可変電荷ポテンシャル法を用いた分子動力学計算

～ Materials Explorer 5.0 ～

Molecular Dynamics Calculations with Variable Charge Method

～ Materials Explorer 5.0 ～

高橋 憲彦[a]，増田 裕寿[b]，山崎 隆浩[a]，金田 千穂子[a]

Norihiko Takahashi, Yuji Masuda, Takahiro Yamasaki and Chioko Kaneta

1. はじめに

近年，ナノスケールの材料を対象としたシミュレーションの重要性が高まっています。古典的分子動力学（MD）法はその代表的な手法の一つであり，比較的大きな系に対して長時間の動力学計算が可能です。本論文において使用した Materials Explorer（富士通㈱製品）も，古典的分子動力学ソフトウェアであり，一般的なパソコンで，本格的なシミュレーションを行うことが可能であることから，一般企業の研究所（化学，電気機器，精密機器，輸送用機器，情報・通信，電気・ガス，鉄鋼他）および公的研究機関，大学等の教育機関で広く使用されています。

今回は，Materials Explorer 5.0（2008 年 1 月発売予定）に新たに搭載される，異種材料界面を取り扱うのに有効な新機能「可変電荷ポテンシャル法」について，計算手法と，Si/SiO_2 界面系への適用事例についてご紹介します。

2. 可変電荷ポテンシャル法

2.1 可変電荷ポテンシャル法を用いる理由

MD シミュレーションを行う際，従来は固定電荷ポテンシャルの手法（各原子の電荷を固定して計算を行う手法）が広く用いられてきました。しかしながら，電荷を固定する方法では，例えば半導体／絶縁膜界面などの異種材料界面を扱うのは困難でした。それは，結合形態に応じた原子間の電荷移動があらわに考慮されていないからです。Si/SiO_2 界面系を例に考えると，Figure 1 に示されるように，Si 原子は，Si 領域では 4 個の Si 原子と，界面では 2 個の Si および 2 個の O 原子と，SiO_2 領域では 4 個の O 原子と結合しています。Si 原子と O 原子の間には，電気陰性度の差によって電荷移動が生じますが，同じ Si 原子でも各領域で結合している O 原子の数が異なれば電荷の移動量は異なります。このような系に対し固定電荷ポテンシャルを使うには，電荷移動の効果を何らかの形で実効的に他のポテンシャルパラメータに繰り込まなければならず，作成するのが極めて難しいだけでなく適用可能範囲（Si が三配位以下の状態を取る場合などの再現性）も狭くなります。これに対して原子間の電荷移動を考慮に入れた可変電荷ポテンシャルは，モデルとしても自然で，適用可能範囲が広く，界面領域の原子拡散などの動的現象を扱うのに有利です。

[a] 株式会社富士通研究所　シリコンテクノロジ開発研究所
連絡先　〒 243-0197　厚木市森の里若宮 10-1
電子メール　n.taka@jp.fujitsu.com（高橋）
[b] 富士通株式会社　バイオ IT 事業開発本部
連絡先　〒 261-8588　千葉市美浜区中瀬 1-9-3

2.2 電荷の計算方法

各 MD ステップにおいて，原子の座標情報をもとにして電荷を計算します。電荷の計算には，Rappé ら[1] が提案した QEq（電荷平衡）法を用います。

まず，系の全静電エネルギー E は各原子の電荷 $\{Q_1 \cdots Q_N\}$ を用いて次のように表されます。

$$E(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_{\mathrm{A}} (E_{\mathrm{A}0} + \chi_{\mathrm{A}}^0 Q_{\mathrm{A}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathrm{A,B}} Q_{\mathrm{A}} Q_{\mathrm{B}} J_{\mathrm{AB}} \quad (1)$$

ここで，

$$\begin{cases} E_{\mathrm{A}0} & \text{：原子 A の中性状態でのエネルギー} \\ \chi_{\mathrm{A}}^0 & \text{：原子 A の電気陰性度} \\ J_{\mathrm{AB}} & \text{：原子 A–B 間の二中心クーロン積分} \end{cases} \quad (2)$$

です。

(1)式の両辺を Q_{A} で微分すると，

$$\frac{\partial E}{\partial Q_{\mathrm{A}}} \equiv \chi_{\mathrm{A}}(Q_1 \cdots Q_N) = \chi_{\mathrm{A}}^0 + J_{\mathrm{AA}} Q_{\mathrm{A}} + \sum_{\mathrm{B} \neq \mathrm{A}} Q_{\mathrm{B}} J_{\mathrm{AB}} \quad (3)$$

ここで，χ_{A} は原子 A の化学ポテンシャルです。

平衡状態では各原子の化学ポテンシャルが等しくなるので，

$$\chi_1 = \chi_2 = \cdots = \chi_N \quad (4)$$

また，全電荷一定の条件から

$$Q_{\mathrm{tot}} = \sum_{i=1}^{N} Q_i \quad (5)$$

(4)式と(5)式から N 個の原子の電荷 $\{Q_1, Q_2, \cdots, Q_N\}$ に関する N 個の一次方程式が得られるので，それらを連立して解くことにより電荷 $\{Q_1, Q_2, \cdots, Q_N\}$ を求めることができます。この連立一次方程式は QEq 方程式と呼ばれ，

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ J_{21}-J_{11} & J_{22}-J_{12} & \cdots & J_{2N}-J_{1N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{N1}-J_{11} & J_{N2}-J_{12} & \cdots & J_{NN}-J_{1N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{\mathrm{tot}} \\ \chi_1^0 - \chi_2^0 \\ \vdots \\ \chi_1^0 - \chi_N^0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

と書くことができます。

©Japan Society for Molecular Science

2.3 二中心クーロン積分 J_{ij}

(6)式を解いて各原子の電荷量を決める際には，二中心クーロン積分 J_{ij} を求めておく必要があります。クーロン積分の求め方については近似式を用いるなどのいくつかの方法が提案されていますが，ここでは各原子上に Slater 型の 1s 関数（1s STO）を置いて J_{ij} を解析的に求める手法を用います[1,2]。これにより，クーロン積分を精度良く求めることが可能となります。

2.4 原子に働く力の計算

電荷を計算した後に原子に働く力を計算する必要がありますが，ここでは可変電荷に対応した Tersoff 型の 3 体力ポテンシャル[3,4]を用いて力を求めています。

3. 可変電荷ポテンシャル法を用いた計算例

Figure 1 に可変電荷ポテンシャル法を用いて計算した Si/SiO_2 系の各原子の電荷を示します。Si 領域中では，結合している Si 原子間で電荷の移動がないので，値はほぼ 0 になります（I）。Si 原子の電荷の値は SiO_2 中では約 1.4（III），界面ではその半分の約 0.7（II）となっています。これは，Si 原子に結合している O 原子の数がそれぞれ 4，および 2 であることを反映しています。一方，Si 原子から電荷をもらっている O 原子の電荷は約 –0.7（IV）で，その絶対値は SiO_2 中の Si 原子の電荷の値の半分となっています。また，Figure 1 の構造は第一原理計算ソフトウェア PHASE により構造最適化を行った[5]ものですが，この構造を出発点として MD 計算を行っても界面構造は保たれます。

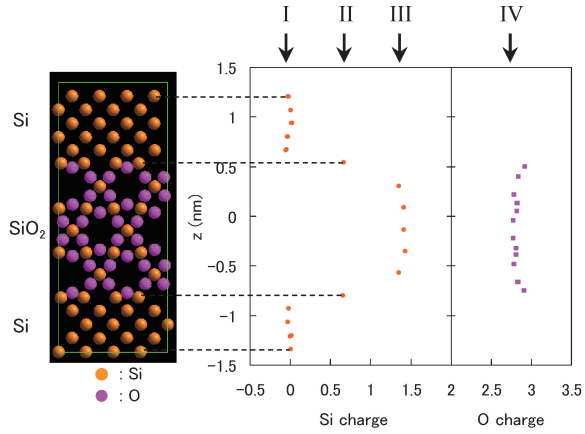
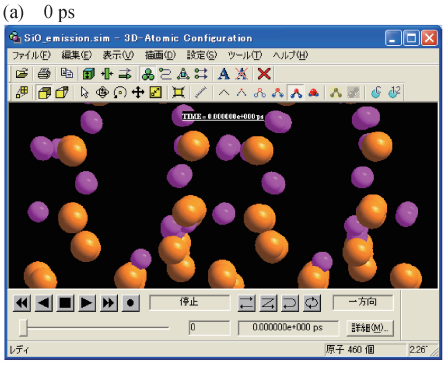


Figure 1. Si/SiO_2 structure and charges of Si and O atoms.

Figure 2 は，Materials Explorer のウィンドウ上に表示された Si/SiO_2 界面からの SiO 放出シミュレーションの結果です。これは，界面の酸化過程において，界面付近に存在する過剰な O 原子が Si 原子と結合し，界面から放出されていく現象です。このように，原子間の電荷移動を考慮に入れた可変電荷ポテンシャルによる MD 計算を用いれば，従来の固定電荷ポテンシャルでは困難であった，界面における拡散を伴った現象を扱うことが可能となります。

(a) 0 ps



(b) 31 ps

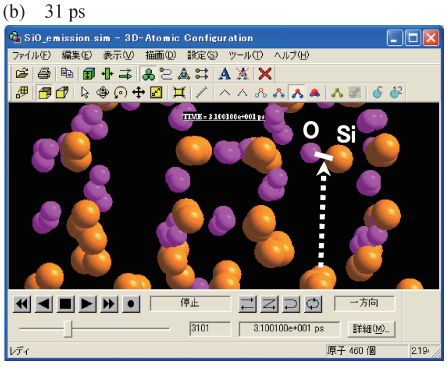


Figure 2. SiO emission in the Si/SiO_2 interface. Snapshots at (a) 0 ps and (b) 31 ps (1800°C).

4. 終わりに

原子間の電荷移動を考慮に入れた可変電荷ポテンシャルの手法と，その適用例について紹介しました。可変電荷ポテンシャルの手法を用いることにより，従来の固定電荷ポテンシャルによる取り扱いが困難な異種材料界面の計算を行うことが可能となります。適用例として，Si/SiO_2 界面系における各原子の電荷の値を示しました。また，Si/SiO_2 界面からの SiO 放出シミュレーションの結果を示しました。

※本論文において，出発点の構造最適化に使用した，文部科学省「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」（RSS21）プロジェクトで開発された第一原理計算ソフトウェア PHASE は，来年度から富士通株式会社が取扱いを開始致します。

引用文献

(1) Rappé, A. K.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358–3363.

(2) Streitz, F. H.; Mintmire, J. W. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 11996–12003.

(3) Tersoff, J. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 632–635 ; Tersoff, J. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 5566–5568.

(4) Kumagai, T.; Izumi, S.; Hara, S.; Sakai, S. "*Development of a variable-charge molecular dynamics potential for Si/SiO$_2$ systems*", *International Conference on Computational Methods (ICCM 2004), Singapore*, **2004**, Conference Digest pp. 75.

(5) Kaneta, C.; Yamasaki, T.; Uchiyama, T.; Uda, T.; Terakura, K. *Microelectronic Engineering* **1999**, *48*, 117; Yamasaki, T.; Kaneta, C.; Uchiyama, T.; Uda, T.; Terakura, K. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 115314.

（受理日 2007 年 11 月 12 日）