

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE

西原 慧径* 岡崎 一行*

Software of First-Principles Calculation, Advance/PHASE

Satomichi Nishihara* and Kazuyuki Okazaki-Maeda*

Advance/PHASE は密度汎関数理論に基づき、物質の性質を原子・分子レベルから解析する第一原理計算ソフトウェアである。本章では、簡単に基礎理論を説明し、Advance/PHASE について紹介する。

Key word: 電子状態計算、密度汎関数理論、平面波基底、擬ポテンシャル

1. はじめに

材料の微細化などにより、近年の材料開発では、その特性を原子・分子レベルから解明するための研究が必要となってきた。また、計算機技術の発展により、原子・分子レベルの計算が可能となってきた。さらに、実験技術も発展しており、計算によって求められた原子・分子レベルの結果と実験による観察結果とが直接比較できるようになってきている。このような背景により、材料研究・開発の分野で第一原理計算が用いられる場面が多くなってきている。

本章では、最もよく使われている第一原理計算手法の1つである密度汎関数理論 (DFT) や実際の計算を実行する上で必要な手法や近似について簡単に述べる。さらに、弊社で開発・販売している第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE について紹介する。

2. 理論概要

Advance/PHASE は密度汎関数理論に基づいており、交換・相関エネルギー汎関数には局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) を用いている。また、平面波基底を用いて波動関数や電子密度を展開しており、イオン核のポテンシャルには擬ポテンシャルを用いている。本節では、基礎理論の概要を述べ、さらにいくつかの機能に関する理論を簡単に解説する。

*アドバンスソフト株式会社 第1事業部
1st Computational Science and Engineering Group,
AdvanceSoft Corporation

2.1. 密度汎関数理論

密度汎関数理論 (DFT) は、基底状態のエネルギーを多電子波動関数による期待値として考えるのではなく、エネルギー汎関数の極小値であるとすることによって、多電子系の計算コストを削減することを基本概念としている。2.1.1 では、DFT の基礎となっている Hohenberg-Kohn(HK)の定理について簡単に述べる。2.1.2 では、DFT において解くべき方程式群の紹介を行う。

2.1.1. Hohenberg-Kohn の定理 [1]

HK 定理は、縮退していない基底状態の電子に対する2つの定理からなる。

- (1) 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ から、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ が一意に決定される。ただし、エネルギーの原点の取り方を除く。
- (2) 基底状態の全エネルギーは ρ の汎関数として一意的に求めることができ、 ρ によって最小化することによって与えられる。

この2つの定理の証明は、密度汎関数理論に関して詳細に書かれたいくつかの書籍[2,3]を参照していただくことにして、本稿では省略する。

2.1.2. Kohn-Sham 方程式 [4]

HK 定理は、電子密度に基づく量子論の基本定理であるが、実際に物質の電子状態を求める方法は、Kohn と Sham により提案された。その方法は、Kohn-Sham(KS)方程式と呼ばれる方程式群をセルフコンシステントに解く (SCF 計算) ことになる。

$$h_{\text{eff}}\psi_i(\mathbf{r},\sigma)=\left[-\frac{1}{2}\nabla^2+v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r},\sigma)=\varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r},\sigma) \quad (1)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r})=v(\mathbf{r})+\int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'+v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r})=\frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (3)$$

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{i=1}^N|\psi_i(\mathbf{r},\sigma)|^2 \quad (4)$$

$$\int\psi_i^*(\mathbf{r},\sigma)\psi_j(\mathbf{r},\sigma)d\mathbf{r}d\sigma=\delta_{ij} \quad (5)$$

これら KS 方程式の導出方法は、参考文献[2,3]を参照していただきたい。このとき求められる一電子波動関数 $\psi_i(\mathbf{r},\sigma)$ は、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ を感じて運動する相互作用していない独立した一電子波動関数となっている。また、式(1)はシュレディンガー方程式と同じ形式の固有値方程式となっており、その固有値 ε_i は固体系のバンドの概念に相当する。

2.1.3. 交換・相関エネルギー汎関数

KS 方程式(1)~(5)を解くためには、式(3)にある交換・相関エネルギー汎関数 $E_{\text{xc}}[\rho]$ の詳細な形が必要である。 $E_{\text{xc}}[\rho]$ は、量子力学的な多体効果のすべてを含むものである。そのため、多体波動関数が分からなければ、 $E_{\text{xc}}[\rho]$ は正確に求めることができず、ここで何らかの近似を適用している。以下に代表的な近似方法を述べる。さらに詳しく知りたい読者には、文献[5]をお勧めする。

局所密度近似(LDA)は、各点での交換・相関エネルギー密度を一樣電子ガスで求められたエネルギー密度 $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ で表す近似である。

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho]=\int\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6)$$

ここで、 $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ は ρ の汎関数ではなく、 $\rho(\mathbf{r})$ の $\mathbf{r}$ の値をパラメータとする関数である。これが LDA の「局所近似」と呼ばれる理由である。LDA はスピン分極した系にも拡張され、局所スピン密度近似(LSDA)と呼ばれている。 $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ の関数形は、一つに定まっておらず、複数の研究者によって提案された関数形がある。関数形については、いくつかの文献を挙げておく[6]。

L(S)DA はかなり大胆な近似であるにもかかわらず、物質の構造や電子状態を比較的良く再現する方法であるが、いくつかの問題点がある。

- (1) 中性原子において、 $r\rightarrow\infty$ の極限で電子の感じるポテンシャルが $-1/r$ より早くゼロになる。
- (2) 原子間の結合エネルギーを過大評価する。
- (3) 半導体や絶縁体のバンドギャップを過小評価する。

GGA は、空間の各点での密度に加えて、密度の 1 次の勾配まで考慮した改良を交換・相関エネルギー密度に行う。

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho]=\int\varepsilon_{\text{xc}}(\rho,\nabla\rho)\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (7)$$

固体物理の分野では、PBE 汎関数[8]と呼ばれる $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho,\nabla\rho)$ の関数形がよく用いられる。revPBE 汎関数[9]や RPBE 汎関数[10]は、PBE 汎関数の交換汎関数を修正したものである。GGA は LDA より進んだ近似とされている。

Hybrid 汎関数は、KS 方程式における独立した電子の KS エネルギー(式(1)の ε_i)を完全に相互作用している場合のエネルギーに近づけるという断熱接続に基づいて、交換エネルギー汎関数に厳密な Hartree-Fock (HF) 交換積分 E_{x}^{HF} を一定の割合で混合する汎関数である。分子系の計算では B3LYP 汎関数[11]がよく用いられている。

Hybrid 汎関数には原子や分子の実験データと合わせるために経験的なパラメータが含まれている (B3LYP の場合は 3 個のパラメータ) ので、厳密な意味での第一原理ではなく、固体物理の第一原理計算ではあまり使われてこなかった。しかし、Hybrid 汎関数を使うことにより、半導体のバンドギャップの計算値が実験結果に近づくことが知られ、HF 交換積分を PBE 汎関数に 25%混合した PBE0 汎関数[12]や

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}}[\rho]=E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}[\rho]+\frac{1}{4}(E_{\text{x}}^{\text{HF}}-E_{\text{x}}^{\text{PBE}}) \quad (8)$$

HF 交換積分を短距離交換 $E_{\text{x}}^{\text{HF-SR}}$ にのみ混合する HSE06 汎関数[13]

$$E_{\text{xc}}^{\text{HSE06}}[\rho]=\alpha E_{\text{x}}^{\text{HF-SR}}+(1-\alpha)E_{\text{x}}^{\text{aPBE}}+E_{\text{c}}^{\text{PBE}}[\rho] \quad (9)$$

などが用いられるようになってきている。HSE06 における α の値は、PBE0 と同じ 0.25 が用いられ、

GGA 交換項には ω PBE を用いている。

DFT における LDA や GGA は、自己相互作用誤差のために電子を過剰に非局在化させる傾向がある。この問題は、遷移金属酸化物や希土類を含む材料（強相関係や重い電子系と呼ばれる）の d 電子や f 電子のように、電子の局在性が強い系では深刻となる。局在化した軌道内の電子間に強い相互作用が働く効果を基底状態エネルギーに付加的に取り入れた補正として、LDA+U や GGA+U と呼ばれる方法が開発された[14]。本稿では、LDA+U と GGA+U を総称して DFT+U 呼ぶ。

DFT+U では、軌道に依存した付加的な相互作用は Hubbard モデル[15]における相互作用 U と同じ形式で、同一サイトの局在した原子軌道を占有した電子間の相互作用（オンサイトクーロン相互作用）のみを考慮して補正する。しかし、Hybrid 汎関数の場合と同様に、オンサイトクーロン相互作用の U がパラメータとなり、厳密な意味での第一原理計算の定義から外れることになる。

2.1.4. Van der Waals(分散力)補正

KS-DFT の相関汎関数では、ほとんどの場合は van der Waals (vdW) 力が電子相関として考慮されていない。vdW 力とは、双極子 - 双極子相互作用、双極子 - 励起子相互作用、および分散力の総称であるが、双極子 - 双極子相互作用と双極子 - 励起子相互作用については、2 電子間の静電相互作用や SCF 計算によって KS 計算法に取り込まれている。

分散力は、空間的に隔てられた 2 つの電子分布の揺らぎによって 2 体間に相互作用が生じるので、1 体の平均場近似では取り扱うことができない純粋な 2 体間の電子相関効果で、この効果はこれまでの相関汎関数による KS 計算法では取り扱うことができなかった。層状物質（グラファイトなど）や分子性結晶などを正確に取り扱うためには、この分散力を KS 計算法に取り込むための補正が必要である。

最も簡単に分散力を補正する方法は、KS-DFT によって計算された全エネルギーに、London の古典的な分散力ポテンシャルを加えることによって

補正する方法(DFT-D)である[16-19]。

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} - \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_{AB}^n}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}^n) \quad (10)$$

この方法は、エネルギーの補正だけでなく、ほとんど手間をかけることなく力の算出を行うことができることが特徴である。しかし、電子論的な保証がなく、分散力係数 (s_n や C_{AB}^n) をパラメータとして実験結果に合うように設定する必要がある、その結果は使用する交換・相関エネルギー汎関数によって大きく異なることも報告されている。

KS 法に基づく厳密な分散力の補正として、線形応答理論に基づく断熱接続・揺動散逸定理法がある[20]が、実在の材料に適用しようとするときさまざまな近似を必要とし、膨大な計算時間を要することが知られている。Lundqvist らによって提案された汎関数 (vdW-DF) は、2 電子の空間座標、2 電子の電子密度と密度勾配からなる関数 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を使った複雑な式を用いる[21]。vdW-DF を用いた SCF 計算は、その定式から少し複雑である。vdW-DF には、より精度を増した補正方法として Lee らによって vdW-DF2 が提案されている[22]。

2.2. 平面波基底

一電子波動関数 $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ を解くときに、 $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ を基底関数によって展開する。この基底関数の違いによって多くの方法がある。周期的な結晶を扱うことが多い固体物理では、周期関数である平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ を基底関数として用いることが便利である。

$$\psi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k}}^\sigma \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{k}} c_{i,\mathbf{k}}^\sigma |\mathbf{k}\rangle \quad (11)$$

式(1)に式(11)を代入して、 $\exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \equiv |\mathbf{k}'\rangle$ を左から掛けて積分すると、Fourier 空間での方程式

$$\sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | h_{\text{eff}} | \mathbf{k} \rangle = \varepsilon_i^\sigma \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | c_{i,\mathbf{k}}^\sigma | \mathbf{k} \rangle = \varepsilon_i^\sigma c_{i,\mathbf{k}}^\sigma \quad (12)$$

が得られる。

平面波基底を用いることは、周期性を持った材料の計算では高速フーリエ変換が利用可能であるため有効である。孤立分子系を計算する場合には、ガウス関数基底や原子軌道基底などの局在基底を用いる方が便利である。しかし、局在基底は

平面波基底と異なり、基底関数が原子核の位置に依存する。そのため、原子に働く力を計算するとき、基底関数の原子位置による微分が計算として必要となる。このことから、原子位置の最適化を行うような計算は、平面波基底を用いる方が適している。表面・界面や孤立分子系の計算には、大きな真空層を挟んで計算対象が周期的に並んでいるスラブモデルを用いることによって、平面波基底を用いた計算が可能である。この点から、平面波基底を用いた計算は、孤立分子系 (0 次元)、チューブや原子チェーン (1 次元)、表面・界面 (2 次元)、結晶 (3 次元) を同じスキームで行うことができる手法であると言える。

2.3. 擬ポテンシャル

一電子波動関数を計算する方法で選択する必要があるものに、前節で述べた基底関数の他に、一電子ポテンシャルがある。全電子ポテンシャル (Full-Potential) のように、近似を与えることなく全電子に対して KS 方程式を解く方法が、最も計算精度が高い手法である。その一方で、複雑な系の計算のために原子数が増加したり、大きな原子番号の元素を扱ったりすると、計算量が大幅に増加することになる。また、内殻の電子のエネルギー固有値は、大きな絶対値を持つ負の値となる。そのため全エネルギーも大きな絶対値を持つようになり、計算機精度に大きな桁数が必要となる。

原子内に強く束縛された内殻電子は、そのほとんどが原子核近傍に局在しており、隣にある原子による影響をほとんど受けない (frozen core 近似)。一方で、価電子は主に原子と原子の間に存在しているので、物質の組成や構造に大きく依存している。また、物質の構造や反応性、さらには電氣的、磁氣的、光学的特性といった物理的・化学的性質は価電子の状態によって支配されることが多い。そこで、価電子だけを取り扱って計算を行うことで、計算量を減少させ、より大きな規模の計算が可能となる。価電子だけを取り扱う際に、内殻電子の寄与はポテンシャルとして取り扱う。このような方法を擬ポテンシャル法という。擬ポテンシャルには、経験的擬ポテンシャルと非経験的ポテ

ンシヤルがある。近年では、原子の電子状態を第一原理計算により求め、擬波動関数と擬ポテンシヤルを作成する非経験的擬ポテンシヤル (第一原理擬ポテンシヤル) がよく用いられている。

第一原理擬ポテンシヤルは、「形が矛盾しない」「ノルム保存」と呼ばれる擬ポテンシヤルから発展した。ノルム保存擬ポテンシヤルを定義する出発点は、Hamann, Schlüter, Chiang による以下のような条件である[23]。

1. 全電子ポテンシヤルと擬ポテンシヤルでは、価電子のエネルギー固有値は原子の対応する状態のエネルギー固有値と一致すること。
2. 価電子の擬波動関数は決められた内殻半径 R_c の外では、全電子波動関数と一致すること。
3. 価電子の擬波動関数の R_c での対数微分の値は、全電子波動関数のものと一致すること。
4. R_c より内側の積分電荷は、擬波動関数と全電子波動関数で一致すること。

これらの条件の第 4 項が、ノルム保存の条件である。

平面波基底を用いた計算で、擬ポテンシヤルを使用する大きな理由の 1 つは、できる限り滑らかで正確な擬波動関数を作ることによって、擬波動関数の展開に必要な基底関数の数を減らすことである。しかし、ノルム保存擬ポテンシヤルは高い精度を保証するために、擬波動関数が滑らかであることを少し犠牲にしている。

滑らかな擬波動関数を作成するときに困難な状態は、1s, 2p, 3d などのそれぞれの角運動量を持つ最低エネルギーの価電子である。このような状態では、内殻に同じ角運動量を持つ波動関数が存在しないので、波動関数に節がなく、内殻にまで広がることになる。その結果として、ノルム保存擬ポテンシヤルでは、擬波動関数は真の全電子波動関数からわずかに滑らかになるだけとなる。Vanderbilt [24] と Blöchl [25] は、非局所ポテンシヤルをノルムが保存しない滑らかな関数に置き換えることを提案した。ノルム保存波動関数 (全電子波動関数または擬波動関数) からの差分を補助関数として定義する。このようにノルム保存条件

を考慮せずに作成した擬ポテンシャルをウルトラソフト擬ポテンシャルという。

擬ポテンシャルを用いた電子状態計算は価電子のみを扱う手法であるので、内殻励起や内殻準位シフトのような内殻電子を扱わなければならない問題には適用できない。また、高圧のように内殻電子が物性に影響を与える（内殻電子の価電子化）ような条件下では擬ポテンシャルは無効である。

2.4. Effective Screening Medium 法

表面や界面の電子的・幾何学的特性は、DFT に基づいた第一原理計算によって、さまざまな計算がなされてきた。周期的スラブモデルを用いた平面波基底擬ポテンシャル(PW-PP) 法は、表面・界面構造を記述でき、比較的手ごろな計算時間で電子構造、原子に働く力などを正確に計算できる。しかし、計算に用いるセルに適用される周期的境界条件や形状によって、いくつかの問題に対してその適用が制限されてきた。例えば、電極が表面からある距離に存在する場合や、表面と電極の間が真空ではなく溶媒で満たされている場合などは、表面に垂直な方向に適用した周期的境界条件がモデルの作成を難しくしている。平面波以外の基底を用いるなら、これらの問題を乗り越えることが可能であるが、DFT に基づいた PW-PP 法の他のメリットを考えると、最小限の修正で方法を拡張することは重要である。この考えにより、Otani と Sugino は、Effective Screening Medium (ESM) 法を開発した[26]。

電場にさらされた表面を取り扱う場合、周期スラブモデルではスラブ領域は直線で、セル境界付近で曲がっている外場を使った鋸型ポテンシャルになる。しかし、ESM 法では表面に垂直な方向の周期性を取り除いているので、モデルはより柔軟となり、電場にさらされた表面を取り扱いやすくなる。このモデルで取り扱われる電場は、帯電した表面の電荷と電極での鏡像電荷から生じる。これは、表面と有効遮蔽体 (Effective Screening Medium) としてモデル化された電極とが電子的には接続されていないためである。

十分に隔てられた周期スラブ間に働く相互作用は静電ポテンシャルであることから、ESM 法ではポアソン方程式とコーン-シャム方程式の取り扱いを分離する。ポアソン方程式は、

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla] V(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

である。ESM 法における全エネルギー汎関数は

$$E[\rho_e, V] = K[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e] - \int d\mathbf{r} \frac{\epsilon(\mathbf{r})}{8\pi} |\nabla V(\mathbf{r})|^2 + \int d\mathbf{r} [\rho_e(\mathbf{r}) + \rho_l(\mathbf{r})] V(\mathbf{r}) \quad (14)$$

となる。ポアソン方程式に対するグリーン関数

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla] G(\mathbf{r}) = -4\pi \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (15)$$

を用いて全エネルギー汎関数を書きなおすと、

$$E[\rho_e, V] = K[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_e(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_e(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_e(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_l(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_l(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_l(\mathbf{r}') \quad (16)$$

のように書くことができる。

ここで、比誘電率 $\epsilon(\mathbf{r})$ が z にのみ依存する場合を考える。ポアソン方程式(15) は

$$\{\partial_z [\epsilon(z) \partial_z] + \epsilon(z) \nabla_{\parallel}^2\} G(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}'_{\parallel}, z, z') = -4\pi \delta(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}) \delta(z - z') \quad (17)$$

となる。これをラウエ表現で表すと、

$$\{\partial_z [\epsilon(z) \partial_z] + \epsilon(z) g_{\parallel}^2\} G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = -4\pi \delta(z - z') \quad (18)$$

となる。これにより、孤立したスラブを表現することができる。ここで $\mathbf{g}_{\parallel}$ は表面に平行方向の波数ベクトル、 $g_{\parallel}$ はその大きさである。式(15)や(16)を解くためには、モデルによって適用する境界条件が異なる。Advance/PHASE では、真空/スラブ/真空、金属/スラブ/金属、真空/スラブ/金属、媒質/スラブ/媒質の 4 つのモデルを使用することができる。それぞれのモデルの境界条件は、参考文献[26]に述べられている。

2.5. 計算セルの自動最適化

固体材料の物性は、結晶格子の構造とその格子構造内での原子位置で決定される。格子構造内での原子位置は、各原子に働く力（ヘルマン-フラインマン力）を計算し、それらの力が 0 になるように最適化することにより決定することができる。さらに、Advance/PHASE では、計算に用いたセルに働くストレステンソルを用いることによって、格

子構造を最適化することもできる。格子構造を最適化するためには、各格子軸の長さ a, b, c と格子軸がなす角 α, β, γ の 6 個の変数を最適化する必要がある。

Advance/PHASE では、最急降下法、共役勾配法、DIIS 法の 3 つの最適化アルゴリズムを用いることができる。また、結晶構造の対称性から拘束条件を用いることによって、最適化する変数を減らすことができる。立方晶系では、 $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ である。このような場合、角度は固定し、各辺の長さを同じ大きさのスケール因子をかけることによって拡大・縮小して最適なスケール因子を決定する。この方法では、最適化すべき変数は 1 つとなる。六方晶系では、各軸のなす角は決まっているので角度を固定し、各軸の長さを最適化する方法を用いることができる。この方法では、最適化する変数は 3 つとなる。対称性が低い晶系では、6 つの変数すべてを最適化する必要がある。

有限個の平面波基底を用いた計算では、ストレステンソルを厳密に計算することができず、近似値を計算している。近似的に計算されたストレステンソルの精度を向上させるために、通常の計算よりもカットオフエネルギーを大きく取ることが推奨されている。

2.6. 3D-RISM-SCF 法

一般に、第一原理計算では溶媒（液体）の直接的な取り扱いが困難である。なぜなら、溶媒を構成する分子は熱運動により一定の構造を取らず、分子の揺らぎを統計力学的に表現する必要があるためである。この困難を克服して第一原理計算に溶媒の効果を取り入れるため、PCM 法[27]や COSMO 法[28]をはじめとするさまざまな計算手法が考案されている。3D-RISM-SCF 法[29]も、これらの手法の 1 つである。3D-RISM-SCF 法は溶液論を基礎としており、他の計算手法よりも高精度な溶媒の取り扱いが可能である。また、得られる情報が多く、適用範囲が広いことも特徴である。

3D-RISM-SCF 法は、3D-RISM 法[30]と第一原理計算（SCF）を組み合わせた手法である。

3D-RISM 法は統計力学に基づく溶液論の実装方法の 1 つであり、この手法にて溶媒分子を統計分布として取り扱う。一方、溶質は第一原理計算にて、その電子状態を量子力学的に取り扱う。つまり、3D-RISM-SCF 法では、溶質の電子状態と溶媒分子の統計分布を同時に決定する。

3D-RISM-SCF 法では、SCF 計算の開始前に、1D-RISM 法[31]を用いて、溶媒-溶媒間の相関を計算する。SCF 計算が開始されると、溶質の価電子密度およびイオンコアに由来するハートリーポテンシャルを用いて、溶質が溶媒に及ぼすポテンシャル（溶質ポテンシャル）を作成する。1D-RISM 法の計算結果および溶質ポテンシャルを利用して、溶媒-溶質間の相関を 3D-RISM 法にて計算する。さらに、3D-RISM 法にて計算された溶媒分子の統計分布を用いて、溶媒が溶質に及ぼすポテンシャル（溶媒和ポテンシャル）を作成する。溶媒和ポテンシャルを考慮して波動関数を更新し、エネルギーが収束するまで一連の処理を繰り返す。

3D-RISM-SCF 法では、以下のような計算が可能である。

- 溶媒分布関数
溶媒分子・イオンの吸着サイトの特定が可能である。
- 溶媒和自由エネルギー
塩・極性分子の溶解に伴う熱力学量が評価できる。
- 溶媒効果を考慮した全エネルギー
溶媒存在下での安定性の評価やポテンシャル曲面の計算が可能となる。
- 溶媒効果を考慮した構造最適化
溶液中での分子などの安定構造を探索できる。
- 溶媒存在下でのバンド計算
電子状態に対する溶媒の影響を調査できる。

3. 機能概要および使用例

Advance/PHASE が有する機能には、以下のようなものがある。

- 電子状態解析
 - 全価電子密度分布

- 部分電子密度分布
- スピン密度分布
- 状態密度解析
 - 全状態密度
 - 原子分割部分状態密度
 - 層分割部分状態密度
 - 射影状態密度
- 構造最適化
 - 原子位置の緩和
 - 計算に用いるユニットセル(計算セル)の形状の最適化
- その他の物性値計算
 - 誘電関数
 - 格子振動(フォノン)解析
 - 仕事関数
 - Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) スペクトル計算
- 化学反応経路探索
 - Nudged Elastic Band (NEB) 法
 - Blue moon サンプリング法
 - 拘束条件付き動力学法
 - 第一原理分子動力学
- 雰囲気制御
 - Effective Screening Medium (ESM) 法
 - 3D-RISM-SCF 法

以下にそのいくつかの計算事例を示す。

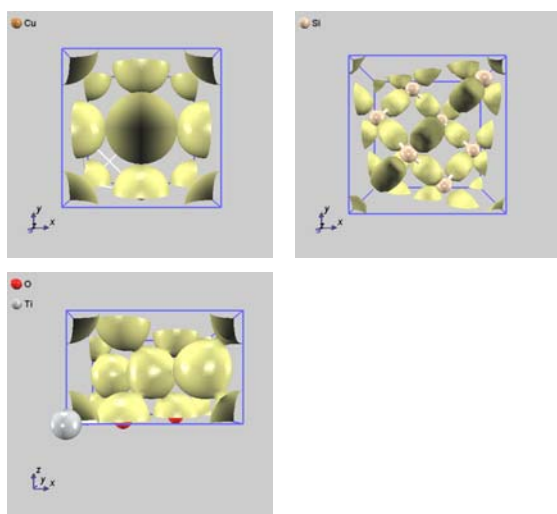


図 1 銅、シリコン、酸化チタンの全価電子密度分布の等値面

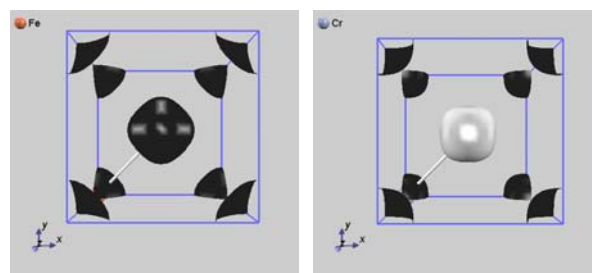


図 2 鉄、クロムのスピン密度分布の等値面。黒が↑スピン、灰色が↓スピンを表している。

3.1. 全価電子密度分布とスピン密度分布

Advance/PHASE の最も基本的な機能は、材料の価電子密度分布を計算することである。金属、半導体、酸化物など幅広い材料の計算が可能である。図 1 に銅、シリコン、酸化チタンの価電子密度分布を示す。

磁性材料では、そのスピン分極率を考慮し、スピン密度分布を計算することができる。図 2 に鉄とクロムのスピン密度分布を示す。強磁性体である鉄はすべての原子が同じ向きのスピンを持っており、反強磁性体のクロムはユニットセルのコーナーとセンターでスピンの向きが異なっていることが分かる。

3.2. 状態密度およびバンド構造

価電子密度分布やスピン密度分布の計算と同様に、電子の状態密度やバンド構造の計算は Advance/PHASE の基本計算機能の 1 つである。ここでは、PHASE の計算エンジン群の 1 つである ekcal を用いた状態密度とバンド構造の計算事例を示す。ekcal を用いた計算では、初めに phase を用いた SCF 計算で原子構造と電子状態を求め、その後 ekcal を用いて、任意の k 点における固有値計算を行う計。ekcal では、状態密度やバンド構造を計算することが可能である。図 3 に ekcal を用いて計算を行った銅、シリコン、鉄の状態密度とバンド構造を示す。半導体や絶縁体では、通常の交換・相関エネルギー汎関数ではバンドギャップが狭く出る。図 3 に示したシリコンにおいてもそのバンドギャップは約 0.6 [eV]となり、観測値である 1.17 [eV]よりも狭くなる。これは、Hybrid 汎関数を用いることによって補正される。実際にシ

リコンの計算で Hybrid 汎関数を適用すると、そのバンドギャップは約 1.2 [eV]となる。しかし、Hybrid 汎関数を用いた計算は非常に計算コストがかかる計算となる。

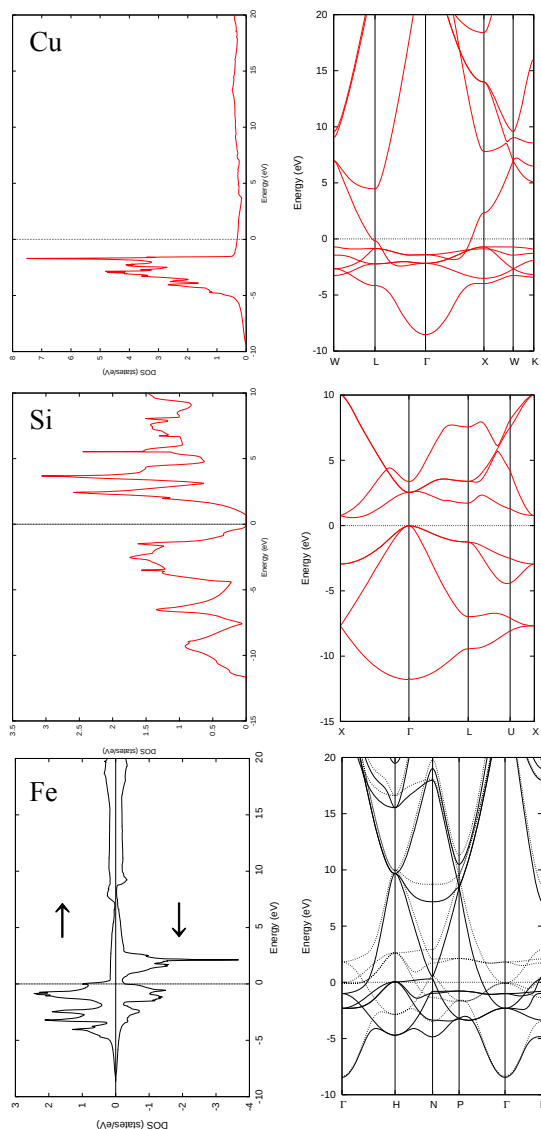


図 3 銅、シリコン、鉄の状態密度とバンド構造。鉄のバンドでは実線が↑スピン、点線が↓スピンを表している。

3.3. ESM 法

先にも述べたように ESM 法には、4 つのモデルがある。真空/スラブ/真空では、境界条件は、

$$\partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) \Big|_{z=\pm\infty} = 0, \quad \varepsilon(z) = 1 \quad (19)$$

により、無限遠点でのポテンシャルが正確に 0 となる。これは、遮蔽体が存在しない ESM の特殊なケースである。このようなモデルでは仕事関数の計算を行うことができる。通常の計算では、スラブに垂直な方向の周期的境界条件の影響がで

きるだけ少なくなるように、真空層を広く取る必要がある。Pt(1 1 1)表面の仕事関数を表 1 に示す。実験により求められている Pt(1 1 1)表面の仕事関数は 5.65 [eV]である。ESM 法を用いると、比較的狭い真空層でも仕事関数がよい精度で計算できる。

次に、ESM 法の真空/スラブ/金属のモデルを用いた計算事例を示す。このモデルでの境界条件は、

$$\begin{cases} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ \partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z_1) \Big|_{z=-\infty} = 0 \end{cases} \quad \varepsilon(z) = \begin{cases} 1 & z < z_1 \\ \infty & z \geq z_1 \end{cases} \quad (19)$$

となる。ただし、 z_1 は汎無限大の金属の表面の位置である。モデルの概略図を図 4 に示す。このモデルでは、スラブに電荷を注入すると、金属表面に鏡像電荷が生じ、スラブと金属の間に電位が発生する。これにより、電極表面で起こる電気化学反応のシミュレーションを行うことができる。

表 1 ESM 法で求めた Pt(1 1 1)の仕事関数

真空層[Å]	仕事関数[eV]	基底関数の数
43.73	5.48	829440
18.50	5.62	466560

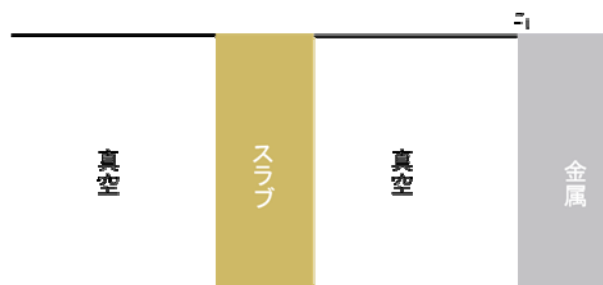


図 4 真空/スラブ/金属モデルの概略図

Pt(1 1 1)表面が帯電している場合、水のような曲性を持つ分子はその影響を受けると考えられる[図 5(a)]。注入する電荷量を変化させ、それぞれの吸着構造でのエネルギーを計算すると、図 5(b)のようになり、注入された電荷量によって dH₂O と uH₂O の安定性が変化することが分かる。ただし、この電荷注入量の範囲では、最も安定な吸着構造は水の分子面が Pt(1 1 1)表面に平行になる吸着構造である。

ESM 法を用いて、燃料電池用電解質膜 Nafion® の先端骨格であるトリフルオロメタンスルホン

酸(TfOH)と H_2O が存在する Pt 電極表面での反応の素過程を第一原理分子動力学シミュレーションした事例もある[32]。詳細は省略するが、Pt 電極表面に電子が注入されることにより、TfOH から電離した H^+ イオンが電極表面に吸着する過程が再現できている。

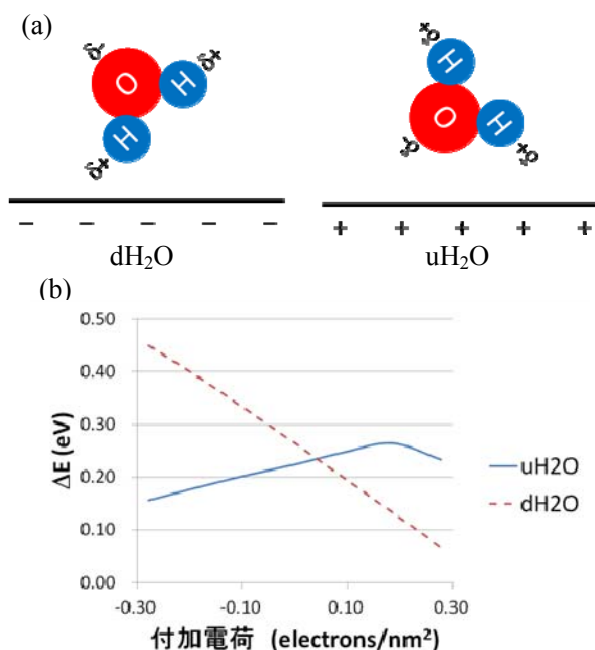


図 5 水分子への表面電荷の影響

3.4. EELS 計算

物質の電子状態を観察する実験の一つに、透過電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS)がある。第一原理計算では、物質の電子状態を計算していることから、計算結果と EELS 測定の結果は直接比較できるものである。EELS の原理については、教科書[33,34]を参考にいただき、本稿では省略する。

計算事例として、グラファイト、ダイヤモンドに対して EELS スペクトルの計算を行った結果を図 6 に示す。グラファイトとダイヤモンドはどちらも炭素原子のみで構成されている。ダイヤモンドはすべてが σ 結合で形成されており、グラファイトは σ 結合と π 結合で形成されている。実験によるグラファイトに見られる 285 [eV]のピークは、 $s \rightarrow \pi^*$ の励起に起因している。Advance/PHASE を用いて計算でも、ダイヤモンドには見られないピークがグラファイトに表れており、実験を再現して

いることが分かる。

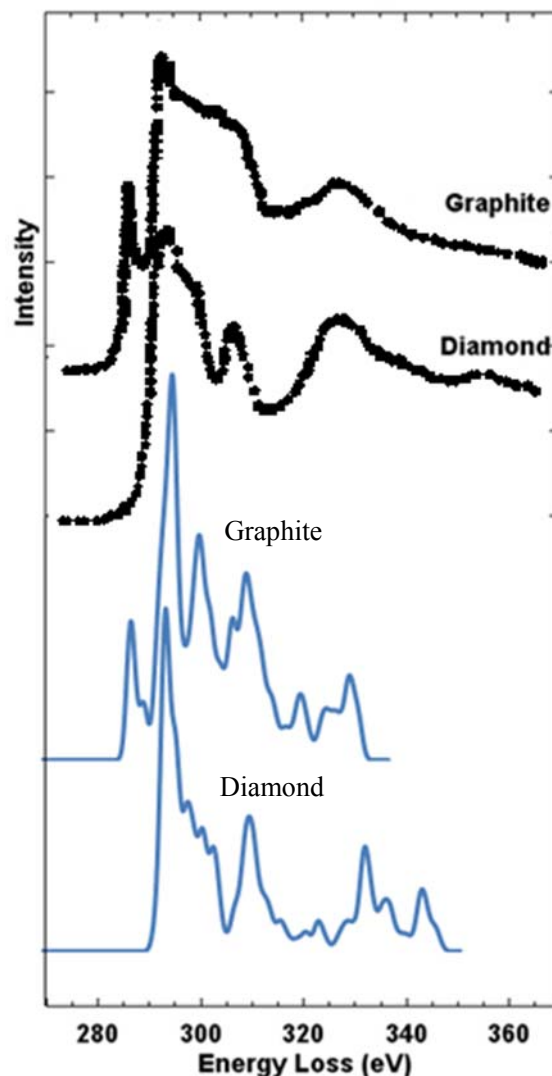


図 6 Advance/PHASE によって計算された炭素材料の EELS スペクトルと実験によって得られた EELS スペクトル[35]。

3.5. 3D-RISM-SCF 法

3D-RISM-SCF 法の計算事例として、A 型ゼオライト $\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ を示す。負に帯電した骨格 $[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$ を溶質、 Na^+ イオンおよび H_2O 分子を溶媒として、3D-RISM-SCF 法を適用している。使用した力場は、 H_2O 分子に対して SPC/E、それ以外に対しては ClayFF である。A 型ゼオライトには、3 つのカチオン吸着サイトが存在する (図 7 (a) の A, B, C)。 Na^+ イオンは、ユニットセル当たりサイト A に 8 個、サイト B に 3 個、サイト C に 1 個ずつ吸着することが実験的に知られている[36]。3D-RISM 法にて計算された Na^+ イオンの分布関数を図 7(b) に示す。サイト A に最

も多く分布していることが確認できる。サイト B における分布関数の値はサイト A よりも小さく、サイト C では分布関数の値は極めて小さい。Na⁺ イオン分布の実験データを、定性的に再現できている。

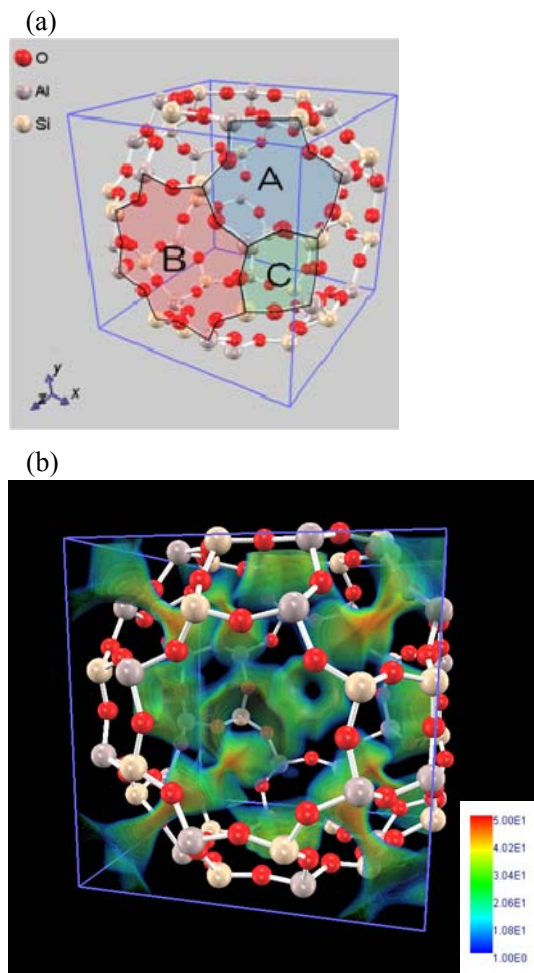


図7 A型ゼオライトのカチオン吸着サイト(a)と3D-RISM-SCF法により計算されたA型ゼオライト内のNa⁺イオンの分布関数(b)。

4. おわりに

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE に用いられている理論の概要を簡単に説明し、その計算事例のいくつかを紹介した。計算事例については、十分に紹介できていないが紙面の都合上、了承していただきたい。Advance/PHASE を半導体材料に適用したより多くの計算事例は、書籍[37]で紹介している。

Advance/PHASE は、文部科学省の国家プロジェクト「戦略的基盤ソフトウェアの開発」[38]とそれに続く「革新的シミュレーションソフトウェアの

研究開発」[39]によって開発された第一原理計算ソフトウェアを基に、アドバンスソフト株式会で独自に改良・開発し、販売をしているソフトウェアである。まだまだ発展途中の計算ソフトであり、これからもさらなるバージョンアップを行い、より使いやすく、より広い分野の材料開発に適用できる第一原理計算ソフトウェアを目指している。

参考文献

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] 里子允敏、大西梢平「密度汎関数法とその応用 -分子・クラスターの電子状態-」講談社サイエンティフィク(1994).
- [3] R. M. Martin, “Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods”, Cambridge University Press (2008). [訳：寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成、「物質の電子状態」丸善出版(2012)]
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [5] 常田貴夫「密度汎関数法の基礎」講談社(2012).
- [6] E. P. Wigner, Theor. Chim. Acta 46 (1977) 1; U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5 (1972) 1629; J. F. Janak, V. L. Moruzzi, A. R. Williams, Phys. Rev. B 12 (1975) 1257; O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13 (1976) 4274; J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048; S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200; J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [7] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [9] Y. Zhang, W. Yang, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 890.
- [10] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [12] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999)

- 6158.
- [13] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207; 124 (2006) 219906.
- [14] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condensed Matter* 9 (1997) 767.
- [15] Hubbard J. *Proc. Roy. Soc. London, A* 276 (1963) 238; 277 (1964) 237; 281 (1965) 401.
- [16] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 5149.
- [17] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 174104.
- [18] S. Grime, *J. Comput. Chem.* 28 (2007) 555.
- [19] S. Grime, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Comp. Phys.* 132 (2010) 154104.
- [20] J. F. Dobson, J. Wang, B. P. Dinte, K. McLennan, H. M. Le, *Int. J. Quantum Chem.* 101 (2005) 579.
- [21] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 246401.
- [22] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 081101(R).
- [23] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494.
- [24] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [25] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [26] M. Otani, O. Sugino, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 115407.
- [27] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (1981) 117.
- [28] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1993) 799.
- [29] H. Sato, A. Kovalenko, F. Hirata, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 9463.
- [30] A. Kovalenko, F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* 290 (1998) 237.
- [31] F. Hirata and P. J. Rossky, *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 329.
- [32] K. Mori, S. Nishihara, N. Kato, K. Okazaki, *The 7th International Symposium on Surface Science* (2014) 6PN-71.
- 森一樹、西原慧徑、加藤信彦、岡崎一行、第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (2014) 19a-F7-10.
- [33] 進藤大輔、及川哲夫、「材料評価のための分析電子顕微鏡法」(1999) 共立出版.
- [34] R. F. Egerton, “*Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* 2nd ed.” (1996) Plenum Press.
- [35] http://muller.research.engineering.cornell.edu/sites/WEELS/View/C_Diamond_Graphite.html
- [36] R. Y. Yanagida, A. A. Amaro, K. Seff, *J. Phys. Chem.* 77, 805 (1973).
- [37] 加藤信彦、西原慧徑、岡崎一行、「第一原理計算の LSI 設計への応用」(2014) アドバンスソフト出版事業部
- [38] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/fsis/index.html>
- [39] <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html>
- ※技術情報誌アドバンスシミュレーションは、アドバンスソフト株式会社 ホームページのシミュレーション図書館から、PDF ファイルがダウンロードできます。(ダウンロードしていただくには、アドバンス/シミュレーションフォーラム会員登録が必要です。)