

# 超大規模電子構造計算と 10nm スケール系の物理

星健夫、藤原毅夫

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻, CREST-JST

(日本物理学会誌、依頼原稿。2005年10月執筆。第61巻第4号(2006年4月号)掲載, pp.256-259)

我々が開発した超大規模計算法により、10nm スケール系の電子構造計算が可能となってきた。そこでは、一電子固有状態の代わりに、一体密度行列やグリーン関数が用いられる。手法の数理的基礎を述べたのち、 $10^7$  原子系までのテスト計算や、シリコン系での表面生成プロセスの一例をとりあげる。最後に、10nm スケール系での電子論的過程の果たす役割を一般的に論ずる。

## 1 はじめに

電子構造理論の究極目標は、多体波動関数理論を出発点として、凝縮系の諸物性を記述できる定量的理論を、演繹的(非経験的)に構成することにある。[1] しかし計算機資源は常に限られているため、現実的系の計算は、システムサイズ(原子数)が1桁大きくなるたびに、盤石な数理的基礎を持ったブレークスルーが必要となる。

今日の標準的な電子構造計算では、一電子(コーン・シャーム)ハミルトニアン  $H$  に対して固有状態を数値的に計算する。しかし標準的な行列固有値問題アルゴリズムを用いると、基底  $M$  に対し計算コストは  $M^3$  に比例して増大し、系が大きくなると実行できなくなる。量子力学の数理構造の枠内で、計算量を劇的に縮小させる必要がある。1985年に登場したカーパリネロ法[2]は、固有値計算を回避し、かつ平面波基底計算における高速フーリエ変換(FFT)の効能を最大限に活用することで、計算量の劇的縮小をなしとげ、ブレークスルーを切り開いた。

90年代に入り、上記カーパリネロ法などが  $10^1$ - $10^2$  原子系に対して確立されると、大規模系 ( $10^3$  原子系)での電子構造計算および分子動力学計算を目指して、種々の理論が提案されるようになった。[3, 4] 本記事ではこれら理論の基礎を述べたのち、超大規模系 ( $10^4$ - $10^7$  原子系) 計算(図1)を可能にした、我々の最近の研究[5, 6, 7, 8, 9]を紹介する。

## 2 一電子固有状態から一体密度行列・グリーン関数へ

1996年コーン(W. Kohn)は、数千原子系以上の電子構造計算にあるべき基礎原理として、一電子固有状態(コーン・シャーム軌道)の代わりに一体密度行列の短距離成分

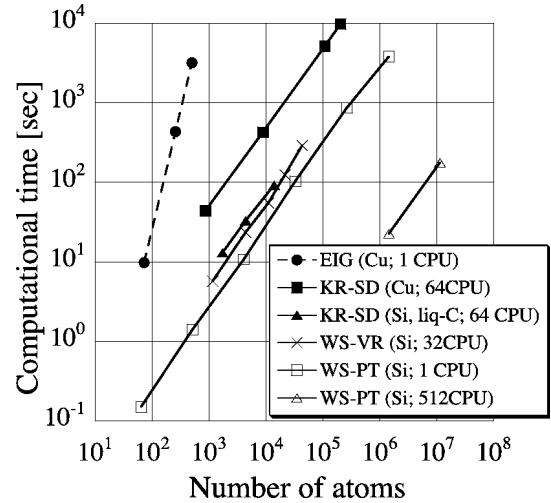


図1: 超大規模電子構造計算の例; [5, 7, 9] 金属系(バルク Cu, 液体 C)、半導体系(バルク Si)に対する計算時間。固有状態を計算する従来手法(EIG)の他、以下の手法で密度行列を計算している(第4章を参照); クリロフ部分空間法(KR-SD)、一般化ワニア状態に対する変分法(WS-VR)および摂動解法(WS-PT)。

を用いて密度汎関数(第一原理)理論を構成することを提案した。[3] 一体密度行列  $\hat{\rho}$  は、占有された一電子固有状態  $\{\phi_k\}$  の重ねあわせで形式的に定義される;

$$\hat{\rho} \equiv \sum_k^{\text{occ.}} |\phi_k\rangle\langle\phi_k|. \quad (1)$$

物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  は密度行列  $\hat{\rho}$  を用いて

$$\langle\hat{X}\rangle = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{X}] = \int \int dr dr' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') X(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \quad (2)$$

と書ける。つまり、一電子固有状態  $\{\phi_k\}$  の一つ一つを計算しなくても、密度行列  $\hat{\rho}$  が与えられれば、物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  は得られる。密度行列の対角要素 ( $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ ) は電子密度であるので、非対角要素が量子力学的自由度である。

ここで、演算子  $X(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  が短距離演算子であるなら、密度行列  $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  の長距離成分は(たとえ存在しても)物理量  $\langle\hat{X}\rangle$  に全く寄与せず、計算する必要はない。この事実が、上記理論[3]の本質となっている。

例として、金属系である、自由電子ガスを考える。密度行列は、2点間の距離だけで書かれる ( $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\text{dist}}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ )。平面波解を波数空間で積分することで計算でき、

Fermi 波数  $k_F$  と適当な定数  $C$  をもちいて

$$\rho_{\text{dist}}(r) = C \left\{ -\frac{k_F}{r^2} \cos k_F r + \frac{1}{r^3} \sin k_F r \right\} \quad (3)$$

で与えられる。第1項は長距離成分(フリーデル振動)である。[11] 一方、ハミルトニアンは二階微分(ラプラシアン)を含むため、エネルギー  $E = \text{Tr}[\rho H]$  は、2次のテイラー展開で与えられる短距離の振る舞いだけで決まる。すなわち、密度行列(式(3))は非対角長距離成分をもっているにも関わらず、エネルギー  $E$  はその短距離成分だけで決まっている。

一方、大規模系の電子構造計算におけるグリーン関数の利用は、上記の密度行列の議論とは別に、古くから議論されてきた(例えば、連分数展開法[10])。グリーン関数は逆行列  $G = (z - H)^{-1}$  で定義されるが、通常の逆行列計算は、固有値問題と同様に、計算コストのため大行列では実行できない。しかし、線形方程式

$$(z - H)|x_j\rangle = |j\rangle \quad (4)$$

を基礎におくことで、最新の線形計算アルゴリズムが適用できる( $G_{ij} = \langle i|x_j\rangle$ )。ここで、 $z$  は複素エネルギーであり、 $(z - H)$  は非エルミート行列になっている。密度行列は占有分布  $f(\varepsilon)$  を用い、以下で与えられる

$$\rho_{ij} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} G_{ij}(\varepsilon + i0) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5)$$

グリーン関数においても、目的によっては、非対角要素をすべて計算する必要はない。例えば局所状態密度は、実空間表示における対角要素( $G_{ii}(z)$ )だけから計算できる。

このように、密度行列にせよ、グリーン関数にせよ、必要な非対角要素だけ計算できれば良いことが重要である。後で述べる手法は、このような性質をもつ。

### 3 実空間表示のハミルトニアンと電子構造の普遍性

超大規模計算では、実空間基底を用いたハミルトニアン(行列)が用いられる。本記事の計算では、密度汎関数(コーンシャーム)ハミルトニアンを直接用いる代わりに、スレーターコスター形式にマップしたハミルトニアンを用いている。問題の本質は、短距離成分のみをもつハミルトニアンを構成できるか、という点にある。半経験的な試みは古くからあるが、今日では、金属か半導体かに関わらず、こうしたハミルトニアンの存在が第一原理から導かれる。[12] その根源は、凝縮系における多重原子散乱により、散乱波が遮蔽されることにある。散乱波解はダイソン型方程式の厳密解として与えられ、短距離型ハミルトニアンが導かれる。ここで、長距離成分を無視しているのではなく、短距離成分しか持たない厳密解が導出されている点に注意したい。

一般に電子構造計算は断熱近似のもとで分子動力学計算を実現するが、上述のようなスレーターコスター形式

ハミルトニアンを用いた計算が広く行われている(文献[4, 7]の文献リストなどを参照せよ)。このようなハミルトニアンは、固体・液体・欠陥・表面など幅広く適用できることから、しばしば‘汎用型(transferable)’ハミルトニアンと呼ばれる。こうした汎用性は、エネルギーと長さをスケールすると、電子構造が普遍であることに起因する。この普遍性が、「周期律表を縦に見たり横に見たりすると、物性に系統的な傾向がある」という物性物理の基礎を与えている。図2に、IV族元素の表面構造における例をあげる。[7] Cの(001)面では対称ダイマーが形成されるが、SiとGeでは非常によく似た非対称ダイマー(図2(a))が形成される。一方、これら元素においては、金属度(metallicity)と呼ばれる無次元量  $\alpha_m$  が汎用型ハミルトニアンから一意に決められ、 $\alpha_m$  を連続的に変化させていくことにより、上記結果が定量的に再現される(図2(b))。

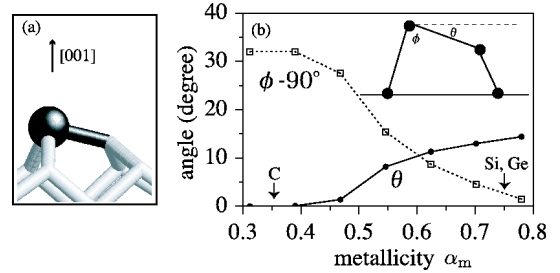


図2: (a) Si, Geの(001)面における非対称ダイマー。上(真空)側の原子を球で強調してある。(b) 金属度  $\alpha_m$  を用いた C, Si, Ge(001) 表面構造における1パラメーター理論[7]。

### 4 具体的計算法：シミュレーター・デザインに必要な条件

密度行列・グリーン関数の計算に関して、我々は以下の4種の方法を開発した; 一般化ワニア状態を用いた摂動解法(WS-PT)・変分解法(WS-VR)[13, 5]、クリロフ部分空間[14]を用いた反復型線形計算解法(部分空間対角化法(KR-SD)とシフト型 Conjugate-Orthogonal 共役勾配法(KR-sCOCG)) [6, 8]。図1には、C, Si, Cuについて、最大  $10^7$  原子までの計算例を示した。それぞれの系のハミルトニアンについては、文献[7](C, Si)、文献[9](Cu)を参照せよ。固有状態をもちいた従来法の外、我々の開発した3手法(WS-PT法、WS-VR法、KR-SD法)を示してある。従来法以外の手法はみな、計算量がシステムサイズ(原子数) $N$ に比例している。こうした性質をもつ手法を、「オーダー  $N$  法」と総称する。もし密度行列  $\rho_{ij}$  の非対角要素を全て求めると、このような性質は決して得られず、短距離成分だけの計算で済むことが本質である。

一方、グリーン関数の計算において、特に微細なスペクトル構造を議論する場合は、KR-sCOCG法が有用である。[8, 15] 本手法は、クリロフ部分空間の数理的研究[16]

に基づいた、汎用な線形計算アルゴリズムである。そのため、応用は電子構造計算に限らない。実際文献 [16] では、量子色問題 (QCD) への適用例が論じられている。

いずれの手法でも、厳密な基礎方程式が精度の確保に利用されている。例えば式 (4) は、クリロフ部分空間法 [6, 8] での基礎方程式として利用されている。[8] 実際の超大規模計算では式 (4) は厳密には成立せず、有限の残差ベクトルが存在する ( $|\delta x_j\rangle \equiv (z - H)|x_j\rangle - |j\rangle \neq 0$ )。この残差ベクトル  $|\delta x_j\rangle$  から計算されるエネルギー平均化残差ノルム (定義の詳細は原論文 [8] を参照)  $R^{(j)}$  を制御することで、精度が確保される。残差量  $R^{(j)}$  は微視的に (基底  $j$  について独立に) 与えられる量であり、系全体で一様とは限らない。例えばシリコン表面系を扱った図 3 では、表面部分の残差がバルク部分より大きく、同程度の精度を確保するには、バルク部分より多くの計算コスト (反復回数) を必要とする。動的シミュレーションにおいては、上記の作業を動的に (時間ステップごとに) かつ自動的に行う。動的かつ微視的な精度保証は、従来 [4] は必ずしも強調されてこなかったが、手法確立の上では不可欠である。

まとめると、計算手法は以下の 3 点からなる; (i) ハミルトニアン (行列) を構成する、(ii) 与えられたハミルトニアンに対して一体密度行列やグリーン関数を (必要な要素だけ) 計算する、(iii) 厳密な基礎方程式を用いて残差を計算し、動的かつ微視的に精度を保証する。これらは、量子力学の数理構造に基づいているため、特定の物質や現象によらない。一方、個別の応用研究では多種多様の要求があり、手法開発においても様々なアプローチが試みられている。[4, 17] 重要な点は、上記 3 点を条件としながら、目的にあわせてシミュレーターをデザインすることであろう。我々が複数の手法を開発・併用しているのも、そうした理由からである。

## 5 例：へき開における表面生成プロセス

応用課題として、シリコン劈 (へき) 開における、表面生成プロセスを取り上げる。[5, 7, 9] 10nm スケール (または  $10^4 - 10^5$  原子) 系に対する、10ps オーダーの動的プロセスに相当する。図 4(a)-(c) では、実験で得られる (111) 面または (110) 面へのへき開面の折れ曲がり、他の面 (この例では (001) 面) からへき開を (人工的に) 開始しても、得られている。一方、図 4(d)-(e) は、ステップ形成を含んだへき開プロセスを表す。表面で形成される 7 員環と 5 員環の対が、実験的にも観測されている (111)-(2×1) 構造 (Pandey 構造) の基本構造である。得られたステップは、ステップ端 (図 4(e) 中央やや右下) に 6 員環をもつ。また、電子物性として、グリーン関数を用いて局所状態密度を計算した。[9, 15] 特に、図 4(d)-(e) のステップ構造に対する計算は、バイアス依存の STM 像に対応する結果となった。へき開面におけるステップ構造は、STM 実

験が存在する (文献 [7] の文献リストを参照せよ) が、明確な原子構造の特定には至っていない。我々の結果は理論からの予測であり、実験に対する示唆を行っている。

10nm スケール系の物理として見ると、現象の本質は、(i) 弾性論的プロセス (亀裂形状変化による特異性応力場の変化) および (ii) 電子論的プロセス (バルク状態から表面状態への電子構造の変化) からくる、2 種類の非線形性の共存・競合である。[7] これらを正しく再現するには、超大規模系での電子構造計算が必要となる。

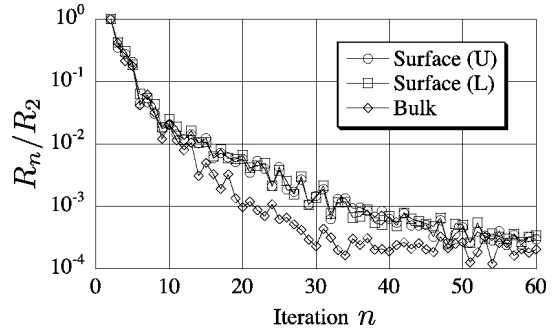


図 3: クリロフ部分空間法における微視的精度評価。[8] グリーン関数の残差量  $R_n$  (本文参照) を反復回数  $n$  の関数としてプロットした。系は Si(001) 面を含む 1024 原子のスラブ系。ここでの残差量  $R_n$  は各原子ごとに定義され、表面非対称ダイマー (図 2(a)) における上側表面原子 (U) と下側表面原子 (L) を、バルク原子 (Bulk) と比較した。表面構造を再現するための典型的な収束判定値は  $R_n/R_2 \leq 10^{-3}$ 。

## 6 おわりに：10nm スケール系での電子論的プロセスの役割

「ナノテク」という言葉は新聞にも毎日のように現れ、1nm から数百 nm までの系がとりあげられている。中でも半導体産業の微細加工スケールは 100nm を下回り、10nm スケール系の重要性が指摘されている。

一般に 10nm スケール系では、バルク部分と非バルク (表面・界面) 部分の原子数は競合できる程度であり、両者が (前章で例示したように) 共存・競合することで、多彩な構造や物性が現れる。産業への応用には、(a) 動的プロセス、(b) 電子物性、(c) 元素を取り替えた系統的研究 (ケミカルコントロール)、が必須であり、電子構造とその動的変化が本質的である。本記事で述べた理論により (a)(b)(c) を同時に (同じ理論基盤で) 扱うことが可能となった。ただし、本研究により電子物性の全てが大規模系で扱えるというわけではない。特に、電子相関や電子励起の取り扱いにおける基礎理論は、本研究の目指す大規模系とは別の基軸として発展している。[18] こうした様々な理論を総合的・階層的に用いることが、10nm スケール系への理論展開として重要であろう。

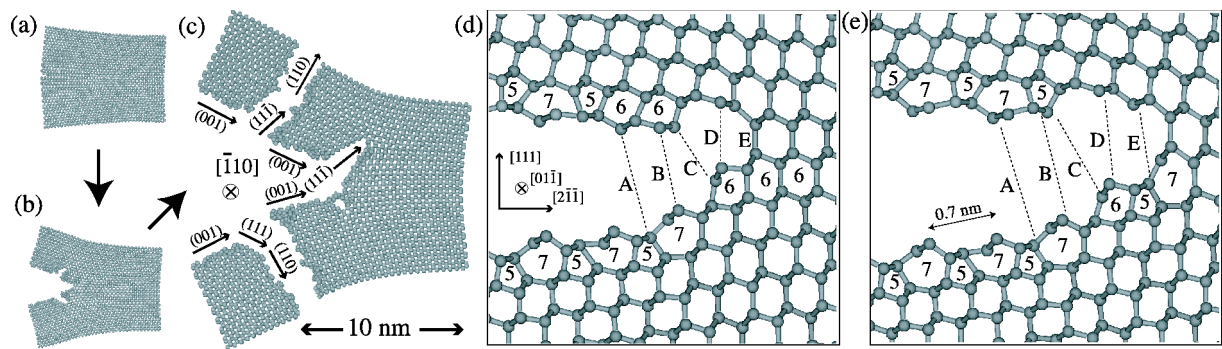


図 4: 10nm スケール系の計算例; シリコンへき開における表面生成プロセス。[7] (a)-(c) へき開面のベンディング (折れ曲がり)。 (d)-(e) ステップ形成を含んだへき開プロセス; A-E は初期 (結晶) 構造における結合。 (d) から (e) への過程 (0.6 ps 程度) で、結合 E が破断している。関連動画ファイルは公開されている (<http://fujimac.t.u-tokyo.ac.jp/lses/>)。

## 参考文献

- [1] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (1999) 1253.
- [2] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2471.
- [3] W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3168.
- [4] レビューとして; G. Galli, Phys. Status Solidi B**217** (2000) 231; S. Y. Wu and C. S. Jayamathi, Phys. Rep. **358** (2002)1.
- [5] T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **72** (2003) 2429.
- [6] R. Takayama, T. Hoshi, and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 1519.
- [7] T. Hoshi, Y. Iguchi and T. Fujiwara, Phys. Rev. B**72** (2005) 075323.
- [8] R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, preprint (cond-mat/0503394).
- [9] T. Hoshi, R. Takayama, Y. Iguchi and T. Fujiwara, preprint (cond-mat/0508277).
- [10] R. Haydock, in *Solid State Physics* **35**, ed. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York (1980) 216.
- [11] 式 (3) は、絶対零度における表式であるが、有限温度の表式をもちいると長距離成分は指数関数的に減衰する; S. Goedecker, Phys. Rev. B**58** (1998) 3501.
- [12] 下記論文やその文献リストを参照せよ; O. K. Andersen and O. Jepsen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984); O. K. Andersen and T. Saha-Dasgupta, Phys. Rev. B**62** (2000) R16219.
- [13] T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3773; Surf. Sci. **493** (2001) 659.
- [14] クリロフ (Krylov) 部分空間は大規模線形計算分野では確立された概念である。レビュー記事として、張紹良, 応用数理 **8** (1998) 301.
- [15] KR-sCOCG 法 [8] を用いたグリーン関数計算コードは、公開されている; <http://act.jst.go.jp>
- [16] A. Frommer, Computing **70** (2003) 87.
- [17] クリロフ部分空間に関連した最近の手法研究として; T. Ozaki and K. Terakura, Phys. Rev. B**64** (2001) 195126; T. Ozaki, preprint (cond-mat/0509291).
- [18] レビュー記事からなる雑誌特集号として; 固体物理 Vol.39 No.11 「計算機ナノマテリアルデザイン」, 編集: 赤井久純・押山 淳・小口多美夫・笠井秀明・常行真司・藤原毅夫・吉田 博, (2004).

---

Ultra-large-scale electronic structure theory and physics of 10-nm-scale systems  
Takeo Hoshi and Takeo Fujiwara  
(英文要約: 割愛)

---

原稿提出後の補足(2006年4月)

文献 [8][9] は、下記のように論文掲載。

- [8] R. Takayama, T. Hoshi, T. Sogabe, S.-L. Zhang, and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **73**, 165108 (2006).
- [9] T. Hoshi, R. Takayama, Y. Iguchi and T. Fujiwara, Physica B **376-377**, 975 (2006).