

ナノデバイス解析のための粗視化粒子-分子動力学 ハイブリッドシミュレーション法^{*})

Hybrid Coarse-Grained-Particle / Molecular-Dynamics Simulation Method
for Nano-device Analyses

五十嵐誉廣、尾形修司¹

Takahiro Igarashi and Shuji Ogata

独立行政法人・日本原子力研究開発機構

¹ 国立大学法人・名古屋工業大学大学院

(2005年11月4日受理)

概要

大規模系に対する解析手法として、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の開発を行う。粗視化粒子法では、原子の変位情報を熱統計平均操作によって粗視化点にくりこみ粗視化点間の剛性マトリクスを得る。この粗視化粒子法の変換には局所熱平衡仮定以外の近似が含まれておらず第一原理的に剛性マトリクスを得ることができるので、他の粗視化法と比較して精度がよいという特徴を持つ。本研究ではオリジナルの粗視化粒子法に含まれる計算コスト、系の平行移動、系の回転に不随する問題を解決し、応用性を高めた修正粗視化粒子法の開発を行い、計算精度の検証を行う。次に修正粗視化粒子法と古典分子動力学法を接続した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の開発を行う。接続には buffered-cluster 法を援用し、粗視化比率が変化する部位については修正粗視化粒子法を各領域について適用する手法を採用する。最後に、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いた応用例として、アルゴン薄板系の弾性波伝播解析と α 鉄系の構造解析を行う。得られた結果と古典分子動力学法の結果を比較し、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の有用性を議論する。

^{*}) 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

1. はじめに

近年における工業用デバイスの微細加工技術は、既にナノメートルのスケールに達している[1]。現在では原子間力顕微鏡(atomic force microscope: AFM)などによって、ナノスケールでの様々な現象、例えば腐食や疲労、破壊などの現象を確認することが可能である[2]。その結果、Hall-Petch 則[3]などに代表されるマクロモデルがナノスケール物質では成り立たないことがわかってきた。これは、ナノスケール物質の物性を正確に見積もるためには原子レベルの議論が必要であることを示している。

ナノデバイスには、サイズの小ささ故に系のマクロな変動と原子レベルの挙動の間に強い相関がある。系にマクロな歪みを与えたとき、ミクロレベルではそれに起因する内部応力によって原子面の滑りや結合破壊などが起こり、また逆にミクロレベルで発生した化学反応の影響が、マクロスケールでは熱伝播という姿で現れる。ある程度特性サイズを持つ系ならば、ミクロの影響はほとんど平均化されるため原子レベルの現象に注意を払う必要はない。それ故に、上記 Hall-Petch 則に代表されるモデルは単純な形にもかかわらず成立しうる。しかし、ナノデバイスでは平均化される前に系全体の現象として現れるため、原子レベルでの解析が必須となる。

ナノデバイスを解析する方法の一つとして、コンピュータシミュレーション解析が考えられる。近年のコンピュータ性能の向上により、新しいナノデバイスの開発や性能予測などに対する強力なツールとして期待されている。しかし、コンピュータの計算能力が向上したとはいえ、原子レベルで扱えるのはデータサイズ等の観点からたかだか10億原子程度であり、ナノデバイスの開発に直接用いることは難しい。このような問題を解決する強力な解析方法の一つとして、ハイブリッドシミュレーション法が挙げられる[4-6]。ハイブリッド法では、解析する系をいくつかの領域に分割し、それぞれに適した解析法、例えば古典分子動力学計算[7,8]、分子軌道法計算[9-12]、タイトバインディング計算[13,14]、第一原理計算[15-20]などを適用して計算速度の向上を図る。また、前述の原子スケールの解析手法と連続体近似計算を適用させたハイブリッド法も提案されている[21-23]。

ハイブリッド法に用いられる連続体近似計算法では、有限要素法(finite element method: FEM)[24]と準連続体法[25,26](quasicontinuum method: QCM)が多く使われている。ともに系をいくつかの要素に分割して、それらの要素に対して適切な剛性情報を与えることで系の力学的性質を記述するが、有限要素法と準連続体法は要素に対する情報の与え方が異なる。有限要素法では、系をなす材料の弾性定数と要素内部を補間するための形状関数を用いて各要素に情報を与える。それに対して準連続体法は、原子間ポテンシャルを用いて得られる周期境界条件下にある単位セルの力学特性

が各要素の力学特性と等しいとする近似を用いて各要素に情報を与える。系の変形が大きくなると、要素内の原子の情報を集約して各要素の情報を与える準連続体法は、一般的に有限要素法よりも精度が高くなる。

これらの連続体近似手法はマクロな系の解析に対して非常に有用な方法である。しかし、有限要素法は弾性理論に基づく方法であり、長波長の極限である弾性定数から要素特性を与えるため、ナノデバイスの解析において重要と思われる短波長の弾性波の記述が悪いというデメリットがある。また準連続体法は原子位置を形状関数によって固定した要素を仮定しており、やはり短波長の弾性波の記述が悪い¹⁾。

短波長の弾性波の記述をよくする粗視化手法として、Rudd らによって提案されたのが粗視化粒子法(coarse-grained particle method: CGPM)である[27]。粗視化粒子法では、解析する系の内部に仮想的な粒子(以後 CG 粒子と呼ぶ)を導入し、原子変位のフォノンを熱統計平均操作によって CG 粒子の変位にくりこむ(以後 CG 変換と呼ぶ)ことで CG 粒子同士の相互作用を得る。原子のフォノンを CG 粒子にくりこむ過程で数学的近似はなく、第一原理的であることが特徴である。それ故に、粗視化粒子法は有限要素法や準連続体法と比較して短波長の波の記述がよい。また、この CG 変換において粗視化の度合いを $CG:atom=1:1$ 、つまり CG 粒子位置を原子位置と一致させた場合、CG 粒子間ポテンシャルは自動的にフォノン近似された原子間ポテンシャルと一致するため、古典 MD 法に代表される原子シミュレーションとのハイブリッドに適している。

しかし、上記に示した多数のメリットがある反面、Rudd らによって示されたオリジナルの粗視化粒子法の表記ではいくつかの制限がある。まず、オリジナルの粗視化粒子法は原子数規模サイズの対称行列の逆行列計算が含まれるため原子数の 3 乗オーダーの計算が必要であり、サイズの大きいシステムにそのまま適用することが難しいこと、そして、原子系の変位であるフォノンをくりこんで CG 系を作成するため、得られる CG 粒子間ポテンシャルは系の移動、変形、そして回転に対応していない、つまり現実的な系に適用しにくいことである。そこで本研究では、現実的な系に適用しやすくするため、上記の問題を解決する手法を開発する。またこの修正を施した粗視化粒子法と古典分子動力学法を接続した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の開発を行う。粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いた解析例を 2 つ紹介し、計算精度、計算コストの両面からその優位性を議論する。

¹⁾ 別に提案されている非局所的準連続体法を用いることである程度は解決することができるが、手法としての限界は存在する。

2. オリジナル粗視化粒子法

粗視化粒子法は Rudd らによって提案された粗視化手法であり、原子のフォノン系に適切に導入された CG 粒子に熱統計的にくりこむことで粗視化を行う。粗視化の過程でさらなる近似をすることがないため、短波長の波を含む力学特性の記述もよいという特徴を持つ[27]。

粗視化粒子法では、有限要素法に代表される他の粗視化手法と同様に、系をいくつかの領域に分割する。系の分割後、各領域に CG 粒子を設定する。調和近似をした原子系の全エネルギー E_{atom} は次のように表される。

$$E_{\text{atom}} = \sum_{\alpha} \sum_r^{N_{\text{atom}} \text{ axes}} \frac{p_{(\alpha,r)}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_r \sum_s \frac{1}{2} u_{(\alpha,r)} D_{(\alpha,r),(\beta,s)} u_{(\beta,s)} \quad (1)$$

ここで $u_{(\alpha,r)} \equiv x_{(\alpha,r)} - x_{(\alpha,r)}^{(0)}$ と $p_{(\alpha,r)}$ は、それぞれ原子 α の平衡位置 $x_{(\alpha,r)}^{(0)}$ からの変位と運動量の r 方向成分(r :x,y,z)を表す。 m_{α} は原子 α の質量、 N_{atom} は原子数、 $D_{(\alpha,r),(\beta,s)}$ は原子系の動力学マトリクスの成分を表す[28]。

原子系と同様に CG 粒子 i についての平衡位置 $X_{(i,r)}^{(0)}$ からの変位の r 方向成分を $U_{(i,r)} \equiv X_{(i,r)} - X_{(i,r)}^{(0)}$ 、速度を $\dot{U}_{(i,r)}$ と定義する。ここで原子と CG 粒子を結びつける次のような関係を仮定する。

$$U_{(i,r)} = \sum_{\alpha} \sum_s^{N_{\text{atom}} \text{ axes}} f_{(i,r),(\alpha,s)} u_{(\alpha,s)} \quad (2)$$

$$\dot{U}_{(i,r)} = \sum_{\alpha} \sum_s^{N_{\text{atom}} \text{ axes}} f_{(i,r),(\alpha,s)} p_{(\alpha,s)} / m_{\alpha} \quad (3)$$

式(2),(3)中の $f_{(i,r),(\alpha,s)}$ は、原子と CG 粒子を関係づける $3N_{\text{CG}} \times 3N_{\text{atom}}$ の重みマトリクスの要素を表す。 N_{CG} は CG 粒子数である。

式(2),(3)から CG 粒子を固定する束縛 Δ をデルタ関数を用いて

$$\Delta \equiv \prod_i \prod_r \delta \left(U_{(i,r)} - \sum_{\alpha} \sum_s f_{(i,r),(\alpha,s)} u_{(\alpha,s)} \right) \delta \left(\dot{U}_{(i,r)} - \sum_{\alpha} \sum_s f_{(i,r),(\alpha,s)} \frac{p_{(\alpha,s)}}{m_{\alpha}} \right) \quad (4)$$

と定義し、その束縛を与えたカノニカルアンサンブルを考えることで、粗視化粒子系（以下 CG 系と呼ぶ）のエネルギーは次のように定義される。

$$E_{\text{CG}} \equiv \frac{1}{Z} \left(\prod_{\alpha} \prod_r \int \int du_{(\alpha,r)} dp_{(\alpha,r)} \right) E_{\text{atom}} \exp \left(-\frac{E_{\text{atom}}}{k_{\text{B}} T} \right) \Delta \quad (5)$$

ここで Z は E_{atom} の分配関数を表す。つまり式(5)は、原子系の全てのフォノンモード

を考慮したうえで CG 粒子変位を固定した式である。

次に、重みマトリクス \mathbf{f} について考える。 \mathbf{f} は各 CG 粒子に関する原子の重みの合計が 1 になるという条件下で自由に定義できる。ここでは有限要素法における $3N_{\text{CG}} \times 3N_{\text{atom}}$ の形状マトリクス \mathbf{N} から \mathbf{f} を導く方法を紹介する。 \mathbf{N} を用いた原子と CG 粒子の変位の関係式は、次のように表される。

$$u_{(\alpha,r)} = \sum_i \sum_s^{N_{\text{CG axes}}} [\mathbf{N}^t]_{(\alpha,r),(i,s)} U_{(i,s)} \quad (6)$$

ここで t は行列の転置を表す。式(2)を式(6)に代入し両辺左側から \mathbf{N} を乗算すると、次の関係式が得られる。

$$\sum_{\beta} \sum_s^{N_{\text{atom axes}}} N_{(i,s),(\beta,s)} u_{(\beta,s)} = \sum_j \sum_s^{N_{\text{CG axes}}} \sum_{\beta} \sum_t^{N_{\text{atom axes}}} [\mathbf{N}\mathbf{N}^t]_{(i,r),(j,s)} f_{(j,s),(\beta,t)} u_{(\beta,t)} \quad (7)$$

$\mathbf{N}\mathbf{N}^t$ は対称行列なので逆行列をもつ。これより \mathbf{f} と \mathbf{N} の関係は次のように得られる。

$$f_{(i,r),(\alpha,s)} = \sum_j \sum_t^{N_{\text{atom axes}}} [(\mathbf{N}\mathbf{N}^t)^{-1}]_{(i,r),(j,t)} N_{(j,t),(\alpha,s)} \quad (8)$$

式(5)について、デルタ関数をフーリエ表示に変換し Gauss 積分を施すことにより、 E_{CG} は解析的に以下のように導かれる。

$$E_{\text{CG}} = E_{\text{int}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j^{N_{\text{CG axes}}} \sum_r \sum_s^{N_{\text{CG axes}}} (\dot{U}_{(i,r)} M_{(i,r),(j,s)} \dot{U}_{(j,s)} + U_{(i,r)} K_{(i,r),(j,s)} U_{(j,s)}) \quad (9)$$

ここで $E_{\text{int}} \equiv 3(N_{\text{atom}} - N_{\text{CG}})k_B T$ である。式(9)中の \mathbf{K} と \mathbf{M} はそれぞれ CG 系の剛性マトリクスと質量マトリクスで、 $3N_{\text{CG}} \times 3N_{\text{CG}}$ の対称マトリクスである。それぞれ \mathbf{f} を用いて次のように表される。

$$K_{(i,r),(j,s)} = [(\mathbf{f}\mathbf{D}^{-1}\mathbf{f}^t)^{-1}]_{(i,r),(j,s)} \quad (10)$$

$$M_{(i,r),(j,s)} = [(\mathbf{f}\mathbf{m}^{-1}\mathbf{f}^t)^{-1}]_{(i,r),(j,s)} \quad (11)$$

式(11)中の \mathbf{m} は原子系の質量マトリクスで、 $3N_{\text{atom}} \times 3N_{\text{atom}}$ の対角行列である。 \mathbf{m} の対角要素は $m_{(\alpha,r),(\alpha,r)} = m_{\alpha}$ となる。式(9)の第 2 項には温度 T は含まれていない^{II}。それは式(5)からの変換の過程で温度の項が解析的に消えたためであり、式(9)には原子系のフォノンモードを通して有限温度の効果が含まれている。

CG 粒子 i の運動量を

$$P_{(i,r)} \equiv \frac{\partial E_{\text{CG}}}{\partial \dot{U}_{(i,r)}} = \sum_j \sum_s^{N_{\text{CG axes}}} M_{(i,r),(j,s)} \dot{U}_{(j,s)} \quad (12)$$

^{II} 第 1 項は平衡状態における原子振動を表しており CG 粒子の変位とは関係ない。

と定義すると、CG系のハミルトニアン $H_{\text{CG}} \equiv E_{\text{CG}} - E_{\text{int}}$ は次のようになる。

$$H_{\text{CG}} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{CG}}} \sum_j^{N_{\text{CG}}} \sum_r^{\text{axes}} \sum_s^{\text{axes}} (P_{(i,r)} [\mathbf{M}^{-1}]_{(i,r),(j,s)} P_{(j,s)} + U_{(i,r)} K_{(i,r),(j,s)} U_{(j,s)}) \quad (13)$$

式(10)から、 \mathbf{K} を求めるには \mathbf{D}^{-1} の計算が必要となるが、周期境界条件または自由境界条件を課した系では \mathbf{D} は固有値にゼロを含むために逆行列を持たない。この問題を避けるために、例えば \mathbf{D} の対角要素に微少値 χ を加えて逆行列演算を可能にするという方法がある。

$$K_{(i,r),(j,s)} = \left[\mathbf{f} (\mathbf{D} + \chi \mathbf{I})^{-1} \mathbf{f}^t \right]_{(i,r),(j,s)} \quad (14)$$

ここで \mathbf{I} は $3N_{\text{atom}} \times 3N_{\text{atom}}$ の単位行列を表す。その他、原子を一つ選び位置を固定する等の方法もあるが、本研究では前者の方法を選択し、剛性マトリクスの計算には式(14)を用いている。

原子系のフォノンモードを統計的にくりこむことによってCG粒子の変位を定義した結果、CG粒子間相互作用は長距離となる。隣接原子のみと相互作用する系、例えばバネモデルなど、に対してCG系への変換を施した場合でも、やはりCG粒子間相互作用は長距離となる。1次元ばねモデルについてのフォノン分散解析と弾性波伝播解析の結果、粗視化粒子法は有限要素法よりもよい結果が得られている[27]。これはフォノンモードを全て取り入れることに関係するCG粒子間の長距離相互作用が重要であることを示している。

3. 粗視化粒子法の新たな解析手法

前章で見てきたように、粗視化粒子法はフォノン近似した原子系の熱統計平均処理を行うことで、任意に設定したCG粒子間の相互作用を近似なしに得られるという特徴をもつ。また、CG系と原子系の粗視化比率をCG:atom=1:1、つまりCG粒子を原子位置と一致するように選択した場合、CG粒子間ポテンシャルはフォノン近似した原子系の原子間ポテンシャルと一致する。そのため、原子系とCG系のハイブリッド化を考えた時、つなぎ目のないなめらかなハイブリッド化が可能である。

しかし、前章で示したオリジナル表記の粗視化粒子法では、現実的な系に適用する上でいくつかの制限がある。まず、式(14)中の動力学マトリクス \mathbf{D} の逆行列計算は $O(N_{\text{atom}}^3)$ の計算コストがかかるため、原子数の大きな系に対して粗視化粒子法を適用することが困難であることが挙げられる。そして、オリジナル粗視化粒子法におけるCG系ハミルトニアンは、原子系のフォノンモードをくりこんで得られる、CG粒子

変位を変数とする関数である。原子系のフォノン参照軸が固定されているため、フォノンモードをくりこんで得られるCG系の剛性マトリクスも同様に参照軸が固定されており、系の移動や回転に対応していない。これらの問題を解決するための手法について以下に示す。

3.1. 剛性マトリクスの計算コスト削減

\mathbf{D} の逆行列計算にかかる計算コストを削減する方法として、ここではCG粒子間ポテンシャルにカットオフ距離を導入する方法を紹介する。この方法は、一般的に原子間ポテンシャルに導入されるカットオフ距離とは考え方が異なり、カットオフ距離に応じたサイズのスーパーセルを考え、その新しい系（以後は仮想系と呼ぶ）に対してCG変換を施すことで剛性マトリクス値のテーブルを作成するという手順を踏む。この操作をすることで、系のフォノンの波長に制限を与える、つまりカットオフ波長を設定することになる。仮想系に含まれる原子数はオリジナルの系の原子数に比べて格段に少ないため、計算コストを大幅に削減することが可能となる。

例として、2次元アルゴン系を考える。原子間ポテンシャルには Lennard-Jonesポテンシャルを用いる[7,8]。

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (15)$$

アルゴン系の場合の各パラメータは $\epsilon = 1.66 \times 10^{-21} \text{J}$ 、 $\sigma = 3.40 \text{\AA}$ である。今、1296個のアルゴン原子が三角格子を成して平衡状態にある系に対して、36個のCG粒子にくりこむCG変換を考える。このときの系のサイズは $(x,y) \sim (130,120) \text{\AA}$ 、CG粒子は正方形様格子に配置し、周期境界条件の下で解析を行う。

この系に対して式(14)を用いてCG変換した結果得られた剛性マトリクス \mathbf{K} の要素を図1中の白丸に示す。上図と下図はそれぞれ、 \mathbf{K} の xx 成分と xy 成分を表している。図1より、CG粒子間距離が 40\AA を超えると、 \mathbf{K}_{xx} についてはほとんどゼロ、 \mathbf{K}_{xy} については幾分ゼロに近くなっていることがわかる。これより、 40\AA を超えた時の剛性マトリクス値は、その最大値と比較すると重要性が低いと思われる。このことは、サイズ $40 \times 2 = 80 \text{\AA}$ の仮想系を定義してCG変換を施しても、得られる剛性マトリクスの値はオリジナルの系のそれとほとんど変化しないことを示している。

以上をふまえ、新たに $(x,y) \sim (70,60) \text{\AA}$ のサイズの2次元アルゴン系を仮想系として設定しCG変換を行った(図2)。系に含まれる原子数は324個で粗視化比率が同じになるように9個のCG粒子を設定した。図1中の黒丸が仮想系の剛性マトリクス値

である。 \mathbf{K}_{xx} 、 \mathbf{K}_{xy} ともにオリジナル系（白丸）とほどよい一致を示している。要素の最大誤差は約 15% であるが、系のエネルギー変化において最も寄与が大きい \mathbf{K}_{xx} の自己剛性要素、つまり図 1 中の CG 粒子間距離が 0 での \mathbf{K}_{xx} の誤差はわずか 1% である。

これ以降の解析では以上の方法に従い、別途仮想系を設定し CG 変換を施して得られる剛性マトリクス値を用いる。そして、系のエネルギー変化を担う上で特に重要と思われる第二近接 CG 粒子までの剛性マトリクス値を採用することにする。また、本方法による解析では、得られる結果に数%の誤差が内包されるが、これは剛性マトリクス値を得るために仮想系を大きめにすることで解決される^{III}。

3.2. 粗視化粒子ポテンシャルの変数変換

式(13)より、CG 系ハミルトニアンは CG 粒子の平衡位置からの変位の関数である。そのため、平衡位置自身が変わるような大規模変形を表すことができない。そこで本節では CG ポテンシャル（式(13)第 2 項）に含まれる変数を CG 粒子変位ベクトル $U_{(i,r)} \equiv X_{(i,r)} - X_{(i,r)}^{(0)}$ から CG 粒子相対位置ベクトル $R_{(i,j),r} \equiv X_{(j,r)} - X_{(i,r)}$ へ変換することを試みる。

原子系を成す動力学マトリクス \mathbf{D} は原子間ポテンシャルから得られる。 \mathbf{D} には、任意の行の要素の和は 0 で、特に対角要素以外の要素の和が対角要素に -1 を乗算した値と一致する、つまり $D_{(\alpha,r),(\alpha,s)} = -\sum_{\beta \neq \alpha} D_{(\alpha,r),(\beta,s)}$ となる性質がある。そして、式(14)から

得られる CG 系の剛性マトリクス \mathbf{K} についても原子系と同様の性質、つまり

$$K_{(i,r),(i,s)} = -\sum_{j \neq i} K_{(i,r),(j,s)} \quad (16)$$

という性質がある。これは、系の平行移動を意味するベクトル \mathbf{C} を考えると、CG 粒子変位が \mathbf{U} の時の CG 系ポテンシャルの値と、CG 粒子変位 \mathbf{U} に \mathbf{C} を付与した時の CG 系ポテンシャルの値が一致することを意味する：

^{III}本解析では、簡便かつ計算コストの少ない方法で得られる精度の検証を行うため、敢えて必要最低限サイズの仮想系から得られる剛性マトリクス値を採用することにする。

$$\begin{aligned}
 E_{\text{CG}}^{\text{pot}} &= \frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{CG}}} \sum_j^{N_{\text{CG}}} \sum_r^{\text{axes}} \sum_s^{\text{axes}} U_{(i,r)} K_{(i,r),(j,s)} U_{(j,s)} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_i^{N_{\text{CG}}} \sum_j^{N_{\text{CG}}} \sum_r^{\text{axes}} \sum_s^{\text{axes}} (U_{(i,r)} + C_r) K_{(i,r),(j,s)} (U_{(j,s)} + C_s)
 \end{aligned} \tag{17}$$

式(16)を用いると、CG系ポテンシャルは次のように変形できる。

$$E_{\text{CG}}^{\text{pot}} = - \sum_i^{N_{\text{CG}}} \sum_{j \neq i}^{N_{\text{CG}}} \sum_r^{\text{axes}} \sum_s^{\text{axes}} (R_{(i,j),r} - R_{(i,j),r}^{(0)}) K_{(i,r),(j,s)} (R_{(i,j),s} - R_{(i,j),s}^{(0)}) \tag{18}$$

ここで $R_{(i,j),r}^{(0)}$ は平衡状態における CG 粒子相対位置ベクトル値を表す。式(18)より、

変数変換を行った $E_{\text{CG}}^{\text{pot}}$ は $R_{(i,j),r}$ の関数となり、CG系の移動や線形の範囲内での系の膨張を扱うことが可能である。

3.3. CG系の回転への対応

CG系の剛性マトリクスは動力学マトリクスをCG変換することで得られる。動力学マトリクスは参照軸が固定されているため、そこから得られる剛性マトリクスもまた参照軸が固定されている。それ故に、CG系全体を回転させるとCGポテンシャルエネルギー $E_{\text{CG}}^{\text{pot}}$ は変化し、結果として系の異常な局所的回転などの非現実的挙動を引き起こすことがある。

この問題に対して、系の局所回転角度を動的に計算し、それらにある平均操作した局所角を参照系の局所回転角とみなすことで解決を試みる。ここでは2次元系における回転行列導入方法について扱う。2次元CG系では、CG粒子 i における局所回転角度 θ_i は次のように見積もられる。

$$\theta_i = \frac{1}{n_i} \sum_j^{n_i} (\theta_{(i,j)} - \theta_{(i,j)}^{(0)}) \tag{19}$$

ここで n_i はCG粒子 i の最近接CG粒子数、 $\theta_{(i,j)}$ 、 $\theta_{(i,j)}^{(0)}$ はそれぞれ $R_{(i,j),r}$ 、 $R_{(i,j),r}^{(0)}$ と参照軸、例えば x 軸、となす角度を表す。CG粒子 i 、 j を含む局所回転角度を $\theta_{(i,j)} \equiv (\theta_i + \theta_j)/2$ と定義すると、CG粒子 i 、 j を含む現在の局所的部分を初期の参照系に回転して戻すための回転行列 $\mathbf{Q}^{(i,j)}$ は

$$\mathbf{Q}^{(i,j)} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{(i,j)} & \sin \theta_{(i,j)} \\ -\sin \theta_{(i,j)} & \cos \theta_{(i,j)} \end{pmatrix} \tag{20}$$

となる。式(18)、式(20)より局所角度変換を施した修正 CG 系ポテンシャルは

$$E_{CG}^{pot} = - \sum_i^{N_{CG}} \sum_{j \neq i}^{N_{CG}} \sum_r^{axes} \sum_s^{axes} (R'_{(i,j),r} - R_{(i,j),r}^{(0)}) K_{(i,r),(j,s)} (R'_{(i,j),s} - R_{(i,j),s}^{(0)}) \quad (21)$$

となる。ここで $R'_{(i,j),r} \equiv \sum_s^{axes} Q^{(i,j)}_{r,s} R_{(i,j),s}$ である。

これ以降、3.1 節で紹介したカットオフ距離の導入と、3.2 節及び 3.3 節で紹介した系の移動、回転に対応するよう変換をした式(21)を併せて用いる方法を修正粗視化粒子法と呼び、以後の解析は修正粗視化粒子法を用いる。

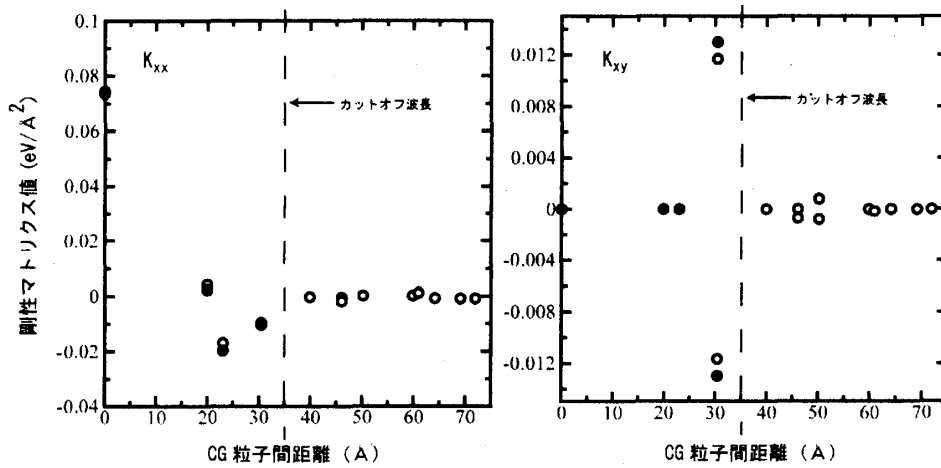


図 1: CG 粒子間距離を関数とする CG 系の剛性マトリクス K_{xx} (左図)、 K_{xy} (右図) の値。白丸はサイズ $(x,y) \sim (130,120) \text{Å}$ 、原子数 1296 個の系に対し CG 変換を施した場合の値、黒丸はサイズ $(x,y) \sim (70,60) \text{Å}$ 、原子数 324 個の系に対し CG 変換を施した場合の値を表す。粗視化比率はともに CG:atom=1:36 である。図中の破線はカットオフ波長を表す。

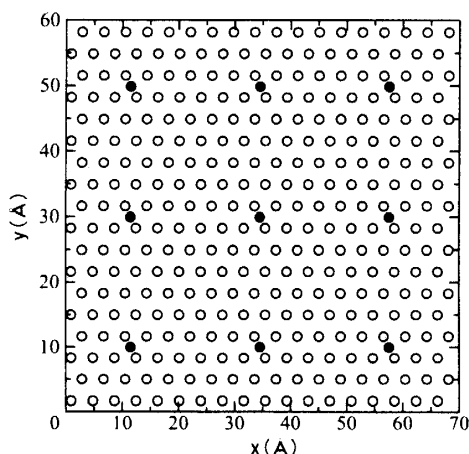


図 2 : 2次元アルゴン原子系の CG 粗視化イメージ。白丸はアルゴン原子、黒丸は CG 粒子を表す。アルゴン原子数は 324 個、CG 粒子数は 9 個で、CG 粗視化比率は CG:atom=1:36 となる。

4. 粗視化粒子法の応用例

この章では、3 章で解説した修正粗視化粒子法を用いた応用例として、2 次元アルゴン系の静的解析と動的解析を行う。静的解析では、2 種類の形状の系に対し修正粗視化粒子法を適用する。動的解析では、系の一部に微小変位を与えたときの弾性波伝播解析を行う。それぞれ得られた結果は、原子系で同様の解析を行って得られた結果を比較し、修正粗視化粒子法の精度検証を行う。

4.1. 静的内部応力解析

ここでは修正粗視化粒子法を用いて 2 次元アルゴン系の静的応力解析を行い、原子系の結果との比較をする。扱う系として、次の 2 種類の形状を扱う。一つは大きさ $(x,y) \sim (1400,1200)\text{\AA}$ の系に対し、上辺中央部から y 軸方向に幅 30\AA 、深さ 900\AA の溝を入れた切り欠き系で、 x 方向に 1% のひっぱり変形を与えた状態で両端を固定し、構造緩和を行った時の応力解析を行う。原子系での原子数は 128164 個、CG 系での CG 粒子数は 3555 個である。もう一つは $(x,y) \sim (6000,350)\text{\AA}$ の梁系で、梁の片側を固定した状態からもう一方の片の頂点を約 450\AA 持ち上げた状態で固定し、構造緩和した時の応力解析を行う。原子系での原子数は 129600 個、CG 系での CG 粒子数は 3600 個である。いずれの系も、三角格子を成す平衡状態の原子系に対し CG 粒子を正方形様格子に配置し、粗視化比率 CG:atom=1:36 で CG 変換を行う (3.1.節参照)。

CG 系の内部応力の計算は、原子系における virial 応力解析と類似した方法で行う。温度 0 における CG 系の、CG 粒子 i が受ける応力の r, s 成分 σ_{rs} は

$$\sigma_{rs} = \frac{f_c}{\omega} \left[\sum_{j=i}^{N_{CG}} \left(-\frac{\partial E_{CG}}{\partial R_{(i,j)}} \right) \frac{R_{(i,j)r} R_{(i,j)s}}{R_{(i,j)}} \right] \quad (22)$$

である。ここで ω は CG 粒子一つあたりの面積で本解析では $\omega = 543 \text{ \AA}^2$ となる。 f_c は原子系とのずれを補正する修正パラメータを表す。本研究では以下の方法で f_c の見積もりを行う。まず欠陥等が含まれない系に対し x 方向にひっぱり変形を与え、そのときの原子系の内部応力値と CG 系の内部応力値が一致するように f_c^x を決定する（方向によって区別をするため、ここでは f_c^x とする）。 y 方向についても同様の解析を行い f_c^y を得る。以上の値より、平均をとって $f_c \equiv (f_c^x + f_c^y)/2$ を求める f_c とする。本解析では $f_c \sim 1.75$ となる。

図 3、図 4 は切り欠き系、梁系の内部応力 σ_{xx} の等高線図である。切り欠き系においては 10% 強、梁系においては最大 30% 程度のずれがみられる。3 章で見たように、特に梁系においては、本解析での CG 変換に 10% 程度の誤差が含まれるであろうことを考慮しても両者のずれは大きい。まず切り欠き系についてこのずれの原因を考える。切り欠き先端部の粒子配置を詳細に比較してみたところ、原子系の原子配置と CG 系の CG 粒子配置はほぼ一致していた。加えて、詳細な数値以外での両者の応力分布の振る舞いは似ていることから、切り欠き系におけるずれの原因は CG 系の内部応力を求める式(22)の補正パラメータ f_c の見積もり方法であると考えられる。 f_c の見積もりには xx 方向及び yy 方向のひっぱり変形のみを用いており、 xy 方向、つまり剪断変形を考慮していない。切り欠き先端部の局所変形は剪断変形も含まれているため、剪断変形を含めて考慮した f_c を用いることで精度は向上すると思われる。各方向の変形に対する重みなどを考慮した f_c の見積もり方法は今後の研究課題である。梁系について引っ張り上げた部分の粒子位置を詳細に比較した結果、原子系の原子配置が壊れ、構造変化及び構造緩和を起こしていることがわかった。CG 系は基本格子を基準にくりこみ変換を行うため、弾性変形以上の変形、つまり原子レベルでの構造変化を考慮することができない。結果 30% 程度のずれが生じたものと思われる。

以上の結果より、構造変化が比較的緩やかな領域においては、修正粗視化粒子法は内部応力解析のための有用な方法であるといえる。しかし、構造変化が激しい領域においては解析結果に大きなずれを生じさせる原因となるため、何かしらの対策をする

必要がある。次章で紹介する、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法はこの問題を解決する一つの方法となる。

4.2. 弾性波伝播解析

本節では、2次元アルゴン系を用いた弾性波伝播の分子動力学解析を行う。欠陥を含まない長方形の系を準備する。系のサイズは(x,y)~(1400,1200)Å で、129600 原子が三角格子で平衡状態をなす。この系に対し 4.1 節と同様の方法で、3600 個の CG 粒子を正方形様格子に配置し CG 変換を施す。原子系、CG 系について、系の左下の微小領域に対し平衡位置から 1.5Å の変位を与えたときの弾性波伝播を、分子動力学シミュレーションを用いて比較する。そのときの時間ステップは $\Delta t = 1.0\text{fs}$ とする。弾性波伝播の解析には、近接原子からの原子間距離の変化を用いる。

$$\omega_i = \frac{1}{\tilde{n}} \sum_{j=1}^{\tilde{n}} \left\{ |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| - |\mathbf{r}_j^{(0)} - \mathbf{r}_i^{(0)}| \right\} \quad (23)$$

ここで \tilde{n} は近接原子数を表す。

解析の結果得られた原子または CG 粒子の、40ps、80ps 経過時における ω_i を図 5 に示す。図より CG 系の弾性波伝播が原子系のそれと比べて 10%程度早く、また両者の弾性波の広がり方に若干の違いがみられる。これは、CG 系の剛性マトリクスを得る際に導入したカットオフにより、得られる剛性マトリクス値に最大 15%の誤差が生じたためと考えられる (3.2 節参照)。

ここで粗視化粒子法を用いるメリットである計算コストの削減についてふれる。本解析においては、CG 系 (粗視化比率 CG:atom=1:36、link-list アルゴリズム使用[7]) の動力学解析は原子系 (link-list アルゴリズム使用) と比較して約 60 倍の計算速度向上が見られた。また、CG 系では原子レベルの微小振動を CG 粒子にくりこんでいることから、原子系よりも時間ステップを大きくとることが可能であり、さらなる計算速度の向上が見込まれる。ただし、修正粗視化粒子法においては別途剛性マトリクスのテーブル作成の必要があり、また要求する剛性マトリクスの精度によってはテーブル作成に多大な時間を要する。これについては、要求する精度とテーブル作成時間とのバランスで適宜決定すればよい。

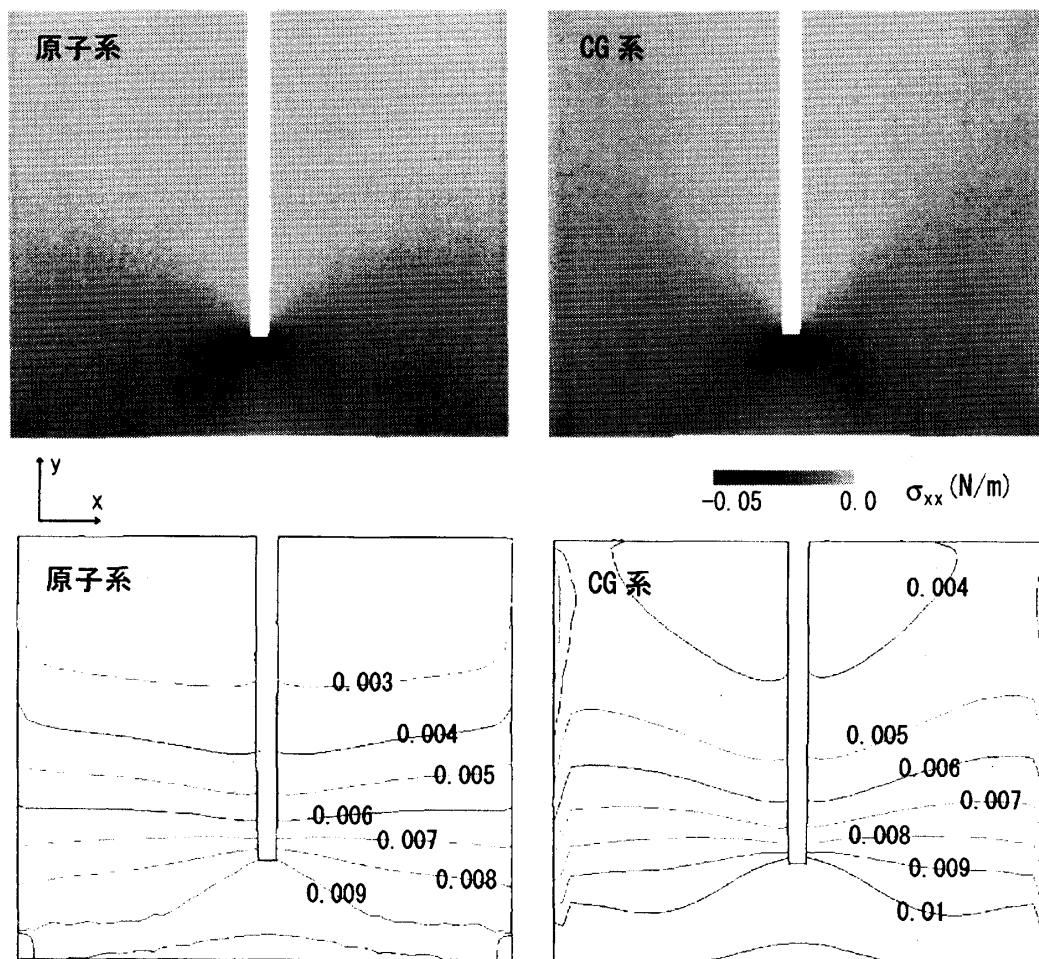


図 3：切り欠き系に対し、x 方向に 1%引き延ばした時の応力分布。系のサイズは(x,y)~(1400,1200)Å で、切り欠きのサイズは幅 30Å、深さ 900Å である。左列は原子系、右列は CG 系で、上段に応力のモノクロマップ、下段に等高線を示す。等高線中の数値は各線での応力値を表す。

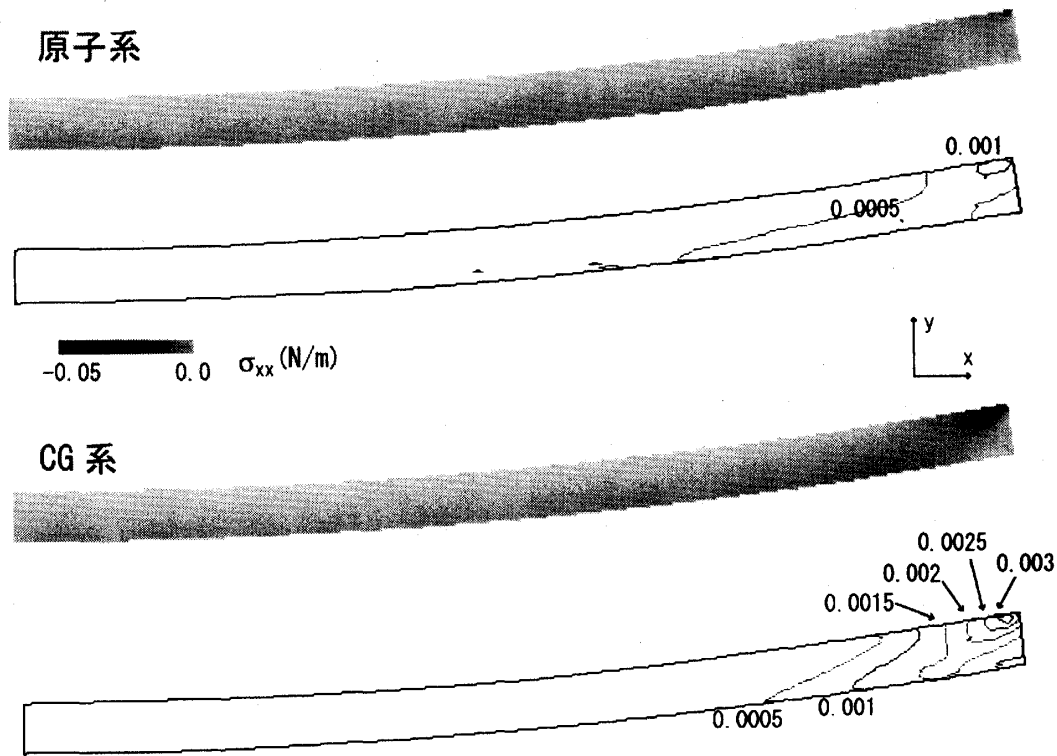


図4：梁系に対し片側の辺を持ち上げる変形を加えた時の応力分布。系のサイズは $(x,y) \sim (6000, 350) \text{ \AA}$ で、変形後の持ち上げた方片は平衡状態から約 400 \AA 持ち上げられた状態となる。上2図が原子系、下2図がCG系の結果で、それぞれの上図が応力分布のモノクロマップ、下図が等高線図を表す。等高線図中の数値は各線の応力値を表す。

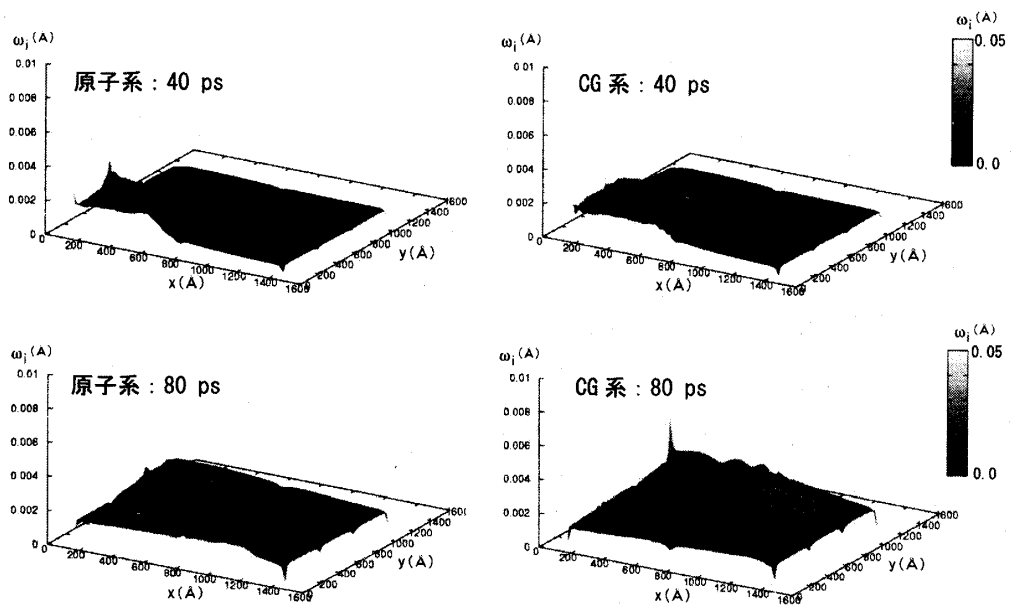


図 5 : 弾性波の時間発展。系のサイズは(x,y)~(1400,1200)Å で、局所粒子密度 ω より弾性波の挙動を確認している。左図は原子系の結果、右図は CG 系の結果で、それぞれ初期振動を与えてから 40ps、80ps での弾性波を示す。

5. 粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法

これまで示したように、オリジナルの表記に改良を施した修正粗視化粒子法は、計算精度を保ちつつ計算効率を向上させることができるため、局所応力分布解析などの力学特性解析などに適した方法である。しかし、微細加工への指針とするためのナノスケール系の解析においては、原子レベルの振る舞いを無視することができず、フォノン近似した原子系を粗視化する粗視化粒子法では力学特性を正確に記述することは不可能である。この問題を解決する方法の一つがハイブリッド法である。ここで述べるハイブリッド法とは、系を適宜領域分割し、各領域に適切な解析方法を当てはめることで計算効率を向上させる方法で、これまでに密度汎関数法を用いた量子系 (QM) と古典原子モデルを用いた古典系 (MD) のハイブリッドである、QM/MD ハイブリッド法や、タイトバインディングモデルを用いた半量子系 (TB) と古典原子系のハイブリッドである TB/MD ハイブリッド法などが提案されている。

この章では、前章までに紹介してきた粗視化粒子系 (CG) と、古典原子系を結びつける粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法について取り扱う。CG 系と原子系の接続方法、CG 系中において粗視化比率が変化する境界の取り扱いについて説明し、本手法の精度について議論する。

5.1. 粗視化粒子系と古典系の接続

粗視化粒子法では、原子位置に CG 粒子を配置する、つまり粗視化比率を CG:atom=1:1にすると、得られる剛性マトリクスは原子系の動力学マトリクスと完全に一致する。それ故に、CG 系と原子系との接続は非常に容易である。そこで最初に、解析を行う系に対し CG 粒子を定義する。その際、原子レベルの解析を行いたい領域を選択し、クラスター領域と定義する。クラスター領域とその周辺においては、粗視化比率を CG:atom=1:1 とし CG 粒子位置と原子位置を一致させる。今、いくつかのクラスター領域を含んだ CG 系、つまり粗視化粒子/分子動力学ハイブリッド系のハミルトニアン $H(\mathbf{r}_{\text{all}}, \mathbf{p}_{\text{all}})$ を次のように定義する。

$$H(\mathbf{r}_{\text{all}}, \mathbf{p}_{\text{all}}) \equiv H_{\text{CG}}^{\text{system}}(\mathbf{r}_{\text{all}}, \mathbf{p}_{\text{all}}) + \sum_{\text{cluster}} \{E_{\text{MD}}^{\text{cluster}}(\mathbf{r}_{\text{cluster}}) - E_{\text{CG}}^{\text{cluster}}(\mathbf{r}_{\text{cluster}})\} \quad (24)$$

ここで \mathbf{r}_{all} 、 \mathbf{p}_{all} はそれぞれ系全体の粒子位置ベクトルと運動量ベクトル、 $\mathbf{r}_{\text{cluster}}$ 、 $\mathbf{p}_{\text{cluster}}$ はそれぞれクラスター領域の粒子位置ベクトルと運動量ベクトルを表す。

$H_{\text{CG}}^{\text{system}} \equiv E_{\text{kin}}(\mathbf{p}_{\text{all}}) + E_{\text{CG}}^{\text{system}}(\mathbf{r}_{\text{all}})$ は系全体の CG ハミルトニアンで、 E_{kin} は系の運動エネ

ルギー、 E_{CG}^{system} は系全体の CG ポテンシャルエネルギーである。 $E_{MD}^{cluster}$ 、 $E_{CG}^{cluster}$ はそれぞれクラスター領域の原子系ポテンシャルエネルギーと CG ポテンシャルエネルギーを表す。以後、原子系ポテンシャルを用いて解析する原子クラスターを MD クラスター、CG ポテンシャルを用いて解析する原子クラスターを CG クラスターとする。式(24)の第 2 項は、CG 系の一部を原子系にするためのエネルギー補正項となる。式(24)より、クラスター内部に属する粒子同士の相互作用は $E_{MD}^{cluster}$ 、クラスター外部に属する粒子同士の相互作用、クラスター内部に属する粒子とクラスター外部に属する粒子との相互作用は E_{CG}^{system} にて表される。

しかし、式(24)に従い動力学シミュレーションを行うと、表面効果のためにクラスター領域の接続部付近で CG 領域との不整合が生じる。この問題を防ぐため、尾形によって量子論的原子系と古典論的原子系との実空間での融合のために開発された buffered-cluster 法を援用する[29]。buffered-cluster 法では、クラスター表面に発生する表面効果を最小化するため、式(24)第 2 項の計算の際にクラスターの周囲に仮想粒子（以下 buffer 粒子と呼ぶ）を配置する。buffer 粒子を考慮したときのハイブリッド系ハミルトニアンは次のようになる。

$$H(\mathbf{r}_{all}, \mathbf{p}_{all}) \equiv H_{CG}^{system}(\mathbf{r}_{all}, \mathbf{p}_{all}) + \sum_{cluster} \left\{ E_{MD}^{cluster}(\mathbf{r}_{cluster}, \mathbf{r}_{buffer}^{MD}) - E_{CG}^{cluster}(\mathbf{r}_{cluster}, \mathbf{r}_{buffer}^{CG}) \right\} \quad (25)$$

ここで \mathbf{r}_{buffer}^{MD} 、 \mathbf{r}_{buffer}^{CG} はそれぞれ原子系と CG 系の buffer 粒子位置ベクトルを表す。buffered-cluster 法を用いたハイブリッド系ハミルトニアンの模式図を図 5 に示す。

分子動力学シミュレーションでは、buffer 粒子は次のように扱われる。まず各ステップにおいて、全系の対応する CG 粒子、つまり式(23)第 1 項の CG 粒子と同じ位置に buffer 粒子の初期位置を配置する。続いて、クラスター内部の粒子位置を固定した状態で、CG クラスター、MD クラスターそれぞれのエネルギーが最小になるように buffer 粒子を緩和させる。構造緩和後得られた粒子配置から、CG クラスターと MD クラスター内部に属する粒子の力を求め、分子動力学法に従い粒子を移動させる。次ステップでは、再び buffer 粒子の位置を全系の対応する CG 粒子の位置と一致させる。以上の作業を繰り返すことで、クラスターの表面効果を消去しつつ動力学シミュレーションをすることが可能となる。

クラスター内部に属する粒子 i がうける力 \mathbf{F}_i は次のように表される。

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{CG}^{system}}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{cluster} \left(\frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (26)$$

ここで、

$$\frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left. \frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} \right|_{\mathbf{r}_{buffer}^{MD}:fix} + \sum_{buffer} \frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_{buffer}^{MD}} \left(\frac{\partial \mathbf{r}_{buffer}^{MD}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (27)$$

$$\frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left. \frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} \right|_{\mathbf{r}_{buffer}^{CG}:fix} + \sum_{buffer} \frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_{buffer}^{CG}} \left(\frac{\partial \mathbf{r}_{buffer}^{CG}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad (28)$$

であるが、buffer 粒子処理の過程で buffer 粒子が受ける力がゼロになるように構造緩和を行っているので、式(27)、式(28)の第 2 項はゼロとなる。これより式(27)、式(28)はそれぞれ、

$$\frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left. \frac{\partial E_{MD}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} \right|_{\mathbf{r}_{buffer}^{MD}:fix} \quad (29)$$

$$\frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} = \left. \frac{\partial E_{CG}^{cluster}}{\partial \mathbf{r}_i} \right|_{\mathbf{r}_{buffer}^{CG}:fix} \quad (30)$$

となる。クラスターの周囲を囲う buffer 粒子層の厚さに制約はない。しかし、クラスター内部構造を安定させるため、原子間ポテンシャル、CG ポテンシャルのカットオフ距離以上の厚さにするのが望ましい。図 7 に粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法のフローチャートを示す。

MD クラスターにおいて、buffer 粒子の構造緩和に時間がかかる場合、CG クラスターにおいて構造緩和した後の buffer 粒子位置をそのまま原子系に適用することで、計算時間を短縮することができる。ただし、MD クラスターの buffer 粒子が受ける力はゼロではないので、式(29)の代わりに式(27)を用いる必要がある。本研究では取り扱う系が小さく buffer 粒子の構造緩和に時間がかからないため、MD クラスター、CG クラスターともに buffer 粒子の構造緩和を行う手法を用いる。

5.2. 粗視化比率が変わる境界の取り扱い

3 章で説明した修正粗視化粒子法は、対称性をもつ原子系に対して均一に CG 粒子を配置した場合において、大きな効果が期待される方法である。しかし、粗視化比率が変化したり不均一に CG 粒子を配置した系では、対称性を用いることができないため剛性マトリクス計算に用いる系 (仮想系) のサイズを小さくすることができず、結果として計算コストを下げるできない。本研究では、各領域とその境界ごとに仮想系を定義し、それぞれに CG 変換を用いることで剛性マトリクスのテーブルをつ

くることでこの問題を解決する。

図8は粗視化比率の異なる領域1、領域2からなる系のCG変換のイメージである。図中の系において、各領域ではCG粒子は均一配置であり、領域1に比べて領域2の粗視化比率のほうが大きいとする。また領域の境界では、境界面方向で対称性をもつとする。まず、各領域において仮想系を定義し、CG変換によってそれぞれの領域における剛性マトリクス $\mathbf{K}^{(1)}$ 、 $\mathbf{K}^{(2)}$ を求める。この時の仮想系は、それぞれの領域で設定するカットオフ距離 r_{c1} 、 r_{c2} ($> r_{c1}$)の2倍以上の長さを一辺とする立方体となる。次に領域の境界を含む仮想系を定義する。この時、領域2に属する境界近傍の粒子の影響は r_{c2} 離れた領域1に属する粒子まで届くと仮定し、仮想系のサイズを $2r_{c2}$ より大きく設定する。この仮想系より、領域境界における剛性マトリクス $\mathbf{K}^{(12)}$ を求める。以上、求めた $\mathbf{K}^{(1)}$ 、 $\mathbf{K}^{(2)}$ 及び $\mathbf{K}^{(12)}$ を、対応するCG粒子間の剛性マトリクスに当てはめる前述の修正粗視化粒子法と同等の手法で解析を行う。

5.3. 粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の精度検証

ここまで説明した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の精度を確認するため、平衡状態から1方向へ圧縮応力を加えたときの格子欠陥などを含まないアルゴン薄板系を考える。系のサイズは $(x,y,z) \sim (110,55,16)\text{\AA}$ で、ハイブリッド法を適用する前の原子数は2000個である。原子間ポテンシャルはLennard-Jonesポテンシャルを採用する(式(15)参照)。次に、本系に対して次のように領域設定を行う。板の片面から約 30\AA の領域を原子クラスター領域とし、残りをCG領域とする。CG領域において、CG領域と原子クラスターの境界(以後CG/MD境界と呼ぶ)から約 20\AA の領域は粗視化比率CG:atom=1:1、つまりCG粒子と原子を一致させ、残りの領域については粗視化比率CG:atom=1:4とする。この結果、原子クラスター領域の原子数は888個、CG領域の粒子数は882個となり、ハイブリッド系に含まれる総粒子数は1770個となる(図9)。続いて、原子クラスター側のyz面を完全固定し、もう一方の面を圧縮方向に約 1\AA 移動させる圧縮応力を与え、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて構造緩和を行う。このとき、buffer粒子の範囲はCG/MD境界から原子系のカットオフ距離程度とする。

系全体を原子描像で扱う場合、弾性変形の範囲内で1方向に圧縮応力を与えると、圧縮面に平行な原子層の間隔は均等になる。これより、ハイブリッド系についても、圧縮面に平行な原子層の間隔が均等になっていれば、本研究で提案した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の精度が保証される。本解析では、原子層間隔の代わりに各原子層の初期位置からの変位 u_i

$$u_i = |L_i - L_i^{(0)}| \quad (31)$$

を用い、得られる結果の線形性の可否を判断基準とする。ここで L_i 、 $L_i^{(0)}$ はそれぞれ yz 面に平行な原子層の x の値と初期位置での x の値を表す。

図 10 は、固定面から各原子層までの距離と u_i のグラフである。図より得られた結果はほぼ線形となっており、これより原子層間隔はほぼ均等になっていることがわかる。また、図中に示す CG/MD 境界の近傍、粗視化比率が変化する近傍においても線形性は失われていない。以上より、本研究で提案した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化の精度は十分に保証されているといえる。

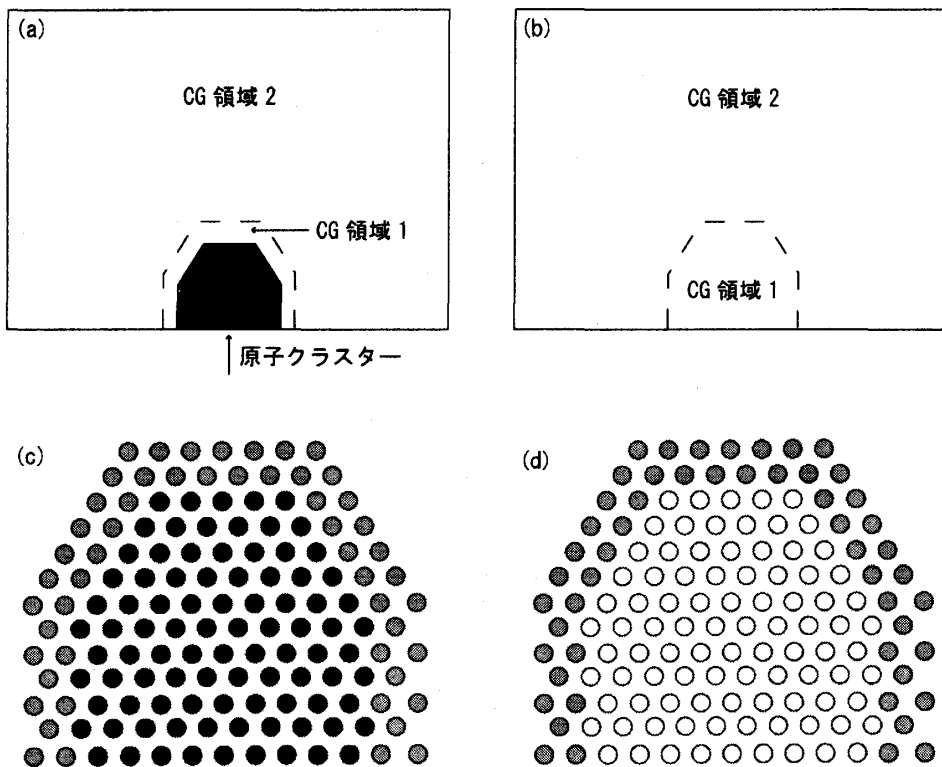


図 6: (a)原子クラスターを一つ含むハイブリッド系模式図。中央の黒い領域は原子クラスター、原子クラスターを囲む破線で囲まれた領域は CG 領域 1、その他の周辺領域は CG 領域 2 を表す。CG 領域 1 の粗視化比率は CG:atom=1:1、CG 領域 2 の粗視化比率は CG:atom=1:n ($n>1$) である。(b) E_{CG}^{system} を求める系の模式図。(c) $E_{MD}^{cluster}$ を求める系の模式図。(d) $E_{CG}^{cluster}$ を求める系の模式図。図(c)、(d)中の黒丸は原子、白丸は CG 粒子、灰丸は buffer 粒子を表す。

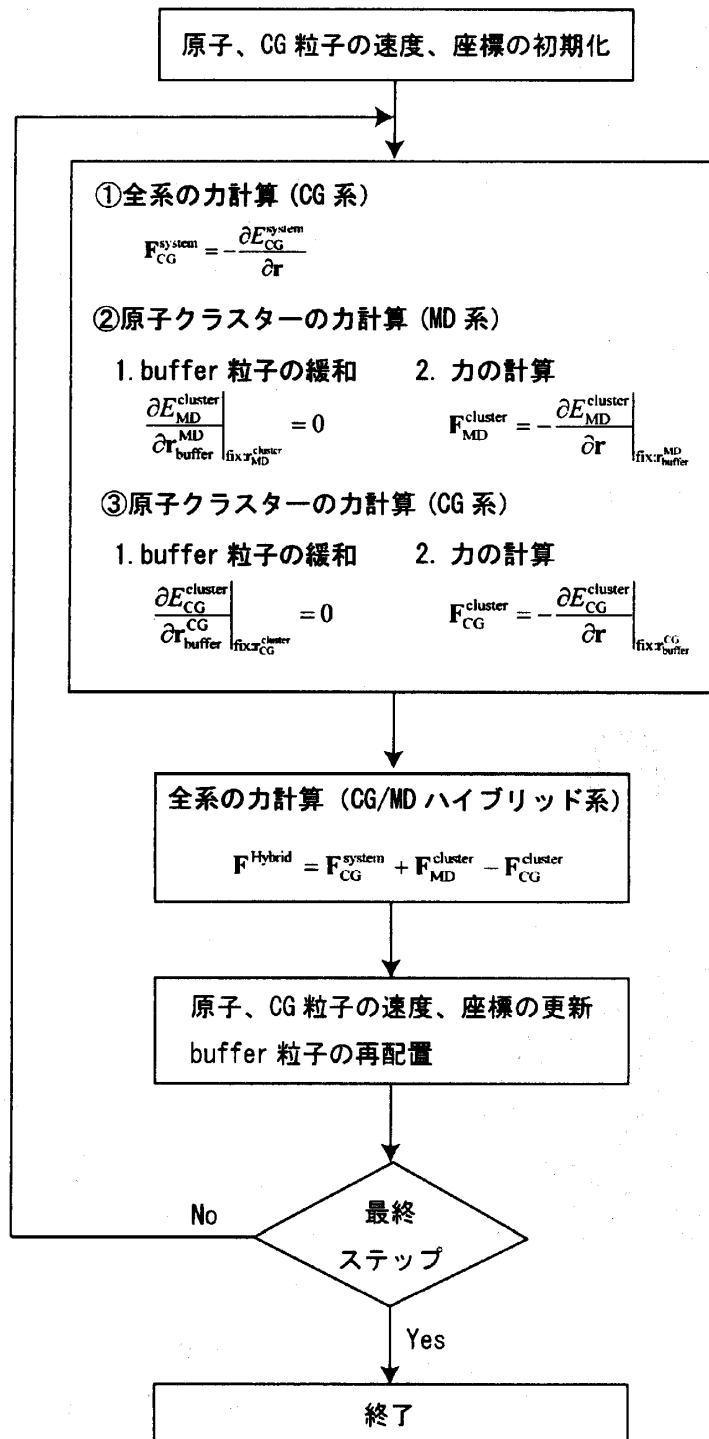


図7: buffered-cluster法を用いた粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法のフローチャート。

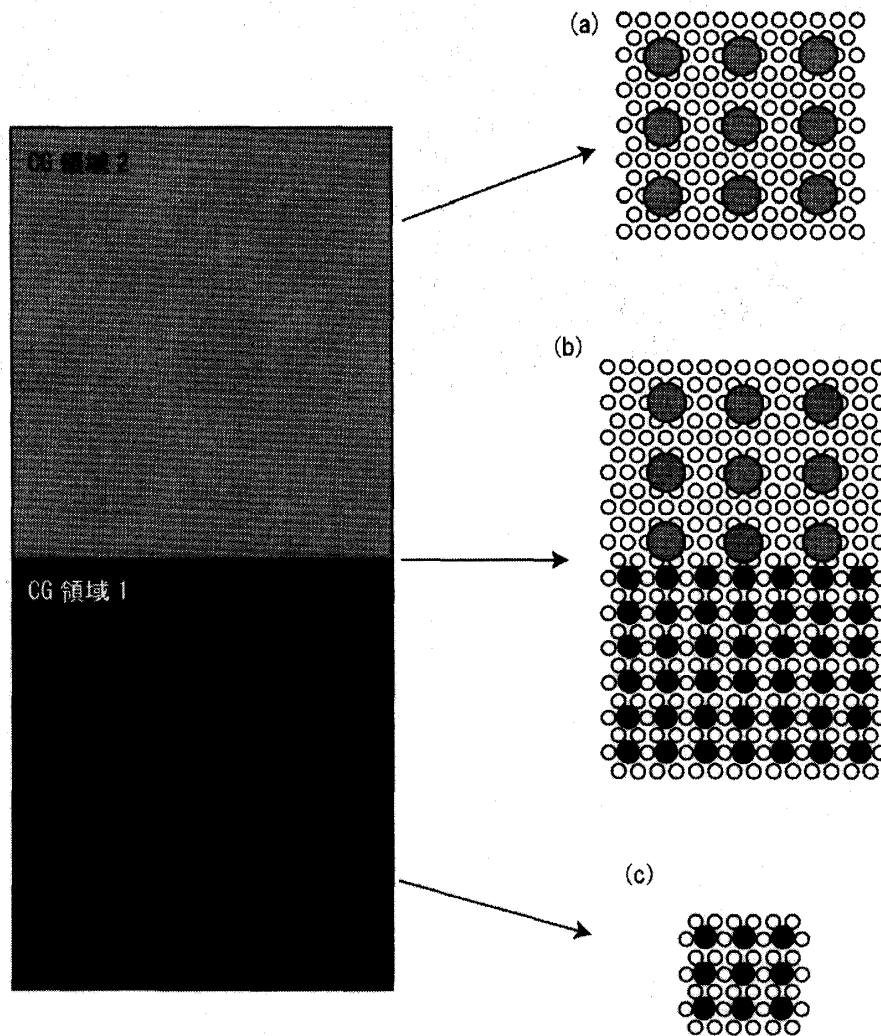


図 8 : 粗視化比率の異なる領域をもつ CG 系の模式図。(a)CG 領域 2 に属する CG 粒子間相互作用を求めるための仮想系。(b)CG 領域 1 に属する CG 粒子と CG 領域 2 に属する CG 粒子の間の相互作用を求めるための仮想系。(c)CG 領域 3 に属する CG 粒子間相互作用を求めるための仮想系。図(a)、(b)、(c)において、白丸は粗視化前の原子、濃い灰丸は CG 領域 1 に属する CG 粒子、薄い灰丸は CG 領域 2 に属する CG 粒子を表す。

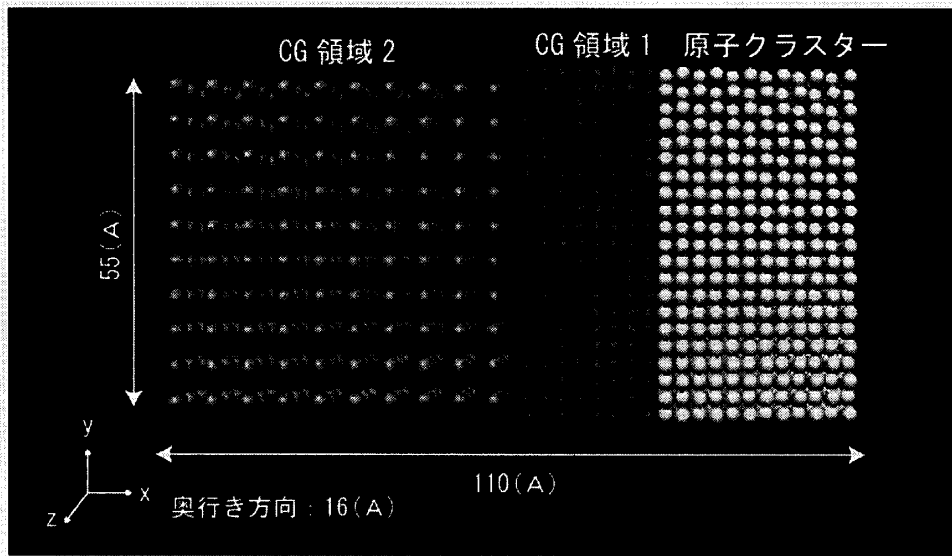


図 9 : 大きさ(x,y,z)~(110,55,16)Å の 3 次元アルゴン薄板のハイブリッド系。白丸は原子クラスターに属する原子、濃い灰丸は粗視化比率 CG:atom=1:1 の CG 領域 1 に属する CG 粒子、薄い灰丸は粗視化比率 CG:atom=1:4 の CG 領域 2 に属する CG 粒子を表す。原子クラスターに属する原子数は 888 個、CG 領域 1、2 に属する CG 粒子総数は 882 個で、総粒子数は 1770 個となる。

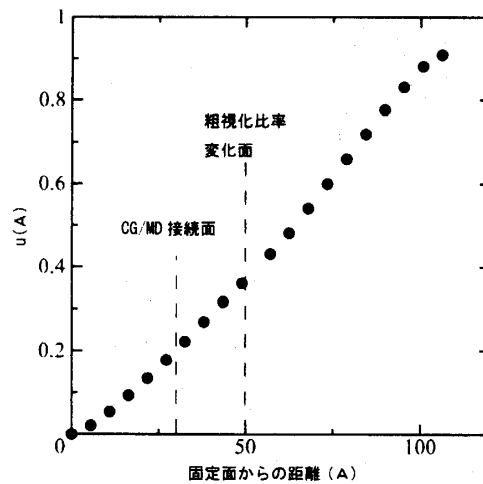


図 10 : アルゴン薄板 (図 9) を x 軸方向に約 1Å 圧縮したときの、yz 面に平行な原子面の変位。横軸は固定面から各原子層までの距離、縦軸は各原子層の初期位置からの変位 u を表す。図中の破線は左から CG/MD 接続面位置、粗視化比率変化面を示している。

6. 粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の応用例

5章で提案した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の応用として、アルゴン薄板の弾性波伝播解析と欠陥を含む α 鉄表面の構造解析を行う。特に α 鉄表面解析については、系全体を原子系で扱った場合との解析時間の比較を行い、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を使う優位性について議論する。

6.1. アルゴン薄板の弾性波伝播解析

材料中で割れや腐食などの化学反応が起こると熱が発生する。そしてその熱はその箇所を起点とする弾性波の伝播によって周囲に拡散してゆく。これまでの原子系における周囲に拡散する熱の扱いは、計算コストの問題から原子レベルの計算で扱える系のサイズに限界があるため、熱浴の導入等によって消去されていた。しかし、系がナノデバイス程度のサイズになると、周囲に拡散する熱の影響を無視することができず、これまでの方法を用いることで非物理的な結果を得る可能性がある。本節では、精度を保ちつつ計算コストを下げるのが可能な粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて系の弾性波伝播解析を行い、その有用性を議論する。

弾性波伝播解析を行うため、5.3節で取り扱ったサイズ $(x,y,z)\sim(110,55,16)\text{\AA}$ のアルゴン薄板系を準備し、同様の領域分割を行う。次に、弾性波を発生させるため、半径約 11\AA 、質量 $1.0a.m.u.$ の剛体粒子を準備する。剛体粒子とアルゴン原子との間の相互作用は強い反発項のみからなる次のポテンシャルを用いる。

$$E_{rg}(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad (32)$$

パラメータはそれぞれ $\epsilon = 1.032326$ 、 $\sigma = 10.0$ とする。この剛体球を速度約 $0.4\text{\AA}/\text{fs}$ で原子クラスター側の yz 面に衝突させ、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて発生した弾性波の振る舞いを観察する。薄板中の弾性波の記述には、各粒子の初期位置からの距離

$$w_i \equiv \left| \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)} \right| \quad (33)$$

を用いる。また系全体を原子で扱った通常の原子系についても同様の解析を行い、ハイブリッド系と原子系の弾性波伝播の比較を行う。

図11に、剛体粒子が系に衝突した瞬間から 10ps までの弾性波伝播のスナップショットを示す。ハイブリッド系の図中の破線はCG/MD境界を表す。原子系の図中の破線は、ハイブリッド系におけるCG/MD境界と内部で粗視化比率が変化する境界、そ

れぞれに対応する位置を表す。結果より、ハイブリッド系の弾性波は CG/MD 境界、粗視化比率が変化する境界においても弾性波に不可解な事象は見られず、原子系のそれとほぼ一致していることがわかる。特に 10ps 経過後の結果で、弾性波の先端付近に見られる円上の形状まで再現されており、本研究で開発した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法は非常に精度が高いことがわかる。

6.2. 欠陥を含む α 鉄表面の構造解析

これまでの検証、応用では、アルゴン系を扱ってきた。本節では、より工業面での応用性が高い α 鉄系を取り扱う。鉄は工業面で不可欠な材料であり、今後も工業製品の中核をなす物質であることは想像に難くない。しかし、転位や表面腐食などの現象は大規模系を必要とするため、計算コストの問題から原子レベルの物理的なメカニズムは知られていない部分が多い^{IV}。結果として、合金の割合や加工工程の違いによる材料特性の変化や腐食などを原因とする表面劣化などの現象に対する議論は、未だに経験則に頼らざるを得ないのが現状である。本節では、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて欠陥を含む α 鉄の [100] 表面の構造解析を行い、原子系で同様の解析を行った結果と比較を行う。また、両者の計算コストの比較を行い、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の有用性について議論する。

本解析では、鉄原子間相互作用として Ackland らによって提案された原子埋め込み法モデル（以後 Ackland ポテンシャル）を採用する[30]。Ackland ポテンシャルは次のように表される。

$$E_{Ac} = \frac{1}{2} \sum_{i=j=1}^N V_{ij}(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (34)$$

式(34)第1項は原子間の反発項、第2項は原子埋め込み項である。 $V(r)$ 、 $\Phi(r)$ はそれぞれ

$$V(r) = \sum_{k=1}^6 a_k H(r_k - r) (r_k - r)^3 \quad (35)$$

$$\Phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k H(R_k - r) (R_k - r)^3 \quad (36)$$

と表される。ここで $H(r)$ は Heaviside の階段関数を表す。

^{IV}現在のところ、鉄系を原子レベルから詳細に取り扱うためには第一原理計算に頼らざるを得ないため、さらに計算コストは高くなる。

$$H(r) = \begin{cases} 0 & (r < 0) \\ 1 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (37)$$

表 1 に式(35)、式(36)に含まれる各種パラメータを示す。エネルギーの次元をもつパラメータは eV で、長さの次元をもつパラメータは平衡状態にある α 鉄の最近接原子間距離 $a_0 = 2.8665 \text{ \AA}$ で規格化してある。

α 鉄の[100]表面の構造解析を行うため、55296 粒子からなる欠陥を含まない大きさ $(x,y,z) \sim (280,70,35) \text{ \AA}$ の α 鉄系を準備する。次にハイブリッド計算をするために領域分割を行う。yz 面の片側から垂直方向に 30 \AA までの領域を原子クラスター領域とし、残りを CG 領域とする。CG 領域のうち、CG/MD 境界面から 30 \AA の領域を粗視化比率 CG:atom=1:1 とし原子位置と CG 粒子位置を一致させ、残りの領域は粗視化比率 CG:atom=1:2 とし CG 粒子を均等に配置する。この結果、原子クラスター領域の原子数は 2304 個、CG 領域の CG 粒子数は 28512 個になる。buffer 領域は原子間ポテンシャルのカットオフ距離よりも若干長い、CG/MD 境界面から約 6 \AA までに設定する。続いて、原子クラスターの yz 面の中心部付近に位置する表面原子を一つ取り去り、y 方向に 1%系がのびるように引っ張り応力を与えて両端を固定する。その後、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて構造緩和を行い、欠陥周辺領域の構造解析を行う。局所的な構造解析には、近接原子からの原子間距離の変化 ω (式(23))を用いる。また同様の解析を全て原子のみで計算した結果との比較を行う。系は自由境界条件に従うとする。

図 12 に結果を示す。引っ張り方向の系の辺に加え、欠陥周囲に局所的な原子配置の乱れが確認された。これより、系全体にかかる応力が非常に小さくても、表面に構造欠陥が存在することで、欠陥周囲から構造の乱れに発展する可能性があることが示された。次に、ハイブリッド系と原子系を比較すると、近傍の構造変化の傾向はほぼ一致していることがわかる。さらに欠陥近傍の原子の平均 ω 値を数値で比較すると、ハイブリッド系では $\omega = 0.0741$ 、原子系では $\omega = 0.0739$ でありほぼ一致していることから、 α 鉄系に対して粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を適用することは妥当であるといえる。

次に、本系において粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いた場合と通常の原子間ポテンシャルを用いた場合について、分子動力学シミュレーションを 1000 時間ステップ計算するのに必要な時間の比較を行う。比較する系は上記の系で、原子系の総原子数は 55296 個、ハイブリッド系については原子数 2304 個、CG 粒子数 28512 個で総粒子数は 30816 個である。ハイブリッド系、原子系ともに link-list アルゴリズムを用いて計算コストを削減している。解析時間を測定した結果、原子系が 18340 秒に対しハイブリッド系は 8850 秒となり、1/2 強の計算コスト削減が成され

ていた。ハイブリッド化による粒子数の減数は $1/2$ まで至らず、加えてハイブリッド法による余剰計算があるにもかかわらず、計算コストが半減以上している。これは、複雑な多体ポテンシャルである Ackland ポテンシャルが CG 変換によってポテンシャルの形が簡略化され、ポテンシャル計算自体のコストパフォーマンスが上がるためである。本系では原子埋め込み法による古典ポテンシャルを用いたが、代わりに詳細な解析が可能な第一原理計算を用いた場合、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いた時の計算コストパフォーマンスはさらに高くなることが予想される。以上より、鉄系のような複雑なポテンシャルが必要な系については、粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いることで高い計算精度を保ちつつ、Lennard-Jones ポテンシャルに代表される単純な 2 体間ポテンシャルよりも計算コストを大幅に下げることが可能であることが示された。

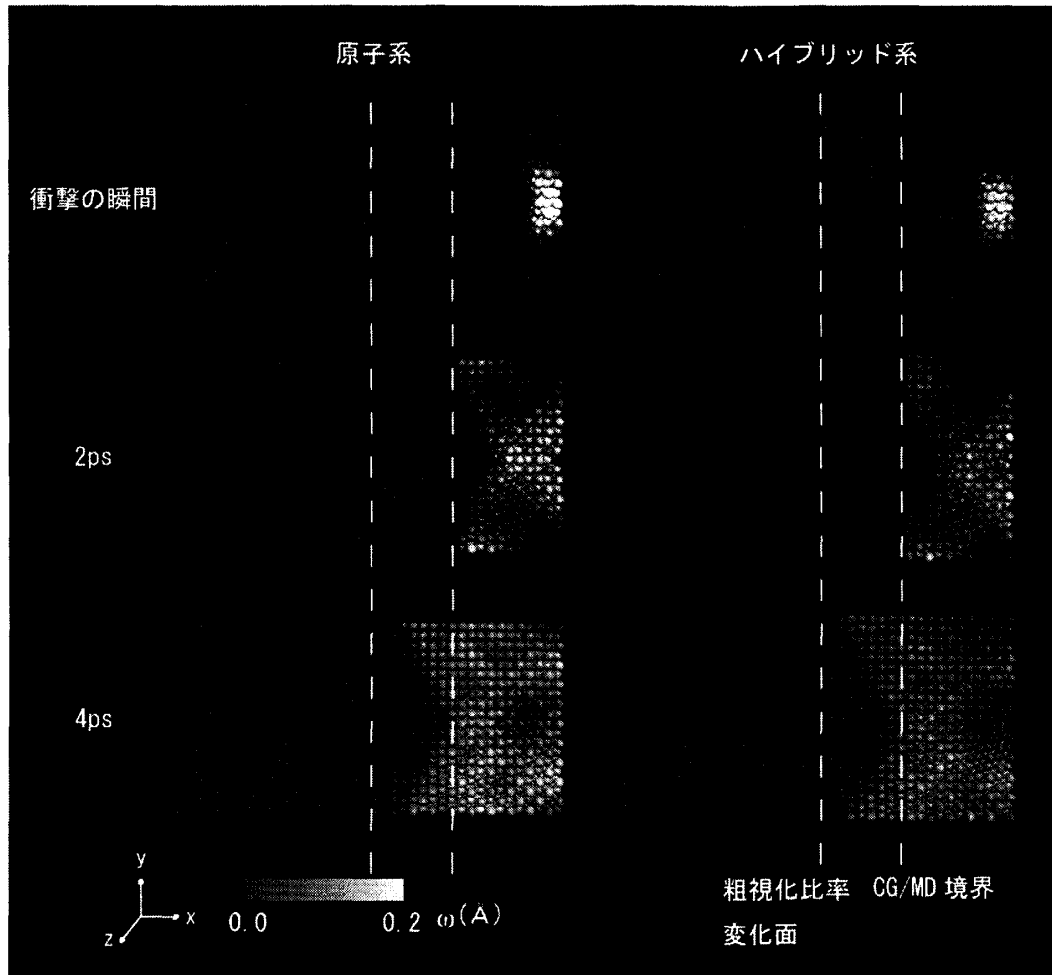


図 11-1: 3次元アルゴン薄板に衝撃を与えたときの弾性波伝播解析（衝撃の瞬間、2ps 後及び 4ps 後）。右列は粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を用いて解析した結果で、左列は通常分子動力学法を用いて解析した結果である。ハイブリッド系中の破線は右から粗視化比率変化面、CG/MD 境界を表す。粒子の色は局所粒子数密度を示している。

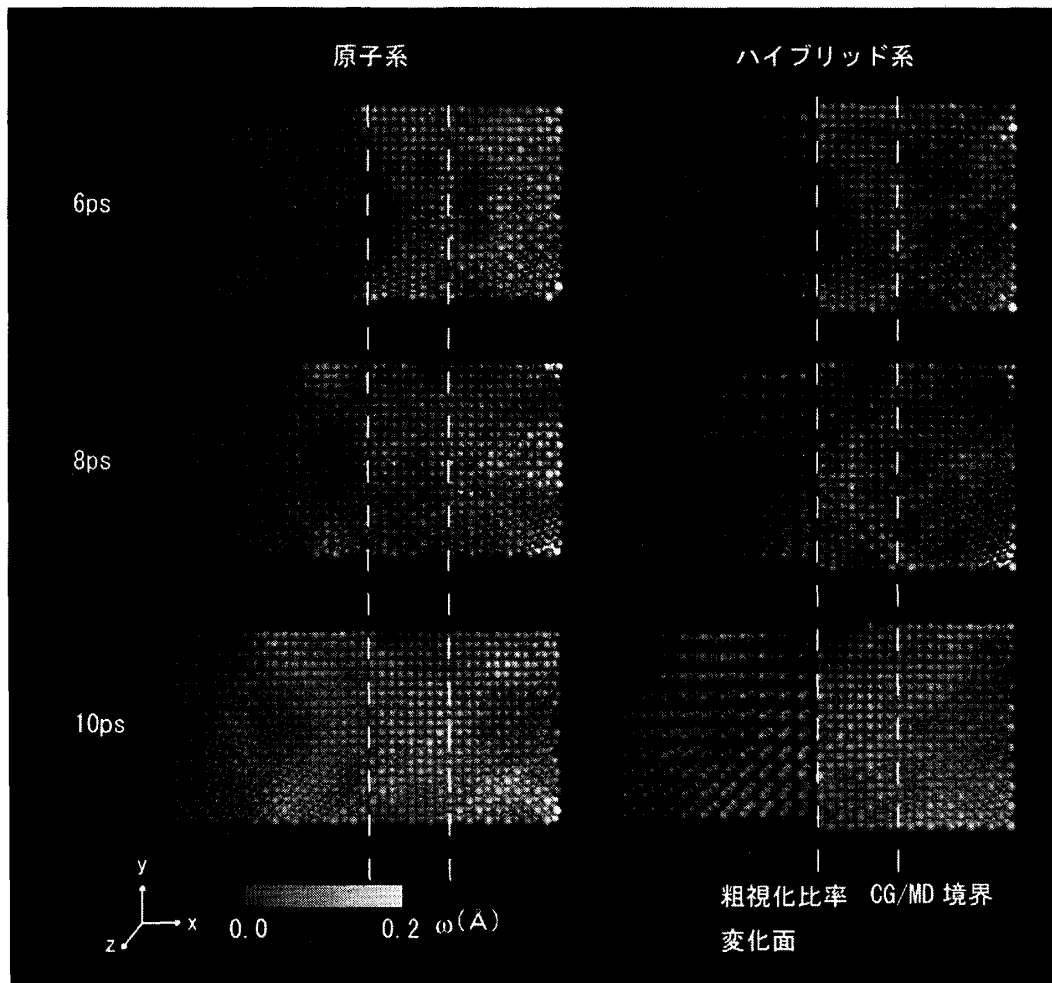


図 11-2 : 3次元アルゴン薄板に衝撃を与えたときの弾性波伝播解析 (6ps、8ps 後及び 10ps 後)。

表 1: Ackland ポテンシャル (鉄系) の各パラメータ。 a_i 、 A_i 、 r_i 及び R_i の単位はそれぞれ $\text{eV}a_0^{-3}$ 、 $\text{eV}^2a_0^{-3}$ 、 a_0 及び a_0 である。ここで $a_0 = 2.8665$ は平衡状態時の α 鉄の最近接原子間距離を表す。

a_1	-36.559853	r_1	1.180000
a_2	62.416005	r_2	1.150000
a_3	-13.155649	r_3	1.080000
a_4	-2.721376	r_4	0.990000
a_5	8.761986	r_5	0.930000
a_6	100.0000	r_6	0.866025
A_1	72.868366	R_1	1.300000
A_2	-100.944815	R_2	1.200000

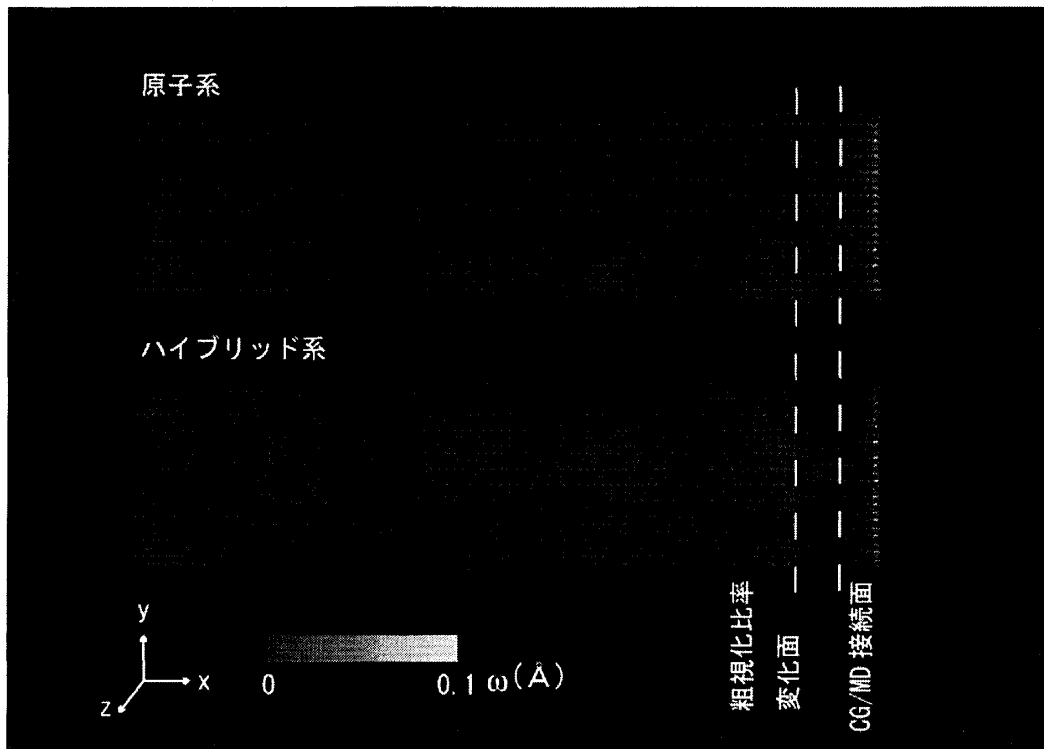


図 12-1: 表面に欠陥を含む 3 次元 α 鉄系の構造解析 (xy 面)。原子クラスター表面 (図の右端) の中央部付近に点欠陥を一つ含んでいる。図中の破線は左から粗視化比率変化面、CG/MD 接続面を表す。粒子の色は局所的粒子密度を表す。

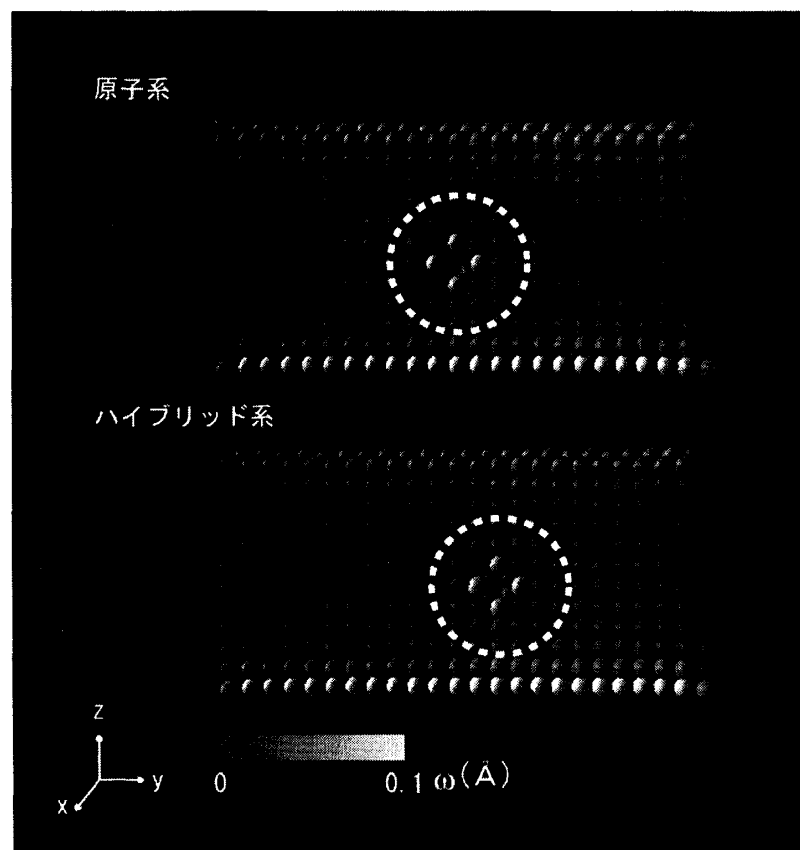


図 12-2: 表面に欠陥を含む 3 次元 α 鉄系の構造解析 (yz 面)。図中の破線は欠陥が含まれる表面位置を表す。

7. まとめ

本研究では、計算精度のよい粗視化法である粗視化粒子法の紹介と応用性を高めた修正粗視化粒子法の開発と計算精度の検証を行った。オリジナルの粗視化粒子法には、計算コストが大きい、平行移動ができない、系の回転ができない、という3つの問題があった。修正粗視化粒子法の開発では、これらの問題を解決し新しい手法を提案した。計算コストの問題に対しては、仮想系の導入によるカットオフ波長の設定することで計算コストを大幅に削減することができた。平行移動の問題に対しては、粗視化粒子ポテンシャルの変数を粗視化点の平衡状態からの変位から、粗視化点間距離に変換することで解決した。系の回転の問題に対しては、局所的な回転角度から回転行列を作成し、粗視化ポテンシャルに導入することで解決した。これらの修正を施した修正粗視化粒子法について、2次元アルゴン系を用いて計算精度の検証を行った。内部応力解析では変形が比較的緩やかな系においては精度が保たれることを確認した。弾性波伝播では剛性マトリクスに内包される誤差の範囲内で計算精度が保たれていることを確認した。

続いて、修正粗視化粒子法と原子系とを接続した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の開発を行った。ハイブリッド化には buffered-cluster 法を用い、粗視化比率が変化する境界では各領域と領域境界それぞれの仮想系を定義し剛性マトリクスを得る手法を用いた。計算精度検証の結果、粗視化粒子系-原子系接続境界、粗視化比率変化境界ともに精度が保たれていることを確認した。開発した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の応用例として、アルゴン薄板系における弾性波の伝播解析と表面に欠陥を含む α 鉄系の構造解析を行った。弾性波の伝播解析では、原子クラスター領域で発生した弾性波が、粗視化粒子系-原子系接続境界、粗視化比率変化境界を問題なく通り抜けて伝播することが確認できた。また、原子系の結果と比較した結果、非常により精度で伝播していることがわかった。 α 鉄系の解析では、欠陥周辺に大きな構造変化が見られた。これより、系全体の形状変化が小さくても、欠陥が存在することで応力が集中し破壊の原因となる構造変化につながると考えられる。また、構造変化を数値化するために導入した近接原子からの原子間距離の変化量 ω_i を原子系の解析結果と比較した結果、両者の欠陥周辺の ω_i 値がほぼ一致することがわかった。これより、鉄系のような複雑なポテンシャルモデルについても粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法の適用が可能であることを確認した。

本研究では、2種類の粗視化比率の領域からなる粗視化粒子法と1つの古典原子クラスター系を接続した粗視化粒子-分子動力学ハイブリッド化法を取り扱ったが、粗視化領域、古典原子クラスターの数に制限はない。また古典原子系だけではなく量子

系、つまり粗視化粒子法と第一原理計算の接続も可能であり、非常に汎用性が高いといえよう。また、燃料電池やガスコンバーターなど産業界での様々な実用材料開発を行うためには、流体系と固体系とのハイブリッドシミュレーションが重要である。そのためには、流体系での比較的長い時間スケールと合わせる事が可能な、固体系の粗視化手法の開発が必須である。本稿で説明した粗視化粒子法は第一原理的で精度がよい特徴もあり、流体系とのハイブリッド化においても有力候補の一つである。

謝辞

本研究を進めるに当たって、新潟大学の家富洋教授、名古屋工業大学の河野貴久氏、(株)けいはんなの Dr. Rachid Belkada との議論が有用であり、ここに感謝する。本研究は部分的に独立行政法人科学技術振興機構・計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST) 「並列計算グリッドを用いたハイブリッド量子/古典数値解析法の開発」および戦略的創造研究推進事業 (JST-CREST) 「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」、名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「計算科学フロンティア」からの助成を受けた。

参考文献

- [1] J.H.Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Wiley-VCH, NY, 1998)
- [2] IEEE, *Microelectromechanical Systems (MEMS), 1999 IEEE 12th International* (IEEE, NY, 1999)
- [3] 例えば、T.L.Anderson, *Fracture Mechanics, 2nd Ed.* (CRC Press N.Y., 11995)
- [4] A.Nakano, M.E.Bachlechner, P.Branicio, T.J.Campbell, I.Ebbsjö, R.K.Kalia, A.Madhukar, S.Ogata, A.Omeltchenko, J.P. Rino, F.Shimojo, P.Walsh, and P.Vashishta, *IEEE Trans. Electron Devices* **47**, 1804 (2000).
- [5] A.Nakano, M.E.Bachlechner, R.K.Kalia, E.Lidorikis, P.Vashishta, G.Z.Voyiadjis, T.J.Campbell, S.Ogata, and F.Shimojo, *IEEE Comp. Sci. & Eng.* **3**, 56 (2001).
- [6] J.Q.Broughton and F.A.Abraham, N.Bernstein, and E.Kaxiras, *Phys. Rev. B* **60**, 2391 (1999).
- [7] M.P.Allen and D.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
- [8] D.Frenkel and B.Smit, *Understanding Molecular Simulations* (Academic, N.Y., 2002).
- [9] A.Warshel and M.Levitt, *J. Mol. Biol.* **103**, 227 (1976)
- [10] U.C.Singh and P.A.Kollman, *J. Comp. Chem.* **7**, 718 (1986)
- [11] M.J.Field, P.A.Bash, and M.Karplus, *J. Comp. Chem.* **11**, 700 (1990)
- [12] S.Dapprich, I.Komaromi, K.S.Byun, K.Morokuma, and M.J.Frisch, *J. Mol. Struc. (Theochem)* **461-462**, 1 (1999)
- [13] Y.Shibutani, T.Kugimiya, and P.Gumbsch, in *Proc. Int. Conf. DIS'02*, edited by M. Naka (High Temp. Soc. Jpn, Osaka, 2002)
- [14] K.Tsuruta, C.Totsuji, H.Totsuji, and S.Ogata, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **29**, 3669 (2004)
- [15] M.Eichinger, P.Tavan, J.Hutter, and M.Parinello, *J. Chem. Phys.* **110**, 10452 (1999)
- [16] S.Ogata, E.Lidorikis, F.Shimojo, A.Nakano, P.Vashishta, and R.K.Kalia, *Comp. Phys. Comm.* **138**, 143 (2001)
- [17] S.Ogata, F.Shimojo, R.K.Kalia, A.Nakano, and P.Vashishta, *Comp. Phys. Comm.* **149**, 30 (2002).
- [18] S.Ogata, F.Shimojo, and A.Nakano, P.Vashishta, and R.K.Kalia, *J. Appl. Phys.*

95, 5316 (2004).

- [19] S.Ogata and R.Belkada, *Comp. Mat. Sci.* **30**, 189 (2004).
- [20] S.Ogata and T.Igarashi, *Mat. Sci. Forum*, **502** 33 (2005)
- [21] M.Mullins and M.A.Dokainish, *Phil. Mag. A* **46**, 771 (1982).
- [22] S.Kohlhoff, P.Gumbsch, and H.F.Fischmeister, *Phil. Mag. A* **64**, 851 (1991).
- [23] F.E.Abraham, J.Q.Broughton, N.Bernstein, and E.Kaxiras, *Comp. Phys.* **12**, 538 (1998).
- [24] 例えば、R.D.Cook, D.S.Malkus, and M.E.Plesha, *Concepts and Applications of Finite Element Analysis, 3rd Ed.* (Wiley, NY, 1989).
- [25] E.B.Tadmor, M.Ortiz, R. Phillips, *Phil. Mag. A* **73**, 1529 (1996).
- [26] R.E.Miller and E.B.Tadmor, *J. Comp.-Aid. Mat. Des.* **9**, 203 (2002).
- [27] R.E.Rudd and J.Q.Broughton, *Phys. Rev. B* **58**, R5893 (1998).
- [28] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, *Solid State Physics, HRW Int'l Ed.* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [29] S.Ogata, *Phys. Rev. B* **72**, 45348 (2005).
- [30] G.J.Ackland, D.J.Bacon and T. Harry, *Phil. Mag. A* **75**, 713-732 (1997)