はじめての

精密工学

精密工学における第一原理計算—超精密加工プロセスへの応用を中心に—

First-Principles Molecular-Dynamics Calculations in Precision Engineering/Kouji INAGAKI

大阪大学 稲垣耕司

1. はじめに

今日の超精密加工は原子の大きさに迫る精度を目指しており、原子を単位とする除去・付着加工が原子スケールでの現象を利用することにより実現されつつある。このような加工法における原子除去や原子構造構築のメカニズムを調べ、あるいはそれに基づいて高速・低価格・安全・省エネルギー・省力化された高性能加工を実現するためには、量子力学の第一原理に基づいたシミュレーションによる現象の解明と理解が不可欠である。現在でも一般の研究者が比較的容易に利用可能であろう数ノードの計算機資源量で原子100個程度の系を第一原理分子動力学で解析すると1ps程度に数日程度というかなりの計算時間を要する。しかし、計算機的能力は日々拡大しており、15年前のスーパーコンピュータと同等の能力が手元のデスクトップPCで実現されていることを考えると、将来的にさらに有効になることは疑いの余地がない。本稿は2回の分割掲載で、今回は、第一原理分子動力学シミュレーションの概要と、これまでわれわれが行ってきた超精密加工における加工の反応素過程を第一原理シミュレーションで解析した例について述べる。

2. 第一原理分子動力学シミュレーション

2.1 第一原理計算法の概要¹⁾²⁾

本節では第一原理電子状態計算法の概要を述べる。第一原理計算といえども、現実的な計算コストで結果を得るために種々の近似による高速化が提案・実施されている。第一の近似は、静止した原子核周りを電子が高速に運動し、電子密度が分布していると考えられるボルン・オッペンハイマー近似である。本来は原子核自体も量子論に従う粒子であるため、原子核の正電荷は波動関数、つまり点ではなく広がった状態として取り扱われる必要があるが、原子核のうち最も軽い水素原子核（陽子）でさえ電子に比べて約1800倍重いため、通常は原子核の正電荷が一点にあるとしても十分な精度が得られる。

原子核の位置が決まれば次のシュレーディンガー方程式から電子分布が定まる。

$$\hat{H}_R \Psi_R(r) = E \Psi_R(r)$$

ただし $\hat{H}_R$ はハミルトニアン演算子、 $\Psi_R(r)$ は波動関数、 E は系全体のエネルギー、 r , R は電子、原子の位置座標

ベクトル (N 電子系に対して r は $3N$ 次元のベクトル) である。原子核と電子分布から原子に働く静電力が決まり、これによって分子動力学計算を実行することができる。シュレーディンガー方程式の求解を困難にしている問題は、①電子が多粒子系をなしていること、②電子がフェルミ粒子であること、の二つにある。これを解決するために今日用いられている主な処方箋には、密度汎関数法に基づく方法とハートリー・フォックに代表される方法の二つがある。密度汎関数法は、求める電子状態を波動関数でなく、電子密度だけでも厳密に決定することができるという理論を基礎としている。電子密度は波動関数と異なり空間の自由度だけをもつため、多体問題を避けて問題を単純化することができる。ただし実際には電子密度だけでは運動エネルギー項を適切に表現することが難しいので、便宜的に一電子波動関数^{*1}を使ったコーン・シャム方程式を解く手法で解かれる。電子間相互作用のうち古典的クーロンポテンシャル以外のポテンシャル部分である交換相関ポテンシャル汎関数が完全であれば厳密に正しい計算ができるが、真の汎関数形はいまだ明らかではなく、近似のため誤差が残る。しかし、計算精度と必要計算コストのバランスのよさからよく用いられる。一方、ハートリー・フォック法は、電子がフェルミ粒子であることを保証するハートリー行列式と呼ばれる形の波動関数を基にして計算を進める手法で、基底関数を増加させることにより系統的に精度を上げられる利点があるが、計算コスト増加が著しいため、モデルの大きさが極端に制限されるなど、大規模計算としては実用的でない面もある。

加工現象（化学反応系）をシミュレーションするためには多くの原子数を含んだモデルの解析が必要であるため、密度汎関数法の利用が多くの場合適切であろう。

2.2 近似法および精度と計算手続き

密度汎関数法では、相関ポテンシャルの関数形を何らかの形で近似する必要がある。電子密度の汎関数として与える LDA (Local Density Approximation)、その空間勾配も情報として加える GGA (Generalized Gradient Approximation) などがあり、さまざまな種類の手法が提案されている。計算精度に関してのおおよその認識は次の

*1 完全に便宜的というわけではなく、その最高占有準位、最低非占有準位のエネルギー固有値がイオン化エネルギーと電子親和力に対応するという物理的意味づけがある

ようなものである¹⁾。①物質の結合長は1% 過小評価あるいは1% 過大評価（それぞれ相関交換項として LDA, GGA を採用した場合）する。②弾性定数は（LDA, GGA いずれでも）数 % の誤差をもつ。③反応エネルギー障壁は LDA では数 10% 過小評価, GGA を用いると改善される。④ファンデルワールス力は再現できない。しかし、上の①～④については対象とする系にも依存するので、注意深い取り扱いが必要である。

また、外殻電子に作用する有効ポテンシャルだけを取り扱う**擬ポテンシャル法**がさらなる計算量低減手法として用いられる。原子核近傍の $1/r$ のポテンシャルや、反応に寄与しない内殻電子を取り扱うのをやめることで非効率な高負荷計算を避けることができる。基本的な方法の**ノルム保存擬ポテンシャル**のほか、ノルム保存条件を外して計算量を低減した**ウルトラソフト擬ポテンシャル法**、内殻電子の状態変化も取り込められる **PAW (Projector Augmented Wave) 法**も最近よく用いられるようになってきた。

バルクや表面の反応を周期モデルで取り扱う場合、BZ (Brillouin Zone) サンプリングが必要である。周期境界条件は、電荷密度が連続で滑らかな周期性をもつことにあり、複素数である波動関数については、位相の任意性がある（モデルが無限に大きいことに相当する）。この位相を $0 \sim 2\pi$ まで等間隔にとり、それぞれで波動関数を得る必要がある。金属系のモデルにおいては、フェルミ準位付近に多くの準位が存在するため、特に注意する必要がある。

以上の計算法に基づいてコーン・シャム方程式が基底関数展開法あるいは実空間差分法により数値的に解かれる。コーン・シャム方程式は行列の固有値問題の形を成しているが、その行列要素は電荷密度、すなわち固有値問題の解に依存しているため、始めに電荷密度を仮定して固有値問題を解き、得られた電荷密度が最初のものと一致するまで入力した電荷密度を修正しつつ、収束するまでこれを続ける、いわゆる**セルフコンシステント計算**が必要である。これによって定まった電子状態に基づいて原子に働く力を計算し、力に従って原子を動かしたのち再度電子状態を収束計算する繰り返しにより分子動力学計算が実行される。

2.3 古典分子動力学法との関係

原子核の位置が決まればシュレーディンガー方程式に基づいて電子分布や原子に働く力が定まるため、原子核の位置だけの情報で原子に働く力を導くモデルポテンシャルはその意味で有効である。これにより計算を進める古典分子動力学法は、シミュレーションを高速に実行することができる。しかし、局所的な原子配置が同じであっても、結合に関与している電子の分布がモデルポテンシャル作成時に想定されているものと異なれば、精度のよい計算は望めない。特に化学結合の生成・消滅を伴うような反応過程で顕著である。したがって、古典分子動力学法では、原子間結合の生成・消滅がほとんど起こらないモデルでの高速な解析や、反応の生じる可能性のある局所的構造がどのくらいの頻度で形成されるか、といった解析に有効である。計算

時間のかかる第一原理の手法と組み合わせた相補的な活用が望ましい。

2.4 計算で得られる物理量

第一原理計算結果からさまざまな物理量が得られる。以下、重要な物理量について述べる。

① 全エネルギー

最も重要な指標で、原子に働く力を最小化することにより求めた局所的安定構造について、全エネルギーを比較することにより安定な構造を調べることができる。

② 原子構造

原子間距離、角度などは原子間結合の存在や結合の形態を区別するのに有効な指標である。

③ 電子準位、DOS (Density Of States)

一電子近似された波動関数のエネルギー準位。多数の原子からなる場合、その密度、原子構造の変化により最高占有準位や最低非占有準位付近のエネルギーの電子準位のエネルギーが変わると、占有状態が入れ替わる可能性、すなわち結合の生成・切断が起こる可能性があり、その変化を評価することができる。

④ ポピュレーション解析³⁾

量子化学の分野で用いられるマリケンのポピュレーション解析は原子（アトミックポピュレーション）や化学結合（ボンドポピュレーション）に属する電子数を表す便利な指標である。量子化学では通常、ハートリー行列式中の原子位置での局在基底関数（ガウシアン基底関数を用いられることが多い）で展開された一電子波動関数を用いた密度行列で定義される。これに対して密度汎関数法では局在基底関数でなく平面波基底などの広がった基底関数を使用する場合が多いので、計算で得られた波動関数を原子基底で展開し、その展開係数から原子や結合に属する電子数を見積もる。展開精度に依存した誤差が生じるが、簡単な基底関数でも指標として用いるには十分である場合が多い。

⑤ 反応障壁

初期安定原子構造から別の安定原子構造に移る際に必要な活性化エネルギー。二つの安定構造間を遷移する経路のうち、経路上でのエネルギー上昇がもっとも低くて済む反応経路での、エネルギー極大値までの障壁高さで定義される。**NEB (Nudged Elastic Band) 法**⁴⁾にて静的な障壁を求める方法や、**Blue Moon 法**⁵⁾⁶⁾で自由エネルギー障壁を求める方法がある。図 1 に NEB 法による反応経路探索法を示す。これらの方法については、あらかじめ反応経路の予想のもとに計算をする必要がある。複雑な反応経路を予備知識なしで決める手法についても種々提案されているが、まだ一般的ではない。

⑥ 固有振動数

表面構造は、その原子構造のもつ特定の固有振動数によって特徴づけられる。安定構造近くでの表面原子（団）の固有振動モードを計算することにより、表面構造の同定に用いることができる。

これらのほかにも、電気・磁気（光）応答、電気伝導、

(a) ポテンシャル局面と反応経路探索

(b) (a) 中 A, B 点における反応経路に直交する面内でのエネルギープロファイル

図 1 活性化障壁を含む反応経路の計算法 (NEB 計算) の原理 (a) で, Initial, Final はそれぞれ初期原子構造と終原子構造で, 双方とも (準) 安定構造である。面内座標は原子構造であるが, 簡単のため 2 次元で表している。等高線は等エネルギー面を表す (濃い構造のエネルギーが低い)。T は反応の遷移状態である。手順①反応経路 ((a) 中直線状の破線) を仮定する。②経路上にいくつかの原子構造をとる。③各構造を反応経路に直交する面内に制限してエネルギーが下がる方向に原子を少しずつ動かす。((b) の B に相当) ④エネルギー障壁が極小となる経路 ((a) 中曲線状の破線, (b) の A に相当) に収束する。

STM 像, など多様な物理量の評価が可能である。

3. 第一原理計算の超精密加工プロセスの解析・解明への応用

本章では, これまでに第一原理計算を超精密加工プロセス解析に適用してきた例として EEM (Elastic Emission Machining) 解析への応用について述べる⁷⁾。

森らは, 原子レベルの加工を目指した超精密加工法の先駆けとして, 気中または液中で微粒子を被加工物表面の近傍に表面間で相互作用が起こるように供給し相互作用させることにより加工単位を原子レベルにまで小さくすることを提案した⁸⁾。実際に EEM による原子レベルで平滑かつ結晶学的な乱れがない表面の作製に成功していることが報告されている⁹⁾。その特徴的な加工物-微粒子間の加工特性から, **図 2** のように被加工物の表面に酸化物微粒子が結合することにより被加工物表面原子のバックボンドから界面の酸素原子に電子が奪われ, バックボンド部のポテンシャルが上昇 (バックボンドを形成する電子数が減少), 切断されやすくなるために加工が進行するのではないかと, という仮説が提案された¹⁰⁾。われわれは加工物を Si, 微粒

(a) 理想無限結晶内の価電子の分布

試料 A 界面 試料 B

(b) 異種材料界面近傍の価電子の分布

図 2 EEM が効率よく進行する場合の界面での相互作用モデル。界面左の極小が最表面原子位置を表し, その左の極大がバックボンド部を表す。界面にある酸素原子は, 加工物から電子を奪い負に帯電することで, 最表面原子のポテンシャルを上昇させる。結果として表面原子バックボンドの電子数が減少する。これによって, 表面原子とバルクとの結合が弱まり, 表面原子除去が容易になる。

図 3 結合エネルギーを評価した計算モデルと切断面

表 1 計算された結合エネルギー

Separating plane	SiO ₂	ZrO ₂
1	10.6 eV	10.2 eV
2	13.1 eV	12.6 eV
3	8.3 eV	7.4 eV

子を SiO₂, ZrO₂ とし, 微粒子の結合が与える電子状態変化の材料依存性を第一原理分子動力学シミュレーションと電子状態解析を評価することによって, 上記の仮説を確かめ, 加工機構を明らかにした。

図 3 は, 結合した被加工物表面と微粒子が分離する際にどこで結合が切れるかを解析するために, 切断されそうな各断面の結合エネルギーを計算したモデルである。被加工物は Si(001) 面, 微粒子には SiO₂, ZrO₂ を用いている。**表 1** は各切断面でのエネルギーで, 加工物表面原子が除去される過程が最もエネルギーが低いこと, SiO₂ よりも ZrO₂ の場合の方のエネルギーが小さく, EEM 加工能率が高くなると考えられることを示している。これは実験結果とも一致している¹⁰⁾。なお, ここでは評価していないが, 原子が 2 つ以上同時に除去される過程, すなわち加工物表面原子層 2 層目より下の層 (**図 3** で切断面 3 より下の切断面) で切れる過程では, 切断すべき化学結合が増加するため, 計算するまでもなく起こりにくいことが理解できる。

次に拘束条件付きの構造最適化により, 微粒子の引き上

図4 Si表面上のSiO₂微粒子引き上げに伴う、原子の動きと化学結合の変化。球は原子、白い雲状の部分は電子分布（等電荷密度面 $\rho=4.3 \text{ \AA}^3$ ）である。上部は微粒子で電子雲の中にO原子が含まれている。微粒子の終端原子はH原子、残りの見えている球はSi原子を表す。

図5 バックボンドのバンドポピュレーション DOS. エネルギー 0 はフェルミ準位を表す。図中の数字は微粒子引き上げの距離。

げに伴う原子構造の変化を評価した。微粒子クラスターの全原子（界面を形成する2つのO原子を除く）を0.1Å強制的に引き上げた後、表面層の原子を構造最適化する操作を繰り返すことによって引き上げ過程の原子の動きを解析した（図4）。加工対象Si原子のバックボンドを示す電子分布が微粒子の引き上げにつれて減少して結合が弱まるとともに、このSi原子自体が微粒子に付着したまま引き上げられることがみて取られる。エネルギー上昇の計算から破壊に必要な力は $4\sim 5\times 10^{-9} \text{ N}$ の程度であることが明らかとなっている。この程度の大きさの力は水の流れから微粒子に容易に与えられるものであり、原子除去加工が起こりうることを意味している。

図5はバックボンドのバンドポピュレーションのDOSである。加工物表面に微粒子が付着することによりバックボンドを構成する電子のエネルギーが0 eVのフェルミ準位付近に集中すること、微粒子の引き上げに伴いそのエネルギーが上昇し、最終的には電子がバックボンドから消失し、結合が切れることがわかる。また、引き上げ前の状態でZrO₂微粒子の場合のほうがSiO₂の場合よりもこの準位のエネルギーが高く、より不安定となっている傾向もわかる。

4. お わ り に

シミュレーションは、現実に近いモデルの特性を基礎理論に基づいた数値計算により直接解析することによって、

対象の性質を定量的に明らかにしようという手法であり、現象の本質を明らかにする理論と、現象が現実にかかるかどうかを確かめる実験とともに発展していかなければならない。本稿では、物質の化学結合の生成・消滅をシミュレーションにより解析できる第一原理分子動力学法について紹介した。精密工学、特に超精密加工の分野では原子レベルの現象を扱う必要があるため、解析ツールとしては極めて重要である。次回では、「京」に代表される最近のスーパーコンピュータの開発動向や計算ソフトウェアの計算高速化など、今後のこの分野の発展の方向性と、第一原理シミュレーションの手法や技術を学生や一般の企業研究者などの社会人にレクチャーすることにより研究・開発への応用を促進するためのコミュニティ活動についても紹介する予定である。

参 考 文 献

- 1) 押山淳, 天能精一郎, 杉野修, 大野かおる, 今田正俊, 高田康民: 岩波講座 計算科学3 計算と物質, 岩波書店, (2012).
- 2) R.M マーチン, 寺倉清之, 寺倉郁子, 善甫康成訳: 物質の電子状態 (上, 下), 丸善出版, (2012).
- 3) 大野公一: 量子物理化学, 東京大学出版会, (1991).
- 4) G. Henkelman, B.P. Uberuaga and H. Jónsson: J. Chem. Phys., **113** (2000) 9901.
- 5) E.A. Carter, G. Ciccotti, J.T. Hynes and R. Kapral: Chem. Phys. Lett., **156**, 472 (1989).
- 6) M. Sprik and G. Ciccotti: J. Chem. Phys., **109** (1998) 7737.
- 7) 山内和人, 稲垣耕司, 三村秀和, 杉山和久, 広瀬喜久治, 森勇藏: Elastic Emission Machining における表面原子除去過程の解析とその機構の電子論的な解釈, 精密工学会誌, **68** (2002) 456.
- 8) H. Tsuwa and Y. Aketa: Proc. Int. Conf. Prod. Eng., (1974) Part II, 33.
- 9) Y. Mori, K. Yamauchi, K. Sugiyama, K. Inagaki, S. Shimada, J. Uchikoshi, H. Mimura, T. Imai and K. Kanemura: Development of Numerically Controlled EEM (Elastic Emission Machining) System for Ultraprecision Figuring and Smoothing of Aspherical Surfaces, Ultra Precision Machining Research Center, JSPE Publication Series 3, Precision Science and Technology for Perfect Surfaces, (1999) 207.
- 10) 森勇藏, 山内和人: 原子の大きさに迫る加工, 精密工学会誌, **51**, 1 (1985) 12.