

「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

本研究プロジェクトは、a. 超大型 ($10^4 \sim 10^7$ 原子系、 $10 \sim 100\text{nm}$) 量子力学的分子動力学シミュレーション技術、および、b. 1 電子描像と多電子描像を結びつけた第一原理電子構造理論、の二つをサブテーマとしている。これらの新たな手法開発には、数理的なアルゴリズムの開発または応用と、物性理論の発展が両輪となり、複数の手法を複合することが重要である。

「超大型系の量子力学的分子動力学シミュレーション」はナノ系研究などの応用上大変重要であり、本テーマでは、そのための基礎理論およびアルゴリズムの構築を目的としている。すでに本プロジェクトでは、新しいアルゴリズムとして、ワニエ表示法、クリロフ部分空間法 (クリロフ部分空間対角化法、およびシフト COCG 法) ・以上東大グループ・ および、第一原理オーダー(N)クリロフ部分空間法 (産総研) を開発している。現在はその汎用性を増すことを目的として、応用およびその中で見出した困難の克服を行っており、汎用性は着実に増している。

第二の「1 電子描像と多電子描像を結びつけた第一原理電子構造理論」は、近年著しい発展を示している強相関電子系の研究に基づいて、第一原理電子構造計算手法と結びつけて、定量的な研究を進めることを目的としている。本プロジェクトの研究は、GW 近似、LDA+DMFT 法に新たな展開をもたらすとともに、U+GW 近似、GW+DMFT 法などの新しい手法開発を行っている。さらにこれらの方法を用いて、第一原理計算が困難であった現実的な遷移金属化合物に関する定量的な電子論研究を進めている。今後はより広範な物質系に置いて研究を進める。

2. 研究実施内容

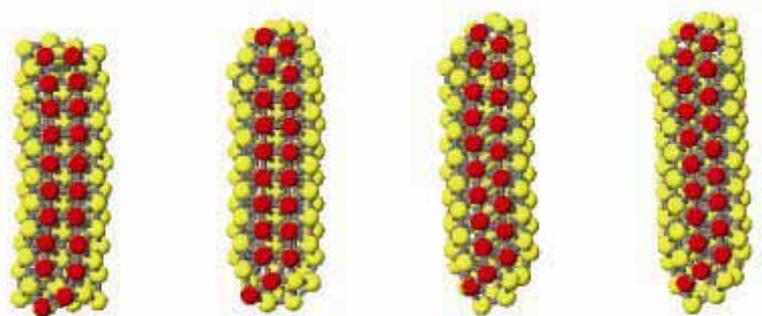
われわれのプロジェクトの二つの主たるテーマについて分けて説明する。

a. 超大型 ($10^4 \sim 10^7$ 原子系、 $10 \sim 100\text{nm}$) 量子力学的分子動力学シミュレーション技術 : オーダー-N 法の開発・発展を継続し、応用をつうじてオーダー-N 法の汎用性を高めること

を目標とした。

- (1) クリロフ部分空間オーダーN法を用いて、液体炭素からのカーボン・ナノチューブ“引き上げ”シミュレーションを行い、ナノチューブ成長条件を明らかにした。(東大)
- (2)産総研グループが開発した新しいオーダーN法(第一原理オーダー(N)クリロフ部分空間法)の精度は一原子あたり数ミリHartreeであり、通常に対角化に取って代わるには最低でもさらに二桁の精度向上が必要であることを明らかにした。精度向上のためには各原子に割り当てられた切断クラスターサイズを大きくする必要がある。(産総研)
- (3) 非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導度計算法における固有チャンネル解析への拡張を行った。(東大)
- (4) OpenMX に非平衡グリーン関数を用いた電気伝導計算、ベリー位相を用いた誘電分極計算機能を組み込んだ。またコンストレインド・ノンコリニアDFT法を開発し、これらによりノンコリアスピンオーダーと巨視的分極率との関係を明らかにした。(産総研)
- (5)金属系に対し分子動力学を適用するための強結合ハミルトニアンを種々試みた。金属系では電気的な局所中性が重要である。特に金のナノワイヤに関し量子力学的分子動力学を来ない、シェル構造、魔法数の発生機構を明らかにした。多重シェル螺旋ナノワイヤに対する2段階形成モデルを提案した。(東大)

この模型では、理想的な(110)面を積み上げたナノワイヤーから出発する。この構造はそれ自身で多重シェル構造を持っている。最初、最外シェルと内側シェルの乖離が起り、次に表面(001)面の原子がすべる。これにより、全ての表面が(111)-like構造になるとともに、全体にナノワイヤの軸方向に螺旋が導入される(下図)



11-4 ナノワイヤにおける滑り変形とらせん状ナノワイヤの生成. 左から順に 0.5 ps後, 2.0 ps後, 4.0 ps後, 6.0 ps後の原子配置. 色は見やすさのためにつけてある。(001)面における滑り変形が発生しているのが分かる。

b. 1電子描像と多電子描像を結びつけた第一原理電子構造理論:

GW近似、LDA+DMFT法の汎用性拡張、クーロン相互作用に関する研究を行った。

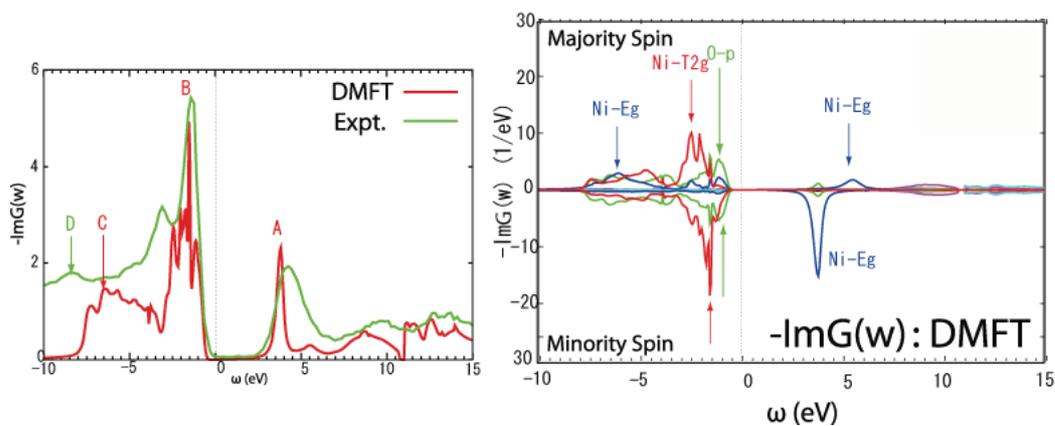
- (1) GW近似プログラムの整備を行った。これにより、GW近似のプログラムコードの性能向上を図るとともに、必要な機能の付加、マニュアル整備などを行った。(東大)
- (2) GW近似に対する無摂動系として、LDA+U法の結果を用いる方法を展開した。これをNiO, V2O3などに適用し、バンドギャップ、磁気モーメント、スペクトルなど、通常のGW近

似より優れた結果が得られた。またGW近似の有用性を増すことが出来た。(東大)

(3) multiple LMTO 法をGW法に適用し、GW近似による正確な全エネルギー計算の実行を試みた。さらに計算の安定性を向上させる必要がある。(産総研)

(4)完全なLMTO-ASA ハミルトニアンとDMFT (動的平均場近似) の接合を行った。この方法を強磁性Fe, Niおよび反強磁性NiOに対して適用した。Niに特徴的に現れる2ホール相互作用の構造、NiOの電荷移動型の特徴的スペクトルを得た。次年度以降も、この方法の完成度を高めることに勤める。(東大)

下図はNiOのスペクトル。左は実験(緑)と本研究による計算(赤)の比較。右は各成分に分解したスペクトル(本研究による計算)。



(5) ワニエ関数を用いた形式でのLDA+DMFTを、V2O3に対して行い、金属絶縁体転移を議論した。(産総研)

(6) LDAまたはLDA+U法の結果から強結合ハミルトニアンを導出し、多体ハミルトニアンの厳密対角化、モンテカルロ計算を接合し、現実的な系での新たな取り扱いへの手法を提示する。

3. 研究実施体制

(1)「東京大学」グループ

①グループリーダー

藤原 毅夫(東京大学 教授)

②研究項目

- ・液体炭素からのカーボン・ナノチューブ“引き上げ”シミュレーション
- ・非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導度計算法における固有チャンネル解析
- ・金属系に対し分子動力学手法の開発
- ・金のナノワイヤ多重シェル螺旋ナノワイヤに対する2段階形成モデルの提
- ・GW近似プログラムの整備
- ・U+GW近似の開発とNiO, V₂O₃への応用
- ・LMTO-ASA ハミルトニアンとDMFT (動的平均場近似) の接合。

- LDAまたはLDA+U法からの多体ハミルトニアン¹の導出およびその厳密対角化、モンテカルロ計算

(2)「産業技術総合研究所」グループ

①グループリーダー

F.Aryasetiawan ((独)産業技術総合研究所 主任研究員)

②研究項目

- 第一原理オーダー(N)クリロフ部分空間法の精度検討
- 非平衡グリーン関数を用いた電気伝導計算、誘電分極計算機能の、OpenMX への組み込み
- multiple LMTO法を用いたGW法の開発
- ワニエ関数を用いた形式でのLDA+DMFTの開発と、V₂O₃の金属絶縁体転移

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- Two-stage formation model and helicity of gold nanowires, Y. Iguchi, T. Hoshi, and T. Fujiwara, cond-mat/0611738.
- Charge and spin stripe in La_{2-x}Sr_xNiO₄, S. Yamamoto, Y. Hatsugai, and T. Fujiwara, cond-mat/07043323.
- Draw out Carbon Nanotube from Liquid Carbon , S. Zhang, T. Hoshi, and T. Fujiwara, cond-mat/0604043.
- Large-scale electronic structure theory for simulating nanostructure process, T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys.: Condens. Matter 18, 10787 (2006)
- Electronic structure of antiferromagnetic LaMnO₃ and the effects of charge polarization, Y. Nohara, A. Yamasaki, S. Kobayashi, T. Fujiwara, Phys. Rev. B 74, 064417 (2006).
- Non-icosahedral ordering of transition elements in Zn-TM-Sc quasicrystals, Philos. Mag. 86, 693 (2006), Y. Ishii, K. Nozawa and T. Fujiwara.
- Linear algebraic calculation of the Green's function for large-scale electronic structure theory, R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, Phys. Rev. B73, 165108, (2006).
- k-dependent spectrum and optical conductivity near metal-insulator transition in multi-orbital Hubbard bands, O. Miura and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn, 75, 014703, (2006).
- A numerical method for calculating the Green's function arising from electronic structure theory, T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang and T. Fujiwara,

Math.NA/0602652.

- Large-scale electronic-structure theory and nanoscale defects formed in cleavage process of silicon, T. Hoshi, R. Takayama, Y. Iguchi and T. Fujiwara, *Physica B* 376-377, 975 (2006).
- Calculations of Hubbard U from first-principles, F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schonberger, *Phys. Rev. B* 74, 125106 (2006).
- First-principles calculations of quantum transport in a single molecule, N. Kobayashi, T. Ozaki, K. Tagami, M. Tsukada, and K. Hirose, *Jap. J. App. Phys.* 45, 2151 (2006).
- The alpha-gamma phase transition of cerium is entropy-driven, B. Amadon, S. Biermann, A. Georges, F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. Lett.* 96, 066402 (2006).
- Contact structure dependence of transport properties of a single organic molecule between Au electrodes, H. Kondo, H. Kino, J. Nara, T. Ozaki, and T. Ohno, *Phys. Rev. B* 73, 235323 (2006).
- Linear scaling Krylov subspace method for large scale ab initio electronic structure calculations of metals, T. Ozaki, *Phys. Rev. B* 74, 245101 (2006).
- $O(N)$ LDA+U electronic structure calculation method based on the non-orthogonal pseudo-atomic orbital basis, M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* 73, 045110 (2006).
- " $O(N)$ Krylov subspace method for large scale ab initio electronic structure calculations", T. Ozaki, *Phys. Rev. B* 74, 245101 (2006).
- "Electronic structures of Pt clusters adsorbed on (5, 5) single wall carbon nanotube", D. H. Chi, N. T. Cuong, N. A. Tuan, Y.-T. Kim, T. Mitani, T. Ozaki, and H. Nagao, *Chem. Phys. Lett.* 432, 213 (2006).
- "Continued fraction representation of the Fermi-Dirac function for large-scale electronic structure calculations", T. Ozaki, *Phys. Rev. B* 75, 035123 (2007).
- "Magnetic ordering and exchange interactions in multiferroic GaFeO_3 ", M. J. Han, T. Ozaki, and J. Yu, *Phys. Rev. B* 75, 060404 (R) (2007).