

「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

東京大学大学総合教育研究センター・特任教授

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

本研究は主たる課題 2 つからなる。

第一の課題は、必要な計算資源が取り扱う系の大きさに比例する計算手法（オーダー  $N$  電子構造手法という。一般の第一原理電子状態計算手法では、計算時間、メモリ容量とも系の大きさの 3 乗に比例する。）を新たに構築し、具体的なナノスケール系のプロセスに応用することである。第二の課題は、強相関電子系のモデル理論の発展を取り入れて、現実的物質系に適用する新たな手法を開発することである。

2008 年度の成果は以下のとおりである。

第一の課題に対しては、Krylov 部分空間対角化法、Krylov 部分空間に基づいた shifted-COCC 法、およびそれに対する Seed-switching 技術を開発した。また分割統治法 (Divide and Conquer) と Krylov 部分空間法の融合による手法 (Open MX) 法の具体的なナノスケール系への応用を拡大し技術的整備を行った。第二の課題に対しては、GW 近似の遷移金属酸化物への展開、U+GWA, LDA+DMFT 法、GWA+DMFT 法など多数の新たな手法を開発した、スピンに依存する Hedin の方程式を導いた。

また大規模系の線形計算手法を通じて、物理と数学、物理と産業の接点を作ることを行い、高い評価を得ている。

## 2. 研究実施内容 (文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

(1) **大規模線形数値計算手法の開発** : 大規模線形数値手法を開発しつつある。現在、電子構造計算に限らず、基礎科学、工学の多くの分野で大規模線形計算が行われ、また次世代スーパーコンピュータの課題としても検討されている。しかしそれらは、大規模ハードウェアあるいは並列計算に対する依存度が高く、コンピューター技術の進展とともに生き残るものではあり得ない。本来の科学技術の発展の中で生き残り、発展していく技術の礎となる大規模系線形計算手法を開発することが本課題である。我々は名古屋大学の張研究室と共同で、シフト COCC 法および seed-switching 法を開発した<sup>9, 12, 16)</sup>。これ

らを一電子系（1電子問題、多電子強相関系）に適用し、手法の有用性を示すとともに、大規模系のいくつかの問題を明らかにした。（東大）

(2)大規模電子構造計算手法の開発：多元素化合物を念頭に置きつつ、大規模電子構造計算として有効な強結合（タイトバインディング）モデルを検討し、プログラムパッケージを構築しつつある<sup>5,10,14</sup>。これまで大規模電子構造計算手法として、ワニエ軌道表現の開発、NRLタイトバインディングモデルなど一般の強結合モデルを対象としたクリロフ部分空間法を進展させてきた。しかし、これらの手法では、任意の多種元素を含む大規模系の取扱いが困難であることが明確になった。平成20年度は一般化ヒュッケル近似を拡張し、また電荷自己無撞着（CSC=Charge Self-Consistent）法と組み合わせた手法開発を行ってきた。これらは今まで開発してきたクリロフ部分空間法（クリロフ部分空間対角化法、Shifted COCG法、Shifted QMR-SYM法とも相性が良い。（東大）

(3)分子磁性体  $V_n(C_6H_6)_{n+1}$  の磁気特性に関する第一原理計算：中島敦教授等（慶応大学）により  $V_n(C_6H_6)_{n+1}$  と関連する物質群の強磁性が報告されている。GGA+U法を用いて、この分子磁性体磁気構造のエネルギー差に関して詳細な解析を行い、強磁性発現機構を説明しうる最小強結合モデルを提案した<sup>3</sup>。(a)ベンゼン  $p\pi-Vd\pi$  結合はその分子構造を保つために重要であるが、磁気エネルギー差に関与しない、(b)  $p\sigma-d\sigma$  結合は弱く、 $d\sigma$  電子は局在するために完全スピン分極する、(c)  $p\delta-d\delta$  結合は中間的な強さを持ち  $d\sigma$  電子とのフロント結合のため、 $d\sigma$  電子と強磁性相互作用する、(d)  $p\delta-d\delta$  結合のために  $p\delta$  電子は  $d\delta$  電子と反強磁性相互作用し、エネルギー利得を得ることなど、を明らかにした。特に (d) が強磁性発現の機構であり、反強磁性の場合には (d) による利得エネルギーは得られない。この強磁性発現機構は金森-寺倉により提案されたものであり、 $V_n(C_6H_6)_{n+1}$  はその一つの例であることが明らかとなった。（北陸先端）

(4)新規シリコンナノワイヤーの電子構造に関する第一原理計算：正20面体構造を持つ  $Si_{100}$  ナノドットが数珠状に繋がった Si ナノワイヤーはこれまで実験的に合成に成功してない。しかし最近、産業技術総合研究所・計算科学研究部門・西尾憲吾博士等は分子動力学法により、ナノシリンダー中でのシリコン融液からの徐冷により、この新規シリコンナノワイヤーの構造が自発的に生成することを理論的に予測している。この新規シリコンナノワイヤーの構造上の特徴は大きな空隙を持つ  $Si_{20}$  構造が  $Si_{100}$  ドットの中心に存在することである。この空隙中に様々な元素を導入することで、電子特性の調整が可能であることが期待される。そこで我々は産総研グループと共同で、新規シリコンナノワイヤーの電子構造と光学特性に関する第一原理計算を行った<sup>2</sup>。その結果、(a) ゲストフリーナノワイヤーは 1.2 eV の直接ギャップ半導体であること、(b)  $Si_{20}$  ケージへの Na 及び I ドープにより、パリエルズ転移を起こすことなしに金属となること、(c) Na 及び I ドープナノワイヤーの発光放射再結合係数は発光無定形シリコン構造とほぼ同等であること、を見出した。（北陸先端）

(5)LCPAO 法による最大局在化ワニア関数の計算手法開発: OpenMX において用いられている LCPAO 法の枠組みで最大局在化ワニア関数を計算する手法を開発し、プログラムコードを作成した<sup>18)</sup>。異なる  $k$  点に属する 1 電子軌道間の重なり積分は平面波を 4 次展開し、高精度に計算出来るようにした。また最大局在化ワニア関数はしばしば初期値依存性が大きいことが知られているが、初期値の波動関数を与えるために、任意の混成軌道を実空間上での任意の位置に置くことが出来るようにし、初期値依存性を詳細に調べることが出来るようにした。(北陸先端)

(6)数値局在基底による 2 電子 4 中心電子反発積分の数値計算手法の開発: ハイブリッド汎関数法は Hartree-Fock (HF) 法の交換項と一般化密度勾配近似 (GGA) による交換項を混合する汎関数法であり、分子系において実験結果をよく再現する手法として、広範に用いられている。また最近では遮蔽された HF-交換項を用いて固体系への応用も行われ、バンドギャップの実験値を良く再現することが知られている。現在、このハイブリッド汎関数法の OpenMX への実装を目指し研究を進めているが、数値局在基底による 2 電子 4 中心電子反発積分の高精度数値計算は容易ではない。そこで Talman によって開発された手法を数値局在基底に拡張する方法を開発した。この手法は Lowdin の  $\alpha$  展開法と球ベッセル変換法を用いる手法であり、任意の数値原子様基底へ応用できるものである。今回、任意の数値原子様基底に対し、2 電子 4 中心電子反発積分とその微分を計算するプログラムを開発した。(北陸先端)

(7)オーダーN 密度汎関数計算の OpenMP/MPI ハイブリッド並列コードの開発: OpenMX に実装されているオーダーN 法はこれまで MPI によって並列化されていたが、メモリ使用量が大きくなるという問題があった。この原因は MPI 並列において、プロセッサ間でデータ並列を行った際、通信を最小化するためにバッファ領域を付加する必要があるためである。このバッファ領域の付加により、分割メモリのサイズは完全には  $1/N$  でスケールせず、コア数が大きいプロセッサ上では使用メモリが増大する原因となっていた。今年度、OpenMP/MPI ハイブリッド並列コードを開発し、メモリ使用量を従来の半分以下に削減することに成功した。その理由はノード内において OpenMP を使用することで、バッファ領域を付加する必要がなくなったためである。(北陸先端)

(8)U+GW 近似の開発、GW 近似を用いた遷移金属化合物の電子構造: GW 近似 (U+GW 近似) を用いた計算を高速で行うために、①並列化、②新しい分極関数計算アルゴリズム、③積基底の最小化、④結晶対称性の利用など、新しい試みを行いプログラムの加速を行った。多数原子 (単位胞に 40 個程度の原子) を含む系、エネルギー自己無撞着計算などが可能となった。この手法を用い、 $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{V}\sim\text{Cu}$ ) の GW (U+GW) 計算を行った。<sup>11)</sup> また U+GW 近似の際に不明であったクーロン相互作用  $U$  の決め方を明らかにした。これにより、GW 近似とクラスター近似、分光実験などでまちまちであった  $U$  の値の起源を明らかにし、また分光実験結果と良い一致を示した。現在、GW 近似

のプログラム公開に向けた準備を行っている。(GW 近似プログラム公開は CREST-JST の枠外) (東大)

(9) **現実的な物質系を志向したクラスターLDA+DMFT 法の開発**: LDA+DMFT を行う際、現実の物質は化合物であり、孤立不純物モデルでは原子間の軌道混成や電荷移動の点で取り扱いが不十分で問題があることが多い。現実的な物質系を対象として、IPT (逐次摂動近似) を用いた LDA+DMFT 法をクラスター系に拡張している<sup>4)</sup>。予備的結果は国際会議 (The 11<sup>th</sup> Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculation) で発表し Outstanding Poster Award を得た。(東大)

(10) **Shifted-COCG 法の Seed Switching と多電子問題への応用**: 我々が大規模系のために開発した巨大連立方程式の解法である shifted COCG 法に加えて seed-switching 技術を開発し、計算のさらなる高速化を図った<sup>12)</sup>。さらに  $L_{a2-x}S_{rx}Ni_{04}$  ( $x=1/2$ ) の秩序状態をより広いパラメータスペースで検討した(未発表)。(東大)

(11) **"Screened Coulomb interaction in the maximally localized Wannier basis"**: Using the constrained random-phase approximation (cRPA) method that we have developed, we have studied systematically the effective screened interactions or the Hubbard U for the 3d transition metal series calculated in the maximally localized Wannier functions.. The values of the Hubbard U so obtained are generally quite close to the values commonly used in model calculations, indicating the soundness of our procedure. The frequency dependenc of the Hubbard U can be significant in some cases, casting doubt on the validity of model Hamiltonians which use a static U. We have also calculated the Hubbard U by a new method whereby the on-site U is maximized. Very surprisingly the values so obtained are very close to the those calculated using the maximally localized Wannier functions. (千葉大)

(12) **"Generalized Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions"**: The original Hedin's equations were derived for the self-energy of electrons interacting with the Coulomb interaction without the possibility of spin interactions. In recent years it has been increasingly recognized that spin interactions play a major role in determining many physical properties of systems such as nanoscale magnets and quantum dots. We have derived a generalized set of Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions<sup>1)</sup>. Unlike model Hamiltonian approaches, this allows first-principles study of many physical phenomena involving spin interactions. Effective spin-spin interactions such as Dzyaloshinky-Moriya and Rashba effects should be encompassed in the spin Hedin's equations. It also provides formalism for studying electron-magnon coupling from first-principles. (千葉大)

**“First-principles study of correlation effects in VO<sub>2</sub>”** : The electronic structure of VO<sub>2</sub> has been a subject of controversy for many years. Experimentally it is an insulator but the local density approximation (LDA) yields a metal. On the one hand there is the view that VO<sub>2</sub> is a conventional insulator and the failure of the LDA is attributed to a well known shortcoming of the LDA. On the other hand there is a view that VO<sub>2</sub> is a strongly correlated insulator or a Mott-Hubbard insulator. Our semi-self-consistent GW calculations yield the correct insulating gap and suggest that VO<sub>2</sub> is not a truly Mott-Hubbard insulator<sup>6,8</sup> . In agreement with previous calculations, we have found that self-consistency is crucial in opening up the gap. (千葉大)

### 3. 研究実施体制

#### (1)「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 特任教授)

#### ② 研究項目

- (1) 大規模線形数値計算手法の開発
- (2) 大規模電子構造計算手法の開発
- (3) 分子磁性体 V<sub>n</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n+1</sub> の磁気特性に関する第一原理計算
- (4) 新規シリコンナノワイヤーの電子構造に関する第一原理計算
- (5) LCPAO 法による最大局在化ワニア関数の計算手法開発
- (6) 数値局在基底による 2 電子 4 中心電子反発積分の数値計算手法の開発
- (7) オーダーN 密度汎関数計算の OpenMP/MPI ハイブリッド並列コードの開発
- (8) U+GW 近似の開発、GW 近似を用いた遷移金属化合物の電子構造
- (9) 現実的な物質系を志向したクラスターLDA+DMFT 法の開発
- (10) Shifted-COCC 法の Seed Switching と多電子問題への応用

#### (2)「千葉大学(旧産業技術総合研究所)」グループ

① 研究分担グループ長：

Ferdi Aryasetiawan (千葉大学大学院 教授)

#### ② 研究項目

- (1) Screened Coulomb interaction in the maximally localized Wannier basis
- (2) Generalized Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions
- (3) First-principles study of correlation effects in VO<sub>2</sub>

### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. "Generalized Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions", F. Aryasetiawan and S. Biermann, Phys. Rev. Lett. Vol.100, 116402 (2008)  
(Published 19 Mar. 2008)
2. "Formation of silicon-fullerene-linked nanowires inside carbon nanotubes: A molecular-dynamics and first-principles study", K. Nishio, T. Ozaki, T. Morishita, and M. Mikami, Phys. Rev. B Vol.77, 201401(R) (2008)  
(Published 12 May. 2008)
3. "Tailoring Magnetic Properties in Transition Metal-Benzene Sandwich Clusters: Ways to Design Molecular Magnets", H. Weng, T. Ozaki, and K. Terakura J. Phys. Soc. Jpn. Vol.77, 064301 (2008)  
(Published 26 May. 2008)
4. "Electronic structure of ferromagnetic bcc-Fe, fcc-Ni and antiferromagnetic NiO in the LDA+DMFT method", O. Miura and T. Fujiwara, Phys. Rev. B Vol.77, 195124 (2008)  
(Published 29 May. 2008)
5. "Theory of large-scale matrix computation and applications to electronic structure calculation", T. Fujiwara, T. Hoshi and S. Yamamoto, J. Phys.: Condens. Matter Vol.20, 294202 (2008)  
(Published 24 Jun. 2008)
6. "First-principles study of correlation effects in VO<sub>2</sub>", R. Sakuma, F. Aryasetiawan, and T. Miyake, Phys. Rev. B Vol.78, 075106 (2008)  
(Published 8 Aug. 2008)
7. "GW studies of core-valence correlation effects on quasiparticle electronic structure: GaAs and CdTe", H.C. Choi, S. K. Kwon, B. I. Min, and F. Aryasetiawan, Journal of the Korean Physical Society Vol.53, 967 -972(2008)  
(Published 14 Aug. 2008)
8. "The effective bandstructure in the insulating phase versus strong dynamical correlations in metallic VO<sub>2</sub>", J. Tomczak, F. Aryasetiawan, and S. Biermann, Phys. Rev. B Vol.78, 115103 (2008)  
(Published 3 Sep. 2008)
9. "On an application of the QMR\_SYM method to complex symmetric shifted linear systems", T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, PAMM. Proc. Appl. Mech. 7, 2020081-2020082(2007)  
(Published Online 18 Sep. 2008)
10. "Large-scale electronic structure calculation theory and applications to nanostructure materials", T. Fujiwara and T. Hoshi, Appl. Surf. Sci. Vol.254, 7781-7785 (2008)  
(Available online 26 Feb. 2008, Published 30 Sep. 2008)

11. "GW approximation with LSDA+U method and applications to NiO, MnO and V2O3", S. Kobayashi, Y. Nohara, S. Yamamoto and T. Fujiwara, Phys. Rev. B Vol.78, 155112 (2008)  
(Published 13 Oct. 2008)
12. "Shifted Conjugate-Orthogonal-Conjugate-Gradient Method and Its Application to Double Orbital Extended Hubbard Model", S. Yamamoto, T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. Vol.77,114713 (2008)  
(Published 10 Nov.2008)
13. "Ill-Contact Effects of d-Orbital Channels in Nanometer-Scale Conductor", H. Shinaoka, T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. Vol.77,114712 (2008)  
(Published 10 Nov. 2008)
14. "Development of simulation package 'ELSESES' for extra-large-scale electronic structure calculation", T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 064233  
(Published 20 Jan. 2009)
15. "Quasiparticle band structure of vanadium dioxide", R. Sakuma, T. Miyake, and F. Aryasetiawan, J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 064226  
(Published 20 Jan. 2009)
16. "On a weighted quasi-residual minimization strategy of the QMR method for solving complex symmetric shifted linear systems", T. Sogabe, T. Hoshi, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, Electron. Trans. Numer. Anal. **31**, 126(2008) ,  
(Published 16 Feb. 2009)
17. "Substrate-mediated interactions of Pt atoms adsorbed on single-wall carbon nanotubes: Density functional calculations", H.-C. Dam, N.-T. Cuong, A. Sugiyama, T. Ozaki, A. Fujiwara, T. Mitani and S. Okada, Phys. Rev. B **79**, 115426 (2009) ,  
(Published 20 Mar. 2009)
18. "Numerical evaluation of electron repulsion integrals for pseudoatomic orbitals and their derivatives", M. Toyoda, and T. Ozaki, J. Chem. Phys. **130**, 124114 (2009) ,  
(Published 25 Mar. 2009)

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)