

「第一原理 分子動力学法(Osaka2000)の基礎と応用」

白井 光雲

阪大・産研、産業科学ナノテクノロジーセンター

1 「はじめに」

今日、固体中の電子状態の第一原理計算はほとんど「exact science」といえるまでにその信頼性が高まってきている。それゆえ実験結果の解釈だけでなく、実験が困難な条件での物性予測、さらに新しい物性を持つ材料設計などに広く使われるようになってきた。また一方で、より良い計算効率を目指して世界各地で様々な計算コードが開発されてきて、今ではその計算技術は成熟の域に達したとあってよい。その結果、もはや第一原理計算は理論家だけの特権ではなくなり、化学の分野における様々な第一原理計算パッケージと同じように、固体物理の分野でも標準的パッケージが実験家でも使えるようになるのは間違いない。

しかしながら現実には、固体物理の分野で実験家の人がそのように第一原理計算プログラムを使おうとするとかなりギャップがあるのではないだろうか？困難点の一つは、固体物理の分野では第一原理と言えども「第一」原理ではなく、実際のところ擬ポテンシャルあり、LAPW、KKR ありと、いくつもの「第一」原理アプローチがあることからわかる通り、何を使ったら良いのかまずそこで立ちすくむことだろう。「第一」原理がいくつもあったのでは「第一」も第一でなくなると思うのは当然の感情である。

今日、固体物理の分野では第一原理計算の「原理」とはほとんどの場合密度汎関数理論のことを差す。この理論の示すことによれば、多電子系の基底状態はその密度が与えられれば一意的に決まる。その意味では「第一」なのであるが、残念なことにその「第一」であるべき真の密度汎関数が見つかっていない。そのため実際の計算では近似に頼っているのであるが、その近似の方法に加えて、表現方法にいくつもの方法があり、こうして第一原理計算に様々な流儀が生まれたわけである。

表現方法が異なっても、真の密度汎関数が求まっているのであれば、どの方法でも同じ答えを与えるようになるはずだが、真の密度汎関数が見つかっていない現状では（それだけの問題ではないが）やはり各流儀により得意不得意があるのは致し方ない。それらの特性を論じることは大変難しくまたこの小論の目的ではないので、ここでは以下のような大まかな判断基準を導入することで満足することにしよう。入り口のところであれやこれや議論していたのではいつまでも先へ進めない。その判断基準というのは、磁性を扱わねばならないときはLAPWなどの全電子アプローチを、磁性が問題とならない固体に対しては、特にそのダイナミックスを扱うときは擬ポテンシャルのアプローチを選択するということである。これらの差はおおまかなもので、どの流儀もそれに付随する欠点をなくす努力がなされてきているので、やがて各流儀で実現できることの差は解消されるものと思われる。以下ここで紹介するプログラム「Osaka2000」は後者の擬ポテンシャルを選択した場合に適用されるものである。

さて首尾よく前記の選択の問題をクリアしても（あるいはたまたまそれを選択しただけであつとしても）、次なる問題は各流儀に伝わる技術を取得するためのバリアである。たぶん多くの人にとってこれが一番大きな問題であろう。

今日では「公開」と称されているプログラムはかなりの数に上ると思われるが、その多くはソースプログラムを公開しているだけという意味が多い。実際には使い方を伝授

してもらわねばまず使うことはできない。簡単な使い方について書かれた書類が添付されているものもあるが、それらはあくまでそれが使用される研究室の環境を想定しているわけで、実際の使用に際しては適当な経験者の指導があつて初めて使えるようになる。今日の第一原理計算は、あたかも複雑な建築物のように様々な要素から構成されていて、各要素の理論はそれぞれに深く、そのためそれを使いこなすためかなりの訓練が必要となる。「非経験的計算」を習得するためには言葉とは裏腹に「経験」が必要ということである。そのような学習過程はとても簡単な取り扱い説明書で尽くされるものではない。適当な指導者を想定せず、独習で習得できるような説明書を書くことはとても大変なことである。多くの第一原理研究者が他人のための説明書を書くことを嫌う所以がここにある。

しかしながら今日の実験家に要請されていることを考えるに、この現状を放置しておくことはできない。全く理論の中身に立ち入りたくないという人には難しいが、ある程度理論的バックグラウンドに興味を覚える人であれば使えるようなプログラムを提供することが理論家に求められている。

今回、我々はこのような時代的要請に応えるべく、擬ポテンシャルを使った第一原理計算プログラムパッケージ「Osaka2000」を開発し、一般に公開した。もともと当研究室では長年、第一原理計算プログラムを開発して半導体中の不純物の研究に用いてきたわけであるが（都合上この小論は二人の著者となっているがプログラムに関しては多くの先駆者がいる。それらの先駆者はマニュアル序論で紹介されている。彼等の貢献に改めて感謝の意を表したい）、今回それを汎用の目的に供するためかなりの部分書き直した。プログラム開発を行う上で念頭をおいたことは、「適当な指導者を想定せず、実験家が独習だけで習得できるプログラムを作ること」である。現在商用のものも含め様々な固体に対する第一原理計算プログラムが流布されているが、「Osaka2000」ではこの種のパブリックドメインプログラムとしては異例と思えるほどの詳しいマニュアルを準備した。そのことが他との一番大きな差異である。

ここまでは勢いで書いてしまい、他の研究室で開発されているプログラムを無視したような言い方をしてきたことを許して欲しい。他でも研究室で脈々と育てられているプログラムは多いし、また機能や完成度などの点で、中にはここで紹介する「Osaka2000」より優れているものもあるであろう。実際ウィーン大学の vasp や abinit などすでに多くのユーザーを獲得しているものもあることは知っている。正直に言って著者はこれらのコードを使ったことはなく、マニュアルの完成度についても知らない。本質的なことではないが、マニュアルが日本語で読めることは「Osaka2000」の他に対するメリットにはなると思うが、ともかくもそれらの開発者がこの小論の書き方が我々のところのものを無視した言い方だと感じられるならば、それは著者の若気の至りということでひたすら寛容を乞うしかない。

以下、擬ポテンシャル法に基づく「Osaka2000」の計算上の特徴、それで何ができるか、応用例、そして近い将来における拡張計画について述べることにする。

2 「第一原理擬ポテンシャル法」

固体の多くの物理的、化学的性質は広がった価電子状態により決まるという事実に基づいて、「元の急激に変化するポテンシャルに比べて緩やかに変化するポテンシャルを用いて、価電子状態をシミュレートするというのが擬ポテンシャルの基本的アイデアである。緩やかなポテンシャルを用いることで、ほどほどの数の平面波での展開が可能である。平面波を基底として使う利点は、理論的取り扱いが簡単であること、またそのため Hellmann-Feynman 定理を利用した原子間力、ストレス評価が容易にできるという

ことであり、そのため擬ポテンシャル法はフォノンや Car-Parrinello 法¹⁾にもとづく分子動力学シミュレーションに取り分け有効的に応用されている。この第一原理擬ポテンシャルの作り方は多くのものがあるが、「Osaka2000」ではノルム保存型の Troullier-Martins 型²⁾を使っている。

ポテンシャルが与えられると、後は Kohn-Sham 方程式を解くことが残されている。これは従来のシュレーディンガー方程式をセルフコンシステントに解くことと同じである。しかしながら現代的な第一原理計算ではこの方程式を解く過程でも従来と比較して飛躍的に効率的なアルゴリズムを使っている。共役勾配法を用いた繰り返し法により Kohn-Sham 方程式を解く。³⁾ これにより、従来法では大きな問題であった計算時間の、大幅な短縮、メモリーの縮小、及び収束の安定性が図られている。

更なる理論の詳細、原著論文についてはマニュアルに書かれている。

3 「何ができるか？」

上で述べた「実験家に使える」ということをモットーとした「Osaka2000」は、擬ポテンシャル法を用いた電子の基底状態計算プログラム pwn を核とし、その上にバンド DOS 計算、フォノン計算、分子動力学シミュレーションプログラムなどを統合したものである。以下我々自身の計算例を挙げながら「Osaka2000」の応用を説明する。

全エネルギー、価電子の電荷密度が求められる最初の基本的物理量であり、まず実験と比較すべき量である。擬ポテンシャル法において全エネルギーはその絶対値には物理的意味はないが、局所密度近似が有効である範囲内で、相対比較は可能でかつ精度が高い。これにより、従来推測の範囲でしか議論できなかった結晶中の不純物の配置が定量的に評価できるようになった。また可能な結晶多形のうち最安定構造の決定などに強力な道具となる。

次に、結晶構造の最適化を行なう。最適化されるパラメータには、結晶格子内の原子の相対的位置、及び格子定数全てが含まれる。

圧力を加えた条件下での結晶構造の最適化ができる。これにより様々な物性の圧力依存性が計算できる。Frozen phonon 法によるフォノンの計算ができる。得られたフォノン振動数は直接的に実験と比較可能である。

結晶構造の最適化は第一原理計算の基本であるが、圧力下でのシミュレーションができることは強力な解析手段で、著者らはこれにより複雑な構造を持つボロンカーバイトの構造安定性を調べた。⁴⁾ これによりその結合が堅いのか柔らかいのか議論が分かれていたこの結晶構造中の CBC 鎖の性質が明らかにされた。この鎖は基本的には非常に堅いのであるが、観測する性質によっては柔らかい側面が強調されることを見いだした。

構造の安定性の問題では最近 BN の安定性が興味を持たれている。この結晶は様々な結晶多形を持つことで知られているが、従来は六方晶が最安定であると信じられていたが、近年の研究で立方晶が最安定であることが提唱されている。実用上は立方晶が一番有用なものなのでこの問題は応用上重要となり、我々もこの問題に挑戦している。⁵⁾

結果の表示上、特にバンド計算、DOS 計算では柳瀬章による TSPACE パッケージ⁶⁾ を活用し、対称性の性質をフルに使った第一級のバンド図が得られる。最近、第一級の論文誌に載る論文でもバンド図は対称化させないで力づくで解いたものをプロットしているものがよく見かけられる。計算機的能力が高くなった現在、対称化による計算効率の

向上はそれほど重要視されなくなったかもしれないが、それでもバンドの性格を知る上で対称化の恩恵は計り知れない。

そして、これらの技法の最頂点に第一原理分子動力学シミュレーションが位置する（「分子」という名になっているが扱うものはまぎれもなく固体である。どうしてそうなのかは知らないが伝統的にこの呼称が使われている）。ここにおいて、固体物理の興味ある多くの現象、有限温度での原子移動、拡散、相転移現象などが机上で再現されることになる。

半導体不純物の問題は第一原理分子動力学シミュレーション応用の真骨頂である。パッケージ化される以前の形では、ダイヤモンド中の不純物の問題に使われてきたが⁷⁾、現在アモルファスシリコン中の欠陥の研究に使っている⁸⁾。

なお結果の図示化には Mathematica を用いている。AVS など高価なグラフィックスソフトを使うこともできるが、Mathematica を使う利点は、なんといってもインタプリタで動くし、いろいろ小回りが利く。速度的に AVS 等と比べてみるべくもないが、しかし多くの場合計算に一番時間がかかり、結果の図示化に要する時間など問題にならない。また自分で自由にデータを加工できる利点は商用の与えられた処理しかできないソフトでは代えられない。もちろんデータの加工には、この Mathematica の使用を強制するものではなく、各ユーザーが使いやすいものを持っているのであればそれを使えばよい。

4 「将来ビジョン」

「Osaka2000」は以上のように固体の広範囲の性質を計算するプログラムパッケージであるが、現状のままでは他のプログラムで仕組まれていることでまだ持っていない機能も多い。そこで最後に「Osaka2000」の今後の拡充計画について述べる。

第一原理擬ポテンシャル法は、もともと半導体の物性計算に使われたという背景から、主に磁性を持たない半導体、絶縁体の電子状態の計算に用いられている。それゆえ「Osaka2000」はもともと sp 価電子をもつ原子を対象として書かれていた。この制限は最近リリースされた version 2 で取り除かれ、df 電子も含めた全ての原子を扱えるようになった。つまり従来擬ポテンシャルでは取り扱いが困難とされている 3d 遷移金属・4f 希土類金属などへも適応可能となったのである。しかし可能となったといってもそれはプログラム形式上の話で、現時点ではそれらへの適応では元となるポテンシャルの品質が決定的であり、この点で現時点でリリースしているポテンシャルではいくつか問題があることを我々も承知している。使用によってポテンシャルの品質が鍛えられることを期待する。

「Osaka2000」はどんな対称性の結晶でも取り扱えるが、結晶に極端に異方性のある場合は、現状の平面波の展開の仕方は非効率的なものとなっている。この問題を解決するためさらに次期バージョン (Osaka2002) を準備中である。これにより、2次元構造やさらに最近注目されているナノ構造の研究に適応できると期待される。

またこの改定に伴い、プログラムを Fortran90 に書き換えている。この書き換えは全面的なもので、これにより従来の様々な制約、特に元々違った発想に基づくプログラム部品を統合したためプログラムが継ぎはぎだらけになってしまったという問題を、統一した目的の下で一掃する。

古い FORTRAN の大きな問題の一つは、変数の扱いが静的であるため、さまざまな配列変数のサイズを予め設定しておかなければならないことである。本パッケージでもかなりの数の配列指定のためのパラメータをユーザーが指定することを要求する。この指定を誤るとプログラムは正しい動作をしない、あるいは最悪の場合暴走する。このことが初心者にかかなりの負担、混乱の元になっていることはわかっている。全く 0 にはできないが、新しく Fortran90 にコーディングし直すことで、極力これらのパラメータを減らすようにしている。

またこのプログラムの書き直しにより、並列化計算などより高度の計算技法を取り入れる予定である。

同時に Osaka2002 では、スピン、相対論的効果、電荷密度に関する非線形内殻補正などを取り入れる予定である。

さらに、密度汎関数理論の枠内で、最近発展してきている線形応答理論の応用をもくろむ。具体的には誘電関数行列を用いたフォノンの計算に使う。この理論は電子の励起状態を記述するもので、電子励起による原子移動の問題に応用できると考えている。

「Osaka2000」のソースはマニュアルとともに白井のホームページ

<http://www.cmp.sanken.osaka-u.ac.jp/~koun/osaka.html>

からダウンロードできる。ダウンロードに当たってユーザ登録が要求される。

なお「Osaka2000」は量子物性研究分野の研究成果の社会還元活動の一環として行われているものである。従って個人が学術用に利用することに制限はないが、商用に利するに当たっては著者に断らなくてはならない。

参考文献

- 1 R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2417.
- 2 N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B **43** (1991) 1993.
- 3 M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045.
- 4 K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, Proc. 25th Int. Conf. Semicond., N. Miura and T. Ando (eds.) (Springer, 2001) pp. 1673-1674.
- 5 H. Fujita, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 170 (IOP Pub., 2002) pp. 617-622.
- 6 柳瀬章、「空間群のプログラム」(裳華房、1995)
- 7 T. Nishimatsu, H. Katayama-Yoshida, and N. Orita: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 1952.
- 8 Y. Yamazaki, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida: 投稿中