

ナノシミュレーション研究開発センター

小池 秀耀*

Research and Development Center for Nano Simulation

Hideaki Koike*

アドバンスソフト株式会社は国家プロジェクト「戦略的基盤ソフト開発プロジェクト」において開発したナノ・材料設計分野の第一原理計算プログラム PHASE を中心にナノ・材料設計分野の事業を展開している。PHASE の整備改良も継続している。このためナノシミュレーション研究開発センターにおいてナノ・材料設計分野のシミュレーションソフトウェア、シミュレーション技術の研究開発を推進している。現在の研究開発の中心は PHASE の開発であるが、このほか、分子動力学、3D-RISM などの研究開発も行っている。

Key word: ナノシミュレーション

1. はじめに

アドバンスソフト株式会社は国家プロジェクト「戦略的基盤ソフト開発プロジェクト」[1]において開発したナノ・材料設計分野の第一原理計算プログラム PHASE を中心にナノ・材料設計分野の事業を展開している。PHASE の改良発展も継続している。ナノシミュレーション研究開発センターはナノ・材料設計分野のシミュレーションソフトウェア、シミュレーション技術の研究開発を推進している。現在の研究開発の中心は Advance/PHASE の開発であるが、このほか、分子動力学、3D-RIM などの研究開発も行っている。2018年2月には東京大学 特任講師 岩田潤一氏に研究開発センター長に就任いただく予定である。岩田潤一氏はゴードン・ベル賞の最高性能賞の受賞者の中心メンバーの一人であり、この研究に用いられた実空間密度汎関数法 (RSDFT) の開発者である。

ナノシミュレーション研究開発センターの現在の主な研究開発テーマは強相関計算機能の Advance/PHASE への組み込みである。大阪大学の

草部浩一准教授らの開発したプログラム[2-4]を Advance/PHASE に組み込んでいる。

以下は草部准教授による解説である。

これまでにも、強相関効果を表現する計算機シミュレーションを具現化する目的で、KS-DFT の改善が試みられてきた。しかしながら、提案されている幾つかの近似エネルギー密度汎関数の変更方法には共通の困難が残っている。具体的に説明するための例として、Rutgers 大学の Kotliar らによる動的平均場近似を KS-DFT に組み込む方法を挙げてみる。詳細は、G. Kotliar, et al. Review of Modern Physics 78, 865 (2006)を参照することができる。すると、彼らの方法においても、①Hohenberg-Kohn 定理 (HK 定理) による逆関数が存在する密度の定義域問題、②Kohn-Sham 理論 (KS 理論) による自己無撞着計算理論の定義問題、③相互作用定数積分の方法における相転移発生問題、は回避されていないことが分かる。結果として、彼らの方法においても、ハーバードの U 等の 2 体有効相互作用パラメーターは、実験値等を参照するなどの外部情報を用いなければ決定されないものになっている。

草部らの方法 (以下、本シーズ特許という) は、HK 定理の完全証明、再定式化された KS 理論による一般化有効理論の構築法の提示、モデル空間

*アドバンスソフト株式会社 代表取締役会長
Representative director and chairman , AdvanceSoft Corporation



図 1 シーズの内容・特徴

内の相転移発生に関する定理証明、によってこれらの課題を解決したものである。実際、出版がなされている強相関効果を含める密度汎関数法の改善方法と称されている理論は、すべて本シリーズ特許による方法に基づくことが不可避であることが証明される。HK 定理の既出版の証明が不完全であることは、例えば E. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* 24, 243 (1983)で既に指摘があったが、知り得る限りこの問題すら解決されていなかった。まず、①は以下で詳細を述べるモデル空間の理論が完全な解決を与える。②は参考文献 2 で、③は参考文献 4 で解決している。

本シリーズ特許はこれらの発見に基づいて発明されたものであるので、次の特徴を備えている。(a) 密度汎関数法に関連して定義される複数知られている実用計算を、相互に比較し厳密解に漸近する方法を選別・選択することができる。(b)既知のものに加えて、新たに開発されうるものも含めて、すべての多体効果を扱うソルバーを利用して自己無撞着計算法として多体電子系を取り扱う方法を与えることができる。(c)厳密解に収束する電子模型が備える「超過程」を表現している。

まず、(c)に与えられる過程は、量子化学計算で行われる収束した CI 計算、十分な配置空間を確保した *coupled-cluster* 計算、適切な系に要した場合の *Møller-Plesset* 計算、等に含まれる高エネルギー散乱過程にも対応するものである。これを、密度汎関数法の枠組みで自己無撞着に取り扱うことが可能である。これは、フェルミ準位近傍の相関効果のみが考慮されている段階の Hubbard 模型

や動的平均場近似などでは表現されていない。そこで、(c)が含まれているか否かで計算精度が劣ることを判別することもできるが、その欠損は電子相の誤った決定に至り得るので大きな問題となる。特に、磁性を発現する場合には、従来の LSDA や *spin-GGA* の方法で見いだされていた軌道・スピンの複合秩序の誤った決定が強相関電子系で発生することが知られてきた。本シリーズ特許による強相関性のフェルミ準位近傍の電子準位に現れる超過程（特に超交換相互作用）を表現する方法は、この課題を解決する。そこで、高保持力の永久磁石開発ばかりでなく、強相関超伝導体の開発等にも、(c)の表現がなされていることが不可欠である。

次に、(b)の性質から、本シリーズ特許の方法であれば、既存の動的平均場近似、RPA、*vertex* 補正近似、などを直ちに自己無撞着計算として与えることができる。ファンデルワールス相互作用の表現で用いられる RPA 計算を自己無撞着計算化することは、従来望まれながら未解決のままであった密度汎関数法の問題点である。(c)はこのファンデルワールス補正項をも表現するが、RPA 計算において取り込まれない項を含めていく方法も与える。そこで、有限の計算資源を用いる実用計算として定義されたすべての方法を改善することができる。そこで、(b)には、精度として最も高いとされている拡散モンテカルロ法計算を、密度汎関数法による基底を参照しながら計算実施するとき、量子力学的変分計算の枠組みを保ったままで、全体での自己無撞着計算という位置付けを

与えて適切な原子間力推定を行う方法に改善することができる。

そして、(a)の点は、上記のような各種の多体効果を扱うソルバーからそれぞれに近似解を得た場合に、相互の比較、全体としての計算収束の判定、その結果、最も簡便かつ経済的な方法の選択をも可能にする。この本シーズ特許の特徴は、これまでに得られている LDA や GGA 等の既存の計算結果を保障する方法を与えることができることを意味しているのである。

そこで、Advance/PHASE により可能になることは、次の特徴を備えている実用計算である。定常状態にある多体電子系の収束する計算実施を可能にする。より計算資源が少なく済む方法に精度保障を与えて、かつその結果が同一の量子相にあることを特定することができる。結果として、既存の LDA, GGA, hybrid-DFT, LDA+DMFT, LDA+RPA, vertex 補正、などの計算法を、自己無撞着計算結果として収束判定して用いることを可能にする。

さらに、Advance/PHASE で採用される本シーズ特許によるアルゴリズムは、大変明瞭かつ比較的小規模の改変によって、この多体効果を取り込む実用計算を実現する方法を与えることができる。実際、多体電子系の表現を、各種の hybrid-DFT や LDA+DMFT などの上記の方法で与え、その与える電子密度の結果を得るところまでは、多体効果を扱うソルバーが用意できているので直ちに結果を用いることができる。その結果から、電子密度の再構築を行って、基底関数の再構成、すなわち Kohn-Sham 軌道の再決定を行う。これを自己無撞着に解く。この解法は、通常の高自由度最適化法によって与えることができる。全体として得られた自己無撞着解からは、同時にクーロン系のエネルギーの評価値を与えることができる。この評価結果から、変分原理に従って、最適な有効電子状態計算を各ソルバーに定めることができる。同時に、解空間の拡張とソルバーの適切な選択で精度向上を行ったときに、密度と変分エネルギーが収束を与えていることの確認が取れる。

2. これまでに得られている研究開発成果

これまでに、強相関電子系の表現に不可避に現れる有効二体相互作用の決定を行う自己無撞着計算手続きを開発して、それを基にシーズ特許を提出した。具体的な実施例として、1次元強相関電子系を与える Sr₂CuO₃ の電子状態決定を行った。(次ページ図面参照) フェルミ準位近傍にある電子相関が強く発生している銅 3d 軌道バンドにおける、相関パラメーターUを決定した。その結果、系の安定状態がモット絶縁性状態になっていることを正しく再現できた。この計算手続きを内包する形式で、本シーズ特許での収束判定手続きが与えられる。すなわち、有限の相関パラメーター発生と、相転移発生をするモデルの構築に引き続いて、より高次のモデル群を形成していくことで収束判定が行われるのである。

そこで、一般の遷移金属酸化物等へ適用できる計算アルゴリズムとプログラムの構築を行った。まず、ソースコードが公開されている従来型密度汎関数法計算パッケージ Quantum espresso (イタリア・国際高等研究所 製作) を用いて(i)有効相互作用の散乱振幅決定を行うサブルーチン群、および、それらと組み合わせて動作させることができるインターフェイスを備えた(ii)多スレータ積型状態ベクトル決定を行う数値対角化法プログラムを開発した。Advance/PHASE 用の(i)は既に同等のサブルーチンが開発済みのため、(ii)に対するインターフェイスを現在開発している段階である。

われわれの方法では、以下の点が保証された電子状態計算が実施されている。

- クーロン核を用いて有効相互作用を評価しているので、クーロン系の計算として収束判定が可能な電子系の量子シミュレーションを行っている。
- 有効相互作用による散乱過程では、結晶運動量に関する運動量保存則が常に成立する。
- 有効相互作用に関する評価では、ノーマル・オーダー (場の理論における標準的な定式化の 1 つ) に従った計算規則を採用しており、A 空間内の散乱過程に自己相互作用は現れない。

- ・アップコンバージョン過程として、フェルミ準位近傍のバンドから順に A 空間（相関評価を射影演算子で制限して行う部分空間）の中に取り込むことで、収束確認を行っている。
- ・DFT 計算部で評価されるハートレー項などの平均場項が A 空間内で再評価され、有効相互作用が常時「量子揺らぎ」として与えられる。
- ・A 空間の直交補空間(以下では補空間と略記)からの LDA 遮蔽、静的遮蔽が評価されている。A 空間内の遮蔽効果は対角化計算により自動的に取り込まれる。
- ・A 空間と補空間での荷電密度への寄与が分離される直積型状態ベクトルを用いているので、従来知られている LDA 等に対する非線形補正評価法などを直ちに用いることができる。
- ・計算が収束したときには、交換・相関効果の二重カウントはない。

具体的な計算事例を与える目的で、2 次元反強磁性体 La_2CuO_4 の電子状態評価を実施した。

- ・ブロッホ表記（波数表記）した場合の散乱過程を、直接・交換の両散乱過程について、散乱振幅強度のみで順序付けて取り込んだ。
- ・多体状態ベクトルを波数表記した第二量子化法で与えているため、ブリュアンゾーン内の採用 k 点数がそのままスーパーセルサイズを与える。サイズスケールアップの評価が可能である。
- ・ $3d_{x^2-y^2}$ バンドを A 空間として採用した場合の計算結果では、バンド内直接交換相互作用強度に匹敵（場合によっては凌駕）する超交換相互作用過程（銅・酸素混成バンドを媒介にした高次交換過程）が現れることを確認した。
- ・多体相関効果により、 $3d_{x^2-y^2}$ バンドの実効的な運動量分布関数が、強相関領域にある関数形に至っていることを確認した。

この計算結果は、われわれの計算手法が次世代の強相関電子系に対する標準計算理論になることを強く示唆している。その理由は以下の通りである。

- ・電子系の表記はワニエ表記、ブロッホ表記で同等であるが、後者には運動量保存則を通じた散乱過程の適切な表現をクーロン相互作用系に

対して可能にするという利点がある。

- ・われわれの有効相互作用は、有効相互作用のレンジ（到達距離と散乱振幅の両方に関する）を人工的に変更する従来の方法と異なり、A 空間内の全散乱過程（直接及び交換過程）をクーロン相互作用に漸近する形式によって含めてある。
- ・さらに、補空間による量子効果が、超過程（超交換相互作用やファンデルワールス相互作用を表現するもの）として取り込まれている。
- ・上記の銅酸化物に対する計算結果が示すように、得られる状態ベクトルには各種保存則と系の対称性を通じた適切な「情報圧縮効果」（量子状態ベクトルが内包する表現の簡約可能性を示唆する階層構造）が認められる。そこで、「密度行列繰り込み群法」、「経路積分繰り込み群法」、「直積型状態ベクトルを用いた量子変分計算」などが有効に適用できることが結論された。

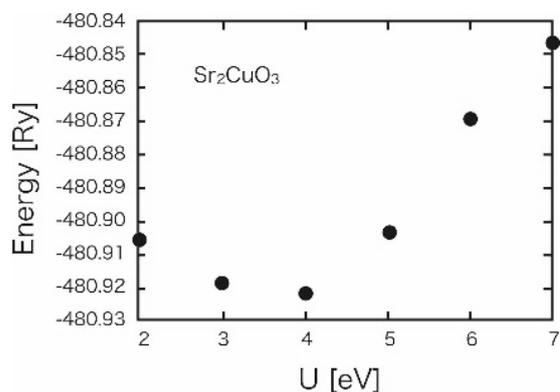


図 2 Sr_2CuO_3 の相関パラメーターの決定例

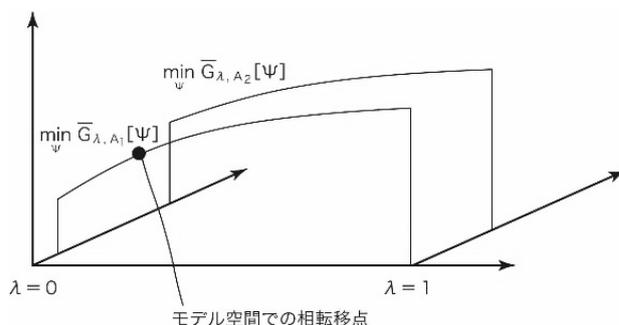


図 3 強相関状態を発生するモデル空間での相転移

3. 近似の競合技術の開発動向

近年、凝縮系の量子論は大きく 2 つの方向に向かって発展している。1 つが、現実物質のより忠

実な再現を目指す電子状態計算理論である。主たる戦略は密度汎関数法のさらなる開発であり、日米欧を初めとして世界的な開発競争状態にある。もう1つが、量子多体状態のより適切な表現理論の実現を目指す、量子多体論の展開である。凝縮系物理学を中心に見ると、量子スピン系の物理、量子情報理論、そして電子論の各方面で進む、量子情報圧縮法の開発が大変活発な展開を見せている。1つには、密度行列繰り込み群の開発を契機とした直積型状態ベクトルの理論展開があるが、現在では場の理論や量子重力理論とも結びついて急速な展開を見せている。この両者を繋いだときに、物性論と物質科学で大きな関心を惹きながらなお未完成である、現実の強相関電子系を忠実に再現する理論シミュレーション手法の構築が可能になる。

この強相関電子系の理論シミュレーション技術開発において、競合技術には原理的困難がある。グリーン関数法を駆使して強相関効果を取り込む動的平均場理論を再び挙げてみる。例えば仏の研究グループからは、既にシミュレーションコードも公開されて利用実績は増加している。この方法でも、相関パラメーターは内部決定できない。それは、モデル計算として計算可能な形式に変更した際に成り立つ草部による変分原理を用いていないからである。それが、われわれのシーズで用いている密度汎関数変分理論である。さらに、モデル列の比較から収束判定を行う方法論は、その原理が草部・丸山定理によって与えられたのであり、たとえ以前から意識があったとしても実現はされていなかった。しかしながら、今後、この評価方法の原理が、急速に活用されることもまた予想されるのである。

参考文献

- [1] 特集 Maide in Japan の計算科学技術ソフトウェアの開発：アドバンスシミュレーション Vol.21(2012).
- [2] K. Kusakabe, “A Rigorous Extension of the Kohn-Sham Equation for Strongly Correlated Electron Systems”, J. Phys. Soc. Jpn. 70 (2001)

2038-2048.

- [3] K. Kusakabe, N. Suzuki, S. Yamanaka and K. Yamaguchi, “A self-consistent first-principles calculation scheme for correlated electron systems”, J. Phys. Condens. Matter, 19 (2007) 445009-1-18.
- [4] K. Kusakabe, and I. Maruyama, “Theorems on ground-state phase transitions in Kohn-Sham models given by the Coulomb density functional”, J. Phys. A: Math. Theor. 44 (2011) 135305-1-18.

※ 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。)

ナノシミュレーション研究開発センター長 岩田 潤一 紹介

筑波大学大学院博士課程物理学研究科物理学専攻修了

平成 14 年 4 月 産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門特別研究員（～平成 16 年 3 月まで）

平成 16 年 4 月 筑波大学数理物質科学研究科 科学技術振興研究員（～平成 17 年 3 月まで）

平成 17 年 4 月 筑波大学計算科学研究センター 博士研究員

平成 21 年 6 月 筑波大学大学院数理物質科学研究科 助教

平成 23 年 8 月 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 特任講師

平成 30 年 2 月 アドバンスソフト株式会社 ナノシミュレーション研究開発センター長就任予定

専門はナノテクノロジー。

主な論文に、

1. "Microscopic Mechanism of Initial Formation Process of Graphene on SiC(0001) Surfaces: Selective Si Desorption from Step Edges", F. Imoto, J.-I. Iwata, M. Boero, and A. Oshiyama, J. Phys. Chem. C, accepted.
2. "Density-functional study of atomic and electronic structures of multivacancies in silicon carbide", J.-I. Iwata, C. Shinei, A. Oshiyama, Physical Review B 93, 125202 (2016).
3. "Large-scale real-space density-functional calculations: Moire-induced electron localization in graphene", A. Oshiyama, J.-I. Iwata, K. Uchida, Y. I. Matsushita, Journal of Applied Physics, 117, 112811 (2015).
4. "Atomic corrugation and electron localization due to Moire patterns in twisted bilayer graphenes", K. Uchida, S. Furuya, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, Physical Review B 90, art.no 155451 (2014).
5. "Performance evaluation of ultra-large-scale first-principles electronic structure calculation code on the K computer", Y. Hasegawa, J.-I. Iwata, M. Tsuji, D. Takahashi, A. Oshiyama, K. Minami, T. Boku, H. Inoue, Y. Kitazawa, I. Miyoshi, M. Yokokawa, The International Journal of High Performance Computing Applications 28, pp .335-355 (2014).
6. "実空間第一原理密度汎関数法コード RSDFT による大規模第一原理計算", 岩田潤一、古家真之介、押山淳、計算工学 Vol.17, No. 4 (2012).