルという考え方を採用して系のフーリエ変換性を一層高める努力がなされている[13][14]。少ない基底数の平面波で系の状態を再現できることは、計算時間を短縮し、対象とする系の規模を大きくし、精度を高めることにつながる。そこで、ここではいくつかの擬ポテンシャルを用いて系の物理量の収束性を検証する。

5.1 基礎理論

ここは、一般的なノルム保存型擬ポテンシャル(Norm-conserving pseudopotential)について解説する。そして、具体的なノルム保存型擬ポテンシャルの一例として、Troullier と Martins により考え出されたいわゆる TM ポテンシャルを紹介し、その作成方法について述べる[3]。次に、Hamman と Schlüter と Chiang により考え出された最初のノルム保存型擬ポテンシャルである HSC ポテンシャルを紹介する[12]。最後に、両者の計算結果を示しその実空間における形とフーリエ変換性について検討する。

5.1.1 ノルム保存型擬ポテンシャルとは

全電子に対する動径部分の Schrödinger 波動方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z_s}{r} + V_H(r) + \mu(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) P_{n,l}(r) = \epsilon_{n,l} P_{n,l}(r) \quad (31)$$

である。(31)式より明らかなように、原子核のポテンシャルは $-Z_s/r$ である。このポテンシャルは特異であるために、平面波基底(波数空間)や実空間において精度良く解けない。ところが、全電子数が多い場合には、全エネルギーが非常に大きくなり、凝集エネルギー等の微妙なエネルギー差を問題にする物理量を計算するには非常に高精度な計算をする必要がある。

そこで、原子の物理化学的性質は多くの場合、価電子の振るまいにより決められているので、価電子のみに対する、原子核と内殻電子などによるポテンシャル即ち、擬ポテンシャル(pseudopotential) $V_p(r)$ を考える。また、この $V_p(r)$ による価電子の波動関数を擬波

動関数(pseudo wave function) $P_p(r)$ と呼ぶ。

この考えに加えて、ノルム保存型擬ポテンシャルは、孤立原子に対して次の条件を満たさなければならない。

- ① 価電子の固有値は、真の価電子の固有値と一致する。
- ② 価電子の擬波動関数はコア半径 r_c の外側で真の波動関数と一致する。
- ③ $r > r_c$ のとき 0 から r まで擬電荷密度を積分した値は真の値と一致する。
- ④ $r > r_c$ のとき波動関数の対数微分のエネルギー微分は擬波動関数と真の波動関数とで一致する。

(1) Troullier-Martins(TM)ノルム保存型擬ポテンシャル

価電子に対する Schrödinger 波動方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_p(r) + V_{Hp}(r) + \mu_{xcp}(r) + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} \right) P_p(r) = \varepsilon_p P_p(r) \quad (32)$$

となる。この $V_p(r)$ を決めるとき、価電子のエネルギー固有値 ε は全電子計算のときのエネルギー固有値 ε に等しくなるようにし、コア半径 r_c より大きな半径 r での、価電子の擬波動関数 $P_p(r)$ は全電子計算での波動関数 $P(r)$ に等しくなるようにする。

したがって、コア領域 $r < r_c$ での擬ポテンシャル $V_p(r)$ は(32)式から、

$$V_p(r) = -\frac{1}{2P_p(r)} \frac{d^2 P_p(r)}{dr^2} + V_{Hp}(r) + \mu_{xcp}(r) + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} + \varepsilon_p \quad (33)$$

また、コア外領域 $r > r_c$ での擬ポテンシャル $V_p(r)$ は (31)式と(32)式から、

$$V_p(r) = -\frac{Z_s}{r} + V_H(r) + \mu_{xc}(r) - V_{Hp}(r) - \mu_{xcp}(r) \quad (34)$$

となる。価電子の数を Z_s としたとき、このポテンシャルは、(ほとんどコア半径から)無限遠点において、 $-Z_s/r$ の振舞いを示す。

$r < r_c$ での擬波動関数は任意に決めて良いが、ノルム保存型擬ポテンシャルでは規格化条件を満足するように、

$$\int_0^r P^2(r) d^3r = \int_0^r P_p^2(r) d^3r \quad (35)$$

という条件を課す。これにより系の電荷量が保存される。また r_c が小さいほど質の良い擬ポテンシャルになり、移植性(transferability)が良くなる。

TMポテンシャルでは、擬動径波動関数 $R_p(r)$ の関数形を、

$$R_p(r) = r^l \exp(p(r)) \quad (36)$$

と仮定する。ここで、

$$p(r) = \sum_{i=0}^6 c_{2i} r^{2i} = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (37)$$

であり、

$$c_4 = \frac{c_2^2}{2l+5} \quad (38)$$

とする。そして、 r_c において擬動径波動関数 $R_p(r)$ と動径波動関数 $R(r)$ 及びそれらの r による一階微分・二階微分・三階微分・四階微分の値が等しくなるようにする。

(1)-1 TM ポテンシャルの作成方法

ここでは TM ポテンシャルの作成方法について述べる。具体的には、以下に示すような順序にしたがって作成する。

- ① 全電子計算により波動関数とエネルギー固有値を求める。
- ② r_c を決めて、その点における全電子計算により求めた動径波動関数 $R(r)$ 及びその r による一階微分・二階微分・三階微分・四階微分の値を求める。中心差分で表せば次のようになる。

$$R(r) = R_i \quad (39)$$

$$R^{(1)}(r) \cong \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{2\Delta r} \quad (40)$$

$$R^{(2)}(r) \cong \frac{R_{i+1} - 2R_i + R_{i-1}}{(\Delta r)^2} \quad (41)$$

$$R^{(3)}(r) \cong \frac{R_{i+2} - 2R_{i+1} + 2R_{i-1} - R_{i-2}}{2(\Delta r)^3} \quad (42)$$

$$R^{(4)}(r) \cong \frac{R_{i+2} - 4R_{i+1} + 6R_{i-1} - 4R_{i-1} + R_{i-2}}{(\Delta r)^4} \quad (43)$$

- ③ r_c において、仮定した擬動径波動関数 $R_p(r)$ と動径波動関数 $R(r)$ 及びそれらの r による一階微分・二階微分・三階微分・四階微分、並びに(35)式のコアノルムの値がそれぞれ一致するように、 $c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}, c_{12}$ を決める。
- ④ コア領域 $r < r_c$ での擬ポテンシャル $V_p(r)$ を(33)式より求める。
- ⑤ 作成した擬ポテンシャルを用いて(36)式を解いて、実際に仮定した擬波動関数が解として得られることを確かめる。

(1)-2 全電子を含めた原子波動関数の計算方法

ここで、ノルム保存型擬ポテンシャルを作成するために必要な全電子を含めた原子波動関数の計算方法について述べる。これまで、このような微分方程式の解法としては Runge-Kutta 法が一般的に用いられてきた。しかしこの方法は逐次的に計算を行ない、固有値・固有ベクトルを収束させていく方法であるためあまり精度が高くない。そこで、ここでは差分法を用いた原子波動関数の計算方法を紹介する。

次のような、波動方程式が与えられたとする。

$$h\chi_{n,l,m} = \varepsilon_{n,l,m}\chi_{n,l,m} \quad (44)$$

ここで、 $\varepsilon_{n,l,m}$ はある軌道レベルの固有エネルギー、 $\chi_{n,l,m}$ はそれに対応する波動関数である。このとき、一電子近似における、多電子系の Hamiltonian は、

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_s}{r} + V_H(r) + \mu_{xc}(r) \quad (45)$$

で表される。ここでは、Hartree 単位系を用いている。この Hamiltonian は物理的には、第一項が運動エネルギー、第二項が原子核によるポテンシャル、第三項が電子間相互作用、第四項が交換相関相互作用という意味がある。 Z_s は原子番号を表している。ここで、

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (46)$$

$$\rho(r) = \sum_{occ} n_{n,l,m} |\chi_{n,l,m}|^2 \quad (47)$$

である。

具体的に波動関数を計算するにあたって、次のようなアルゴリズムに従った。

- ① 原子番号に対して原子軌道配置、つまり各軌道の占有数を指定
- ② 水素原子型の解析解から $\bar{\rho}(r)$ の初期値を作成
- ③ $\bar{\rho}(r)$ より $\bar{V}_H(r)$, $\bar{\mu}_{xc}(r)$ を計算
- ④ 方位量子数 l が与えられたときに、 $\bar{V}_H(r)$, $\bar{\mu}_{xc}(r)$ より行列の対角要素を算出
- ⑤ 二分法により固有値を算出
- ⑥ 逆反復法により固有関数を算出
- ⑦ 全ての方位量子数 l について計算するまで ④⑤⑥を繰り返す
- ⑧ 固有関数より新しい $\bar{\rho}(r)$ を計算
- ⑨ 前の波動関数からの変化量の総和 (DP) が一定値以下にならない限り、③に戻る
- ⑩ 固有値・固有関数を表示して終了

本方法に基づいて計算した炭素の動径波動関数を図 I.1.7に、シリコンの動径波動関数を図 I.1.8に示す。ここで相関交換項には LDA を用いた。本計算による波動関数(実線)は、水素原子型の解析解(点線)と比べて、外側に広がっていることがわかる。これは、内殻電子による遮蔽効果のためである。

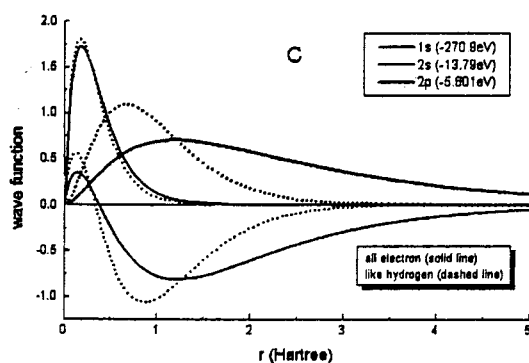


図 I.1.7 炭素の動径波動関数

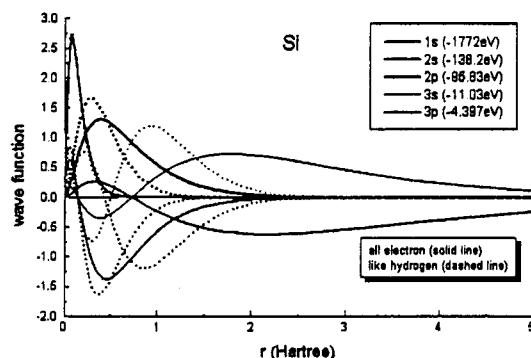


図 I.1.8 シリコンの動径波動関数

(1)-3 係数の決め方

次に具体的に係数を定める方法について述べる。係数を決定するには七元連立方程式を解かなければならないが、この方程式は非線形であるので、解析的に解くことは困難である。そこで、ある係数を仮定して self consistent field 法の考え方に基づいて係数を決定する。

参考のために $p(r)$ の一階微分から四階微分までの形を示しておく。

(28)式より、

$$p^{(1)}(r) = \frac{R_p^{(1)}(r)}{R_p(r)} - \frac{l}{r} \quad (48)$$

$$p^{(2)}(r) = \frac{R_p^{(2)}(r)}{R_p(r)} - \frac{l(l-1)}{r^2} - \frac{2l}{r} p^{(1)}(r) - (p^{(1)}(r))^2 (p^{(1)}(r))^2 \quad (49)$$

$$p^{(3)}(r) = \frac{R_p^{(3)}(r)}{R_p(r)} - \frac{l(l-1)(l-2)}{r^3} - \frac{3l(l-1)}{r^2} p^{(1)}(r) - \frac{3l}{r} \left\{ p^{(2)}(r) + (p^{(1)}(r))^2 \right\} \quad (50)$$

$$p^{(4)}(r) = \frac{R_p^{(4)}(r)}{R_p(r)} - \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{r^4} - \frac{4l(l-1)(l-2)}{r^3} p^{(1)}(r) - \frac{6l(l-1)}{r^2} \left\{ p^{(2)}(r) + (p^{(1)}(r))^2 \right\} - \frac{4l}{r} \left\{ 3p^{(2)}(r)p^{(1)}(r) + (p^{(1)}(r))^3 + p^{(3)}(r) \right\} - 6p^{(2)}(r)(p^{(1)}(r))^2 - 4p^{(3)}(r)p^{(1)}(r) - (p^{(1)}(r))^4 \quad (51)$$

である。また、(42)式より、

$$p^{(k)}(r) = \sum_{i=1}^6 \left\{ \prod_{j=2i}^{2i-k+1} j \right\} c_{2i} r^{2i-k} \quad (k=1,2,3,4) \quad (52)$$

である。

以上より、次のようなアルゴリズムにしたがって行った。

- ① 初期値としてノルムが発散しない程度の適当な係数を定める。
- ② コア半径 r_c において波動関数の値が一致するように $c_0, c_4, c_6, c_8, c_{10}, c_{12}$ を固定して c_2 を決定する。
- ③ ()式により c_4 を決定する。
- ④ c_0 以外を固定して、ノルムが保存されるように c_0 を決定する。
- ⑤ c_0, c_2, c_4 を固定して、()式~()式にしたがって四元連立線形一次方程式を立てる。
- ⑥ 方程式の解より c_6, c_8, c_{10}, c_{12} を決定する。
- ⑦ 前回の係数と比較して全ての係数の相対誤差が一定値以下になるまで②~⑥を繰り返す。
- ⑧ 係数が確定したので終了。

(2) Hamman-Schlüter-Chiang (HSC) ノルム保存型擬ポテンシャル

HSCポテンシャルはコア部分と角運動量依存部分に分解できる。

$$\hat{V}_l^{ion}(r) = \hat{V}_{core}(r) + \Delta\hat{V}_l^{ion}(r) \quad (53)$$

コア部分のポテンシャルは、

$$\hat{V}_l^{ion}(r) = -\frac{Z_v}{r} \left[\sum_{i=1}^2 c_i^{core} \operatorname{erf} \left((\alpha_i^{core})^{\frac{1}{2}} r \right) \right] \quad (54)$$

である。 α_i^{core} , c_i^{core} はパラメータで、 $c_1^{core} + c_2^{core} = 1$ である。 $\operatorname{erf}(x)$ は誤差関数で

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (55)$$

と定義される。この誤差関数は $x \rightarrow \infty$ で 1、 $x \rightarrow 0$ で $\frac{2}{\sqrt{\pi}} x$ の振舞を示す。

また、角運動量依存部分のポテンシャルは、

$$\Delta\hat{V}_l^{ion}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) \exp(-\alpha_i r^2) \quad (56)$$

である。

5.2 HSC ポテンシャルと TMポテンシャルの計算結果の比較

先に紹介した二つのポテンシャルの実空間値とフーリエ変換性を比較検証する。ここでは、シリコン原子のポテンシャルについて比較した。

5.2.1 擬ポテンシャル

図 I.1.9に HSC 擬ポテンシャルの実空間値、図 I.1.10に TM 擬ポテンシャルの実空間値を示す。両者を比較すると、TM ポテンシャルの方がなだらかでソフトであることがわかる。d 軌道のポテンシャルは TM ポテンシャルの方が深い、Si 原子は d 軌道の影響をほとんど考慮する必要はなく、それほど深刻ではない。これらより、TM ポテンシャルの方が平面波基底第一原理電子状態計算において収束がはやくなることを期待させる。

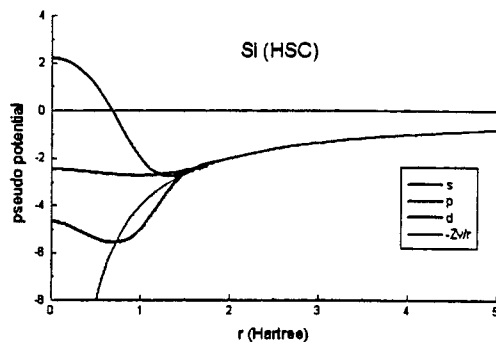


図 I.1.9 HSC 擬ポテンシャルの実空間値

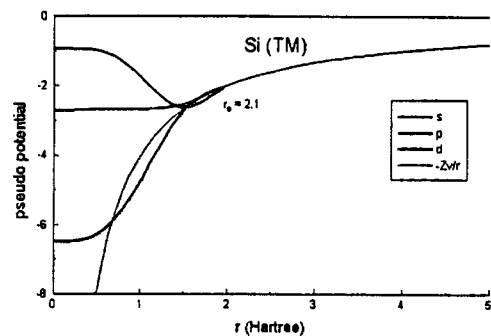


図 I.1.10 TM 擬ポテンシャルの実空間値

また、図 I.1.11 に擬ポテンシャルと真のポテンシャルのフーリエ変換値を示す。図 I.1.11 より、擬ポテンシャルを導入したことによって系のフーリエ変換性が高まったことは明らかである。また、図 I.1.13 に擬ポテンシャルのみのフーリエ変換値を示す。図 I.1.13 より、HSC と TM を比較すると TM ポテンシャルの方がフーリエ変換性が高いことがわかる。

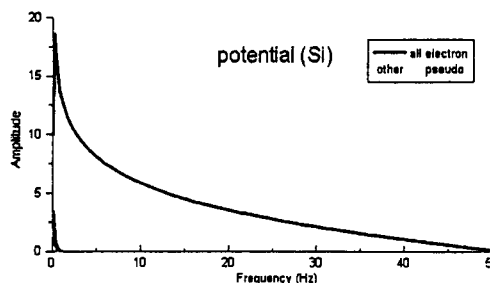


図 I.1.11 擬ポテンシャルと真のポテンシャルのフーリエ変換値

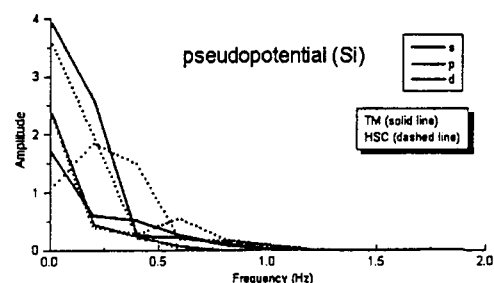


図 I.1.12 擬ポテンシャルのみのフーリエ変換値

図 I.1.13 に HSC 擬波動関数の実空間値、図 I.1.14 に TM 擬波動関数の実空間値を示す。この図からはフーリエ変換性について評価することはできない。HSC 擬波動関数について、 $r > r_c$ で全電子の波動関数と擬波動関数が一致していないのは、HSC 擬ポテンシャルでは数値解を解析解で近似しているのが原因である。また、図 I.1.15 に擬波動関数のフーリエ変換値を示す。若干 TM の方がフーリエ変換性が良いようにも見えるが、ほとんど同じである。

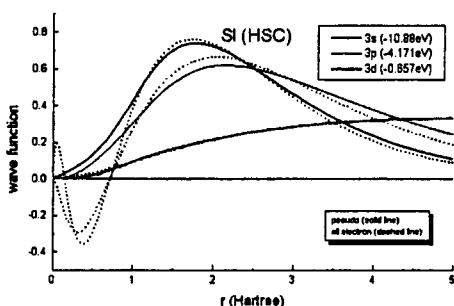


図 I.1.13 HSC 擬波動関数の実空間値

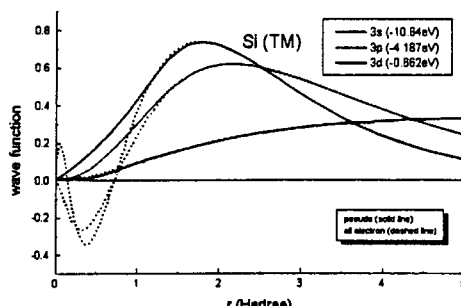


図 I.1.14 TM 擬波動関数の実空間値

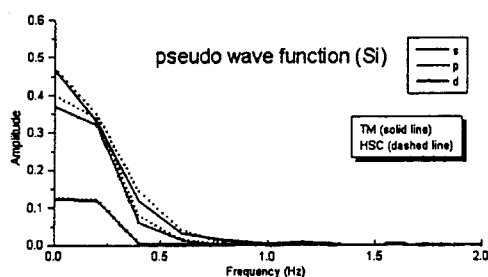


図 I.1.15 擬波動関数のフーリエ変換値

5.3 第一原理電子状態計算による収束性の評価

前述した方法にしたがって作成した TMポテンシャルを平面波基底の第一原理電子状態計算のトータルエネルギーの収束によって評価する。

アンモニア分子・水分子・シリコン結晶・ダイヤモンドでトータルエネルギーの収束性を確認する。

5.3.1 アンモニア分子

小さいクラスタモデルでの一例としてアンモニア分子の収束状況を HSC と TM で比較する。モデルは図 I.1.16に示すとおりである。

トータルエネルギーをカットオフエネルギーの関数として表現したのが図 I.1.17である。残念ながら現在行なえるもっとも大きな基底数でもトータルエネルギーは収束しきったとはいえない。これは、対象が結晶でなくクラスタ分子であることによる。

r_c を小さめに設定したポテンシャルは適度に設定したポテンシャルよりも収束が悪い。 r_c を小さめに設定することはそのポテンシャルのtransferability を高めることになる。それはしかし真のポテンシャルにより近い形であるため、フーリエ変換性が悪くなり、収束が悪くなると解釈することができる。

カットオフエネルギーをさらに上げることができれば TM の方が HSC より収束性が良いという結果を期待させるが、この結果からのみでは断定することはできない。分子のトータルエネルギーから、原子単体のトータルエネルギーの和を引くことによって解離エネルギーを算出することができる。計算してみたところ、実験値[10]が 12.89(eV) であるのに対して計算値は 19.03(eV) であった。

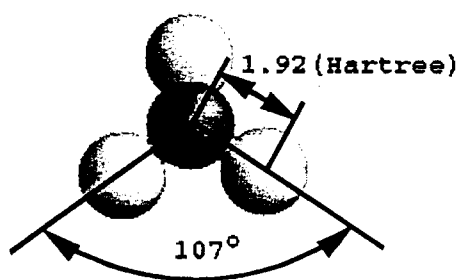


図 I.1.16 アンモニア分子のモデル

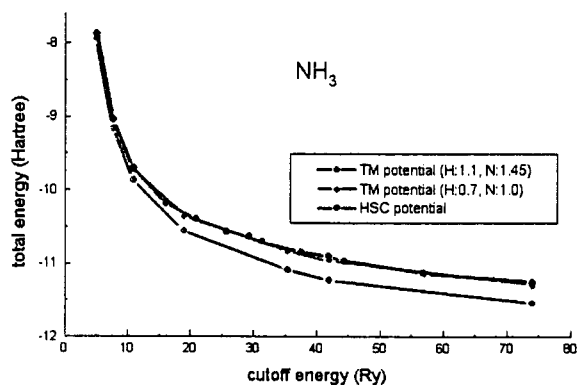


図 I.1.17 アンモニア分子の収束状況

5.3.2 水分子

クラスタモデルで水分子の収束状況を比較検証する。モデルは図 I.1.18 に示す通りである。収束状況は図 I.1.19 に示した。これより得られる結論はアンモニア分子の場合と、同じである。解離エネルギーは、実験値[10] 10.11(eV) に対して、計算値 13.46(eV) となった。

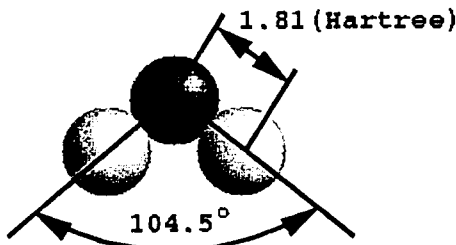


図 I.1.18 水分子のモデル

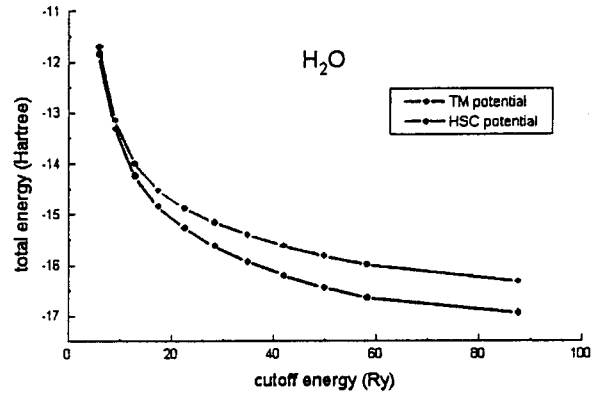


図 I.1.19 水分子の収束状況

5.3.3 シリコン結晶

結晶の一例としてシリコン結晶の収束状況を比較検討する。モデルを図 I.1.20 に、収束状況のグラフを図 I.1.21 に示す。図 I.1.21 より明らかに TM ポテンシャルが HSC ポテンシャルより収束が早い。また、アンモニア分子、水分子の結果と比較すると結晶の収束はクラスタに比べてけた違いには早いことがわかる。解離エネルギーは実験値[10] 4.63(eV) に対して、計算値は 5.49(eV) であった。

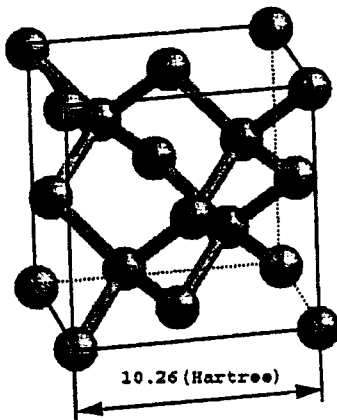


図 I.1.20 シリコン結晶のモデル

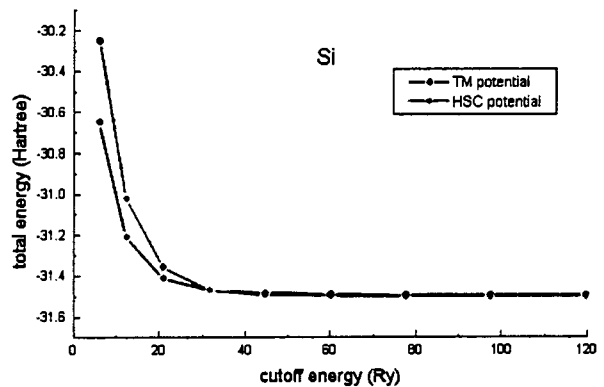


図 I.1.21 シリコン結晶の収束状況

5.3.4 ダイヤモンド

結晶の一例としてダイヤモンドの収束状況を比較検討する。モデルを図 I.1.22 に、収束状況のグラフを図 I.1.23 に示す。この結果も、シリコン結晶と同様、結晶の収束性の良さ と TM ポテンシャルの収束性の良さを示している。解離エネルギーは実験値[10]が 7.37(eV) であるのに対して計算値は 8.81(eV) であった。

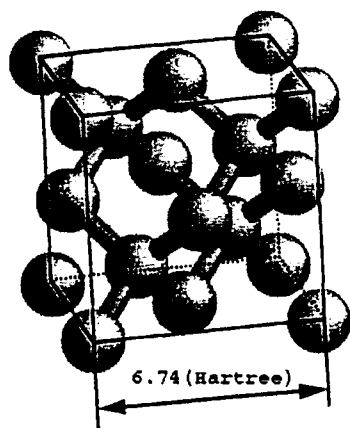


図 I.1.22 ダイヤモンドのモデル

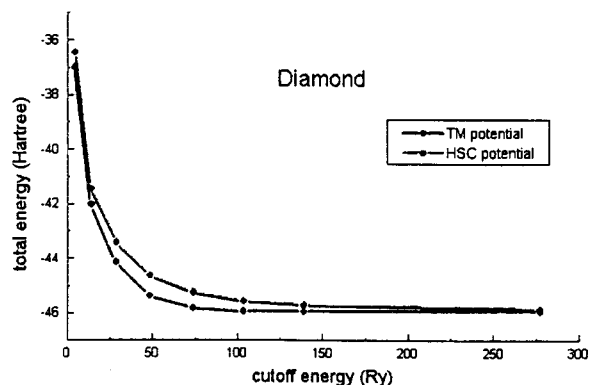


図 I.1.23 ダイヤモンドの収束状況

以上の結果からいえることは次の通りである。

- (1) クラスタ分子と結晶では結晶の方がトータルエネルギーがはやく収束する。つまり、ポテンシャルの評価を行なうには対象として結晶を選んだ方が良い。
- (2) TM ポテンシャルと HSC ポテンシャルを比較すると TM ポテンシャルを用いた方がトータルエネルギーがはやく収束する。
- (3) TM ポテンシャルについて r_c を小さめに設定することは系の transferability を高めることになるが、それは真のポテンシャルに近い形となるためトータルエネルギーの収束性は悪い。つまり、適切なコア半径を選んでやる必要がある。
- (4) transferability の程度を知る指標となる解離エネルギーは実験値と近い値を得た。

6. ポピュレーション解析

ポピュレーション解析[21]によって、注目する原子間の共有結合に関与している電子数が算出でき、反応による共有結合強度の変化や反応性を知ることができる。

6.1 アトミックポピュレーション(Atomic population)

Tight-binding 近似[22]に従い、式(1)の解である結晶内の波動関数 (Bloch 関数) $\Psi_i(\mathbf{r})$ を次式のように、原子の周りに局在した波動関数 $\phi_p^u(\mathbf{r})(\equiv \phi_p(\mathbf{r}-\mathbf{R}_u))$ によって展開する。

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_p C_p^i \psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (57)$$

ここに、

$$\psi_p(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_u^M \phi_p^u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_u) \quad (58)$$

ここで、 p は局在基底の番号、 u はスーパーセルの番号、 \mathbf{R}_u はスーパーセルの位置ベクトルを表す。 \mathbf{k} は Bloch 関数の波数ベクトルであり、結晶構造によって決まる代表的な波数ベクトル[23]を用いた。また、今回の計算では、局在基底としてガウス型軌道の MINI-1 基底(333/33)[24]を用いた。

周期関数 $\phi_p(\mathbf{r})$ と $\phi_q(\mathbf{r})$ の間の重なり積分 S_{pq} は、次式で表される。

$$S_{pq} = \sum_{\mathbf{k}} \int \psi_p^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_u^M \sum_v^M \int \phi_p^{u*}(\mathbf{r}) \phi_q^v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_v - \mathbf{R}_u)) \quad (59)$$

Mulliken に従って、原子 A に分配される電子の量 (アトミックポピュレーション) N_A を次式で定義する。

$$N_A = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \left(\sum_p^{\text{only A}} \sum_q^{\text{all}} \sum_i^{\text{occ}} C_p^{i*}(\mathbf{k}) C_q^i(\mathbf{k}) S_{pq}(\mathbf{k}) + \sum_p^{\text{all}} \sum_q^{\text{only A}} \sum_i^{\text{occ}} C_p^{i*}(\mathbf{k}) C_q^i(\mathbf{k}) S_{pq}(\mathbf{k}) \right) \quad (60)$$

すべての原子にわたる N_A の和は、全電子数に等しい。

6.2 ボンドポピュレーション(Bond population)

また、原子 A と原子 B の間の結合に関与する電子の量 (ボンドポピュレーション) を次式で定義する。

$$N_{AB} = \sum_{\mathbf{k}} \left[\sum_p^{\text{only A}} \sum_q^{\text{only B}} \sum_i^{\text{occ}} C_p^{i*}(\mathbf{k}) C_q^i(\mathbf{k}) S_{pq}(\mathbf{k}) + \sum_p^{\text{only B}} \sum_q^{\text{only A}} \sum_i^{\text{occ}} C_p^{i*}(\mathbf{k}) C_q^i(\mathbf{k}) S_{pq}(\mathbf{k}) \right] \quad (61)$$

この N_{AB} の値が正で大きいほど、結合部分に電子が集中し、強い結合が生じていると考えられ、反応の過程で注目する原子間の結合強度の変化が評価できる[10][21]。

7. 局所状態密度解析

式(48)により求めた局在基底関数に対する展開係数を用い、次式によって任意の原子 A に対する局所状態密度 $n_A(E)$ を求めた。

$$\begin{aligned} n_A(E) &= \sum_p^{onlyA} n_p(E) \\ &= 2 \sum_p^{onlyA} \sum_k \sum_i^{occ} |C_p^i(k)|^2 \delta(E_i(k) - E) \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、式(53)のデルタ関数は、 $\delta(E) \rightarrow \exp(-aE^2)$ (a は任意定数)と置き換えて計算し、状態密度関数 $n_A(E)$ をなめらかな関数にした。

8. まとめ

様々な材料表面現象を利用した加工技術の開発に必要な材料表面反応の定量的理解のためには、固体表面反応素過程の解明が不可欠である。本研究では観察が不可能な反応プロセスを量子力学の第一原理にもとづく分子動力学シミュレーションを実行するためのシミュレーションプログラムを開発・改良し、それを用いて、加工現象を理論的に解明し、加工特性の予測や新しい加工現象の探索を行うとともに、表面電子状態の解析をし、表面観察結果の理論的解明することを目指している。

以上の研究結果をまとめると、以下のようになる。

- (1) 開発・改良した第一原理分子動力学シミュレーションプログラムによって、固体表面反応素過程をより高速で高精度に実行することが可能であることを示した。
- (2) クラスタ分子と結晶では結晶の方がトータルエネルギーがはやく収束する。つまり、ポテンシャルの評価を行なうには対象として結晶を選んだ方が良い。
- (3) TM ポテンシャルと HSC ポテンシャルを比較すると TM ポテンシャルを用いた方がトータルエネルギーがはやく収束する。
- (4) TM ポテンシャルについて r_c を小さめに設定することは系の transferability を高めることになるが、それは真のポテンシャルに近い形となるためトータルエネルギーの収束性は悪い。つまり、適切なコア半径を選んでやる必要がある。
- (5) transferability の程度を知る指標となる解離エネルギーは実験値と近い値を得た。
- (6) 注目する原子間の共有結合に関与している電子数が算出でき、反応による共有結合強度の変化を知ることが可能なポピュレーション解析法を示した。
- (7) 局所状態密度の解析法を示した。

参考文献

- [1] W.Kohn and L.J.Sham:Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140, 4A (1965) 1133.
- [2] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter:Pseudopotentials that work: From H to Pu, Phy. Rev. B26, 6 (1979) 4199.
- [3] N.Troullier and L.Martins:Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phy. Rev. B43, 3 (1991) 1993.

- [4] J.P.Perdew and A.Zunger:Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phy. Rev. B*23, 10 (1981) 5048.
- [5] R.Car and M.Parrinello:Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, *Phys. Rev. Lett.* 55, 22 (1985) 2471.
- [6] I.Stich, R.Car, M.Parrinello and S.Baroni : Conjugate gradient minimization of the functional: A new method for electronic structure calculation, *Phys. Rev. B*39, 8 (1989) 4997.
- [7] 広瀬 喜久治, 基礎講座 これからの生産技術, 精密工学会関西支部, 1995
- [8] 坂本 正雄, MD 研究会原稿, 1995
- [9] 小出 昭一郎, 量子力学(I), 裳華房, 1995
- [10] 足立 裕彦, 量子材料化学入門, 三共出版, 1993
- [11] 森 正武, FORTRAN77 数値計算プログラミング, 岩波書店, 1995
- [12] D.R.Hamann, M.Schlüter and C.Chiang, *Phys.Rev.Lett.* 43, 1494 (1979)
- [13] G.P.Kerker, *J.Phys.C* 13, L189 (1980)
- [14] D.Vanderbilt, *Phys.Rev.B* 32, 8412 (1985)
- [15] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schlüter, *Phys.Rev.B* 26,4199 (1982)
- [16] 木原 寛・内田 希・生田 茂, 分子軌道法, 講談社サイエンティフィック, 1995
- [17] 山本良一, コンピュータによるシリコンテクノロジーI, 海文堂, 1990
- [18] 山本良一, コンピュータによるシリコンテクノロジーII, 海文堂, 1990
- [19] Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, edited by O.Madelung (Springer, Berlin, 1982), Vol. 17a
- [20] M.T.Yin and M.L.Cohen: Theory of lattice-dynamical properties of solids : Application to Si and Ge, *Phy.Rev. B*26, 6 (1982) 3259.
- [21] R.S.Mulliken: Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions I, *The Journal of Chemical Physics* , 23 (1955) 1833.
- [22] C.Kittel : Introduction to Solid State Physics (1976) John Wiley&Sons, Inc., New York.
- [23] D.J.Chadi and M.L.Cohen :Special points in the Brillouin zone, *Phy.Rev. B*8-12 (1973) 5747.
- [24] S.Huzinaga:physical science data 16,Gaussian basis sets for molecular calculations, Elsevier (1984)