

機関番号： 113011

研究種目： 研究活動スタート支援

研究期間： 2009～2010

課題番号： 21850002

研究課題名（和文） ガウス基底・フーリエ変換法に基づいた第一原理分子動力学法の研究

研究課題名（英文） First-principles molecular dynamics study based on Gaussian & Fourier Transform (GFT)

研究代表者

島崎 智実 (SHIMAZAKI TOMOMI)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 40551544

研究成果の概要（和文）：

本研究では研究代表者がこれまで開発を行ってきた Gaussian & Fourier Transform (GFT) 法を第一原理分子動力学法を実行できるように拡張し、凝集系シミュレーションを行った。この研究を遂行するために、GFT 法の解析的微分法の理論を導出し、プログラムに実装した。ここで、大規模なシミュレーションを実行するために、プログラムに OpenMP および MPI を利用した混合並列化を施した。そして、開発したプログラムを用いて常温常圧のバルク水の第一原理分子動力学シミュレーションを実行し、水素の量子効果がバルク水を議論する上で重要であることを議論した。また、GFT 法の枠組みの中で hybrid-密度汎関数 (DFT) 法を検討し、新たに遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法を提案した。提案した遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法は、従来の局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) が抱えていた半導体のバンドギャップを過小評価する問題点を解消できることを示した。さらに、遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法は hybrid-DFT 法の物理的解釈を与える上でも重要であることを議論した。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, we expand the Gaussian & Fourier transform (GFT) methodology, which has been developed by the project representative, in order to execute first-principles molecular dynamics simulations, and we performed a condensed-system molecular dynamics simulation. Here, we derived an analytical expression for the GFT gradient, and implemented the theory into our simulation program based on the parallel coding techniques of OpenMP and MPI methods for cluster-type super-computers. We examine a bulk water model under the ambient conditions, and show the importance of the quantum effect on hydrogen atoms in the condensed-system through the simulation result. In addition to this, we reconsider the density functional theory (DFT) in the framework of the GFT method, and propose the screened Hartree-Fock exchange potential method. The screened Hartree-Fock exchange method can give the better electronic structure description compared with the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA), and proposed an novel physical and chemical interpretation for the hybrid-DFT method which will be useful for the DFT community.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	770,000	231,000	1,001,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,470,000	441,000	1,911,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 基礎化学・物理化学

キーワード： 物理化学、量子化学、第一原理、ab-initio、凝集系

1. 研究開始当初の背景

研究代表者(島崎智実)は、第一原理(量子化学)の手法を用いて、DNA分子中での電荷移動現象や、金属電極間に架橋された分子の電気伝導性を調べてきた。特に、分子の電気伝導性を調べるためには、電極と分子との相互作用を詳細に調べる必要があり、実空間(real-space)だけでなく波数空間(k-space)の観点からも分子と電極との関係性を調べる必要があった。従来の量子化学は、実空間の観点から現象を観察することは優れていたが、波数空間を取り扱うことに関しては不得手であり、フォノンが関与する現象を詳細に調べることは困難であった。そこで、量子化学の枠組みの中で波数空間(固体のバンド構造)を取り扱える理論・手法を開発し、それに基づいたプログラムの開発を行った。ここで開発を行ったプログラムは、研究代表者が提案している『Gaussian & Fourier Transform (GFT)』法に基づいている。分子の電気伝導やDNA中のホール移動に関する分子系の動的な側面は、これまで、研究代表者が発表していった論文で多少論じたものの、これまでの研究は、系の静的な性質を調べることに重きを置かれたものであった。さらに研究を進展させるためには、化学反応時の周囲の溶媒の挙動など、分子系の動的側面を追求していく必要があった。しかしながら、研究代表者がこれまでに開発したプログラムは、系の動的な側面(動力学)には対応していない。

一方、従来の量子化学は孤立分子系を中心とした反応解析は得意としてきたが、近年の化学分野では、固体表面系での化学反応や凝集系中での分子挙動解析が一層重要となってきた。そのため、本研究ではこのような問題に対応するために、研究代表者がこれまで開発を行ってきたGFT法をさらに発展させることにより、凝集系のシミュレーション、特に高効率な第一原理分子動力学法を開発することを目標とした。凝集系の振る舞いを第一原理的に明らかにすることは研究開発当初、そして現在でも非常に重要な問題であり続けている。

2. 研究の目的

(1) GFT法の解析的微分法の開発

本研究の目標は、凝集系を扱うために必要となる周期境界条件を扱える高速な量子化学手法を開発し、さらに開発した手法を用いて実際の化学の問題で重要となる系を第一原理的に詳細に調べることである。このような研究を遂行するために、GFT法に基づいた第一原理分子動力学のための基礎理論・基礎アルゴリズムを確立させ、それに基づいた第一原理(量子化学)分子動力学のプログラム

を開発することを目的とした。そして、開発を行った基礎理論およびアルゴリズムの精度、妥当性、適用限界、応用可能性を、実際にプログラムに実装することにより、数値計算を用いて具体的に実証することを目的とした。

(2) プログラム開発

GFT法は波数空間を扱うために提案したものであるが、その計算コストはオーダー N となる手法である。GFT法のオーダー N の性質は第一原理分子動力学の研究に非常に有利な性質である。本研究では、GFT法の理論を分子の動的側面を調べるために拡張し、それに基づいた第一原理分子動力学シミュレータの開発を行う。また、開発を行うプログラムは、研究代表者がこれまで継続して開発を行ってきたものを改良・発展させ、より有用なプログラムの開発を行うことを目的とした。

(3) 理論およびプログラムの並列化

本研究のターゲットは凝集系の第一原理分子動力学研究である。そのため、プログラムの高速化・並列化は必須である。GFT法の計算の律速は逆格子ベクトル毎の積分計算であるが、GFT法では逆格子ごとの計算に対して並列化を行うことが可能であり、効率良く計算することが出来る。そこで、超並列化コンピュータの性能を十分に活用するために、OpenMPとMPIを用いた混合並列化を行わない、大規模なシミュレーションに対応できるプログラムを開発することを目的とした。ここで、OpenMPはノード内のCPUコアを並列化するための規格であり、MPIはノード間の並列化に用いられる規格である。また、今後主流になると考えられるスカラー型のスパコン上で性能が発揮されるよう、アルゴリズムの段階から手法の検討を行うことを目的とした。

(4) 凝集系シミュレーション

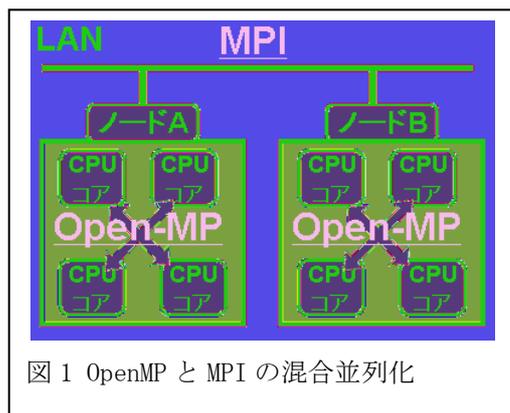
開発した理論およびシミュレーション・プログラムを用いて凝集系のシミュレーションを行うことを目的とした。特に最初のテーマとして常温常圧下における水の第一原理分子動力学計算をターゲットとした。これは、(環境)水は我々の身近な物質ではあるが、水分子の分極は水素ネットワークにより強く影響を受け、従来の量子化学が得意としてきた孤立分子を詳細に調べるだけでは、バルク水の振る舞いを明らかにすることは難しいためである。また、バルク水中での水素の量子効果は現在も盛んに議論がされており、第一原理分子動力学法により、その振る舞いを明らかにすることは重要である。

(5) hybrid-密度汎関数理論 (DFT) との連携

GFT 法は hybrid-DFT 法と組み合わせて用いることが可能である。hybrid-DFT を用いた場合には、オーダーN の計算手法ではなくなるため (オーダーN 計算は計算速度に重きを置いた手法であり、計算精度や信頼性の点で hybrid-DFT 法に劣る。hybrid-DFT 法は計算にコストは掛かるものの、信頼性が増した手法となっている)、hybrid-DFT 法を用いて全ての第一原理分子動力学シミュレーションを行うことは現在の計算機環境では困難である。しかしながら、オーダーN 計算を用いて第一原理分子動力学シミュレーションを行い、シミュレーション中で特に重要な部分のみを抜き出し、その部分に関してのみ hybrid-DFT 法を適用し、シミュレーションの精度、信頼性を補うことは非常に有用な戦略である。本研究では、hybrid-DFT 法と GFT 法とを密接に連携させる手法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、研究遂行に必要な GFT 法の解析的微分方程式を導出し、実際にプログラムに実装した。実装にはコンピュータ言語 C++ を用いて Linux 系の OS 上で開発を行った。また、開発およびプログラムの運用に利用したワークステーションは、4CPU コアを持つ Intel-Xeon プロセッサを 2 石搭載したものを用了。よって 1 ノードあたりの CPU コア数は 8 コアとなる。また、ノード間は Giga イーサネット LAN で接続されたクラスター機を用いた。ノード内の並列化には OpenMP をノード間には MPI を用いた。OpenMP と MPI の関係を図 1 に示す。



このような混合並列化プログラムの開発は、今後主流となっていくと考えられるスパコン上でプログラムを実行していく上で必須である。

さらに、開発したプログラムによる GFT 解析的微分の結果を、汎用の量子化学計算プログラムである Gaussian03 による結果と比較

し、プログラムおよび理論の検証を行った。GFT 法はガウス基底に基づいた方法であり、ユニットセルを大きくとることにより直接的に Gaussian03 の結果との比較が可能になる。このような検討を行うことにより、開発した理論とプログラムの信頼性を確認した。次節では開発を行ったプログラムを使用することにより得られた結果をまとめる。

4. 研究成果

(1) GFT 法に基づいた第一原理分子動力学

本研究では開発した GFT 法に基づく第一原理分子動力学法に基づいて常温常圧のバルク水のシミュレーションを行った。実行した分子動力学法のスナップショットを図 2 に示す。図 2 に示したスナップショットはユニットセル内のものであり、GFT 法が取り扱っている周期境界条件によりバルク水の計算を行っている。ここで、密度汎関数には一般化勾配近似 (GGA) である BLYP を用いて、トリプルゼータ (TZ) の基底を用いた。また、内核電子の記述には、SBKJC による effective core potential を用いた。

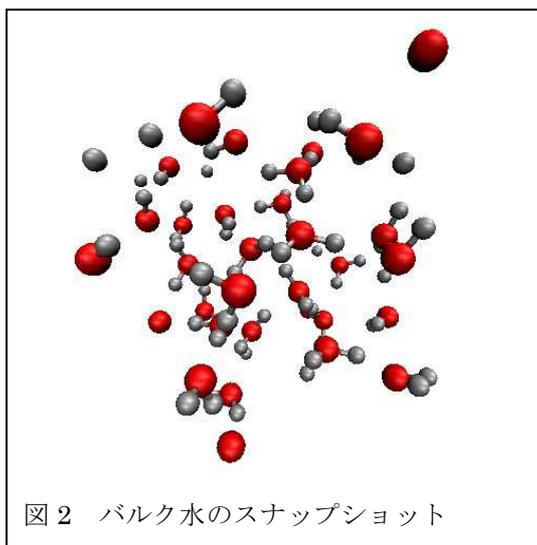


図 3 には計算および実験より求めた動径分布関数を示す。図 3 の横軸は酸素-水素原子間距離であり、縦軸は動径分布関数である。図の実線は BLYP-DFT の結果であり、点線は実験値である。図から分かるようにシミュレーションは実験をよく再現していることが分かる。一方、図 4 には酸素原子間の動径分布関数を示す。図 3 と同様にシミュレーション (実線) が実験 (点線) の結果をよく再現しているが、シミュレーション結果は実験と比べて高い値となっている。これはシミュレーションによるバルク水の構造は実験と比べて硬いことを意味している。この理由は計算条件 (密度汎関数や effective core potential の選択、計算に用いたカットオフ条件等) に起因する場合も考えられるが、水素の量子効

果が実験と計算の違いを生じさせている原因として広く議論されている。本研究による第一原理分子動力学法では、水素の量子効果は一切含まれていない。このようなシミュレーションを用いることにより、実験では分離不可能な効果をはっきりと捉えることができる。一方、現在、研究代表者は水素の量子効果を第一原理分子動力学法に組み込む理論を開発し、それを実行するためのプログラムを開発している。バルク水の第一原理シミュレーションは、このような新たな研究の着想に至るうえでも非常に有意義であった。

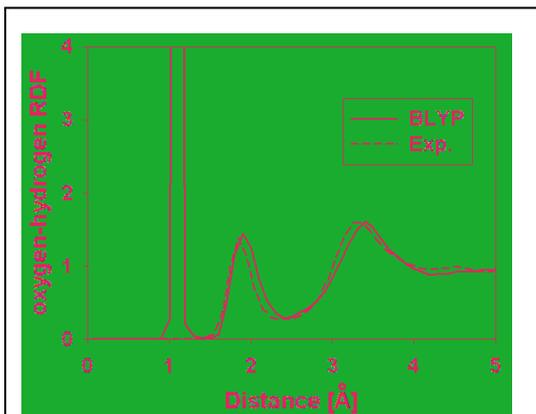


図3 O-H間の動径分布関数

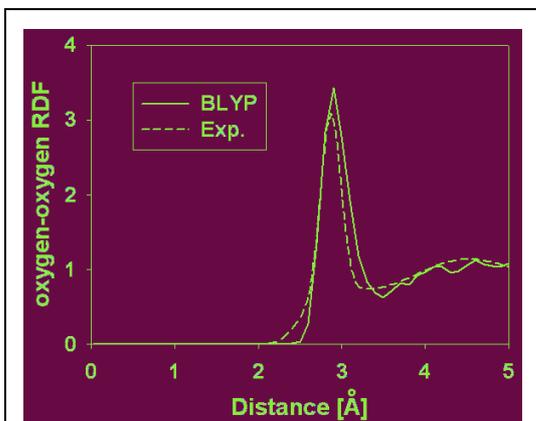


図4 O-O間の動径分布関数

(2)GFT法に基づいた hybrid-DFT 法

次に、GFT法に基づいた hybrid-DFT 計算の結果について議論する。局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) では、半導体のバンドギャップを過小評価することが知られている。これは、バンドギャップが小さい物質をシミュレーションするときには電子状態を半導体ではなく、金属として誤って評価することもあり、非常に問題である。本研究では、GFT法の枠組みで hybrid-DFT法を採用することによりこの問題に取り組んだ。特に遮

蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法を開発することにより、非常に精度良く半導体の電子構造を再現することを確認した。図5は遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法によって計算したダイヤモンドのバンド図である。この計算は、実験結果を良く再現していることを確認した。

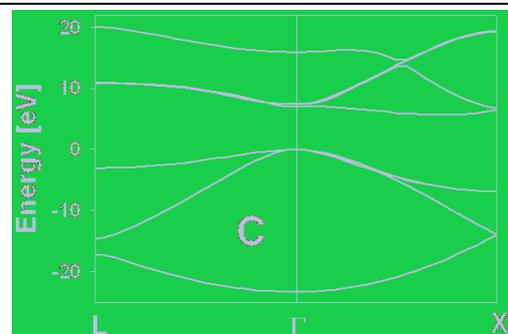


図5 GFT-hybrid法を用いて計算したダイヤモンドのバンド図

図6にダイヤモンド以外の半導体に関する計算をまとめる。図の横軸は実験により得られるバンドギャップであり、縦軸はシミュレーションに得られたものである。図の黒い実線に近いほど理論と実験との良い一致を示している。図からLDAはバンドギャップを過小評価していることが分かる。一方、研究代表者が開発した遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法 (sEX potential) は黒い実線に近く、全ての半導体で良好な結果を示している。

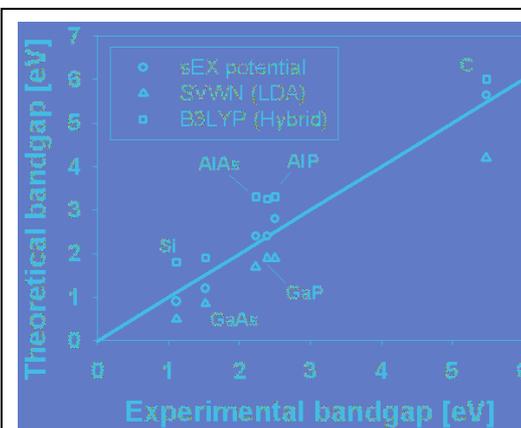
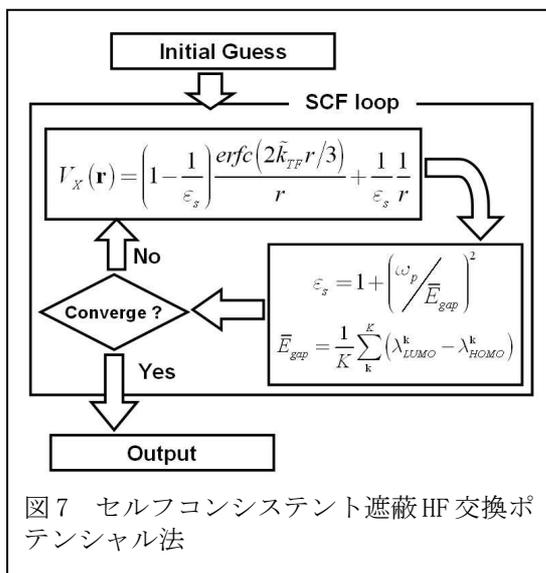


図6 実験結果と計算により求めたバンドギャップの比較

研究代表者が開発した遮蔽 Hartree-Fock 交換ポテンシャル法では、hybrid-DFT法に使用される Hartree-Fock 交換項の割合を決めるために静的な誘電定数を用いている。この誘電定数としては実験値を用いることも可能であるが、本研究では図7に示すような random phase approximation (RPA)によって

決定される誘電定数を量子化学のセルフコンシステント場のループに組み込むことにより自動的に誘電定数を決める手法を開発した。この手法を用いることにより、一切実験結果を参照することなく、精度良く半導体の電子状態構造を求めることができる。この結果は従来の hybrid-DFT 法の Hartree-Fock 交換項が半ば経験的に決定されてきたことに対する再考を求める結果である。つまり、これまでは hybrid-DFT 法の中で混ぜ合わされる Hartree-Fock 交換項の物理的意味が明らかでなかったために、ある分子特性データベースの実験結果を再現するようにその割合が決定されてきた。しかし、研究代表者の研究結果により、その割合は、少なくとも一般的な半導体中では誘電定数に密接に関係していることが示された。このような hybrid-DFT 法中の Hartree-Fock 交換項の意味を明らかにすることは、今後、より精度が高く、広汎に使用することができる密度汎関数を開発する上で、本研究の成果は非常に有意義な役割を果たす。このように、本研究で行った GFT 法と hybrid-DFT 法との密接な連携を模索する研究により、量子化学全体へと影響を与えるような研究結果が出されたことは、本研究を遂行することは非常に有意義であったことを示している。



結論として、本報告書の挙げた目標の(1)から(5)は達成することが出来たと考えられる。さらに、凝集系中での水素の量子効果や、DFT 汎関数、特に hybrid-DFT 法の新たな物理的解釈を与えるなど、本研究プロジェクトは今後の研究を展開していく上で非常に有意義であったと考えられる。

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 2 件)

1. T. Shimazaki and M. Kubo, “Analytical energy gradient of Gaussian and Fourier transform (GFT) method for periodic condensed system”, *Chem. Phys. Lett.*, **503**, pp316-321, 2011. 査読有
2. T. Shimazaki and Y. Asai, “Energy band structure calculations based on screened Hartree-Fock exchange method: Si, AlP, AlAs, GaP, and GaAs”, *J. Chem. Phys.*, **132**, pp224105, 2010. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

1. 島崎智実、久保百司、” Gaussian & Fourier Transform (GFT)法における解析微分法の開発および第一原理分子動力学の研究”, 第4回分子化学討論会、2010年9月14日、大阪府豊中市
2. T. Shimazaki and M. Kubo, “Ab-initio quantum chemistry study on molecular electronics, solid-state material, and condensed system”, The Second International Symposium of Experimental Computational Chemistry on Multiscale Fluid (ECCMF2), 2010.2.23, Sendai, Miyagai, Japan.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

島崎 智実 (SHIMAZAKI TOMOMI)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：40551544

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 研究連携者

()

研究者番号：