

解説論文

分子動力学法：古典から第1原理へ

西館 数芽^{†a)} 馬場 守[†] 柏葉安兵衛[†] 西川 清^{††}

Molecular Dynamics : From Classic to *ab-initio*

Kazume NISHIDATE^{†a)}, Mamoru BABA[†], Yasubei KASHIWABA[†],
and Kiyoshi NISHIKAWA^{††}

あらまし この世界に存在するあらゆる物質を自由にあやつり、そこから新しい機能をもった物質を創製することは、我々人類にとって究極の夢の一つである。近年の計算機の高速度化と低価格化は、計算機の中で物質をシミュレートすることを可能にした。計算機による物質設計＝錬金術が現実になりつつある。本論文では、物質シミュレーション技法の一つである分子動力学法の歴史、また、古典分子動力学法、強結合近似分子動力学法、第1原理分子動力学法、それぞれの基礎となる計算概念について解説する。

キーワード 分子動力学法、強結合近似、第1原理計算、物質設計

1. まえがき

物質は原子、分子から構成され、それを支配する基本原理が量子力学である。したがって究極的には、すべての物理化学現象が説明され得ることになる。しかしながら、小さな系の電子状態を正確に予測・計算できても、電子数や原子数が多くなると、解くべき方程式の数が膨大になり、事実上計算は不可能になる。1950年代に始まる計算機と計算理論の急速な進歩はこれを可能にしようとしている。

1998年のノーベル化学賞は、密度汎関数法の開発の業績によってカリフォルニア大学サンタバーバラ校のWalter Kohn博士に、量子化学計算方法の開発の業績によってノースウエスタン大学のJohn Pople博士に与えられたことは記憶に新しい。授賞の対象となったのは物質の電子状態を計算する手法を開発した業績についてである。Pople博士のプログラムGaussianはハートリー・フォック(HF)法による電子状態計算の一つの標準となり、世界中の実験・理論研究者によっ

て使われている。基底関数としてガウス型など様々な関数を用い、HF法により自己無撞着(self-consistent)に分子軌道を計算し、分子の基底及び励起状態を求めるものである。Kohn博士の密度汎関数法は、比較的大きな系の電子基底状態を求める第1原理計算法に新しい道を切り開いた。1985年に、密度汎関数法に基づく第1原理分子動力学法が提案され、その後強結合近似分子動力学法が開発された。計算機により我々の取り扱える系は想像を絶するスピードで進展している。これらを網羅することはもとより不可能であり、また本論文の意図するところではない。次章からは、いろいろなシミュレーション技法について概観し、分子動力学法の現状と将来について考えてみたい。

2. 計算機実験

これまでに膨大な種類の計算機実験＝シミュレーション技法が開発されてきた[1]～[3]。通常、対象とする系の特性や規模により、シミュレーション技法の精度と限界を踏まえた上で計算を行う。シミュレーションの主な応用分野を筆者らが把握する範囲内で挙げてみる。

- ・ 物性測定や化学分析におけるシミュレーション
- ・ デバイスシミュレータ、プロセスシミュレータ
- ・ 天体物理シミュレーション
- ・ 天気予報などの地球環境シミュレーション
- ・ ビル、ダム、橋などの建造物の設計支援

† 岩手大学 工学部 電気電子工学科, 盛岡市

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka-shi, 020-8551 Japan

†† 金沢大学 理学部 計算科学科, 金沢市

Department of Computational Science, Faculty of Science, Kanazawa University, Kanazawa-shi, 920-1192 Japan

a) E-mail: nisidate@dragon.elc.iwate-u.ac.jp

- ・ 流体力学計算
- ・ ロケット, エアバス, 車, 戦闘機の設計
- ・ 各種医療機器のシミュレーション
- ・ 新薬の開発 (ドラッグデザイン)

これらに用いられる主な計算手法を以下にまとめる.

- ・ モンテカルロ法
- ・ 分子軌道法
- ・ 分子力学法, 格子力学法
- ・ 分子動力学法
- ・ 有限要素法, 境界要素法
- ・ セルオートマトン法
- ・ その他

モンテカルロ法 (MC法) [4] は, 遷移確率に従い系を進展させる手法である. 電子を仮想粒子に代表させ, MC法によって系の振舞いを追う, 半導体デバイスシミュレーションも行われている [5]. 通常の意味でのMC法のほかに, 最近では経路積分MC法などによる量子系の計算も盛んである. 分子軌道法は量子化学の分野において用いられ, 分子やクラスタの電子状態を求めることができる [6], [7]. 分子力学法及び格子力学法 [8] は, 分子や結晶の振動スペクトルなどの特性を調べることができる. 有限要素法は系を多数の微小領域に分割し計算する方法で, 主に自動車やジェット旅客機, 船舶の形状設計, 流体力学の計算, 設計構造物の挙動の計算に用いられる. 実際, 計算機の部品ともなる半導体素子についても, その製造プロセスは, 差分法や有限要素法, 境界要素法などによる大規模プロセスシミュレータによって設計され, 大幅なコスト削減が実現している [9]. セルオートマトンは, 粗視化された系に対する並列計算法である [10], [11]. これらの計算法は, それぞれが専門的な一大分野を形成しており, その適用範囲も急速に拡大している. また, いくつかの計算法の長所を組み合わせ用いることも多い. 並列化による計算の高速化や, 膨大な計算結果の可視化技術も非常に重要であることが認識され, 近年特に進展が著しい.

ところで分子動力学法 (MD法) はどのように位置づけられるのであろうか. MD法は, 複雑な相互作用に支配されている多粒子系を計算機で解く手法である. それぞれの粒子に働く力を各粒子の配置から計算し, ニュートンの運動方程式を数値積分することにより決定論的に系の時間発展を求める. 粒子の運動の軌跡は, 数値計算の精度の範囲内において常に正確である. MD法は, 1957年のAlderとWainwrightらに

よる剛体球系のシミュレーションに始まる. 計算結果は, それまでの予想に反し, 近距離反発力のみで系であっても固相液相相転移が存在することを示した (アルダー転移). MD法は, 特に1970年代を境とするコンピュータの急速な発展とともに, 驚くべき速度で発展してきた [1, p.203], [12, p.10]. 次章では古典MD法について紹介する.

3. 古典MD法

古典MD法は各粒子の初期位置とポテンシャルを与え, ニュートンの運動方程式に従って粒子を時間発展させる計算法である. 古典MD法の基本的な計算法はほぼ確立されており, 実際のプログラミングや計算法の理解には日本語による詳細な文献 [12]~[18] とそれらの末尾に記載されている原著論文が参考になる. 古典MD法の対象とする系は, クラスタ, 分子, 分子性結晶, 結晶, 表面, 薄膜, 界面 (液相・固相・気相) に及ぶ. 数値積分法としては, ベレー法やギヤ法などが用いられる. 古典MD法であっても, 扱える粒子数の上限は, 現在のところ数十万から数百万に限られており, アボガドロ数個の粒子を取り扱うことは不可能である. そのためMD基本セルを考え, その周りにレプリカセルを仮想的に配置した周期境界条件が用いられる. 表面や薄膜の計算には仮想的に真空層を配置した周期的スラブ近似が用いられる. このようにすることで, 限られた粒子数のMD計算により, 巨視的な系の振舞いをシミュレートすることができるようになる. クーロン力の計算にはEWALD法を用い, 長距離まで働く力を効率良く計算する. 計算対象物質の原子間結合様式に従って, 様々なポテンシャル関数が使われる. 原子・分子の結合様式を反映して, イオン結晶系には2体ポテンシャル (レナード・ジョーンズ型, ボルン・メイヤー・ハギンス型, ソフトコア型など), 共有結合系には汎関数ポテンシャルや3体ポテンシャル (アーベル・ターソフ型やステイリンジャー・ウェーバ型など), 液晶や高分子系には剛性モデルやバネビーズモデルが開発され, 広く用いられている. 系の温度は速度スケーリング法または能勢の方法, 圧力はセルサイズスケーリング法またはパリネロ・ラーマン法により調節する.

MD法は各時間ステップにおける全粒子の位置と速度が厳密に求められるため, 原理的には実験で得られるほぼすべての物理量と, 実験で得ることが困難な物理量までも観測することができる. 以下に古典MD

法により数値的に計算することができ、実験との比較が可能な各種物理量をまとめる。

- ・ 温度、圧力（ビリアル）、内部エネルギー
- ・ 輸送係数
- ・ 赤外吸収スペクトル（双極子モーメント）
- ・ ラマンスペクトル（分極率テンソル）
- ・ 動的構造因子 $S(k, \omega)$
- ・ 静的構造因子 $S(k)$ 、動径分布関数
- ・ その他

実際の応用例としても、様々な系が対象となり計算されている。

- ・ 固相・液相・気相界面シミュレーション
- ・ 結晶化・融解
- ・ MBE・スパッタリング
- ・ 表面構造の緩和過程
- ・ 不純物の拡散、輸送過程、熱伝導
- ・ 圧力・温度依存相転移
- ・ 化学反応系
- ・ その他

これらのシミュレーションを通して、その物理化学現象の本質にせまり、そのメカニズムが解明されてきた。それによって近似理論やモデルの正否を確かめ、新しい機能性物質設計の指針を与えることも可能である。

古典MD法は、その基礎部分は確立されたとはいえ、例えば超大規模系への適用による“き裂の生成過程”のシミュレーションや、そのアルゴリズムの並列化、専用計算機の試作、更にはMC法や有限要素法などとのハイブリッドMD法、非平衡MD法などの様々な新しい方法が試みられている。詳細は文献[12],[15],[16],[18],[19]を参照されたい。一方、市販されている古典MD法のプログラムパッケージは、特定のOSを対象としたバイナリ提供であることが多い。したがってプログラム利用者から見た場合、例えば薄膜や高分子などの特殊な系を計算のするための各種拘束条件の導入を目的としたMD計算法自体の改造はほぼ不可能である。古典MD法のプログラムのソースコードは、日本化学プログラム交換機構(JCPE)[20]を通じて手数料のみで入手可能である。特にイオン結晶系については河村によって開発された、Fortran77言語による国産の古典MDプログラムMXDORTO[21]が優れている。いくつかのイオン結晶系(NaCl, AgI, CaF₂など)とSiやCなどの共有結合系(アーベル・ターソフ型またはスティリンジャー・ウェーバ型ポテンシャルによる)の古典MD計算には、我々によって開発されたC言語によ

る古典MDプログラムIEMD2[22]が利用できる。プログラムIEMD2はUNIX環境下における利用を強く意識したパッケージであり、LinuxやFreeBSDなどのPC-UNIX環境のもとで直接計算が可能となっている。プログラム構造はC言語の特徴を生かし、わかりやすく書かれているため、ユーザ独自の改造版プログラム作成の下敷としても適していると思われる。

4. 強結合近似MD法

第1原理MD法の発見とほぼ時を同じくして、強結合近似による電子状態を考慮したMD法が開発された[23, p.139],[24]。強結合近似MD法(Tight-Binding Molecular Dynamics: TBMD)は、内殻占有軌道は強く核と結合し、原子間結合には関与しないとする計算法であり、基本的に拡張ヒュッケル近似とMD法の組合せとみなすことができる。各原子の位置から強結合ハミルトニアンを構築し、それぞれの外殻電子間のSlater-Koster積分(重なり積分)を計算する。ハミルトニアンを構築するときに必要ないくつかのパラメータ(tight-binding parameter)は、あらかじめ対象物質の様々な状態を再現できるように第1原理電子状態計算などから決められたものであり、古典的な意味でのポテンシャル関数の仮定の手続きが含まれない計算である。

特に、従来古典MD法では取扱いが困難であった共有結合系に適用され、多くの興味ある成果をもたらしつつある。古典MD法で共有結合系の取扱いが困難な理由は、電子の共有に起因する化学結合が近傍の原子配置に強く依存し、したがってその多体力の表現が難しいためである。古典系ではスティリンジャー・ウェーバ型やアーベル・ターソフ型などの3体ポテンシャルや汎関数ポテンシャルなどが提案されてきたが、強結合MD法では、ハミルトニアンを解き、電子状態に起因する量子力学的な力(ヘルマン・ファインマン力)を直接評価することで各原子に働く力を計算する。最近ではSi系及びその表面構造、様々なサイズのクラスターの安定構造や、アモルファスSi系、Si-H系、C₆₀などのフラレン、カーボンナノチューブ、GaAs, Se, Ni, Fe系などが計算されている。

一方、強結合近似によったとしても、そのハミルトニアンの対角化に膨大な計算を要するため、大きな系の計算は急速に困難になる。そのため、近年では、密度行列を用いる方法や、フェルミ演算子を展開する方法など、様々な高速化計算手法($O(N)$ 法)が提案さ

れている [25]. 我々の研究室では, TBMD 法においてフェルミ演算子を多項式展開し, その対角和 (トレース) をとることで $O(N)$ 計算を達成している. このように TBMD 法は急速に進展している分野であり, 次章で紹介する第1原理 MD 法とともに, 特に電子系を考慮した点で, MD 法にとって重要な位置を占める.

5. 第1原理 MD 法

第1原理分子動力学法は, 1985年にCarとParrinelloによって定式化された [26]. “第1原理”(ab-initio: アブイニシオ)とは, 仮定したパラメータを一切用いずに, 量子力学の第1の基礎方程式から計算することを意味する [27]. 入力値としては原子番号, 原子質量のみを用い, すべての物理量の計算を行う手法である. すぐに予想されるように, 一般に, このような第1原理計算は非常に大規模なものとなる. 密度汎関数法 [28]~[31]の枠組みにおいては, この第1の基礎方程式に相当するのがKohn-Sham方程式である. 密度汎関数法によると, 「電子密度を与えると外場と基底状態の波動関数が一意的に決まる」及び「正しい電子密度に対して全エネルギーが最小になる」ことが定理として与えられる. これに次の近似「電子の交換相関エネルギーが電子の局所的密度にのみ依存する」: 局所密度近似 (LDA) を合わせて, 局所密度汎関数法におけるKohn-Sham方程式を自己無撞着 (self-consistent) に解くことにより, 系の電子状態を求めることができる. 第1原理 MD 法では, 求められた電子系の基底状態におけるヘルマン・ファインマン力を評価する. この方法では, 電子系の波動関数も仮想運動方程式を解くことにより時間発展させ, 原子位置の時間発展に追従した基底電子状態も同時に求めることができる, すなわち, 従来問題となっていたハミルトニアンなどの対角化に伴う膨大な計算から解放される.

CarとParrinelloらによるLDAに基礎を置いた第1原理 MD 法の提案から, その適用範囲のみならず計算方法も爆発的に進展し, 現在も様々な試みがなされている. 最近の進展を簡単にまとめる.

- ・ SD 法, CG 法
- ・ GGA 法 → 密度こう配
- ・ GW 近似 → バンドギャップの評価
- ・ 基底関数系 → plane-wave, mixed-basis
- ・ pseudo-potential, norm-conservation,

(ultra-)soft pseudo-potential

電子系の基底状態を正確に求めるために, 最急降下法

(SD 法), 前処理付き共役こう配法 (CG 法) などの, いわゆる非線形問題における最適化手法が適用される. GGA (generalized gradient approximation) 法は, パウリの排他原理や電子間クーロン相互作用に起因する電子系の交換相関エネルギーに対して, 電子密度のこう配による効果を取り入れる方法で, これにより鉄の基底状態 (強磁性体心立方構造) が正しく求められるようになったのはつい最近のことである. GW 近似は, 準粒子スペクトルを摂動計算により取り入れる方法で, 実際, LDA 計算における半導体系のバンドギャップのずれが大幅に改善されることが判明している. 電子状態を解く方法としては, このほかにも, 局在した電子をマフィンティン近似で取り扱う APW 法, 線形化マフィンティン法 (LMTO 法), グリーン関数法 (KKR 法) や, 混合基底法 (mixed-basis 法) などによってすべての電子状態を取り扱う方法がある [12, p.107], [23, p.43], [32]. これに対し擬ポテンシャル (pseudo-potential) を用いた平面波 (plane-wave) 展開法では, あるコア半径を仮定し, それより内側の占有軌道に対してはノードのない擬波動関数で代表させ, 結合に関与する外側の非占有軌道について平面波展開を行う方法で, これにより全計算量が著しく減少する. 擬ポテンシャルについては, 第1原理から求められたノルム保存型 (コア半径内でのノルムが保存される) の使用が一般的であるが, このままでは遷移金属などにおける空間的に非常に局在した電子軌道を限られた平面波の重ね合わせで表すことが難しくなってくる. そこでノルム保存の条件を外した, 「より軟らかい擬ポテンシャル」を用いる方法 (ウルトラソフト擬ポテンシャル法) も開発されている. これにより少ない平面波数においても精度の良い電子状態計算が可能になった. また実空間法などのいわゆる $O(N)$ 化も盛んに研究されている. 第1原理 MD プログラムに関しても, 最近ではバイナリ版による市販のパッケージのほかに, オリジナルのCarとParrinelloらの方法を採用している国産の第1原理 MD プログラム CAMP-Atami [33] がJCPEにて公開されている. ソースコードはFortran77でわかりやすく書かれている. 筆者らの知る限り, 現時点では, 第1原理 MD プログラムのソースコードを公開しているのはCAMP-Atamiのみである. 我々も第1原理 MD プログラムをC言語にて開発した. PC-UNIX上で動作する. CAMP-Atamiの仕様のみを参考にし, ほぼ一から開発しているため, ソースコードやファイルの互換性はない. 今後, 上に記した様々な計算手法を実

現し, CAMP-Atami に続いて公開できるようにしていきたい。

6. む す び

すべての場合に適用のできる万能計算法は存在しない。本論文ではMD法について見てきたが、もちろん、MD法には現時点で越えることのできない適用限界が存在する。例えば不純物を含んだ系について考えてみても、現状の第1原理MD法では、原子数が数百個程度からなる周期系に一つの不純物原子を考慮することが精いっぱいである。またMD法における時間スケールは一般にpsecから最大でもnsecオーダーであり、取り扱うことのできる系の大きさにも制限がある。しかしながら、これらについても、有限要素法などの他の計算手法とのハイブリッド化や並列化など、様々な試みがなされている[34],[35]。近い将来、これらの限界を超えた新しいMD法が開発されるかもしれない。

驚くべきことに、計算機シミュレーションは、ある条件において実験よりも正確な物理量を与えることができる。現実の実験の精度や限界を超えた領域で、計算機による理想的な“実験”が可能なのである。近年の計算機の急速な進歩や計算理論の発展は確実に人類の夢＝計算機による物質設計に近づいていることは間違いない。

謝辞 原稿の準備において太田康治氏にお世話になった。プログラムの開発には研究室の修士生や卒業生によるところが大きい。日ごろ御議論頂いている長谷川正之博士、進藤浩一博士に感謝する。

文 献

- [1] 日本物理学会(編), 計算物理学, 培風館, 1991.
- [2] 神原武志, 佐々木直行, 内藤正美, 淵上信子, コンピュータ物理の世界, ブルーボックス B849, 講談社, 1991.
- [3] H. Gould and J. Tobochnik, An Introduction to Computer Simulation Methods, 2nd ed., Addison-Wesley, New York, 1996.
- [4] K. Binder, ed., The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1995.
- [5] 富澤一隆, 半導体デバイスシミュレーション, コロナ社, 1996.
- [6] 青野茂行, 中島 威, 西本吉助, 細矢治夫(共編), “量子化学最前線,” 化学増刊 106号, 化学同人, 1985.
- [7] 足立裕彦, 森永正彦, 那須三朗, 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版, 1997.
- [8] 町田勝之輔, 分子力学法, 大澤映二(編), 講談社サイエンスエッセイ, 1994.
- [9] 谷口研二, 浜口智尋, “統合シミュレーションから見たプロセスシミュレーションの現状と課題,” 応用物理, vol.62, p.1076, 1993.
- [10] 加藤恭義, 光成友考, 築山 洋, セルオートマトン法, 森北出版, 1998.
- [11] 西館数芽, 西川 清(訳), R.J. Gaylord and K. Nishidate (著), 自然現象の計算モデル化 CAシミュレーション, トッパン, 1997.
- [12] 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, 共立出版, 1996.
- [13] 樋渡保秋, “計算機実験入門 その1~5,” 固体物理, vol.17, p.141, p.197, p.317, p.452, 1982, vol.18, p.144, 1983.
- [14] 上田 顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店, 1990.
- [15] 小竹 進(監訳), 志田晃一郎(訳), W.G. Hoover(著), 計算統計力学, 森北出版, 1999.
- [16] 田中 實, 山本良一(編), 計算物理と計算化学, 海文堂, 1988.
- [17] 河村雄行, パソコン分子シミュレーション, 海文堂, 1990.
- [18] 日本機械学会(編), 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, 1996.
- [19] 片岡洋右, 分子動力学法とモンテカルロ法, 講談社サイエンスエッセイ, 1994.
- [20] JCPE事務局: 茨城県土浦市西根西 1-7-12; (ホームページ <http://www.jcpe.net/>).
- [21] K. Kawamura, MXDORTO, Program number P029, JCPE.
- [22] K. Nishidate, M. Baba, K. Nishikawa, and TEAM-IEMD, IEMD2, Program number P113, JCPE.
- [23] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, Computational Materials Science, SOLID-STATE SCIENCES vol.129, Springer-Verlag, New York, 1999.
- [24] C.Z. Wang and K.M. Ho, “Tight-Binding Molecular Dynamics Studies of Covalent Systems,” in Advances in Chemical Physics, vol. XCIII, eds. I. Prigogine and S.A. Rice, John Wiley & Sons, 1996.
- [25] P. Ordejón, “Order- N tight-binding methods for electronic-structure and molecular dynamics,” Comp. Mat. Sci., vol.12, p.157, 1998.
- [26] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,” Phys. Rev. Lett., vol.55, p.2471, 1985.
- [27] 森川良忠, 寺倉清之, “第一原理分子動力学法(カー・パリネロ法),” 日本物理学会誌, vol. 48, pp.428-437, 1993.
- [28] 藤原毅夫, 固体電子構造, 朝倉書店, 1999.
- [29] 小口多美夫, バンド理論, 材料学シリーズ, 内田老鶴圃, 1999.
- [30] 狩野 覚, 関 元, 吉田元二(監訳), R.G. Parr and W. Yang (著), 原子・分子の密度汎関数法, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1996.
- [31] 里子允敏, 大西梢平, 密度汎関数法とその応用, 講談社サイエンスエッセイ, 1994.
- [32] 和光信也, コンピュータでみる固体の中の電子, 講談社サイエンスエッセイ, 1992.
- [33] CAMM フォーラム, CAMP-Atami, Program number P089, JCPE.
- [34] F.F. Abraham, J.Q. Broughton, N. Bernstein, and E. Kaxiras, “Spanning the length scales in dynamic simulation,” Comp. in Phys., vol.12, p.538, 1998.

- [35] A. Nakano, R.K. Kalia, and P. Vashishta, "Scalable molecular-dynamics," *Comp. in Sci & Eng.*, vol.1, p.39, M. Marder, "Molecular dynamics of cracks," *ibid.*, p.48, 1999.

(平成12年4月17日受付)



西館 数芽

平5金沢大自然科学研究科物質科学専攻了。同年岩手大学工学部電気電子工学科電子デバイス工学講座勤務。計算機支援による物質設計の研究に従事。助手。理博。日本物理学会、応用物理学会、日本数式処理学会各会員。



馬場 守

昭49東北大大学院工学研究科電子工学専攻(博士)了。同年(株)東芝総合研究所研究員。昭51岩手大学工学部電子工学科勤務。無機材料の光物性、金属酸化物薄膜の表面改質、半導体物性の研究に従事。教授。工博。応用物理学会、日本物理学会各会員。



柏葉安兵衛 (正員)

昭43東北大大学院工学研究科(博士)電子工学専攻了。同年岩手大学工学部電子工学科勤務。薄膜光変換デバイスの研究に従事。助教授。工博。電気学会、応用物理学会、日本表面化学会、日本真空協会各会員。



西川 清

昭46金沢大理学研究科化学専攻了。同年金沢大学理学部化学科勤務。平8より同大理学部計算科学科勤務。新しい分子理論の定式化やレーザーによる化学反応制御のシミュレーション等の研究。教授。理博。日本化学会、日本物理学会各会員。