

濡れ性制御に向けたハマカー一定数の第一原理算定

¹北陸先端大情報, ²JSTさきがけ, ³物材機構

○本郷研太^{1,2,3}, 前園涼¹

Ab initio evaluation of Hamaker constants towards wettability control

○Kenta Hongo^{1,2,3}, Ryo Maezono¹

¹ School of Information Science, JAIST, Japan, ² PRESTO, JST, Japan, ³ NIMS, Japan

【Abstract】 This study proposes a new *ab initio* approach to evaluating the Hamaker constant that is industrially useful for wettability control. Combining the approach with our highly accurate *ab initio* methods, we benchmarked benzene and obtained an accurate value of its Hamaker constant comparable with experiments, which validates our scheme. We also applied the approach to cyclohexasilane that is used as precursor ink to fabricate amorphous silicon thin films, getting a physically reasonable value of Hamaker constant. Thus, our developed methodology can be expected to make it possible to carry out various molecular dynamics simulations for wettability analysis of ink droplets. Such simulations would be necessary toward practical application of the next-generation liquid process (printed electronics) that is a more saving and lower environmental impact technique for fabricating various types of semiconductors, without using expensive vacuum equipments in the conventional processes.

【序】 プリンテッドエレクトロニクス(液体プロセス)技術は、インクを塗布・焼結して半導体デバイスを製造する、省資源・低環境負荷に優れた次世代技術である[1]。インクの調整次第で、様々な半導体の製造を可能とする汎用的技術であるが、インクの基板上での濡れ性が成膜品質を大きく左右するという欠点がある。従って、濡れ性制御が当該技術の課題であるが、インク調整の最適化は試行錯誤のみでは難しい。

近年、現象論モデルや動力学計算の進展により、濡れ性現象の定量的理解が可能になりつつある[2]。計算科学的アプローチの網羅的適用によって、所望の濡れ性挙動を示す候補分子の探索が可能となる。当該計算は分子間力パラメータ(ハマカー一定数)を要するが、実プロセス利用分子の多くは、そのハマカー一定数の実測値が存在しない。インク分子の網羅的探索に向けては、汎用的かつ信頼性の高いハマカー一定数算定技術の開発とそのデータベース化が必要である。

本研究は、インク候補分子の探索空間拡大を見据え、アモルファスシリコン薄膜作製の現プロセスで利用される典型的な液体シリコン分子(シクロヘキサシラン; CHS = Si₆H₁₂)を対象として、ハマカー一定数を第一原理算定する新しいスキームを提案する。CHSのハマカー一定数は未測定のため、本研究提案スキームではその妥当性検証が必要である。そこで、本研究では、実験参照値既知のベンゼンを対象としたベンチマーク計算を実施し、各種理論手法やフィッティングモデル選択の検証を行った。

【方法 (理論)】

本研究は、第一原理計算により CHS 二量体の結合曲線を書き、その漸近形の振る舞い($1/R^6$ の係数 C_6)からハマカー一定数を評価する。CHSを含め、産業利用の分子系は一般に異方性が強く、会合パターンの取扱いに注意を要する。本研究では典型的な会合パターンを複数考慮し、結合曲線の漸近的挙動(冪的減衰の指数評価)を調べている。

CHS 二量体は、CCSD(T)/cc-pVTZ 理論レベル以上では計算が回らず、CCSD(T)/CBS 評価が難しい。本研究では、MP2/CBS と Δ (CCSD(T)-MP2)/cc-pVDZ を組み合わせた外挿法[4]を利用して CCSD(T)/CBS 値を評価しているため、その精度検証を目的として、量子モンテカルロ(QMC)法[5]による評価も行った。QMC 法は CCSD(T)/CBS 法と同程度の計算精度を与え、かつ試行関数の基底関数依存性も弱く[6]、系サイズ N に対して N^3 で計算量がスケールするため[5]、現実的な計算コスト(資源・時間)で CHS 二量体を計算可能である。ただし、QMC 計算は十分な統計精度の達成に大量のサンプリングを要するため、密度汎関数(DFT)法に比べて大きな計算コストを要する。ハマカー定数の大量評価に向けては、DFT 法の利用が得策であるが、その分散力記述の信頼性を考慮すると、その汎関数依存性を検証する必要がある。本研究では、分散力記述の用途に開発された様々な交換相関汎関数に対するベンチマーク計算を行った。本研究の DFT/MP2/CCSD(T)計算は Gaussian09[6]、QMC 計算は CASINO[5]を利用した。

【結果・考察】

(1) ベンゼンのハマカー定数算定

本研究提案スキームの妥当性を検証するために、最安定会合配置のベンゼン二量体につき、QMC 法による結合曲線の結果[8]を用いて、 C_6 定数/ハマカー定数 $A(=\pi \rho^2 C_6; \rho$ は密度)の評価を行った。結合曲線から C_6 定数を評価する方策として、本研究では、① $1/R^6$ 項を含む典型的な経験的ポテンシャル関数(レナード・ジョーンズ(LJ)型関数等)のフィッティング、② 結合エネルギーの絶対値と結合距離の両対数プロットによる線形回帰、の2つのスキームを比較検討した。実験値 $A_{\text{exp}} = 50 \pm 2$ [zJ]に対して、①の結果は $A_{\text{QMC}} = 51 \pm 4$ [zJ]、②の結果は $A_{\text{QMC}} = 54 \pm 12$ [zJ]となったが、統計誤差の観点ではLJフィッティングモデルの方が実用性の高いスキームであることがわかった。モデル選択や分子配置依存性の詳細については当日の講演にて紹介する。

(2) CHS のハマカー定数算定

ベンゼンと同様、①LJフィッティングを CHS に適用した結果、 $A_{\text{QMC}} = 107 \pm 7$ [zJ]、 $A_{\text{CCSD(T)}} = 103$ [zJ]となり、両者の一致は極めて良い。これに加え、新たなフィッティングスキームとして、結合エネルギーの相関エネルギー成分 ΔE_{corr} に対して、 $1/R^6$ 項のみでフィッティング(③相関フィッティング)を行った(Fig. 1)。③による結果は、 $A_{\text{QMC}} = 105 \pm 2$ [zJ]、 $A_{\text{CCSD(T)}} = 106$ [zJ]となり、LJフィッティングと非常に良く一致するばかりでなく、QMC 法の結果では、統計誤差自体も小さい値となった。以上の結果から、結合曲線に基づく A 値算定スキームとしては、相関フィッティングが最良の選択であった。DFT ベンチマーク計算や A 値の妥当性検証については講演で紹介する。

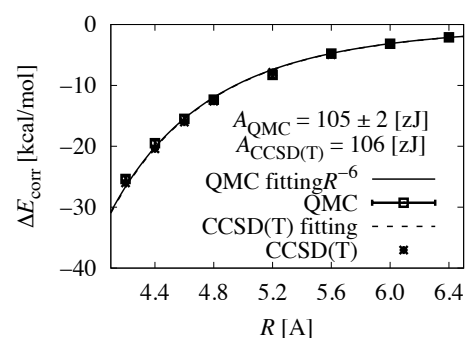


Fig. 1: QMC and CCSD(T) correlation energies

【参考文献】

- [1] T. Shimoda *et al.* *Nature* **440**, 783 (2006).
- [2] Y. Nakamura *et al.* *Phys. Rev. E* **88**, 033010 (2013).
- [3] K. Hongo and R. Maezono, arXiv:1605.00580.
- [4] J. Spöner, *et al.* *Chem. Eur. J.* **12**, 2854 (2006).
- [5] R. J. Needs, *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 023201 (2010).
- [6] K. Hongo, N. T. Cuong, R. Maezono, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1081 (2013).
- [7] M. J. Frisch, *et al.* Gaussian 09 Rev. D.01, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [8] S. Azadi and R. E. Cohen, *J. Chem. Phys.* **143**, 104301 (2015).