

# スーパーコンピュータによるナノシミュレーション:物質の電子状態計算技術

宮本 良之・高原 浩志

## 要 旨

ナノテクノロジーは「おおよそ1から100ナノメートルの次元の物質を理解しあつコントロールすること」といえ、この現象を正しく理解することにより、ナノテクノロジーへの実用化のために役立つ予測が可能になります。NECではハイパフォーマンスコンピューティング(HPC)を利用したナノシミュレーション技術を開発してきました。

本稿では、ナノシミュレーションの基礎と、NECで近年開発しましたシミュレーション技術を紹介し、燃料電池に必要な触媒や、カーボンナノチューブに対する応用事例を紹介します。

## キーワード

●量子力学 ●シュレディンガー方程式 ●密度汎関数理論 ●触媒 ●ナノカーボン ●HPC

## 1. はじめに

National Nanotechnology Initiative (NNI)でも定義されているように、ナノテクノロジーとは「おおよそ1から100ナノメートルの次元の物質を理解しあつコントロールすること」<sup>\*</sup>といえます。実際に、このようなスケールの現象を正しく「理解」することは、ナノテクノロジーへの実用化のために役立つ予測を可能にします。量子力学に基づく原子スケールのシミュレーションはこのような目的のために欠かせないもので、NECではハイパフォーマンスコンピューティング(HPC)を利用したナノシミュレーション技術を開発してきました。

本稿では、第2章でナノシミュレーションの基礎について触れNECで行っているシミュレーション技術開発について述べます。第3章では触媒とナノカーボン材料についてシミュレーション技術を応用した例を紹介し、第4章ではそのために必要なHPC技術について議論します。最後に第5章でナノシミュレーションの将来について述べ、第6章でまとめを述べます。

## 2. ナノスケールシミュレーションの基礎と、NECで行っているシミュレーション技法の発展について

物質の性質、たとえば伝導度、光学的性質、生成エネルギーなどは電子の波動関数を記述するシュレディンガー方程式の解より導くことができます。ここでは、密度汎関数理論(DFT)

と、擬ポテンシャルの手法に基づいたバンド構造の計算について述べます。DFTはたくさんの電子の複雑な相互作用を効率よく近似する理論で、擬ポテンシャルは価電子と内殻電子および原子核との相互作用を再現したものです。DFTの枠組みでは、シュレディンガー方程式はKohn-Sham方程式<sup>1)</sup>へと書き直されます。それは、

$$H_{KS}\psi_n^{KS} = \varepsilon_n^{KS} \psi_n^{KS} \quad \dots \dots (1)$$

で表されます。ここで、 $H_{KS}$ はKohn-Shamのハミルトニアンと呼ばれ、 $\psi_n^{KS}$ と  $\varepsilon_n^{KS}$ はKohn-Shamの波動関数と固有値と呼ばれます。この式は、次式(2)で示される全エネルギーを波動関数のセット $\{\psi_n^{KS}\}$ で最小化するEulerの方程式から導かれます。

$$\begin{aligned} E_{total} = & \sum_{\varepsilon_n \leq \varepsilon_F} \int \psi_n^{KS*} \left( \frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_n^{KS} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ & + \int E_{XC} [\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_n \iint \psi_n^{KS} \left( \vec{r} \right) \sum_I v_I^{ps} \left( \vec{r}, \vec{r}' \right) \psi_n^{KS} \left( \vec{r}' \right) d\vec{r} d\vec{r}' \\ & + \sum_I \int \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{R}_I|} d\vec{r} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \dots \dots (2) \end{aligned}$$

\* 以下のNNIのホームページをご参照ください。

<http://www.nano.gov/html/facts/whatIsNano.html>

この式の最小化は、電子の数が保存するという束縛条件の下で行われますので、上記の固有値はEuler方程式におけるLagrangeの未定係数として計算されます。式(2)では、最初の項が全電子の運動エネルギーを、2項目と3項目はハートリー項と交換相関相互作用という電子間の相互作用を表します。DFTでは交換相関相互作用を一体の電子に対する平均場のポテンシャルとして与え、電荷分布の汎関数として定義されています。第4項は、擬ポテンシャルの非局所な項で5番目と最後の項は電子とイオン、イオンどうしの相互作用です。式(2)は計算対象となる物質のエンタルピー(内部エネルギーに圧力×体積を足したもの)を、任意の原子位置と体積に対して与えますので、この式より化学反応のポテンシャル面や、相図、原子拡散の反応障壁などを知ることができます。

上記に示しました技法は、電子の運動が瞬時にイオンの運動に追いつくといった断熱近似に基づいています。しかしながら、このような近似は電子励起の下での分子動力学を調べるときには有効とはいえない。光化学反応はこのようなケースの一例で、この場合には時間依存密度汎関数理論<sup>2)</sup>(TDDFT)で問題に対処することができます。このとき扱われる方程式は、時間依存Kohn-Sham方程式

$$i\hbar \frac{d\psi_n(\vec{r},t)}{dt} = H_{KS}(\vec{r},t)\psi_n(\vec{r},t) \quad \dots \dots \quad (3)$$

です。この方程式の解は、時間発展するハミルトニアンと時間発展する波動関数の間にセルフコンシントな関係を維持したまま、方程式を時間軸に沿って積分することで得られます。NECではFPSEID(エフピサイディー)～これは第一原理計算による電子一イオンダイナミクスを計算するツールという意味です～という計算プログラム<sup>3)</sup>を開発し、このなかで鈴木-Trotter分解法<sup>4)</sup>が使用されています。この計算手法を古典的分子動力学法と組み合わせることで、電子励起の下での分子動力学を近似的に行うことができます。

### 3. 材料研究への応用

NECでは、高性能なエネルギー蓄積/発生デバイスや電子/光デバイスの、鍵となる材料の研究を行っています。本稿では、ナノシミュレーションによる応用研究の2つの事例を紹介します。最初は燃料電池のなかでの電気化学反応を促進する触媒を設計する試み、もう1例は非線形光学材料として可能性を持つカーボンナノチューブの基礎的な性質を研究したもので

す。これら両方の成果は、JAMSTEC(独立行政法人海洋研究開発機構)の地球シミュレータセンターのサポートで得られたものです。なお地球シミュレータの製造はNECが担当しました。

#### 3.1 燃料電池実用化のための未来の触媒探査

効率的で環境にやさしいエネルギー源として、高性能な電気化学反応の触媒を、元素を選択する、あるいは触媒をクラスターに設計することにより探すことは重要です。

触媒を小さなクラスターに微粒子化することで、表面に存在する活性な原子の割合が内部原子に対して増えます。微粒子化はこれまで触媒開発の重要な指針でしたが、この指針がどの程度のサイズまで有効であるか明らかにする必要があります。図1は、様々なサイズの白金(Pt)クラスターのホローサイトと呼ばれる場所に酸素分子が吸着する際に発生するエネルギーを示したものです(すべての計算は、DFT計算プログラム“STATE”<sup>5)</sup>により行いました)。クラスターサイズが147原子になりますと、クラスター表面の2種類のファセットで、酸素吸着エネルギーがバルクにおける同等な表面である(100)表面や(111)表面上でのそれとほぼ等しくなっています。

計算では、サイズ効果のほかにクラスターのエッジ部分の原子に特筆すべき反応性があることも分かってきています。

Pt クラスター上への酸素吸着 (ホローサイト)

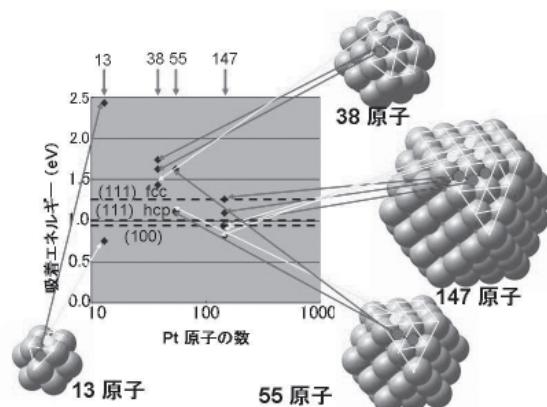


図1 DFT計算による、白金クラスターへの酸素吸着エネルギーのクラスターサイズと吸着サイト依存性。横軸は対数表示になっている。点線は、バルクの表面上での吸着エネルギー

このような傾向は、水素原子の吸着エネルギーに対しても同じです<sup>6)</sup>。

このような理論的計算結果は、将来の触媒設計がたとえ白金以外の元素を利用することをめざしたとしても、クラスターの形状として、エッジの原子の寄与も考慮すべきという、重要なガイドラインを提供してくれます。

### 3.2 カーボンナノチューブ内のホットキャリアのダイナミクス

カーボンナノチューブは、モードロックレーザに使用される非線形光学素子として応用されています<sup>7)</sup>。光励起されたキャリアの寿命が、オンとオフを繰り返すスイッチング周期を決定します。もし寿命が長すぎますと、オンの状態からオフに回復するのに時間がかかりすぎます。一方もし寿命が短すぎますと光学励起の量子効率が低くなってしまいます。このような背景から、励起キャリアのちょうどよい長さの寿命を得ること、またそのためには励起緩和機構を理解することが、非線形光学素子の性能を向上させるのに必要になります。

図2(a)は、(3,3)ナノチューブで光励起された電子と正孔のペアが緩和するダイナミクスを示したものです(この計算には、TDDFTと分子動力学を利用した計算プログラムFPSEID<sup>3)</sup>を使用しました)。この結果は、電子-正孔の準位の差が600fsという時間の間に小さくなってしまうことを示しています。

図2(b)はナノチューブの格子の運動エネルギーの時間発展を示したものです。最初のうちは、シミュレーションのなかで熱的不安定性のせいで値のふらつきが著しいのですが、30fs以降のシミュレーションの時間では230fs前後に明確な傾向の違いが現れています。この230fsというターニングポイントとなる時刻より後では、格子の運動エネルギーの増大が加速されているのです。この挙動は、励起されたエネルギーが、最初のうちは励起されていない電子へと散逸しているのに、ターニングポイントである230fs以降では炭素原子の運動エネルギーへと変換されていくことを示しています。

このような解釈は、シミュレーションの初期に与える格子の温度を変えてシミュレーションを繰り返すことにより確認することができました。初期の格子温度が低いと格子へエネルギーが変換される始める時刻が遅くなりますが、いったん格子へエネルギーが流れ始めますと、初期温度が低い方がエネルギーの流れる速度が速まることが分かりました<sup>8)</sup>。これらの結果は、熱の流れに対する熱力学的解釈とコンシスティントです。

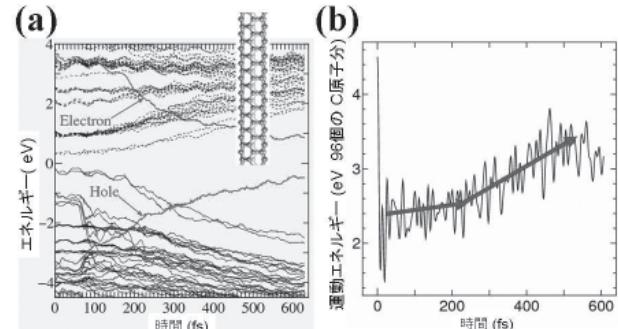


図2 (a)光(3,3)ナノチューブにおける、光励起による電子-正孔ペアのエネルギー準位の時間発展。  
(b)同じシミュレーションで得られた格子の運動エネルギーの時間発展で、炭素原子96個分の値。矢印は傾向を分かりやすくするために使用。また挿入された図は(3,3)ナノチューブの原子配置を示したもの

### 4. 大規模計算のためのHPC技術

前述のように、ナノシミュレーションはナノテクノロジーが必要とする材料のR&Dサイクルを加速します。今後、複雑化する現実問題に対応するため、シミュレーションで想定するモデルは十分に大きなサイズを有することが要求されます。電子の数 $N$ と波動関数を記述する実空間(あるいは逆格子空間)でのグリッドの数 $M_{\text{mesh}}$ は、そのおのおのが計算されるモデルの体積に比例します。したがって、コンピュータに要求される計算量と主記憶量は $N$ と $M_{\text{mesh}}$ の掛け算に比例することになり、これは $M_{\text{mesh}}$ の増大だけを考慮すればよい流体や連続体のシミュレーションに必要な計算量や主記憶量と大きく異なる部分です。

大規模なシミュレーションのためには、大きな主記憶量を必要とするシミュレーションにおいてさえ計算パワーに劣化がないことが要求されます。ベクトルプロセッサを基盤とするNECのHPC技術は、このような要求に応えるもので、計算サイズに対して影響の少ないロバストな計算パフォーマンスを提供しています。図3はベクトル計算機(SX-8)とその他のスカラーコンピュータ(NEC製TX7およびOpteronベースの他社計算機)で、DGEMMという行列演算(NEC製数値計算ライブラリMathKeisanに包含)のプログラムを走らせた例です。この計算は大きなサイズの行列の掛け算を行うもので、DFTの方程式を処理するのにふんだんに使われる演算と類似しています。

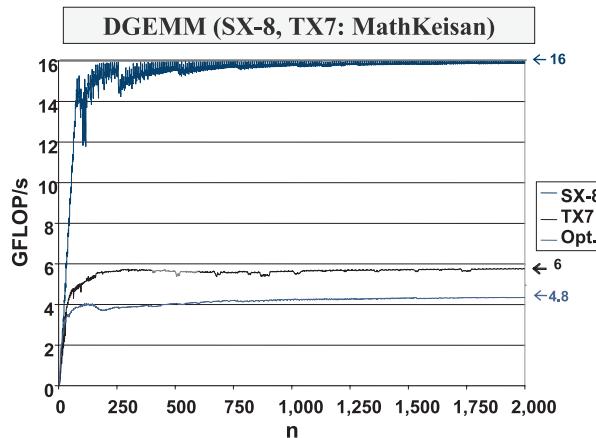


図3 行列演算DGEMM (NEC製MathKeisan)を実行した場合の性能。SX-8はベクトル機、TX7とOptはスカラー機。  
横軸のnは実行時に扱われる行列のサイズ  
(GFLOP/s: 1秒間に10億回の浮動小数点演算)

図3から明らかなように、スカラー機の性能は行列の次元数が小さいうちに飽和しますが、ベクトル計算機では大規模な計算においても高い性能を維持しています。

NECでは、このようなベクトル機を用いて超並列計算を行うシステムを提供し続け、大規模計算における高い実効性能を実現し、ナノスケール計算を複雑な現実問題に対して実行可能にすることをめざします。

## 5. ナノシミュレーションの今後

ナノシミュレーションは将来、実際の素子の複雑な状況に直面すべく、より大きな計算規模で実行されるようになるでしょう。たとえば、電界のかかった液体/電極界面での電気化学反応は、燃料電池における効率的なエネルギー供給を実現するための基礎的な研究テーマです。一方、ナノカーボンを基盤とする電子/光デバイスをデザインするためには、ナノカーボンが電極と接しデバイスを走らせるために電界を印加する状況下での電子的特性に関しての正確な知識が必要になります。

このように、計算にかかる負荷は複雑化する問題によって急激に増大します。それに対処するためにも、計算機パワーの増大と、ミクロからマクロな現象の橋渡しをする有効な手法が要求されます。NECでは今後も、ナノシミュレーション技術をナノテクノロジーの基盤として位置づけ、開発し続けます。

## 6. むすび

本稿ではナノシミュレーションの基礎と、NECで近年開発しましたシミュレーション技術を紹介し、燃料電池に有用な触媒と、非線形光学材料として期待されるカーボンナノチューブに対する応用事例を紹介しました。NECは今後も、より複雑化する状況に対応すべくHPC技術を利用したナノシミュレーション技術を開発していきます。

なお、本稿を作成するに当たり、基礎・環境研究所の岡本 穏治主任研究員より最新研究データを提供いただきました。

### 参考文献

- 1) W. Kohn and L. J. Sham., Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 2) E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., 52, 997 (1984).
- 3) O. Sugino and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B59, 2579 (1999); *ibid.* Phys. Rev. B66, 089901(E) (2002).
- 4) M. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 61, L3015 (1993); M. Suzuki and T. Yamauchi, J. Math. Phys. 34, 4892 (1993).
- 5) Y. Morikawa, K. Iwata, T. Terakura, Appl. Surf. Sci. 169-170, 11 (2000).
- 6) Y. Okamoto, Chem. Phys. Lett. 429, 209 (2006).
- 7) S. Y. Set et al., Proceeding of the Optical Fiber Communication Conference March 23-28, 2003, Atlanta, Georgia, USA, (IEEE, Piscataway, NJ, 2003)
- 8) Y. Miyamoto, A. Rubio, and D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. 97, 126104 (2006).

### 執筆者プロフィール

宮本 良之  
基礎・環境研究所  
主任研究員

高原 浩志  
HPC販売推進本部  
統括マネージャー