

氏名	カジマ ヤスヒロ 鍛島 康裕
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第967号
学位授与の日付	平成26年12月17日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Fast Time-Reversible Algorithm for Rotational Motion and Its Applications to Molecular Simulation of Quasi-Liquid Layers on Ice-Ih (高速な時間反転対称型回転アルゴリズムと、その氷の疑似液体層シミュレーションへの適用)
論文審査委員	主査 教授 尾形 修司 教授 杉山 勝 教授 後藤 俊幸 教授 高橋 聡 教授 斉藤 真司（総合研究大学院大学）

論文内容の要旨

原子・分子を明示的に取り扱う原子論的なシミュレーションは、ナノテクノロジー、環境、デバイス開発など、様々な分野でその重要性が増している。著しい勢いで性能が拡大しつつあるスパコンを活用し、これまでは不可能であった長い空間スケールおよび長い時間スケールで、原子論的シミュレーションを行うことが強く期待されている。多数ノード多数コアを特徴とするスパコンを用いる場合、対象系の空間分割を基礎とする手法を採用すれば、取り扱う空間スケールを長くすることに大きな困難は無い。他方、長い時間の動力学シミュレーションは、分子内での高速な原子振動がシミュレーションでの時間ステップ長を制限するため、根本的な解決策が無いのが現状である。近似的な取り扱いで時間ステップを長くする方法の一つに、個々の分子を剛体として扱うシミュレーション法がある。

この剛体分子動力学シミュレーション法は、本来あるはずの分子内振動・変形を無視してしまっているものであるが、剛体近似しない場合の時間ステップが（特に水分子のように、軽い水素原子を含む場合）1fs以下に設定せざるを得ないのに対して、剛体近似する事により時間ステップを5fs程度にまで拡大することが可能となる。分子内での原子配置があまり変化しないとみなせる対象系においては、大いに期待できる方法である。そのため多くの剛体回転の数値アルゴリズムが開発されてきているが、それらはまだ不十分なものと

我々は考える。例えば、数年前に Hiyama et al によって提案された角速度ベルレ法は、非常にシンプルであり計算コストは低い、エネルギー安定性が低く、多くの場合で全エネルギーが時間経過と共に単調に増加する。Symplectic 法は、安定性は非常に高いが、計算ステップが複雑であり長い計算時間を必要とする。Gear の予測子-修正子法は時間反転対称性が無く、長時間での安定性が低い。そこで我々は最初に、Numerically Exactly Time-Reversible (NET) 法を提案した。これは、角速度ベルレ法よりもシンプルな物であり、安定性も高かったが、アルゴリズムの中に反復法により数値解を得る部分があり、その精度設定に任意性が残る点で不満が残った。そこで次に我々は、NET 法を改良して反復計算を無くし、完全な時間反転性を持ち、かつシンプルなアルゴリズムである Fast Time-Reversible (FT) 法を開発した。FT 法は、既存のどの数値アルゴリズムよりも簡単といえるものであり、様々なアーキテクチャの CPU で実際に最少の時間で計算できた。また、symplectic 法に迫る全エネルギー安定性を持っていた。剛体の回転記述のための、我々の目的に最も合っているアルゴリズムといえる。

上記 FT 法の実際のシミュレーションへの適用として、クーロン力計算のために Fast Multipole Method (FMM) を組み込み、MPI ライブラリー利用により並列化した剛体分子力学コードを作成した。このコードを用いて、真空中においた氷 (Ih 相; らせん転移の有無) の疑似液体層 (融点以下の氷表面に存在する流動性を持つ層) に関する大規模なシミュレーションを、様々なスパコンを用いて行った。なお、らせん転移を含んだ氷の初期状態の作成は、水素の配置に関して独自のアイデアで行った。シミュレーションに用いた氷のサイズは $0.06 \mu\text{m}$ ほどであり、水分子は剛体として扱い、水分子間の相互作用計算には定評がある TIP4P ポテンシャルを用いた。シミュレーションの温度は $T_m - 23 \text{ K}$, $T_m - 13 \text{ K}$, $T_m - 1 \text{ K}$ の 3 ケースで行った。ここで T_m は TIP4P での融点である。シミュレーションの結果、以下を見いだした: (i) 疑似液体層は凹凸を有し、その凹凸の位置は時間経過と共に変動する。この凹凸の高低差は 10 数Å程度であり、凹部の幅は大きいものでは直径 100\AA 程である。(ii) 比較的低温では (融点より 10K 程度以上低い場合)、疑似液体層の凸部の下層は凍っているが、凸部が移動して、そこが真空中に露出した場合には容易に融ける。そこに再び凸部が覆うと簡単に再結晶化する。(iii) 融点直下の温度では、疑似液体層凸凹部の下層は融けてしまっているが、その部分は融けているにも拘らず凸凹が無く、平らなシート状である。そしてこのシート状の疑似液体層の上に凸凹形状の疑似液体層が共存し、それらはマイクロな性質 (平均二乗変位, 分子間距離) に違いがある。特に上記 (i) と (ii) は、氷融解過程の新しい描像を与えている。また、氷が予想以上に多くの浮遊物質 (酸性物質など) を取り込む可能性も示している。

論文審査結果の要旨

原子・分子を明示的に取り扱う原子論的なシミュレーションは、ナノテクノロジー、環境、デバイス開発など、様々な分野でその重要性が増している。本論文では、最初に、剛体分子系に関する既存法に比べて高速な動力学シミュレーションアルゴリズムを開発した。剛体分子の動力学シミュレーションについては、既に多くの数値アルゴリズムが存在するが、それぞれにメリットとデメリットが共存している。例えば、Hiyama et alによって提案された角速度ベルレ法は、非常にシンプルであり計算コストは低いが、エネルギー安定性が低く、多くの場合で全エネルギーが時間経過と共に単調に増加する。Symplectic法は、安定性は非常に高いが、計算ステップが複雑であり長い計算時間を必要とする。Gearの予測子修正子法は時間反転対称性が無く、長時間での安定性が低い。そこで申請者は最初に、Numerically Exactly Time-Reversible (NET) 法を提案した。これは、角速度ベルレ法よりもシンプルであり、安定性も高かったが、アルゴリズムの中に反復法により数値解を得る部分があり、その精度設定に任意性が残る点で不満が残った。そこで申請者はさらに、NET法を改良して反復計算を無くし、完全な時間反転性を持ち、かつシンプルなアルゴリズムである Fast Time-Reversible (FT) 法を開発した。FT法は、既存のいずれのアルゴリズムよりも簡単といえるものであり、様々なアーキテクチャのCPUで実際に最少の時間で計算できる。また、Symplectic法に迫る全エネルギー安定性を持っている。総合的に、申請者の目的に最も合っているアルゴリズムといえる。

次に、螺旋転移有無を含めて、氷(Ih相)結晶の分子配置の作成法を新たに開発した。らせん転移を含むIh相の氷結晶の作成アルゴリズムは、水分子に含まれる酸素原子に関する配置は容易に決定できるが、水素原子に関する配置設定は、酸素分子間に一つだけ水素原子が存在する条件で、全体として原子分極がほとんど無いように作成する必要があるため、簡単ではない。そのため申請者は、ある位置の水素原子位置を最初に定め、その近傍の水素位置については、採りうるケースを全て列挙し、その中からランダムに1つを選択することを繰り返す方法を提案した。実際、この方法で得られた水素配置は、系全体として原子分極が大変小さくなり、らせん転移を含むIh相の氷結晶と考えることが妥当と分かった。

さらに、開発した動力学シミュレーションアルゴリズムをスパコン向けにインプリメントした。クーロン力計算のためには高速なFast Multipole Method (FMM) を組み込み、MPIライブラリー利用により並列化した。このコードを用いて、氷結晶を融点下の温度に保ち、表面での擬似液体層（融点以下で氷表面に存在する流動性を持つ層）の解析を、様々なスパコンを用いて行った。シミュレーションに用いた氷のサイズは $0.06 \mu\text{m}$ ほどであり過去にない大規模である。水分子間の相互作用計算には定評があるTIP4Pポテンシャルを用いた。シミュレーションの結果、以下を見いだした：(i) 擬似液体層は凹凸を有し、その凹凸の位置は時間経過と共に変動する。この凹凸の高低差は10数Å程度であり、凹部の幅は大きいものでは直径100Å程である。(ii) 比較的低温では（融点より10K程度以上低い場合）、擬似液体層の凸部の下層は凍っているが、凸部が移動して、そこが真空中に露出した場合には容易に融ける。そこに再び凸部が覆うと簡単に再結晶化する。(iii) 融点直下の温度では、擬似液体層凸凹部の下層は融けてしまっているが、その部分は融けているにも拘らず凸凹が無く、平らなシート状である。そしてこのシート状の擬似液体層の上に凸凹形状の擬似液体層が共存し、それらはミクロな性質（平均二乗変位、分子間距離）に違いがある。特に上記(i)と(ii)は、氷融解過程の新しい描像を与えている。また、氷が予想以上に多くの浮遊物質（酸性物質など）を取り込む可能性も示している。