

論文の内容の要旨

First-principles calculations of spatially extended electronic states for nanostructures with a divide-and-conquer method

(ナノ構造体のための分割統治法に基づく第一原理全系波動関数計算)

氏名 山田 俊介

1. 背景

凝縮系物理学において、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算は、多様な物性や現象を解き明かすための最も重要なツールの一つである。数百原子程度の系に関する計算は今や日常的に行われているが、より巨大な系の計算は大規模な計算資源を必要とする。この原因は密度汎関数理論の計算コストが系の大きさの3乗に比例して増加することにある。

すなわち、一般的な第一原理計算手法においては、電子密度を求める過程で有効的な1電子シュレディンガー方程式を対角化する必要があるが、その波動関数を正規直交化するために $O(N^3)$ の計算コストがかかる (N は系の原子数)。しかしながら、電子系の性質は静電ポテンシャルなどの寄与を除けば多くが局所的であることが知られており、系全体で対角化する過程は不経済であると考えられる。

こうした背景から、系全体での波動関数対角化を回避して局所的な物理量のみを扱うことで $O(N)$ の計算コストを実現した手法、すなわち $O(N)$ 法が生み出された。多くの $O(N)$ 法では、波動関数ではなく密度行列や局所グリーン関数などを局在基底で展開し、そのスパース性を利用して $O(N)$ のコストを実現している。一方、分割統治 (DC) 法は全系を小さな部分系に分割した上で、各部分系で独立に局所的な波動関数を対角化し、全系の電子密度を部分系電子密度の和で近似する手法である。その明快さと実装の容易さから、 $O(N)$ 法

の中でも特に古い歴史を持つ手法である。

しかしながら、 $O(N)$ 法は上記から明らかなように、全系に広がった波動関数を直接的に計算することができない。もしも巨大系の全系波動関数に依存した性質、例えば電気伝導特性や状態密度の性質、あるいは波動関数自体の性質を探求したい場合には、 $O(N)$ 法で求めた電子密度を元に通常の $O(N^3)$ 対角化計算を実行する必要がある。この対角化過程を効率化する手法が必要である。

過去にフラグメント分子軌道 (FMO) 法と呼ばれる生体分子に特化した分割統治法に関して、その全系分子軌道を部分系分子軌道の線形結合 (LCMO) で表現することで $O(N^3)$ 対角化を効率化する手法 (FMO-LCMO 法) が提案されている。ところが、FMO 法は系の分割において炭素原子の単結合を分解する特別な操作を必要とするため、一般の凝縮系に適用することは不可能であった。

2. 手法

そこで、我々は平面波基底を部分系の計算に用いた汎用性の高い分割統治法、特に熊本大学の下條教授によって開発された LDC-DFT 法を基に、その部分系波動関数を再利用して全系対角化計算を効率化・高速化する手法を開発した。まず、LDC-DFT 法で用いられた部分系軌道のバッファ領域を除去することで基底関数を構成する。この際、過完備性を除去するために各部分系内で重なり行列を定義し、その非零固有値に対応する固有関数を基底関数として採用する。次に、全系のハミルトニアン行列をこの基底関数を用いて展開する。ハミルトニアンは基本的に局所的であるため、部分系のハミルトニアンで近似し、なおかつその部分系の軌道で展開することができる (注意: ここで考えているのは 1 電子状態であり、静電ポテンシャル等の長距離相互作用は局所的な Hartree 項の形で表現されている)。従って行列要素は単に部分系軌道同士の内積を計算するだけで構成できる。これによって、全系ハミルトニアンを小さな行列として効率的に計算でき、結果として電子状態の高速計算が可能になった。さらに、本手法は厳密交換項を含むハイブリッド汎関数を用いた計算でも同等の対角化コストを実現できる。すなわち、厳密交換項の「重い」計算は分割統治法の部分系の計算で完結しており、最終的な全系対角化の計算コストには影響を及ぼさないため、ハイブリッド汎関数への適用は特に威力を発揮すると考えられる。

本手法で構成される基底関数は、部分系の形状・大きさに依存するものの 1 原子あたり 4~10 個程度で実用的な精度を実現できる上、正規直交化されているため重なり行列を必要としない。また、部分系のバッファ領域の大きさや用いる部分系軌道の数を変えることによって、精度をシステムチックに改善できる。本手法は全系波動関数を部分系 (fragment) の軌道の線形結合 (LCFO) で表現するため、我々はこれを DC-LCFO 法と名付けた。

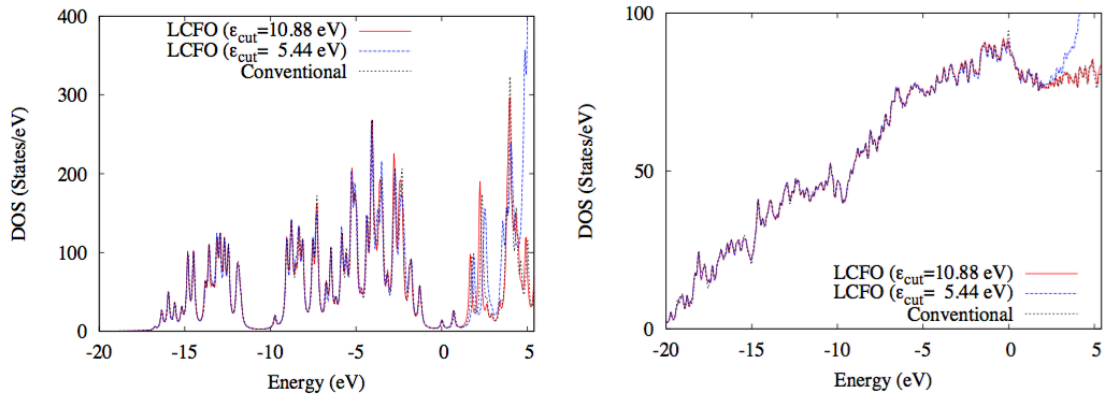


図 1 : SiC の状態密度. zinc blende 構造 (左) 及び amorphous 構造 (右).

3. 結果

我々は最初に本手法の精度と基底の数を制御するパラメータ (バッファ領域の大きさ等) に関する結果の依存性を解析した. 図 1 に本手法で得られた zinc blende 構造と amorphous 構造の SiC に関する状態密度を示す. ここで ϵ_{cut} は用いる部分系軌道の数を制御するパラメータである. これらの結果は以後の計算におけるパラメータの選択の指針となる. 次に, 本手法の計算時間に対するサイズ依存性を計測した. これにより通常的手法と比較して対角化コストを大幅に削減できること, またハイブリッド汎関数の使用が本手法のコストに影響を与えないことを示した.

さらに, 我々は本手法を不純物系とバンドベンディングを伴う超格子系に適用した. P ドープ Si 結晶及び P ドープ Ge 結晶の計算では, 我々の手法が全系に広がった不純物状態の波動関数を再構成可能であることを示した (図 2). また, InGaN/GaN 超格子の計算では, 我々の手法が大規模なバンドベンディング構造を再現できることを示した (図 3). これらの計算において, 通常的手法で得られる結果に対する誤差は, 例えば占有状態の軌道エネルギーに関する標準偏差で評価でき, その値は 0.01~0.03 eV 程度である.

4. 結論

本研究により, 我々が開発してきた DC-LCFO 法は, 空間的に広がった波動関数やバンド構造を実用的な精度で高速計算できる汎用的な手法であることが示された. 本手法は原理的にあらゆる物質に適用でき, 特に相関長の短い乱雑な大規模系に関しては極めて有用な手法である. また, 本研究においては短距離的な非局所ポテンシャルとして厳密交換項のみを扱ったが, 原理的には GW 近似における自己エネルギー演算子のような非局所項も含めることができる. さらに, 本手法における基底関数の構成法は時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) に対しても応用可能であると考えられる.

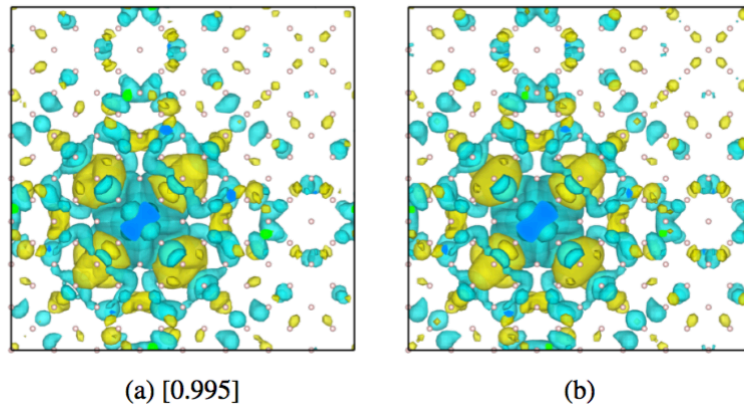


図 2 : (a) 本研究の手法で得られた P ドープ Si ドナー準位の波動関数. ここでは 512 原子の周期系を $4 \times 4 \times 4$ 個の部分系に分割している. 角括弧内に(b)との重なり積分を併記した. (b) 通常的手法で得られた同じ準位の波動関数.

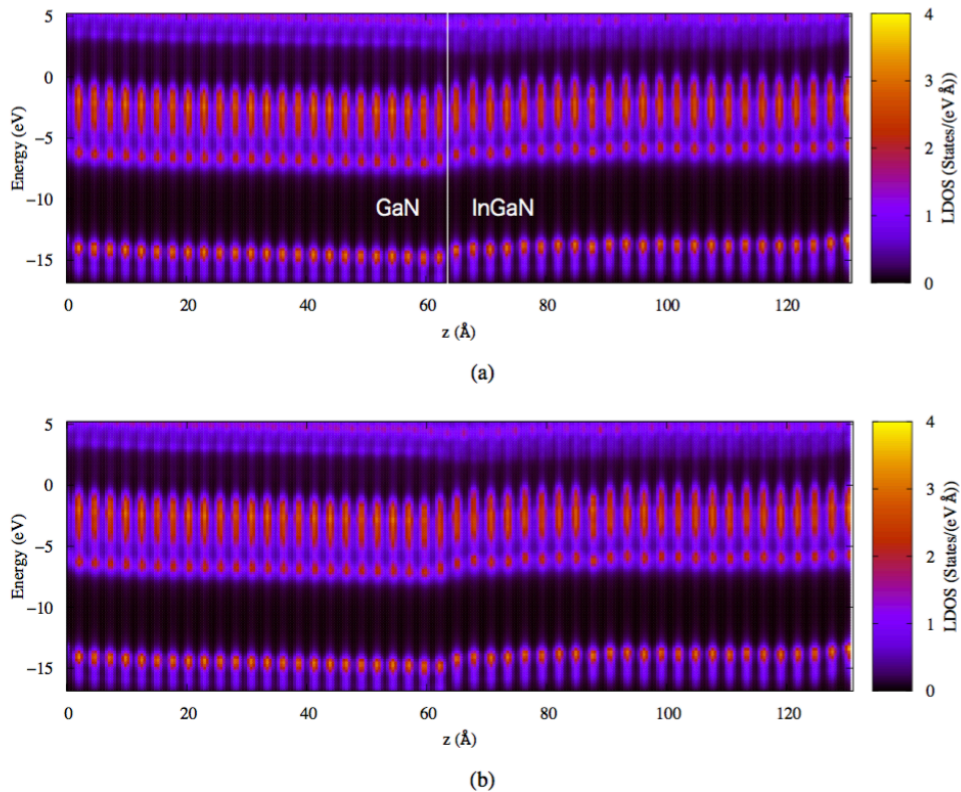


図 3 : (a) 本研究の手法による InGaN/GaN 超格子の局所状態密度 (LDOS). ここでは 768 原子の系を z 軸方向に 12 分割している. (b) 通常的手法で得られた同 LDOS.