大規模系に適した高速・多機能な局在基底第一原理電子状態計算プログラム：OpenMX

尾崎泰助, Troung Vinh Troung Duy,　北陸先端科学技術大学院大学・シミュレーション科学研究センター, 石川県能美市旭台 1-1, 連絡先: t-ozaki@jaist.ac.jp

OpenMXの概要

OpenMX (Open source package for Material eXplorer)は密度汎関数理論、数値局在基底、ノルム保存擬ポテンシャル法に基づいた第一原理電子状態計算のプログラムパッケージである。2000年より尾崎が中心となり開発が進められ、GNU-GPLの規約に則り、以後17回のパブリックリリースを経て、現在の最新バージョンは3.7である。局所密度近似や一般化勾配近似によるKohn-Sham方程式の自己無撞着計算と構造最適化が基本機能であり、その他、以下に列挙する多くの拡張機能が実装されている。

- クリロフ部分空間に基づくO(N)法
- 数値厳密低次スケーリング対角化法
- DFT+U法
- 変分基底最適化法
- 温度制御分子動力学法
- ベリー位相法による電気分極計算
- 最局在化ワニエ関数法
- 非平衡グリーン関数法による電気伝導計算
- ノンコリニア密度汎関数法
- スピン軌道相互作用を含んだ相対論的擬ポテンシャル
- Nudged Elastic Band法
- 有効遮蔽媒質(ESM)法
- STMシミュレーション
- MPI/OpenMPハイブリッド並列化

関連出版論文
およそ200報

開発者
尾崎泰助 (北陸先端科学技術大学院大学)
木野日織 (物質・材料研究機構)
J. Yu (SNU)
M. J. Han (KAIST)
大淵真理 (富士通研究所)
石井史之 (金沢大学)
澤田啓介 (東京大学)
久保田雄士 (金沢大学)
大脇創 (日産総合研究所)
H. Weng (CAS)
豊田雅之 (大阪大学)
奥野幸洋 (富士フイルム)
R. Perez (UAM)
P.P. Bell (UAM)
T.V.T Duy (東京大学)
Yang Xiao (NUAA)
伊藤篤史 (核融合科学研究所)
寺倉清之 (産業技術総合研究所)

OpenMXのソースコード、マニュアル、実装の詳細、関連論文等は下記のWeb上で公開されている。

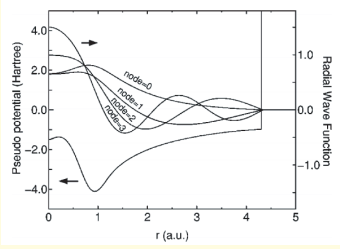
http://www.openmx-square.org/

変分最適化数値基底

Kohn-Sham方程式の1電子軌道は空間的に局在した数値局在基底の線形結合により記述される。数値局在基底の角度成分は球面調和関数であり、その動径成分が数値テーブルによって与えられている。各角運動量成分に対する動径関数は以下の2段階の手続きにより、変分的に最適化される。

(1) プリミティブ基底の生成

閉じ込めポテンシャル下で擬ポテンシャルを作成し、この擬ポテンシャルに対する固有状態を数値的に計算する。下記の例は閉じ込めポテンシャルを4.5a.uに置き計算した炭素原子のL=0の動径軌道である。



(2) 変分最適化

最適化基底はプリミティブ基底の線形結合によって与えられる。

$$\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_q a_{i\alpha q}\chi_{l\eta}(\mathbf{r}),$$

線形結合係数は全エネルギーの勾配を利用して、変分的に最適化される。

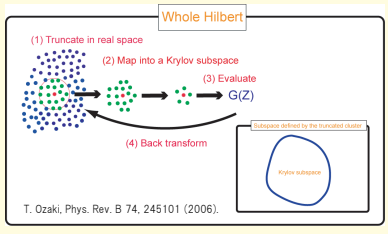
$$a_{i\alpha q}^{(n+1)} = a_{i\alpha q}^{(n)} - \lambda\left(\frac{\partial E_{\rm tot}}{\partial a_{i\alpha q}}\right)_{a^{(n)}},$$

変分最適化を実施するトレーニングセットして、単一原子、二量体、固体の3種類を選択する。得られた最適化基底セットに対して、部分空間内でのユニタリー変換を行い、冗長な基底成分を取り除いた後、グラムシュミットの直交化を経て最適化基底が数値テーブルとして構成される。

T. Ozaki, Phys. Rev. B. 67, 155108 (2003).

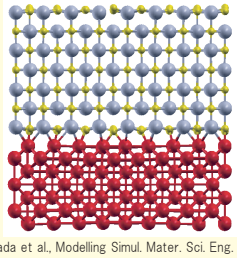
クリロフ部分空間に基づくO(N)法

大規模系の計算における律速段階は行列の対角化である。その計算オーダーは系のサイズNに対して$O(N^3)$である。OpenMXでは大規模系の取り扱いのために、計算量が系のサイズに比例したO(N)法が実装されている。右図に示すように各原子に対してクリロフ部分空間を構築し、この部分空間内で固有値問題を解くことで計算精度を保ちつつ、高速な計算が可能となる。



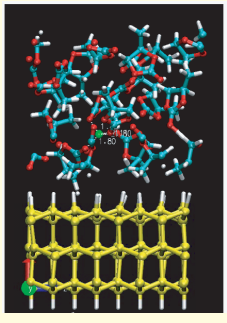
T. Ozaki, Phys. Rev. B 74, 245101 (2006).

本手法の大きな特徴の一つは絶縁体だけでなく、金属も同様に扱えることである。応用例として、bcc Fe中のNbCの析出界面構造の大規模構造最適化を行い、下記の安定構造が得られた。



H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21, 045012 (2013).

さらに有効遮蔽媒質法と組み合わせることで、有限バイアス印加時の電極反応の大規模分子動力学計算が可能となった。Si負極界面付近の電解質分子の分子動力学計算におけるスナップショットを右記に示す。



T. Ohwaki et al., J. Chem. Phys. 136, 134101(2012).

ノルム保存擬ポテンシャル

多参照エネルギー点から構成されたVanderbilt擬ポテンシャルは計算精度の面で通常のノルム保存擬ポテンシャルより優れた手法である。OpenMXではVanderbilt擬ポテンシャルのノルム保存型を使用している。

Vanderbilt擬ポテンシャルにおける次式の一般化ノルム保存条件を満たした場合、

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle_R - \langle\phi_i|\phi_j\rangle_R$$

擬ポテンシャルの形式は完全に多重プロジェクター展開されたノルム保存擬ポテンシャルと同一形となる。

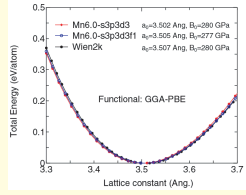
$$V_{\rm NL} = \sum_{i,j} B_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_j|, \quad = \sum_i \lambda_i|\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$$

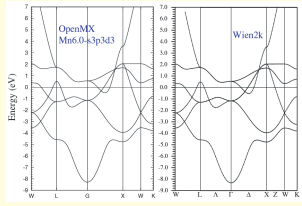
したがってノルム保存擬ポテンシャルの第一原理計算コードを書き換える必要がないという大きな利点がある。擬波動関数をTM型擬ポテンシャル+ベッセル関数の線形結合で与え、その展開係数を一般化ノルム保存条件を満たすように決定することで、この様な多参照ノルム保存擬ポテンシャルが作成できる。

$$\phi_i = \phi_{{\rm TM},i} + f_i \qquad f_i = \sum_{i=0} c_i\left[rj_l\left(\frac{r}{r_c}u_{li}\right)\right]$$

FLAPW法と比較し、本手法によって計算された格子定数、体積弾性率の平均Δ因子(71元素)は1.60 meV/atomである。

OpenMXとWien2k(FLAPW法)の比較





ノンコリニア密度汎関数法

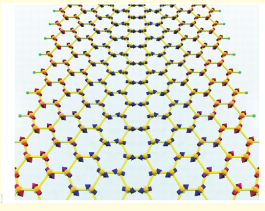
密度汎関数理論の枠内で複雑な磁気構造を取り扱うためにKohn-Sham軌道を二成分スピノールで記述する方法がノンコリニア密度汎関数法である。さらにスピン軌道相互作用を含んだ相対論的擬ポテンシャルを組み合わせることで、スピン軌道相互作用を自己無撞着(SCF)計算で取り込むことが可能である。

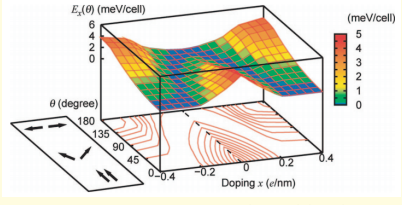
$$\left\{-\frac{1}{2m}\nabla^2 + \frac{e}{2m}\mathbf{B}\cdot\mathbf{l} + \frac{e}{m}\mathbf{B}\cdot\frac{1}{2}\hbar\sigma + V_j\right\}\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix} = \varepsilon'\begin{pmatrix}\varphi_1\\ \varphi_2\end{pmatrix}$$

スピン方位のわずかな変位に対するエネルギー変化は小さいため、ノンコリニア密度汎関数法ではSCF計算の収束性が通常、悪化する。この問題に対処する一つの方法はスピン方位に制約条件を導入し、スピン方位を制御することである。ペナルティ汎関数は次式で与えられる。

$$E_{cs} = v\sum_i {\rm Tr}\left((N_i - N_i^{(0)})^2\right) \qquad N^{(0)} = U_0^\dagger\begin{pmatrix}N_\uparrow & 0\\ 0 & N_\downarrow\end{pmatrix}U_0 \qquad N = \begin{pmatrix}N_{\alpha\alpha} & N_{\alpha\beta}\\ N_{\beta\alpha} & N_{\beta\beta}\end{pmatrix}$$

スピン方位制約条件付きのノンコリア密度汎関数法を用いて、澤田・金沢大等はジグザググラフェンナノリボンのエッジ間相対スピン方位角に対するエネルギー相図(下図)を計算した。



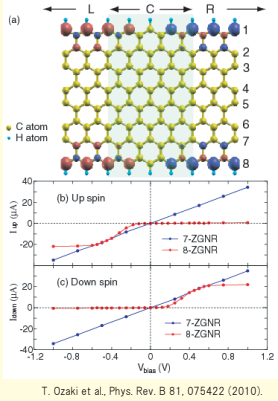


K. Sawada et al., Nano Lett. 9, 269 (4 pages) (2009).

非平衡グリーン関数法による電気伝導計算

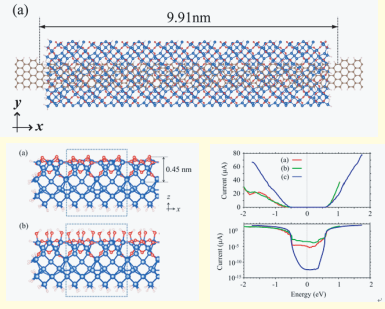
非平衡グリーン関数(NEGF)法と密度汎関数理論の組み合わせは次の観点からナノスケール物質の有限バイアス下での電気伝導特性を計算するための一つの有力な方法である。(i) 同一の理論的枠組みで電極と散乱領域を取り扱うことが可能、(ii) 有限バイアス電圧下で散乱領域を自己無撞着に計算できる。(iii) フォノン散乱や電子間クーロン相互作用などの多体効果が自己エネルギーを介して取り込まれ得る。(iv) 基底関数の局在性に基づいた定式化のため、大規模系への適用が本質的に可能。我々はこのNEGF法の大規模系への適用性を拡張するために、グリーン関数の高速な積分方法を開発し、OpenMXへのNEGF法の効率的な実装を行った。

応用計算1: サブ格子内の原子数が偶数のジグザグナノリボンに磁壁を導入することで二重スピンフィルター効果を発現させることができる。



T. Ozaki et al., Phys. Rev. B 81, 075422 (2010).

応用計算2: SiO_2/Si基板上にアームチェアグラフェンナノリボンを担持し、その伝導特性を計算した。基板とナノリボンの全体で、3000原子以上を含んでおり、これまでの様な計算を行うことは困難であった。



担持させることでグラフェンリボンからSiO_2/Si基板にわずかに電荷移動が起こる。その結果、電流のon/off比は10^5程度まで増加する。この結果は実験で得られた値と良く一致する。

M. Ohfuchi et al., Appl. Phys. Express 4, 095101 (2011).