

論文の内容の要旨

論文題目 Theory and application of large-scale electronic structure calculations
(大規模電子構造計算の理論と応用)

氏名 星 健 夫

ナノスケールの物質設計には、電子構造理論にもとづく量子力学的取り扱いが欠かせない。今日の電子構造計算は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算が大きな成功をおさめているが、取り扱えるシステムサイズは通常100原子程度に限られる。本論文は、これらの現状をふまえ、大規模電子構造計算の基礎理論を構築し、現実的な系へ応用することを目的とする。

本論文は3部8章からなる。第1部は、序論(第1章)と、電子構造計算理論のレビュー(第2章)からなる。第2部では、大規模電子構造計算の基礎理論を構築し(第3・4章)、詳細と応用例を示した(第5章)。第3部では、大規模電子構造計算が重要な応用例として、ナノ結晶シリコンの脆性破壊過程を取り上げた。背景を説明した(第6章)のち、10万原子系までの分子動力学シミュレーションを行い、量子力学的観点からそのメカニズムを解明した(第7章)。最後に、まとめと今後の展望について述べた(第8章)。

一般に、電子構造計算において、システムサイズを大きくすることと、計算精度を確保することは、相反する要求になる。本論文では、(a) 強束縛(tight-binding)ハミルトニアン、特にその普遍性、(b) 一般化ワニア状態理論を中心とした、複数のオーダーN法、(c) ヒルベルト空間分割によるハイブリッド電子構造計算法、の3つの基礎理論を構築し組み合わせるにより、これを成し遂げた。上記理論は全て、電子構造エネルギーを粗視化する手法とみなすことができ、その精度はエネルギーを用いて系統的に議論できる。

量子力学的問題は通常、行列の対角化に帰着される。その場合、計算時間はシステムサイズの3乗に比例し、この事情が大規模計算を困難にしている。「オーダーN法」とは、計算量がシステムサイズに比例する手法の総称であり、大規模計算に欠かせない概念である。本論文でもちいる電子構造エネルギーは、強束縛ハミルトニアン \hat{H} と波動関数 $\{\phi_i\}$ により

$$E_{\text{elec}} = \sum_i^{\text{occ.}} \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle \quad (1)$$

と書ける。これを1体密度行列

$$\hat{\rho} = \sum_i^{\text{occ.}} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (2)$$

により、

$$E_{\text{elec}} = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{H}] \quad (3)$$

と書き直すことができる。本論文における大規模計算理論は、密度行列 $\hat{\rho}$ を求めることが基礎となっている。

強束縛ハミルトニアン自身の導出は本論文の範囲外であるが、その普遍性に着目し、ダイヤモンド構造をとる元素(C, Si, Ge, Sn)に対し系統的な解析を行った。本質的な量子力学的自由度として、各波動関数に対しs軌道成分の重み

$$f_s^{(i)} \equiv \sum_I^{\text{atom}} |\langle \phi_i | Is \rangle|^2 \quad (4)$$

を定義した。ここで $|Is\rangle$ は、 I 番目の原子に対するs軌道を意味する。理想的な sp^3 混成では、 $f_s^{(i)} = 1/4$ となる。パラメーター $f_s^{(i)}$ を用いた定量的解析により、異なる元素や異なる相における構造が、統一的に理解できることを示した。このようなメカニズムは一般に、混成解消(dehybridization)と呼ばれ、後述する破壊シミュレーションにおいても、重要な役割を果たす。

大規模計算の基礎方程式として、密度行列 $\hat{\rho}$ を用いた方程式を導出した。占有される波動関数のうち一部から部分行列 $\hat{\rho}_A$ を構成し、残りを $\hat{\rho}_B (\equiv \hat{\rho} - \hat{\rho}_A)$ に割り当てれば、波動関数の直交性により、両者は直交する：

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_A + \hat{\rho}_B \quad (5)$$

$$\hat{\rho}_A \hat{\rho}_B = 0 \quad (6)$$

これは、占有されたヒルベルト空間を分割したことに相当する。これら部分行列の満たす方程式を、ある種のハミルトニアン $\hat{H}_{\text{map}}^{(A)}$ を用いた交換関係として、数学的に導いた：

$$[\hat{\rho}_A, \hat{H}_{\text{map}}^{(A)}] = 0. \quad (7)$$

また、本論文で重要な物理概念に、一般化ワニア状態の理論がある。これは一般に1電子ハミルトニアン \hat{H} に対し、

$$\hat{H}|\phi_i\rangle = \sum_j^{\text{occ.}} \varepsilon_{ij} |\phi_j\rangle \quad (8)$$

を満足する局在波動関数 $\{\phi_i\}$ として定義される。密度汎関数法でも適用されており、凝縮系における結合軌道描像を直接与えるものである。添字 i は局在中心を示し、結合軌道の場合、ボンドサイトを表す。形式的には、固有状態 $\{\phi_k^{(\text{eig})}\}$ に対するユニタリ変換

$$|\phi_i\rangle = \sum_k^{\text{occ.}} U_{ik} |\phi_k^{(\text{eig})}\rangle \quad (9)$$

と等価である。本論文では、(7)の特別な場合として、ワニア状態に対する平均場方程式を数学的に導いた。一般化ワニア状態を求める近似計算としてオーダーN法が導かれることは従来から知られていたが、上記の平均場方程式に変分法・摂動法を用いることにより、新しいオーダーNアルゴリズムが導出された。これらを、変分オーダーN法、摂動オーダーN法と呼ぶ。特に摂動法は、適用範囲は限定されるものの、100万原子以上の系までに適用でき(図1(a))、256CPUの並列計算でも高い並列効率を実

現した。

(7)式に対する直接の応用として、ハイブリッド電子構造計算法を導いた。すなわち、分割された部分系 $\hat{\rho}_A$, $\hat{\rho}_B$ を 別々の手法で計算する。本論文においては、(i)厳密対角化法、(ii)変分(オーダーN)法、(iii)摂動(オーダーN)法、(iv)連分数法、からなるプログラムコードを作成した。対角化法と摂動法、変分法と摂動法、連分数法と摂動法、の3種の組み合わせにより、テスト計算を行った。この手法は、系が不均一であるときに特に有効である。後述する脆性破壊シミュレーションでは、ワニア状態により部分系を定義し、上記ハイブリッド法が用いられている。亀裂面付近に局在中心をもつワニア状態では変分法が、その他の(バルク)領域では摂動法が用いられた。

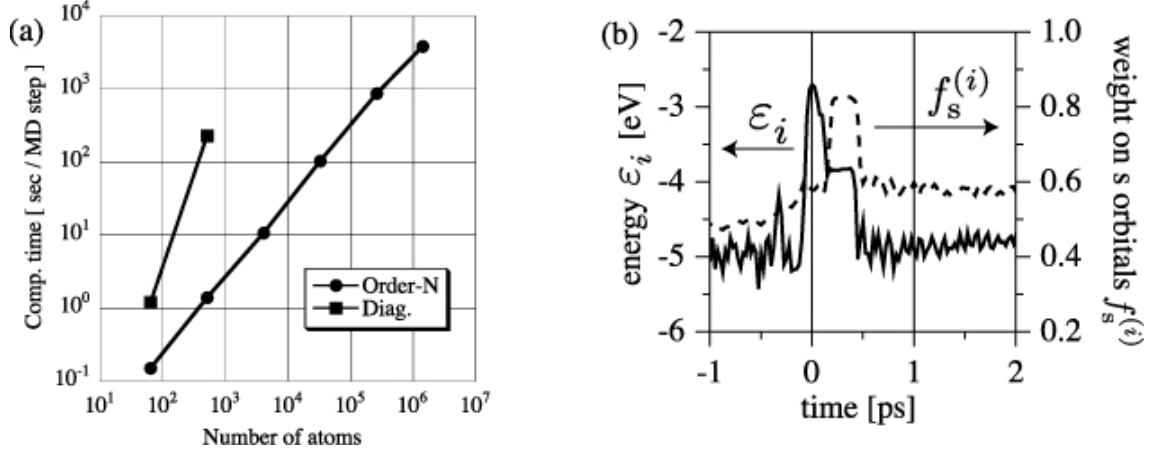


図 1. (a) 摂動オーダーN法(Order-N)と厳密対角化法(Diag.)における、計算時間のシステムサイズ(原子数)依存性(第1章図1.1)。(b) 破壊素過程における、ワニア状態の観測。エネルギー $\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle$ とs波成分の重み $f_s^{(i)}$ を示した(第7章2節図7.5)。

応用として、ナノ結晶シリコンの脆性破壊過程をとりあげた。 10^2 - 10^5 原子までの様々なサイズのサンプルに対し、(001)方向へのひっぱり試験を行った。以下の2点に注目した：(1)亀裂面の生成過程、特に表面再構成までを含めたナノスケールの構造、(2)マクロサンプルにおける破壊現象との違い、特にサイズを変えていくことで期待できるクロスオーバー。破壊の素過程として、結合切断から2段階の表面再構成プロセスが起こることを観測した(図1(b))。このメカニズムは混成解消として理解でき、電子構造計算による量子力学的な取り扱いが本質的である。1万原子以下の比較的小さい系では、単一原子層からなる(001)面が現れ、表面上では、清浄表面で観測されている非対称ダイマーが生成された(図2)。一方、1万原子以上の大きな系ではステップ構造が生まれた(図3)。これは、化学(量子力学)的エネルギーと、ひずみエネルギーとの競合として理解でき、上記のクロスオーバーの始まりとみなすことができる。

さらにシステムサイズを大きくするには、変分オーダーN法部分に対する並列化が必要である。また、並列計算を用いても、マクロ系までを直接扱うことはできない。マクロ系までを扱う立場にたつなら、エネルギー汎関数におけるマップとして、連続体理論への橋渡しが重要となる。

本研究で取り上げた3つの基礎理論は、本論文により確立されたものと考えられる。これらは量子力学において一般的に成立するものであり、シリコン又は破壊現象に限定されるものではない。他の系への適用は、今後の課題である。ただし、ワニア状態理論の成功は共有結合物質に限られている。金属系にも適用できる計算手法としては、上述の連分数法があり、これを用いた大規模計算手法の確立は今後の課題である。3つの基礎理論は、概念上もプログラムコード上も独立であり、独立に発展させていくことができる。これらを自在に組み合わせることにより、様々な元素・システムサイズ・精度の計算が可能になるものと期待する。

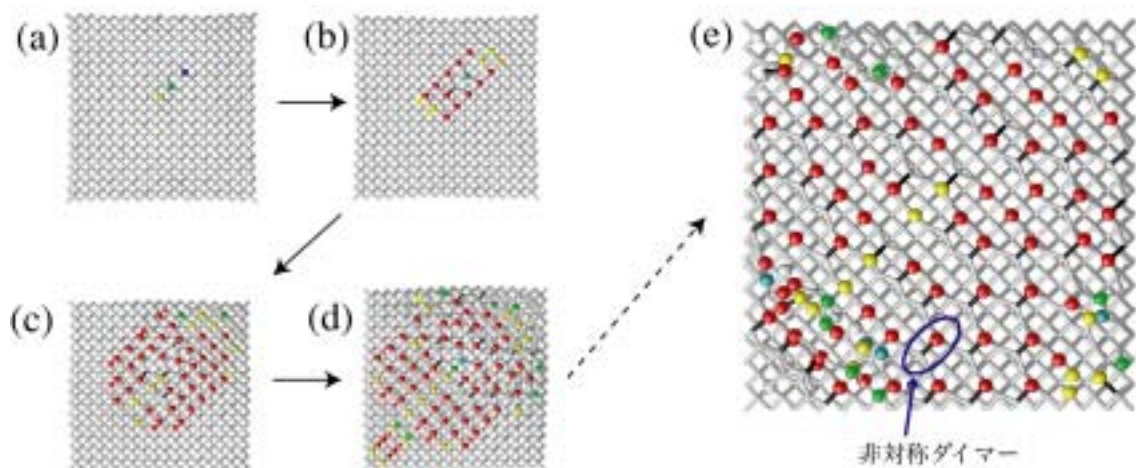


図 2. 4501原子からなる ナノ結晶シリコンの破壊過程。初期構造に含まれる欠陥ボンドを起点として、非対称ダイマーを含んだ亀裂(001)面が生成される。ワニア状態を、結合軌道(ロッド)または原子軌道(球)として描いた。後者は、 $f_s^{(i)}$ によって色分けされている。また、黒い結合は、表面再構成によって形成された結合を表す(第7章5節図7.21よりの抜粋)。

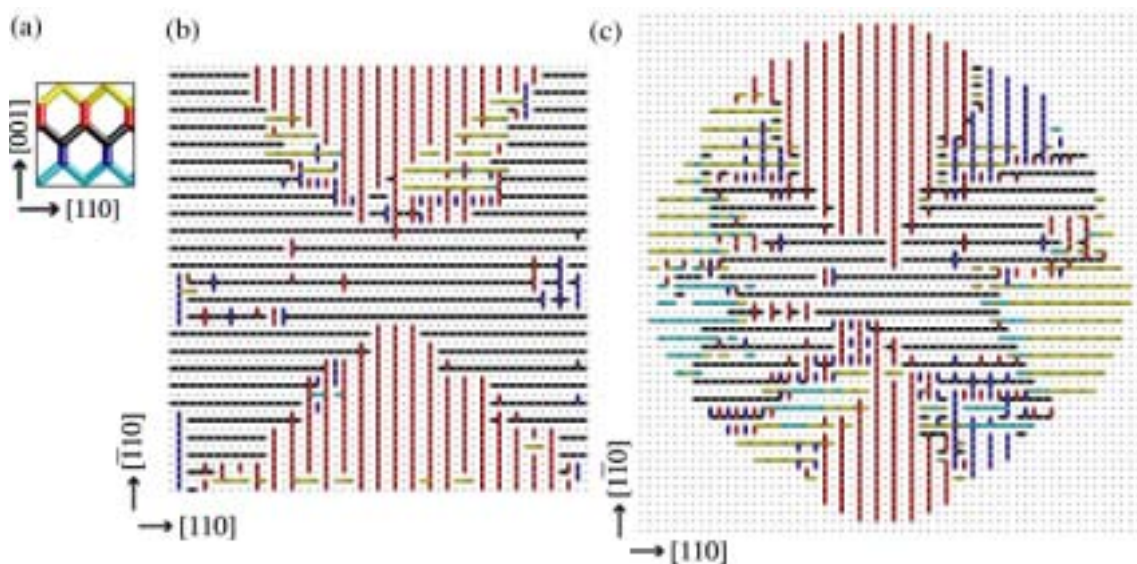


図 3. 亀裂(001)面におけるステップ構造のサンプルサイズ依存性。(a)色分けの例:理想結晶構造におけるボンドサイトの、原子層による分類。(b)(c)結合が切れたボンドサイトを、理想結晶構造において図示している。(b)約3万原子系、(c)約12万原子系。(b)ではサンプル全体の断面を、(c)では中央付近のみの断面を描画している。サンプルサイズは、 $[110]$ または $[1\bar{1}0]$ 方向に、(b)が約10nm、(c)が約20nm。(第7章6節図7.29, 図7.34)。