

ナノ物質・量子シミュレーターの開発

筑波大学数理物質科学研究科 ○押山 淳

Development of a nano-material quantum-theory based simulator

Atsushi Oshiyama, University of Tsukuba

Abstract

We have developed several simulation techniques that allow us to reveal and predict physical properties of nano-materials based on quantum mechanics. Quantum theoretical simulations based on the high-accuracy density functional theory (DFT) have been performed for more than 5000-atom system with several new techniques, including a density-matrix-based method, a real-space finite-difference method, and a fragment molecular orbital method, and have revealed new characteristics of nano-materials. The high-accuracy DFT technique has been combined with a quantum-mechanical empirical tight-binding method and with a molecular mechanics approach, and hereby constitutes a hybrid simulator. The simulator is applied to important phenomena of silicon oxidation.

1. はじめに

ナノスケールの材料においては、サブミクロン以上のスケールでは顕在化しなかった新たな量子性が発現し、材料科学と工学さらにはバイオテクノロジー、インフォメーションテクノロジー、環境問題等において、大きな変革がもたらされる可能性がある。新たな量子性発現のためには、材料のナノスケールでの制御が不可欠であり、そのための計算機シミュレーションの重要性が指摘されている。その際の重要なポイントは、ナノ世界は量子の世界であり従って量子論に立脚したシミュレーションが必要なことである。一方、新たな量子性を持つナノ物質を、現在の主要テクノロジーに取り込み、技術の継承を可能にするためには、ミクロンスケールまでの材料科学の問題をシミュレートする必要もある。マルチフィジクス、マルチスケールの量子論的シミュレーターの開発が望まれる。

本プロジェクトは、①量子論の第一原理（First Principles）に立脚した高信頼性と予測可能性を備えたシミュレーション要素技術の最先端技術を開発し、5,000-10,000原子群の高精度計算を可能にすること、②その最先端技術と経験的量子論である強結合（Tight Binding）法、さらには古典的分子力学（Molecular Mechanics）法とを、最適なブリッジングにより結合した、FP/TB/MMハイブリッド・シミュレーターを開発すること、さらに③電気伝導、電子励起原子移動などの諸現象を扱うことのできる「機能予測シミュレーション」技術を開発すること、を目標に平成13年度にスタートした。

2. 研究開発項目とその成果概要

2.1 量子論的計算の高速化と大規模化

シミュレーションの信頼性、予測可能性を高める最善の方法は、量子力学の第一原理に立脚した計算手法の高速化・大規模化を達成し、より多くの原子群を高精度の計算で扱えるようにすることである。本プロジェクトでは以下の4手法におけるパワーアップが達成された。

密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) では、多電子系の基底状態が一電子密度の汎関数として与えられることが示され、具体的に有効一電子方程式 (Kohn-Sham方程式) を解くことにより、多くの物質群で極めて精度の良い計算結果が得られている。しかしながら系のサイズ N に対して、計算時間はおよそ N^3 となり、数千個の原子群の計算は不可能であった。しかし、物理及び化学の知見によれば、共有結合あるいは金属結合においてさえ、局所的な相互作用によって物質の構造が決まっている事が示唆される。すなわち密度行列 (density matrix) 演算子を実空間で表現すると、2点間の距離が大きくなると、その値は急激に0に近づくことが示唆される (密度行列の局所性)。このことを用いて、計算時間がオーダー(N)の手法の開発が期待される。

実際、本プロジェクトで大規模化を行った第一の手法では、基底状態の全エネルギーを密度行列の汎関数としてとらえ、さらに実空間での局在基底関数系で密度行列を表現することにより、オーダー(N)を達成している (CONQUESTコード)。CONQUESTコード自体はすでに開発済みのものであったが、今回、局在基底関数系としてBlip(B-spline)関数系に加えて擬原子軌道関数系の使用を可能にし、また正確な密度汎関数に加えハリス汎関数をも実装した。その結果、ターゲット・シミュレーションに要求される精度に応じた、またベクトル並列・超並列計算機からPCクラスターに至る多様なハード環境それぞれに対応した、オーダー(N)密度汎関数法計算が可能になった。NEC-SX5-12CPUでは、すでに5000原子以上のシリコン原子群の電子状態計算が行われている。

第2の手法も密度行列の局所性を利用したものである。密度行列とグリーン関数の間には、正確な関係式が存在する。この手法ではグリーン関数を実空間で表現し、それを連分数展開し、有限項で打ち切ることによりオーダー(N)が達成されている (リカージョン法)。その際にはブロックLanczos変換が有効に用いられている。また系のクラスター分割とLU分解を利用したオーダー(N)法も開発されている。やはり 10^3 原子群からなるカーボン・ナノチューブ(CNT)の密度汎関数法計算が可能となっている。

密度行列の局所性を明示的に用いずにオーダー(N)の冪を減じる試みも行われた。Kohn-Sham方程式を解く標準的な従来手法は、波動関数及び電子密度を平面波基底で展開し、FFT、再帰的固有値解法等を用いた高速化、低メモリー化を図るものである (例としてはSTATEあるいはTAPPコード)。完全系である平面波を系統的に増やすことにより、實際上正確なKohn-Sham方程式の解が求められる。難点は再帰的固有値解法で必要になるグラム・シュミット直交化がオーダー(N^3)演算であること、FFTが並列化に馴染みにくいことである。今回開発した第3の手法は、実空間メッシュ上でKohn-Sham方程式を解くものでありFFTを必要とせず、並列化が容易である。高次差分法、擬ポテンシャルの局所性活用、さらにはグラム・シュミット直交化をあまり必要としないResidual minimizationによる再帰的固有方程式解法により、従来の平面波基底標準手法に比べ2倍の高速化を実現した (TAPPとの比較)。シリコン5,000原子以上の系に対して、ベクトル並列 (Hitachi SR8000) 及び超並列計算機 (筑波大学計算科学研究センターCP-PACS) において、ほぼ正確にKohn-Sham方程式を解くことが可能になっている。

密度汎関数法を用いず、多体のSchroedinger方程式を直接解く分子軌道法の大規模化も行われた。開発された第4の手法はFragment Molecular Orbital (FMO)法である。これは大規模 N 原子系を M 個のフラグメントに分割し、各フラグメント及びフラグメント・ペアについてSCF計算を実行してエネルギーを計算し、全系のエネルギーを各要素のエネルギーで近似するものである。実際様々な分子系について計算が実行され、通常のab-initio分子軌道法に匹敵する精度が得られることが実証された。高い並列計算効率も達成され (90%程度)、小さな計算機で大きな分子の計算を実行することが可能となった。さらにこのFMO法においては系をいくつかの領域に分割し、各領域で異なる基底関数系を用いることにより、さらに大規模な計算が可能となる。すなわち高精度の計算が必要な領域、精度をやや犠牲にできる領域等に分

割した、いわば基底関数系によって制御されたハイブリッド手法である。

第一原理手法ではないが、経験的パラメータを用いたTB法は簡便な量子論的手法と云える。ハミルトニアンそのものは実空間において局所的であるが、波動関数は全系に広がり得る。しかし密度行列の局所性は十分保証され、そのことを利用して電子系の全エネルギーを密度行列の汎関数として表し、再帰的に全エネルギーを極小化していくオーダー（N）手法も開発された。

2.2 FP/TB/MM ハイブリッド・シミュレーターの開発

10^4 個以上の原子群のシミュレーションをターゲットとした、ハイブリッド手法の開発も推進された。本プロジェクトの成果物として提出予定のシミュレーターは、FP/TB/MMハイブリッド・シミュレーターである。これは全系をFP（第一原理計算）領域、TB（強結合計算）領域、MM（分子力学計算）領域に分割し、異なるハミルトニアンつまりは力場をスムーズに連結し、各原子に働く力を用いて分子動力学（MD）計算が実行される。FP領域の要素としては、最も安定性の高い標準手法（平面波基底関数系を用いた手法、具体的にはSTATEコード）が採用されているが、他のコードとの接続も可能である。原子核と価電子はノルム保存擬ポテンシャルでシミュレートされ、価電子間の相互作用は密度汎関数法の局所密度近似あるいは一般化密度勾配補正で、多体効果を含めて考慮されている。Kohn-Sham方程式は再帰的解法によって解かれる。TB領域には、直交あるいは非直交の基底で表現された2種の強結合モデルが採用されている。経験的パラメータで記述されたハミルトニアン及び重なり積分を用いた行列方程式が解かれ、電子状態が得られる。原子間の反発効果もパラメータ化されている。MM領域としては、主に共有結合物質で一定の成功をおさめているStillinger-WeberモデルとTersoffモデルが実装されている。

異なる領域間の連結はシミュレーションの信頼性を決定づける重要な要素である。本シミュレーターでは、Linked Atom Method (LAM) あるいはLinked Molecule Method (LMM) が用いられている。カラーページに示したスナップショットは、シリコン(111)面を用いたAFM探針の形状シミュレーションである。この場合のLinked atomとしては水素が採用されている。すなわちFP領域の端を水素原子で終端し、FP領域の端のSi原子にかかる力と外側領域の端原子にかかる力を再現できるように各MDステップで、Linked atomの位置をボンドに沿った方向でスケールする（Scaled Position of Link Atom Method: SPLAM）。実際、これにより力場は境界においてスムーズにまた実際の状況を再現するようにつなげることが可能となる。また全エネルギーが保存されるように、補正エネルギーがハミルトニアンに加えられる。Si(100)面のシミュレーションにおいては、水素原子ではなく擬Siと擬SeをLinked Moleculeとして採用している。これら二原子への力を足しこむことによって、実際の端原子の力を再現するように構成されている。

FP/TBの境界においては、双方の領域にlink atom あるいは link molecule を用意する必要がある。本シミュレーターではTB領域の端原子に連結されたlink atomはMD計算中は固定されている。この固定TB端link atom にscaled FP端link atom の力を加えることにより、TB領域端原子への力が再現される。

2.3 機能予測シミュレーション

ハイブリッド・シミュレーション技術の確立と共に、新機能探索のための技法の開発も本プロジェクトのターゲットである。ここではナノワイヤー・コンダクタンス計算と電子励起原子移動シミュレーションを報告する。

走査型探針による原子操作実験の発展により原子ワイヤーの形成が現実のものとなり、コンダクタンスの量子化（ $2e^2/h$ の整数倍のコンダクタンス）現象も観測されている。しかし元素種及びワイヤー形状とコンダクタンスの関係については、未だ殆ど解明されていない。本プロジェクトではLandauer公式に基

づき、入射波の透過率を波動関数マッチング法で求めることにより、第一原理DFTレベルでのコンダクタンス計算プログラムを開発した。さらに電子波を運ぶ固有チャネル解析により、コンダクタンスの値の物理的解釈と予測が可能であることを示した。ひとつの例としてAlワイヤーのコンダクタンスは、ワイヤーを伸張させ原子間隔を広げると増加するという、一見奇妙な現象を見出した。これは sp 軌道が価電子軌道である元素に特有のことであることが解明された [PRB 69, 045401 (2004)]。

また SiO_2 をレーザー照射するとSiナノ結晶が形成されるという実験が報告され始めている。これは一般的には電子励起による原子移動現象ととらえられる。本プロジェクトでは、通常のCar-Parrinello型の第一原理MD計算手法に電子温度を導入し、電子系の自由エネルギーから原子に働く力を計算する第一原理自由エネルギーMD法を開発した。電子励起の度合いは電子温度の高低として記述される。 SiO_2 において、イオン系の温度は融点よりはるかに低温であるにもかかわらず、電子系の温度がある値を超えると、酸素原子のみのマイグレーションが生じ、Si結晶の種が形成されることが示された。新しい物質創成技術になる可能性がある。また同様の状況で、 SiO_2 中で高スピン状態が実現することも見出された [PRL 91, 206401 (2003); APL (2004)]。

2.4 ナノ物質における新物性予測

第一原理計算手法の高速化により、より広範な物質群に対する精度良い計算が可能になり、ナノ世界における予期せぬ現象がシミュレーションにより予測され、またそのいくつかは実験的にも一部確かめられた。列挙すると、①CNTの内側には、原子面から0.3 nm 程度離れた場所に大きな振幅をもつNearly Free Electron (NFE) 状態というものがあり、内側に他の原子群、例えばフラレンを挿入すると、フラレンの電子状態とNFE状態との相互作用により、電気的性質が大きく変調されること [PRL 86, 3835 (2001); PRB 67, 205411 (2003); ibid. 68, 125424 (2003)]、②半導体CNTを入れ子にした二重壁NTでは、2種のチューブの極率の違いにより金属化が起こること [PRL 91, 216801 (2003)]、③ジグザグ端をもつCNTあるいはBNチューブでは磁性が発現すること [PRL 87, 146803 (2001); JPSJ 72, 1510 (2003)]、④水素で被覆されたSi(111)面を一部露出させると、表面に高スピン状態が出現し究極のメモリーとしての可能性があること [PRL 90, 026803 (2003)]、などがあげられる。

3. ネットワークの活用について

本プロジェクトは、筑波大学、産業技術総合研究所、物質・材料研究機構、日立製作所及び東大駒場を拠点とする共同プロジェクトであり、プログラム開発に当っては高速ネットワークが大いに活用された。提出される成果シミュレーターのネットワーク上でのプロダクション・ランは未だ行われておらず、今後の課題であるが問題点は予想されていない。また開発したプログラムの一部はGNU-GPLベースでウェブ上で公開されている。

4. まとめ

本プロジェクトにおいては、ナノ物質の新機能発現の解明・予測のための、量子論に立脚したシミュレーション技術が開発された。特に第一原理計算のための要素技術は大きな進展をみせた。実際、ナノ世界における様々な新現象が予測された。ナノ物質を第一原理計算領域、強結合計算領域、古典力場領域に分割し、スムーズな力場を構成して分子動力学計算を実行する、ハイブリッド・シミュレーターが開発された。それを用いた応用計算はスタートしたばかりではあるが、今後半導体を中心とする様々な系への応用が期待される。それらの応用計算の例を積み重ねることにより、さらに洗練化されたシミュレーターの開

発が期待される。

5. 研究開発実施体制

代表研究者 筑波大学数理物質科学研究科 押山 淳

研究分担

研究開発項目：第一原理シミュレーションの高速化及び大規模化

筑波大学 数理物質科学研究科 押山淳、白石賢二

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 宮崎剛

産業技術総合研究所 計算科学研究部門 北浦和夫、尾崎泰輔

研究開発項目：強結合法シミュレーションの高速化及び大規模化

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 館山佳尚、奈良純

研究開発項目：量子論ハイブリッド手法の開発

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター 大野隆央、高橋憲彦（平成15年度～）

日立製作所基礎研究所（～平成15年度）・アドバンスソフト（平成16年度） 宇田毅

産業技術総合研究所 計算科学研究部門 池庄司民夫

研究開発項目：機能予測シミュレーション技術の開発

筑波大学 数理物質科学研究科 ボエロ マウロ（平成16年度）、岡田晋、岡野真也（平成15年度～）、大谷実（～平成15年度）

産業技術総合研究所 計算科学研究部門 手塚明、川田正晃、ウォルトマン ダニエル（平成16年度）