

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286085

研究課題名(和文) ナノ構造体の電子物性解明に向けた統合シミュレーション手法の開発

研究課題名(英文) Development of integrated simulation method for elucidation of electronic properties of nanostructures

研究代表者

常行 真司 (Tsuneyuki, Shinji)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：90197749

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,500,000円

研究成果の概要(和文)：密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算は、物質の電子状態とエネルギーを高精度計算するための強力な手段である。通常、計算コストが原子数 $N$ の3乗に比例して増加するため、系を小さな部分系(フラグメント)に分割してコストを $N$ の1乗に抑える分割統治法が開発されているが、全系に広がった電子状態やそのエネルギースペクトルを計算できないため、利用範囲が限定されていた。そこで我々は、分割統治法で計算された部分系の波動関数およびエネルギースペクトルを利用することで、全系のハミルトニアンを構成する手法を開発した。これにより、高速かつ簡便な全系の電子エネルギースペクトル計算が可能になった。

研究成果の概要(英文)：First-principles electronic state calculation based on based on the density functional theory is a powerful tool for computing the electronic states and energies of materials with high accuracy. Since the computational cost usually increases in proportion to the cube of the number of atoms  $N$ , a divide and conquer method has been developed in which the system is divided into small subsystems (fragments) to reduce the cost to the first power of  $N$ . However, Since the electronic state spread to the system and its energy spectrum cannot be calculated, the range of use has been limited. Therefore, we developed a method to compose the Hamiltonian of the whole system by using the wavefunctions and energy spectra of the fragments calculated by the divide and conquer method. As a result, it became possible to calculate the electronic energy spectrum of the whole system at a high speed and in a simple manner.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理電子状態計算 分割統治法 ナノ構造

### 1. 研究開始当初の背景

半導体と金属電極、半導体と酸化物の界面、酸化物半導体積層構造、電極溶媒界面、焼結体磁石など、異種物質が作るヘテロ界面を含む大規模なナノ構造がデバイス特性や材料特性を大きく左右する例は、枚挙にいとまがない。高分解能の光電子分光法や超低速ミュオンを用いた $\mu$ SRなど、界面電子状態の計測手法は大きく進捗しつつあるが、測定データは間接的もしくは複合的な情報である場合が多く、精密な理論計算と組み合わせることで、より明確な情報が得られると期待される。

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算は、まさにそのような目的に有用な、物質の電子状態とエネルギーを高精度計算するための強力な手段である。しかしながら、通常用いられる局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)ですら、計算コストが原子数 $N$ の3乗に比例して増加し、より高精度な手法ではさらに高次のべきで増加するため、大規模系への適用は容易ではない。そこで系を小さな部分系(フラグメント)に分割して計算コストを $N$ の1乗に抑える分割統治法が開発されているが、全系に広がった電子状態やそのエネルギースペクトルを計算できないため、利用範囲が限定されていた。

これに対して我々のグループでは、分割統治法の一つであるフラグメント分子軌道法(FMO)に基づき、フラグメントの電子状態計算結果を統合することで、全系の一電子エネルギースペクトルを精度よく簡便に計算する手法である、FMO-LCMO法を開発してきたが、この手法は孤立分子の計算に特化したもので、電子状態の広がりの大きな固体には利用できなかった。

### 2. 研究の目的

複雑なヘテロ界面を含むナノ構造体の原子配列と電子物性を高精度かつ高速に、第一原理から理論解析・理論予測するため、最新の高精度な第一原理電子状態理論、大規模系を部分系に分割して取り扱う計算手法(分割統治法)、部分系の結果を統合して全系の電子状態を精密に計算する新手法を組み合わせることにより、精度と計算量のバランスがとれた応用範囲の広い統合シミュレーション手法を開発する。

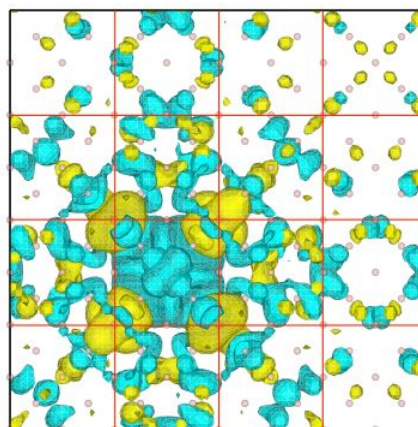
### 3. 研究の方法

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算プログラムパッケージxTAPPをもとに、分割統治法と、FMO-LCMO法を拡張した新手法を実装し、大規模ナノ構造体の全エネルギー計算、構造最適化、動力学シミュレーション、全系エネルギースペクトル計算を行うことのできる統合シミュレーションプログラムを開発する。

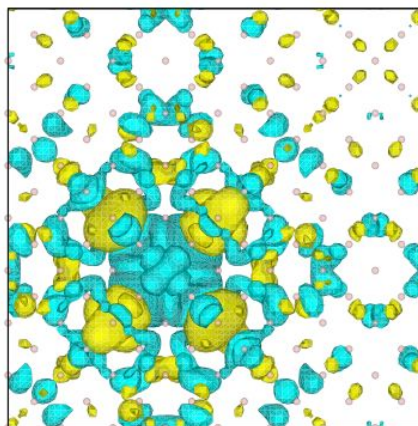
### 4. 研究成果

分割統治法の一つであるLS3DF法と、より汎用性の高いLean Divide and Conquer (LDC)法を、xTAPPに実装した。当初は、FMO-LCMO法に近いLS3DF法をもとに、以下で述べる全系計算のための新手法開発を試みていたが、十分な計算精度が出せないことが分かったため、LDC法に切り替えて開発を継続することとした。

続いて、LDC法で計算された部分系の波動関数およびエネルギースペクトルを利用することで、全系ハミルトニアンを構成するLinear Combination of Fragment Orbitals (LCFO)法を開発した。全系ハミルトニアンは、相互に重なりを持つ部分系の波動関数を基底として表現されるが、その行列要素を得るための計算量は、部分系をまたがる軌道の重なり積分の計算程度に収まるため、きわめて高速である。全系の電子密度に関する自己無撞着条件は、LDC計算ですでに実現されているため、全系ハミルトニアン構築は1度だけ行えば良く、それを対角化することにより、全系の一電子軌道(コーン-シャム軌道)とエネルギースペクトルを得ることができる(図1、図2、図3)。



(a)



(b)

図1 Si結晶中の不純物Pのドナー軌道:(a)LCFO法、(b)通常の全系計算手法による計算結果。LCFO法では、赤線の位置で分割された

フラグメント間にまたがる軌道が、正しく記述される(論文より転載)。

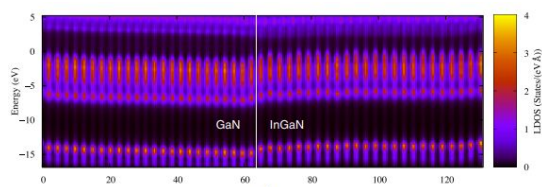


図2 24(GaN)/24(InGaN)超格子の局所電子状態密度。系を1次元方向12個のフラグメントに分割して計算することで、計算量を抑えながらバンドエネルギーの空間変化を計算することができる(論文より転載)。

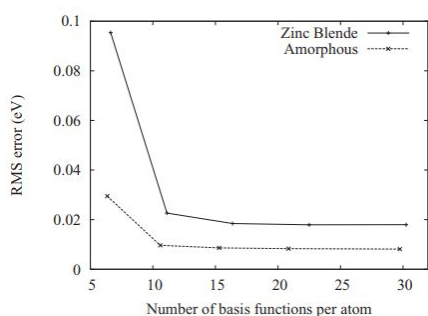


図3 SiC結晶およびSiCアモルファスの占有状態軌道エネルギーの平均誤差。LCFO法計算の基底に用いるフラグメント軌道数が、原子当たり10を超えると、誤差が収束することがわかる(論文より転載)。

特筆すべき点として、このLCFO手法では、少数の部分系軌道を基底関数としてハミルトニアンを表現するため、LDC法で用いた基底関数の種類(xTAPPの場合は平面波)によらず、全系ハミルトニアンの次元は専有軌道数の数倍程度の非常に小さいものとなる(図3)。そのために対角化にかかる計算コストも小さく、きわめて高速に全系計算が可能となる。

本手法の出発点となるLDC法における部分系の計算に、通常のLDAやGGAより高度な電子状態計算手法を用いた場合にも、部分系の波動関数とエネルギースペクトルを利用できさえすれば、それ以後全く同じ計算手順を用いることで、高度な全系電子状態計算が可能である。我々はハイブリッド汎関数PBE0を用いた計算により、このことを実証した(図4)。

以上のように本研究では、分割統治法によるエネルギー計算にごくわずかな計算コストを追加するだけで、全系のエネルギースペクトルを精度よく計算できる、大規模複雑系のための高効率な電子状態計算手法を開発することに成功した。

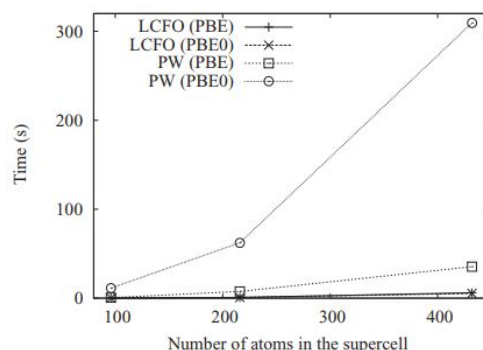


図4 計算時間の原子数依存性。通常の平面波基底関数(PW)によるPBE(GGA汎関数)、PBE0(ハイブリッド汎関数)での全系計算に比べ、LCFO法の計算は格段に高速で、しかも汎関数の種類によらない(論文より転載)。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

S. Yamada, F. Shimojo, R. Akashi, and S. Tsuneyuki, Efficient method for calculating spatially extended electronic states of large systems with a divide-and-conquer approach, Phys. Rev. B 95, 045106 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.045106 (査読有)

[学会発表](計6件)

常行真司、電子論とシミュレーションとAIによる次世代材料開発、第10回東京大学-NTT技術交流会(招待講演)(2017年、東京)

山田俊介、下條冬樹、明石遼介、常行真司、分割統治電子状態計算法の開発とハイブリッド汎関数への適用、日本物理学会第72回年次大会(2017年、大阪大学)

常行真司、物質構造と電子状態の第一原理シミュレーション手法の開発と応用、物性研究所スパコン共同利用・CCMS合同研究会(招待講演)(2017年、物性研究所、柏市)

S. Yamada, R. Akashi and S. Tsuneyuki, An efficient post processing method for eigenstate calculation of large systems based on the ab initio divide-and-conquer method, The 19th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (2016, Hsinchu, Taiwan)

山田俊介、明石遼介、合田義弘、常行真

司、大規模並列計算のための分割統治法に基づく一電子エネルギースペクトル計算手法、日本物理学会第 70 回年次大会（2015 年、早稲田大学、東京）

山田俊介、合田義弘、常行真司、分割統治法に基づく大規模系一電子エネルギースペクトルの第一原理計算手法、日本物理学会第 69 回年次大会（2014 年、中部大学、春日井市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

常行 真司 (TSUNEYUKI, Shinji)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号：90197749