第一原理計算による Na–Ga 融液中の N–N，C–C および C–H 結合状態の解析

First-principles analysis of N–N, C–C, and C–H bonds in a Na–Ga melt

三重大院工 [1]，阪大院工 [2]　○河村 貴宏 [1,2]，今西 正幸 [2]，吉村 政志 [2]，森 勇介 [2]，森川 良忠 [2]

Mie Univ.[1], Osaka Univ.[2], ○Takahiro Kawamura[1,2], Masayuki Imanishi[2], Masashi Yoshimura[2], Yusuke Mori[2], and Yoshitada Morikawa[2]

E-mail: tkawamura@mach.mie-u.ac.jp

はじめに　溶液成長では溶媒や添加物が触媒として働き，結晶成長に大きく影響することが知られている．その一方で最適な溶媒や添加物を探すことは難しく，その原理について詳細な理解が求められている．我々は以前に第一原理計算を用いた解析によって，C 添加 Na フラックス法による GaN 成長において C–N 原子間の結合・分解反応が重要な役割を担っていることを明らかにした [1]．本研究では C 添加 Na フラックス法による GaN 成長に関して他の重要な原子間 (N–N，C–C，C–H) の結合について，Na–Ga 融液中での結合エネルギーとその結合状態を調べた．

計算方法　解析には第一原理分子動力学プログラム “STATE-Senri”[2] を用いた．約 54 個の原子からなる Na または Na–Ga (Na:Ga ≈ 4:1) 融液中に一組の N–N，C–C または C–H 結合を含む計算モデルを用いた．上記の原子間結合距離を拘束した状態で，1073 K で 10 ps の分子動力学シミュレーションを行った．Blue moon 法 [3] を用いて自由エネルギー変化を調べ，その結果から結合の形成・分解に必要な活性化エネルギーを求めた．また融液構造の座標データを用いて状態密度解析を行い，結合状態の変化を調べた．

結果および考察　ここでは C–H 結合の結果を示す．図 1 は C–H 原子間拘束距離に対する自由エネルギー変化を示している．この結果から，結合の分解に必要な活性化エネルギー (E_D) は Na 融液中では 1.97 eV，Na-Ga 融液中では 1.34 eV であることが分かった．CH_4 単体での C–H 結合エネルギーを計算したところ 4.57 eV であったので，Na 融液および Na-Ga 融液中では C–H 結合は分解しやすくなっていることが分かった．次に Na 融液中より Na–Ga 融液中の方が分解エネルギーが小さい理由を調べるため，C–H 原子間距離が 1.8Å の場合について状態密度解析を行った結果を図 2 に示す．この結果から，Na–Ga 融液中では C と H の結合に関するピーク強度が減少しており，C–H 結合が弱まっていることが示された．

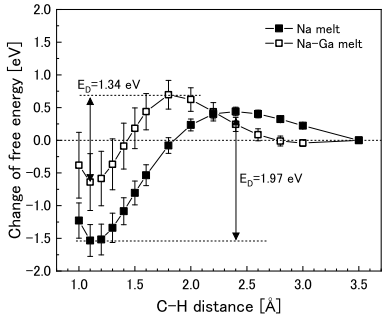

図 1: Free energy profile as a function of C–H interatomic distance. The energy at the C–H distance of 3.5 Å is set to zero.

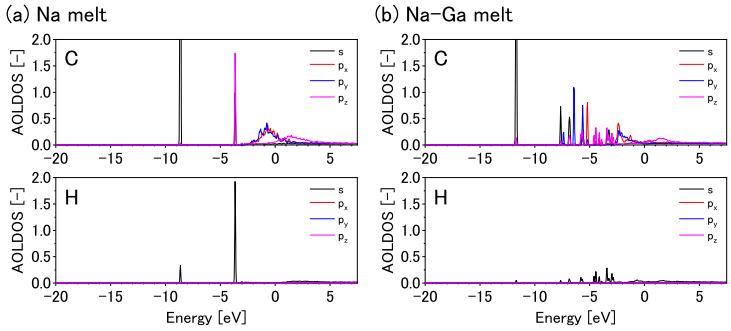

図 2: Atomic orbital local density of states for C and H atom using (a) the Na melt and (b) Na-Ga melt models. The Fermi level is set to zero. The C–H distance is 1.8 Å.

[1] T. Kawamura et al., APEX **9**, 015601 (2016). [2] Y. Morikawa, Phys. Rev. B **51**, 14802 (1995).

© 2019年 応用物理学会