

材料研究用第一原理計算プログラム

MixedBasisの紹介

MixedBasis : An *Ab initio* Program for Nano Scale Materials Research

ナノテクノロジーとは、ナノ（ 10^{-9} ）メートル前後の領域での原子レベルの物質の挙動を調べて新しい材料を模索する研究分野であり、近年、特にフラーレンやカーボンナノチューブの発見を端緒として脚光を浴びている。実験に拠らず、計算機シミュレーションによって仮想的な材料を計算機上に創製し、その特性を研究する試みが多くの大学、研究機関、民間企業で行なわれている。

MixedBasisは、東北大学金属材料研究所の川添良幸教授らが日本原子力研究所殿の協力を得て開発しているナノテクノロジー分野の材料設計プログラムである。いわゆる密度汎関数理論と局所密度近似手法をベースとする点においては他のプログラムと同様であるが、電子状態の表現方法において全電子混合基底法という独自の手法を採用することにより内殻電子の寄与を考慮に入れた高精度な計算ができる点に特長がある。(株)日立東日本ソリューションズではMixedBasisをコアとするナノテクノロジー分野にビジネス展開している。

安達 斉 Adachi Hitoshi
菅野 隆 Kanno Takashi
佐藤 健一 Sato Kenichi
豊岡 雅人 Toyooka Masato

1 はじめに

物質の基本構成粒子である原子核とそれを取り巻く電子の多体系は、分子、結晶、ダイヤモンド、クラスター、フラーレン、ナノチューブなど様々な態様をなし、それぞれ発光特性、磁性、電気特性、溶媒反応など様々な物理学的、化学的反応を示す。これまで材料研究はその物質に実際に光を当てたり電気を流したりする実験によることが多かった。実験のための試料の作製は実験室において特に微細加工技術により行われ、トップダウン手法と呼ばれる。これに対してボトムアップ手法といわれる方法は原子や電子を一つ一つ積み上げて行く手法であり¹⁾、原子核および電子で構成される多体系については確率論的な量子力学による説明が必要である。

量子力学の方程式を計算機上に実装し、計算によって物性を解明したり、あるいは新物質を創製しようとする試み（第一原理計算）は古くから行われてきたが、計算機的能力および計算手法の未発達などが研究レベルで実用的な計算機シミュレーションの壁となっていた。しかし近年の計算機の飛躍的な能力の向上と相まって数々の効率的な計算手法が開発され、実験に拠らない計算機上での高度な材料研究・設計が日常的に行われるようにな

ってきている。

東北大学金属材料研究所の川添良幸教授を中心とする研究グループは、スーパーコンピュータを駆使した材料研究を推進している。同時に、日本原子力研究所殿のご協力を得て、世界的に類を見ない独自の手法である全電子混合基底法プログラムMixedBasisを開発中であり、より高度な材料研究を目指している。全電子混合基底法は、従来の手法を用いた既存プログラムの利用者にとって新たな知見をもたらす道具となり得るポテンシャルを秘めている。(株)日立東日本ソリューションズは、日立スーパーコンピューティングシステムにおける運用管理及び技術支援を通じてMixedBasisの研究開発に深く関わってきた経緯からプログラムのライセンス許諾を得ており、MixedBasisの製品化、ソリューションメニューの顧客への提案などのビジネス展開を進めている。

2 第一原理計算の概要

第一原理計算とは、経験的なパラメータに拠らず原子番号とそれらの配置だけをパラメータとして量子力学の基本原則に基づいて原子核および電子からなる系の状態を可能な限り正確に計算しようとするものである。しかしながら量子力学の基本方程式であるシュレディンガー

方程式は原子核や電子の配置による組合せの数だけ自由度があり、これをそのまま解くには莫大な計算量を必要とするため、何らかの近似手法を適用する必要がある。

1920年代の量子力学、特にThomas-Fermi-Diracモデルに始まり、1950年代のSlaterらによる量子化学の基本的業績を経て、1960年代にKohnとShamによる密度汎関数理論が確立された。密度汎関数理論は、系の（基底状態の）エネルギーは電子密度の汎関数であって、変分原理によりエネルギーの最小値を求めることによって得られるとするHohenbergとKohnの定理を具体化したものである²⁾。密度汎関数理論は複雑な系の電子状態を現実的な計算量で解くことを可能にしたものであり、それを実用化した手法が局所密度近似手法である。

密度汎関数理論および局所密度近似手法に基づいて電子状態を実際に解くために、波動関数の表現方法として原子軌道法（LCAO法）、平面波法、APW法などがある。波動関数によって定式化せずに散乱理論によってグリーン関数を用いるKKR法、原子核を取り巻く電子のうち内殻電子の状態を無視するために擬ポテンシャルを用いる方法など、様々なものが開発されている³⁾。

3 MixedBasisの特長

MixedBasisは独自の手法である「全電子混合基底法」による第一原理計算を行なう。全電子混合基底法は、原子に局在した原子軌道関数と空間的に一様に広がっている平面波の両方で1電子波動関数を記述し（混合基底法、図1参照）、内殻電子から価電子までの全ての電子状態を（全電子状態を）記述する。この方法は比較的少ない平面波数で電子状態を表現することが出来る効率的な方法である。これを多電子系に適用するために、密度汎関数理論に基づく局所密度近似（LDA）、局所スピン密度近似（LSDA）、または一般化勾配近似（GGA）手法を適用している。

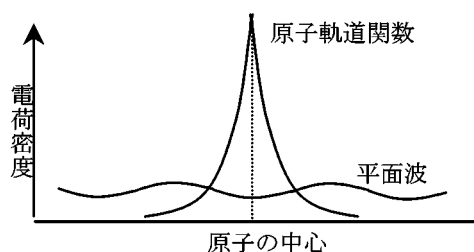


図1 混合基底法による1電子波動関数の表現方法（概念図）

原子軌道関数のみを用いる方法（原子軌道法）では、原子核から遠く離れた原子間の領域を厳密に表現することが難しくなる。一方、空間的に一様な平面波を用いる方法（平面波法）は周期的構造を持つ結晶系の計算などに適するが、平面波の数を多く取らないと精密な計算ができず、効率化するためにマフィンティンと呼ばれる領域で適切な平面波を選ぶAPW（Augmented Plane Waves）法や、擬ポテンシャルと呼ばれるポテンシャルを用いて内殻電子を無視する方法等が考案されている。しかしAPW法はマフィンティン構造を更新することが容易でないために構造最適化や分子動力学計算が困難である。また擬ポテンシャル法は価電子のみを取り扱い内殻電子と価電子とが連続的に接続されていない。MixedBasisは、原子軌道関数と平面波展開法の両方の長を併せ持ち、かつAPW法や擬ポテンシャル法が抱える困難を克服している。

全電子混合基底法は、特に、従来の手法では困難であった、内殻電子が意味を持つ原子間距離の短い小規模クラスター、高圧状態、高エネルギー粒子の分子動力学計算、XPS（X線光電子分光分析装置）による表面、界面分析のような現象の解析に適している。

原子軌道法、APW法、擬ポテンシャル法などの一般的な手法に対して、全電子混合基底法は原子軌道関数と平面波の両方を使って内殻電子を含む全ての固有状態を計算するため、計算の負荷が大きくなる。この問題に対し、Kohn-Sham方程式の固有状態の解法には少ないメモリ量で効率的に計算する手法（反復対角化手法）を採用している。反復対角化手法の計算量は、原子軌道数 N_{ao} と平面波数 N_{pw} に対して（ $N_{ao} \times N_{pw}$ ）程度のオーダーに抑えられる（ただし反復対角化手法内部の収束状況によって変動する）。また、電子状態の自己無撞着な収束計算において収束を早めるための効率的な手法（最適化線形法、プロイデン混合法）を採用している。その他、計算時間を短縮するための数々の手法を取り入れており、このことが大規模な計算を現実的な計算リソースで実行することを可能にしている。

4 研究事例

MixedBasisを使った実際の研究事例を紹介する。これらの事例は、いずれも内殻を含む全ての電子準位を高精度に計算するMixedBasisを用いることによって得られた成果である。

(1) カーボンナノチューブへのナトリウム原子挿入シミュレーション⁴⁾

(東北大学金属材料研究所 A.A.Farajian研究員)

①研究の概要

最近の実験・理論研究において、カーボンナノチューブへのアルカリ原子やハロゲン原子のドーピングの可能性について議論されている。このような不純物が挿入されたカーボンナノチューブは、普通のダイオードと同じように整流作用を、よりマイクロなスケールで実現すると予想されており、有用なナノデバイスとして期待される。

ナトリウム (Na) 原子をカーボンナノチューブに挿入するには、カーボンナノチューブの作るポテンシャル障壁を乗り越えられるように、Na原子を高速で打ち込む必要がある。このような高速原子衝突のシミュレーションにおいて、内殻電子の影響は無視できない。そこで今回、全電子混合基底法による第一原理計算によって、カーボンナノチューブへのNa原子挿入の可能性をシミュレーションした。

②研究手順

カーボンナノチューブの構造は、10個の炭素原子から成る直径7.6Åのリングを12層重ねたものとした。これを1辺約12Åのスーパーセル内に設定し、周期的境界条件を与えた。Na原子には、チューブの外側から六員環の中心を通過するような座標と初速度 (70電子ボルト) を与えた。分子動力学計算の時間ステップは、0.1フェムト秒とし、約200ステップの分子動力学計算を行なった。

③研究成果

Na原子挿入のシミュレーションを図2に示す。六員環が押し広げられてNa原子がナノチューブ内に挿入され、その時の衝突波 (速度は軸方向に0.26Å/フェムト秒) はチューブの軸方向と周方向に分散・減衰し、六員環が元の状態を回復する様子が分かる。また、挿入されたNa原子は運動エネルギーを失い、ナノチューブの反対側を通り抜けることなくナノチューブ内部の安定位置に落ち着くことが確認された。

(2) 第一原理計算によるSiO₂/Si界面構造の研究⁵⁾

(バージニア州立大学 森里 嗣生 研究員,
前 東北大学金属材料研究所)

①研究の概要

近年、シリコン (Si) を基本とする半導体素子の大幅な小型化が進み、MOS (metal-oxide-semiconductor) トランジスタなどの半導体素子として用いられる二酸化

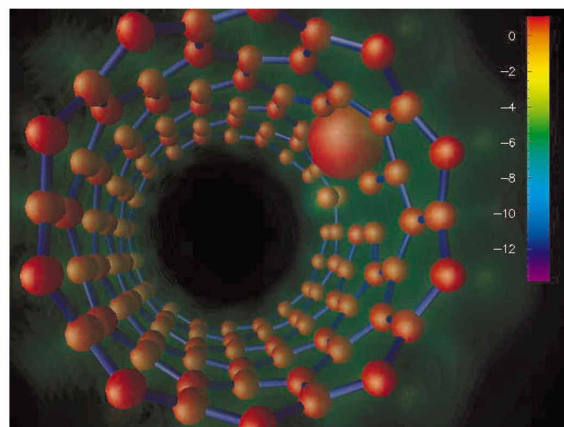


図2 ナトリウム原子挿入シミュレーション

ケイ素 (SiO₂) 層の厚さはナノ・メートル程度にまで薄くなってきている。今後さらに小型化を実現するために、特にSiO₂/Si界面の構造について原子レベルでの理解が不可欠である。

SiO₂/Si界面の原子的構造を探る実験的手法の一つとしてX線光電子分光法 (XPS) があり、その結果を元にして様々なモデルが提案されている。しかしXPSスペクトルと界面の原子構造との関係を追及した理論的研究は少ない。またコンピュータ・シミュレーションも擬ポテンシャル法を基にしたものしかないためXPSで測定されるSi2p電子のような内殻電子状態が正確に表現されているかどうかは疑問である。そこで、新たな界面構造モデルを考案し内殻電子も考慮した全電子混合基底法によりSi2p準位のXPS化学シフトを予測した。

②研究手順

図3のようにSi結晶上にSiO₂ (α-quartz) 層を積み上げた構造を作製し、計算時間を節約するため擬ポテンシャル法により構造最適化を行なった後、全電子混合基底法による内殻電子も含めた電子状態計算を行った。

③研究成果

全電子混合基底法によるSiO₂/Si界面のSi2p Kohn-Sham準位の計算結果は、Si原子の酸化数 (O原子の配位数) の違いによって異なり、従来言われてきたような酸化数の違いによる化学シフトが確認された。また、SiO₂層では界面からの距離に応じてKohn-Sham準位が変化するがSi層では殆ど変化が生じなかった。これはSiO₂層ではO (酸素) 原子が電子を強く引きつけるため、静電的特性が異なる2つの層の界面から生じる静電ポテンシャル場が影響するのに対し、Si結晶層ではSi-Si結合であるためSi原子核付近での価電子の電荷密度はSiO₂

層中のSi原子ほど希薄ではなく、価電子によって界面からの静電ポテンシャルがある程度遮蔽されるためであると解釈される。

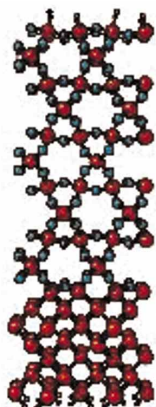


図3 SiO₂/Si 界面構造
(下からSi結晶, SiO₂ (α-quartz) 層)

(3) 水素吸蔵クラスレート・ハイドレートの最適構造探索⁶⁾(東北大学金属材料研究所 Marcel Sluiter助教授)

①研究の概要

水分子が作るかご状のフレーム構造をクラスレート・ハイドレート構造といい、例えばその内部にメタンを含有したメタン・ハイドレートは海底堆積物中あるいは永久凍土層内部に天然に存在している。近年、このクラスレート・ハイドレート構造に水素分子を充填した水素吸蔵クラスレート・ハイドレートが精製され、低圧下であっても、高圧下で貯蔵、運搬する必要のある水素ガスと同等の高い吸蔵能力があることが確認され、将来の燃料電池への応用が期待されている。この水素吸蔵クラスレート・ハイドレートの最適な安定構造を全電子混合基底法により決定した。

②研究手順

クラスレートを構成するカゴの構造には12面体、14面体、16面体があり、12面体×2個と14面体×6個で構成される 型(単位格子サイズ12Å)、12面体×6個と16面体×8個で構成される 型(単位格子サイズ17.2Å)がある。 型、 型ともに、大きいカゴに配置する水素分子の数を0から5、小さいかごに配置する水素分子の数を0から2にとって構造最適化計算を実施し、エネルギー的に安定な状態の構造を探索した。原子数が500前後にもなる大規模な系について高精度な計算をする必要性から、全電子準位を計算に取り入れるMixedBasisを使用した。

③研究成果

型および 型において、大きいカゴに配置する水素分子の数を4、小さいかごに配置する水素分子の数を2とした場合に最も安定な状態であることが確認された。また、水素分子を吸蔵したり解離するためのエネルギーは1分子あたり20から25ミリ電子ボルトとエネルギー損失は少ないことが分かった。

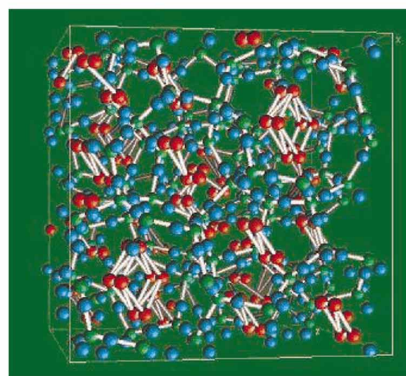


図4 構造最適化された水素吸蔵クラスレート・ハイドレート 型構造(緑と青は水分子の酸素と水素, 赤は水素分子)

5 各種プログラムとの比較

(1) 計算手法や機能

表1に著名な第一原理計算プログラムの一覧を示す。

表1 著名な第一原理計算プログラム

プログラム	計算手法	流通形態(注)
Gaussian	原子基底関数系	商用
VASP	擬ポテンシャル法	シェアウェア
WIEN2k	LAPW+lo法(全電子法)	シェアウェア
ABINIT	擬ポテンシャル法	オープンソース
CPMD	カー=バリネロ法	フリー
MixedBasis	全電子混合基底法	商用

(注)掲載した流通形態は主なものであり、大学などの研究機関が開発してフリーで公開しているものに企業が付加価値をつけて販売するというケースもある。

それぞれのプログラムを特徴付ける点として、①計算手法、②計算できる機能項目、③計算速度、④統合的利用環境などの周辺ソフトウェア、がある。

①計算手法

計算手法はそれぞれのプログラムを最も特徴づけるものである。計算結果と実験値が大きく乖離していることはよくあることであり、研究者は何れの計算手法を採用した場合にも計算結果が妥当であるかどうかを自らが判断しなければならない。例えば、擬ポテンシャル法は多くのプログラムで採用されているが、内殻電子を無視するこの手法が、研究者の行う計算に正しい結果を与えるかどうかはそれぞれの研究者の判断に委ねられる。研究対象によっては擬ポテンシャル法ではなくMixedBasisの全電子法を採用する方がよい結果を与える可能性がある。MixedBasisの全電子混合基底法は他のプログラムには見られない全く独自の手法であり、多くの研究者に受け入れられる可能性を持っている。

②計算できる機能項目

機能項目として、電子状態計算の結果に基づくエネルギー、力、振動数、等の物性値、構造最適化や分子動力学計算の可否、等がある。MixedBasisは現在開発途上にあり、各種物性値の計算は順次対応中である。また全電子法の一つであるLAPW法が電子状態の計算に限られ構造最適化が困難であるのに対し、全電子混合基底法は構造最適化および分子動力学計算が可能であるという特長を持つ。

③計算速度

全電子法は価電子のみを扱う擬ポテンシャル法に比べて計算量が多くなるという問題がある。しかしMixedBasisでは効率的な反復対角化手法やブロイデン混合法などの計算の最適化を図っている。原子数、電子数に代表される系の規模が大きくなると通常はその3乗のオーダーで計算量が増えるのに対してMixedBasisは反復対角化手法などにより計算量の増加を抑えている（第3章を参照）ため、比較的大きな系の計算を可能としている（例えば4章のクラスレート・ハイドレートの計算を他の電子状態計算プログラムで精密に計算することは困難と思われる）。

④統合的利用環境などの周辺ソフトウェア

計算データの作成、ジョブ投入の自動化、計算結果の解析及び可視化、計算結果のデータベース化、という機能を提供し研究者が使いやすい利用環境を実現することが、プログラムの普及において重要である。しかしMixedBasisには現在このようなシステムが存在しない。今後、既存システムとの連携を図ることを検討して行く。

（2）ベンチマーク・テスト

MixedBasisの優位性を述べるために、簡単な例題を用いてベンチマークを実施した。電子状態及び構造最適化計算をMixedBasisおよび現在広く利用されている第一原理計算プログラムVASPを使って実行し、計算時間や計算結果を比較した。その結果を以下に示す。

【計算内容】

ホルムアルデヒドHCHOの構造最適化計算

【計算条件】

- ・10Åの立方セル内に同一の初期原子位置を与える。
- ・収束判定条件やカットオフエネルギーは特に指定せず、プログラムが自動的に選ぶ値を用いる。
- ・逆空間のk点サンプリングはΓ点のみ。
- ・計算手法は次の通り。

VASP: IALGO=48(RMM-DIIS法), IBRION= 2(CG法)

MixedBasis: 反復対角化 (CG+Davidson+RMM-DIIS法), METHOD=Broyden法

- ・計算機は日立SR8000G1。

【計算時間、収束性】

項 目	VASP	MixedBasis
反復回数		
・ 構造最適化	9	13
・ 電子状態計算の合計 ・ ・ [a]	131	64
総計算時間 ・ ・ [b]	575秒	349秒
[b] / [a]	4.4秒	5.5秒

【計算結果】

項 目	VASP	MixedBasis
最適分子構造		
全エネルギー	×	○
エネルギー準位	○	○
基準振動のスペクトル		

実験値とよく一致する

- 比較できる実験値は無いが、妥当な結果を与える
- × 計算できない
計算結果を加工することにより計算可能

【解説】

電子状態計算 1 回あたりの計算時間はVASPが4.4秒に

対してMixedBasisは5.5秒である。平面波展開法によるVASPは多くの平面波を必要としながらも（この場合125,000）、内殻電子を計算しないのに対し、MixedBasisは全電子準位を計算に取り入れているが、原子軌道関数と平面波の混合基底を用いているため必要な基底数が少なく済み（この場合6,415）、計算時間の増大が抑えられている、と言える。反復回数すなわち収束性が異なる点については、計算対象と手法の適合性や収束判定条件によって変化するため、ここでは議論しない。

計算結果については、どの場合も妥当な結果を与えているが、プログラムによっては計算できない物理量があり、例えば内殻からの寄与を擬ポテンシャルに置き換えるVASPは全エネルギーを与えることができない。

なお、この計算はあくまで傾向を探るための一例であり、計算対象の系に含む原子数や基底系の選び方、計算手法によって変動することに注意されたい。

6 ビジネス展開

（1）製品本体および周辺ソフトウェア

MixedBasisは2003年7月より無償試用版の出荷を開始し、いくつかのお客様にご試用していただいている。同時に、試用版をお使いいただくお客様からの意見・要望を反映しながら本製品化に向けた研究開発を推進している。試用版では適用が困難な結晶系への適用を中心に機能追加及び品質の改善を実施する。第一原理計算プログラムは類似のものが数種類存在するが、独自の手法である全電子混合基底法を既存プログラムの利用者にアピールし、研究に活用していただけるようにしたい。また既存プログラムは専用の材料設計支援環境まで備えた製品が主流を占めている。今後これらの周辺ソフトウェアとの連携を検討していきたい。

（2）ソリューション

個々のお客様へのソリューションの提供に当たってはご使用になるシステムに応じて最適化して提供する必要がある。例えば、ベクトル計算機や並列計算機といったハードウェア環境や機種毎に異なるコンパイラ、数値ライブラリに合わせた導入作業が発生する。このような、お客様に応じたプログラムの適用、チューニング、動作検証作業、研究支援といったソリューションをメニュー化し、顧客にご提案していく。さらに、製品提供を切り口として、MixedBasis以外のプログラム研究開発、チューニング等の技術支援、研究支援等、(株)日立東日本ソ

リューションズが得意とする科学技術計算分野でのソリューション活動を展開したいと考えている。

7 おわりに

本稿ではMixedBasisの特長や研究事例、ビジネス展開について紹介した。独自の計算手法である全電子混合基底法を採用している点を多くのお客様に評価していただき、製品化とソリューションを通じたビジネス展開を進めていく所存である。

終わりに、MixedBasisの研究開発及び製品化には、東北大学金属材料研究所の川添教授はじめとする研究グループ並びに日本原子力研究所殿の多大なご指導とご協力をいただいている。ここに深謝する次第である。

参考文献

- 1) 飯島純男：ナノの力、日経サイエンス別冊「ここまできたナノテク」巻頭言、日経サイエンス社（2002）
- 2) W. Kohn and L. J. Sham：Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. A, 140, 1133（1965）.
- 3) 川添 良幸、大野かおる、他著：コンピュータによる物質科学 分子動力学とモンテカルロ法、第3章、共立出版（1996）
- 4) Amir A. Farajian, et al.: Ab initio study of dopant insertion into carbon nanotubes, J. Chem. Phys, Vol. 111, No. 5（1999）
- 5) 森里嗣生、他：第一原理計算によるSiO₂/Si界面構造の研究、東北大学金属材料研究所スーパーコンピューティングシステム利用研究成果報告書（2002）
- 6) Marcel H.F. Sluiter, et al.: Ab initio Study of Hydrogen Hydrate Clathrates for Hydrogen Storage within the ITBL Environment, ISHPC-V（2003）, The proceedings will be included in LNCS 2858 of Springer-Verlag.

用語の説明

・波動関数

シュレディンガー方程式の固有状態を表す。電子の位置および時間についての関数である。

・反復対角化手法

Kohn-Sham方程式のハミルトニアン固有エネルギーを効率よく求める手法であり、Davison法、RMM-DIIS法などがある。

・スーパーセル

系の対称性によって厳密に確定される結晶系の最小単位 (unit cell) を複数個組み合わせたもの。スーパーセル内では非周期的な構造を持つが、スーパーセル単体が周期的に並んだ構造を用いることにより、格子欠陥・表面系・分子などの非周期構造を近似する。

・構造最適化

所与の原子、分子配置に対して、全エネルギーが最小となるような構造を探索し最適な構造を求めること。

・分子動力学計算

所与の分子、原子配置に対して電子状態計算によって得られたポテンシャルと初速度を元にある一定時間後の配置を予測し、それによって各種物性値を算出する方法。

・クラスタ

比較的少数の分子、原子が凝集したものをいい、結合の仕方からファンデルワールスクラスタ、共有結合クラスタ、水素結合クラスタ、金属クラスタ、クラスタイオン、がある。

・k点サンプリング

結晶などの対称で周期性を持つ構造に対して、その逆空間におけるブリュアンゾーン内の運動量kに対する積分を効率よく行なうためのサンプリング手法。



安達 斉 1986年入社
公共本部
サイエンス&テクノロジーセンタ
MixedBasisの研究開発
adachi@hitachi-to.co.jp



菅野 隆 1997年入社
公共本部
サイエンス&テクノロジーセンタ
MixedBasisの研究開発
kanno@hitachi-to.co.jp



佐藤 健一 2003年入社
公共本部
サイエンス&テクノロジーセンタ
MixedBasisの研究開発
ksatou@hitachi-to.co.jp



豊岡 雅人 1985年入社
公共本部
サイエンス&テクノロジーセンタ
技術計算ソリューションの展開
toyooka@hitachi-to.co.jp