OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	第一原理分子動力学シミュレーションデータの可視化
Author(s)	広瀬, 喜久治; 後藤, 英和; 出口, 弘 他
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1994, 91, p. 47-59
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/66044
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

第一原理分子動力学シミュレーションデータの可視化

大阪国際女子大学　広瀬喜久治
京都工芸繊維大学　機械システム工学科　後藤英和
大阪大学大型計算機センター研究開発部　出口 弘
大阪大学 工学部　精密工学科　森 勇藏

1　はじめに

固体電子理論、電子状態計算のアルゴリズム、そして高速計算機、この三者の発達のおかげで、第一原理的分子動力学シミュレーションと呼ばれる手法が発展し、材料やプロセスの設計・開発の場における研究方法としての活用が始まっている [1][2][3][4][5]。第一原理的と呼ばれるのは、計算に必要な近似パラメーターを極力少なくしているからであり、従って得られる結果の定量的信頼性が高く、材料表面での分子の吸着・分解、化学反応、結晶成長、薄膜形成、表面改質、除去加工現象など、工学的に重要な種々の材料表面現象を、原子のレベルで定量的に把握し、予測することが可能である。将来、第一原理分子動力学シミュレーションを自在に行えるようになれば、半導体材料を始めとする種々の機能材料の設計や、それらを作製するためのプロセスの設計・制御が可能になるものと考えられ、多方面から注目されている研究手段である。

第一原理分子動力学シミュレーションでは、量子力学に従って材料内部の電子状態を求め、材料を構成する個々の原子の運動を追跡する。そのようなシミュレーションにより、材料構成原子の安定配置構造、電気的、光学的、機械的性質、更には材料表面での化学反応の進行方向や、各原子間の結合の強さなど、材料を扱っているすべての研究にとって重要な、あらゆる基礎的情報が得られる。シミュレーションで得られる材料物性に関する情報は莫大であるが、それらは結局、材料構成原子の配置と電子状態に依っている。そして、材料内部の電子状態は、電子の空間的な分布状態を表す電荷密度分布と、エネルギー的な状態を表すバンド構造によっておおよそは把握できてしまう。

以上のように、材料の構成原子の配置と電子状態は、材料のあらゆる性質の根本であり、重要な情報である。そこで今回、大阪大学大型計算機センターに導入されたグラフィックワークステーションである $IRIS-4D$ を用いて [6][7][8][9][10]、原子配置と電荷密度分布を可視化することを試みた。もちろん、これらの情報が可視化されたからといって、それ

だけから材料物性に関するすべての情報が引き出せるわけではなく、むしろ、定量的なことは何もわからないと言った方が正しい。原子間結合の形成や切断、化学反応に伴う原子の移動状況などの定性的な情報が得られるだけであり、物性に関する定量的な情報は、電子状態に関する数値データを更に処理しなければ得られないことは言うまでもない。

しかし、このような可視化情報は決して無駄なものではなく、シミュレーションのオペレーターにとって入力情報が正しいかどうかの判断材料になるし、また可視化された出力情報を見て、目的としているシミュレーションが目的とする環境で実行されているか、あるいは現在どのような状況にあるかなどを判断することも可能で、シミュレーションを的確に実行し、結果を包括的に捕らえ、理解するうえでの有用な情報を提供するものである。

2 シミュレーションの要約

材料内部の電子状態を決定する波動関数 $\Psi_i(\mathrm{r})$ は，次式の $Kohn-Sham$ 方程式と呼ばれる固有値方程式によって与えられる [11]（$Hartree$ 単位系）。

$$[-\frac{1}{2}\triangle + V_{ion}(\mathrm{r}) + \int \frac{\rho(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}d\mathrm{r}' + \mu_{xc}(\rho(\mathrm{r}))]\Psi_i(\mathrm{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathrm{r}) \tag{1}$$

ここに、$\rho(\mathrm{r})$ は、位置 r における電荷密度、$\mu_{xc}(\rho(\mathrm{r}))$ は交換・相関ポテンシャル [12]、$\Psi_i(\mathrm{r})$ は一電子波動関数、ε_i はエネルギー固有値である。

また、$V_{ion}(\mathrm{r})$ は原子核と内殻電子の与えるポテンシャルであり、ノルム保存型擬ポテンシャル [13] と呼ばれるものが用いられる。

この固有値問題の解法については、本誌の記事「第一原理分子動力学シミュレーションコードのチューニング」で概略が述べられておりここでは省略する。詳しくは、同記事の参考文献を参照されたい。

さて、固有値問題を解いて波動関数 $\Psi_i(\mathrm{r})$ が求められれば、系全体のエネルギーと各原子に働く力（$Hellmann-Feynman$ 力）を計算することができ [14]、それに従って各原子を移動させれば、分子動力学シミュレーションを実行することができる。

また、電荷密度 $\rho(\mathrm{r})$ は、電子占有軌道に対応する波動関数の絶対値の自乗和、すなわち

$$\rho(\mathrm{r}) = \sum_{i}^{occ} \Psi_i^*(\mathrm{r})\Psi_i(\mathrm{r}) \tag{2}$$

で求められ、これが今回可視化したい情報である。

なお、今回の計算方法では、計算の対象とする系は、スーパーセルと呼ばれる単位胞が、3 次元空間で周期的に繰り返されているような系である。従って、原子座標ファイルは 1 個のスーパーセル内の原子に対してのみ用意すればよい。また、材料表面に対するシミュレーションを行う場合は、スーパーセル内に原子が存在しない真空層を設定し、薄膜が一定の間隔を隔てて繰り返し並んでいるような系をモデルとする必要がある。以下で述べる計算データの可視化は、1 個のスーパーセル内の原子座標と電荷密度を対象として行っていることに注意されたい。

3 データの可視化

材料の原子配置と電荷密度分布を *Explorer* で可視化するためには、それぞれのデータファイルを読み込むための入力モジュールを *DataScribe* で作成する必要がある。

3.1 DataScribe による入力モジュールの作製

3.1.1 原子座標データ

原子座標データは、以下のように $x-y-z$ 座標系を用いて、*Hartree* 単位系で記述されている。

```
56
2.4043128E-03 -2.3105347E-03  1.0153001E+01  14  1
5.1196554E+00 -1.1094252E-02  5.0798942E+00  14  1
7.4024780E-03  5.1288069E+00  5.0737626E+00  14  1
    (途中省略)
1.7945814E+01  1.7952393E+01  7.6527867E+00  14  1
1.5717002E+00 -1.5642577E+00  1.2286534E+01   1  2
    (以下省略)
```

この例は、水素終端化されたシリコン単結晶 (001) 表面の計算に用いた原子座標データであり、1 スーパーセル内に 40 個のシリコン原子と 16 個の水素原子を含んでいる。1 行目の数字は原子の総数であり、2 行目から座標データが始まっている。2 行目の最初の 3 列の数字は、原子の x,y,z 座標であり、4 列目の数字は原子番号である。最後の 5 列目の数字は、電子状態を計算するときに用いた原子種別のグループ番号であり、可視化の作業では用いない。

このデータの入力モジュールの作成は、まず DataScribe を起動し Template メニューで、Direction を Input、Type を Ascii として入力テンプレートを作成する（名前を Input としている）。さらに、Template メニューで Direction を Output、Type を Explorer として出力テンプレートを作成する（名前を Output としている）。

まず、原子の総数を読み込むために、パレットから入力テンプレートに Integer をドラッグし、名前を number とする。次に、原子の座標を読み込むために、パレットから入力テンプレートに Vector をドラッグし、名前を Array2 とする。

その Vector Array2 の右丸をクリックして開き、インデックスを 1–number とし、パレットから Vector をドラッグして要素の型を Vector とする（図 1 参照）。

さらにその Vector の右丸をクリックして開き、インデックスを 1–5 とし、パレットから Double をドラッグし、要素の型を Double とする。また、右下の緑色ボタン（Component Menu Button）を右ドラッグして <New> を選択し、DataScribe Array Component Dialog を出す。インデックス i の From、To、Stride をそれぞれ 1、3、1 にし、Name を cod に

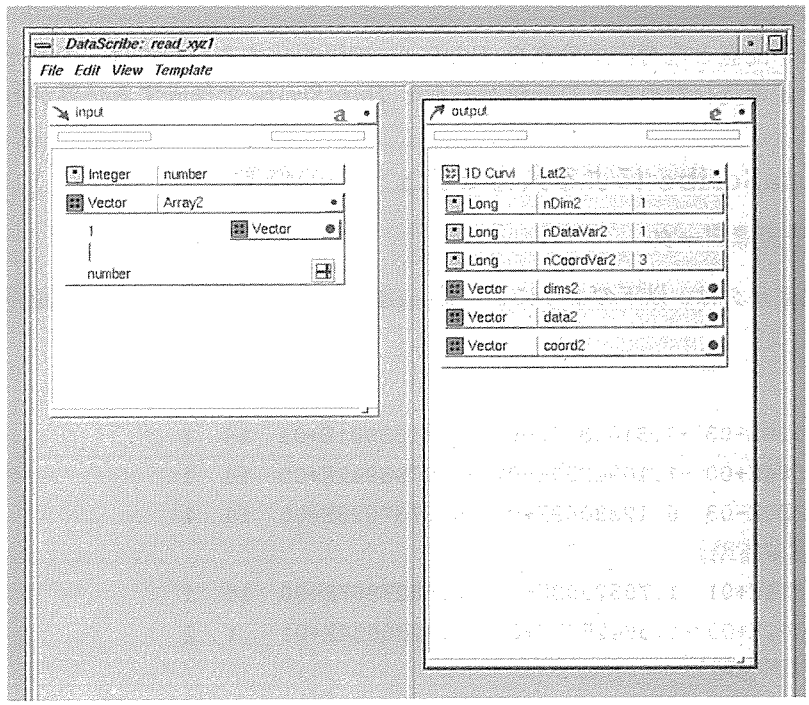

図 1: 原子座標データの入力モジュール

して OK をクリックする（図 2 参照)。同様に、i の From、To、Stride をそれぞれ 4、4、1、Name を element、i の From、To、Stride をそれぞれ 5、5、1、Name を group として各要素に対して名前を付ける。作業が終われば Vector を閉じる。

次に、 Vector Array2 の Component Menu Button を右ドラッグして <New> を選択し、DataScribe Array Component Dialog を出す。Selection element のボタンをドラッグして、cod を選択し、Name を COD として OK をクリックする（図 3 参照)。同様に、要素 element を選択して ELEMENT と名付け、さらに要素 group を選択して GROUP と名付ける。

今度は、1 次元非定型格子データを出力するために、出力テンプレート output にパレットから 1D Curv をドラッグし、名前を Lat2 とする。その 1D Curv Lat2 の右丸をクリックして開き、要素の次元を 1、座標の次元を 3 とするために nDataVar2 を 1、nCoordVar2 を 3 とする（図 1 参照)。接続は、原子の座標データを output に出力するために、入力テンプレートの number を出力テンプレートの dims2 に接続し、入力テンプレートの ELEMENT を出力テンプレートの data2 に、さらに COD を coord2 にそれぞれ接続する。これらの接続操作はマウスの右ボタンを使用する。

接続が終了すれば File メニューから Save As を選び、ファイルブラウザーを呼び出し、このモジュールを read_xyz1 として保存する。

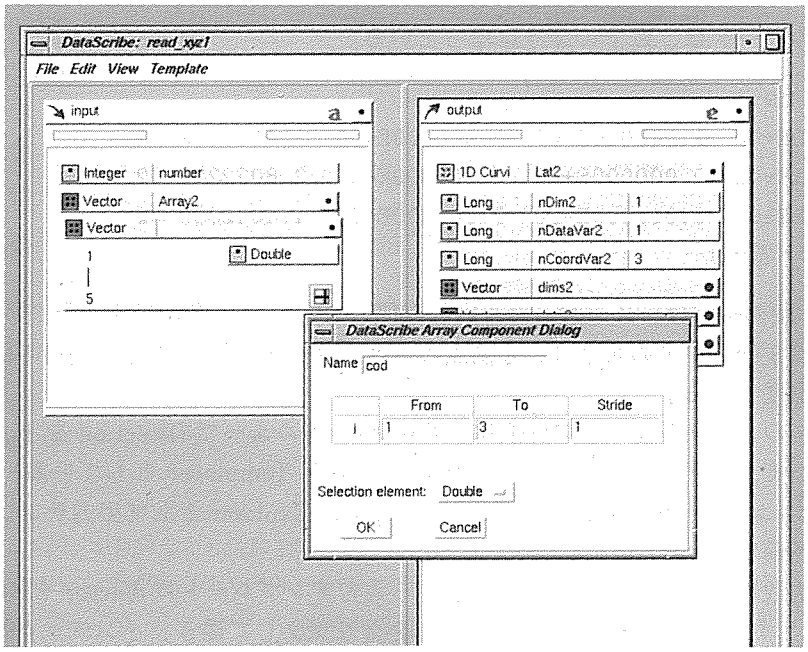

図 2: ベクトルの要素への名前付け

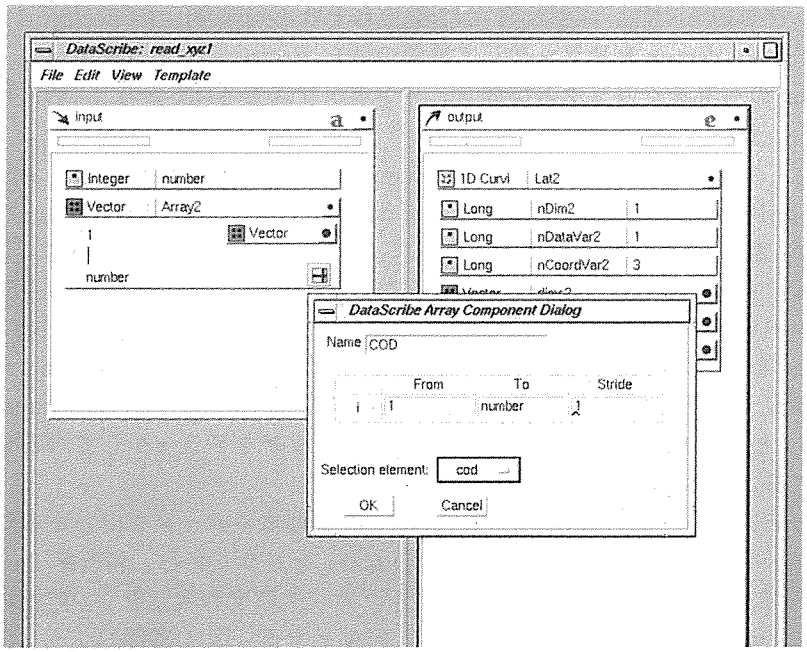

図 3: 要素ベクトルへの名前付け

3.1.2 電荷密度データ

電荷密度のデータは、以下のようになっている。

```
 30  30  19
0.000000E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  1.462319E-02
6.838291E-01  0.000000E+00  0.000000E+00  2.802229E-02
1.367658E+00  0.000000E+00  0.000000E+00  4.404288E-02
     (以下省略)
```

1行目の3個の数字は、スーパーセル内部空間の x, y, z 各方向に対する分割数である。2行目の最初の3列目までの数字は、分割点の座標（*Hartree* 単位系）、4列目の数字はその点での電荷密度である。

このデータの入力モジュールの作成は、Template メニューで Direction を Input、Type を Ascii として入力テンプレートを作成する（名前を Template1 としている）。さらに、Template メニューで Direction を Output、Type を Explorer として出力テンプレートを作成する（名前を Template2 としている）。

データの個数を読み込むためにパレットから入力テンプレートに Vector をドラッグし、名前を size とする。その Vector size の右丸をクリックして開き、インデックスをデフォルトの 1–N から 1–3 にする。このとき要素の型はデフォルトで Integer となっている。

次に、分割点の座標を読み込むためにパレットから入力テンプレートに 3D Array をドラッグする（名前を Array2 としている）。その 3D Array Array2 の右丸をクリックして開き、インデックスの 1–N1、1–N2、1–N3 をそれぞれ 1–size[1]、1–size[2]、1–size[3] とし、パレットから Vector をドラッグして要素の型を Vector にする（図 4）。

その Vector の右丸をクリックして開き、インデックスを 1–N から 1–4 にし、要素の型を Double とする。

さらに、右下の緑色ボタン（Component Menu Button）を右ドラッグして <New> を選択し、DataScribe Array Component Dialog を出し、インデックス i の From、To、Stride をそれぞれ 1、3、1 とし、Name を cod として OK をクリックする。同様に、i の From、To、Stride をそれぞれ 4、4、1、Name を cd として OK をクリックする（図 5）。このようにベクトル中の座標データ、電荷密度データを表す要素にそれぞれ名前を付ける。

次に Vector をいったん閉じ 3D Array Array2 の Component Menu Button を右ドラッグして <New> を選択し、DataScribe Array Component Dialog を出し、Name にそれぞれ COD、CD と名前を付け Selection element のスイッチをドラッグして対応する要素の名前を選択する（図 6 参照）。

次に、出力テンプレートの作成を行う。3次元非定型格子データを出力するために、出力テンプレート Template2 にパレットから 3D Curv をドラッグし、名前を Lat1 とする。その 3D Curv Lat1 の右丸をクリックして開き、データ要素の次元を 1、座標の次元を 3 にするために、nDataVar1 を 1、nCoordVar1 を 3 とする（図 4 参照）。

これらの作業が終われば接続を行う。接続は、入力テンプレートの size を出力テンプ

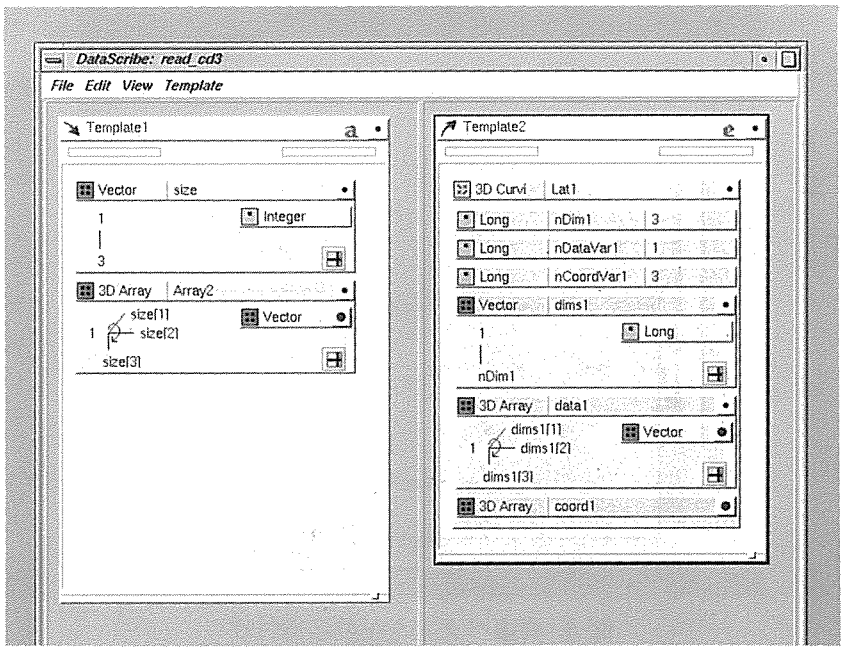

図 4: 電荷密度データの入力モジュール

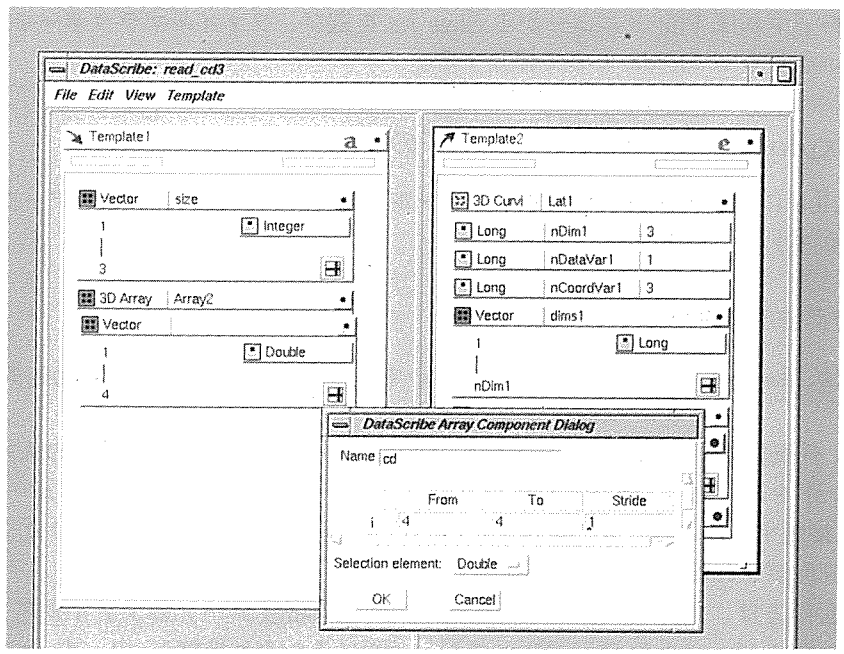

図 5: ベクトル要素への名前付け

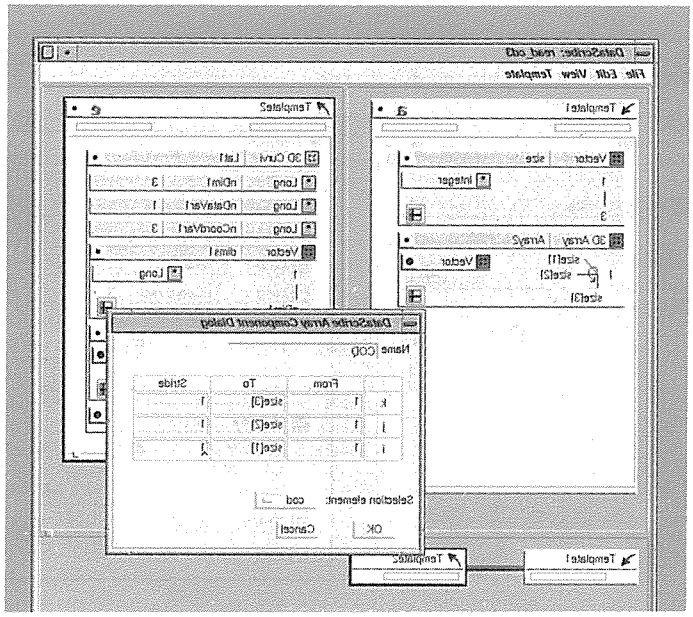

図 6: 要素ベクトルへの名前付け

レートの dims1 に、入力テンプレートの COD を出力テンプレートの coord1 に、そして入力テンプレートの CD を出力テンプレートの data1 にそれぞれ接続する。

接続が終了すれば File メニューから Save As を選び、ファイルブラウザーを呼び出し、このモジュールを read_cd3 として保存する。

3.2 Explorer による可視化マップの作製

DataScribe によって作製した入力モジュールを用い、原子と電荷密度のデータを同時に可視化するマップを作成する。

3.2.1 電荷密度分布の 3 次元表示

ここでは、IsosurfaceLat モジュールを用いて、電荷密度データを 3 次元空間で可視化する。

図 7 に、作製画面を示す。原子の表示は、DataScribe で作製した原子座標の入力モジュール read_xyz1 を呼び出し、原子座標データのファイル名を入力し、Ball モジュールを経て、Render に接続する。このとき GenerateColormap モジュールを接続しておけば、原子番号に応じた着色がされる。

電荷密度の方は、入力モジュール read_cd3 に電荷密度データのファイル名を入力し、IsosurfaceLat モジュールと BoundBox モジュールにそれぞれ接続し、Render へ結ぶ。IsosurfaceLat モジュールの Threshold パラメータを適当に調整すれば、電荷密度の高い結合手の部分に雲ができ、特にシリコンなどの共有結合性物質の場合、原子が結合手でつながった

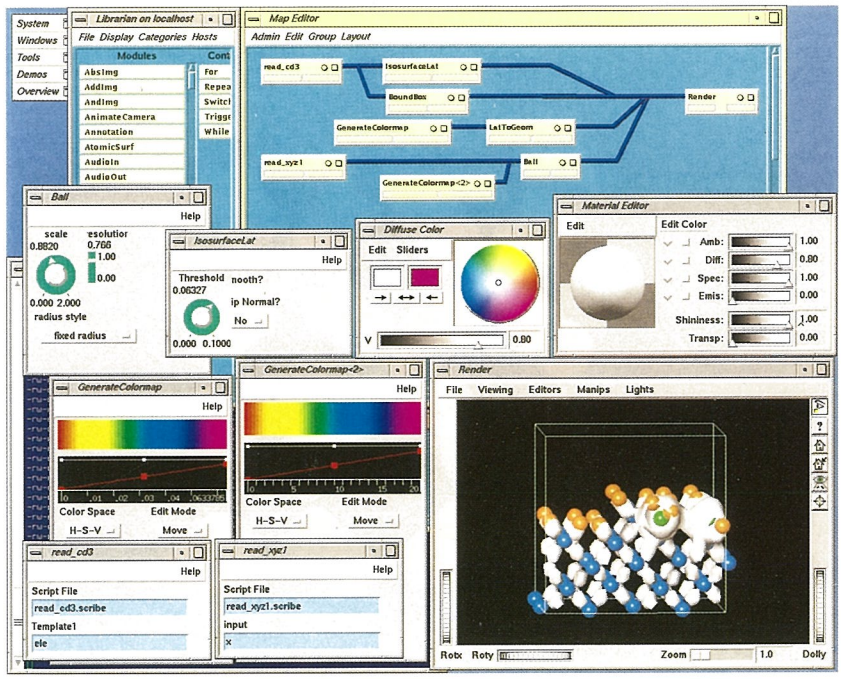

図 7: 作業画面（電荷密度の 3 次元表示）

非常に分かりやすい画ができあがる。この電荷の雲は、Render 画面の中の MaterialEditor などを使って、色調などを調整することができる。また、BoundBox は、スーパーセルの領域を表示するために使っている。

図 8 と図 9 に、シリコン単結晶バルクと (001) 水素終端化表面に対するデータによる作製例を示す。

図 9 では、空間分割数が少ないため、電荷の雲が多面体になってしまっている。もう少し分割数を増加させれば、より見やすい画になるだろう。

また、図 10 には、水酸基イオンの攻撃を受けるシリコン水素終端化表面のシミュレーション結果を示した。電荷の雲が小さくなっている部分があり、シリコン原子間の共有結合が弱くなっていることが一目で見て取れる。

3.2.2 任意切断面における電荷密度分布の表示

ここでは、ProbeLat モジュールを用いて、任意の切断面における電荷密度を 2 次元的に可視化する。

図 11 に作業画面を示す。前節と同様に、原子の表示は Ball モジュールを使用し、BoundBox モジュールによってスーパーセルを表示している。

電荷密度のデータは、入力モジュール read_cd3 から、切断面を得るための ProbeLat モジュール、Pyramid 型から Geometry 型に変換するための PyrToGeom モジュールを経て、Render モジュールへと接続する。切断面を自由に移動・回転するために TranformGen モジュールを使用し、Output – Lattice を ProbLat モジュールの Transform – Lattice に接続

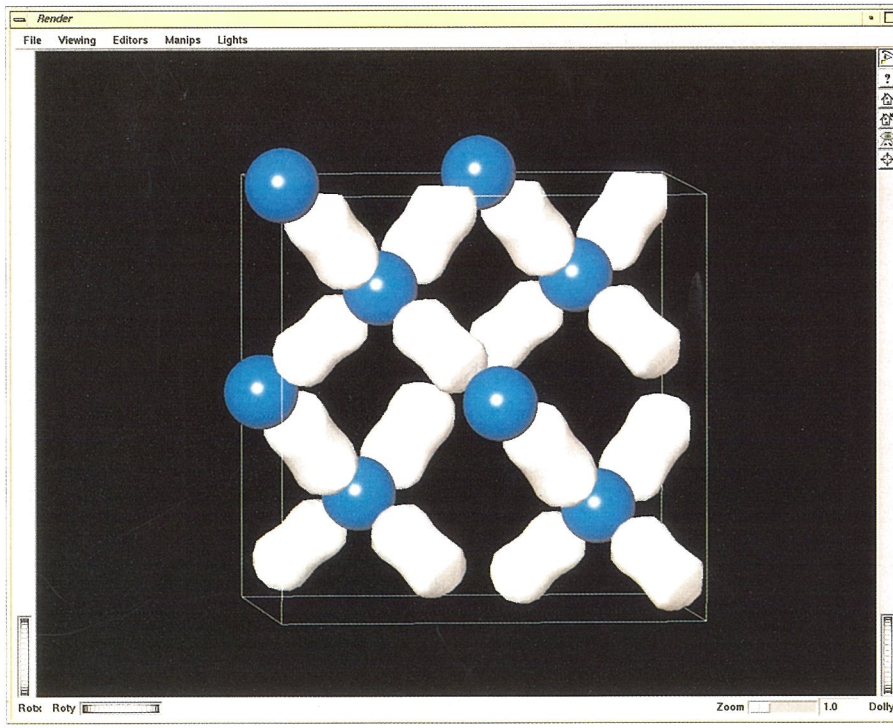

図 8: シリコン単結晶バルク（１）

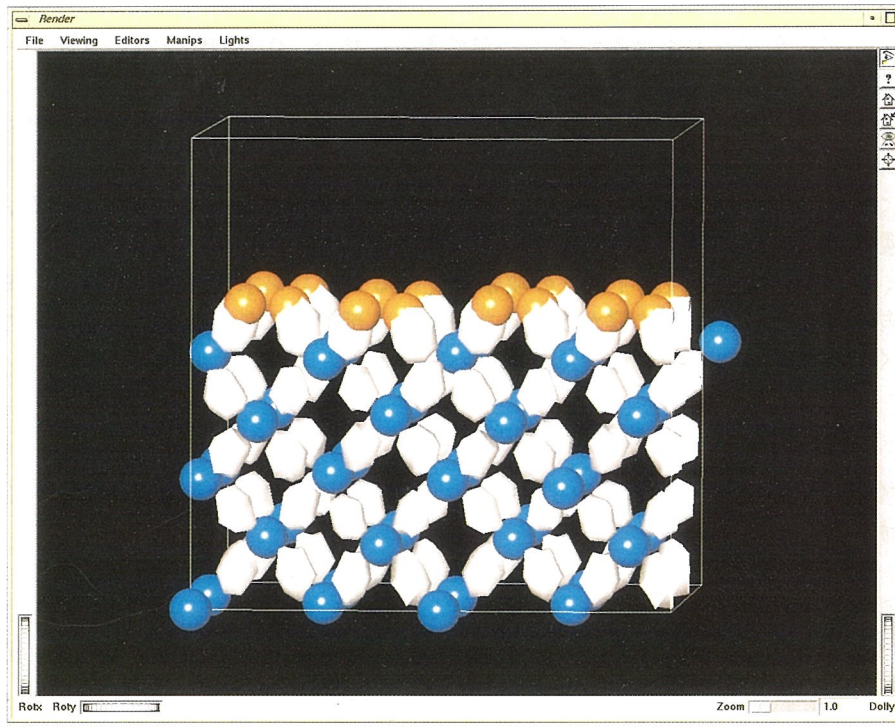

図 9: シリコン (001) 水素終端化表面（１）

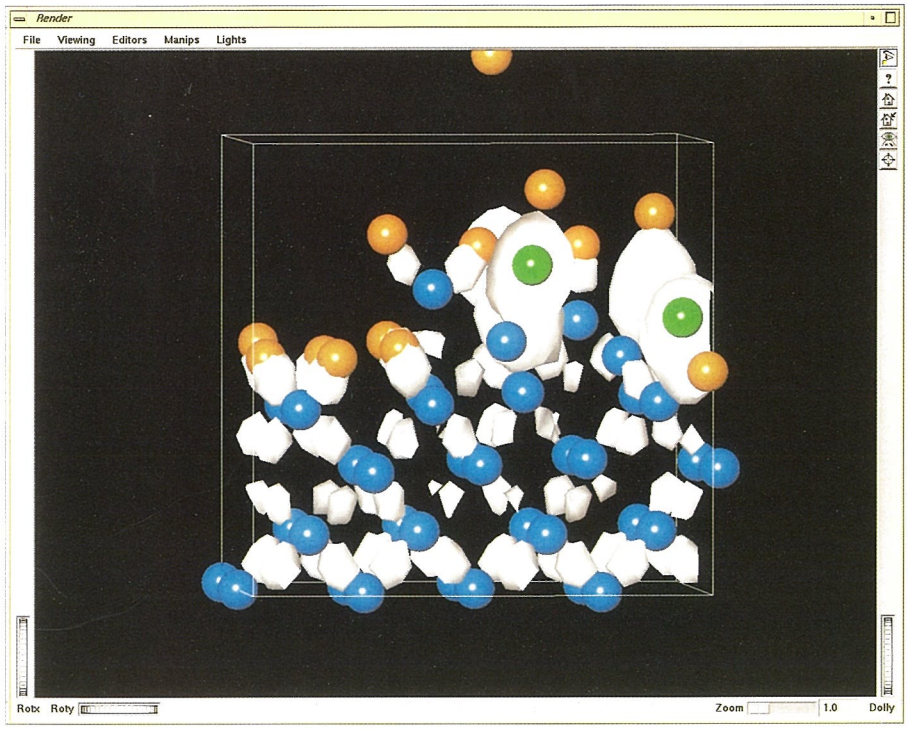

図 10: 水酸基イオンに攻撃されるシリコン (001) 水素終端化表面

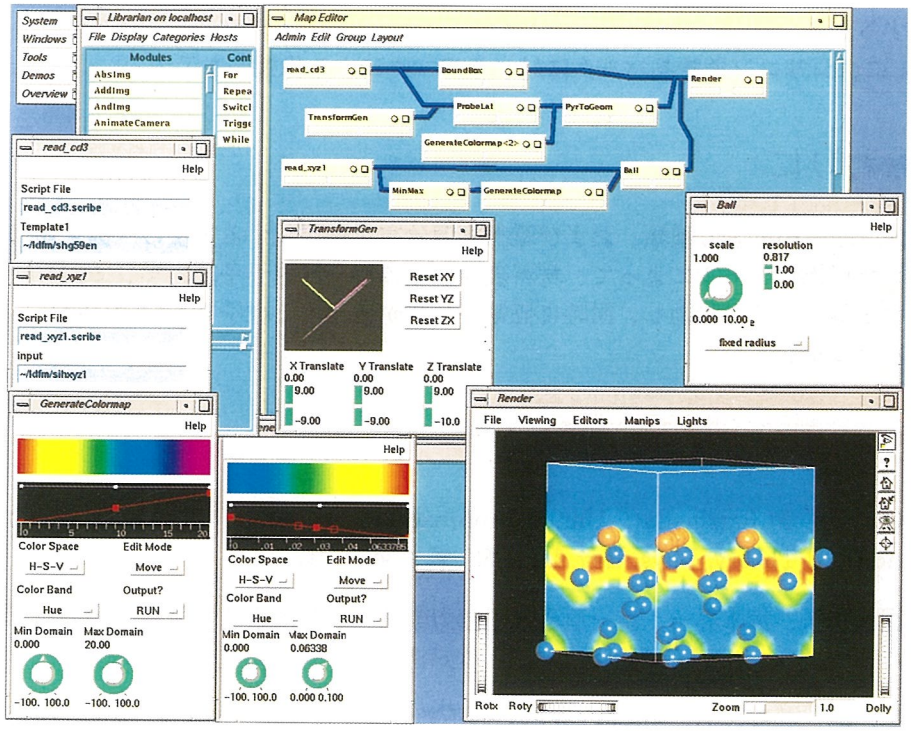

図 11: 作業画面（任意切断面での電荷密度分布）

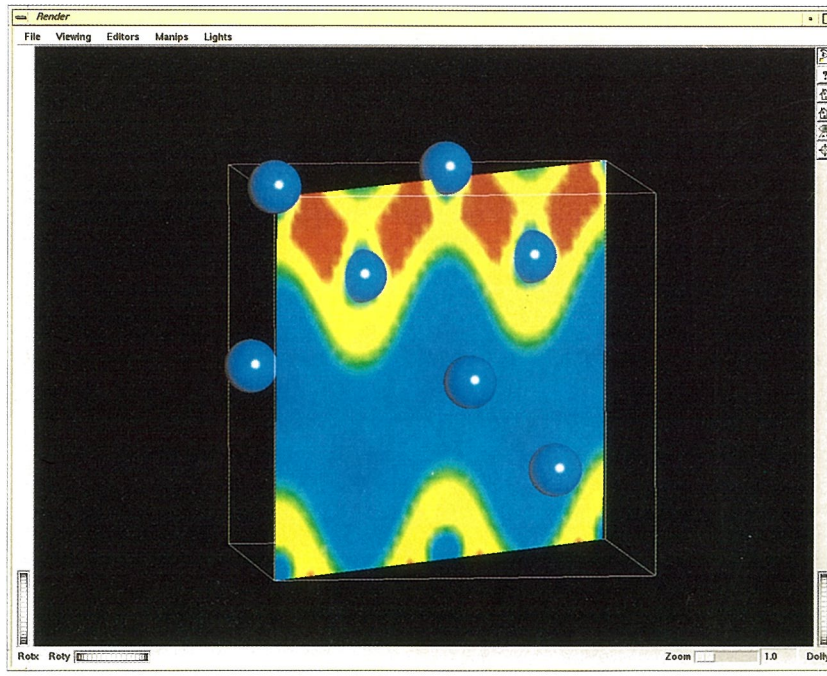

図 12: シリコン単結晶バルク（２）

する。さらに、その切断面における電荷密度の大小を色表示するために GenerateColormap を使用する。

図 12 に、シリコン単結晶バルクに対するデータによる作製例を示す。

4 おわりに

材料構成原子の位置と種類、および電荷密度分布を可視化する方法の一例を述べた。今回作製した可視化ツールによって、材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーションを実行する際、原子が移動し、同時に価電子分布が変化する様子を視覚的に捕らえることが容易になった。

参考文献

[1] R.Car and M.Parrinello : Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory, Phys. Rev. Lett. 55, 22 (1985) 2471.

[2] 米沢富美子，坂本昇一：第一原理分子動力学法による水素化アモルファスシリコンのシミュレーション，応用物理，60, 10 (1991) 984.

[3] 宇田　毅，井原茂男：Si(001) 表面の分子動力学シミュレーション，固体物理，25, 11 (1990) 867.

[4] 広瀬喜久治，後藤英和，土屋八郎，森　勇藏，遠藤勝義，山内和人：材料表面現象の第一原理分子動力学シミュレーション－シリコン単結晶 (001) 表面の水素終端化反応－，精密工学会誌，掲載予定

[5] 広瀬喜久治，後藤英和，土屋八郎，森　勇藏，遠藤勝義，山内和人：水分子と相互作用するシリコン単結晶 (001) 水素終端化表面の第一原理分子動力学シミュレーション，精密工学会誌，投稿中

[6] 小林一男：グラフィックワークステーションＩＲＩＳ－４Ｄの概要と利用法，大阪大学大型計算機センターニュース，Vol.22, No.2 (1992) 59.

[7] 出口　弘：汎用可視化ツール Explorer の使い方，大阪大学大型計算機センターニュース，Vol.22, No.2 (1992) 66.

[8] 出口　弘，福田優子：フォームクライオターゲットの爆縮実験データの可視化，大阪大学大型計算機センターニュース，Vol.22, No.2 (1992) 81.

[9] 出口　弘，渋谷陽二：イオンビームプロセス・シミュレーションの可視化，大阪大学大型計算機センターニュース，Vol.22, No.2 (1992) 86.

[10] 出口　弘：ＩＲＩＳ－４Ｄの静止画出力装置について，大阪大学大型計算機センターニュース，Vol.22, No.4 (1993) 95.

[11] W.Kohn and L.J.Sham : Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140, 4A (1965) 1133.

[12] J.P.Perdew and A.Zunger : Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phy. Rev. B23-10 (1981) 5048.

[13] G.B.Bachelet, D.R.Hamann and M.Schluter : Pseudopotentials that work: From H to Pu, Phy. Rev. B26-6 (1979) 4199.

[14] M.T.Yin and M.L.Cohen : Theory of lattice-dymamical properties of solids : Application to Si and Ge, Phy. Rev. B26-6 (1982) 3259.