

# 超大規模電子構造計算とナノ構造プロセス

星健夫 鳥取大学工学部応用数理工学科

## 1 はじめに

今日、ナノメートルスケール・10ナノメートルスケール系は、理学・工学的視点から膨大な研究行われている。このようなスケールでは、バルク部分と非バルク(表面・界面・欠陥など)部分の原子数は競合できる程度であり、両者が共存・競合することで、多彩な構造や物性が現れる。筆者らは近年、こうしたナノ構造のプロセスを主なターゲットとして、電子構造計算手法の基礎理論構築・コード開発・応用研究を行ってきた。[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12] そこには、超大規模( $10^3$ - $10^7$ 原子系)計算(図1)も含まれる。最近、プログラムコードの整備と汎用化を目的として、産学連携プロジェクト[13, 14]を立ち上げ、コードの名前を「ELSEES」(Extra-large-scale electronic structure calculation)とした。本稿では、理論的基礎と応用について概観する。

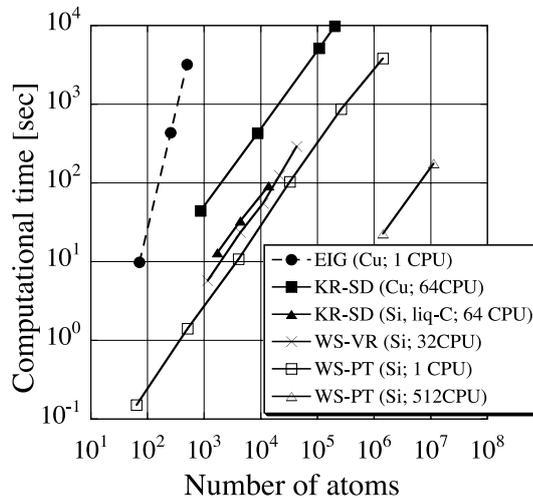


図1: 超大規模電子構造計算の例; [3, 6, 8] 金属系 (バルク Cu, 液体 C)、半導体系 (バルク Si) に対する計算時間。固有状態を計算する従来手法 (EIG) の他、以下の手法で密度行列を計算している (第3章を参照); クリロフ部分空間法 (KR-SD)、一般化ワニア状態に対する変分解法 (WS-VR) および摂動解法 (WS-PT)。

## 2 大規模電子構造計算の数理

今日の標準的な凝縮系電子構造計算は、一電子ハミルトニアン  $H$  に対して固有状態を数値的に計算するものであり、カーパリネロ法 [15] などで  $10^1$ - $10^2$  原子系に対しては確立されている。一方、90年代に入り、大規模系 ( $10^3$  原子以上) での電子構造計算および分子動力学計算を目指して、さまざまな研究が

ループにより、種々の理論が提案されるようになった（レビュー記事 [16]、または、文献 [9] 冒頭にあげられる論文リストを参照せよ）。

1996 年コーン (W. Kohn) は、数千原子系以上の電子構造計算にあるべき基礎原理として、一電子固有状態（コーン・シャーム軌道）の代わりに一体密度行列の短距離成分を用いて密度汎関数（第一原理）理論を構成することを提案した。[17] 一体密度行列  $\hat{\rho}$  は、占有された一電子固有状態  $\{\phi_k\}$  の重ねあわせで形式的に定義される；

$$\hat{\rho} \equiv \sum_k^{\text{occ.}} |\phi_k\rangle\langle\phi_k|. \quad (1)$$

物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  は密度行列  $\hat{\rho}$  を用いて

$$\langle\hat{X}\rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{X}] = \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') X(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (2)$$

と書ける。つまり、一電子固有状態  $\{\phi_k\}$  の一つ一つを計算しなくても、密度行列  $\hat{\rho}$  が与えられれば、物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  は得られる。密度行列の対角要素 ( $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ ) は電子密度であるので、非対角要素が量子力学的自由度である。

ここで、演算子  $X(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  が短距離演算子であるなら、密度行列  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  の長距離成分は（たとえ存在しても）物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  に全く寄与せず、計算する必要はない。この事実が、上記理論 [17] の本質となっている。例として、付録に自由電子ガスでの表式を載せた。

一方、大規模系の電子構造計算におけるグリーン関数の利用は、上記の密度行列の議論とは別に、古くから議論されてきた（例えば、連分数展開法 [18]）。グリーン関数は逆行列  $G = (z - H)^{-1}$  で定義されるが、通常の逆行列計算は、固有値問題と同様に、計算コストのため大行列では実行できない。しかし、線形方程式

$$(z - H)|x_j\rangle = |j\rangle \quad (3)$$

を基礎におくことで、最新の線形計算アルゴリズムが適用できる ( $G_{ij} = \langle i|x_j\rangle$ )。ここで、 $z$  は複素エネルギーであり、 $(z - H)$  は非エルミート行列になっている。密度行列は占有分布  $f(\varepsilon)$  を用い、以下で与えられる

$$\rho_{ij} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} G_{ij}(\varepsilon + i0) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4)$$

グリーン関数においても、目的によっては、非対角要素をすべて計算する必要はない。例えば局所状態密度は、実空間表示における対角要素 ( $G_{ii}(z)$ ) だけから計算できる。密度行列にせよ、グリーン関数にせよ、必要な非対角要素だけ計算できれば良いことが重要である。後で述べる手法は、このような性質をもつ。

### 3 具体的計算法

我々が開発してきたコードでは、並列化された、(1) クリロフ部分空間理論・(2) 一般化ワニア表示理論・(3) 固有状態計算、がソルバールーチンとして用いられている。実際の計算は、スレーターコスター形式（強束縛形式）にマップされたハミルトニアンで行われている。具体的ソルバールーチンとしては、密度行列・グリーン関数の計算に関して、以下の 4 種の方法を開発した；一般化ワニア状態を用いた摂動解法 (WS-PT)・変分解法 (WS-VR) [2, 3]、クリロフ部分空間 [19] を用いた反復型線形計算解法（部分空間対角化法 (KR-SD) とシフト型 Conjugate-Orthogonal 共役勾配法 (KR-sCOCG)） [5, 7, 10, 20]。手法の詳細や比較は、文献 [1, 9] を参照せよ。

図 1 には、C, Si, Cu について、最大  $10^7$  原子までの計算例を示した。それぞれの系のハミルトニアンについては、文献を参照せよ。固有状態をもちいた従来法その他、WS-PT 法（バルク Si）、KR-SD 法（fcc



多層ヘリカル金ナノワイヤでは、「マジックナンバー」と呼ばれる数で特徴付けられる、限られた多層構造だけが観測されており、[23] その理論的説明は未解決となっていた。我々は、(i) 最外シェルが分離し（内側シェル原子との結合が弱くなり）、(ii) 最外シェル（ワイヤ表面）において原子列スリップが起こり2次元 hexagonal 構造が出現する（図 3(b)）、という2段階モデルを提案した。モデルを確認するため、動的シミュレーション（分子動力学計算）を行い、ヘリシティをもたない初期構造から有限温度緩和プロセスを経る事で、種々の多層ヘリカル構造が出現した。電子状態 (LDOS) 解析（図 3(c)）により、 $d$  軌道が重要な役割を果たす、ヘリカル構造出現メカニズムを解明した。この解明により、他元素（例えば、Cu, Pt など）でのヘリカル構造出現可能性や、金平衡表面での表面再構成構造などに渡る、統一的な知見が得られた。

さらに、10nm 以上の長さをもつ系に対しては、原子の内側シェルから最外シェルへの原子移動により表面欠陥が生じ、この欠陥を起点として、ヘリカルなマルチドメイン構造が得られた。

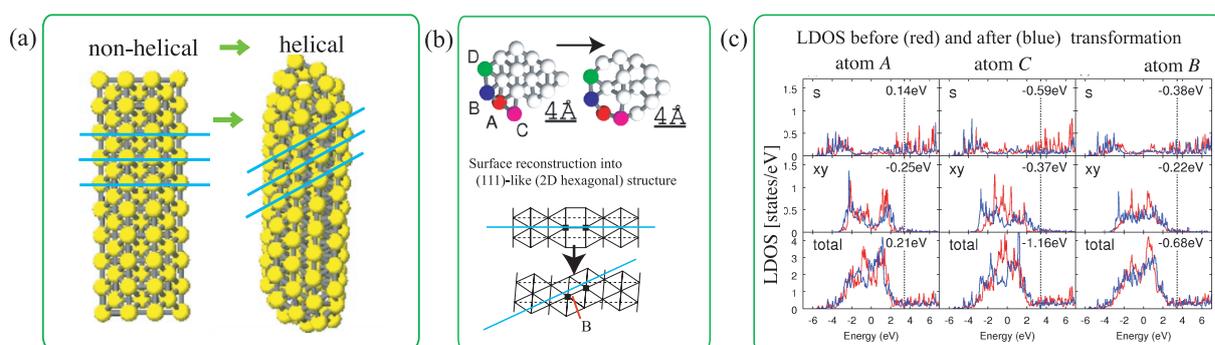


図 3: ナノ構造プロセスの計算例（2）；ヘリカル金ナノワイヤの形成プロセス。[11]

## 4 今後の展望

本研究は、(1) 物理学・(2) 数理科学（大行列線形計算解法）・(3) 計算機科学の融合領域となっており、既存の学術分野の垣根を超えて、押し進めていくべきものである。[24] 実際の応用研究はまだごく少数であり、今後は、産学連携プロジェクト [13, 14] などを通じて、計算手法とプログラムコードの双方を整備・発展させながら、応用研究を積み重ねていく必要がある。基礎理論課題として、凝縮系での局在基底理論 [25] などを用いて、大規模計算に適したハミルトニアンを第一原理から直接導出することがあげられる。種々の試みは存在するが、標準的理論は確立されていない。また、長時間現象（成長など）への取り組みや数理手法開発の発展も、随時反映させていく必要がある。理論やコードの詳細を知らずに使えるようになるには、XML などによる汎用ユーザーインターフェース [13]・マニュアル整備・計算結果データベース構築も、有用である。一方、ナノ構造系研究における横断的な視点として、(a) 形成プロセス（制御可能性など）、(b) 機能性（電気伝導など、電子系が直接関与する性質）、(c) 信頼性（壊れにくさ）、(d) 元素を取り替えた系統的研究、があげられ、応用研究における指針となる。ただし、いかなる計算においても、精度と計算コストは相反する要求である。様々な手法が可能となる「プラットフォーム」を構築することで、目的にあわせて計算スキームを実現できることが重要であろう。

## 付録：自由電子ガスでの一体密度行列

自由電子ガスの固有状態は平面波である。密度行列は、2点間の距離だけで書かれ ( $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\text{dist}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ )、平面波解を波数空間で積分することで計算できる。具体的には、Fermi 波数  $k_F$  をもちいて

$$\begin{aligned}\rho_{\text{dist}}(r) &\equiv \int_{k < k_F} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{2}{(2\pi)^2} \left\{ -\frac{k_F}{r^2} \cos k_F r + \frac{1}{r^3} \sin k_F r \right\}.\end{aligned}\quad (5)$$

で与えられる。第1項は長距離成分 (フリーデル振動) である。[26] 一方、短距離成分は、式 (5) に現れる三角関数をテイラー展開することで与えられ、

$$\rho_{\text{dist}}(r) = \frac{2}{(2\pi)^2} \left( C_0 - \frac{C_2}{2} r^2 + O(r^4) \right) \quad (6)$$

となる。ここで、

$$C_0 \equiv \frac{k_F^3}{6}, \quad C_2 \equiv \frac{k_F^5}{15}. \quad (7)$$

は、ゼロ次と2次のテイラー係数に相当する。エネルギーは、ハミルトニアン  $H \equiv -\Delta/2$  との対角和で計算でき、

$$\frac{E}{V} \equiv \frac{1}{V} \text{Tr}[\rho H] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 \left. \frac{-\Delta_{\mathbf{r}_1}}{2} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right|_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E_{\text{sphere}}(\varepsilon)}{(4\pi\varepsilon^3/3)} \quad (8)$$

と書ける。ここで、 $E_{\text{sphere}}(\varepsilon)$  は、実空間での半径  $\varepsilon$  の微小球におけるエネルギーであり、式 (6) より、

$$E_{\text{sphere}}(\varepsilon) \equiv \int_{r < \varepsilon} d\mathbf{r} \frac{-\Delta_{\mathbf{r}}}{2} \rho_{\text{dist}}(r) = \frac{C_2}{\pi} \varepsilon^3 + O(\varepsilon^5), \quad (9)$$

で与えられる。以上より、単位体積あたりのエネルギーは、

$$\frac{E}{V} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{E_{\text{sphere}}(\varepsilon)}{(4\pi\varepsilon^3/3)} = \frac{3C_2}{4\pi^2}. \quad (10)$$

となり、エネルギーは2次のテイラー係数  $C_2$  だけで決まっている。言い換えれば、密度行列 (式 (5)) は非対角長距離成分をもっているにも関わらず、エネルギー  $E$  はその短距離成分だけで決まっている。

一方、固体物理学の教科書などでは、このエネルギーは  $k$  空間積分で計算され

$$\frac{E}{V} = \int_{k < k_F} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} k^2 = \frac{k_F^5}{20\pi^2}. \quad (11)$$

となる。 $C_2$  の定義式 (7) を用いれば、式 (11) と式 (10) は一致していることが分かる。

## 参考文献

- [1] 日本語の解説記事として；星健夫, 藤原毅夫, 日本物理学会誌第 61 巻第 4 号, 256 (2006).
- [2] T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 3773 (2000); Surf. Sci. **493**, 659 (2001).
- [3] T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2429 (2003).
- [4] M. Geshi, T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2880 (2003).

- [5] R. Takayama, T. Hoshi, and T. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1519 (2004).
- [6] T. Hoshi, Y. Iguchi and T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **72**, 075323 (2005).
- [7] R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **73**, 165108 (2006).
- [8] T. Hoshi, R. Takayama, Y. Iguchi and T. Fujiwara, *Physica B* **376-377**, 975 (2006).
- [9] T. Hoshi and T. Fujiwara, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10787 (2006).
- [10] T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, *Frontiers of Computational Science*, pp. 189-195, Ed. Y. Kaneda, H. Kawamura and M. Sasai, Springer (2007).
- [11] Y. Iguchi, T. Hoshi and T. Fujiwara, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 125507 (2007); in preparation.
- [12] 一部動画などは、CREST プロジェクト「複合手法を用いた電子構造計算技術の開発」(代表：藤原毅夫)のウェブページにて公開されている；<http://fujimac.t.u-tokyo.ac.jp/lses/>
- [13] H. Nitta, N. Watanabe, T. Hoshi, T. Fujiwara, Preprint: <http://arxiv.org/abs/0711.0058>
- [14] 「超大規模電子構造計算研究会」(2007年11月-)。東京大学産学連携本部主催。URL: <http://www.elses.jp>
- [15] R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [16] G. Galli, *Phys. Status Solidi B* **217** 231 (2000); S. Y. Wu and C. S. Jayamathi, *Phys. Rep.* **358** 1(2002).
- [17] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 3168.
- [18] R. Haydock, in *Solid State Physics* **35**, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 216 (1980).
- [19] クリロフ (Krylov) 部分空間は大規模線形計算分野では確立された概念である。レビュー記事として、張紹良, *応用数理* **8**, 301 (1998)。
- [20] KR-sCOCG 法 [7] を用いたグリーン関数計算コードは、下記プロジェクトの成果物として、公開されている (<http://act.jst.go.jp>); JST-ACT プロジェクト「第一原理計算によるハイブリッド分子動力学シミュレーション」, 代表：蕪木英雄 (日本原子力研究所), 平成 13-15 年度。
- [21] A. Frommer, *Computing* **70**, 87 (2003).
- [22] S. Yamamoto, T. Fujiwara and Y. Hatsugai, *Phys. Rev. B* **76**, 165114 (2007); S. Yamamoto, T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, in preparation.
- [23] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [24] 関連した会議として；International Workshop on Large-scale Matrix Computation and Applications in Physics and Engineering Science, 2007年12月13日。東京大学工学部。参照 URL: <http://fujimac.t.u-tokyo.ac.jp/lses/>
- [25] 下記論文やその文献リストを参照せよ；O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984); O. K. Andersen and T. Saha-Dasgupta, *Phys. Rev. B* **62**, R16219 (2000).
- [26] 式 (5) は、絶対零度における表式であるが、有限温度の表式をもちいると長距離成分は指数関数的に減衰する；S. Goedecker, *Phys. Rev. B* **58**, 3501 (1998).