

コウノ タカヒサ

氏 名 河野 貴久

学 位 の 種 類 博士（工学）

学 位 記 番 号 論博第299号

学位授与の日付 平成30年3月26日

学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士

学 位 論 文 題 目 Hybrid Quantum-Classical Simulation of Silicon Based
Material on Parallel Machine and Visualization Tool
(並列計算機を用いたシリコン系材料のハイブリッド量子古典シ
ミュレーションと可視化ツール)

論文審査委員	主 査	教授	尾形 修司
		教授	後藤 俊幸
		教授	高橋 聡

論文内容の要旨

コンピュータの最近の急速な発展により、コンピュータシミュレーションの利用は、バイオ、材料、流体、構造等の基礎研究分野のみならず、産業応用分野にも急速に広がりつつある。科学技術用の最先端計算機であるスーパーコンピュータは、メモリ分散型の並列計算機をベースに、マルチコア CPU やメニーコアを搭載したアクセラレータの利用が近年進み、超並列型アーキテクチャへと変化しつつある。この新しいアーキテクチャを持つスーパーコンピュータを活用できるシミュレーション法の開発が期待されている。特に実空間グリッドを用いる手法は、分散メモリ型のスーパーコンピュータで高並列化が可能なため、広く注目を集めている。

材料に関する原子論的なシミュレーションに際しては、経験的な原子間力を用いる古典分子動力学法と、電子状態計算を毎ステップ行なって得る原子間力を用いる第一原理分子動力学法のいずれかが通常用いられる。電子状態計算は適用対象系の範囲が広く高精度であるが計算量が多く、大規模系や化学反応の長時間シミュレーションはスパコンを用いても難しいことが多い。私が本研究で用いるハイブリッド量子古典シミュレーション法は、対象系を領域分割し、それぞれの領域に電子状態計算か古典分子動力学計算を並列に適用する方法であり、大規模系を高精度にシミュレートできるユニークな手法である。

本論文では、Si 系材料を対象に、産業界で興味を持たれている2つのテーマについてスーパーコンピュータ上でハイブリッド量子古典シミュレーションを実行する。その結果出力される複雑なデータセットを独自開発コードで可視化し、その結果明らかになった新たな微視的なメカニズムを説明する。

ハイブリッド量子古典シミュレーション法は、古典分子動力学計算の領域と電子状態計算の領域からなる分子動力学といえる。第2章から3章までに、このハイブリッド法の基礎となっている、古典分子動力学計算法と電子状態計算法を概説する。ハイブリッド量子古典シミュレーション法については第4章で説明する。第5章において、可視化に適したデータフォーマットとその可視化ソフトウェアの独自開発について説明する。ハイブリッド量子古典シミュレーションの結果データは、原子とイオンを表す粒子データと電子密度を表すグリッドデータからなる。これまでは、粒子データと格子データは別々に扱うことが多く、ハイブリッド量子古典シミュレーションのように同時に扱いたい場合は取扱いが容易でなかった。この問題を解決するために、粒子データと格子点データを合わせたファイルフォーマットを策定した。さらに、そのファイルを読み込んで可視化する可視化ソフトウェアを開発した。第6章及び7章においては、ハイブリッド量子古典シミュレーション法を2種類のSi系材料における、素過程の研究に適用したことを説明する。その際には、上記の独自開発可視化ソフトウェアをハイブリッド量子古典シミュレーションのデータ結果の解析に活用し、以下(1)及び(2)に説明する通り新たな知見を得た。

(1) デバイスの微細化が進むにつれて、結晶中の欠陥や構造による応力が系全体に与える影響が大きくなっている。ハイブリッド量子古典シミュレーションにより、外部応力場がどのように電子状態を変化させ、さらに物性値に影響を及ぼすかについて、シリコン結晶中の酸素原子の拡散に関して研究を行った。現実的な応力場を再現するため比較的大規模なシリコン系が必要となる。また、Si結晶中の酸素原子は、結合を組み換えながら移動する。ハイブリッド量子古典法において、酸素原子とその周辺領域は電子密度汎関数法計算を行い、その他の領域は古典的原子構造の計算を行い、両領域を力学的に接続して同時並列的にシミュレートした。また、酸素原子の拡散の最小エネルギー経路を求めるために、Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いた。シミュレーションの結果により、酸素原子の拡散バリアエネルギーは、シリコン系の歪み方向と歪の大きさに依存して、変化することを見出した。

(2) 高純度シリカガラスは、高い耐久性と機械的な強さを持つ材料である。また、光学特性や熱耐性などの特徴から、光ファイバーや半永久ストレージデバイスなどの産業上重要な材料として利用されている。シリカ(SiO_2)ガラスは、比較的高い耐水性を持つが、水分子とSi-O結合との反応によって多くのSi-OHが作られ、特性が変化する。そのため、水分子によるSi-O結合破壊の条件と反応過程を理論的に理解することは重要である。

私は、ハイブリッド量子古典シミュレーションを用いて、 SiO_2 ガラス中の水分子による Si-O 結合破壊反応のシミュレーションを行った。圧縮の場合に、dimer 状態の水分子によって Si-O 結合破壊の反応が見られた。水分子による SiO_2 ガラスの Si-O 結合破壊反応は、3つの過程で結合破壊反応が起ることが分かった。(i) dimer 状態の二つの水分子の間でプロトン移動が起こり $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ になる。 OH^- は Si に吸着して、5 配位の Si が作られる。(ii) 5 配位の Si の Si-O 結合が切れる。(iii) H_3O^+ の H^+ が、結合が切断する Si-O の O と反応する。一方、monomer 状態の水分子では、結合破壊の反応は起こらなかった。水分子による Si-O 結合の結合破壊反応のバリアエネルギーを調べると、monomer 状態の水分子の時に比べて、dimer 状態の水分子の時のバリアエネルギーは小さいことが分かった。また、圧縮によって、バリアエネルギーは低下することが分かった。最後に SiO_2 ガラス中の水分子の拡散について、ガラス中の空隙分布から調べた。空隙の可視化結果から SiO_2 ガラスの空隙はサイズが大きくそれぞれの空隙はつながっているため、水分子は内部を拡散して dimer 状態になると考えられる。

論文審査結果の要旨

コンピュータシミュレーションの利用は、バイオ、材料、流体、構造等の基礎研究分野のみならず、産業応用分野にも急速に広がりつつある。科学技術用の最先端計算機であるスーパーコンピュータは、メモリ分散型の並列計算機をベースに、マルチコア CPU やメニーコアを搭載したアクセラレータの利用が近年進み、超並列型アーキテクチャへと変化しつつある。この新しいアーキテクチャを持つスーパーコンピュータを活用できるシミュレーション法の開発が期待されている。特に実空間での並列計算化を志向する手法は、分散メモリ型のスーパーコンピュータで高並列化が可能なため、広く注目を集めている。

申請者は、Si 系材料を対象に、産業界で興味を持たれている2つのテーマについてスーパーコンピュータ上で、ハイブリッド量子古典シミュレーションを実行した。ハイブリッド量子古典法では、化学反応が顕著な領域にのみ電子状態計算を適用し、その他の領域には古典分子動力学法を適用することで、全体系の計算時間を並列計算環境で高速化する。その結果として出力される複雑なデータセットを独自開発コードで可視化することで、以下(1)及び(2)の新たな化学反応メカニズムを発見した。

(1) デバイスの微細化が進むにつれて、結晶中の欠陥や構造による応力が系全体に与える影響が大きくなっている。申請者は、ハイブリッド量子古典シミュレーションにより、外部応力場がどのように電子状態を変化させ、さらに物性値に影響を及ぼすかについて、シリコン結晶中の酸素原子の拡散に関して研究を行った。その際、現実的な応力場を再現するため比較的大規模なシリコン系が必要となることに留意した。Si 結晶中の酸素原子は、結合を組み換えながら移動する。ハイブリッド量子古典法において、酸素原子とその周辺領域は電子密度汎関数法計算を行い、その他の領域は古典的原子構造の計算を行い、両領域を力学的に接続して同時並列的にシミュレートした。また、酸素原子の拡散の最小エネルギー経路を求めるために、Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いた。シミュレーションの結果により、酸素原子の拡散バリアエネルギーは、シリコン系の歪み方向と歪の大きさに依存して変化することを初めて見出した。

(2) 高純度シリカガラスは、高い耐久性と機械的な強さを持つ材料である。また、光学特性や熱耐性などの特徴から、光ファイバーや半永久ストレージデバイスなどの産業上重要な材料として利用されている。シリカ(SiO_2)ガラスは、比較的高い耐水性を持つが、水分子とSi-O結合との反応によって多くのSi-OHが作られ、特性が変化する。そのため、水分子によるSi-O結合破壊の条件と反応過程を理論的に理解することは重要である。申請者は、ハイブリッド量子古典シミュレーションを用いて、 SiO_2 ガラス中の水分子によるSi-O結合破壊反応のシミュレーションを行い、圧縮の場合には、dimer状態の水分子によってSi-O結合破壊の反応を見出した。水分子による SiO_2 ガラスのSi-O結合破壊反応は、3つの過程が連携して結合破壊反応が起ることを発見した：(i) dimer状態の二つの水分子の間でプロトン移動が起こり $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ になる。 OH^- はSiに吸着して、5配位のSiが作られる。(ii) 5配位のSiのSi-O結合が切れる。(iii) H_3O^+ の H^+ が、結合が切断するSi-OのOと反応する。一方、monomer状態の水分子では、結合破壊の反応は起こらなかった。水分子によるSi-O結合の結合破壊反応のバリアエネルギーを調べると、monomer状態の水分子の時に比べて、dimer状態の水分子の時のバリアエネルギーは小さいことが分かった。また、圧縮によって、バリアエネルギーは低下することが分かった。最後に SiO_2 ガラス中の水分子の拡散について、ガラス中の空隙分布から調べた。空隙の可視化結果から SiO_2 ガラスの空隙はサイズが大きくそれぞれの空隙はつながっているため、水分子は内部を拡散してdimer状態になると考えられる。

以上の通り申請者は、当該分野で良く使われる第一原理分子動力学法では取り扱い困難なサイズの対象系を扱いつつ第一原理分子動力学法と同程度の物理精度で取り扱えるハイブリッド量子古典法を適切に用いることと、ハイブリッド法ゆえに複雑となってしまう計算結果を独自開発可視化ソフトで解析することとを組み合わせることで、Si系材料の物性研究に新展開をもたらしたと評価できる。