

卒業論文

シリコンクラスターの解離に関する  
分子シミュレーション

通し番号 1-56 完

平成 11 年 2 月 5 日 提出

指導教官

庄司 正弘 教授

丸山 茂夫 助教授

70180 井上 知洋

## 第1章 序論 4

1.1 研究の背景	5
1.1.1 クラスタ	5
1.1.2 シリコンクラスタ	6
1.2 シリコンクラスタのレーザー解離実験	7
1.2.1 バッファガスとの衝突による解離実験	8
1.3 シリコンクラスタの構造に関する数値計算	10
1.4 研究の目的	11

## 第2章 計算方法 12

2.1 分子動力学法	13
2.2 ポテンシャル関数	14
2.2.1 Tersoff ポテンシャル	14
2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル	16
2.3 時間刻み	19
2.4 周期境界条件	20
2.5 クラスタの温度	22
2.6 温度制御	24
2.7 シリコンクラスタの構造	25
2.8 実際の計算系	26
2.8.1 Collision Dissociation のシミュレーション	26
2.8.2 高温解離のシミュレーション	30

## 第3章 結果と考察 32

3.1 $\text{Si}_{11}$ の解離	33
3.1.1 解離パターンの割合	33
3.1.2 解離機構	33
3.1.3 解離時間と温度	36

3.1.4 解離反応の活性化エネルギー	37
3.2 $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$ 他のサイズのシリコンクラスター	39
3.2.1 解離パターン	39
3.2.2 Arrhenius Plot	39
3.3 $\text{Si}_{11}$ の解離パターンに対する考察	43
3.3.1 複数の解離パスの存在	43
3.3.2 Collision Dissociation の実験条件	44
3.3.3 低温クラスターの計算	44
3.3.4 ポテンシャルモデルに対する考察	45
<u>第4章 結論 47</u>	
4.1 結論	48
4.2 今後の課題	49
<u>謝辞50</u>	
<u>参考文献51</u>	
<u>付録52</u>	
A. Tersoff ポテンシャルの微分形式	53

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

### 1.1.1 クラスタ

原子や分子などの粒子が数個から数千個集まった集合体をクラスターと言い、マクロな凝縮相と孤立分子の中間に位置している。距離の次元が原子レベルへと近づくにつれて、バルク物質の特性がどのように変化するかを理解するため、あるいは特定の有益な物質を発見するため、クラスターに関する研究は近年さかんに進められている。なかでも、 $C_{60}$ （バクミンスターフラーレン）[Fig. 1-1(a)]が1985年にKroto, Smalleyらにより発見され、その後大量生成法・単離法が発見されたことを契機に、炭素やシリコン原子が数個から100個程度集まった原子クラスターについての研究がここ数十年の間に活発に進められてきた。しかし、量的な生成法が既に確立した $C_{60}$ やカーボンナノチューブ[Fig. 1-1(d)]については半導体特性などの応用面の研究が進んできているのに対し、クラスターの生成機構をはじめ基礎的な理論についてはまだわかっていない部分が多い。マクロな量が採れない金属内包フラーレン[Fig. 1-1(c)]などその他のクラスターの特性を解明するためにも、クラスターに関する基礎的な理論の究明が求められている。

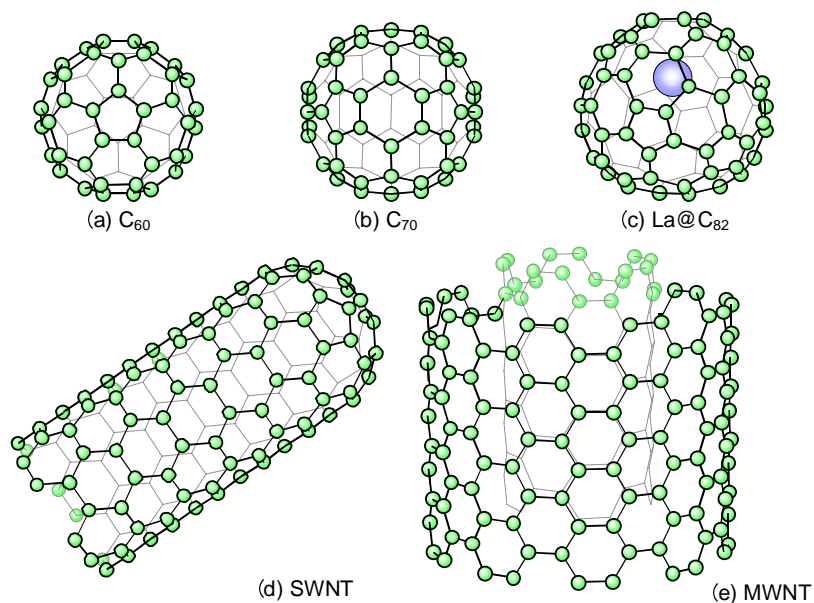


Fig. 1-1 様々なフラーレン

### 1.1.2 シリコンクラスター

電子素子の微細化に伴う特異化の影響の評価や、エッチング反応過程とCVDによる薄膜生成機構の解明など、工学的応用の面でのシリコンの重要性はますます高くなっている。特に半導体産業において回路パターンの微細化が現在のペースで進めば、距離の次元は近いうちに原子クラスターのサイズに達する。クラスターサイズでの物性値はバルク状態とは全く異なることが予想されるため、この次元でのシリコンの挙動を解明することが至急に求められている。またクラスターサイズのシリコンに対する理解が進めば、いわゆるナノテクノロジーにおいて中心的な役割を果たすことも期待できる。このような背景のもとでシリコンクラスターについて、その反応性や構造の解析など様々なアプローチが進められている。しかし炭素クラスターと異なり、シリコンクラスターはそれぞれのサイズについて多くの異性体が存在するため、大きなサイズのクラスター ( $\text{Si}_n; n=8$ ) について実験によって構造を決定することは困難であり、数値計算をはじめとして多くの理論的な研究が進められている。

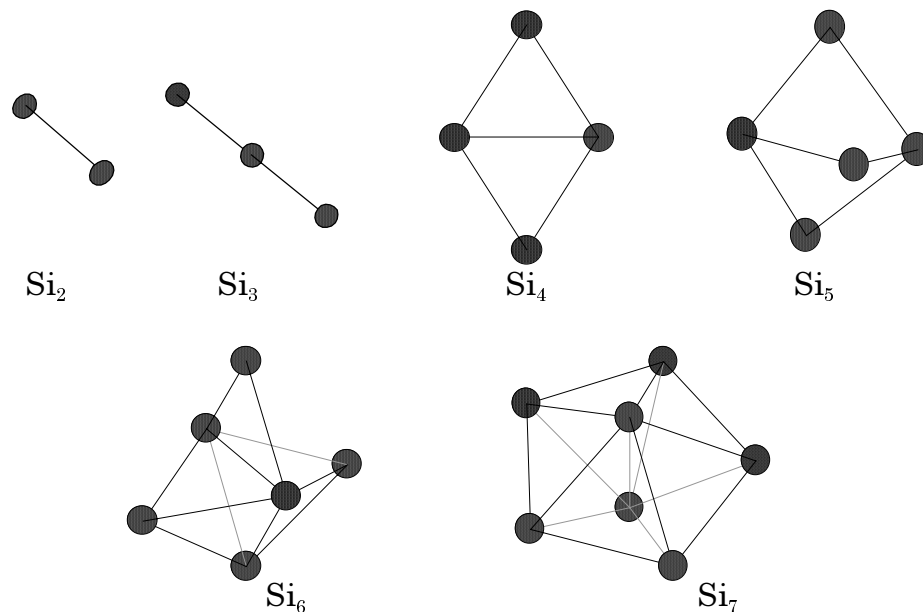


Fig. 1-2 シリコンクラスター( $2 \leq n \leq 7$ )の構造

## 1.2 シリコンクラスターのレーザー解離実験

原子・分子ビームを用いた薄膜生成技術において原子・分子クラスターの存在が薄膜性状に本質的な影響を与えることが明らかとなっており、さらにこれらのクラスターに対するレーザー光を用いた制御の可能性が示唆されている。ところが、原子・分子クラスターとレーザー光との干渉に関する物理機構には未知の部分が多く、実験的に一定のサイズのクラスターが一定の波長のレーザー光によってどのように干渉を受けるかの基礎的な知見が渴望されている。本研究室では、レーザー蒸発超音速膨張クラスター源を用いて一定のサイズレンジの原子・分子クラスターを生成し、飛行中のシリコンクラスターイオンに一定波長のレーザー光を照射することによってクラスターを解離させ、レフレクトロン型 TOF 質量分析装置による質量分析によって解離パターンを検証する実験を行った[Fig. 1-3]。その結果がFig. 1-4である。

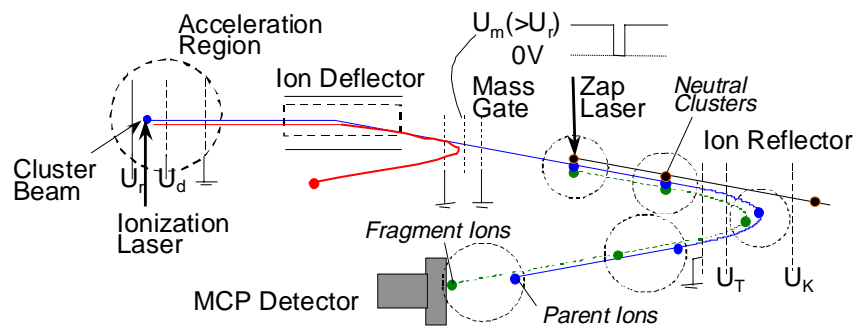


Fig. 1-3 TOF 質量分析装置

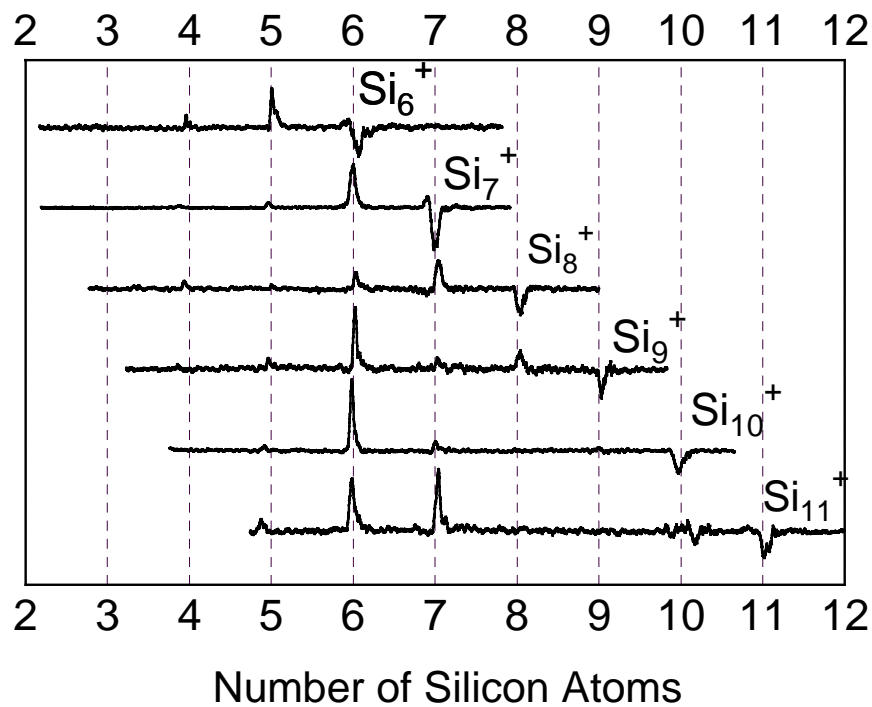


Fig. 1-4 シリコンクラスターの解離パターン

この結果を見て明らかのように、このサイズレンジの  $\text{Si}_n^+$  は  $\text{Si}_6^+$  に選択的に解離することがわかる。エネルギー的に  $\text{Si}_6^+$  は確かに安定であるが、他のサイズのクラスターと比べて際だって安定とは言い難く、 $\text{Si}_n^+$  から Si 原子が一つずつ解離していくとの仮定ではなぜ  $\text{Si}_6^+$  が選択的に残り  $\text{Si}_{n-1}^+$  が検出されないのかを説明することができない。この解離パターンに対して、解離後の結合エネルギーの和が解離パターンに大きな影響を与えるという説明もなされているが、詳しくはまだわかっていない。いずれにせよ、クラスターはレーザー照射により極めて短時間の間に解離していると予想されるのにもかかわらず、特定の pathway を選択するという結果は極めて興味深いことである。

### 1.2.1 バッファガスとの衝突による解離実験

シリコンクラスターの解離に関して、レーザー照射以外の方法で解離させた実験もある。M. F. Jarrold らはバッファガスとの衝突によってクラスターを解離させる実験を行った。Fig. 1-5はその実験装置の概略である。



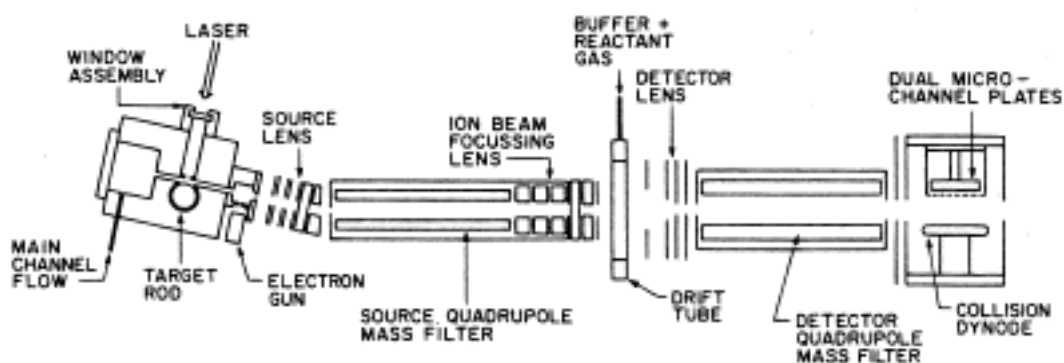


Fig. 1-5 Collision Dissociation の実験装置

この実験では、Quadrupole Mass Filter によって質量選別されたシリコンクラスターイオンを高い Injection Energy (並進運動エネルギー: 50 – 200eV) で打ち出し、Drift Tube のなかのバッファガス(Ne: 0.8Torr)と衝突させることによって Injection Energy をクラスターの内部エネルギーに変換し、解離させる。Drift Tube には弱い電場(1.0V/cm)がかけられており、解離したクラスターイオンは電場によって Detector Lens に導かれ、質量分析される。この実験においては、シリコンクラスターは比較的長い時間 (~ $\mu\text{s}$ –ms) をかけながら高温で解離していると予想される。しかし Jarrold は、Collision Dissociation によって得られた解離パターンはレーザー解離実験のパターンとほぼ一致したとしている。

二つの解離実験では現象の時間スケールが全く異なっているのにも関わらず同じパターンが得られたという事実は、シリコンクラスターの解離現象の特殊性を示している。

### 1.3 シリコンクラスターの構造に関する数値計算

シリコンクラスターに関する理論的な研究は、主に数値計算の面から進められてきた。現在までに、非経験的(ab initio)な分子軌道法を使った非常に厳密な計算によって7量体以下のシリコンクラスター ( $\text{Si}_n$ ;  $n = 7$ ) の構造はほぼ確定している。8量体以上のクラスターについても Møller-Plesset(MP)法や密度汎関数法を使った計算により、エネルギー的に最安定な原子配置を求める努力が続けられている。しかし、イオン化エネルギーなどの実験値と広く一致するような結果はまだ得られていない。

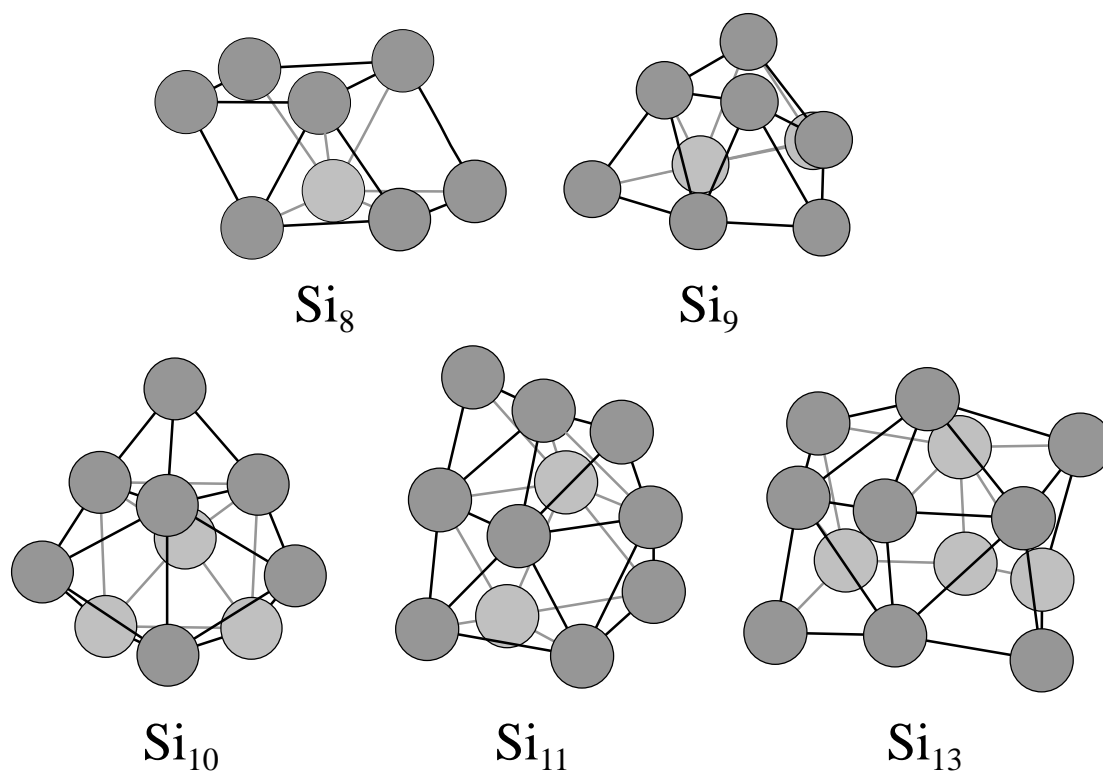


Fig. 1-6 密度汎関数法によって得られたシリコンクラスターの構造の例

## 1.4 研究の目的

シリコンクラスターの解離実験によって得られた極めて興味深い結果に対して、前述のような数値計算によって得られた原子構造やイオン化エネルギー、解離エネルギー、あるいはエネルギー的な安定性などをもちいて様々な説明がされている。これらの議論の多くは主にエネルギー論の立場から見たものであるが、エネルギー的に最安定な構造といういわば静的な特性を以て、クラスターの解離という動的な現象を説明しようとするものである。少なくとも Collision Dissociation の実験ではクラスターはかなりの高温(>3000K)で解離していると予想されるが、その状態ではクラスターの構造は振動により絶えず変化しているはずである。このときの解離パターンを、低温での最安定構造のみによって説明しようとする議論には疑問を持たざるを得ない。そこで、本研究ではシリコンクラスターの解離現象では解離過程における動的な機構がより重要であると考え、時間軸に沿って分子の挙動を追うことができる分子動力学法(Molecular Dynamics Method)によって計算機実験を行い、高温クラスターの解離過程を検証することを目的とした。

## 第2章 計算方法

## 2.1 分子動力学法

分子動力学法では各分子の位置に依存する関数として系全体のポテンシャルエネルギー  $E$  を定義し，各分子  $i$  は Newton の運動方程式

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.14)$$

に従う質点として扱う．これを数値積分することにより，各時間での分子の位置と速度が求まる．積分法には Taylor 展開の第 2 項までの近似による Verlet 法を用いた．その差分式は以下のとおりである．

微小時間  $\Delta t$  について  $\mathbf{r}_i$  を 2 次の項まで Taylor 展開をすると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.16)$$

両式の和と差をとると

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) \quad (2.18)$$

よって時刻  $t + \Delta t$  での速度と  $t$  での速度が

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)\} \quad (2.20)$$

で与えられる．この方法は数値計算上安定であり発散は起こらないことが知られている．単純な Verlet 法では位置と速度の時刻が  $\Delta t$  ずれているため，実際の計算では次の差分式

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} \{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)\} \quad (2.22)$$

を使った改良 Verlet 法を用いている．

## 2.2 ポテンシャル関数

分子動力学法で用いるポテンシャル関数には大きく分けて二つの種類がある．一つは原子間の結合を基本にした古典的ポテンシャルモデルで，比較的計算負荷が低いことから表面科学などの領域で広く利用されている．一方，古典的なモデルでは扱い難い現象を扱うために量子力学的な要素を取り入れた tight-binding ポテンシャルが考案されている．本研究では，シリコン—シリコン間の原子間相互作用に対し古典モデルの一つである Tersoff ポテンシャルを採用した．なお，2.8節にて述べるシリコン—ネオン間，およびネオン—ネオン間の相互作用に関しては，方向性のない2体間ポテンシャルである Lennard-Jones ポテンシャルを用いた．ここではそれぞれについて説明する．

### 2.2.1 Tersoff ポテンシャル

本研究ではシリコンクラスターの解離に関して，どの程度古典的なモデルで説明できるかを評価するために，まずは古典的なポテンシャルを用いて計算を進めることにした．今回採用したポテンシャルは，Tersoff らが主にシリコンの計算のために考案した，結合価関数を含む多体間ポテンシャルである．

系全体のポテンシャルエネルギー  $E_s$  は各原子間の結合エネルギーの総和により次のように表される．

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\}$$

ここで  $r_{ij}$  は原子  $i, j$  間の距離である． $f_R(r)$  ,  $f_A(r)$  はそれぞれ斥力項，引力項にあたり，以下に示すように Morse 型の指数関数で表されている．

$$\begin{aligned} f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\ f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r) \end{aligned}$$

$f_C(r)$  はカットオフ関数であり，遠距離の原子間相互作用は無視されている．

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

$f_R(r)$ ,  $f_A(r)$ にかかる係数  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  はこのポテンシャルを特徴づける結合価関数であり, 原子  $i$ ,  $j$  間の結合状態を意味している.

$$a_{ij} = 1$$

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

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos\theta)^2}$$

具体的には, 結合  $i-j$  と隣り合う結合  $i-k$  が存在すると[Fig. 2-1], その角度  $\theta_{ijk}$  に応じて結合の状態が変化するかたちとなる. [Fig. 2-2, Fig. 2-3]

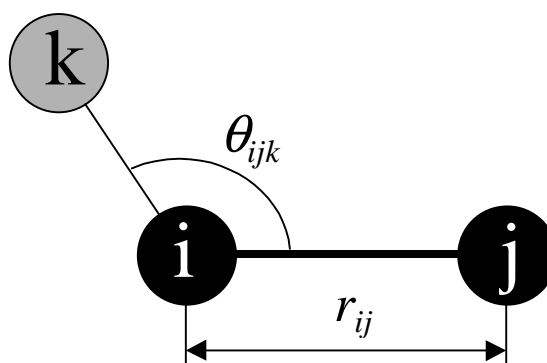


Fig. 2-1 結合  $i-j$  と結合  $i-k$

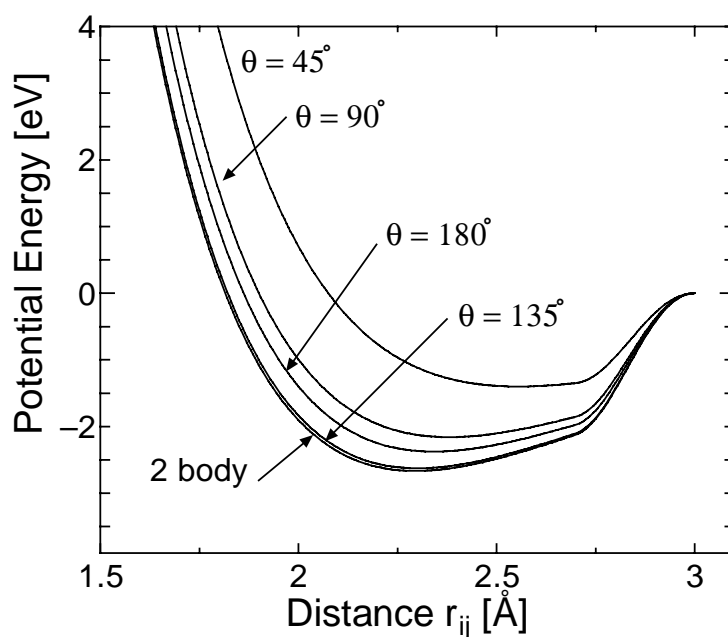


Fig. 2-2  $i-j$  結合の変化による  $i-j$  結合の変化

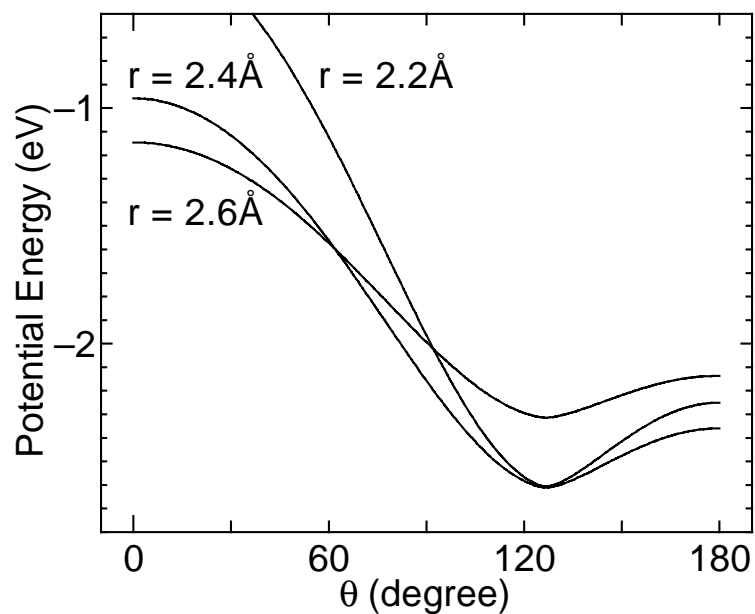


Fig. 2-3 の極小値

各パラメータの値はTable 2-1の通りである .

Table 2-1 Tersoff ポテンシャルのパラメータ

$A$ (eV)	$1.8308 \times 10^3$	$c$	$1.0039 \times 10^5$
$1.8308 \times 10^3$	$4.7118 \times 10^2$	$d$	$1.6217 \times 10^1$
$B$ (eV)	$4.7118 \times 10^2$	$h$	$-5.9825 \times 10^{-1}$
$_1$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	2.4799	$R$ ( $\text{\AA}$ )	2.85
$_2$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1.7322	$D$ ( $\text{\AA}$ )	0.15
	$1.1000 \times 10^{-6}$		
$n$	$7.8734 \times 10^{-1}$		

## 2.2.2 Lennard-Jones ポテンシャル

希ガス元素などのファンデルワールス力を表現する場合，一般に分子間距離の一価関数で表される .



$$E_{L-J} = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right\}$$

ここで $\varepsilon$  はエネルギーのパラメータであり  $E_{L-J}$  の極小値となる． $\sigma$  は長さのパラメータであり  $r = \sigma$  のとき  $E_{L-J} = 0$  となる．Fig. 2-4にその概形を示す．

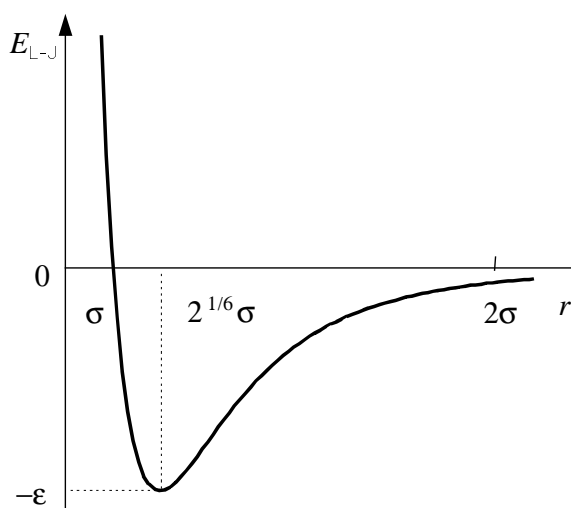


Fig. 2-4 Lennard-Jones ポテンシャル

アルゴン，ネオンなどに関して比熱など熱物性値のデータからそれぞれ  $\varepsilon$ ， $\sigma$  の値が求められている．シリコンについてのパラメータは存在しないので，本研究ではエネルギーが極小となる  $2^{1/6}\sigma$  をシリコンのファンデルワールス半径の2倍として定め， $\varepsilon$  をグラファイトの層間距離とエネルギーから求められた炭素のファンデルワールスポテンシャルの値としている．ここから，Lorentz-Bertherot の組み合わせ法則

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) , \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}$$

によって，シリコン—ネオンの組み合わせの  $\varepsilon$ ， $\sigma$  を決定した．シリコンのパラメータに関しては根拠の非常に乏しいものとなっているが，2.8節にて後述するようにこのポテンシャルはシリコンクラスターとバッファガスとの衝突を検証するために参照しているのみで，本質的な役割は果たしていない．Table 2-2に本研究で用いた各分子間での Lennard-Jones パラメータ  $\varepsilon$ ， $\sigma$  を示す．

Table 2-2 Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータ

Combination	$\sigma$ (eV)	$\epsilon$ (J)
Ne-Ne	2.72	$6.489 \times 10^{-22}$
Si-Ne	3.23	$4.995 \times 10^{-22}$
(Si-Si)	(3.74)	( $3.845 \times 10^{-22}$ )

## 2.3 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある．局所誤差は1ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり，時間刻み $\Delta t$ が小さいほど小さくなる．一方，累積誤差はこの局所誤差が全積分区間で累積されたもので，全ステップ数  $\propto 1/\Delta t$  が大きいほどこの誤差は増える．したがって $\Delta t$ は小さければよいというものでもない．また，シミュレーションの時間スケールは $\Delta t$ に比例することから， $\Delta t$ はエネルギー保存の条件を満たす範囲でできるだけ大きくするのが望ましい．本研究では，系全体のエネルギーが保存される最大の値として $\Delta t = 2.5$  fs とした．

## 2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えると、通常のマクロな性質を持つ物質には  $10^{23}$  個程度の分子が含まれることになるが、計算機でこれらすべてを取り扱うのは現実的でない。そこで、一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域（基本セル）の中に配置するがここで境界条件を設定する必要がある。分子動力学法でよく用いられる周期境界条件では、計算領域の周りすべてに計算領域とまったく同じ運動をするイメージセルを配置する。（Fig. 2-5は、二次元平面内の運動の場合を表す）

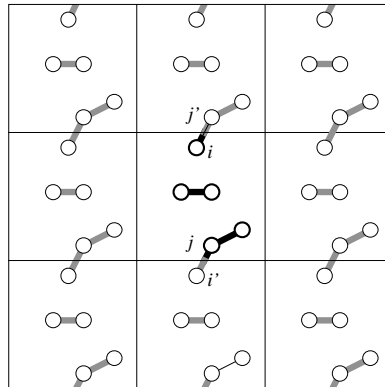


Fig. 2-5 周期境界条件

計算領域内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる。また計算領域内の分子には計算領域内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる。このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶ事になり、これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる。実際の計算においては、計算時間の短縮、空間当方性の実現のため、分子  $i$  に加わる力を計算する際、分子間距離  $r$  が打ち切り距離より離れた分子  $j$  からの力の寄与は無視する。ここでは、注目している分子にかかる力は、その分子を中心とした計算領域の一辺の長さ  $lv$  の立方体内にある分子からのみとした。分子  $i$  から見た分子  $j$  の位置ベクトルの成分が、 $lv/2$  より大きいとき  $lv$  だけ平行移動する事によって実現する。Fig. 2.5 の場合、分子  $i$  に影響を及ぼす分子  $j$  はイメージセル内の分子  $j'$  として、逆に分子  $j$  に影響を及ぼす分子  $i$  はイメージセル内の分子  $i'$  考えるわけである。Tersoff ポテ

ンシャルなどカットオフ関数により打ち切り距離が定義されている場合は  $lv$  をその距離の 2 倍以上にとれば問題ない。

## 2.5 クラスターの温度

カットオフ距離よりも短い距離にいる二つのシリコン原子間に結合が存在すると仮定し，結合によって結ばれているシリコン原子の集団をクラスターと定義する． $n$  個のシリコン原子で構成されるクラスター  $c$  の質量中心の位置  $\mathbf{x}_0^c$ ，速度  $\mathbf{v}_0^c$  は

$$\mathbf{x}_0^c = \frac{\sum_i m_i \mathbf{x}_i}{m^c}, \quad \mathbf{v}_0^c = \frac{\sum_i m_i \mathbf{v}_i}{m^c}, \quad m^c = \sum_i m_i$$

で表される．この動く座標系から見た原子  $i$  の運動を考え，その位置，速度を

$$\begin{cases} \mathbf{x}_i = \mathbf{x}_0^c + \mathbf{r}_i & \sum_i m_i \mathbf{r}_i = 0 \\ \mathbf{v}_i = \mathbf{v}_0^c + \mathbf{u}_i & \sum_i m_i \mathbf{u}_i = 0 \end{cases}$$

とする．クラスターの運動エネルギー  $E_K$  は

$$E_K = \sum_i \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i|^2 = \frac{1}{2} m^c |\mathbf{v}_0^c|^2 + \sum_i \frac{1}{2} m_i |\mathbf{u}_i|^2$$

となりクラスター全体としての並進運動エネルギーとその動座標系（クラスター内）での原子の運動エネルギーの総和に分解できる．さらにクラスター内での原子運動について分子全体の角速度を  $\boldsymbol{\omega}^c$  とすると

$$\boldsymbol{\omega}^c = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{u}_i}{I^c}$$

$$I^c = \sum_i m_i |\mathbf{r}_i|^2$$

ここで  $I^c$  はクラスターの回転慣性モーメントである．原子  $i$  の運動をクラスターの質量中心に対する振動と回転に分けると

$$\mathbf{u}_i^{rot} = \boldsymbol{\omega}^c \times \mathbf{r}_i, \quad \mathbf{u}_i^{vib} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_i^{rot}$$

となる．これらの関係を用いるとクラスター的全運動エネルギー  $E_K$  は

$$\begin{aligned} E_K &= E_K^{trans} + E_K^{rot} + E_K^{vib} \\ &= \frac{1}{2} m^c |\mathbf{v}^c|^2 + \frac{1}{2} I^c |\boldsymbol{\omega}^c|^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i |\mathbf{u}_i^{vib}|^2 \end{aligned}$$

と表され，並進エネルギー  $K_T$ ，回転エネルギー  $K_R$ ，振動エネルギー  $K_V$  に分離される．

全体の原子数が  $N$  のとき，クラスターの温度及び系全体の温度を  $T^c, T^{tot}$  とすると，クラスターのエネルギー  $E_K^c$  及び系全体のエネルギー  $E_K^{tot}$  は

$$E_K^c = \frac{3}{2} n k_B T^c, \quad E_K^{tot} = \sum E_K^c = \frac{3}{2} N k_B T^{tot}$$

と表される。  $k_B$  は Boltzmann 定数である。

クラスターの運動の自由度に関して並進自由度  $\nu^{trans}$ ，回転自由度  $\nu^{rot}$ ，振動自由度  $\nu^{vib}$  はそれぞれ Table 2-3 のように定義される。

Table 2-3 クラスターの並進，回転，振動自由度

	$\nu^{trans}$	$\nu^{rot}$	$\nu^{vib}$
monomer	3	0	0
dimer	3	2	1
$n$ -mer ( $n > 2$ )*	3	3	$3(n-2)$

クラスターの並進温度，回転温度，振動温度はそれぞれの自由度  $\nu$  を用いてそれぞれ

$$E_K^{trans} = \frac{1}{2} \nu^{trans} k T^{trans}$$

$$E_K^{rot} = \frac{1}{2} \nu^{rot} k T^{rot}$$

$$E_K^{vib} = \frac{1}{2} \nu^{vib} k T^{vib}$$

と表される。また，内部運動 = 回転運動 + 振動運動と定義するときも同様であり，内部温度

$T^{intra}$  は次のように定義される。

$$\begin{cases} E_K^{rot} + E_K^{vib} = \frac{1}{2} (\nu^{rot} + \nu^{vib}) k T^{intra} \\ \sum (E_K^{rot} + E_K^{vib}) = \frac{1}{2} \sum (\nu^{rot} + \nu^{vib}) k T^{intra} \end{cases}$$

平衡状態においては

$$T = T^{trans} = T^{rot} = T^{vib}$$

となる。

## 2.6 温度制御

本研究のシミュレーションでは、前節で述べたクラスターの並進、回転、振動温度をそれぞれ独立に制御することが可能である。具体的には、 $\Delta t$  毎に目標温度  $T_D$  との温度差が  $r$  倍になるよう、それぞれの速度成分にスケーリングを施している。このときの制御された温度は次のようになる。

系の温度を  $T(t)$ 、 $\Theta = T - T_D$  とおくと、発熱が無い場合には

$$\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{\Theta}{\tau_T}$$

なる微分方程式が成り立つので ( $\tau_T$  は温度制御の特性時間)

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-t/\tau_T)$$

$$\frac{\Theta(t + \Delta t)}{\Theta(t)} = \exp(-\Delta t/\tau_T)$$

$$\tau_T = -\frac{\Delta t}{\log(r)}$$

なる関係がある。

本研究で基本的に用いられている値は次の通りである。

$$\Delta t = 50 \text{ fs}, \quad r = 0.6$$

$$\tau_T = 97.9 \text{ fs}$$



## 2.7 シリコンクラスターの構造

Tersoff ポテンシャルによって得られたシリコンクラスターの構造を以下に示す。

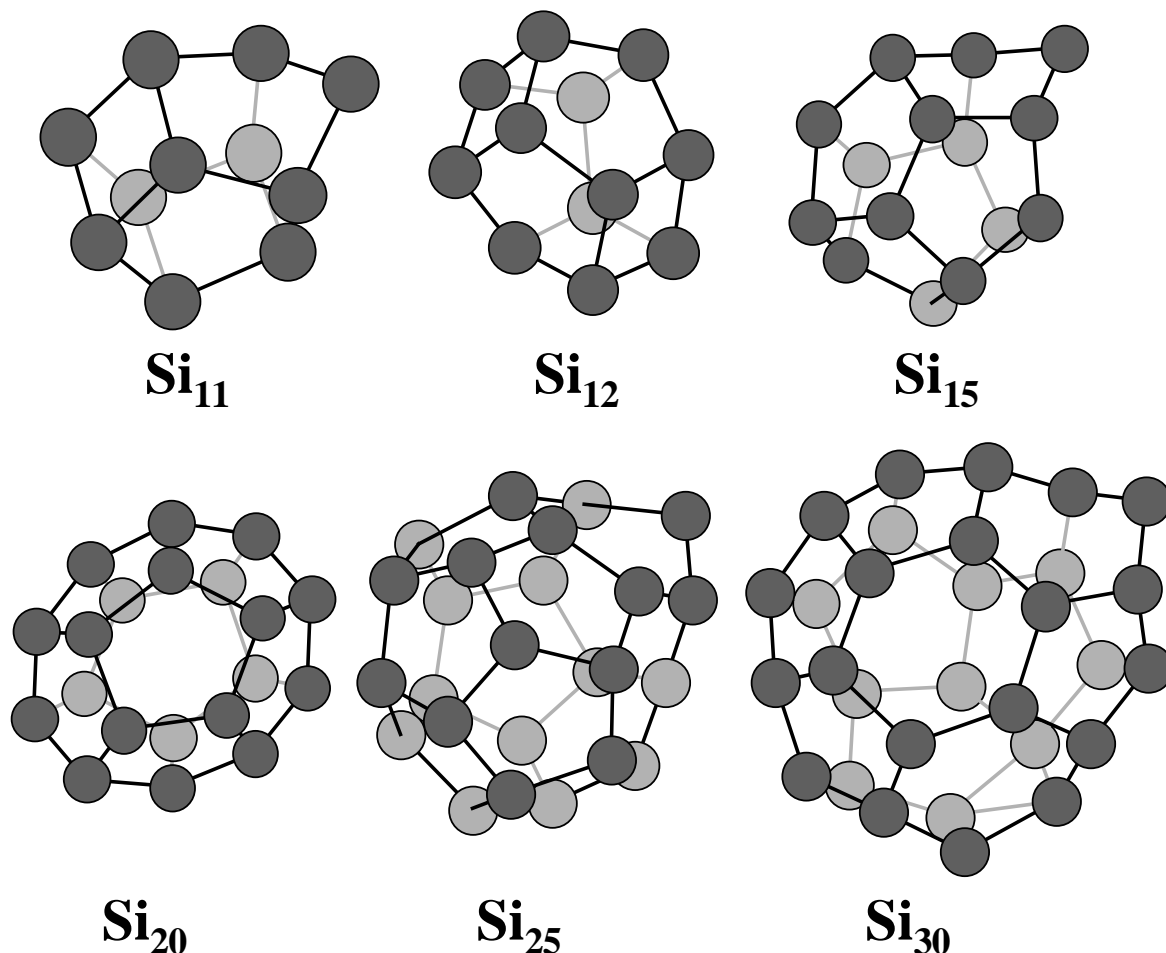


Fig. 2-6 Tersoff ポテンシャルによるシリコンクラスターの構造

これは  $Si_{11}$  に関してはFig. 1-6の配置を，それ以外はダイヤモンド型の配置をスタートとして 2500K 程度まで温度を上げ，その後 5 ns かけて室温(300K)まで冷却して得たものである．必ずしもこの配置がエネルギー的に最も低い状態である保証はないが，かなり安定な配置であることは確かである． $Si_{11}$  についてはFig. 1-6の構造と異なっているが，Fig. 1-6の配置も Tersoff ポテンシャルにおいてローカルミニマムになっていることは確認できた．シリコンクラスターはここに挙げた 30 量体以下のサイズでは，フラーレン的なケージ構造をとっているが，これ以上の大きさになると内部にも原子を含む構造に遷移する．

これらの配置は後述する実際の計算系で初期条件として使っている．初期条件に関する考察は2.8.2(b)で述べる．

## 2.8 実際の計算系

本研究の目的は、1.2節にて説明したシリコンクラスターのレーザー解離実験に対して、シミュレーションによってその動的な解離機構を解明することである。しかし、一般に分子動力学法のなかでレーザー照射という現象をモデル化するのは難しいため、今回の研究ではクラスターの高温解離現象を扱うことにした。そこで、高温解離現象の計算を行う指針を得るために、レーザー解離実験と同じ結果が得られるとされている Collision Dissociation の実験 (1.2.1節) を想定したシミュレーションをまず行った。その後、そこから得られた結果を基に、温度制御によって高温にされたクラスターが解離する過程を計算した。ここではその二つのシミュレーションの詳細を説明する。

### 2.8.1 Collision Dissociation のシミュレーション

#### (a) 圧力

1.2.1節で紹介した Jarrold の実験ではバッファガスは常温で 0.8Torr という低い圧力になっている。この圧力では

$$PV = n_{Ne} k_B T$$

より、ネオン分子の個数  $n_{Ne} = 100$  のとき、 $3.9 \times 10^{-23} \text{m}^3 = (1570 \text{\AA})^3$  という体積をしめる。シリコンクラスターのサイズがせいぜい  $20 \text{\AA}$  程度であることを考えれば、この圧力で計算することは計算時間の都合上現実的でない。この系では、全方向に周期境界条件を施した一辺  $200 \text{\AA}$  の立方体に、100 個のネオン分子を配置して計算を行った。このときの圧力は 388Torr (約 0.5 気圧) である。0.8Torr の圧力での温度上昇の速度については 3.3.2 節で検証する。

#### (b) 電場の影響

実際の実験装置では、衝突によって並進運動エネルギーを失ったクラスターイオンを検出部に導くため、Drift Tube [Fig. 1-5] 内に  $E_D = 1.0 \text{ [V/cm]}$  という弱い電場がかかっている。このときに  $\text{Si}_n^+$  に掛かる力  $F_D$  は、

$$E_D = 1[\text{V/cm}] = 1 \times 10^2 [\text{N/C}]$$

$$F_D = e \cdot E_D = 1.6 \times 10^{-17} [\text{N}]$$

となる． $e$  は電気素量である．一方 Si-Ne 間の分子間相互作用では，Lennard-Jones ポテンシャルにおいて  $r = \sigma$  のとき  $F_{LJ} = 24 \epsilon / \sigma = 3.7 \times 10^{-11}$  となる． $F_D \ll F_{LJ}$  であるので，計算では  $F_D$  を無視し，Injection Energy だけを初期条件として入力した．

### (c) 計算条件

Collision Dissociation のシミュレーションではサンプルとして  $\text{Si}_{11}$  を解離させた．クラスタのサイズが小さい程量子力学的な影響が大きくなり，今回のポテンシャルでは扱いにくくなる．このため，本研究室のレーザー解離実験（1.2節）で結果が得られている最大のサイズである 11 量体を対象とした．

初期条件として， $\text{Si}_{11}$  は Fig. 2-6 の配置を，バッファガスのネオンについてはランダムな位置と，300K のボルツマン分布に従うランダムな速度を持つ気体を用いた． $\text{Si}_{11}$  は周期境界条件を施された計算領域のなかで，70eV の Injection Energy を初速度として一方向に加えられる [Fig. 2-7]．なおこの系では，バッファガスは 300K を保つように温度制御されているが，クラスタ本体に対しての温度制御はいっさい行われず，クラスタはネオン分子との衝突のみによってエネルギーを与えられる．

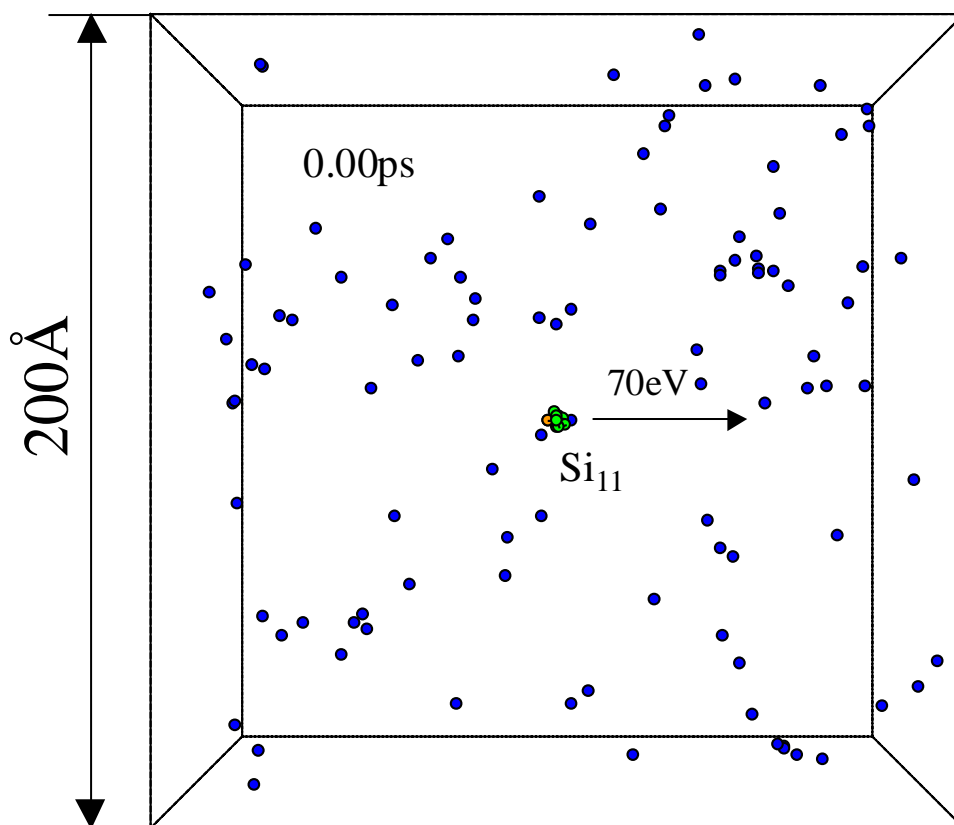
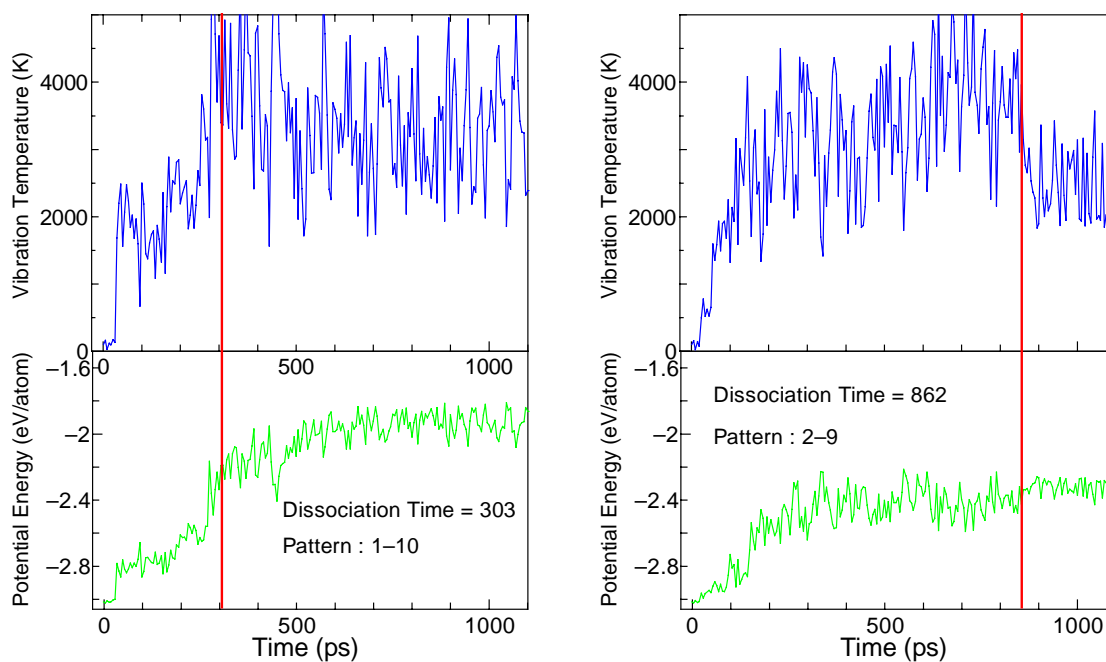


Fig. 2-7 初期配置

## (d) 結果

前述の条件の計算によって得られた結果を以下に示す．ここでは，乱数により生成されるバッファガスを入れ替えることによって，複数の計算を行っている．



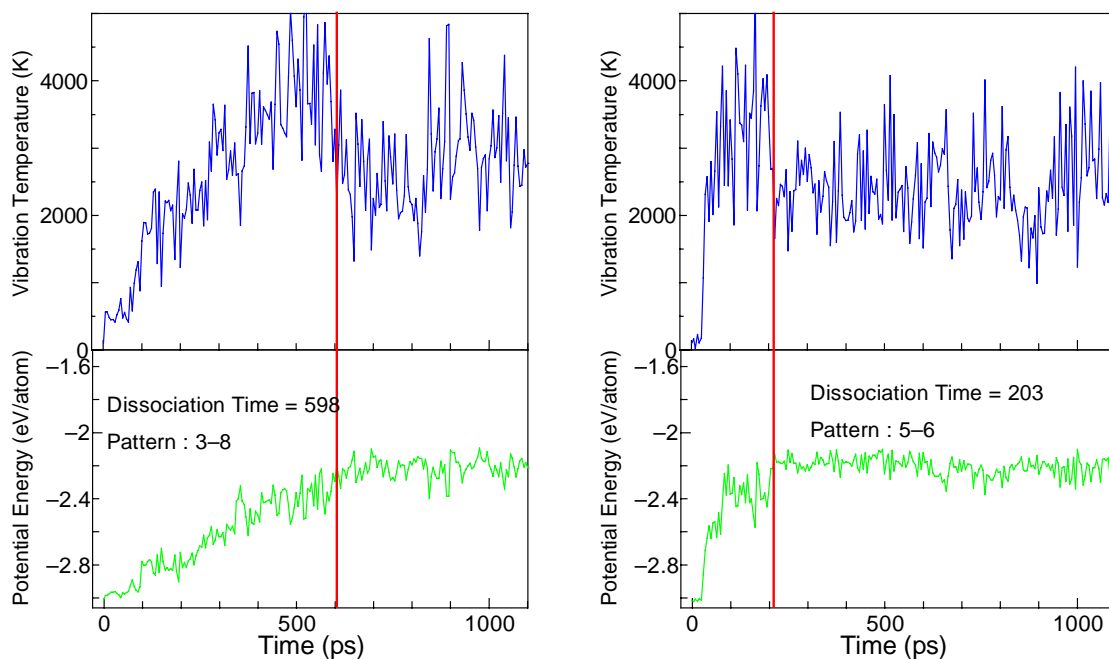


Fig. 2-8  $\text{Si}_{11}$  の解離の温度履歴

振動エネルギーに比べて回転エネルギーは極めて小さいので，クラスターの内部エネルギーは振動温度で代表できる．Fig. 2-8の他にも十数回の計算を行ったが，おなじ条件でもクラスターの温度の上がり方は試行によってかなり変わってくることがわかった．また，温度やポテンシャルエネルギーの履歴と解離パターンについての相関を見いだすことはできなかった．しかし，Fig. 2-8から読みとれるとおり，クラスターは一度 3500K 近くまで振動温度が上がった後に解離することがわかった．そこで解離過程をより詳細に検証するため，バッファガスによらず，直接温度制御によってクラスターを高温にし，解離させる方法を採用することとした．

Fig. 2-9に実験で得られた  $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$  の特徴的なパターンで解離した試行[Fig. 2-8右下]の，解離直後の様子を示す．図においてシリコン原子の色の違いは結合手の数を意味している．

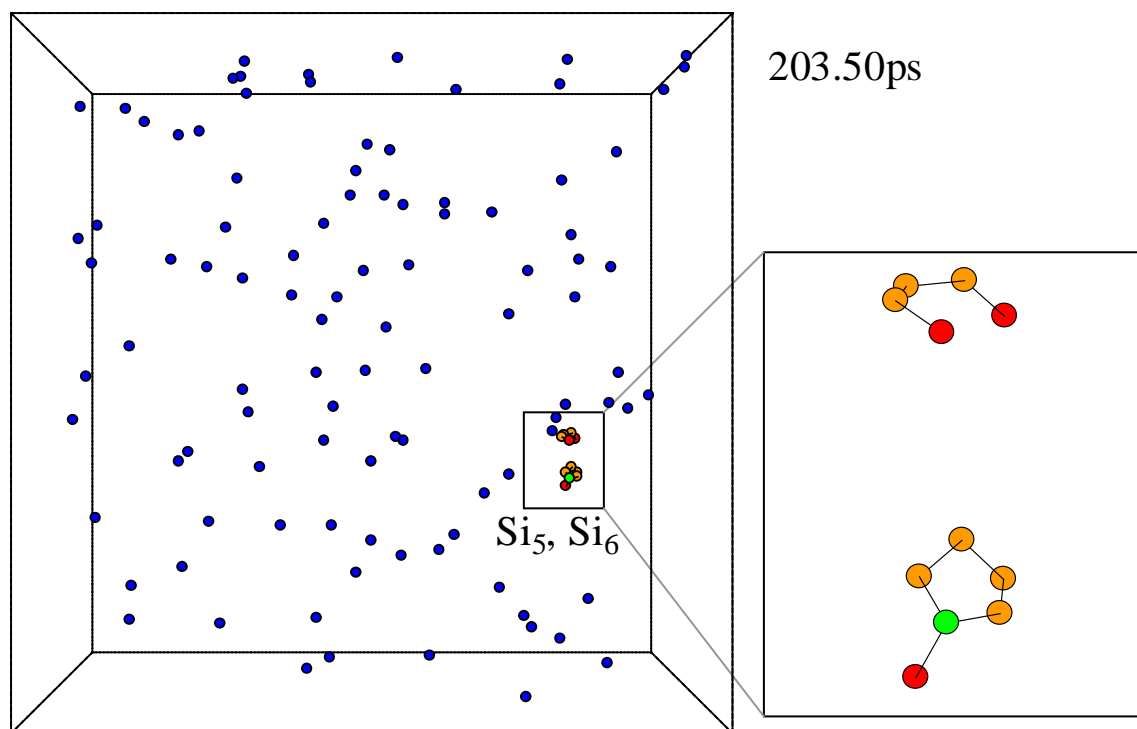


Fig. 2-9 Collision による解離の様子

## 2.8.2 高温解離のシミュレーション

Collision Dissociation のシミュレーションにより，前述の条件での計算では， $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$  の実験的に特徴的な解離パターンも見られるものの，実験の条件ではほとんど観察されないパターンである  $Si_{11} \rightarrow Si_1 + Si_{10}$ ， $Si_{11} \rightarrow Si_2 + Si_9$  のパターンが優勢であることがわかった．そこで計算時間を短くして多くの試行を行い，解離現象を統計的に扱うために，直接の温度制御によってクラスターを解離させる計算を行った．

### (a) 計算方法

計算領域内に  $Si_n$  ( $n = 11, 12, 15, 20, 25, 30$ ) を単独で配置し，300ps の間にクラスターの内部温度（回転温度，振動温度）を常温から目標温度(3300K ~ 3800K)まで制御する．並進温度については，解離過程を見やすくするために制御せず，0K に放置されている．300ps の間にクラスターの全ての振動モードが励起されていると考えられる．300ps 以後は全ての制御を止め

て全エネルギー一定のもと 5ns 以下の間、クラスターが解離するまで計算する。

### (b) 初期条件の影響

この計算系についてもクラスターの初期配置にはFig. 2-6の配置を用いている。その上で、クラスターの初期速度にボルツマン分布のランダムな速度を入れて複数の試行を実現している。これは物理的に意味のある方法ではないが、クラスターは解離するまでの数 100ps の間に激しく構造を入れ替えているため[Fig. 2-10]、常温で配置した初期状態が計算結果に対して深刻な影響を与える可能性は無いと考えられる。

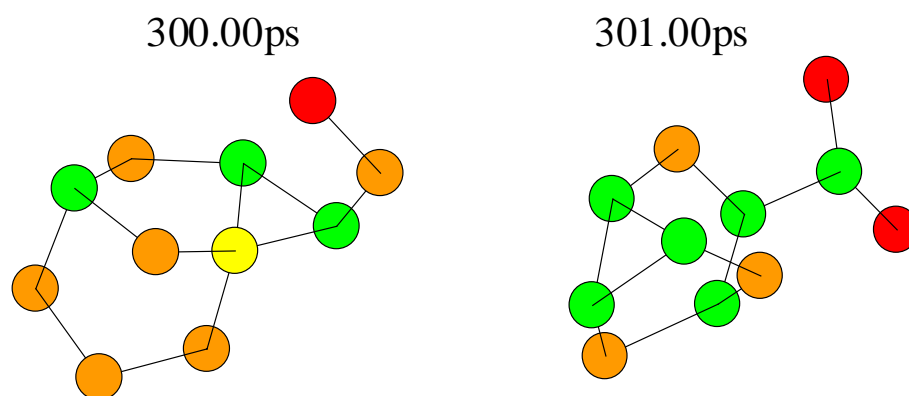


Fig. 2-10 1ps の間の結合の組み替え

## 第3章 結果と考察



### 3.1 $Si_{11}$ の解離

2.8.2節で述べた計算による結果を示す。

#### 3.1.1 解離パターンの割合

Table 3-1に  $Si_{11}$  クラスターの解離パターンの割合を示す。

Table 3-1  $Si_{11}$  クラスターの解離パターンの割合

解離パターン	1-10	2-9	3-8	4-5	5-6
数	863	385	94	33	59
割合	60.2%	26.8%	6.6%	2.3%	4.1%

実験による結果とは異なり、この条件による計算では半分以上のクラスターは  $Si_{11} \rightarrow Si_1 + Si_{10}$  というパターンで解離する。それに  $Si_{11} \rightarrow Si_2 + Si_9$ ,  $Si_{11} \rightarrow Si_3 + Si_8$  のパターンが続く結果となった。しかし、 $Si_{11} \rightarrow Si_4 + Si_7$  のパターンよりは実験で得られる  $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$  のパターンの方が多くなっており、この計算モデルにおいても  $Si_6$  が残るパターンは特殊性を持っていると考えられる。

#### 3.1.2 解離機構

解離パターンごとに解離の直前の構造を検証した結果は以下の通りである。

(a)  $Si_{11} \rightarrow Si_1 + Si_{10}$

このパターンではFig. 3-1のように、結合を一つしか持たない末端原子が、結合手の多い原子から取れるケースと、

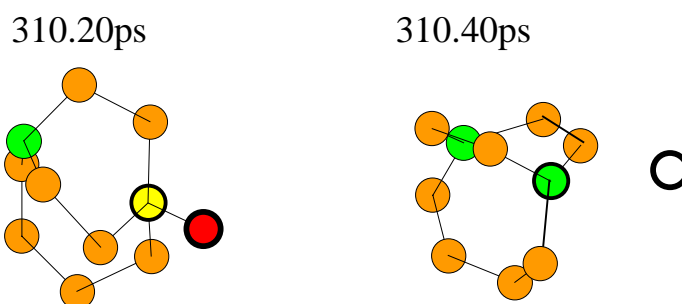


Fig. 3-1 パターン 1-10 の解離(a)

Fig. 3-2のように安定な6員環，5員環から同じく浮いている末端原子が取れるケースが多くを占める．

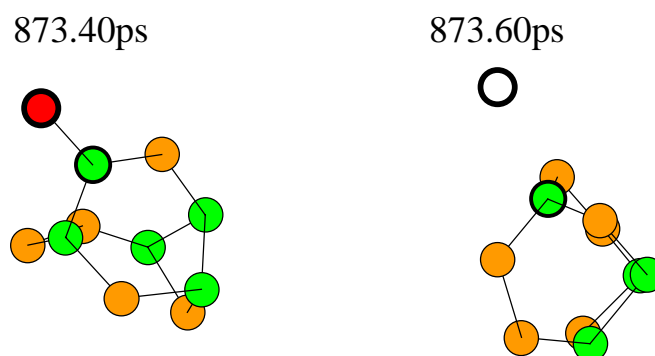


Fig. 3-2 パターン 1-10 の解離(b)

(b)  $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_2 + \text{Si}_9$

このパターンでは，(a)と同様に安定な環構造から枝として伸びた  $\text{Si}_2$  のユニットが取れるケースが多い[Fig. 3-3]．

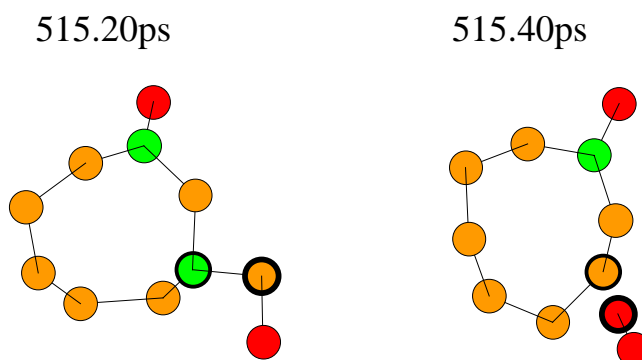
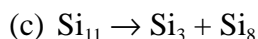


Fig. 3-3 パターン 2-9 の解離



このパターンは、(b)と同様に枝部分の鎖状の  $\text{Si}_3$  ユニットが環構造から取れるケースが多い。しかし、Fig. 3-4のように枝部分の長さが長いときには、鎖が根本から外れるとは限らず、途中で切れて末端原子が残ることもあり得る。

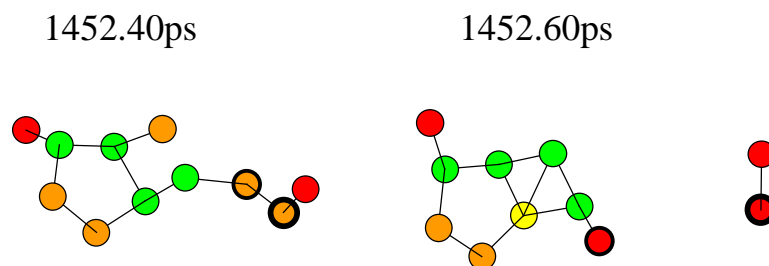
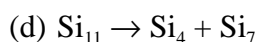


Fig. 3-4 枝部の鎖が切れる



このパターンは数としてほとんど得られなかったが、(c)と同じように枝部のユニットとして  $\text{Si}_4$  が取れるケースが多かった。[Fig. 3-5]

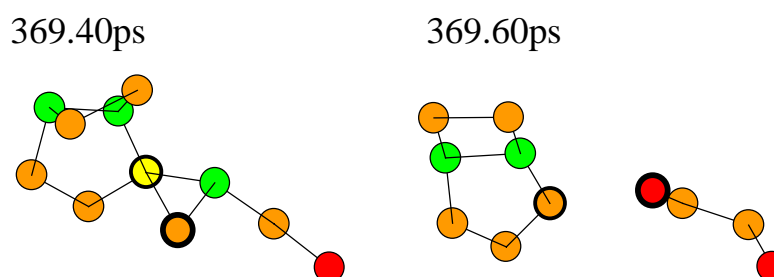
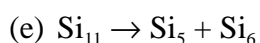


Fig. 3-5 パターン 4-7 の解離



このパターンは実験で得られる特徴的な解離パターンであるが、この計算上でも特徴的な解離機構を示した。高温での構造組み替えによって安定な5員環あるいは6員環が独立に存在する形となる[Fig. 3-6(a)]。この状態で、環同士をつなぐ不安定なボンドが切れると  $\text{Si}_5$ 、 $\text{Si}_6$  が取れる形となる。 $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$  の解離はほぼ全てこのケースである。

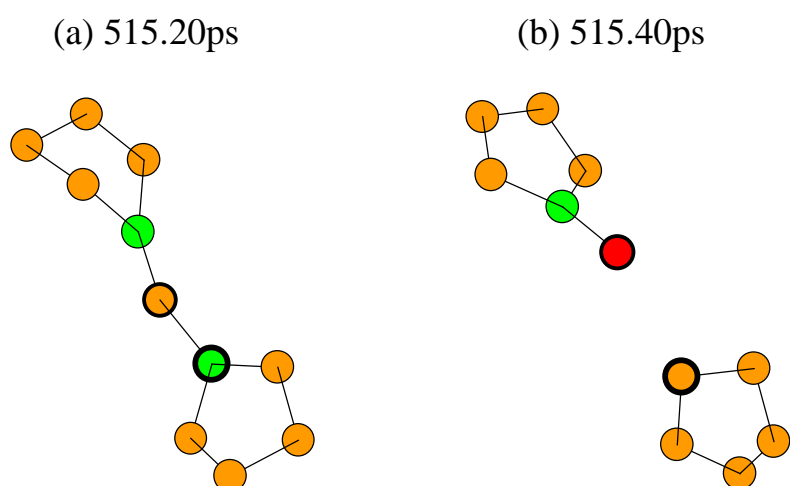


Fig. 3-6 パターン 5-6 の解離

まとめると、この条件では、環構造から枝となっている部分がユニットとして解離するケースが大部分を占める。しかし、 $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$ の解離に関しては独立に存在する環構造が分離する形となっており、他の解離パターンと違う特徴を持っていると考えられる。

### 3.1.3 解離時間と温度

解離時間をクラスタの温度に対してプロットした図がFig. 3-7である。

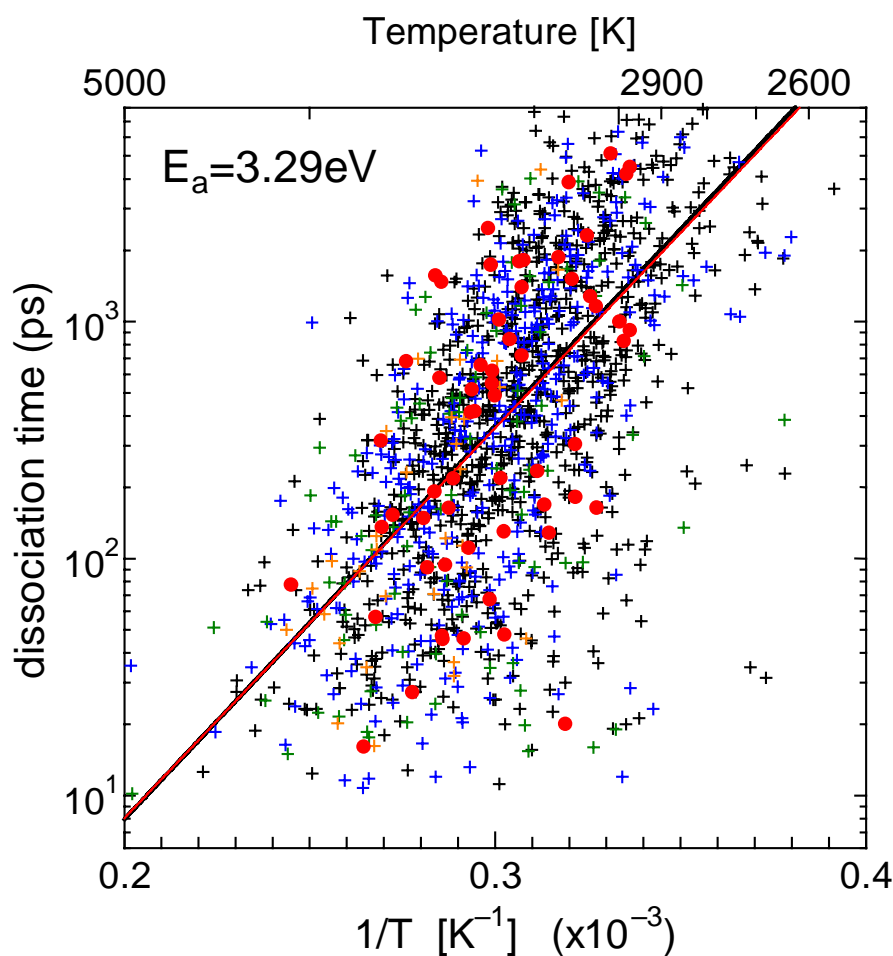


Fig. 3-7  $\text{Si}_{11}$  クラスターの解離時間と温度  
 黒, 青, 緑, 橙の+マークはそれぞれ 1-10, 2-9, 3-8, 4-7 の  
 解離パターンを示し, 赤の  $\circ$  は 5-6 のパターンを示す.

温度制御を止めてから解離するまでの時間を解離時間とし, 制御を止めてから 200ps までの間の平均温度をクラスターの温度とした. 明らかに, 温度が低くなるにつれ解離時間が長くなる傾向が見られる. しかし, 解離パターン別に見ても点の分布は一様であり,  $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$  の解離パターンが特徴的に分布しているわけではない. 図上の直線については後述する.

### 3.1.4 解離反応の活性化エネルギー

$\text{Si}_n \rightarrow \text{Si}_i + \text{Si}_{n-i}$  の反応が一段階反応であると仮定すると, クラスターの温度が  $T$  の時, 解離の反応速度  $k$  は Arrhenius の式

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

に従う． $E_a$  は反応の活性化エネルギー， $A$  は定数である．この式から，解離時間を  $t_d$  とすると，

$$\frac{1}{t_d} = A \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

$$\log t_d = \frac{E_a}{k_B T} + C$$

となり， $\log t_d$  は  $(k_B T)^{-1}$  に比例する． $C$  は定数である．

Fig. 3-7の黒い直線はプロットされた全ての点からこの式によってフィットした結果である．この直線の傾きから， $\text{Si}_n \rightarrow \text{Si}_1 + \text{Si}_{n-1}$  の解離反応の活性化エネルギーは 3.29eV と見積もることができる．Fig. 3-7上の赤い直線は， $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$  のケースの点のみからフィットした直線である．全体の直線の傾きとほぼ一致しているため， $\text{Si}_{11} \rightarrow \text{Si}_5 + \text{Si}_6$  の反応の活性化エネルギーは他のパターンと同じだといえる．

### 3.2 $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$ 他のサイズのシリコンクラスター

$Si_{12}$ ,  $Si_{15}$ ,  $Si_{20}$ ,  $Si_{25}$ ,  $Si_{30}$  のクラスターの解離についても  $Si_{11}$  と同様な計算を行った。ここではその結果についてまとめた。

#### 3.2.1 解離パターン

サイズ別の解離パターンの割合を示す。

Table 3-2 サイズ別の解離パターンの割合

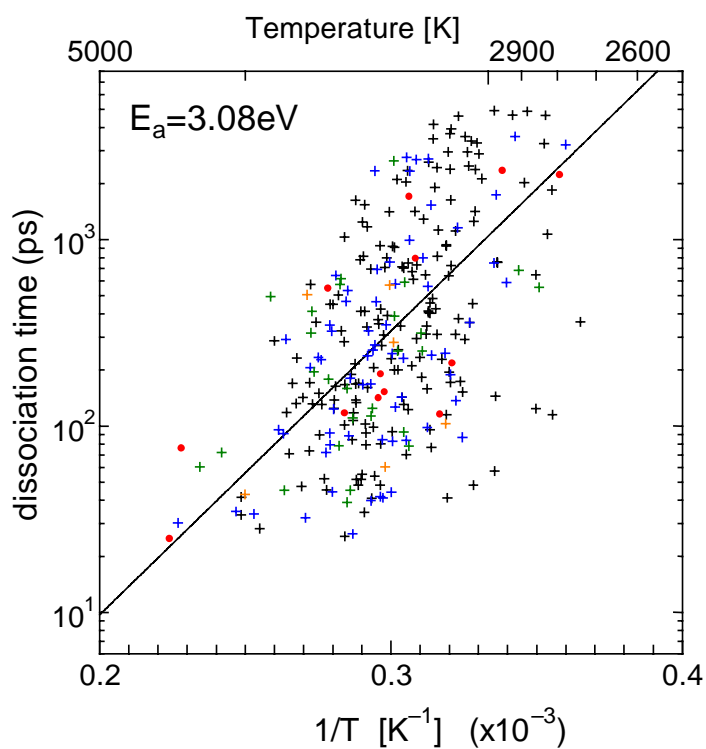
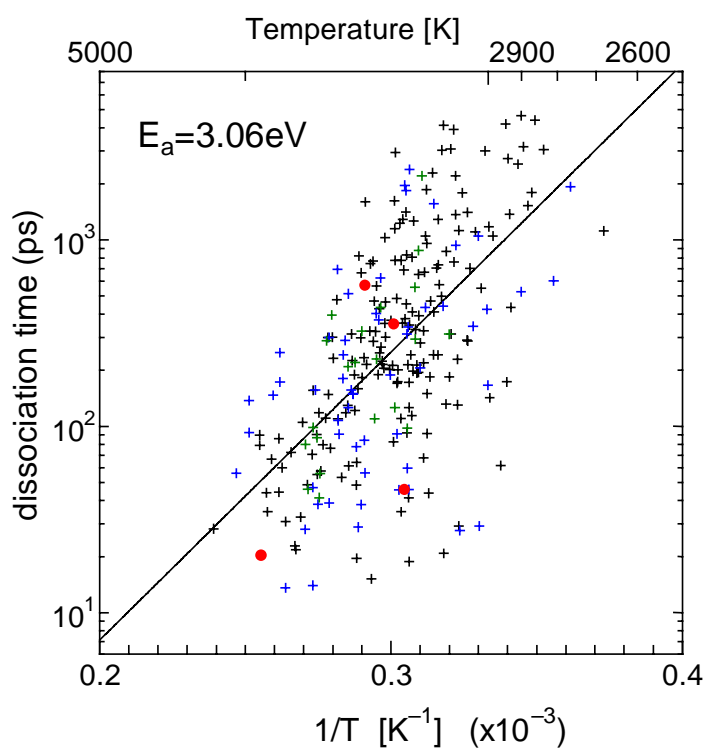
解離するクラスター	$Si_1$	$Si_2$	$Si_3$	$Si_4$	$Si_5$ 以上
$Si_{11}$	60.2%	26.8%	6.6%	2.3%	4.1%
$Si_{12}$	60.3%	23.3%	9.9%	2.1%	4.5%
$Si_{15}$	68.1%	22.2%	8.2%	0.0%	1.6%
$Si_{20}$	69.2%	23.2%	3.4%	2.7%	1.5%
$Si_{25}$	74.8%	20.7%	2.8%	0.4%	1.2%
$Si_{30}$	69.7%	20.9%	6.2%	1.9%	1.4%

15 量体以上のシリコンクラスターでは、 $Si_1$  が解離するケースが多くを占め、 $Si_5$  が解離するケースは 11 量体の場合に比べて少ない。

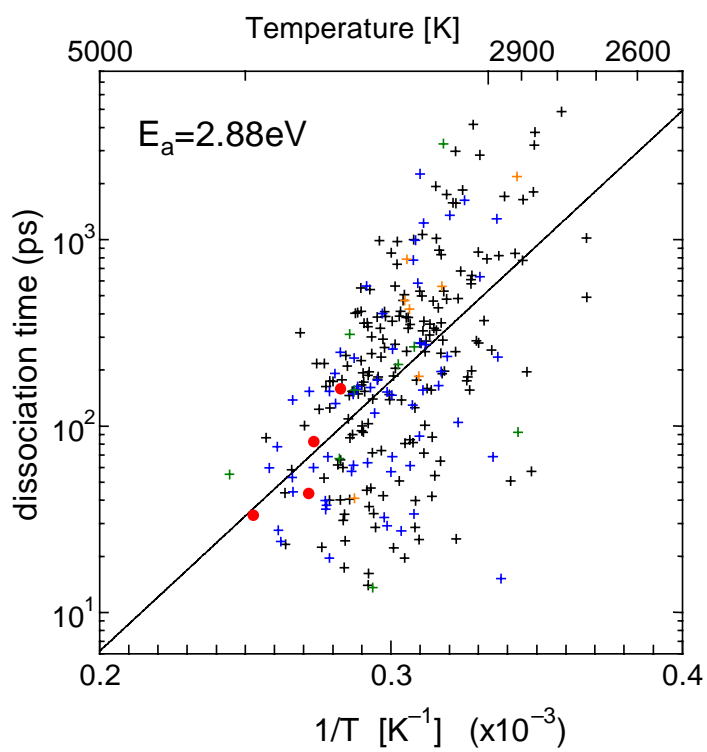
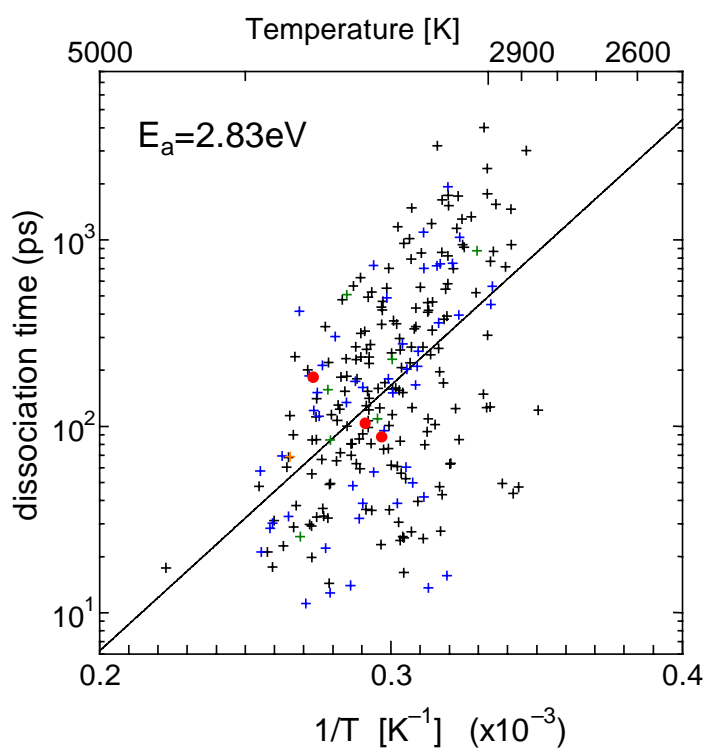
#### 3.2.2 Arrhenius Plot

$Si_{11}$  と同様の方法でプロットした解離時間と温度の関係をを Fig. 3-8 ~ Fig. 3-12 に示す。

ただし、赤の マークは  $Si_5$  以上が解離したケースを表している。

Fig. 3-8  $\text{Si}_{12}$  の解離時間と温度Fig. 3-9  $\text{Si}_{15}$  の解離時間と温度



Fig. 3-10  $Si_{20}$  の解離時間と温度Fig. 3-11  $Si_{25}$  の解離時間と温度

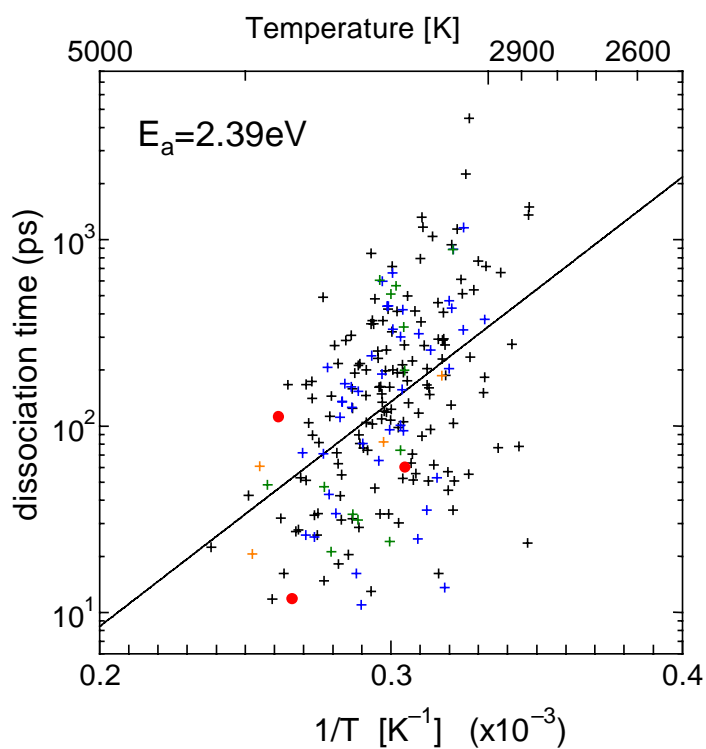


Fig. 3-12  $\text{Si}_{30}$  の解離時間と温度

それぞれのサイズでの解離反応の活性化エネルギーを示す。

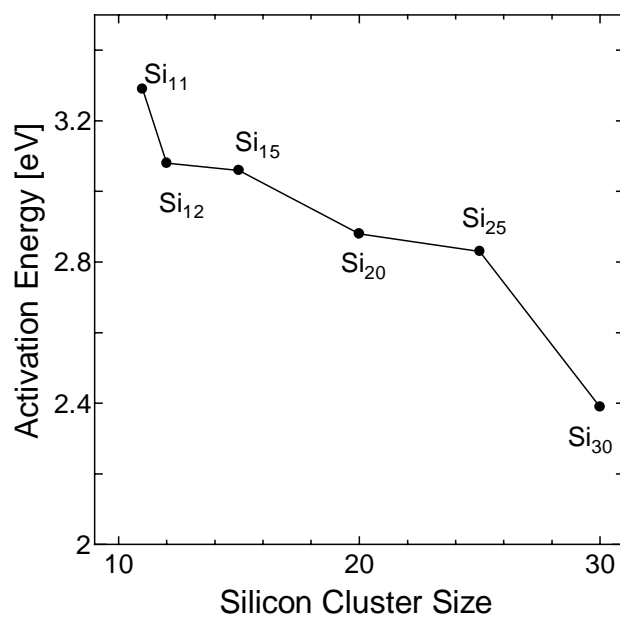


Fig. 3-13 解離反応の活性化エネルギー

活性化エネルギーはクラスターサイズの増大とともに減少している。

### 3.3 $\text{Si}_{11}$ の解離パターンに対する考察

#### 3.3.1 複数の解離パスの存在

Fig. 3-7では  $\text{Si}_n \rightarrow \text{Si}_i + \text{Si}_{n-i}$  の解離が一種類の一段階反応であると仮定して Arrhenius の直線を書いたが、プロットされた実際の点はこの直線上にきれいに乗っているとは言い難い。そこで、この条件での解離では複数の解離パスが存在すると考えて適当にフィットさせた直線を書いてみた。

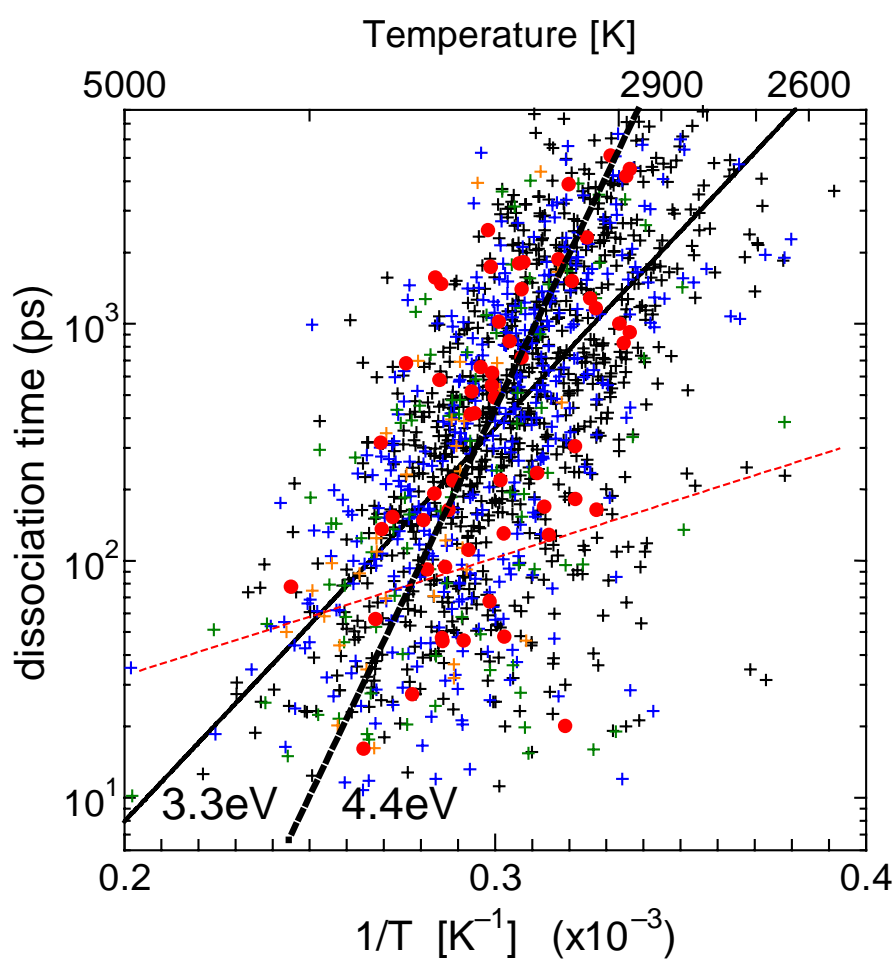


Fig. 3-14 複数の解離パス

一つはFig. 3-14上の太い鎖線で示した傾きの活性化エネルギーを持つ解離パスであり、活性化エネルギーは約 4.4eV と見積もられる。もう一つのパスをこのグラフから予測することは難しいが、例えばFig. 3-14上赤い鎖線で示したような、より低い活性化エネルギーを持つ解離パスが他に存在する可能性が高い。仮にこの赤い鎖線で示されるパスが存在するとした場合、

2600K 以下の低温の条件ではこちらのパスの方が支配的になると考えられる。

### 3.3.2 Collision Dissociation の実験条件

2.8.1節の Collision Dissociation 実験を想定した予備シミュレーションでは、388Torr という高い圧力で計算しているが、実験は 0.8Torr で行われている。温度上昇の速さは、放射熱の影響を無視すれば、単純にバッファガス分子との衝突頻度すなわち圧力に比例するので、現実の系での温度上昇の速さは、シミュレーションでの温度上昇と比べ約 500 分の 1 程度であると予想される。このときクラスターの温度が最大になるまでには 250ns 程度の時間がかかることになる。3.1.3 節の結果ではほとんどのクラスターは 10ns 以内に解離しているが、このような時間スケールでは、温度の上がりきっていない低温のクラスターが長時間かけて解離することも考えられる。

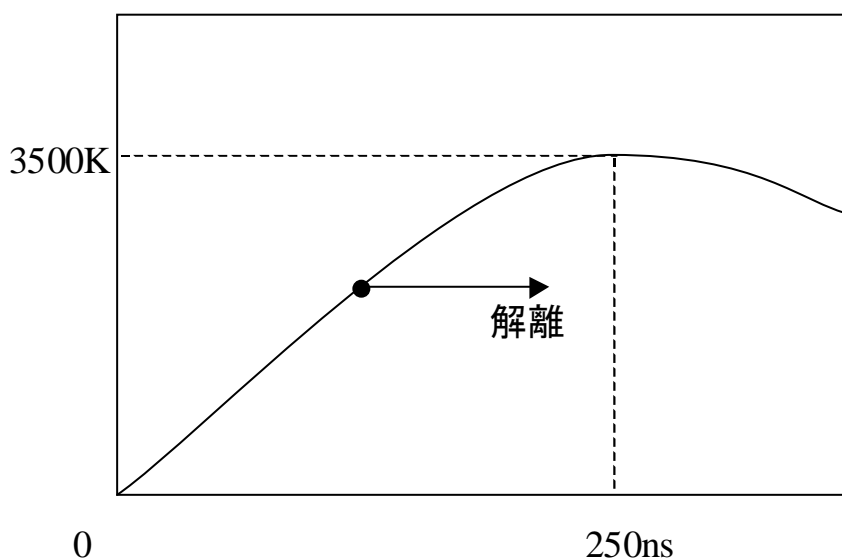


Fig. 3-15 低温での解離

### 3.3.3 低温クラスターの計算

$Si_{11}$  の解離過程に関して、低温での解離パスが存在する可能性と、実験的にも低温で解離している可能性があることを検証した。そこで、2600K 近くの低温クラスターを解離させる計

算を行った．計算時間が長いことから3回の計算しか行えなかった．結果は以下の通りである．

Table 3-3 低温での  $Si_{11}$  の解離

温度(K)	解離時間(ns)	解離パターン
2490	158.655	5-6
2690	142.365	1-10
2610	59.291	2-9

高温の条件では4%しか含まれなかった  $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$  の解離パターンが3回の計算中一つを占めている．3回の試行のみで結論を下すことは難しいが，低温で解離する場合には高温の条件に比べて  $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$  のパターンが選ばれやすい可能性はある．

### 3.3.4 ポテンシャルモデルに対する考察

Table 3-3の2610Kの試行の解離前後の様子をFig. 3-16に示す．

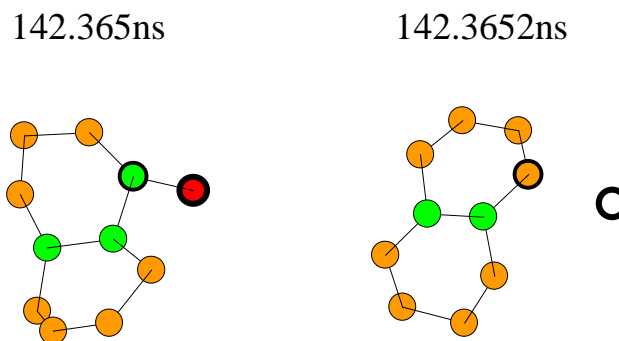


Fig. 3-16 2610K のクラスターの解離

これから，3.1.2節(a)で述べたような解離機構がかなり低温でも当てはまっていることがわかる．今回の研究で用いている Tersoff ポテンシャルのような古典ポテンシャルでは，安定な構造から枝として存在している結合などは局所的に弱くなりがちであり，その結果  $Si_1$  や  $Si_2$  のユニットが環構造からはずれるようなパターンが多くなることは自然だと言える．そのため，古典的なポテンシャルモデルを使う限り， $Si_1$ ， $Si_2$  が解離するパターンはどの温度条件でも存

在する可能性がある。  $Si_1, Si_2$  が解離するパターンは古典的なポテンシャルモデルの限界として捉えるべきかもしれない。

## 第4章 結論

## 4.1 結論

シリコンクラスターの解離現象について Tersoff ポテンシャルを用いた分子動力学法によって、解離過程を検証した。まず、Collision Dissociation を想定したシミュレーションによりクラスターの解離する温度を推定した。それをもとに、解離過程をより詳細に検討し、また解離時間に関する統計的な扱いをするために、温度を直接制御する方法によってクラスターを高温にしその後制御を止めて解離させた。その結果、 $Si_{11}$  に関しては実験によって得られる  $Si_{11} \rightarrow Si_5 + Si_6$  の特徴的な解離パターンが、解離過程においても特徴的なものであることを確認した。ある温度範囲のクラスターを解離させる計算を多数回行うことで、解離時間と温度の関係から  $Si_{11}$  クラスターの解離反応の活性化エネルギーを  $3.29\text{eV}$  と見積もった。これを様々なサイズのクラスターについて行い、活性化エネルギーのサイズ依存性を評価した。

また、解離時間と温度の関係から、クラスターの解離過程において複数のパスが存在することを推定し、実験ではクラスターが比較的低い温度で解離している可能性があることを考察した。

クラスターサイズの現象に対しての Tersoff ポテンシャルモデルの限界について考察した。



## 4.2 今後の課題

今回の研究では主に 3000K 以上の高温クラスターについて計算を行ったが、解離反応に複数のパスが存在することを実証するために、低温クラスターについての計算結果を蓄積することが望まれる。

古典ポテンシャルモデルの限界を明らかにするために、量子力学的な効果を入れたポテンシャルモデルを用いて検証する必要がある。

## 謝辞

本論文の作成に当たり，忙しいなか指導して下さいました丸山助教授，研究室を支えて下さった井上助手に深く感謝します．

博士論文の執筆で本当に忙しい中，研究の全般にわたって丁寧なアドバイスを頂いた山口さん，研究室の計算機環境について様々なことを教えて下さった木村さんには，大変お世話になりました．心から感謝いたします．日々お世話になった崔さん，河野さん，吉田さん，井上さん，渋谷さん，また一年間苦楽をともにした金君，安井君のおかげで研究室の環境は非常に快適なものでした．ありがとうございました．

## 参考文献

岡田・大澤, 分子シミュレーション入門, 海文堂

丸山 et al., シリコンクラスターのレーザー解離, 伝熱シンポ論文集 1998

M. F. Jarrold and E. C. Honea, Dissociation of Large Silicon Clusters: The Approach to Bulk Behavior,

J. Phys. Chem., 95, p.9181, (1991)

J. Tersoff, Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties, Phys. Rev. B,

38, p.9902, (1988)

# 付録

## A. Tersoff ポテンシャルの微分形式

Tersoff ポテンシャルの式を再掲する .

系全体のエネルギーは

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} f_C(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \quad (1)$$

で表される . 各項については以下の通りである .

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

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

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

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

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i, j)} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk})$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}$$

実際の分子動力学法の計算では , ある原子についてカットオフ内の距離にいる原子をあらかじめリストしておき , それぞれの組み合わせに対して力を計算し , ベクトルの和の形で重ね合わせる場合が多い . そこで(1)式を結合  $i-j$  と結合  $i-k$  について書き直してみる [Fig. A-1] . この場合ではメインの結合は  $i-j$  で , そこに結合  $i-k$  が隣接している .

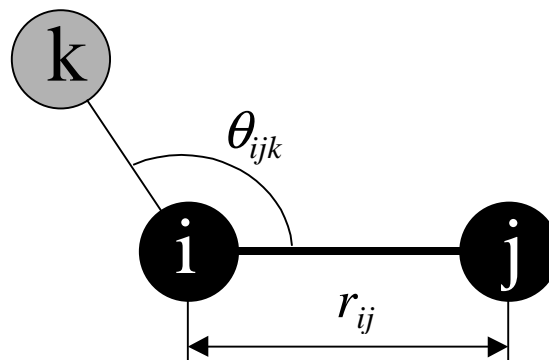


Fig. A-1 三体間のポテンシャル

$$\begin{aligned}
E_{ij} &= f_C(r_{ij}) \{f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})\} \\
b_{ij} &= (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n} \\
\zeta_{ij} &= f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk})
\end{aligned} \tag{2}$$

(2)式を微分した形は以下ようになる .

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_i &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_R(r_{ij})) - b_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij})) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ji}}{r_{ij}} - f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
\mathbf{F}_j &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} = \left\{ -\frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_R(r_{ij})) - b_{ij} \frac{d}{dr_{ij}} (f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij})) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} - f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\mathbf{F}_k &= -\frac{\partial E_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} = -f_C(r_{ij}) f_A(r_{ij}) \frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k}
\end{aligned}$$

$\mathbf{F}_i, \mathbf{F}_j$  の第一項は  $i$ - $j$  方向の力である . 残りの項については次の通りである .

$$\begin{aligned}
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) \\
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) \\
\frac{\partial b_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} &= -\frac{1}{2n} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{\frac{1}{2n}-1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)
\end{aligned}$$

さらに ,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \\
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \\
\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n) &= n \beta^n \zeta_{ij}^{n-1} \frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} \\
\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} &= g(\theta) \frac{df_C(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ki}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \left\{ \left( \frac{\cos \theta}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ik}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \left( \frac{\cos \theta}{r_{ik}} - \frac{1}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right\} \\
\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} &= f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \frac{1}{r_{ij}} \left( -\cos \theta \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} \right) \\
\frac{\partial \zeta_{ij}}{\partial \mathbf{r}_k} &= g(\theta) \frac{df_C(r_{ik})}{dr_{ik}} \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + f_C(r_{ik}) \frac{dg(\theta)}{d(\cos \theta)} \frac{1}{r_{ik}} \left( -\cos \theta \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right)
\end{aligned}$$

$$\frac{dg(\theta)}{d(\cos\theta)} = \frac{2c^2(\cos\theta - h)}{\{d^2 + (h - \cos\theta)^2\}^2}$$

となり，力が計算できる．

以上 .

通し番号 1-56 完

卒業論文

平成 11 年 2 月 5 日 提出

70180 井上 知洋