

「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」

平成 16 年度採択研究代表者

藤原 毅夫

(東京大学大学院工学系研究科 教授)

「複合手法を用いた電子構造計算技術の開発」

1. 研究実施の概要

第一原理電子構造シミュレーション分野で現在重要な課題である、(a) 10^6 原子あるいはそれ以上の原子からなるナノメートル・スケール原子系に適用できる第一原理分子動力学シミュレーション技術の開発、(b) 強い電子間相互作用により大きな電荷およびスピンの揺らぎを持つ系(強相関電子系)に対する第一原理電子構造計算手法の開発、を行う。(a)に関しては、新たにクリロフ部分空間法(shifted COCG、およびLDA+Krylov部分空間法)および、オーダーN-LDA+U 法を開発した。またshifted COCG 法をSiの亀裂伝播の問題および液体カーボンに応用し、カーボンナノチューブの液相成長を議論した。さらに有限電位差下での電気伝導に関する固有チャンネル分解を定式化し、ナノスケール金属ワイヤで計算を試みた。(b)についてはGW近似、LDA+U、LDA+DMFT、GW+DMFTなどのいわゆるbeyond LDAの手法を開発し、種々の系に応用する。現在までに、 LaMnO_3 (GWA)、Ce (LDA +DMFT)およびクーロン相互作用のエネルギー依存性(LaMnO_3 , SrVO_3 , YTiO_3 , Ce, Gd)を検討した。

本プロジェクトの二つのテーマに関しての研究は、予定どおり進捗している。金属系超大規模系計算についてもおよその見込みがつき、次年度以降の課題として取り上げる。

2. 研究実施内容

(a) 10^6 原子あるいはそれ以上の原子からなるナノメートル・スケール原子系に適用できる第一原理分子動力学シミュレーション技術の開発

(a-i) shifted COCG 法の開発と超大規模電子構造計算への応用:

非エルミート(複素対称)行列に対する線形解法である shifted COCG 法を開発した。この方法は丸め誤差に対する安定性に優れ、一般的な問題へ広く適用可能である。これらの解法を用いて、Si の亀裂伝播、液相からのカーボンナノチューブの成長シミュレーションを行った。Si の亀裂伝播は一般に(111)面が容易破断面として知られるが、理論的にこれを示すことはこれまで行われなかった。本研究では、10nm あるいはそれより大きな系で、いくつかの面から亀裂を進行させ最終的に(111)面あるいは(110)面に移っていく振る舞いを見出した。この過程では、10nm 程度で発生する電子的過程と弾塑性過程との競合が本質的な役割を果たしてい

る。C に関してのシミュレーションについては、新しいナノチューブ形成プロセスの提案である。

(a-ii) 有限電位差下での電気伝導における固有チャンネル解析:

ナノメートル・スケールの系を電子デバイスとして用いるためには構造だけでなく、電気伝導を含めた広い物性が議論できる必要がある。大きくかつ現実的な物質系における電気伝導を議論するためには、複雑な現象を解析できる方法論を新たに開発する必要がある。系の 0 電圧化で提案されている固有チャンネルという概念を拡張し、有限電圧化での固有チャンネル解析によって現実的な系および電極効果を解析した。s 軌道チャンネルではほとんど線形な伝導となるが、d 軌道チャンネルでは、非線形伝導が頻繁に見られることを示した。

(a-iii) 新しいオーダー(N)密度汎関数法の開発:

密度汎関数理論を大規模な系に適用するために計算量・計算メモリが原子数に比例した新しい安定で高速なオーダー法を開発した。クリロフ部分空間に基いた本手法は各原子に対して定義されたクリロフ部分空間内で有効ハミルトニアンを対角化する手法であり、これまで提案されたリカージョン法と分割統治法の利点を併せ持つ手法である。有効ハミルトニアンを近距離の詳細な寄与と遠距離の寄与に分離し、固定されたクリロフ部分空間内で埋め込まれたクラスター問題を解くことによって、分割統治法の安定性とリカージョン法の高い収束性を実現することが可能となった。これは金属から半導体、分子に至る広範囲な物質群に一つの理論的枠組みで対応可能であることを意味し、オーダー(N)密度汎関数法の適用範囲を拡大するものである。

(a-iv) オーダー(N)LDA+U 法の開発:

遷移金属酸化物クラスターや分子磁性体は局在した d 電子がその物性を担う強相関電子系であり、従来の LDA や GGA ではその本質を捉えることが困難な系である。またその系のサイズは数百原子を越え、通常の計算手法では計算量の観点から計算困難である。これらの系を取り扱うためにオーダー(N)法と LDA+U 法を組み合わせた計算手法を開発した。LDA+U 法は LDA の局所的な補正であるので、オーダー(N)法との組み合わせは極めて自然に行うことが可能であることを示した。また LCAO 法に基づく LDA+U 法においては全占有電子数の保存則を満たす計算手法は知られていなかったが、双対射影演算子を定義することによって、非直交基底系においてもこの保存則を満たす手法を開発し、LCAO 法に基づく LDA+U 法の理論を再定式化することに成功した。

(b) 強い電子間相互作用により大きな電荷およびスピンの揺らぎを持つ系(強相関電子系)に対する第一原理電子構造計算計算手法の開発

(b-i) GW 近似の並列化:

遷移金属酸化物の中でペロブスカイト構造をとるものは、その多様な物質群と電荷・スピン秩序の多彩な物性、またわずかな外場により大きく物性を変化させるなど、応用に対する大きな可能性を期待されている。これらの系は、JT 変形や GdFeO_3 型変形を伴い、また大きな磁気単位胞を持っているが、これまではそれらを取り入れた GW 近似計算は行うことが出来なかつ

た。本研究では、エネルギー運動量空間での並列化と、それ以外のアルゴリズムの工夫により、単位胞に数 10 個の原子を含む系の GW 近似計算を可能にし、A 型反強磁性 LaMnO₃ の電子構造を計算し、また準粒子寿命や電子励起による絶縁体-金属転移のメカニズムを議論した。またこの系におけるクーロン相互作用の強い励起エネルギー依存性を見出した。

(b-ii) 摂動展開法を用いた LDA+DMFT 法の開発:

前年度から引き続き摂動展開法 (IPT) を用いた LDA+DMFT 法の開発と収束加速を行った。

(b-iii) 多体モデル計算と第一原理計算 LDA, LDA+U の接合 (La_{2-x}Sr_xNiO₄ 系の電荷・スピン秩序):

LDA, LDA+U 法、GW 近似などの第一原理電子構造計算と多体モデル計算とは、必ずしも十分な協力関係で研究が進行しているとはいえない。たとえば、第一原理により本来求められるべき物理パラメタがモデル計算に用いられることが少ない。本研究では、これまで LDA, LDA+U 法では十分な説明が出来なかった La_{2-x}Sr_xNiO₄ の磁気状態を明らかにするため、それら第一原理計算で求めた(タイトバインディング)ハミルトニアンを用いて、多体系としての厳密対角化、モンテカルロ計算を行い、この系での電荷秩序と磁性を明らかにした。

(b-iv) セリウムにおける $\alpha - \gamma$ 転移:

We have studied the $\alpha - \gamma$ phase transition of cerium using the LDA+DMFT method. Using a new implementation of multiple LMTO scheme, which allows the treatment of semi-core and valence states on equal footing, as well as a new formulation of total energy, we have succeeded in performing accurate total energy calculations. Unlike previous studies, we found that the electronic total energy alone is not sufficient to explain the transition at least down to temperature of 400 K. The inclusion of entropy is crucial to explain the $\alpha - \gamma$ phase transition. Our results are consistent with experimental data and support the Kondo-Volume-Collapse picture, confirming the stabilization energy of the $\alpha - \gamma$ as the quasi-particle Kondo resonance develops.

(b-v) 第一原理による Hubbard U の計算:

The Hubbard U of the 3d transition metal series as well as SrVO₃, YTiO₃, Ce and Gd has been estimated using a recently proposed scheme based on the random-phase approximation. The values obtained are generally in good accord with the values often used in model calculations but for some cases the estimated values are somewhat smaller than those used in the literature. We have also calculated the frequency-dependent U for some of the materials. The strong frequency dependence of U in some of the cases considered in this paper suggests that the static value of U may not be the most appropriate one to use in model calculations. We have also made comparison with the constrained LDA method and found some discrepancies in a number of cases. We emphasize that our scheme and the constrained LDA method theoretically ought to give similar results and the discrepancies may be attributed to technical difficulties in performing calculations based on currently implemented constrained

LDA schemes.

3. 研究実施体制

「東京大学」グループ

①研究分担グループ長：藤原 毅夫（東京大学、教授）

②研究項目：

- (a) 10^6 原子あるいはそれ以上の原子からなるナノメートル・スケール原子系に適用できる第一原理分子動力学シミュレーション技術の開発。(藤原、星、張、井口、品岡)
- (b) 強い電子間相互作用により大きな電荷およびスピンの揺らぎを持つ系(強相関電子系)に対する第一原理電子構造計算計算手法の開発。(藤原、山元、Mulaomerovic、三浦、野原)

「産総研」グループ

①研究分担グループ長：F.Aryasetiawan（産業総合研究所、主任研究員）

②研究項目：

- (a) 10^6 原子あるいはそれ以上の原子からなるナノメートル・スケール原子系に適用できる第一原理分子動力学シミュレーション技術の開発。(尾崎)
- (b) 強い電子間相互作用により大きな電荷およびスピンの揺らぎを持つ系(強相関電子系)に対する第一原理電子構造計算計算手法の開発。(Aryasetiawan、井上)

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文(原著論文)発表

- T. Ozaki and H. Kino, “Efficient projector expansion for the ab initio LCAO method”, Phys. Rev. **B72**, 045121 (2005).8) T. Fujiwara , T. Hoshi, R. Takayama, “Theory for large scale electronic structure calculations : fracture and surface reconstruction of silicon” CURRENT TOPICS IN PHYSICS –In Honor of Sir Roger J Elliott, edited by R A Barrio and K. K. Kaski, Imperial College Press, London, pp. 299–310, (2005)
- M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, “Electronic structure and magnetic properties of small manganese oxide cluster”, J. Chem. Phys. **123**, 034306 (2005).
- M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, “O(N) LDA+U electronic structure calculation method based on the non-orthogonal pseudo-atomic orbital basis”, Phys. Rev. **B72** in press.
- T. Ozaki, “Linear scaling Krylov subspace method for large scale ab initio electronic structure calculations of metals”, submitted to Phys. Rev. Lett.
- H. Kondo, H. Kino, J. Nara, T. Ozaki, and T. Ohno, “Contact structure dependence of transport properties of a single organic molecule between Au electrodes”, submitted to Phys. Rev. B.

- B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, F. Aryasetiawan, “The alpha-gamma phase transition of cerium is entropy-driven”, Phys. Rev. Lett. in press.
- F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schonberger, “Calculations of Hubbard U from first-principles”, Phys. Rev. B in press.
- T. Hoshi, Y. Iguchi, and T. Fujiwara, “Theory of large-scale electronic structure calculation and nanostructures formed in silicon cleavage simulation: surface reconstruction, step and bending” Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 832, Warrendale, PA , F.7.9, (2005)
- Y. Iguchi, T. Fujiwara, A. Hida, K. Maeda, “The electronic structure around As antisite near (110) surface of GaAs”, Phys. Rev. B **71**, 125328 (2005).
- O. Miura and T. Fujiwara, “ k -dependent spectrum and optical conductivity near metal-insulator transition in multi-orbital Hubbard bands”, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 014703 (2006).
- T. Hoshi, Y. Iguchi, and T. Fujiwara, “Nanoscale structures formed in silicon cleavage studied with large-scale electronic structure calculations: Surface reconstruction, steps, and bending”, Phy.Rev.B **72**, 075323 (2005).
- T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, “A numerical method for calculating the Green’s function arising from electronic structure theory”, Proc. International Symposium of Computational Science 2005 (FCS2005).
- T. Hoshi, R. Takayama, Y Iguchi and T. Fujiwara, “Large-scale electronic-structure theory and nanoscale defects formed in cleavage process of silicon”, to appear in Physica B, (cond-mat/0508277).
- R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, “Linear algebraic calculation of Green’s function for large-scale electronic structure theory”, to appear in Phys. Rev. B **73**.065108. pp. 1-9 (2006)
- Y. Nohara, A. Yamasaki, S. Kobayashi, T. Fujiwara, “Electronic structure of A-type antiferromagnetic LaMnO₃ by GW approximation”, (cond-mat/0508751).