

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：15101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2011

課題番号：20740215

研究課題名（和文） 非経験的手法からの系のモデル化手法の研究

研究課題名（英文） Study on modelling methods for systems of atomic structures based on ab-initio simulation methods

研究代表者

吉本 芳英 (YOSHIMOTO YOSHIHIDE)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80332584

研究成果の概要（和文）：

物質の原子構造を精度よく取り扱える非経験的電子状態計算が与える力場から、マルチカノニカルアンサンブルを媒介にしてその熱力学が最大限保持されるようにモデル原子間ポテンシャルを導く手法について、物質の3つの結合様式（イオン、金属、分子）について代表（MgO、Cu-Zr、水）を選んで、その能力を熱平衡として扱える融解の性質と非平衡の性質であるガラス化について検証し手法の改良を行った。

研究成果の概要（英文）：

In this study, a method utilizing the multicanonical ensemble to derive a model inter-atomic potential from the force-field given by ab-initio electronic structure calculations, which can treat atomic structures of materials accurately, so that it conserves the thermodynamics to a maximum extent, was developed and tested. The target systems were three representatives (MgO, Cu-Zr, and water) from three kinds of bonding ways of materials (ionic, metallic and molecular). The test involved an equilibrium property of melting and a non-equilibrium property of vitrification.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	900,000	270,000	1170,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3000,000	900,000	3900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 数理物理・物性基礎

キーワード：計算物理 モデル化 物性理論 第一原理計算 MgO Cu-Zr 水

## 1. 研究開始当初の背景

非経験的な電子状態計算は、すでに原子数にして数個から数十個程度の系の基底状態を相当の正確さおよび精度で記述することに成功しており、このことに勇気づけられる形で、新しい物質の創成や、構造が不明な物質の理解を目指して種々の研究プロジェクトが進行していた。(例「次世代スーパーコンピュータ計画」のターゲットアプリケーション

ョン)

しかしながら、当時の数千倍の能力をもつ高速計算機が建設され、たとえその並列性の問題が無視できたとしても、系の原子数の増大にともなって、幾何級数的に増大する系の可能な状態数や、この増大する状態数や同様に拡大する系の空間的広がり由来する、系の緩和時間の増大に、同時に対抗することは困難であった。

この三つの限界（空間、状態数、時間）を乗り越えるべく、並列化や  $O(N)$ 化による非経験的シミュレーション手法の研究や非経験的手法と連携させた種々の状態空間探索法あるいは自由エネルギー計算法が研究されてきていた。例えば、岩田と押山による高並列向け密度汎関数計算プログラムの開発や尾崎、土田、あるいは宮崎と M. Gillan による様々な  $O(N)$ 電子状態計算手法の開発、A. Laio と M. Parinello による Metadynamics による状態空間探索、杉野と R. Car による potential switch 法や M. Sprik と G. Ciccotti による Blue Moon 法での自由エネルギー計算があった。

これらの方法は直接電子状態計算で原子構造の変化を扱う点が共通している。しかしながら非経験的手法はどうしてもコストがかかる。このため実際の応用において本来網羅すべき系の多様性をやむをえず無視するなど問題が発生していた。これは今日でも同様である。したがって、系をできる限り写実的に計算コストの小さいモデルで再現し効率の向上を計ることは現在でも重要であり、当時代表者はこのモデル化の新しい手法を提案していた。

当時までに非経験的手法からモデルを生成するとき用いられてきたのは、半ば恣意的にこれから対象とする系を代表すると思われる少数の原子配置を選びだして、これらの上で系の力場なり、ポテンシャルエネルギーなりが一致するようにする方法が主で、場合によっては特定の温度でのシミュレーションの履歴をこれらの原子配置の代りに用いるといったものであった。

したがって、これまでの方法は系の熱力学的性質が系の温度に関わらず再現される一貫性のある方法ではなかったが、代表者は当時マルチカノニカル アンサンブル法が生成するシミュレーションの履歴が、このような一貫性のある方法に必要な、温度に依存しない基準とできることを見いだしていた。マルチカノニカル アンサンブルは同時に推定される状態密度を統計重みとするので、これは状態密度を重みとする基準といえる。

そして代表者は、実際にこの方法をシリコンの液体結晶相転移に非経験的手法の一つである密度汎関数法を古典モデルポテンシャルに還元する形で適用して、得られた古典モデルポテンシャルが密度汎関数法のそれに比肩しうる正確さをもたらすことを確認していた。

## 2. 研究の目的

非経験的な電子状態計算による原子・分子シミュレーションには高精度に物性を予測する能力があるが、より原子数の大きな系の有意義な応用にはこの手法の計算コスト

の大きさに起因する4つの限界（空間、状態数、時間、電子相関）を同時に乗り越える必要がある。これは計算機能力の向上のみでは達成できない。本研究の目的は、これらの困難のうち、主として状態数、時間の2つの限界を、マルチカノニカル アンサンブル法に基づく新しい系のモデル化手法を、マルチカノニカル法自体の拡張と連携させることによって非経験性による系の描写の正確さと精度を維持しつつ打開することである。

## 3. 研究の方法

研究の活動方法は以下の三つであった。

(1) 凝縮系の結合様式は金属結合、イオン結合、分子結合、共有結合に大別できる。代表者の既存の業績では共有結合（シリコン）のみが扱われているが残り3つによる物質もそれぞれの多様な物性を持っている。したがって共有結合による物質以外について代表者が提案する手法を利用可能にする。

(2) マルチカノニカル アンサンブル法は効率の良い状態空間探索法として知られているが、万能ではなく、実際、代表者の研究では、これを状態密度を多変数へ拡張することではじめてシリコンの液体結晶間の転移温度をヒステリシスを避けて精密に計算することができている。この拡張はシミュレーションの効率を左右する重要な要素であるので、目的(1)にあげた系についてそれぞれ適切な拡張を検討する。

(3) (2)の適切な拡張は再現したい系の変化にも依存する。この拡張には相変化（状態数の問題）のみならず、化学変化（時間の問題）をも含めることができる。時間の問題は大変重要であるから後者についても研究する。

(4) これらに加えて関連する第一原理計算プログラムなどの研究開発も行う。

## 4. 研究成果

方法(1)については、MgO(イオン結合系)、CuZr系(金属結合系)、水素(分子結合系)の3種類についての研究を実施した。

MgO は融点が高いため、その決定において電子系の熱励起効果が無視できない。これをこの手法で扱うには近似が必要である。そこで、マルチカノニカル集団中の各サンプルを高精度計算で計算する際の温度をサンプルがもっとも物理に寄与する温度にとり、サンプルの自由エネルギーと内部エネルギーを与えるモデル原子間ポテンシャルを別々に与え、自由エネルギーを与える方で分子動力学などを実行し、潜熱など内部エネルギーの評価は後者を使う近似を開発した。

こうして、MgO の融点、融解熱、融解時の体積変化を計算した。融点は電子系の熱励起効果で 100K ほど下がることがわかったが、これは液体側で電子系のギャップが閉じる

ために熱励起による自由エネルギーの減少が大きいことを反映している。得られた融点は PBE を用いているにもかかわらず実験値に近く、かつ、得られた潜熱は実験的な推定値(直接測定ではないが)に近いものであり、これらの点は既存の LDA による結果とは異なっている。

また融解の圧力依存性についても同様に調べた。MgO の融点の圧力依存性は重要であるが、実験と理論が一致していない。計算の結果 OGPa で得たモデル原子間ポテンシャルは、各圧力で最適化したそれらとほぼ同等の結果を与えることがわかり、提案している手法が有用であることがわかった。しかしながら結果そのものは既存の理論と一致するもので実験との矛盾は解消しなかった。新しい交換相関汎関数 PBEsol との比較も行ったが実験との不一致は解消しなかった。

CuZr 系については、用いるモデル原子間ポテンシャルとして、Embedded Atom Model 型であって原子間距離が小さい所での発散を制御したものを採用することでうまくモデル化できることが判明した。このモデルは Cu, Zr の純粋系と CuZr の 1:1 系の融点を 100K 以内の誤差で再現した。一方で潜熱は純粋な系(Cu,Zr)については 2 kJ/mol 以内の精度が得られたが、CuZr 1:1 系については 5 kJ/mol 実験値と食い違った。

水分子系については、Kumagai, Kawamuwa, Yokokawaらによる水系のモデル原子間ポテンシャルの関数形を用いて、水 I<sub>c</sub> 64 分子系の融解の性質をシミュレートした。I<sub>c</sub>を対象としたのは立方対称性があるほうがシミュレーションしやすいためである。その結果、融解温度は 410 K、潜熱は 13.9 kJ/mol となったが、これらは通常の氷に比べて著しく大きい(273.15 K、6.01 kJ/mol)。この理由の有力候補は用いた第一原理計算(PBE交換相関汎関数を用いた電子状態計算)の精度である。一方で得られた液体相については、対相関関数g(OO), g(OH), g(HH)がA. K. Soperらの実験結果と良く対応していることから、その原子構造自体はよく再現できたといえる。

方法(2)については、MgO の多数原子系をシミュレートする際に秩序パラメータを Si のそれから改良した。この改良した秩序パラメータを CuZr 系および水分子系にも使用している。

方法(3)の時間の問題については、生成したモデルポテンシャルによってCuZr系の急冷によるガラス化をシミュレートし、その結果を検証した。その結果、Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub>のCuが多い組成ではX線実験による二体相関関数を良く再現することができ、特にr=0.3nmのピークの右側に見られる肩をある程度再現できた。一方でCu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>やCu<sub>45</sub>Zr<sub>55</sub>のZrが多い組成

では、この肩が実験では大きく成長してピークになっていくのに対して、依然として肩のままである食い違いがあった。

また組成Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub>, Cu<sub>50</sub>Zr<sub>50</sub>, Cu<sub>45</sub>Zr<sub>55</sub>に対して得られたガラス転移温度は、800K程度と実験の 650 Kから 700 Kに近い値となった。以前のY.L.Sunらが得たCu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub>に対して 907.2 Kにくらべて改善しているが、組成がZrリッチになっていくと転移温度が若干上昇する傾向が得た点は、実験では下降する傾向が逆にでていることと不一致であった。しかしながら、ガラスの密度の組成変化は実験のそれとよく一致した。以上から一定程度は非平衡の性質を生成するモデルポテンシャルに取り込めることが分かった。

方法(4)については、代表者が維持している第一原理計算プログラム xTAPP の開発を行っている。新しく更新された物性研究所スーパーコンピュータ システム B において、pyrope 640 原子系の計算が 256CPU までスケールするなど、高性能な物ができた。また水系の結果から高精度な参照計算が必要になったので、周期系に対する対応や計算量を考えてハイブリッド型交換相関汎関数をこのプログラムに組み込む作業を行った。xTAPP は代表者の共同研究者などにより半導体中の不純物、有機金属結晶、電極・水面等で利用されている。

また、これまでの研究によって開発したマルチカノニカル分子動力学計算ならびに、モデル原子間ポテンシャル生成プログラムは、ナノ統合シミュレーションソフトウェアの一つ M2TD として <http://pal.ims.ac.jp> で一般公開されている。

この研究のインパクトであるが、国内では学会発表④、⑦、⑬で一般研究者向けに講演するなど一定の関心を引き付けている。また海外においても、⑫のスーパーコンピュータによる科学技術計算についての若手科学者の国際会議において日本からの代表者として発表した。また、その他、開発しているプログラム技術も②で招待講演したように関心を引き付けた。

この研究の今後の展望であるが、この研究で提唱されている、モデルポテンシャルを高精度の参照計算と対象とする物理現象のシミュレーションの間で自己無道着に決定する考え方は、核融合科学研究所の伊藤らによって核融合炉のプラズマ対抗壁の問題に応用されつつある。また水系について代表者は高精度計算による再評価を計画している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①Jun Yamauchi, Yoshihide Yoshimoto, and Yuji Suwa, Identification of boron clusters in silicon crystal by B1s core-level X-ray photoelectron spectroscopy: A first-principles study, *Applied Physics Letters*, **99** (2011) 191901 査読有 doi:10.1063/1.3658030

②吉本 芳英, 第一原理計算とHPC, 情報処理学会 研究報告, 査読無, 2010-HPC-125 No.4, 2010, 1-7

③ Yoshihide Yoshimoto, Melting of MgO Studied Using a Multicanonical Ensemble Method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 034602 査読有

〔学会発表〕(計 14 件)

①吉本 芳英, 付加機能ソフトM2TDの開発と応用, 文部科学省「最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 ナノ・ライフ公開シンポジウム, 2012/3/6, 神戸(ニチイ学館 ポートアイランドセンター)

②吉本 芳英, 平面波基底第一原理計算プログラムにおけるアクセラレータの活用, 大阪大学産業科学研究所学内共同研究研究会, 2012/2/23, 有馬温泉(メープル有馬)

③吉本 芳英, 付加機能ソフトM2TDの開発と応用, 文部科学省「最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第2回次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェア説明会, 2012/1/26, 東京(学士会館)

④吉本 芳英, 第一原理からのモデル原子間ポテンシャル生成手法”熱力学的ダウンフォールディング法”の最近の応用, 東京大学物性研究所理論セミナー, 2011/12/2, 東京大学物性研究所

⑤吉本 芳英, 熱力学的ダウンフォールディング法の水分子系への応用, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011/9/22, 富山大学

⑥ Yoshihide Yoshimoto, Model inter-atomic potential for Cu-Zr system generated using a multicanonical simulation combined with a first-principles calculation, March meeting of the American Physical Society, 2011/3/24, Dallas, TX, USA

⑦吉本 芳英, 付加機能ソフトM2TDの紹介, 文部科学省「最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第5回公開シンポジウム, 2011/2/23, 甲南大学ポートアイランドキャンパス

⑧吉本 芳英, 第一原理計算とマルチカノニカル法による金属系の研究, 日本物理学会, 2010/3/21, 岡山大学

⑨吉本 芳英, マルチカノニカル法と第一原理計算によるシリコンの非結晶状態の研究,

日本物理学会第64回年次大会, 2009/3/30, 立教大学

⑩吉本 芳英, Multiorder-Multithermal法とThermodynamic downfolding法の開発と応用, 文部科学省「最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用」プロジェクト 次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第3回公開シンポジウム, 2009/3/4, 岡崎自然科学研究機構,

⑪ Yoshihide Yoshimoto, Non-crystalline state of silicon studied by multicanonical simulation combined with first-principles calculation, *Supercomputing in Solid State Physics 2009*, 2009/2/18, Institute for Solid State Physics, Univ. of Tokyo

⑫ Y. Yoshimoto, First-principles calculations combined with multicanonical ensemble method, *Scientific Impacts and Opportunities in High Performance Computing*, Young Investigators Symposium, 2008/10/13, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA

⑬吉本 芳英, 第一原理計算とマルチカノニカル法でみる物質構造相変化, 日本物理学会 2008 年秋季大会 シンポジウム講演, 2008/9/22, 岩手大学

⑭ Yoshihide Yoshimoto, First-principles simulation combined with multicanonical ensemble, The 1st International Conference of the Grand Challenge to Next-Generation Integrated Nanoscience, 2008/6/6, Tokyo academic Park, Japan

〔図書〕(計 1 件)

日本シミュレーション学会編, コロナ社, シミュレーション辞典, 2012, pp. 232-232

〔その他〕

ホームページ等

<http://pal.ims.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉本 芳英 (YOSHIMOTO YOSHIHIDE)

鳥取大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 80332584