

41B 量子化学計算によるダイヤモンド成長メカニズムの解明

工学部工学科機械工学コース

1. 緒言

ダイヤモンドを材料としたダイヤモンド半導体による省エネ、小型化が期待されるが、高品質かつ大型の単結晶ダイヤモンド基板が必要である。ダイヤモンドの金属基板上での合成は困難で、そのメカニズムも不明である。

そこで本研究では、量子化学計算プログラム Gaussian を用いて鉄などの金属クラスターに炭素原子を近づけ、構造最適化を行うことで合成反応の解析を行い、メカニズムの解明を試みた。

研究をしていく中で、これまで使用してきた基底関数 6-311g(d)では、適用範囲外といった原因で計算ができない元素が存在することが判明した⁽¹⁾。今後新しいクラスター構造を用いて計算するために、適用範囲が広い新たな基底関数である lanl2dz を用いて計算することを試みた。

しかし、lanl2dz は 6-311g(d)に比べて、計算精度がよくないといった欠点がある。計算精度が低い以上、6-311g(d)に比べて、エネルギー値や最適化構造に誤差が生じてしまうものの、致命的な結果の違いがない限りは、lanl2dz を使用しても問題はないと考えられる。

そこで、本実験では、新しいクラスター構造を用いて計算する前段階として、lanl2dz を用いて、6-311g(d)で計算済みのクラスター構造を使って 2.1 節の実験方法で計算を行い、2.2 節の評価方法に沿って基底関数の違いによる計算精度の比較をした。そして、比較の結果から、今後の実験で lanl2dz を用いることが適切であるかどうかの考察を行った。

2. 実験方法

2-1 金属クラスターの構造最適化

まず Gaussian で金属クラスターの構造最適化を行った。今回使用する金属クラスターは、Fe₁₅, Fe₁₄Cr, Fe₁₄Ni, Cr₁₅, Ni₁₅ とする。計算手法は文献⁽²⁾を参考にし、DFT(密度汎関数法)を用い、混成汎関数は APFD を指定し、基底関数は lanl2dz を使用した。Fe₁₅ は鉄基板、Fe₁₄Cr と Fe₁₄Ni は、SUS304 ステンレス鋼基板を想定した金属クラスターである。

次に、図 1 のように構造最適化した金属クラスターの中心原子に炭素を少しずつ近づけていき、構造最適化を行った。このとき、中心原子と炭素の距離を固定する。炭素がクラスターの内側に侵入する反応(b)を確認でき次第、計算を終了する。その後金属クラスターと炭素の反応結果を Gaussview で確認する。

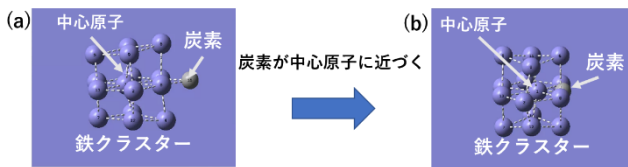


図 1. 計算の例

((a)炭素がクラスターの外側(b)炭素がクラスターの内側)

最後に、炭素原子が格子間位置に存在する時の安定構造(bc)を求めるため、炭素原子を格子間に入れて構造最適化を行った。この時、各原子間の距離は固定しない。

2-2 エネルギーの計算

本実験では ΔE , E_b , ΔE_{bc} の3つのエネルギー計算によって評価した。以下に実験で得られたエネルギーの E_∞ , E_{min} , E_{in} , E_{bc} の説明をする。 E_∞ は、炭素原子が無遠方にあるときのエネルギーである。 E_{min} は、炭素原子とクラスターが自由に動ける状態で構造最適化した時のエネルギーである。 E_{in} は、炭素原子がクラスター内部に侵入した時のエネルギーである。 E_{bc} は、炭素原子がクラスターの格子間にある場合の最安定構造のエネルギー

である。これらのエネルギーを用いて、 ΔE , E_b , ΔE_{bc} を計算した。それぞれの計算式を、以下の式(1), 式(2), 式(3)に示す。

$$\Delta E = E_{in} - E_\infty \quad (1)$$

$$E_b = E_\infty - E_{min} \quad (2)$$

$$\Delta E_{bc} = E_\infty - E_{bc} \quad (3)$$

ΔE は、炭素原子が金属クラスター内部に侵入するために必要なエネルギーを表している。つまり、 ΔE が大きいほどより大きなエネルギー障壁があり、炭素原子は金属クラスターに侵入しにくいことを意味する。 E_b は、結合エネルギーを表しており、結合しているクラスターと炭素原子を切り離す際に必要なエネルギーである。このエネルギーが大きいほどその結合は強固で安定であるといえる。また、炭素原子がクラスターに侵入するための運動エネルギーとも考えることができる。 ΔE_{bc} は、金属クラスターの格子間に炭素原子があるときの、クラスターと炭素原子の結合を切り離す際に必要なエネルギーである。このエネルギーが大きければ、強い結合であるといえる。

3. 実験結果と考察

3-1 ポテンシャルカーブとエネルギー比較

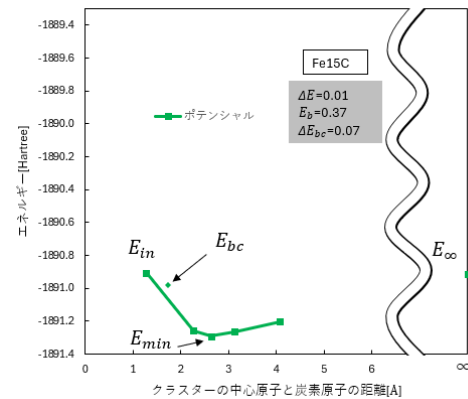


図 1 Fe₁₅C のポテンシャルカーブ(基底関数:lanl2dz)

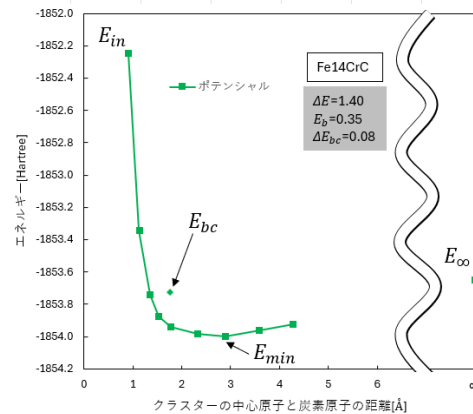


図 2 Fe₁₄CrC のポテンシャルカーブ(基底関数:lanl2dz)

図 2 から図 6 は各モデルの lanl2dz を用いた計算結果をもとにつくったエネルギー変化をまとめたグラフである。表 1 と 2 はそれぞれ、2.2 節の評価方法により計算した 6-311g(d) と lanl2dz の各クラスター構造のエネルギー評価をまとめたものである。lanl2dz の場合の表 2 のそれぞれのモデルの各結合距離における代表的なエネルギー(E_∞ , E_{in} , E_{min} , E_{bc})は、6-311g(d)の場合の表 1 と比較して、エネルギー値が大きく異なるが、計算する電子数が違うためエネルギーの合計値が異なることは当然である。6-311g(d)

は全電子計算, lanl2dz は Effective Core Potential(ECP)計算である。

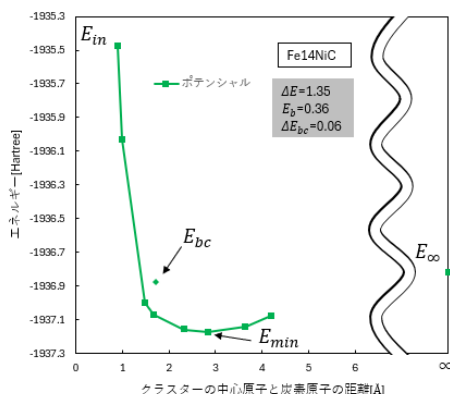


図3 Fe₁₄NiC のポテンシャルカーブ(基底関数:lanl2dz)

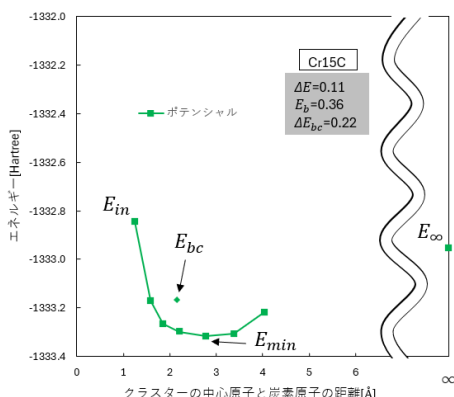


図4 Cr₁₅C のポテンシャルカーブ(基底関数:lanl2dz)

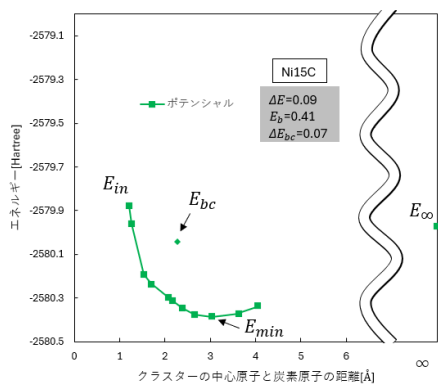


図5 Ni₁₅C のポテンシャルカーブ(基底関数:lanl2dz)

表1 各モデルのエネルギー(6-311g(d))

エネルギー [Hartree]	モデル				
	Fe ₁₅ C	Fe ₁₄ CrC	Fe ₁₄ NiC	Cr ₁₅ C	Ni ₁₅ C
E_{∞}	-18992.17	-18772.17	-19236.72	-15702.96	-22661.59
E_{in}	-18992.24	-18771.73	-19235.75	-15702.91	-22661.66
E_{min}	-18992.61	-18773.26	-19237.17	-15703.34	-22662.11
E_{bc}	-18992.24	-18772.93	-19236.86	-15703.19	-22661.78
ΔE	-0.06	1.11	0.97	0.05	-0.07
E_b	0.43	0.42	0.45	0.38	0.52
ΔE_{bc}	0.07	0.09	0.14	0.23	0.19

表2 各モデルのエネルギー(lanl2dz)

エネルギー [Hartree]	モデル				
	Fe ₁₅ C	Fe ₁₄ CrC	Fe ₁₄ NiC	Cr ₁₅ C	Ni ₁₅ C
E_{∞}	-1890.91	-1853.65	-1936.82	-1332.95	-2579.97
E_{in}	-1890.91	-1852.25	-1935.47	-1332.84	-2579.88
E_{min}	-1891.29	-1854.00	-1937.18	-1333.32	-2580.39
E_{bc}	-1890.98	-1853.73	-1936.88	-1333.17	-2580.04
ΔE	0.01	1.40	1.35	0.11	0.09
E_b	0.37	0.35	0.36	0.36	0.41
ΔE_{bc}	0.07	0.08	0.06	0.22	0.07

図2から6のポテンシャルカーブから, 6-311g(d)の結果と同様に炭素原子が無遠方から中心原子に近づくとき, ある距離(最安定状態の時)まではエネルギーが減少し, ある距離(最安定状態の時)からはエネルギーが増加していった。

ここで, Fe₁₅C, Fe₁₄CrC, Fe₁₄NiC の比較を行う。 E_b , ΔE_{bc} に関しては, 6-311g(d)の結果と同様に大きな差はなかった。また, ΔE は, Fe₁₅Cに対して, Fe₁₄CrCとFe₁₄NiCが大きくなったという結果からCrやNiを添加することによって, 炭素が拡散しにくくなると考えられる。これは, 6-311g(d)の結果と同様になった。

以上から, lanl2dz では, 各結合距離におけるエネルギー値は異なったが, 式(1), 式(2), 式(3)を使ったエネルギー差の比較の結果に着目すると, 6-311g(d)の結果と変わらなかった。したがって, 基底関数をlanl2dzに変更しても, 計算実験には支障をきたさない程度の精度誤差であり, 定性的だけでなく定量的な考察も可能であると考えられる。

4. 結 言

本研究では2つの基底関数6-311g(d)とlanl2dzとの計算精度の比較を行った。そして, lanl2dzでのポテンシャルカーブやエネルギーの値, クラスタ構造の結果を得た。これらの結果をもとに6-311g(d)との計算精度に関する考察を行い, 次のような結論を得た。

- 各結合距離におけるエネルギー値は大きな差が生じる。(当然)
- ΔE と E_{bc} , ΔE に関しては6-311g(d)と同様の結果が得られたため, 計算実験に支障はない。
- lanl2dzのポテンシャルカーブの結果を6-311g(d)と比較しても同じような結果が得られたため, 計算実験に支障はない。
- lanl2dzは6-311g(d)と比較しても, 誤差はあるが, 計算実験に使用できる基底関数であるということがわかった。
- 今後, lanl2dzを用いて, さまざまな元素でクラスタを作成し過去のデータと比較をして, ほかの元素との相互性を調べる必要がある。

5. 参考文献

- 基底関数系 | HPC システムズ・計算化学ソリューション, https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/basis_sets/, (参照日 2026年2月12日)。
- James B. Foresman, and AEleen Frisch, 川内進 訳, "電子構造論による化学の探求 第3版", Gaussian, Inc. Wallingford, CT US .p-8,492-493

量子化学計算によるダイヤモンド 成長メカニズムの解明

工学部工学科機械工学コース 4 回生

【研究背景】

ダイヤモンドは他の物質にはない優れた物性値を有している

(特性) ・ 高硬度 ・ 高熱伝導性 ・ 耐摩耗性

欠点

- ・ 基板上でのダイヤモンド合成が困難
- ・ メカニズムが不明

原因

拡散(金属中に炭素が入り込む) が起こる

【緒言】

SUS304ステンレス鋼基板への高品質なダイヤモンド膜合成の発見

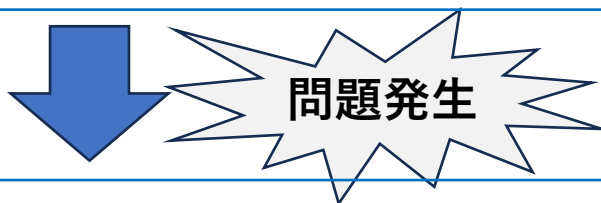
↳ SUS304に含まれているCrやNiに着目

昨年までの研究

SUS304に含まれるCr、Niといった原子を用いて、それぞれの原子が炭素の拡散にどのような影響を与えているのかを調べた。

今年の研究（目標）

CrやNi以外に新たにAuやMoを用いて実験を行う。



今まで用いてきた計算条件の1つである基底関数6-311g(d)では、AuやMoは適用範囲外であったため計算することができなかった。

解決方法：適用範囲内である新たな基底関数lanl2dzを使用

【緒言】

しかし、基底関数6-311g(d)と基底関数lanl2dzの特徴は異なっており、研究前に実際にlanl2dzを使用して適切に計算できるのかどうか調べる必要がある。

6-311g(d)とlanl2dzの違い

項目	6-311g	lanl2dz
電子の扱い	全電子	価電子のみ
適用範囲	H-Kr	H,Li-Ba,La-Bi

→ lanl2dzは内殻を近似しているため、6-311g(d)に比べて誤差が出やすいとされる

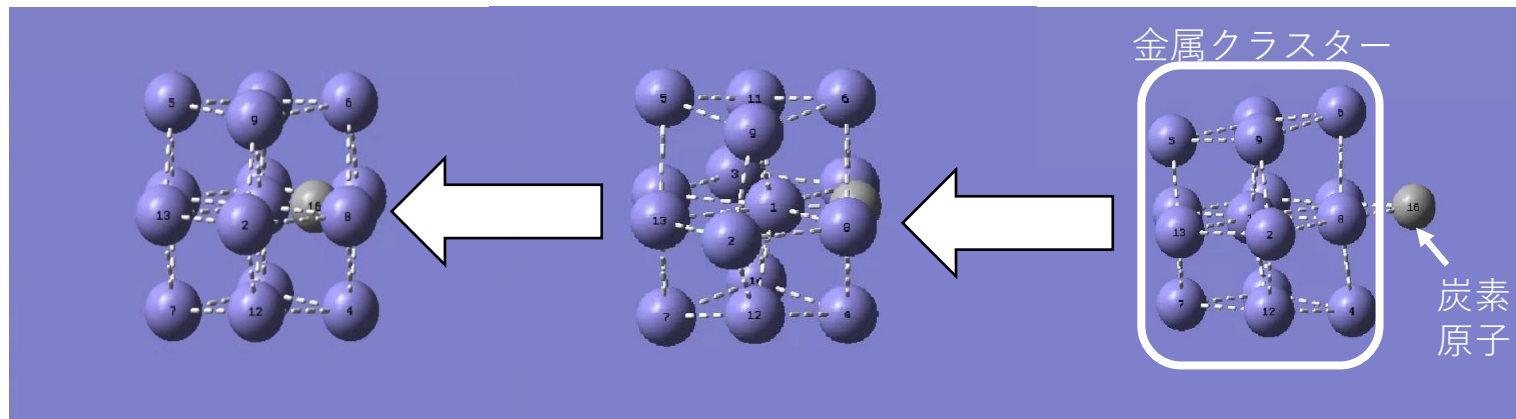
今年の研究内容

昨年、基底関数6-311g(d)で行ったFe₁₅C,Fe₁₄CrC,Fe₁₄NiC,Ni₁₅C,Cr₁₅Cの計算を今年には基底関数lanl2dzを用いて行い昨年の結果と比較し、今後、lanl2dzも用いて研究を進めていくことは適切かどうか調べる。

【実験方法】

Gaussian (量子化学計算プログラム) で解析する

↳ 最適なクラスター構造や、その時のエネルギーの計算が可能



①炭素原子を金属クラスターの中心原子にだんだん近づけたり遠ざけたりして置いて、その都度計算をし続けていく

②計算で出たエネルギーを用いて

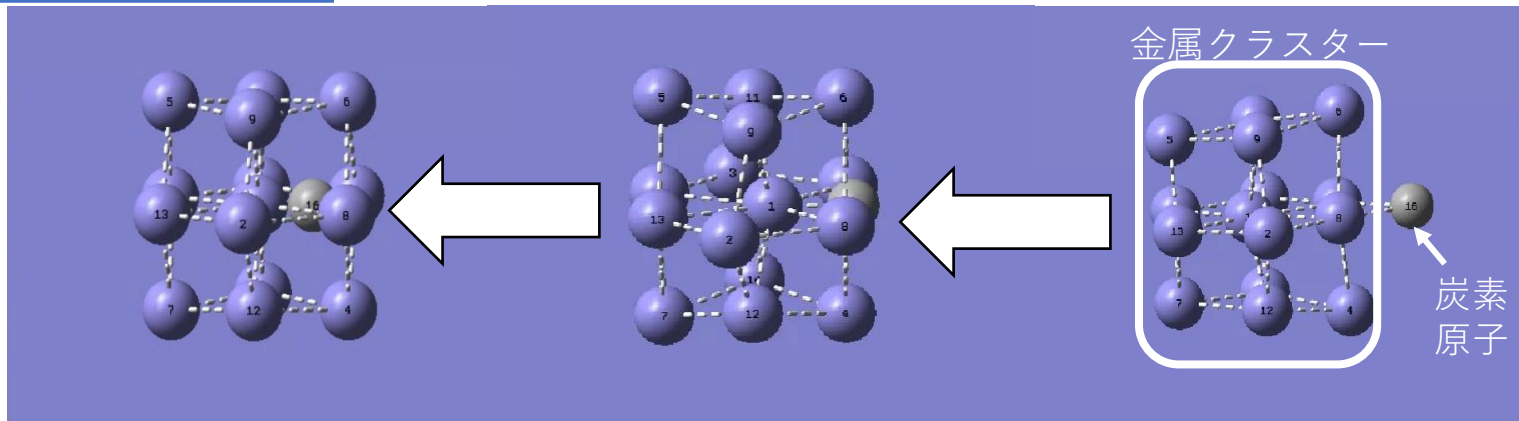
- ・エネルギー差での評価
- ・ポテンシャルカーブの作成

【実験手順】

金属クラスターの構造最適化

炭素を近づけて構造最適化

エネルギー計算



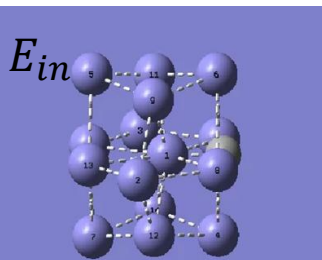
金属クラスターの中心原子に炭素原子を近づけていく

【評価方法】

【評価点1】 ΔE の大きさ

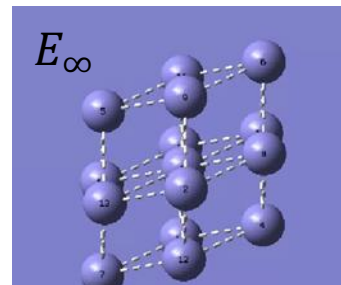
$$\Delta E = E_{in} - E_{\infty}$$

$$\Delta E =$$



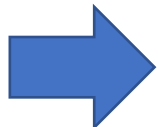
炭素の位置がクラスター表面上の時

—



炭素の位置がクラスターから ∞ に離れている時

ΔE は炭素がクラスターに侵入する時のエネルギー障壁を表す



ΔE が小さい→侵入しやすいため、成膜しづらい。

【評価方法】

【評価点2】 E_b の大きさ

$$E_b =$$

E_∞

E_{min}

$$E_b = E_\infty - E_{min}$$

E_b は、結合エネルギーを表しており、結合しているクラスターと炭素原子を切り離す際に必要なエネルギーを表す

炭素の位置がクラスターから ∞ に離れている時

炭素原子とクラスターが自由に動ける状態で構造最適化した時

➡ E_b が**大きい** → 表面付近にとどまりやすい

【評価点3】 ΔE_{bc} の大きさ

$$\Delta E_{bc} =$$

E_∞

E_{bc}

$$\Delta E_{bc} = E_\infty - E_{bc}$$

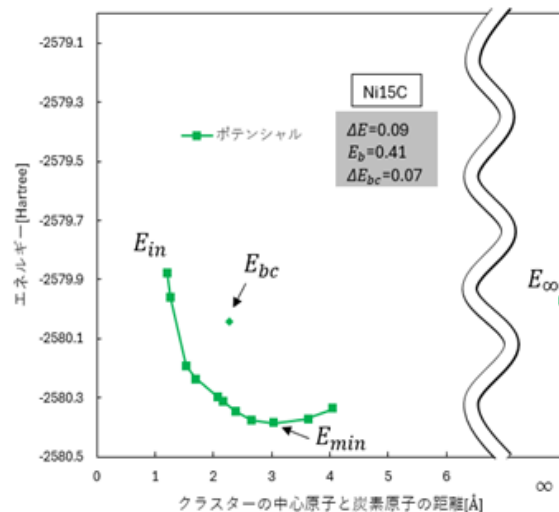
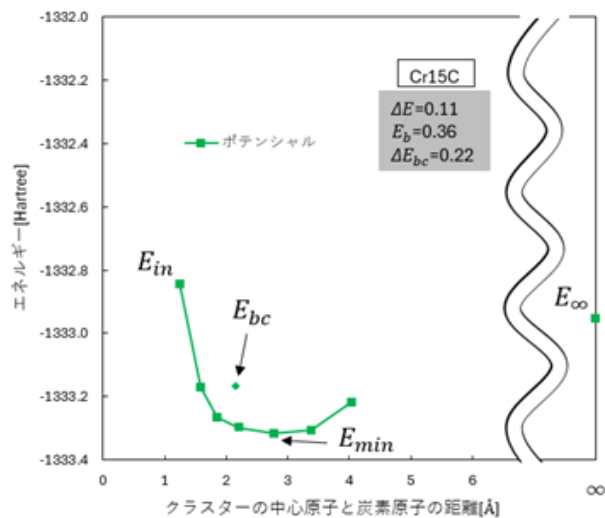
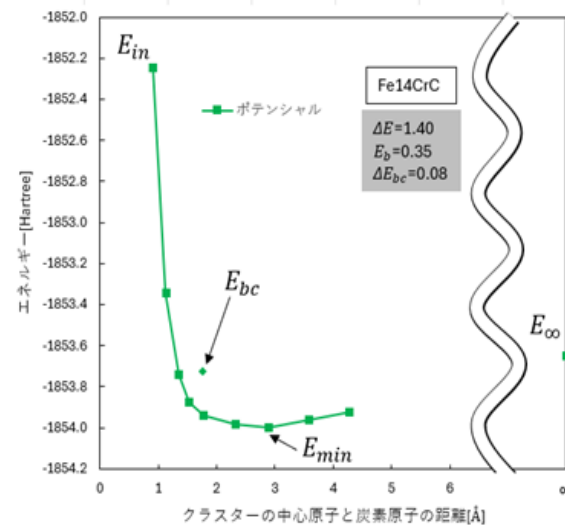
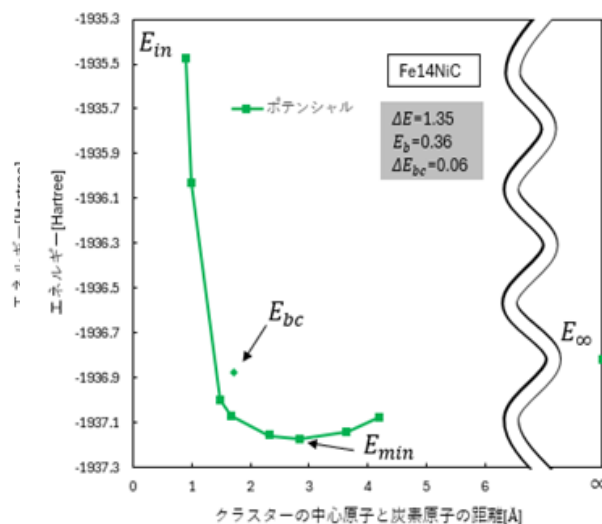
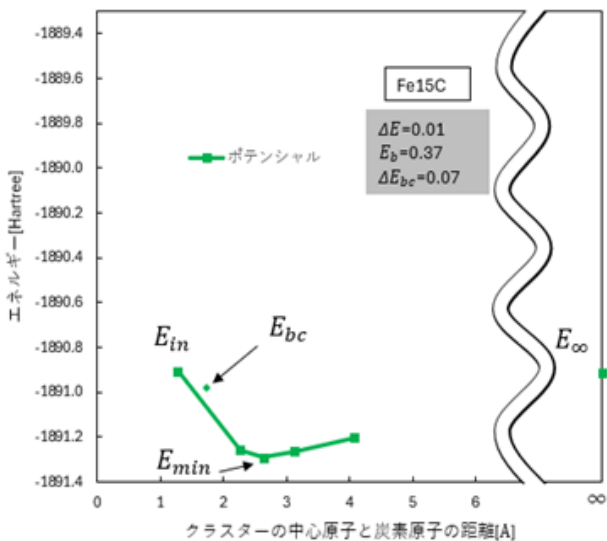
ΔE_{bc} は金属クラスター間に炭素原子があるときの、クラスターと炭素原子の結合を切り離す際に必要なエネルギーを表す

炭素の位置がクラスターから ∞ に離れている時

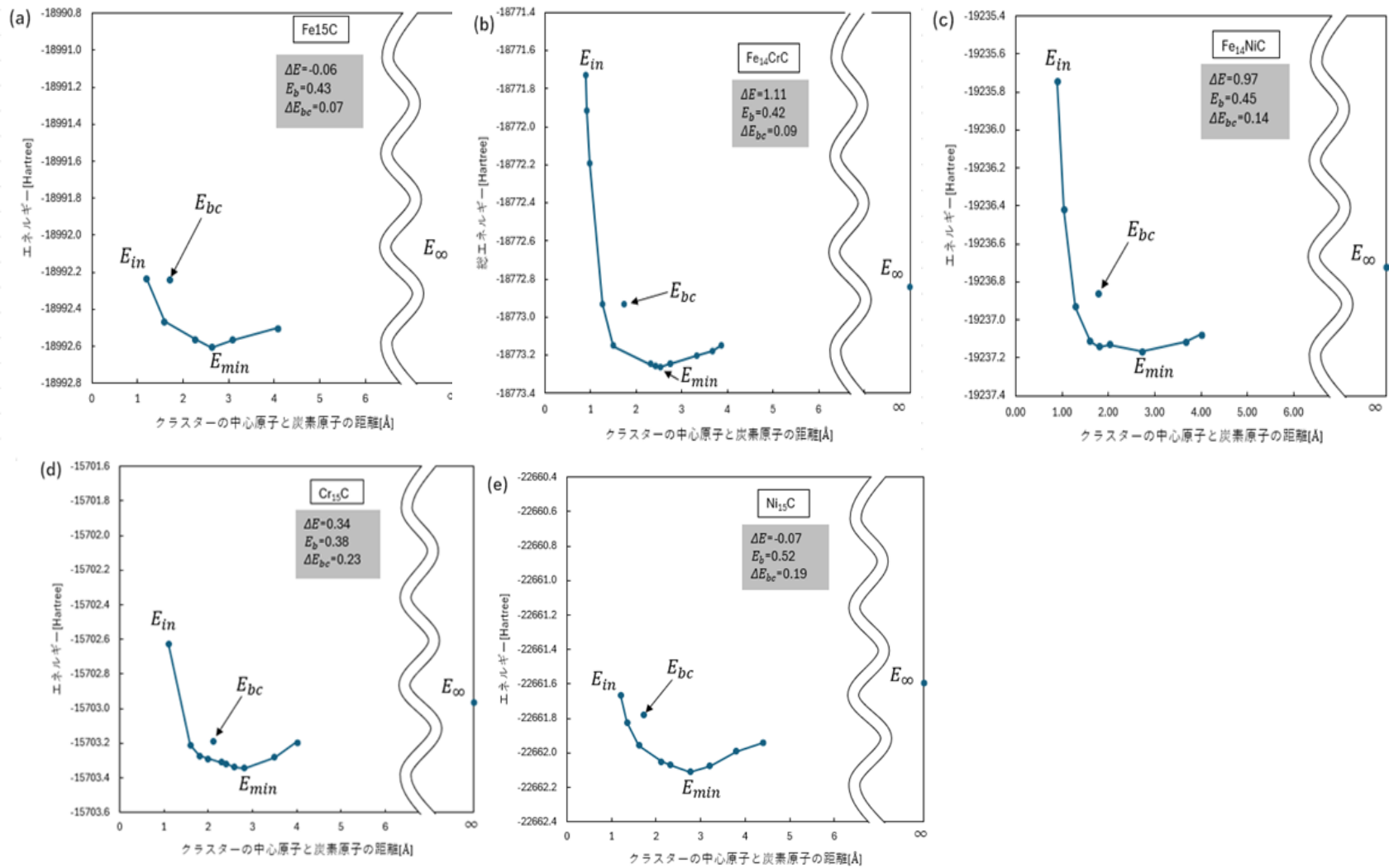
炭素原子がクラスターの格子間にある時

➡ ΔE_{bc} が**大きい** → 表面付近の格子間にとどまりやすい

【実験結果】 lanl2dzでの計算結果



【実験結果】 6-311g(d)での計算結果



【考察(エネルギー変化)】

6-311g(d)での実験結果

	ΔE	E_b	ΔE_{bc}
Fe ₁₅ C	-0.06	0.43	0.07
Fe ₁₄ CrC	1.11	0.42	0.09
Fe ₁₄ NiC	0.97	0.45	0.14
Cr ₁₅ C	0.34	0.38	0.23
Ni ₁₅ C	-0.07	0.52	0.19

Lanl2dzでの実験結果

	ΔE	E_b	ΔE_{bc}
Fe ₁₅ C	0.01	0.37	0.07
Fe ₁₄ CrC	1.40	0.35	0.08
Fe ₁₄ NiC	1.35	0.36	0.06
Cr ₁₅ C	0.11	0.36	0.22
Ni ₁₅ C	0.09	0.41	0.07

①異なった点

→エネルギーの値に差はあった

実験結果の比較

	6-311g(d)	lanl2dz
	Fe15C(2.63 Å)	Fe15C(2.63 Å)
エネルギー	-18992.61	-1891.29
E_{min}		

②一致していた点

→ $\Delta E, \Delta E_{bc}, E_b$ 値の傾向は同じ

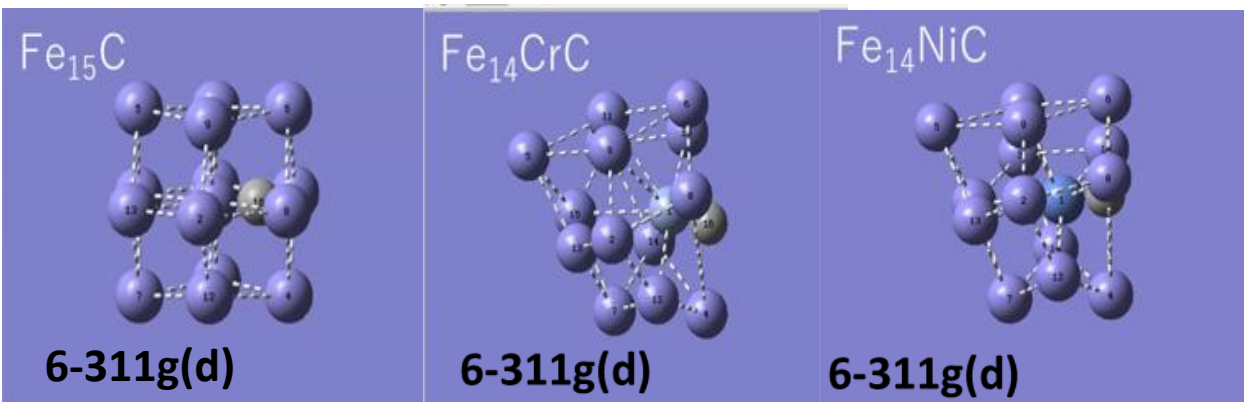
- ・ ΔE の値は、FeにCrやNiを添加すると大きく変化した。それにより、炭素が侵入しにくくダイヤモンド成膜しやすい
- ・ $\Delta E_{bc}, E_b$ の値は、あまり変化しない



6-311g(d)とlanl2dzのどちらにも見られる傾向

【考察(構造的変化)】

基底関数6-311g(d)と基底関数lanl2dzの計算結果を構造的に比較するために、Fe₁₅C, Fe₁₄CrC, Fe₁₄NiCにおける0.90Å時のクラスター比較を行った。



・Fe₁₅C: 炭素原子が金属クラスター内部に侵入する。

・Fe₁₄NiC, Fe₁₄CrC: 金属クラスターの中心原子以外が炭素原子から遠ざかる。

FeにCrやNiを添加することで炭素が侵入しづらくなる。

【結言】

比較した結果

①エネルギー評価について

➡ 評価基準としている3つの値($\Delta E, E_b, \Delta E_{bc}$)は、同様の結果が出た。

②グラフの概形について

➡ ポテンシャルカーブの概形傾向が同じであった

③構造的評価について

➡ FeにCrやNiを添加することで炭素が侵入しづらくなるようなクラスター構造になった。



今後lanl2dzを用いて研究していくことは適切であると判断した。