

ハイパフォーマンスコンピューティングが 解き明かす物質科学

寺 倉 清 之

計算機の急激な進歩と基礎理論や手法などの発展が相まって、計算科学は目覚ましい進展を遂げてきた。次世代スパコンプロジェクトがこの進展を後押ししている。第一原理計算に焦点を絞り、いくつかの障壁がどのように解決されてきたかを概観した。計算物質科学は、基礎研究のみならず、社会に大きく貢献することが期待できる段階に来ている。

Keywords : computational science, density functional theory, first-principles electronic structure calculation, first-principles molecular dynamics, nearsightedness, order N method, phase space search, hybrid functional, strong correlation, dispersion force

1. ま え が き

次世代スーパーコンピュータ（以下、スパコン）プロジェクトが鳴り物入りでスタートしたのは2006年であった。早くも数年が経ち、途中で事業仕分けによる厳しい判定が下されたりしたが、2011年度には試験運用が始まり、2012年度からの本格運用へとつながる。本スパコンの理論ピーク性能は10 PFlops以上であり、コア数は64万ということである。

ハードウェアの完成後の、計算科学での具体的な成果を目指して、2009年度には次の五つの戦略分野が設定された。①予測する生命科学・医療および創薬基盤、②新物質・エネルギー創成、③防災・減災に資する地球変動予測、④次世代もの作り、⑤物質と宇宙の起源と構造。本稿が扱う話題は、第2分野（新物質・エネルギー創成）の、しかも主としてそのうちの物性物理に関連している。第2分野の全体像については、次のホームページをご覧ください。http://cms-initiative.jp/ja?set language=ja

上述のように、計算機の進歩は実に目覚ましく、^{おおざっぱ}大雑把にいて過去50年間で演算性能は 10^{10} 倍になった。ハードウェアの驚くべき性能向上に加えて、基礎理論や計算手法というソフトウェアの発展が相まって、計算科学は実に目覚ましい発展を遂げた。こうした発展を背景として、従来からの計算機シミュレーションが、実験と理論に並ぶ3番目の柱として、新しい概念の計算科学へと昇格したのは1980年代の後半のことである。計算科学で扱うものはあくまでも仮想現実の世界であり、そこで得られる結果は、要所においては実験による検証が必須である。一方で、実験では見えないものを、計算科学によって見ることを可能に

できることが多いが、他方では実験的には比較的容易なことが計算科学では困難である。一般的に言えば、計算科学は位相空間の狭い領域での原子の配置や動きを詳細に見るのは得意であるが、位相空間の大域的な様子を見ることは苦手である。大域的な位相空間探索は計算科学の重要な課題であり、典型的な問題としては、凝縮系の1次相転移、タンパク質の折りたたみ、あるいは多成分系の結晶構造の予測などがよく知られている。こうした意味で、計算科学と実験は非常に相補的である。

本稿では、第一原理電子状態計算に焦点を絞り、その発展の歴史を概観し、どのような課題への取り組みが進んでいるかを紹介する。最後に、今後重要と思われる具体的な適用計算についての私見を述べる。

2. 計算物質科学の発展の概観

物性物理で扱う凝縮系はアボガドロ数のオーダーの原子核と、それより1桁ばかり多い電子からなる複雑な多体系である。このような複雑な系を定量的に扱うということは、とんでもない困難な問題だと思われる。それにもかかわらず、最近の第一原理電子状態計算によれば、全エネルギーで原子当たりになるとmeVのオーダー、原子間の結合距離では0.001 nmのオーダーの量を問題にできるようになっていることは驚くべきことである。このことは、化学結合というものは、比較的小さい領域内の原子配置で決まる(Nearsightedness)という一般的な特性によっている¹⁾。これは電子状態計算におけるオーダーN法の基礎になっていることでもある。しかし、仮にこの性質を利用していても、計算の効率化のためにはいくつかの重要な理論的発展があった。

ハードウェアとソフトウェアの発展によって、計算科学がどのように変遷したか、おおよそのことを述べておこう。1964年の密度汎関数法の基礎付けと²⁾、1965年のコーン・シヤム方程式と局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) の提案は³⁾、最近の第一原理電子状態計算の隆盛をもたらしたことへの最大の貢献である。多電子問題の標準的な扱いはハートリー・フォック (HF) 近似であるが、これは通常は分子などの有限系に適用され、固体に適用されるとしてもせいぜい絶縁体に対してであり、金属への適用は今でさえ非常に困難である。絶縁体への適用であっても、密度汎関数法による計算に比べると1桁あるいは2桁程度も計算負荷が大きい。しかし、密度汎関数法による固体のセルフコンシステントな計算は1970年代後半になってようやく普及し始めた。1979年に第一原理擬ポテンシャル法⁴⁾が開発されたことを受けて、1980年代になると、Siについての全エネルギー計算から、Siの安定結晶構造の圧力依存性が実験の本質的な様子をよく再現し、かつ構造誘起相転移の理論的な予測にも有用であることが示され⁵⁾、全エネルギー計算の重要性が認識されるようになった。加えて原子に働く力の計算が、ヘルマン・フインマン力⁶⁾、あるいは必要に応じてそれにプーレイ補正⁷⁾を施すことにより、精度よく行われるようになったことを背景として、1985年にCarとParrinelloによって第一原理分子動力学法が開発された⁸⁾。この方法が提案されて以来、計算の負荷も減ったと同時に、分子動力学計算に基づく構造最適化と原子の動的振る舞いの解析が行われるようになり、第一原理計算の守備範囲は飛躍的に広がった。昨今では遷移金属元素を含んでいても、頑張れば数百原子を含む系を扱えるし、Siのように扱いやすい元素であれば、1万原子に対しても構造を最適化し、電子状態を解析することが可能になってきている。後述のオーダN法を使えば、100万原子の構造安定性を調べることもできるようになっている。

3. 計算物質科学の方法論的課題

3.1 超並列計算への対応

「京」のコア数は64万であり、「京」をフルに活用するには64万並列を効率的に行うことが必要になる。第一原理電子状態計算、あるいは分子動力学計算でこれまでに通常に行われていた並列計算は100~1000程度であり、「京」プロジェクトを契機として一部では10,000並列が可能となりつつある⁹⁾。並列度の増大は将来的に不可欠な条件であり、計算科学における重大な課題となっている。これは単に既存のコードの「並列化」という技術的な作業だけで克服できるのではなく、基礎的なアルゴリズムの変革など、数値計算の基礎を変えていくことが求められている。さらにまた、超並列計算を効率的に行うには、データの格納・転送について、ハードウェアの個性に合わせた処理が必須になる。こうした事情のために、計算科学、計算機科学、応用数学の連携が必須となっており、実際にあちこちでそう

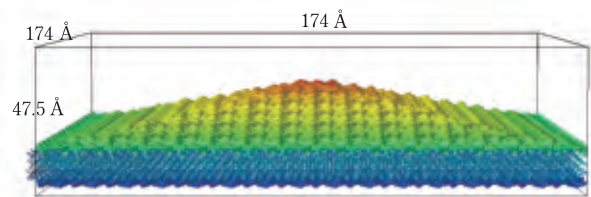


図1 CONQUESTによる構造最適化の結果得られたSi(001)表面上のGeの3次元hutクラスタの構造¹⁰⁾。22,746原子を含む。宮崎剛氏とDavid Bowler氏から提供。

した連携が進められるようになりつつあることは、新しい潮流である。

3.2 三つの壁への挑戦

基盤的な理論や方法の進展と計算機の発展が相まって、固体物理においても、完全結晶を扱うだけでなく、表面や界面、あるいは結晶中の欠陥など、現実の世界での重要な課題との接点を扱うことができるようになった。また、溶液中の化学反応素過程の解明を目指す研究も盛んになり、生体への応用でも多くの成果が挙げられた。

より現実的な問題を扱おうとすると、より複雑で大規模な系を効率的に計算しなくてはならないが、その際に二つの視点がある。一つは、空間スケールの拡大であり、扱える原子の数を増やすことである。もう一つは、時間スケールの拡大である。計算物質科学としての第3の課題は、計算精度の向上である。ここでは、数値計算上の問題ではなく、基底状態を扱う密度汎関数法の限界をいかにして超えるかということの問題にする。以下では、これらの三つの課題について簡単な説明を与える。

3.2.1 空間スケールの壁

波動関数を基本的な変数とする量子化学計算では、計算負荷は扱う系の電子数 N について、ハートリー・フォック法でも N^4 に比例し、電子相関を扱う手法では N について、より高次の依存性をもつ。密度汎関数法では電子密度を基本的な変数にするが、それに基礎をおいた電子状態計算でも、通常は計算負荷が大きい N については N^3 で増加する。そうすると、仮に計算機の演算性能が100倍になったところで、扱える原子の数は4.64倍にしかならず、したがって、より複雑な大規模系を扱うには、計算負荷が N の低い次数で増大する方法の開発が望まれる。計算負荷が N に比例するオーダN法の開発は1990年代の前半にはスタートしていたが、ようやく最近になって実用の段階に入ってきた。ここでは、方法の詳細には触れないで、関連のソフトウェアのWebサイトを示しておく。

CONQUEST (<http://www.linear-scaling.org/>)

OPENMX (<http://www.openmx-square.org/>)

ONETEP (<http://www.2.tcm.phy.cam.ac.uk/onetep/>)

FMO (<http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>)

オーダN法による具体的な計算例として、図1に示した

ような量子ドットとしての、Si(001)表面での Ge hut クラスターの安定性の研究を挙げておく¹⁰⁾。Ge-Ge の共有結合長は Si-Si のそれより約 4% 長く、Si(001)表面に Ge を蒸着させると、最初の 2 層は Si の格子に合わせてエピタキシャル成長 (2 次元成長) をするが、3 層以上に Ge 膜を成長させようとする、ひずみエネルギーを解消するために hut クラスターのような 3 次元構造の成長様式に転移する。蒸着膜のこのような成長様式はストランスキー・クラスターノフ (SK) 様式として知られており、量子ドット形成の多くの場合に見られるものである。量子ドットはそのサイズに依存した量子準位が形成されるため、オプトエレクトロニクスや論理回路などナノテクノロジーでの重要な構成要素である。Ge hut クラスターの側面は Ge の (105) 面で構成されており、この面の安定性そのものも興味深い問題であり、実験的にも理論的にも詳しい解析が行われた^{11,12)}。hut クラスターの安定性の解析にはモデルを用いた試みもあるが、ひずみエネルギー、界面エネルギー、稜や頂点に付随するエネルギーなどの情報が必要であり、パラメータの設定に任意性が入ることは避けられない。その意味で、任意パラメータを含まない第一原理計算によって、量子ドットの一つの典型としての hut クラスターの安定性が説明されたことの意義は大きい。実際、オーダ N 法による全エネルギー計算から、Ge の膜は約 2.7 層辺りで 2 次元成長から 3 次元成長に転移することが示され、実験による観測結果をよく説明する。同時にまた、成長様式の転移を正しく記述するためには、hut クラスターの側面を構成する (105) 面の原子配列が正しく与えられていて、その表面エネルギーが低くなっていることが本質的に重要であることも示されている。量子ドットは、真空中に孤立したナノスケール構造体ではなくて、基板との複合体であることは重要なポイントである。現実のナノテクノロジーでは、こうしたナノスケール構造物を含む複合体を扱うことが必須であり、ここで述べた研究の今後の発展の方向である。

一方、量子ドットの個々のエネルギー固有状態の情報が必要な物理量の計算は、オーダ N 法で行うことはできない。したがって、オーダ N 法によって得られた原子配列を入力として、 N^3 の計算負荷が必要な通常の計算手法を用いなければならない。超並列計算への挑戦が求められることになる⁹⁾。ただし、この場合にはセルフコンシステントな電子密度は既に得られているので、それを用いて N^3 計算を一度行えばよい。この事情はごく一般的なことである。主として生体系の計算に利用されている Fragment Molecular Orbital (FMO) 法¹³⁾ においては、安定構造を求めるオーダ N 法の計算で得られた量を有効に利用し、非常に効率的に N^3 計算を行う方法が開発されている¹⁴⁾。

3.2.2 時間スケールの壁、位相空間探索

時間スケールの問題として、物理化学現象の時間変化を因果律を満たしながら追いかけることが必要な場合、基本的には 1 ステップごとの計算を効率化すること以外の対応は困難である。しかし、化学反応をシミュレーションする

場合を考えると、別の状況がみえる。原理的には、第一原理分子動力学シミュレーションにより反応過程を追いかけるはずである。しかし、現実には、自由エネルギー障壁が想定している温度の熱エネルギーよりも大きい場合、分子動力学シミュレーションで自然に反応が進行する可能性はほとんどない。それを克服するために、反応の時間的変化そのものは得られないことにはなるが、無理矢理に反応を起こさせて、その反応の経路に沿っての自由エネルギー変化を求める方法や、位相空間における自由エネルギー分布を求める方法などが開発され、多くの問題に適用されている。

簡単な例として、我々自身による、グラファイトエッジでの酸素分子吸着過程の自由エネルギー変化の計算を紹介する。この計算は、固体高分子型燃料電池のカソード触媒として、通常使われている Pt に替わるものとして有望視されているカーボンアロイ触媒 (Carbon Alloy Catalyst: CAC) の反応活性点を調べる目的で行われたものである¹⁵⁾。炭素系材料に窒素をドーブすると、酸素還元作用に対する触媒活性が強くなることが知られている。最近の関連研究の現状については、文献 16 を参照されたい。我々が注目したのは、グラフェンやグラファイトのジグザグエッジに存在する、フェルミ準位のところに現れるエッジ状態である¹⁷⁾。計算によると、窒素をジグザグエッジから 1 列中に入った位置にドーブすると、ジグザグエッジにあって、窒素の両隣にある炭素が活性化されることがわかった。窒素の近くにあるジグザグエッジの炭素と酸素分子の中心との距離を反応座標とし、それが大きいところから徐々に近づけていくときの系の自由エネルギーの変化を Blue Moon アンサンブル法¹⁸⁾ によって求めた結果を図 2 に示した。

この方法は、拘束条件付きの分子動力学法であり、本来は自由な変数である原子座標の間に人為的な拘束条件を付加するものである。今の場合についていえば、酸素分子の重心と酸素分子を吸着させようとする原子の間の距離 ξ が、人為的に制御された値 ξ_0 になるとする拘束条件を、ラグランジュの未定係数 λ を導入してもとのラグランジアンに加える。この λ は反応を進めるための一般化力であり、これを ξ_0 について積分することによって ξ_0 の変化に沿っての自由エネルギー変化が与えられる。拘束条件のもっと一般的な場合についても自由エネルギー変化を求める手法が与えられている¹⁸⁾。

図 2 から明らかなように、酸素分子が窒素に近い炭素に吸着する場合に、自由エネルギー障壁が小さくなり、吸着安定化エネルギーも大きいことがわかる。吸着された酸素分子がどのように水に還元されるかも解析されている¹⁵⁾。また、どうして上記のような窒素位置が反応活性に有利なのかは電子状態の解析によって説明されている¹⁹⁾。実際の CAC 試料において、このような配置が実現していて触媒活性を促進しているかどうかについての実験的検証はまだ十分とはいえない。グラファイトやグラフェンのジグザグエッジの水素による終端のされ方²⁰⁾、およびドーブされる

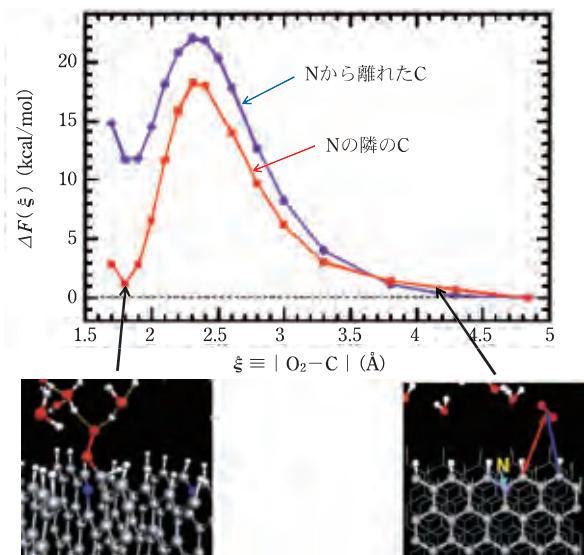


図2 上図は窒素がグラファイトのジグザグエッジから1列中に入った位置に存在するとして、窒素の近くでかつエッジにある炭素に酸素分子を吸着させる過程での自由エネルギーの変化。横軸は酸素分子の重心とそれを吸着させる炭素との距離。下図は、矢印が示すところでの構造を示す¹⁹⁾。グラファイトの上のほうには水分子も存在しており、吸着した酸素分子の上のほうの酸素に水和している。

窒素のエネルギー的安定性についての理論的な解析も進んでいる。

この例では、反応座標として吸着分子と吸着位置の距離を採用したが、問題によって適切なものを選ぶことになる。いくつかの反応座標で張られる空間における自由エネルギー分布を求める方法の一つとして metadynamics 法があり、多くの系に適用されている²¹⁾。なお、化学反応と手法的にも共通の内容をもつ問題として、凝縮系における1次相転移現象がある。二つの競合する相の間を行き来する際の自由エネルギー障壁が低い経路を探さねばならず、位相空間探索の典型例である。最近の発展の例として、Si および MgO の固体-液体転移を扱った文献を挙げておく²²⁾。

3.2.3 計算精度の向上：電子相関，電子励起

空間スケールおよび時間スケールの拡大に加えて、別の本質的な課題として、基底状態に関する密度汎関数法における実用的な近似では正しく記述できない事柄の克服ということがある。これには主として、①バンドギャップ，②電子相関，③電子励起と時間依存，の3点がある。以下で、これらについて簡単に説明する。

・バンドギャップ

密度汎関数法による計算では、絶縁体や半導体のバンドギャップは実験値の半分から1/3程度に過小評価されることはよく知られている。バンドギャップをほぼ正しく与える計算手法として、GW法²³⁾が知られているが、計算負荷が大きく、今でもせいぜい単位胞が数十原子程度の系しか扱えない。また、全エネルギー計算は可能であるが、力の計算が行われた例を知らない。より簡便な方法として、密

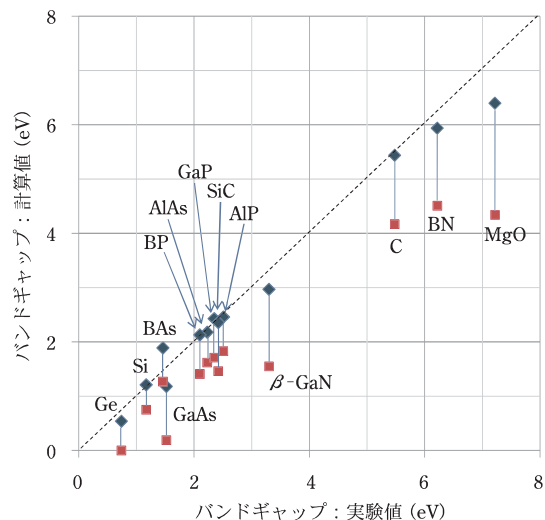


図3 半導体や絶縁体のバンドギャップ。横軸は実験値で、縦軸は計算値。四角印は密度汎関数法でのGGAによるもので、ダイヤモンド印は混合汎関数HSE06による。文献24のSupplementary InformationのTable S8を図示した。

度汎関数法とHF法の混合した交換・相関ポテンシャルを用いることが盛んになりつつある。いくつもの混合汎関数が提案されているが、分子のみならず、固体に対してもかなり高い信頼度をもつものとしてHSE06²⁴⁾を挙げておく。この方法によると、バンドギャップがあまり大きくない系(数eV以下)については、遷移金属化合物も含めて、妥当な電子状態および安定構造が得られる。一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)で得られるバンドギャップとHSE06によるものを、実験値と比較して図3に示した。この方法は、遮蔽されたクーロン相互作用についてHF交換ポテンシャルを用いているので、通常のHF法にみられるような金属のフェルミ単位での破綻は生じない。そうはいいながら、金属磁性をかなり過大評価する傾向があること、逆にバンドギャップが10 eVを超すような場合には、バンドギャップを過小評価してしまうという問題は残されている²⁵⁾。しかし、現実には重要な多くの半導体や絶縁体については、異種物質接合の場合のバンドオフセットの計算に有効であり²⁶⁾、界面が絡むデバイスのシミュレーションで役立つであろう。この方法も通常の密度汎関数法の計算より計算負荷が1桁以上大きいですが、これを改善する試みが行われている。

・電子相関

現状の密度汎関数法による計算で扱いきれていない電子相関の問題としては、強相関電子系の扱いと分散力の扱いが重要である。

遷移金属元素や希土類元素を含む化合物、あるいは分子性固体などのように、電子間の相互作用が強く、いわゆる強相関電子系と呼ばれる系の電子状態の解明は計算科学での挑戦的な課題として位置付けられている。近年、人為的なパラメータを含むことなく第一原理的に、これらの系を

信頼度高く扱う方法が開発されてきた²⁷⁾。具体的には、最局在ワニア関数の理論 (1997年)²⁸⁾と、それに基づくダウンフォールディング法(2001年)²⁹⁾により、ハバードモデルに現れるパラメータを第一原理的に見積もる筋道がほぼ確立した。例えば、遷移金属酸化物を想定すると、密度汎関数法に基づくバンド計算を行い、注目すべきdバンドのプロホ状態を最局在ワニア関数に変換する。この最局在ワニア関数を基底とした軌道エネルギーと跳び移り積分を求めることができる。さらにまた、拘束付きの乱雑位相近似(Random Phase Approximation: RPA)³⁰⁾により、最局在ワニア関数を基底とした電子間相互作用のクーロンパラメータ U や交換パラメータ J が与えられる。ハバードモデルが与えられると、動的平均場理論 (Dynamical Mean Field Theory: DMFT)³¹⁾ や、変分モンテカルロ法³²⁾などによって、電子相関を取り入れた精緻な計算が実行される。このようにして、現実の物質に対する第一原理電子状態計算と、モデルを用いた多体理論が結びついたことにより、現実の強相関物質の解析が行われるようになってきた。最近の話題である、鉄系超伝導体の電子状態の解析でもそれらのアプローチによる成果が挙げられている^{33,34)}。

一方、分散力(ファンデルワールス力)に関しても多くの試みがある。分散力は、特に有機分子を利用したデバイスのシミュレーションなどでは非常に重要な要素であるが、通常密度汎関数法の計算では全く取り入れられていない。ここでは二つの文献を引用しておく。一つは常田・佐藤による解説³⁵⁾で、密度汎関数法を基盤として、できるだけ第一原理計算によって分散力を扱おうとする試みであり、もう一つは、かなり現象論的・経験的な扱いであるが具体的な取り扱いが進んでおり、全ての元素に対して、環境の違いもある程度取り入れた分散力の評価法が提案されている³⁶⁾。計算負荷が小さいこともあって、多くの現実的な問題に有用であろうと思われる。

・電子励起と時間依存

通常の基底状態に関する密度汎関数法を越えたもう一つの重要な話題は、電子励起状態の扱いである。例えば、光による電子励起を利用した新しい状態の生成や反応性の制御などの問題が関わる。これについては、時間依存密度汎関数法の発展があり、本特集において宮本良之氏による記事があることを指摘するにとどめる。

3.3 物理量の計算

計算科学による実験の解析や新デバイスの提案などをするには、種々の物理量の計算が必須である。例えば、電気分極、電気伝導、NMR化学シフト、超伝導転移温度などがある。超伝導転移温度を除くと、最近では市販のソフトでもこれらの物理量の計算ができるようになってきている。興味深いことは、電気分極という古典的に思える物理量が、固体に対して計算が可能になったのは、やっと1993年のことであった。電気分極がベリ一位相を使って定式化されたのである³⁷⁾。一方、超伝導転移温度の計算は、物性物理における挑戦的課題の一つであるが、最近では、電子・格子相

互作用によるBCSタイプの超伝導体については、密度汎関数法によってかなり定量的な計算がされるようになってきている³⁸⁾。電子間相互作用が電子対形成の起源である場合に拡張する試みもなされている。

4. 計算科学による物質科学の課題

以上、計算科学による物質科学研究の基盤となる、主として方法論的な課題の発展のこれまでの流れと現状を述べてきた。こうした基盤の整備と発展は計算科学の将来のための布石である。一方、これらの成果は、具体的な物理の問題を解明すること、あるいは社会からの強い要請があるような問題の解決などに貢献して実を結ぶ。

前述の第2戦略分野では、次の四つの課題を設定している。①新量子相・新物質の基礎科学、②次世代先端デバイス科学、③分子機能と物質変換、④エネルギー変換である。それぞれの課題の内容については、前述のWebページを参照されたい。ここでは、紙数も尽きたのであるが、これらの課題を横断的にみて、別の切り口からの課題について述べたい。

その課題のキーワードは「元素戦略」とか「稀少元素代替」であり、文部科学省や経済産業省によるプロジェクトが進行している。典型的なものとしては、触媒として多用されている白金およびその関連元素、強力磁石に欠かせないとされてきた希土類元素などに対して、それらの使用を大幅に減らす、あるいは別の元素で代替するための、基礎科学と実用化の研究である。目的を達成するためには、稀少元素の特異性を明らかにし、それぞれの期待される機能の中での役割を明確にする必要がある。あるいはまた、それらの機能が発現されるためには、どのような電子状態の実現が必要であるかを解明しなければならない。電子状態計算はこのような目的には非常に適している。計算科学的研究が、「元素戦略」において重要な役割を演じるポテンシャルをもっていることを確信している。

5. お す び

次世代スパコンプロジェクトに関連して、物質科学分野の研究者コミュニティにおいては、超並列計算への取り組み、重点課題の設定とその遂行への準備など、鋭意進行している。

元素戦略への取り組みについては、福山秀敏氏との議論に負うところが大きい。本稿の内容に関連した詳しい記事は、日本物理学会の特集号(第64巻第4号)にある。

文 献

- 1) W. Kohn: Phys. Rev. Lett. **76**, 3168 (1996); E. Prodan and W. Kohn: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **102**, 11635 (2005).
- 2) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 3) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 4) 1979年の論文のフルペーパーとして、G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter: Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

- 5) M. T. Yin and M. L. Cohen : Phys. Rev. B **26**, 5668 (1982).
- 6) R. P. Feynman : Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- 7) P. Pulay : Mol. Phys. **17**, 197 (1969).
- 8) R. Car and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 9) J. Iwata and A. Oshiyama : J. Comp. Phys. **229**, 2339 (2010).
- 10) T. Miyazaki, D. R. Bowler, M. J. Gillan and T. Ohno : J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 123706 (2008).
- 11) Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. Nagao, T. Sakurai, M. G. Lagally, T. Hashimoto, Y. Morikawa and K. Terakura : Phys. Rev. Lett. **88**, 176101 (2002).
- 12) T. Hashimoto, Y. Morikawa, Y. Fujikawa, T. Sakurai, M. G. Lagally and K. Terakura : Surf. Sci. **513**, L445 (2002).
- 13) K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano and M. Uebayashi : Chem. Phys. Lett. **313**, 701 (1999) ; *The Fragment Molecular Orbital Method : Practical Applications to Large Molecular Systems*, ed. By D. G. Fedorov and K. Kitaura (CRC Press, 2009).
- 14) S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, K. Terakura and H. Fukuyama : Chem. Phys. Lett. **476**, 104 (2009).
- 15) T. Ikeda, M. Boero, S-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima and J. Ozaki : J. Phys. Chem. C **112**, 14706 (2008).
- 16) 尾嶋正治, 尾嶋純一, 寺倉清之, 宮田清藏 : 工業材料 **58**, 80 (2010).
- 17) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe : J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- 18) M. Sprik and G. Ciccotti : J. Chem. Phys. **109**, 7737 (1998).
- 19) S-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J. Ozaki and S. Miyata : Phys. Rev. B **80**, 235410 (2009).
- 20) Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda, S-F. Huang, K. Terakura, M. Boero, M. Oshima, M. Kakimoto and S. Miyata : J. Phys. Chem. C **115**, 5392 (2011).
- 21) A. Laio and M. Parrinello : Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **99**, 12562 (2002) ; M. Iannuzzi, A. Laio and M. Parrinello : Phys. Rev. Lett. **90**, 238302 (2003).
- 22) Y. Yoshimoto : J. Chem. Phys. **125**, 184103 (2006) ; Y. Yoshimoto : J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 034602 (2010).
- 23) 総説として, F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson : Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
- 24) A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria : J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
- 25) J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber and J. G. Ángyán : J. Chem. Phys. **124**, 154709 (2006).
- 26) H-P. Komsa, P. Broqvist and A. Pasquarello : Phys. Rev. B **81**, 205118 (2010).
- 27) 今田正俊, 常行真司 : 日本物理学会誌 **64**, 283 (2009) ; M. Imada and T. Miyake : J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 112001 (2010).
- 28) N. Marzari and D. Vanderbilt : Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).
- 29) I. Souza, N. Marzari and D. Vanderbilt : Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001).
- 30) T. Miyake and F. Aryasetiawan : Phys. Rev. B **77**, 085122 (2008).
- 31) A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth and M. J. Rozenberg : Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- 32) D. Tahara and M. Imada : J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 114701 (2008).
- 33) Z. P. Yin, K. Haule and G. Kotliar : Nature Phys. **7**, 294 (2011).
- 34) T. Misawa, K. Nakamura and M. Imada : J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 023704 (2011).
- 35) 常田貴夫, 佐藤 健 : 日本物理学会誌 **64**, 291 (2009).
- 36) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg : J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- 37) R. D. King-Smith and D. Vanderbilt : Phys. Rev. B **47**, 1651 (1993) ; R. Resta : Rev. Mod. Phys. **66**, 899 (1994).
- 38) M. Lüders, M. A. L. Marques, N. N. Lathiotakis, A. Floris, G. Profeta, L. Fast, A. Continenza, S. Massidda and E. K. U. Gross : Phys. Rev. B **72**, 024545 (2005) ; M. A. L. Marques, M. Lüders, N. N. Lathiotakis, G. Profeta, A. Floris, L. Fast, A. Continenza, E. K. U. Gross and S. Massidda : Phys. Rev. B **72**, 024546 (2005).

(2011年3月22日 受理)



てらくら きよゆき
寺倉 清之

1964年東京大学工学部物理工学科卒, 69年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程単位取得中退。同年同大学理学部物理学科助手。71年理学博士。78年東京大学物性研究所助教授。90年同教授。94年産業技術融合領域研究所首席研究官。03年北海道大学創成科学研究機構教授。07年北陸先端科学技術大学院大学特別招聘教授。