

マクロ計算力学によるナノテクへの挑戦 (抜粋)

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

*1 産業技術総合研究所 計算科学研究部門

*2 産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門

March 26, 2004

具体的な内容

[{理学・材料・化学・分子動力学} : {工学・機械・物理・有限要素法}] の
異分野融合の場に居た者として、門前の小僧的な内容

- マクロ計算力学でMDと言われているのは古典MD.
- ナノ関連のプロジェクトの紹介
(主に第一原理MDが主役)
- 古典MD・量子MDの大規模計算の現状とマルチスケール解析の必要性
- マルチスケール解析手法の簡単なサーベイ・紹介

ナノ関連のプロジェクトの紹介

- 超高速コンピューター網形成プロジェクト (NAREGI:National Research GRID Initiative)
- 戦略ソフト
- JST各種プロジェクト
- NEDOのナノ関連プロジェクト

計算科学研究部門

機能性ナノ分子

機能性ナノ分子

ナノ分子集合体

複合ナノ材料設計

ナノ磁性

複合ナノ材料設計

ナノ電子

NAREGI ナノサイエンス実証研究

ナノ設計実証

統合ナノシミュレーションシステム

PMO / Brating engine	SW3
ABRET	FEMTEC / REV / SW2
LITChem	STATE / CHIMP / SW1
Manufacturing software tools (Control Library for fabrication, Nanoprocessor Simulation software)	
Programming Tools (Language Compiler, Youcluster Library, Problem Solver, Environment)	
Common Service (Scheduler, Security, Information, Remote Job access, Etc. Resource, Resource management, Distribution)	
Infrastructure (Hardware, OS)	

ナノシミュレータ概念図

計算科学研究センター-超高速計算

グリッド研究開発

独立行政法人 産業技術総合研究所

三上氏(計算科学)より借用

二つの分子動力学(MD)

- 第一原理MDと古典MD

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

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

古典MD: E_{total} は原子座標の陽な関数(経験的パラメータあり)

第一原理MD: E_{total} を電子状態を考慮して解く(経験的パラメータなし)

第一原理MDの特徴

- 古典MDのようにポテンシャルのキャリブレーションが必要ではなく、より正確に解ける。
(特に信頼できる実験データがない場合に重要)
(シリコンのように、シミュレーション中に結合の数が変わるような場合(化学反応)は古典MDでは困難)
- 「電子状態を正確に扱いながら、各原子の働く力を計算」という事なので、電子状態が重要な役目をする対象・現象に有効
(古典MDでは取り扱い困難)
- 大規模原子系の解析が必要でなければ、第一原理MDで行うべき。
- 今のところ、ファンデルワールス力の算出は無理

第一原理MDと古典MDの関係

- 基本は第一原理MDをするのが正しい。
- 古典MDは、原子間の相互作用がポテンシャルで表せる場合のみの「代用品」
- 精度の良い原子間ポテンシャルの開発や各種原子間ポテンシャルの精度の見積もり(どの程度の精度が保障されるかの見積もり)も進みつつあるので、古典MDで扱える領域も広がりつつはある。
- しかし、異種物質界面のように、相当難しい系もかなり多く、古典MDで解けない問題として、長期間残ると思われる。

金属に限って言えば

第一原理MDでも扱えるが、古典MDが主流

理由としては、

- 比較的良い原子間ポテンシャルがすでに開発されている。
- (転位やクラック挙動など)大規模な系の計算しかあまり意味がないので、精度には目を瞑って原子間ポテンシャルを使っている。

(金属ではない)シリコン材(化学反応を含む場合)では注意が必要

単体による大規模解析

- MD単体

古典MD: 10億原子

第一原理MD: 数百原子

(1点計算, 構造最適化計算, 分子動力学計算とでチャンピオンデータが違う)
大規模並列計算が必須(特にタンパク質): 計算効率・並列効率・メモリ節約への拘り

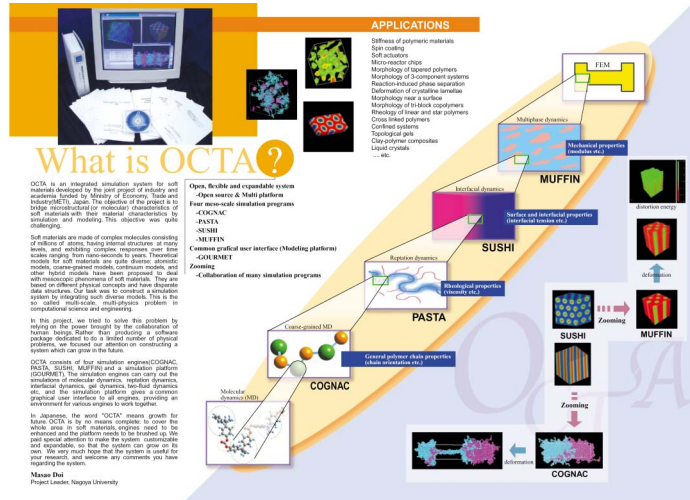
- FEM単体

古典MDポテンシャル関数を基にした材料則(文献(5))

ソフトウェアOCTA

経済産業省NEDOプロジェクト 1998-2002年度(約16億円)

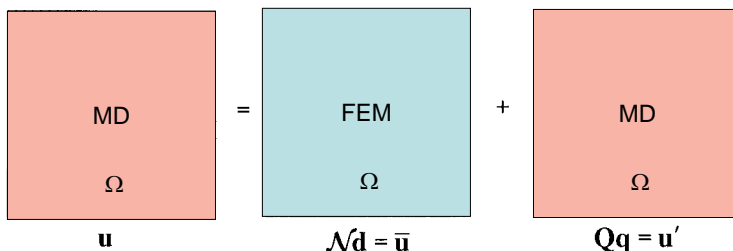
ソフトマテリアルのミクロな分子特性とマクロな材料特性を仮想実験技術によって結びつけるためのシミュレータ.



マルチスケール手法

- (手塚がキーと思う)課題
 - (0) 過度の仮定(周期性・平均化)がない事
 - (1) MD/FEMのインタフェースで短波長の反射波
 - (2) MD側の温度情報はFEM側では無視
- ミクロ側からのマルチスケール手法 (文献(4))
 - 量子MD + 古典MD + FEM
 - 亀裂先端 + 亀裂近傍 + 亀裂から遠い領域
 - (1), (2)とも未解決
- マクロ側からのマルチスケール手法(文献(8))
 - 古典MD + FEM
 - (1)のみ解決

マクロ側からのマルチスケール手法(1) (文献(8))



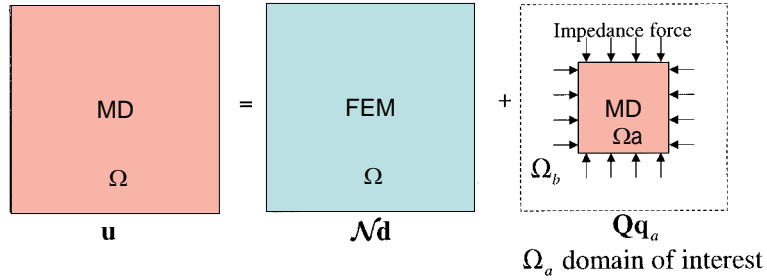
QはMDからFEMとの重複部分を除去

2つに分割された運動方程式

$$\begin{cases} M\ddot{\mathbf{d}} = N(f^{ext} - f^{int}(\bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}')) & \text{FEM} \\ M_A\ddot{\mathbf{q}} = f^{ext} - f^{int}(\bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}') & \text{MD} \end{cases}$$

資料提供: 門脇氏(ブリヂストン)

マクロ側からのマルチスケール手法(2)



$$M_A \ddot{u} = f^{ext} - f^{int}(u)$$

where $u = Nd + Qq$

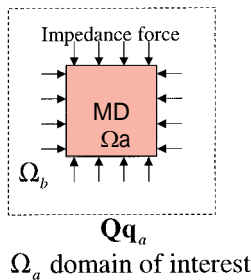
QはMDからFEMとの重複部分を除去

マルチスケール運動方程式

$$\begin{cases} M \ddot{d} = N^t (f^{ext} - f^{int}(u)) & \text{FEM in } \Omega \\ M_A \ddot{q} = f^{ext} - f^{int}(u) & \text{MD+Impedance force in } \Omega_a \end{cases}$$

資料提供: 門脇氏(プリヂストン)

マクロ側からのマルチスケール手法(3)



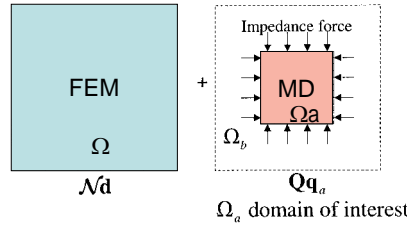
$$M_{Aa} \ddot{q}_a = f_a^{ext} - f_a^{int}(\bar{u} + \begin{bmatrix} u'_a \\ u'_b \end{bmatrix})$$

u'_b を u'_a で近似
 (Karpov et al. 2003)

$$M_{Aa} \ddot{q}_a = f_a^{ext} - f_a^{int}(\bar{u} + \begin{bmatrix} u'_a \\ 0 \end{bmatrix}) + f^{imp}$$

資料提供: 門脇氏(プリヂストン)

マクロ側からのマルチスケール手法(4)



- FEM

$$M\ddot{d} = N^t f(Nd + Q \begin{bmatrix} q_a \\ \underline{q_b} \\ 0 \end{bmatrix}) \quad \text{in } \Omega$$

- MD

$$M_A \begin{bmatrix} \ddot{q}_a \\ \underline{\ddot{q}_b} \\ 0 \end{bmatrix} = f(Nd + Q \begin{bmatrix} q_a \\ \underline{q_b} \\ 0 \end{bmatrix}) + f_{\Gamma_a}^{imp} \quad \text{in } \Omega_a$$

資料提供: 門脇氏(プリヂストン)

マクロ計算力学手法を用いたミクロ解析手法 有限要素基底を用いた第一原理計算 (E. Tsuchida)

- キーポイント

多原子系の電子状態 =

密度汎関数法 + 擬ポテンシャル +

最小化問題(準ニュートン法) + 有限要素基底 +

ポワソンソルバー + 多重格子法 +

メモリ縮約 + 並列計算

大規模解析, 高並列化効率

古典MDと第一原理MD

- 古典MD

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

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

Lennard-Jones 6-12 potential energy function

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

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

二体ポテンシャル

, : 経験的パラメータ(キャリブレーションにより決定)

量子MDと第一原理MD

- 原子核の量子化を行う手法

ここでは触れない

量子MD

- 電子の量子化を行う手法

ボルン・オッペンハーマー近似

電子のみを量子化学的に扱い, 原子核は古典的に取り扱う
第一原理MD(量子物理), ab initio MO-MD(量子化学)

ボルン・オープンハンマー近似

- 原子核が静止していると仮定すると、(光吸収・放出時の遷移状態などを除いて)電子は定常状態にあり、量子力学的に定まった密度分布を持つ”電子雲”を形成
- (プラズマ振動やイオン化過程、電子遷移過程、トンネル効果、電流のような電子固有の運動を別にすれば、)原子核が動くとき電子密度分布も原子核に追従して運動
- ボルン・オープンハイマー近似は、各時刻の原子核位置に対して、電子状態が常に定常状態が実現しているとする近似(原子核は古典的(電荷を持つ質点)、電子は量子的)

密度汎関数理論 (DFT: Density Function Theory)

Hohenberg-Kohn(1964)

電子間の相互作用を1電子が感じる平均ポテンシャルに置き換える方法 ノーベル化学賞(1998)

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

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

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 ($n(r) = \sum |\varphi_i(r)|^2$)
 $V(r)$: 各原子が電子に及ぼすポテンシャルの総和, ε_{xc} : $n(r)$ の滑らかな関数

正規直交条件

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

Kohn-Sham方程式 (固有値解析)

$$\begin{aligned} \underset{\text{subject to eq(6)}}{\text{Min}} \quad E_{total} \quad &\iff \quad H \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \\ &H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \mu_{xc}(r) \\ &\mu_{xc} = \frac{\partial(n \cdot \varepsilon_{xc})}{\partial n} \quad \varepsilon_i: \text{各波動関数のエネルギー} \end{aligned}$$

1点計算, 構造最適化計算, 分子動力学

1500原子系の場合, 例えば, $m=1800$, $n=900,000$ (メッシュ節点数)

1点計算 = 与えられた構造での電子状態計算 (行列次元 = 単一電子基底数 n , 固有値数 = 電子数 m)

- 1) n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n の初期値を与える.
- 2) 式(5)の拘束条件下で E_{total} を最小化する各電子の波動関数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ を求める
その時, 各電子の波動関数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ に対して, E_{total} の第二項 (電子間の相関作用 (電気エネルギー)) は ((ハートリーポテンシャル (ポワソン方程式) の計算をして) 計算.
- 3) 2) で最小化された E_{total} を (n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n) の系の全エネルギーと見なす.
(変数は各電子の波動関数 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$, n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n は fixed)

構造最適化計算 = 非線形静解析 (static analysis) (静的釣り合い) (1点計算の千倍程度の計算時間)

- 1) 式(1)を用いて, 各原子に働く力 F_i を求める.
- 2) 全エネルギー E_{total} が最小になるように n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n を計算する.
(n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n も変数)

分子動力学 = 非線形動解析 (dynamic analysis) (動的釣り合い) (1点計算の1万倍程度の計算時間)

- 1) 式(1)を用いて, 各原子に働く力 F_i を求める.
- 2) ニュートンの運動方程式により, n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n の運動を計算する.
(n 個の原子の座標 R_1, R_2, \dots, R_n も変数)

終わりに

- マクロ計算力学でMDと言われているのは古典MD.
- ナノ関連のプロジェクトの紹介
(主に第一原理MDが主役)
- 古典MD・第一原理MDの大規模計算の現状とマルチスケール解析の必要性
- マルチスケール解析手法の簡単なサーベイ紹介
- 第一原理MDのアルゴリズムの紹介

謝辞

質問や議論に丁寧に対応頂いた方々に、この場を借りてお礼申し上げます。

(内容を保証するものではありません。責任は手塚(MD門前の小僧見習い))

ブリヂストン 門脇弘氏(マルチスケール)
北海道大学 寺倉清之先生(量子MD)
物材機構 小山敏幸氏(フェーズフィールド法)
産総研・生活環境系 香山正憲氏(量子MD)
産総研・計算科学 北浦和夫氏, 三上益弘氏, 尾崎泰助氏(第一原理MD), 小川浩氏, 西村憲治氏(古典MD)