

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22104006

研究課題名（和文）第一原理分子動力学法による構造サンプリングと非平衡ダイナミクス

研究課題名（英文）Studies on Structure Sampling and Non-Equilibrium Dynamics Using Ab-Initio Molecular Dynamics Methods

研究代表者

常行 真司 (TSUNEYUKI, Shinji)

東京大学・理学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：90197749

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 56,900,000円

研究成果の概要（和文）：凝縮系の熱物理と非平衡ダイナミクスの研究に必要な長時間・大規模シミュレーションを実現するため、第一原理分子動力学法プログラムxTAPPの高並列化、高度化、高機能化を行った。また第一原理から原子間の非調和相互作用を効率的にモデリングして格子熱伝導率を高精度計算する手法を開発した。電気化学反応のシミュレーションでは、本グループメンバーが提案した有効媒質理論を拡張し、任意の一定バイアス電圧をかけたシミュレーションを可能にした。xTAPPならびに熱伝導率計算のプログラムパッケージALAMODEは、オープンソースコードとして公開した。

研究成果の概要（英文）：This project is mainly dedicated to first-principles study on thermal physics and non-equilibrium dynamics in condensed matter. For long-time/large-scale simulation needed for the purpose, we developed "xTAPP", a highly parallelized and multi-functional program package for first-principles molecular dynamics simulation. We also developed an efficient scheme of modeling anharmonic interaction between atoms from first principles for accurate calculation of lattice thermal conductivity. For the simulation of electrochemical reaction, we extended the effective screening medium method previously proposed by one of our members, with which simulations of electrochemical reaction under arbitrary and constant bias voltage was realized. "xTAPP" and the program package "ALAMODE" for lattice thermal conductivity were published as open source codes.

研究分野：計算物質科学，物性理論

キーワード：第一原理分子動力学法 熱伝導 非平衡ダイナミクス 電極反応 原子間力モデル モデリング

### 1. 研究開始当初の背景

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算と原子ダイナミクスのシミュレーションを同時実行するカー・パリネロ法(第一原理分子動力学法)が1985年に開発されたことにより、実験による構造解析が困難な固体表面や格子欠陥、ガラス、液体、超高压状態などの電子論に基づく物質シミュレーションが飛躍的に進展した。しかしながら第一原理手法の場合、古典分子動力学法と比較すると圧倒的に計算量が増えることから、計算できるシステムサイズ、シミュレーション時間、サンプリング数は限定される。そのため原子間の非調和相互作用が重要な系の熱力学諸量を計算したり、融点などの1次相転移点を正確に決めたり、未知の化学反応を予測したりといった、熱科学、非平衡ダイナミクスに関する研究に用いることが難しく、新たな手法開発が求められていた。

### 2. 研究の目的

次世代半導体デバイスや熱電素子、電池等エネルギー変換素子への応用を念頭に、第一原理分子動力学法を用いて、ナノ構造体や新材料の熱科学を解明することが、本研究の大きな目標である。より具体的には、材料およびナノ構造体の熱伝導率、熱膨張率、固液相変化、分子固体中や分子/電極界面での電子移動による再配置エネルギーと電子移動度など、原子間相互作用の非調和性が本質的に重要となる大きな原子変位を伴う非平衡物理現象の予測と、ダイナミクスの解明を目指し、またそのための手法開発を行うことが、本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

目的で述べた系で物理量を意味のある統計量として計算し、物理現象を正しく理解・予測するためには、これまでにない大規模かつ長時間のシミュレーションと統計的なサンプリングが必要であり、これを第一原理分子動力学法だけで達成することは、ペタフロップス級の次世代スパコンをもってしても不可能である。そこで本研究では、比較的短時間の第一原理分子動力学法シミュレーションを用いて原子間相互作用の有効モデルを導出し、それを高速な古典分子動力学法に適用することによって、必要とされる長時間シミュレーションを達成する。またその基盤として、当グループメンバーが開発してきた第一原理分子動力学法プログラムの高速化、高度化、機能の追加を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 格子熱伝導率の第一原理計算手法の確立

格子熱伝導率は、熱電材料の性能やナノ構造半導体の熱的安定性の鍵となる物性値である。格子熱伝導率を予測するには、経験パラメータを含まない第一原理電子状態計算

を用いることが望ましいが、通常はフォノンの散乱長が結晶格子に比べてはるかに大きいので、数千から数十万という多数の原子を用いた大規模な分子動力学シミュレーション、もしくは同程度に多数の逆格子点を用いたフォノン緩和時間の見積もりが必要となり、これまで計算が困難であった。

そこで本研究では、少数原子の第一原理分子動力学シミュレーションから非調和原子間相互作用パラメータを決定し、そこから大規模分子動力学シミュレーションや高精度の緩和時間計算行なって、現実的な計算時間で精度よく熱伝導率を計算する手法を開発した。その結果、様々な物質や温度で4桁の範囲で異なる熱伝導率を定量的計算することに成功した(図1)。またクラスレート化合物Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub>の第一原理非調和格子モデルを作成して熱伝導率の定量的解析を行い、かご内イオンのラットリング運動によるフォノン散乱が、この物質の低い熱伝導率の主な要因であることを明らかにした。

今回開発した熱伝導率計算プログラム"ALAMODE"は、オープンソースコードとして公開した。

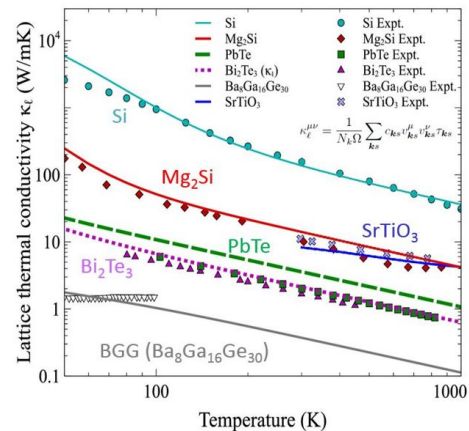


図1 様々な物質の熱伝導の温度依存性実測値(シンボル)と、今回開発した手法による計算値(線)。

#### (2) 平面波基底関数を用いる第一原理分子動力学法パッケージ"xtAPP"の開発と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法の中でも、平面波基底関数を用いる手法は歴史が古いが、精度のコントロールの容易さ、分子動力学計算の高速性、新しい物理量計算の導入や計算結果を利用したより高精度な計算への拡張の容易さといった利点から、一般に広く利用されている。本研究ではその基盤プログラムのひとつである"xtAPP"を整備し、交換相関ポテンシャルへのハイブリッド汎関数の導入とGPUを使った高速化、電気化学反応など電場を印加した計算への対応、最局在ワニエ関数の計算、不純物同定のための内殻準位X線光電子分光スペクトル計算の実現、相関波動関数理論に

よる電子状態計算などの機能追加と高度化を行った。また "xTAPP" をオープンソースコードとして公開した。

### (3) 有効遮蔽媒質法の拡張

電極反応のシミュレーションなど、有限電場のもとでの第一原理分子動力学計算を実現する手法として、本課題メンバーが開発した有効遮蔽媒質法 (Effective Screening Medium Method, 以下 ESM) は、様々な第一原理分子動力学プログラムに組み込まれて利用されている。本研究ではこの手法を拡張する以下の2つの手法を開発した。

ひとつは電子の化学ポテンシャルを一定にする Constant- $\mu$  法である。通常の第一原理分子動力学シミュレーションは系の電子数を一定に保って行なわれる。これは系が外部と電子の交換を行っていないことを意味し、いわゆる constant-N (N は系の電子数) の計算を行なっている。しかし、現実の多くの興味あるデバイスでは、系が外部のポテンシャルに接続され電子の交換を行い、電位を一定に保ち機能 (物理現象) をコントロールしている。例えば、燃料電池やリチウムイオン電池などの電気化学デバイス、電界効果を利用した半導体デバイスやスピントロニクスデバイスなどが挙げられる。電位を変化させた時に起こる現象をより正確に理解するためには constant-N ではなく、電位一定つまり constant- $\mu$  の方法を用いる方がより自然である。本研究では温度制御などにも用いられる拡張系の方法を導入することで、constant- $\mu$  の計算を実現した。

もうひとつの Smooth-ESM 法では、これまで溶媒層とグリーン関数で表現された有効媒質層を隔離するために用いられた不自然な真空層を無くし、有効媒質層の誘電率を滑らかに変化させることで溶媒の自然な閉じ込めを実現した。

## 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 22 件)

T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, "Impact of Rattlers on Thermal Conductivity of a Thermoelectric Clathrate: A First-Principles Study", *Phys. Rev. Lett.* 114, 095501 (2015). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.095501  
T. Suzuki, Y. Yoshimoto, K. Yagyu and H. Tochiwara, "Adsorption of PTCDA on Si(001)-2 x 1 surface", *J. Chem. Phys.* 142, Art. No. 101904 (2015). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.4906118

H. Kishi, M. Miyazawa, N. Matsushima, and J. Yamauchi, "First-principles

core-level X-ray photoelectron spectroscopy calculation on arsenic defects in silicon crystal", *AIP Conf. Proc.* 1583, 226 (2014). (査読有り)  
DOI: 10.1063/1.4865641

M. Kawamura, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, "Improved tetrahedron method for the Brillouin-zone integration applicable to response functions", *Phys. Rev. B* 89, 094515 (2014). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.094515

T. Tadano, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, "Anharmonic force constants extracted from first-principles molecular dynamics: applications to heat transfer simulations", *J. Phys. Condens. Matter* 26, 225402 (2014). (査読有り)

DOI: 10.1088/0953-8984/26/22/225402

J. Yamauchi, Y. Yoshimoto, and Y. Suwa, "A first-principles core-level XPS study on the boron impurities in germanium crystal", *AIP Conf. Proc.* 1566, 41 (2013). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.4848275

I. Hamada, O. Sugino, N. Bonnet, and M. Otani, "Improved modeling of electrified interfaces using the effective screening medium method", *Phys. Rev. B* 88, 155427 (2013). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.155427

Y. Ando, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, Dependence of the Schottky barrier on the work function at metal/SiON/SiC(0001) interfaces identified by first-principles calculations, *Surf. Sci.* 606, 1501-1506 (2012). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.4773526

Y. Ando, Y. Gohda and S. Tsuneyuki, Ab initio molecular dynamics study of the Helmholtz layer formed on solid-liquid interfaces and its capacitance, *Chem. Phys. Lett.* 556, 9-12(2012). (査読有り)

DOI: 10.1016/j.cpllett.2012.11.062

N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, "First-principles molecular dynamics at a constant electrode potential", *Phys. Rev. Lett.* 109, 266101 (2012). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.266101

Y. Gohda and S. Tsuneyuki, "Structural Phase Transition of Graphene Caused by GaN Epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 100, 053111-1-4 (2012). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.3680100

K. Nakamura, Y. Yoshimoto and M. Imada, "Ab initio two-dimensional multiband low-energy models of  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  and  $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  with comparisons to single-band models", Phys. Rev. B86, Art. No. 205117 (2012). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.205117

Y. Gohda and S. Tsuneyuki, "Two-Dimensional Intrinsic Ferromagnetism at Nitride-Boride Interfaces", Phys. Rev. Lett. 106, 047201 (2011). (査読有り)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.047201

J. Yamauchi and Y. Yoshimoto, "X-ray Photoelectron Spectroscopy for the Boron Impurities in Silicon: a First-principles Study", AIP Conf. Proc. 1399, 89 (2011). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.3666271

J. Yamauchi, Y. Yoshimoto and Y. Suwa, "Identification of boron clusters in silicon crystal by B1s core-level x-ray photoelectron spectroscopy: A first-principles study", Appl. Phys. Lett. 99, Art. No. 191901 (2011). (査読有り)

DOI: 10.1063/1.3658030

[学会発表](計 93 件)  
(招待講演)

M. Otani, "First-principles molecular dynamics study of electrochemical reactions at electrode-electrolyte interfaces", APS March meeting 2015, March 2-6, 2015, San Antonio, TX, USA.

S. Tsuneyuki, "Toward Accurate Calculation of Electronic and Structural Properties of Materials from First Principles", The 9th General Meeting of ACCMS-VO, OIST, Okinawa, Dec. 20-22, 2014.

Y. Yoshimoto, "Development and application of plane wave based first-principles electronic structure calculation code "xTAPP", 4th International Workshop on Massively Parallel Programming Now in Quantum Chemistry and Physics - Toward post-K computers, Nov. 23 - 24, 2014, University of Tokyo, Tokyo, Japan.

S. Tsuneyuki, "Atomistic Modeling of Materials Based on First-Principles Calculation", The 10th NOBUGS conference, Sep. 24-26, 2014, KEK, Tsukuba, Ibaraki, Japan.

M. Otani, "First-principles molecular dynamics simulations on

electrochemical reactions using effective screening medium method", 248th ACS National Meeting & Exposition, August 10-14, 2014, San Francisco, CA, USA.

M. Otani, "First-principles molecular dynamics study of electrochemical reactions at electrode-electrolyte interfaces", ICMR Workshop on Charged Systems and Solid/Liquid Interfaces, July 6-11, 2014, Santa Barbara, CA, USA.

S. Tsuneyuki, "Computer Experiments for Materials Science", International Symposium on Recent Trend of Interdisciplinary Research of Physics, Earth and Space Science (Osaka Univ., Dec. 17-18, 2013, Osaka, Japan)

吉本芳英 「第一原理電子状態計算ソフトウェア xTAPP の開発」(プラズマシミュレータシンポジウム 2013、2013 年 9 月 11-12 日、自然科学研究機構核融合科学研究所、岐阜県)

吉本芳英 「計算物性科学の将来像：次世代 HPC の検討と関連して」(日本物理学会 第 68 回年次大会 シンポジウム「エクサスケールに向けて歩み出す計算物理学」, 2013.3.26-29, 広島大学, 広島県)

吉本芳英 「熱力学量と相転移(拡張アンサンブル法と熱力学的 downfolding)」(2013. 3. 13 計算材料科学と数学の協働によるスマート材料デザイン手法の探索 階層構造を解析する, 東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 宮城県)

吉本芳英 「計算物性物理の発展のためのコンピュータ活用の考え方」(2013. 1. 11 物性研共同利用・CCMS・元素戦略合同研究会「計算物性物理学の新展開」, 物性研究所, 千葉県)

S. Tsuneyuki, 'Atomistic Modeling of Materials Based on First-Principles Calculation', the Seventh General Meeting of ACCMS-VO, Nov. 23-25, 2012, Tohoku University, Sendai, Japan.

S. Tsuneyuki, 'Transcorrelated method: a feasible and self-consistent wave function theory for solids', Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (Asian-15), Nov. 5-7, 2012, Taipei, Republic of China.

吉本芳英 「GPU を活用した hybrid 型交換相関汎関数の平面波基底第一原理計算プログラムへの実装と水分子系への応用」(2012. 10. 9 計算分子科学研究拠点 第 3 回研究会, 分子科学研究所, 愛知県)

吉本芳英「第一原理電子状態計算とマルチカノニカル分子動力学法による物性シミュレーション」(2012. 5. 11 CAMM フォーラム [コンピュータによる材料開発・物質設計を考える会], 東京・表参道「アイビーホール」)

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」(2012. 2. 23-24 大阪大学産業科学研究所学内共同研究研究会, 有馬温泉, 兵庫県)

大谷 実「電圧印加固液界面における電気化学反応 - シミュレーションによる現象の理解から物質設計を目指して -」(2012.1.23 精密工学会 超精密加工専門委員会 第63回研究会, 大阪ガーデンパレス, 大阪府)

大谷 実「第一原理シミュレーションで観る固液界面の構造および電気化学反応」(2012.1.18 2012 年表面科学技術研究会, 神戸大学, 兵庫県)

常行真司「ナノ構造体の熱伝導計算に向けて」(2011.11.6 計算材料科学研究拠点第2回シンポジウム, 東北大学金属材料研究所, 宮城県)

常行真司「熱伝導現象の第一原理計算」(2011. 9. 23 日本物理学会 2011 年秋季大会シンポジウム (富山大学, 富山県)).

〔その他〕

ホームページ等

開発したソフトウェアパッケージ“ALAMODE”と“xTAPP”を、オープンソースソフトウェアとして下記サイトで公開した。

T. Tadano, Software Package “ALAMODE”;

<http://github.com/ttadano/alamode>

<http://alamode.readthedocs.org>

<http://ma.cms-initiative.jp/ja/list/apps/alamode/alamode>

Y. Yoshimoto et al., Software Package “xTAPP”;

<http://xtapp.cp.is.s.u-tokyo.ac.jp>

<http://ma.cms-initiative.jp/ja/list/apps/xtapp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

常行 真司 (TSUNEYUKI, Shinji)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：90197749

### (2) 研究分担者

大谷 実 (OTANI, Minoru)

独立行政法人産業技術総合研究所・研究員

研究者番号：50334040

吉本 芳英 (YOSHIMOTO, Yoshihide)

東京大学・大学院情報理工学研究科・准教授  
研究者番号：80332584

山内 淳 (YAMAUCHI, Jun)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：90383984

### (3) 連携研究者

中山 隆史 (NAKAYAMA, Takashi)

千葉大学・理学研究科・教授

研究者番号：70189075

杉野 修 (SUGINO, Osamu)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：90361659

森川 良忠 (MORIKAWA, Yoshitada)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80358184

赤木 和人 (AKAGI, Kazuto)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：50313119

館山 佳尚 (TATEYAMA, Yoshitaka)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・グループリーダー

研究者番号：70354149

諏訪 雄二 (SUWA, Yuji)

株式会社日立製作所・日基礎研究所・主任研究員

研究者番号：20216500

合田 義弘 (GOHDA, Yoshihiro)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授

研究者番号：50506730