

マクロ計算力学によるナノテクへの挑戦

手塚 明^{*1}, 松本純一^{*2}, 土田英二^{*2}, 村田和広^{*3}

*1 産業技術総合研究所 計算科学研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

E-mail: tezuka.akira@aist.go.jp

*2 産業技術総合研究所 計算科学研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

*3 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー-研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二

1. はじめに

超高速コンピューター網形成プロジェクト(NAREGI:National Research GRID Initiative)⁽¹⁾に見られるように, ミクロ計算科学を対象とした, ナノテクノロジーの産業化のためのプロジェクトが立ち上げられ, 先端のナノサイエンス・ナノテクノロジー技術を活用した新素材や次世代超微細デバイス等の研究開発に不可欠な応用ソフトウェアやシミュレーションの研究が開始されている. これらのプロジェクトでは, 所謂, 分子動力学計算の研究が主体であるが, 一方, 海外ではマクロとミクロをつなげるマルチスケール手法の研究がミクロ, マクロの双方より, 盛んに行われており, ミクロ系計算科学研究者が守備範囲とする Physical Review Letters 等のジャーナルにマクロ系計算力学研究者が投稿する例も増えている⁽²⁾⁽³⁾.

本講演では, まず, ミクロ, マクロ双方のマルチスケール手法のサーベイツ的議論を行い, 次に産総研計算科学研究部門で行われている, マクロ計算力学手法を用いたミクロ解析手法の紹介として「有限要素基底を用いた第一原理計算」, マクロ計算力学手法をメソスコピック領域に応用した研究の紹介として「スーパーインクジェット二相流解析」を取り上げる. なお, 後者は既に産総研ベンチャースタートアップスの課題に選定されており, その関係より, 詳細は予稿集には取り上げず, 当日の発表のみの扱いとする.

記号

E_{total} : 系の全エネルギー, n : 原子数, R_i : 原子 i の座標, Z_i : 原子 i の電荷数, F_i : 原子 i に働く力,

m : 電子数, r_i : 電子 i の座標, φ_i : 電子 i の波動関数, $n(r)$: 電子密度 ($n(r) = \sum_{i=1}^m |\varphi_i(r)|^2$)

$V(r)$: 各原子が電子に及ぼすポテンシャルの総和

2. マルチスケール手法

ミクロ手法単体の大規模計算としては, 現在のところ, 第一原理MD計算では数百原子程度, 古典MD計算では10億原子の材料破壊シミュレーション⁽⁴⁾が知られており, それぞれ単体ではマクロ規模の計算への展開は現実的ではない. 一方, FEM計算によりカーボンナノチューブの挙動解析を行った研究も発表されている⁽⁵⁾. ミクロ側からのマルチスケール手法としては, 第一原理分子動力学計算(第一原理MD), 古典的分子動力学計算(古典MD), hアダプティブFEMをマルチスケールでつないだO(n)手法が提案されてお

り, シリコンやアルミの解析に適用されている⁽⁶⁾(第一原理MDと古典MDとの違いは3章で解説する). また, ソフトマテリアルのミクロな分子特性とマクロな材料特性を仮想実験技術で結びつける事を目的としたソフトウェア OCTA が開発され, 無償公開されている⁽⁷⁾. 一方, マクロ側からのマルチスケール手法としては, FEMの解析領域の一部に古典MD計算領域を埋め込み, MD計算結果をFEM領域に射影する bridging scale 手法が提案されており, 有限温度の解析に適用されている⁽⁸⁾.

メゾスコピック及びマクロの間のマルチスケール手法としては, マクロモデルから周期境界条件下のメゾモデルに一樣歪みを与え, メゾモデルの平均応力をマクロモデルに返す事で, 解析途中に二つのスケール間で「数値材料試験」を行う均質化法⁽⁹⁾, 均質化法を時間スケールにも発展した手法⁽¹⁰⁾, 組織の形態を連続体モデルに基づき組成や規則度等の汎関数で表現し, その時間変化を時間発展方程式により計算し, 組織形成過程を解析する phase-field 法⁽¹¹⁾⁽¹²⁾(phase-field 法は二相流解析にも適用されている⁽¹³⁾), ミクロの情報を enrichment 関数⁽¹⁴⁾で付加する方法⁽¹⁵⁾等が知られている.

以下では, マクロ計算力学手法を用いたミクロ解析手法, 及び, マクロ計算力学手法をメゾスコピック領域に応用した研究を紹介する.

3. 有限要素基底を用いた第一原理計算⁽¹⁶⁾ (18)

原子の数を n , それぞれの座標を R_1, R_2, \dots, R_n , 系の全エネルギーを E_{total} とすると,

$$F_i = -\frac{\partial E_{total}(R_1, R_2, \dots, R_n)}{\partial R_i}, i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

アルゴンのような希ガス系の挙動は古典的な二体ポテンシャルで比較的正確に記述される事が知られており, E_{total} を原子座標の関数として陽に与える事が出来る.

$$E_{total} = \sum_{ia < ib} \phi(|R_{ia} - R_{ib}|) \quad (2)$$

ここで, ϕ は α, β を経験的パラメータとして以下のように定義する事が多い (Lennard-Jones 6-12 potential energy function). 経験的パラメータは物理的特性値(凝集エネルギー, 格子定数, 弾性定数など)を再現するように決定される. 多体問題に有効なポテンシャルも提案されている. このような手法を古典分子動力学という.(マクロ計算力学で分子動力学法と呼んでいるのは, 通常, 古典分子動力学である.)

$$\phi(r) = \alpha \left\{ \left(\frac{\beta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\beta}{r} \right)^6 \right\} \quad (3)$$

第一原理計算の場合には, 上記のような経験的パラメータを使用しないため, 原子が移動する毎に電子状態を計算する必要がある. 量子系のシミュレーションには電子の量子化を行う手法と原子核の量子化を行う手法があるが, ここでは系のなかで電子のみを量子化学的に扱い, 原子核に対しては古典的に取り扱うボルン・オッペンハイマー近似⁽¹⁹⁾に従う. この場合, 原理的には, シュレーディンガー方程式を正確に解くことにより, E_{total} や F_i 等必要な情報はすべて得られるのであるが, 数十原子以上を含む複数原子系ではこれは事実上不可能である. このため, $O(n^3)$ 手法である密度汎関数法等の近似解法により, 求めるのが通常である. 密度汎関数理論 (DFT: Density Function Theory)⁽²⁰⁾に基づいて, 全エネルギーを原子単位系で表すと,

$$E_{total} = \sum_{i=1}^m \int \varphi_i(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \varphi_i(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r) \varepsilon_{xc}(n(r)) dr + \sum_{ia < ib} \frac{Z_{ia} Z_{ib}}{|R_{ia} - R_{ib}|} dr \quad (4)$$

ここで、 E_{total} 右辺の各項は左から電子の運動・ポテンシャルエネルギー、電子間の電気エネルギー、電子の交換・相関エネルギー、原子間の電気エネルギーである。m は電子数、 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ は各電子の波動関数であり、正規直交条件

$$\int \varphi_i(r) \varphi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad i, j = 1, \dots, m \quad (5)$$

を満たす。また、 $n(r)$ は電子密度であり、

$$n(r) = \sum_{i=1}^m |\varphi_i(r)|^2 \quad (6)$$

で与えられる。 Z_i は各原子の電荷数を表し、 $V(r)$ は各原子が電子に及ぼすポテンシャルの総和、 ε_{xc} は $n(r)$ の滑らかな関数である。

上記の E_{total} は一見 φ_i と R_α の両方の関数のように見えるが、実際には式 (5) の拘束条件下で E_{total} を最小にする φ_i の集合を一意に定め、その φ_i に対する E_{total} を系の全エネルギーと扱うため、 E_{total} は R_α のみの関数として得られる。この時の各波動関数は以下のコーン・シャム方程式を満たすことが知られている。

$$H\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (7)$$

ここで、 $H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r)$ 、 $\mu_{xc} = \frac{\partial(n \cdot \varepsilon_{xc})}{\partial n}$ 、 ε_i は各波動関数のエネルギーである。

さて、式 (7) を固有値問題として解く方法も提案されているが、多数の固有ベクトルを大規模問題で効率よく求めるための工夫が必要である。一方、式 (5) を拘束条件として式 (4) の最小化問題を解く際に、電子の波動関数を記述する基底関数として、従来の平面波基底に対して、有限要素基底を用いる方法が提案されている。この方法は、解像度を局所的に制御可能で精度を体系的に改善でき、周期・孤立境界条件共に有効で、基底関数同士が疎ゆえ高い並列性を持つという特徴を持つ⁽¹⁶⁾。更に、原子付近にメッシュを寄せる r 法的な考え方を加味する事により (図 1)、より並列性に優れた手法が開発されている⁽¹⁷⁾。この手法では、有限要素法、Hessian 行列に対する BFGS 探索を用いた準ニュートン法、波動関数の更新毎に行う式 (4) の第二項の計算 (ポワソン方程式) へのマルチグリッド手法の応用等、マクロ計算手法が駆使されている。また、マクロ計算手法では一般的ではないアプローチとして、変数の正規化による必要メモリー量圧縮が行われている。計算の規模としては、全未知数の数 $N =$ 電子数 $m \times$ (単一電子の波動関数の) 基底数 n (n は有限要素メッシュの節点数で大体 m の 100 倍 ~ 1000 倍) であり、固有値問題として考えるならば、 n が行列の次元、 m が求める固有値の個数である。例えば、1500 原子系の解析の場合、取り扱う原子の種類にもよるが、 $m = 1800$ 、 $n = 900,000$ で、全未知数 = 1,620,000,000 という具合である。第一原理計算は非常に大規模となるため、計算効率、並列効率が重要となる。図 2 に本手法を用いたフラレン (C_{60}) の構造最適化の結果を示した。フラレンは 60 個の炭素原子からなる、五角形と六角形がサッカーボール状に組み合わさって構成される分子であり、ナノテクノロジーに関連して注目されている物質である。他の理論計算や実験から得られ

る構造と比較した結果⁽¹⁷⁾，結合長と結合角共に非常に正確な値が得られている．

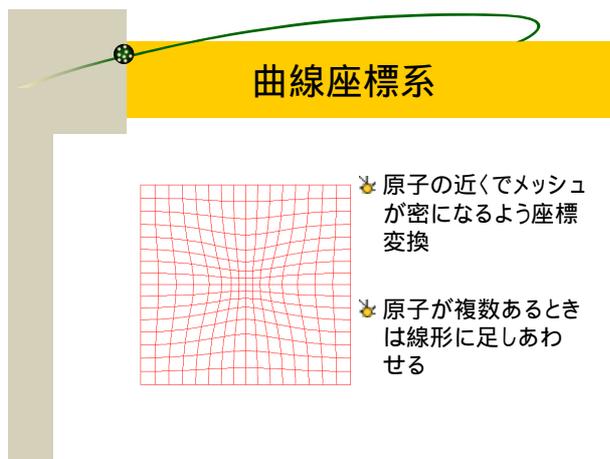


図1 r法

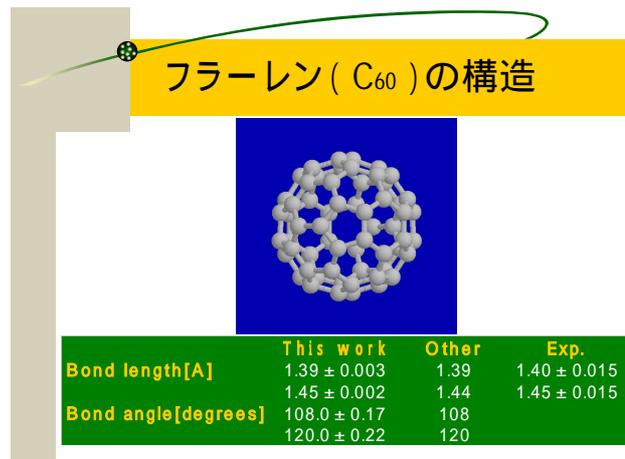


図2 フラーレン分子の構造

4. スーパーインクジェット二相流解析

気液二相流とは，流れの中に液体，気体という物性（密度，粘性，比熱等）が大きく異なる2つの状態が混在し，その境界面が流れの進展に伴い時時刻々変化する現象である．商用ソフトウェアでは，密度差が大きい流体が混在し，外部との流出入がある条件では，数値的な不安定性や解析精度上の問題が生じ，解析不可能な場合が多い．気液二相流に絡む実現象は，人間が目視できず，センサーが動作しないような，閉空間，高温，高圧，極微小等の過酷な条件下であることが多く，現象把握が不可能であり，製品性能の向上や製造プロセスの効率化の障害となっていた．

スロッシング問題等，外部との流れを伴わない自由表面解析手法は種々提案されているが^(例えば21)，ここでは，外部との流れの入出を有し，気液各相の速度差，密度差，粘性の差が大きく，過酷な計算条件ゆえに従来解析不可能であった実問題での気液界面挙動を，精度良く安定に解析可能な汎用的数値解析手法を紹介する．高精度の二相流解析の実現には，信頼性の高い流体解析技術が前提であり，更に任意挙動の界面に適用可能な高精度の界面関数構築手法が必要とされていた（図3）．提案手法は界面捕捉法の一つであるVOF法⁽²²⁾を安定化有限要素法⁽²³⁾に発展させたもので，CIP法におけるデジタイザ技術⁽²⁴⁾を改良した汎用性のある界面評価法により，不連続分布である界面関数を正確に解析，気液界面での表面張力による界面平滑を加味することにより，計算精度及び安定性の飛躍的向上に成功した⁽²⁵⁾．

本手法を産総研ナノテクノロジー部門で開発されたマイクロスケールのスーパーインクジェット⁽²⁶⁾に適用した結果，実験による着弾形状と定性的に一致した形状を得た（図4）．本手法は並列解析向きであり，数台のPCクラスタを使用することによって，スーパーインクジェットの2次元解析を数分以内に終了させる事が可能である．現在のところ，表面張力は曲率による単純モデルであり，濡れ性は考慮していないが，近い将来，これら二つについて古典MDとのカップリングを試みる予定である．

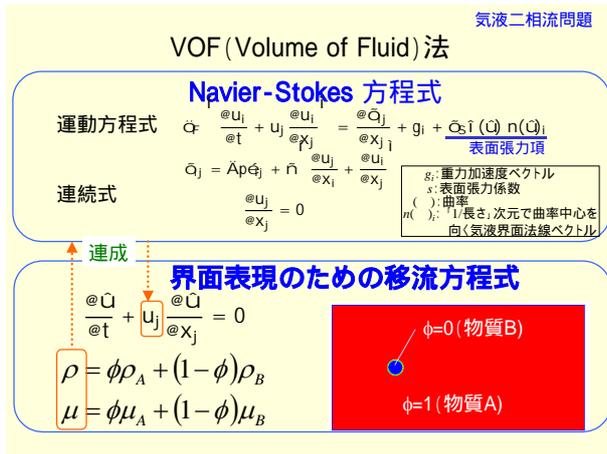


図 3 二相流解析

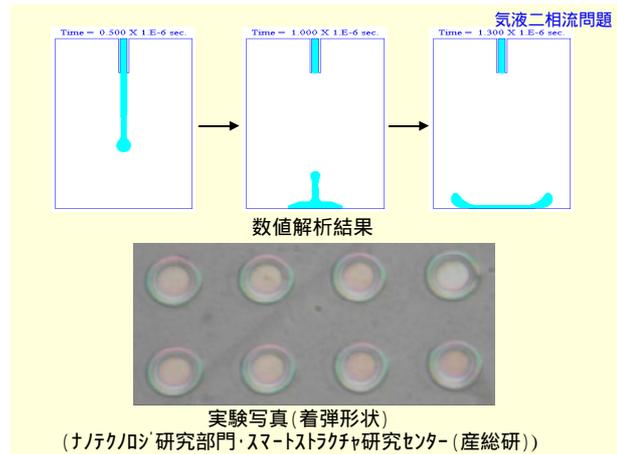


図 4 スーパーインクジェット解析結果

5. おわりに

マクロ計算力学手法を用いたミクロ解析手法の紹介として「有限要素基底を用いた第一原理計算」、マクロ計算力学手法をメソスコピック領域に応用した研究の紹介として、「スーパーインクジェット二相流解析」の紹介を行った。

文献

- (1) <http://www.naregi.org/>
- (2) <http://tam.mech.northwestern.edu/wkl/liu.html>
- (3) <http://tam.mech.northwestern.edu/tb/tb.html>
- (4) Farid F. Abraham (翻訳 : 西村憲治), 材料破壊の大規模シミュレーション, 計算工学, Vol.9, No.1, (2004), pp.21-28
- (5) M. Arroyo and T. Belytschko, Finite element methods for the non-linear mechanics of crystalline sheets and nanotubes, Int. J. Numer. Meth. Engng, 59,(2004), pp.419-456
- (6) <http://cacs.usc.edu/>
- (7) <http://octa.jp>
- (8) Gregory J. Wagner, Wing Kam Liu, Coupling of Atomistic and Continuum Simulations using a Bridging Scale Decomposition, Accepted to the "J. Comp. Phys."
- (<http://tam.mech.northwestern.edu/wkl/WingKamLiu/links/publications/pdf/Coupling%20of%20Atomistic%20and%20Continuum%20Simulations%20using%20a%20Bridging%20Scale%20Decomposition.pdf>)
- (9) 寺田 賢二郎, 菊池 昇, 均質化法入門 (CD-ROM 付き), 丸善, (2003)
- (10) Q. Yu and J. Fish, Temporal Homogenization of Viscoelastic and Viscoplastic Solids Subjected to Locally Periodic Loading, Comp. Mech., Vol. 29, (2002), pp. 199-211
- (11) <http://mse-p012.eng.ohio-state.edu/~fraser/frg/htm/micro-evol.htm>
- (12) 小山敏幸, 日本金属学会会報"まてりあ", 42, 397,470 (2003),
- (13) David Jacqmin, Calculation of Two-Phase Navier Stokes Flows Using Phase-Field Modeling, J. Comp. Phys. 155,

(1999), pp. 96-127

(14) Moës, N., Dolbow, J, and Belytschko, T.; A finite element method for crack growth without remeshing, Int. J. Numer. Eng., 46, (1999), pp.131-150

(15) Gregory J. Wagner and Wing Kam Liu, Hierarchical enrichment for bridging scales and mesh-free boundary conditions, Int. J. Numer. Meth. Engng, 50, (2001), pp.507-524

(16) Eiji Tsuchida, An Efficient Algorithm for Electronic-Structure Calculations, J. Phys. Jpn., 71-1, (2002), pp.197-203

(17) Eiji Tsuchida, Masaru Tsukada, Large-scale Electronic-Structure Calculations Based on the Adaptive Finite-Element Method, J. Phys. Jpn., 67-11, (1998), pp.3844-3858

(18) 手塚 明 , 土田 英二 , アダプティブ有限要素法 (CD-ROM 付き) , 丸善 , (2003), pp.149-163

(19) 岡崎 進 , コンピュータシミュレーションの基礎 , 化学同人 , (2000), pp.211

(20) 川添 良幸 , 三上 益弘 , 大野 かおる , コンピュータ・シミュレーションによる物質科学 分子動力学とモンテカルロ法 , 共立出版 , pp.90-95

(21) Shahrouz Aliabadi, Tayfun E. Tezduyar, Stabilized-Finite-element/interface-capturing technique for parallel computation of unsteady Flows with interfaces, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 190 (2000) pp.243-261

(22) C. W. Hirt, B. D. Nichols, Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries, J. Comp. Phys. 39, (1981), 201-225.

(23) J. Matsumoto, M. Kawahara, Shape identification for fluid-structure interaction problem using improved bubble element, Int. J. Comp. Fluid Dyna., 15, (2001), 33-45.

(24) T. Yabe, F. Xiao, Description of complex and sharp interface during shock wave interaction with liquid drop, J. Phys. Soci. Jpn. , 62 (8), (1993), 2537-2540.

(25) 松本純一 , 手塚明 , 鈴木健 , 笹本明 , “ 流体解析方法 , 流体解析プログラムおよび流体解析装置 ” , 特願 2003-97515 (2003)

(26) http://www.aist.go.jp/aist_j/dream_lab/nano/g/g_2.html