

3P116

実空間密度汎関数理論に基づく Car-Parrinello 分子動力学法の実装

(兵庫県立大学¹、CREST-JST²、東京大学³、筑波大学⁴)
重田育照^{1,2}、小泉健一³、神谷克政^{1,2}、岩田潤一^{2,4}、押山淳^{2,3}

[序] 近年、ナノスケールにおける興味深い系の物性や反応、例えばナノ界面の電子構造、生体内物質や超分子化学などで起こる化学反応が研究対象として盛んに研究されており、理論計算、特に第一原理計算のターゲットも1千~1万あるいはそれ以上の原子数からなる系へと広がりを見せている。実際、我々は並列効率の非常に優れた実空間密度汎関数理論(RSDFT)を用いて、1万原子のSiワイヤーの第一原理計算を筑波大学T2K上で行い、その1点計算に2週間程度と、現実系の計算が手の届く所に来ている[1]。しかし粒子数の増大に伴い、系の物性を記述する為には、単一の構造だけでなく統計力学的な配置(エントロピー)の寄与も重要となってくる。そのような統計力学的な寄与を考慮に入れる為には、通常、分子動力学(MD)やモンテカルロ(MC)シミュレーションが用いられる。古典MDが扱える系の規模としては最大で数億原子からなる系の計算例があるが、化学反応や先のナノスケールの現象は古典的力場関数では精度よく記述できない場合が多く、第一原理に基づいた分子動力学法の実現が必須である。しかし、取り扱える系のサイズは数百原子と激減する。

1985年にCarとParrinelloは、古典MD法と密度汎関数理論とを巧みに組み合わせた第一原理分子動力学法(CPMD)を提唱した[2]。それ以来今日までの25年ほどの間に、種々の基底やアンサンブルに対する拡張系CPMD法が提案され、多様な系に適用されてきた。実空間差分法に基づくCPMD法はSchmidtらによって初めて実装されたものの[3]、精度をコントロールするのが難しく、その適用例が極めて少ない。そこで我々は、RSDFT法に基づくCPMD法を周期系・非周期系の両方のコードに対して実装し、テスト系としてSi結晶やC₆₀分子の動力学に適用した。

[計算結果] 図1は、Siの結晶(単位格子長 $a=20.522\text{\AA}$ 、単位セル内に64原子配置)のNVT分子動力学の計算結果(T=300K)である。用いた交換相関汎関数はLDA Ceperley-Alder、メッシュ長は $dx\sim 0.43\text{\AA}$ ($E_{\text{cut}}\sim 54\text{ Ry}$ に相当) 時間刻み $dt=0.1\text{fs}$ である。保存量である擬エネルギーの誤差は最大約 $1.6\times 10^{-7}\text{ a.u./atom}$ であり、非常に高い精度でエネルギー保存が成り立っている。この結果は、本実装における速度ベルレ法を用いた能勢・フーバー

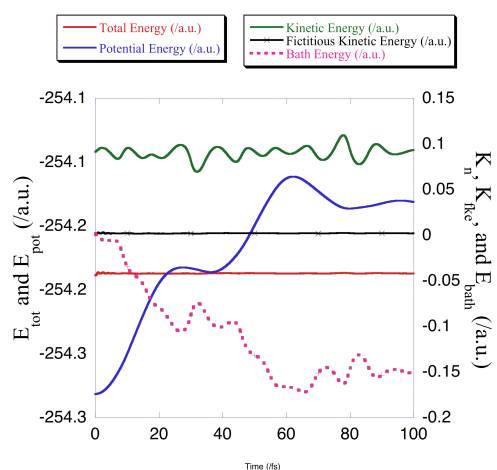


図1 エネルギー変化(Si_{64} : Γ 点計算)

熱浴法が、ベルレ法に基づく 2nd generation

thermostat を使った Schmid らの実装でのエネルギー保存性よりも優れている事を示している。64 原子の場合 Xserve 2.8 GHz 8core で 0.1ps 当たり約 12 時間と、第一原理 MD としては許容範囲の計算時間である。より小さなカットオフでも十分ダイナミクスが安定である事も確認している。

次に、より粗いメッシュ長での、さらに大きな

系の計算例を示す。Si の結晶(単位格子長 $a=30.78\text{\AA}$ 、単位セル内に 216 原子配置)の NVT 分子動力学の計算結果($T=500\text{K}$)である。用いた汎関数は LDA、メッシュ長は $dx \sim 0.85\text{\AA}$ と非常にメッシュの粗い計算例である。この程度のメッシュ長は Schmid らの報告例にはない。図2に擬エネルギーの誤差の時間-仮想電子質量依存性を示す。 $dt=0.05\text{fs}$ では仮想質量が軽い時にエネルギードリフトが見られるが、適切な仮想質量を用いる事により安定したダイナミクスを得る。 $dt=0.1\text{fs}$ では軽い時にエネルギー保存が破綻するものの、 $\mu > 400 \text{ a.u.}$ 以上では非常に安定しており、誤差は最大約 $2 \times 10^{-6} \text{ a.u./atom}$ とエネルギー保存が非常に良い。その他の詳細は当日報告する。

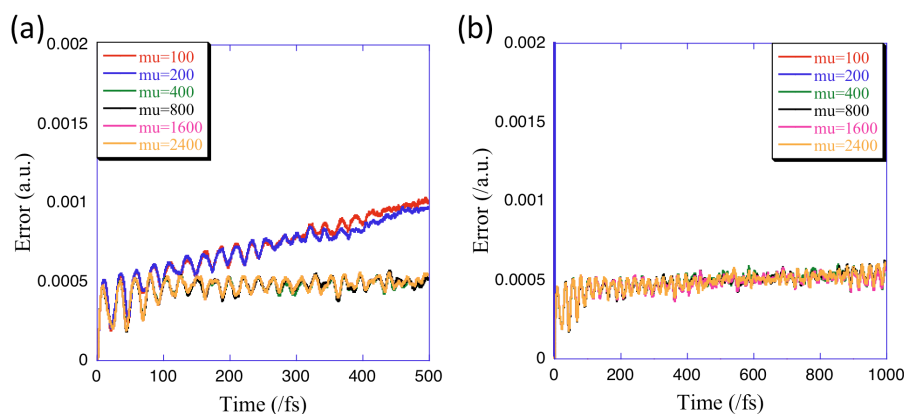


図 2 誤差の時間刻み-仮想質量依存性 (Si_{216} : Γ 点計算) (a) $dt=0.05 \text{ fs}$ 、(b) $dt=0.1\text{fs}$

文献

- [1] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).
- [2] R. Car, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55, 2471 (1985).
- [3] R. Schmidt, J. Comp. Chem. 25, 799 (2004).