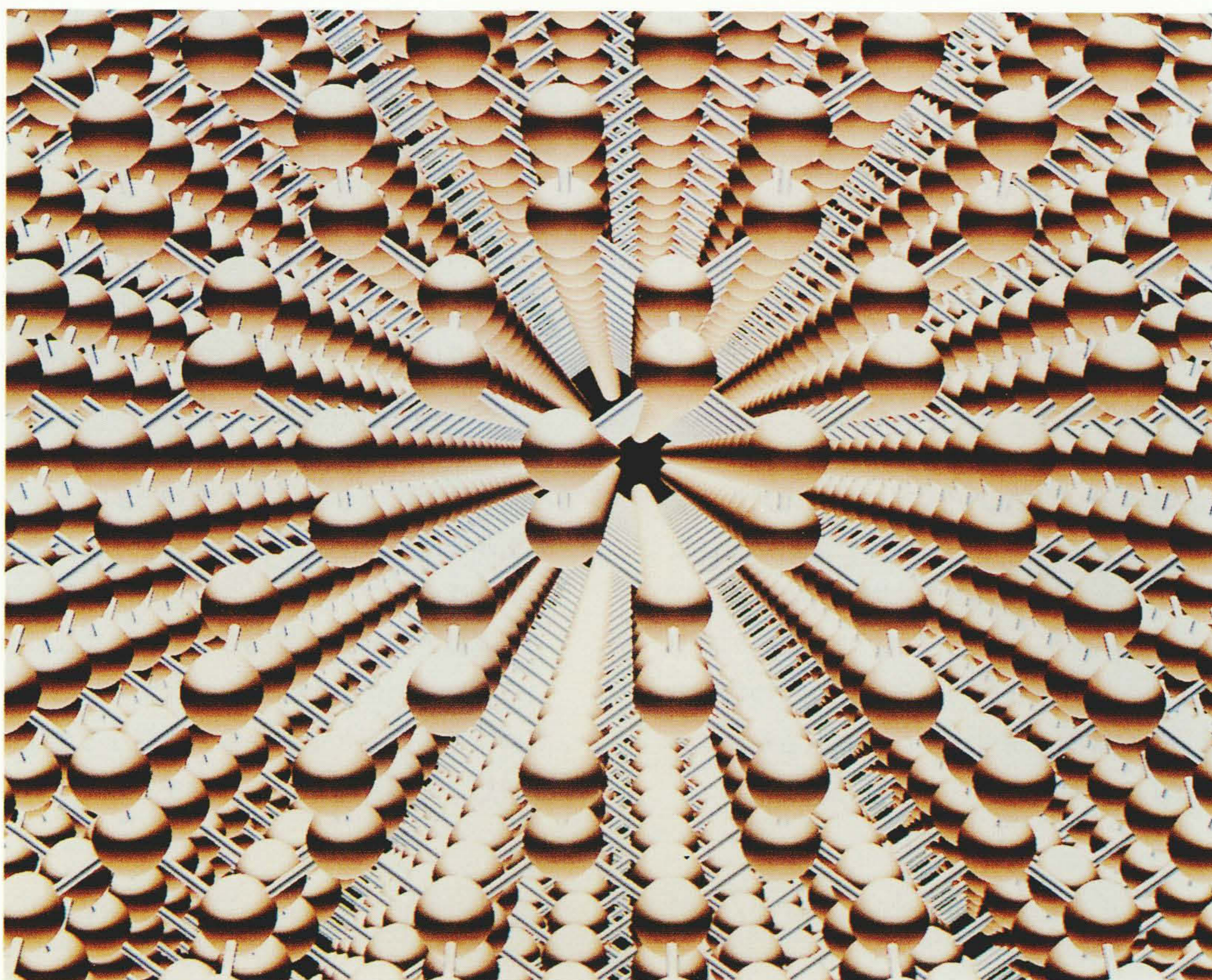


# 分子動力学シミュレーションによる材料分野への適用

## Molecular Dynamics Simulations in Materials Science

井原 茂男\* *Shigeo Ihara*  
伊藤 智\*\* *Satoshi Ito*  
宇田 毅\*\*\* *Tsuyoshi Uda*  
佐々木直哉\*\*\*\* *Naoya Sasaki*



シリコン結晶内部の原子配列 シリコン原子を球で、原子間の結合を棒で表示した。

超微細加工技術の進歩により、原子レベルでの加工が可能になるとともに、不純物原子ひとつによるデバイス性能への影響が懸念される時代になってきた。そこで、測定結果の検証やまだ解明されていない現象などを原子レベルのシミュレーションによって理解し、予測することがますます重要になっている。

原子レベルのシミュレーションは、以前は物理の

原理的な問題にしか適用できなかったが、最近スーパーコンピュータ、高性能ワークステーションによって、より現実に即した問題に適用することができるようになってきた。ここでは、材料分野でのシミュレーションとして原子レベルの運動を解析する分子動力学シミュレーションに焦点をあて、スーパーコンピュータによって可能になったいくつかの事例を概観する。

\* 日立製作所 中央研究所 工学博士    \*\* 日立製作所 中央研究所 理学博士    \*\*\* 日立製作所 基礎研究所 理学博士  
\*\*\*\* 日立製作所 機械研究所

## 1 はじめに

原子レベルでのシミュレーションは、材料で起こるさまざまな観測不可能な現象を可視化し、探究する手段として活用されてきた。今や実験的にはSTM(走査トンネル顕微鏡)などの発達によって、原子一つ一つの移動や除去などの原子レベルの加工が可能になりつつある。一方で不純物原子一つの運動や、原子一つ分の欠陥の存在がデバイス性能を左右するとも言われている。したがって、現象のより深い理解や新たな現象を予測する上で、材料の原子レベルでのシミュレーションの重要性がますます高まっている。

原子レベルのシミュレーション手法には、原子の電子軌道から化学反応を取り扱う分子軌道法、固体などの電子のエネルギーバンド構造を計算する手法、後述する分子動力学法などがある。従来、これらは単純で原理的な問題にしか適用できなかったが、高速のスーパーコンピュータの出現、および計算アルゴリズムの進歩により、測定と比較できるより現実的な問題に適用が可能になってきた。それぞれの手法の適用範囲と計算負荷の関係を図1に示す。スーパーコンピュータで数時間の計算を行うと仮定すると、電子状態の計算では原子の数は数十個程度で原子の配置構造が求まるだけであるが、電子状態の計算を省くと原子数は数百から数万個まで扱え、

原子の運動状態が計算できる。ここでは、スーパーコンピュータの出現によって、最も大きな進歩がみられた分子動力学に焦点をあて、スーパーコンピュータによって可能になったいくつかの事例について述べる。最近では、高性能ワークステーションによって、スーパーコンピュータでなければできなかったような大規模な計算も可能になりつつあり、ワークステーションとスーパーコンピュータの組み合わせによる使い勝手の向上が進んでいる。

## 2 分子動力学法の計算方法

分子動力学シミュレーションでは、原子がマイクロに運動している様子と集団としてのマクロな性質とを同時に調べることができる。そのため、原子レベルの解析が必要な半導体デバイス工学、プロセス工学、材料工学、分子生物学、宇宙工学など、将来の科学や工学できわめて幅広い応用が期待されている。

図2に示すように、まず実際のシミュレーションでは大まかな原子の配置を決め、各原子に速度を与える。次に系を構成しているおのおのの原子に働く力を求め、原子の運動方程式を数値的に解く。このようにして、各時刻の各原子の位置と速度を計算する。各時刻の系のすべての原子の位置と速度から、温度などの統計的なマクロな状態と、個々の原子の運動などのマイクロなふるまいを

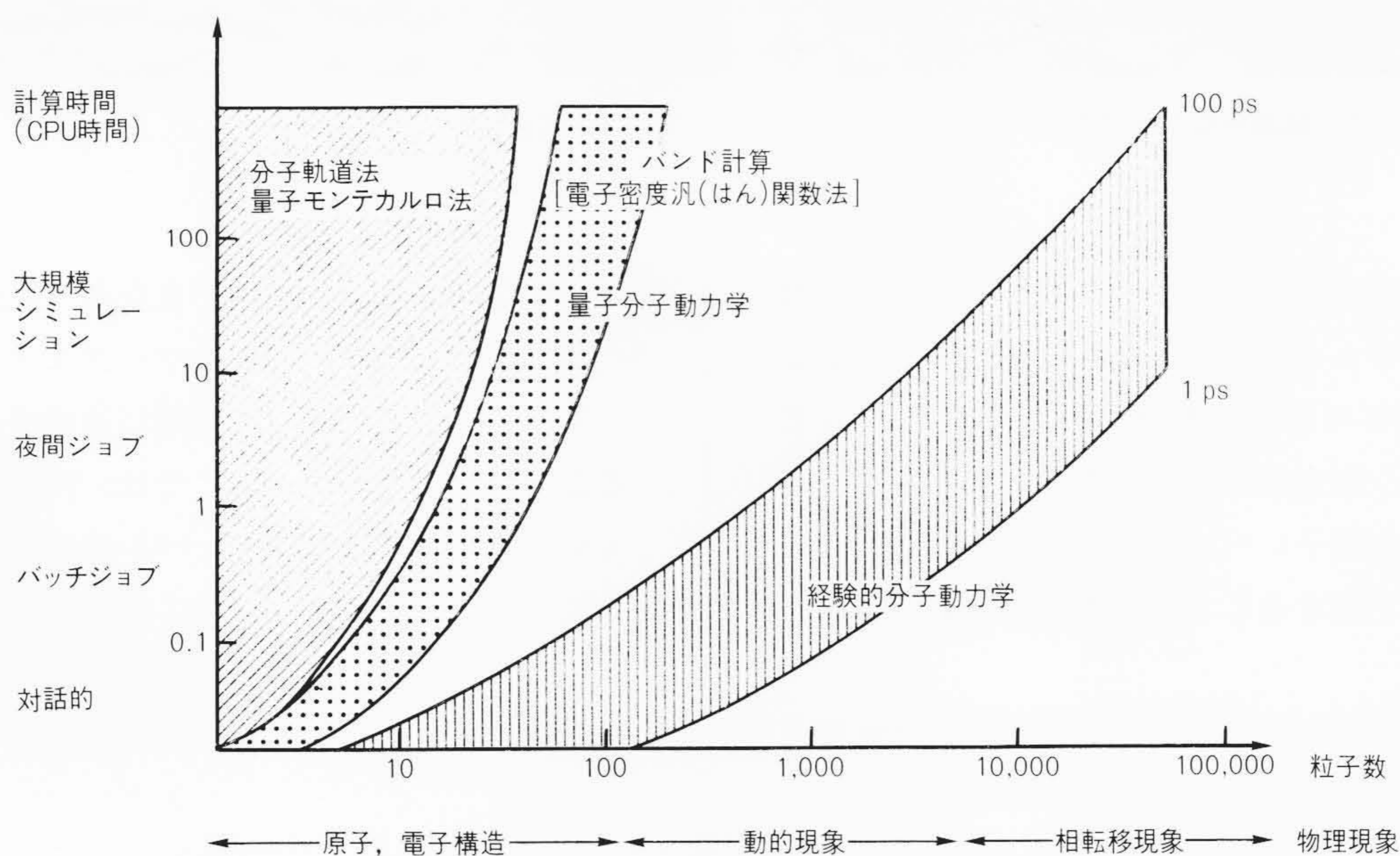


図1 原子レベルシミュレーションの適用範囲と計算時間の関係 粒子数が増えるに従って解析できる物理現象が拡大し、各計算手法を用いたときのおおのの解析で必要となる計算時間を示す。

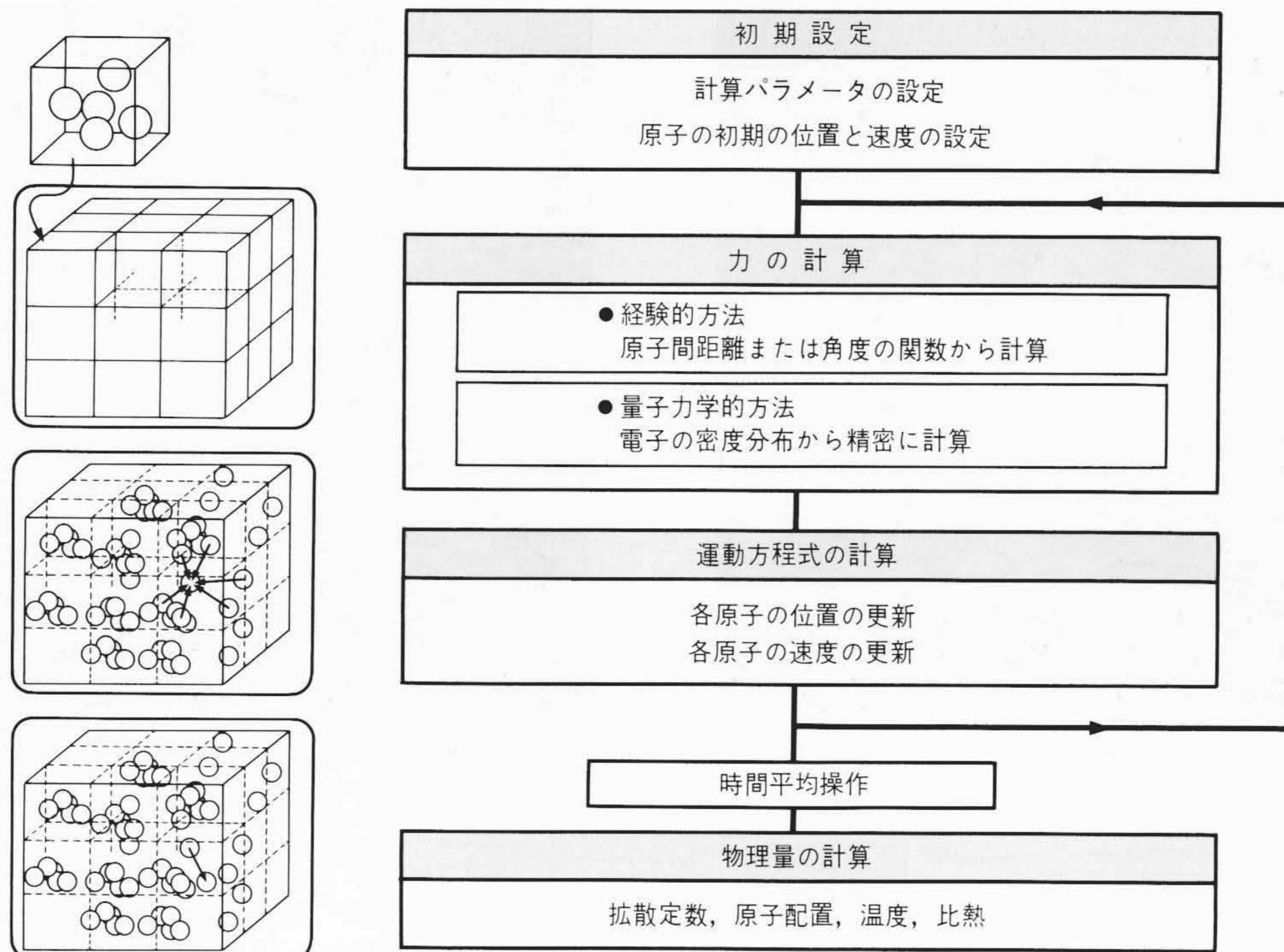


図2 分子動力学シミュレーションの計算手順 まず、大まかな原子の配置を決めておく。おのおのの原子に働く力を求め、運動方程式を解き、各原子の位置と速度を時刻ごとに計算する。各時刻の各原子の位置と速度から、統計的なマクロな状態と、原子のミクロなふるまいを調べる。

調べることができる。

しかし、分子動力学では各原子ごとに作用を及ぼしあっている原子の間の力を各時刻ごとに計算するため、計算量が膨大になり、計算機の計算速度がネックとなってその適用範囲が限定されている。そのため、適用範囲の拡大あるいは実用化の推進にはプログラムの高速化が不可欠となっている。通常は、原子間の力を原子間距離やその間の角度の簡単な関数で表し、パラメータの値も実験的に合わせた経験的な分子動力学を用いる。

最近、量子力学の基本に立ち戻って電子の密度分布を求めることにより、原子間の力を精密に決めながら原子の運動の計算を行う量子分子動力学法が提案された。電子の状態を求めるための固有値計算を含むため、スーパーコンピュータでも数十個の原子に対して数十時間の計算になる。しかし、従来得られなかった電子状態の変化と動的な原子の変化とが関連づけられるため、スーパーコンピュータで盛んに用いられる手法になった。現在ではこの手法によって次々と新しい成果が生まれている。

以上述べてきたように、ポテンシャルの精度と取り扱う系を大きくしたときの精度の向上のトレードオフを考え、問題に応じて経験的方法か量子力学的方法かを選び、

それに応じて計算時間によってワークステーションか、スーパーコンピュータを使うかを決める必要がある。また、初期座標の生成、データ解析、アニメーション作製ではワークステーションによる対話的な作業が必要になっている。

### 3 量子分子動力学法のシリコン表面への適用

最もよく研究され、デバイス工学上も重要なシリコンの表面でさえ、原子の配置や電子状態については未解決の問題が多い。そこで、量子分子動力学法を使って、原子の運動と安定配置構造を調べてみることにした。開発したプログラムでは、計算アルゴリズムの改良やプログラムの最適化により、従来プログラムの50倍の計算速度をスーパーコンピュータで実現できた。その結果、100個程度の原子に対して、初期配置や速度を変えたときの表面原子のふるまいを動的に調べることが可能になった。

表面のシミュレーションでは、切り出した後のシリコン表面の原子が、ダイマと呼ばれる二つずつつながったペアを作り、別の安定構造へと3 ps(ピコ秒)という極めて短い時間で変化する様子を調べることができた。切り出した直後の様子を図3に、ダイマを形成した様子を

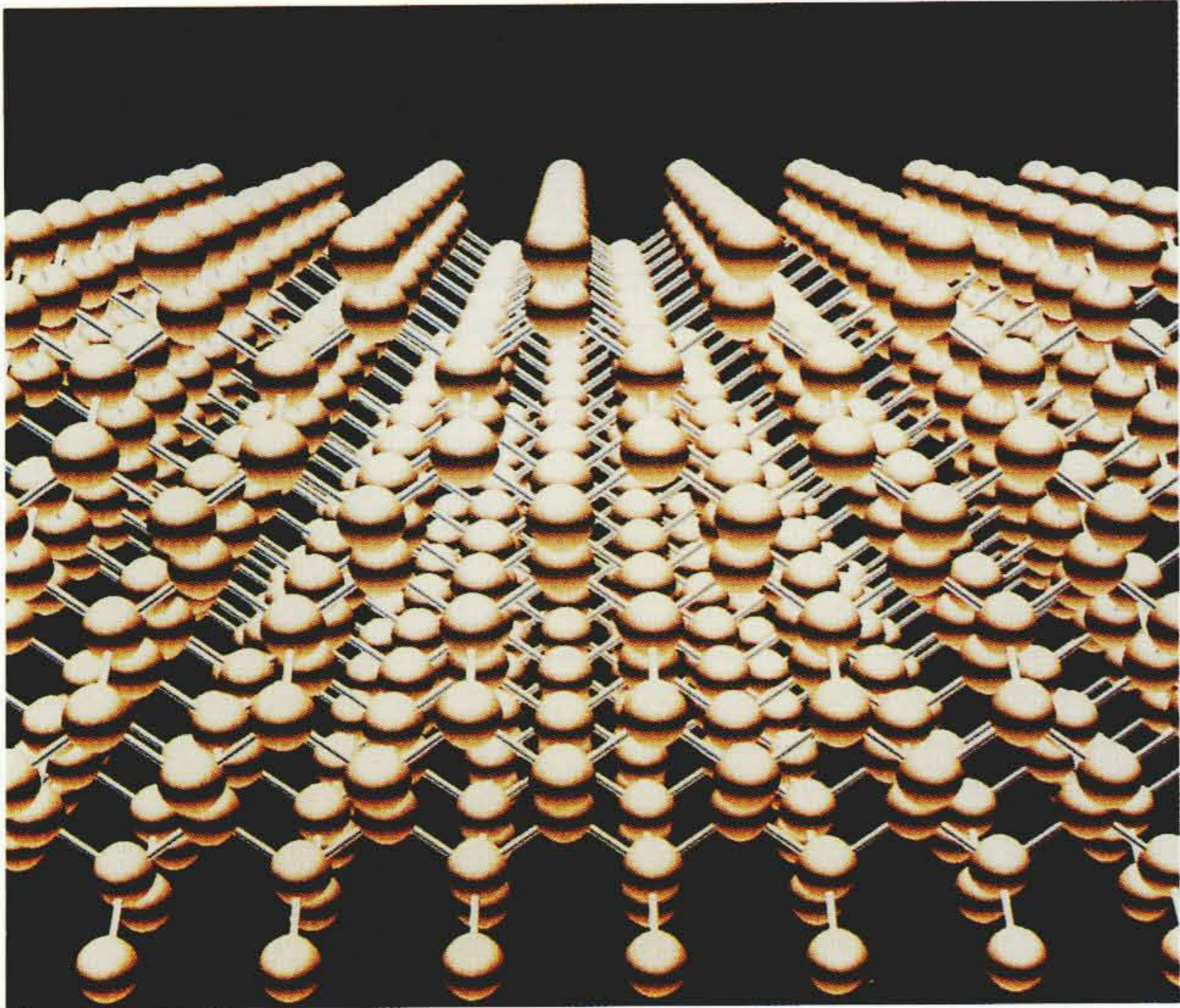


図3 切り出した直後のシリコン(100)表面 ここで(100)は結晶の方向を示す。

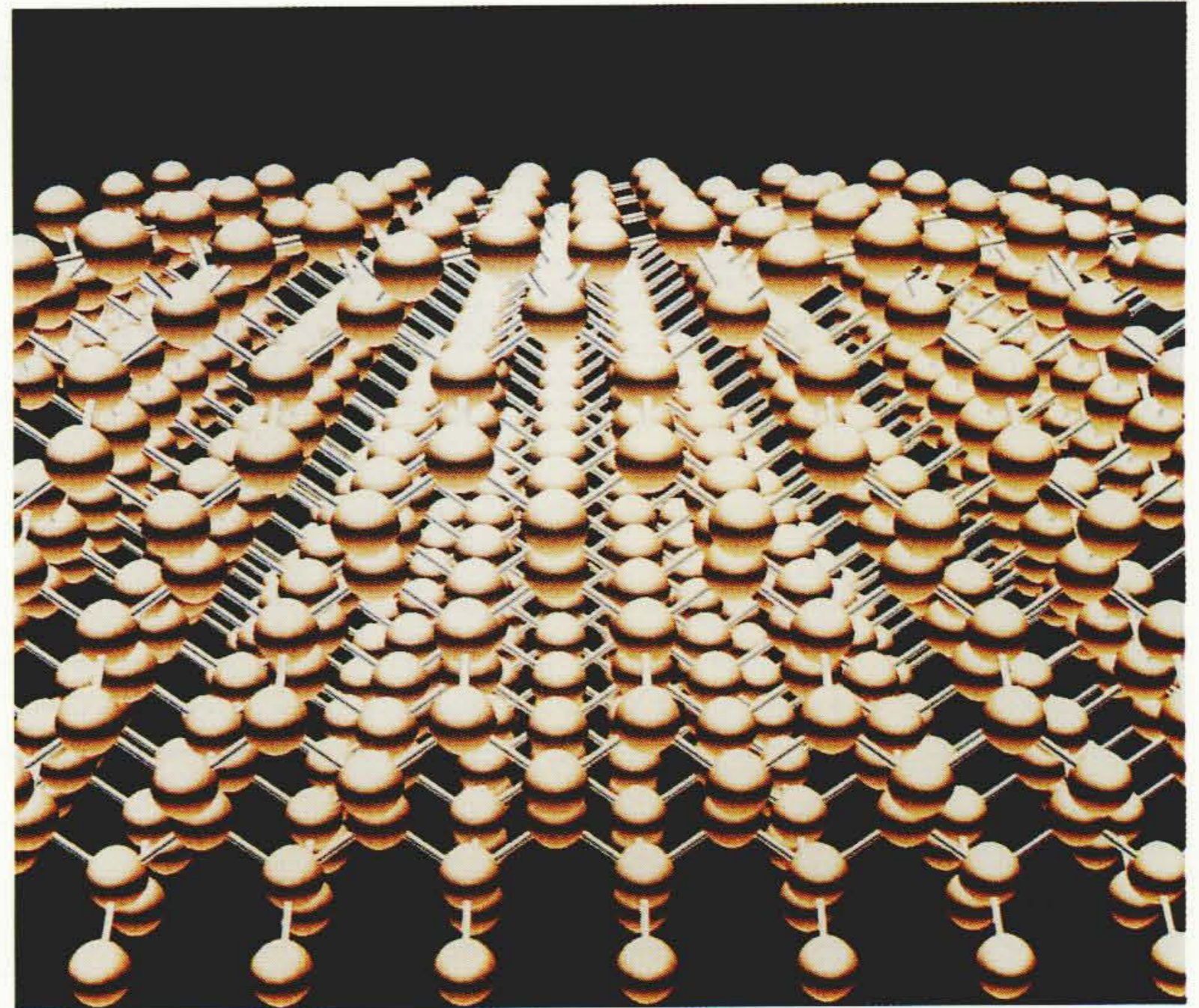


図4 ダイマを形成した安定なシリコン表面(設定温度は室温) 表面の原子が二つずつ対を成すボンド(ダイマ)を形成する。

図4に示す。二つの原子が上下して位置する非対称のダイマが得られ、図4に示したように引き続く数ピコ秒の間では振動せずにそのままの安定した状態であった。シリコン表面では、従来ダイマが抜けた空孔ダイマが欠陥構造として考えられていたが、それ以外の表面欠陥構造として、図5、6に示す別の欠陥構造が存在することを新たに予測することができた。

(1) 図5に示すように、ダイマを構成する二つの原子が共に表面から内部の格子欠陥位置まで落ち込んで安定す

るときは周囲のダイマは対称になる。ここではこれ以上述べないが、このほかにも格子欠陥位置にあるダイマと空孔ダイマとが一つずつ並んでできた欠陥構造が存在する可能性を計算から示すことができた。

(2) 図6に示すように、ダイマを構成する二つの原子のうち一つは表面から内部の格子欠陥位置まで落ち込み、もう一つの原子は表面に残っている高非対称ダイマとも言うべき欠陥構造を見いだした。この構造は、STMで見いだされた構造のよくわかっていない欠陥の構造モデル

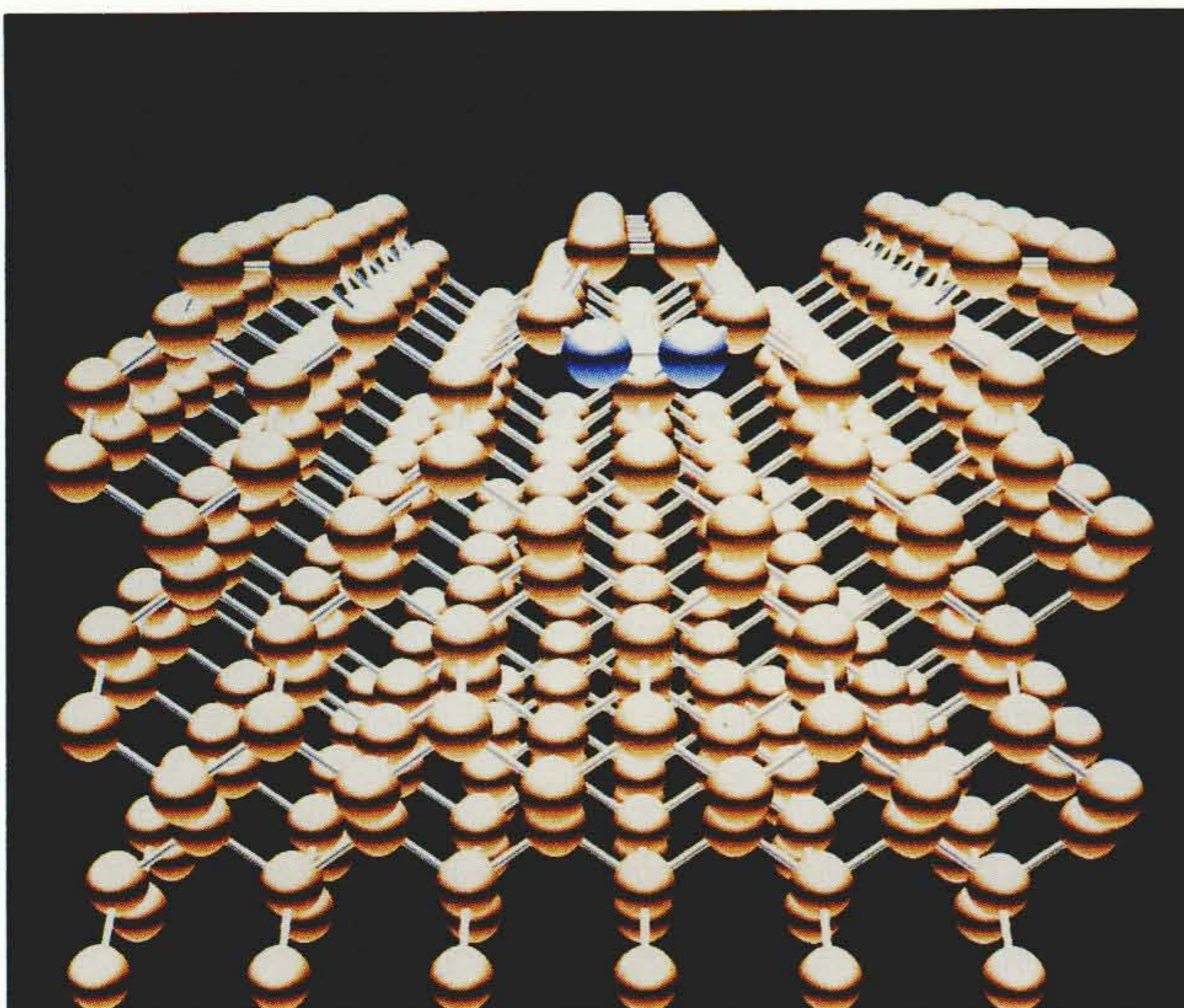


図5 シリコン(100)表面の新しい欠陥構造 格子欠陥に位置するダイマの原子を青色で表示した。

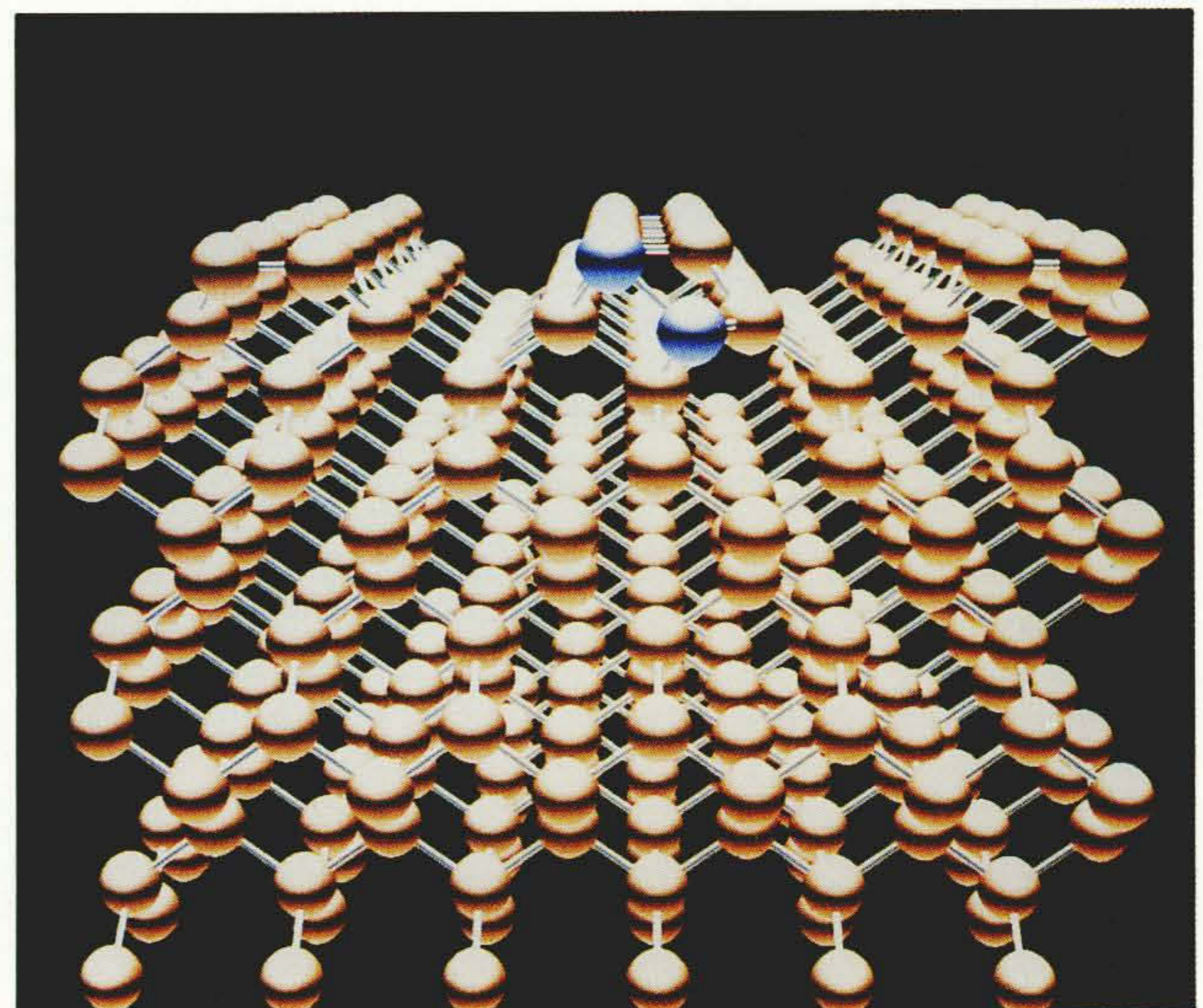


図6 シリコン(100)表面の別の新しい欠陥構造 表面から突き出た原子と落ち込んだ原子とを青色で表示した。

として有力であると考えられる。

これらの欠陥構造は、今後の実験による検証と確認が待たれている。

#### 4 経験的方法とその適用例

経験的分子動力学法では、原子間の力の精度が粗いため適用範囲が限定されるが、数百個以上の原子数の計算がスーパーコンピュータで可能になる。そのため、巨大分子や巨大な系でないと扱えないマクロな問題に多く適用されている。ここでは、巨大な炭素分子構造の予測および機械摩擦への典型的な適用事例について述べる。

##### 4.1 新しいフラレン構造予測

従来炭素原子が相互に結合してダイヤモンドやグラファイトになることが知られていたが、1985年にまったく別のサッカーボール状の中空のかご形分子構造が発見された。また、サッカーボール状以外にチューブ状の構造も発見され、フラレンと呼ばれている。その特異な形状から半導体、超伝導体、触媒機能などさまざまな特性を持つ将来の新材料として世界的に研究が活発になってきている。原子間の距離以外に角度に依存するポテンシャルを用いたシミュレーションにより、**図7**、**8**に示す形状をとる以下の特長を持つトーラス型のフラレン構造の存在を予測した。

(1) 球状構造のように安定しているが、チューブほど巨大ではない炭素原子360個から成る5回の回転対称性を持つ安定分子である。

(2) 筒の直径0.88 nm、内径0.78 nm、外径2.26 nmのナノメートルスケールのトーラス構造である。

(3) 炭素原子の六角形を基本とし、内壁に七角形、外壁に五角形を持つかご形構造である。

力学的に硬く安定な球構造と、太さや巻き方によって電気伝導性の変化するチューブとの中間となるトーラス構造を持つため、硬くかつ電氣的制御が容易であり、量子効果デバイス材料、マイクロマシンの将来型であるナノマシンのパーツなど、多方面での応用が将来可能と予想され、今後の発展が期待される。

##### 4.2 ミクロな流れや熱の伝搬への応用

計算機内部の冷却や磁気ディスクの摩擦現象などのミクロな流れや熱の伝搬現象に分子動力学法を応用することが期待されている。特に摩擦・摩耗は機械設計および機械加工上避けられない現象であり、この現象に伴う熱発生メカニズムを原子レベルでとらえることが重要になっている。そこで鉄を材料とした二つの物体を滑らせたとき、摩擦によって熱が発生し物体が減速していく過程を調べてみた。

シミュレーションでは、**図9**に示すように約1,000個の原子で構成したモデルを用いた。原子間距離に依存するポテンシャルを用い、接触する原子の間でのポテンシャルを変えて摩擦特性がどう変わるかを調べた。滑りを開始する前の物体の温度は約300 Kであるが、滑りを開始した後では接触面での原子振動が活発になり、熱の発生による温度上昇がみられる。またこれに伴って、二物体

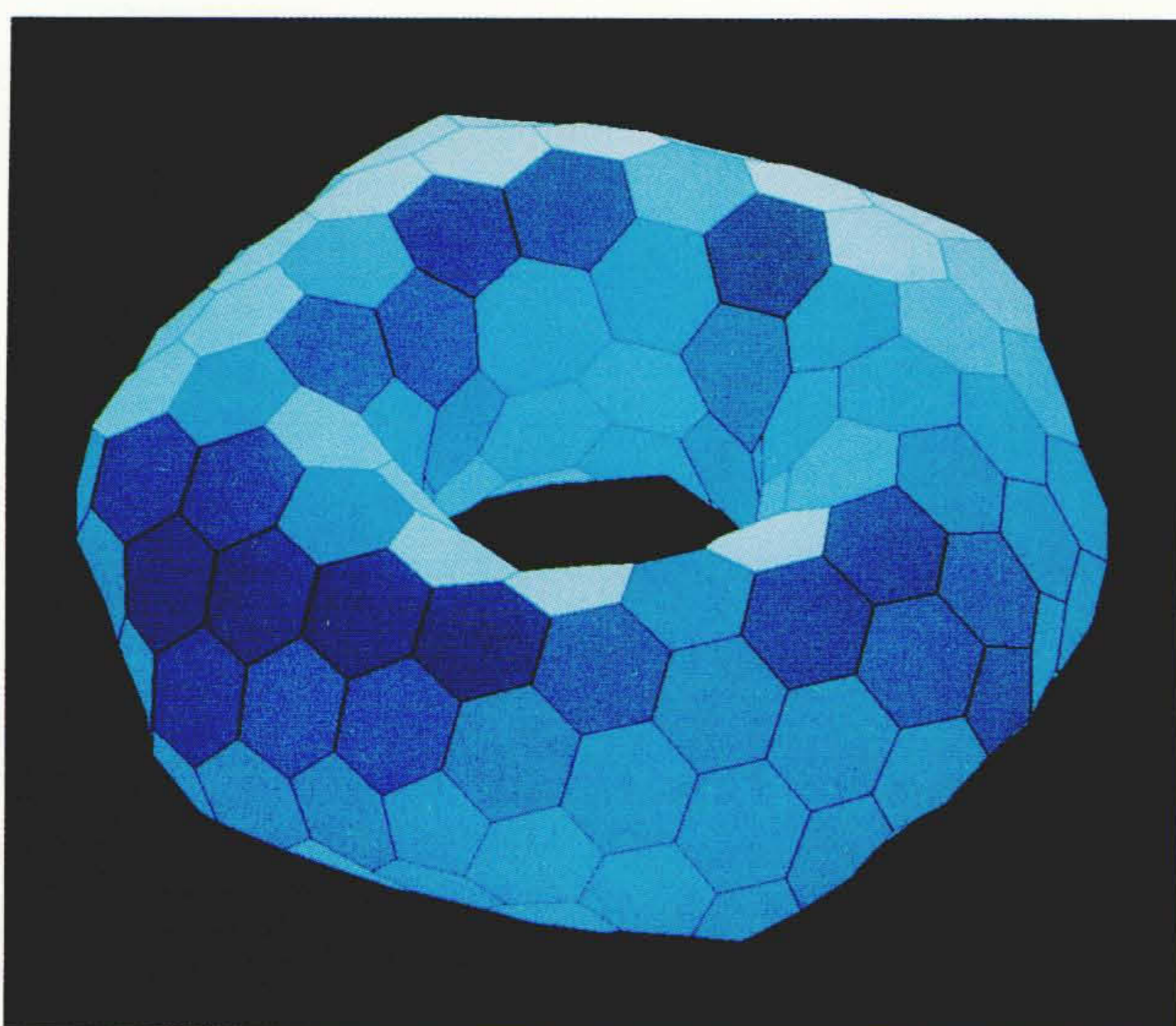


図7 トーラス形状のフラレン分子 炭素原子が作る五～七角形で分子構造を表示した。

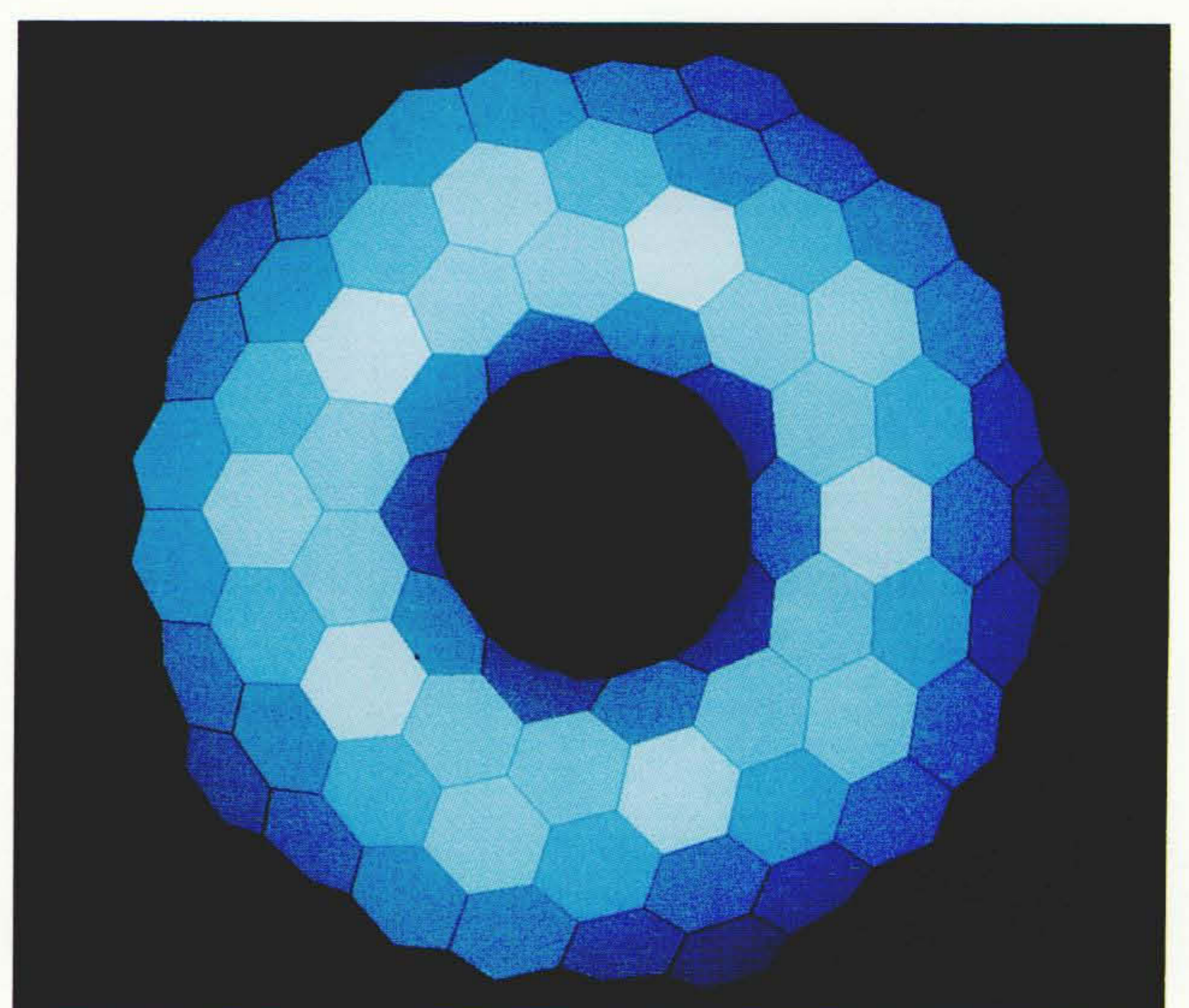


図8 トーラス形状のフラレン分子(上からみた図) 五回の回転対称性を持つ分子である。

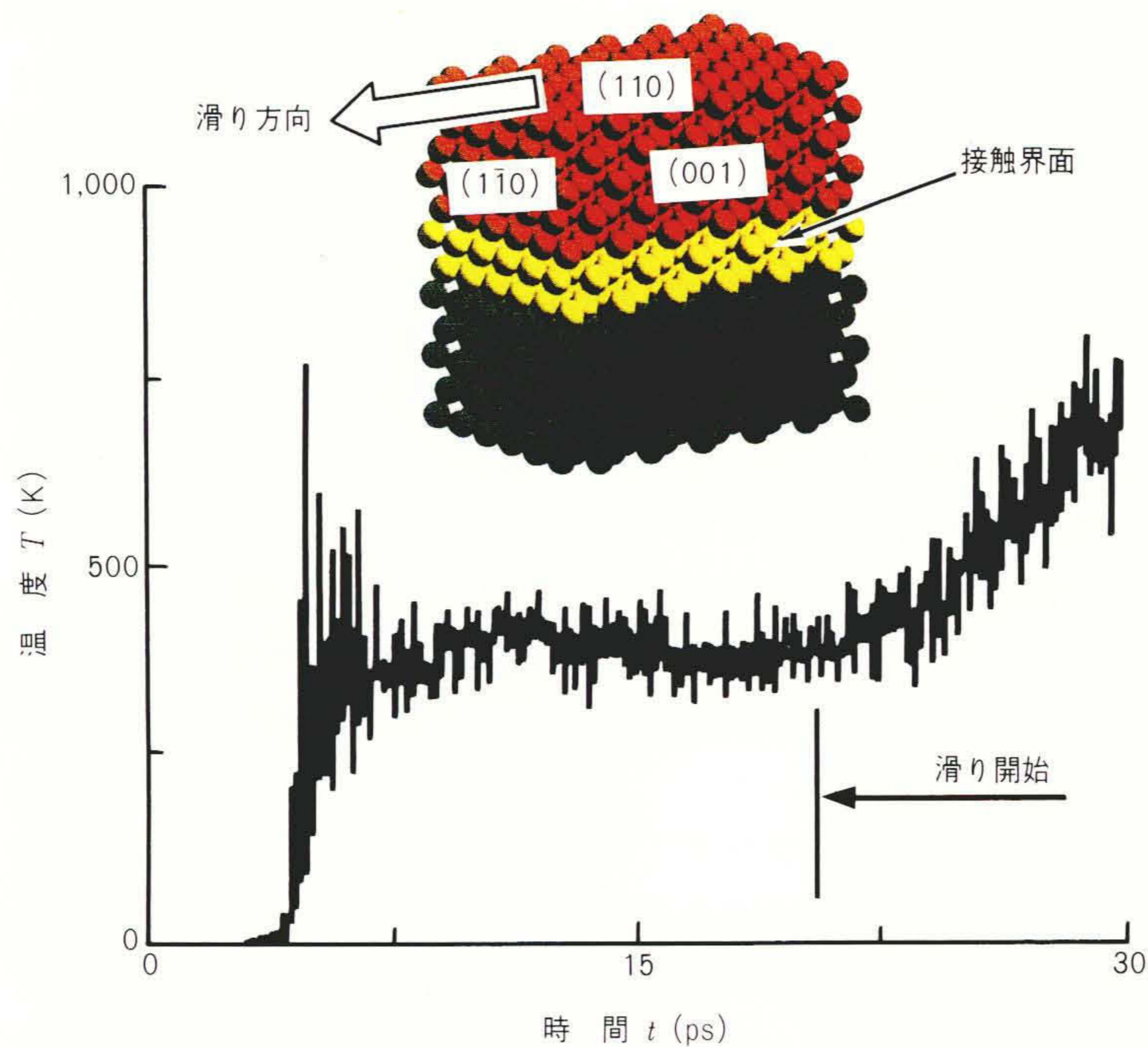


図9 界面の接触による温度の時間変化の様子 鉄の原子を球で表示した。

の相対速度の減少が確認できた。接触面間のポテンシャルの値を小さくし、力の到達距離を長くすると、動摩擦力が減少する傾向がみられた。この結果、界面の原子配列を変えることによって摩擦力を小さくし、熱発生を抑える可能性が示唆できた。

## 5 おわりに

以上、原子レベルのシミュレーション手法として分子動力学法を取り上げ、スーパーコンピュータによって可能になったいくつかの事例について述べた。シリコンの表面でのダイヤモンドの形成過程および新しい欠陥構造の量子

力学に基づいた計算は、スーパーコンピュータによって初めて可能になったものである。また、トーラス状のフラレン構造の予測は、シミュレーションによって直感的なイメージが具体化した事例である。最後にとりあげたマクロな現象を原子レベルで解析していく例も、今後発展するであろうアプローチの典型である。今後は、より現実的な問題にスーパーコンピュータを用いることにより、分子動力学シミュレーションがマイクロからマクロまでの領域の現象を理解する上で不可欠な道具になっていくに違いない。

## 参考文献

- 1) W. G. Hoover : Computational Statistical Mechanics(Elsevier, Amsterdam, 1991).
- 2) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett. 55 (1985)2471.
- 3) S. Ihara, et al. : Phys. Rev. Lett, 65(1990)1909.
- 4) R. J. Hamers and U. K. Köhler : J. Vac. Sci. Technol. A7(1989)2854.
- 5) H. W. Kroto, et al. : Nature(London)318(1985)162.
- 6) S. Iijima : Nature(London)354(1991)56, 356(1992)776.
- 7) S. Itoh, et al. : Phys. Rev. B47(1993)1703 ; S. Ihara, et al. : Phys. Rev. B47, May 15(1993).
- 8) 佐々木, 外 : 日本機械学会論文集58-554, A(1992), 66