

第一原理電子状態計算と HPC

吉本 芳 英^{†1}

HPC の研究者向けに、(1) 第一原理電子状態計算とはどのような計算であるか、(2) 密度汎関数法による第一原理計算の数値はどのようにになっているのか、(3) 物性分野で伝統的な平面波基底による第一原理計算の詳細、(4) シミュレーションの高度化と高度化に関連して計算機科学や数値解析に期待すること、を解説する。

First-principles electronic structure calculations and HPC

YOSHIHIDE YOSHIMOTO^{†1}

For the researchers of HPC, the paper will describe the followings: (1) What is the first-principles electronic structure calculations. (2) The mathematics of first-principles calculations by density functional theory. (3) The detail of first-principles calculations by plane-wave basis sets which are traditional in solid state physics. (4) The advance of the simulations and the relating requests to computer science and numerical analysis fields.

1. 第一原理電子状態計算とはどういう計算か

物質は原子核と電子からなっている。このうち、原子間の結合の性質を決めるのに重要なのは電子の振る舞いである。しかしながら電子は核子（陽子、中性子）にくらべて 1800 分の 1 の質量しかなく軽い。軽いので電子の振る舞いを理解するためには量子力学が必須である。この量子力学の基本方程式がシュレディンガ 方程式である。

第一原理電子状態計算とはこの電子に関するシュレディンガ 方程式を「ad hoc な近似をせずに or 実験など計算の枠組みの外側で決まるパラメータを導入せずに or 写實的に」

解くシミュレーションである。

注意が必要なのは近似をしないとは言っていないことである。実際問題として近似なしに多数粒子に対するシュレディンガ 方程式を解くことはほとんど不可能である。なぜならシュレディンガ 方程式が扱う場合は電子の間の相関を表すので、電子数を N とすると $3N$ 次元の空間の場になってしまうからである。

実際に計算したい電子数は今なら普通に 100 を越えているのであるが 300 次元の場を直接計算することは実際問題として不可能であろう。

そこでしばしばこの「 $3N$ 次元の場」を「 N 組の 3 次元の場」に還元する近似が行われる。これは大抵の場合、 N 個の電子間の相互作用（多体問題）をあからさまに扱うことをやめて、問題の系を共通の有効外場の中で運動する独立な N 個の電子の系（有効な一体問題）に変換することに対応している。これを行う枠組みの一つがノーベル賞にもなった「密度汎関数法」¹⁾ であり、もう一つがもっと古い歴史のある「Hartree-Fock 近似」²⁾ である。

電子状態計算で扱うことは大きく分けて二つある。一つは電子の状態の時間発展である。この中でも外部刺激に対する電子状態の応答の仕方を周波数（= エネルギー^{*1}）分析したものの「電子励起スペクトル」が重要である。もう一つは電子状態のうちエネルギーがもっとも小さくなる状態、すなわち基底状態の決定である。原子核の位置の時間発展を計算するときには電子は常に基底状態になっているとする「Born-Oppenheimer 近似」はしばしば良い近似であり、また物質の安定な原子構造の決定が物質構造の理解において基本的な命題であるために、電子系の基底状態の決定は大変重要である。

一体近似になった問題はしばしば固有値問題の形をとっている。この固有値は先の電子励起スペクトルを近似する物となっており、これは実験と直接比較できる。これを求めることが電子状態計算の最初の目標の一つであった。また波動関数と固有値を組み合わせると、物質の原子構造の中で化学的に活動的な場所を特定することもできる。

第一原理と言うとき近似は通常写實的なものとなっている。ここでいう写實的とは具体的には

- (1) 電子や原子核の間の相互作用がクーロン相互作用であること
- (2) 電子の運動エネルギーがラプラス演算子で表されることを忘れないことである。

第一原理計算は、写實的な近似であるがゆえに物質の個性、例えば半導体なら Si, GaAs,

^{†1} 鳥取大学
Tottori University

*1 量子力学では周波数とエネルギーは対応する

GaN などいろいろなものがあるがその中で特性の違い、を扱うことができる。また他のシミュレーションと同様、実験とは全くことなる条件で制限されるため、実験では直接見えない情報が直接見えることになり、実験と相補的である。

「微少な世界に秘密がある」をスローガンとして発展してきた現代科学において究極は原子や電子の世界であるが、この世界から直接情報を汲み出す第一原理電子状態計算の発展は物質構造の理解と応用に大きく役立つものである。

2. 密度汎関数法による第一原理計算の数理

密度汎関数理論とは多体で関連している電子系の基底状態の全エネルギーを記述する電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数が存在するという理論である。ここで \mathbf{r} は空間座標である。この理論はあくまでも存在定理であって、利用可能な汎関数の構成を与えてはいない。

そこで通常は仮想的な独立電子系を導入してこれを媒介にして電子密度を記述する。これを Kohn-Sham 法³⁾ というが、こうすることで汎関数のうち近似が入っている部分を小さくすることができ、実用的な近似となる。

独立な電子系を導入しているので計算上の基礎変数は電子数 N に対応する N 本の電子軌道 $\Psi_i(\mathbf{r}); i = 1, N$ となる。^{*1}この N 本の軌道は規格直交化されていなければならない。つまり、

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{i,j},$$

である。

こうして、電子系の全エネルギーを記述する Ψ の汎関数

$$E_{KS}[\{\Psi\}] = E_{KLI}[\{\Psi\}] + E_{XC}[\{\Psi\}],$$

が構成される。ここで、右辺は近似されていない E_{KLI} と近似されている E_{XC} に分解して書いている。また、 E は軌道の集合 $\{\Psi\}$ のユニタリ変換

$$\Psi_i = U_{ij}\Psi_j$$

に対して不変となる性質がある。この方程式を Ψ に関して極小化することが数値計算上行うべきことである。

E_{XC} の良い近似形の研究はいまも盛んに行われている。現在実用的に広く使われている局所密度近似による

$$E_{XC} = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

の計算量は大変小さな物であるが、得られる近似精度は計算コストを考えると大変良いものである。ただし、その絶対的な近似精度はどのような場合においても十分というわけではない。(良く使われるものは文献 4) や 5) である) 改良として提案されている E_{XC} の中には計算量が E_{KLI} よりもずっと大きくなるものもある。このようになる重要な例は交換相互作用を明示的に表示した E_{XC} である。

以上のように E_{XC} に決定版がある訳ではないことは、数値計算手法に決定版ができない原因の一つとなっている。

さて、極小化問題を解く際には可能な二つのアプローチがある。一つは制約付き非線形最小化問題として直接解くやり方、もう一つはいったん Ψ による変分によって得られる方程式を線形の固有値問題として解き、これを自己無撞着にする方法である。

この二つの方法は現在併存している。第二の方法の方が歴史が古い。第一の方法の方が高速であると主張されるが、第二の方法ですべての固有値と固有関数は物理的に有用であり、また金属系の計算の場合ここで出てくる固有値を使う方が計算が自然になる。

筆者が維持しているプログラムでは第二の方法を使っているのでこの手法について紹介する。

第二の方法において E に正規直交化条件に対応するラグランジュの未定乗数を加えて変分すると、

$$H[\{\Psi\}]\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i$$

が得られる。ここで $H[\{\Psi\}]$ は軌道の集合のユニタリ変換

$$\Psi_i \rightarrow U_{ij}\Psi_j$$

に対して不変であるため、未定乗数を対角部分だけにすることができている。左辺はすべての Ψ_i に対して同じ H が作用する形なので、 H を Ψ に関して固定してみると、これは固有値問題となっている。

物理的な考察からこの固有値のうち基底状態に対応するのは固有値の小さい方から順番に N 個であることが分かるので、計算するべきは H の固有値を下からいくつか求めることである。 H を表現する基底関数が差分メッシュ、有限要素、平面波などの場合求める数は基底関数に比べてずっと少ない。

H の Ψ に対する依存性は、何らかの緩和法を用いて $H[\{\Psi\}_{try}]$ の解 $\{\Psi\}_{new}$ が $\{\Psi\}_{try}$ に一致するようにすること、つまり自己無撞着条件によって解決される。つまり、固有値問

*1 スピンは簡単のために無視した

題の外側に自己無撞着問題のループがある。この固有値問題を解くに当たっては、固有値問題の収束と自己無撞着問題の収束を同時にとっても良い。つまり自己無撞着問題の途中で必要な固有値問題の精度は、 $\{\Psi\}$ の正規直交性を壊さず、自己無撞着問題に影響をおよぼさない程度で良い。

さて作用素 H の関数形が数値計算上は重要である。ここに実は数値解析的な困難がひとつある。それは原子核と電子の間の静電相互作用が $1/r$ であり、原子核位置 $r = 0$ で発散していることである。このため、作用素自体にもこのような発散があり、これに対応して $\Psi_i(\mathbf{r})$ には原子核の位置で特異的 (カスプ) になったり、近傍で激しく振動したりするものが出てくる。こういった特異性をなめらかな関数を表すのに向く普通の基底関数で扱うことは困難である。

そして、軌道自体も原子核の近傍でのみ大きな絶対値をもつ「芯の軌道」と複数原子にわたって大きな絶対値を持っている「価電子の軌道」の二種類に分類される。「芯の軌道」は空間的に短い長さスケールを持つため細かい格子が必要であるがその反面存在範囲は小さく、「価電子の軌道」はその逆である。また「芯の軌道」は基本的にその原子だけでまわっていて回りの環境にあまり依存しない。つまりほとんど既知となる。

そこで、

- (1) H の中ででてくる Ψ のうち、「芯の軌道」を分離して、その H への寄与を有効的な作用素で置き換える。
- (2) 「価電子の軌道」についても原子核近傍の特異的な関数形をなめらかなものに置き換え、それに伴って発生する余剰な効果を打ち消す作用素を H に加える。
- (3) 計算上は残った「価電子の軌道」だけを扱う。

と近似することがある。これが擬ポテンシャル法⁶⁾である。擬ポテンシャル法では、「芯の軌道」由来の空間的に短い長さスケールが排除され、また考えなくてはならない軌道の数が大きく減少するメリットがある。

そうやって擬ポテンシャル法に出てくる H の局所性であるが、実空間座標 r でみると E_{K_LH} に由来する H_{K_LH} と局所密度近似による E_{XC} に由来する H_{XC} はそれぞれ局所性を持っている。これが実空間法が開発された動機の一つである。しかしながら平面波基底を使っている場合には、擬ポテンシャルからくる部分に局所性がない。それでも、平面波基底は以下の良い性質を持つためにいまだ生き残っており、メジャーな計算パッケージで採用されている。

- 物質はしばしば結晶になるが、結晶の空間並進対称性と親和する。

- 原子座標に依存しない。基底関数の微分が基底関数自体で書ける。このため、原子に働く力 = 全エネルギーの原子核座標による微分が簡単に計算できる。
- ほとんどすべての行列要素が厳密に計算できる。定式化が単純に済む。
- シミュレーションセルの大きさが動的に変化する計算において計算精度をセルの大きさの変化に対して一定に保つのが簡単。
- 計算量の大きい部分が BLAS3 の形にできるのでハードウェアの利用効率が高い。筆者が維持しているのはこの伝統的な平面波基底 (フーリエ変換) によるプログラムである。

3. 平面波基底による計算の詳細

平面波基底 $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ を使っているときの作用素 H の関数形は、

- (1) H_K : 電子の運動エネルギー由来で対角要素のみに値を持つ。

$$(H_K \Psi_i)(\mathbf{G}) = \kappa(\mathbf{G}) \Psi_i(\mathbf{G})$$

- (2) H_V : イオン^{*1}と電子、電子と電子の間のクーロン相互作用に由来し、畳み込みの形をとる。すなわち

$$(H_V \Psi_i)(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{G}')$$

局所密度近似を使っている場合、この項に E_{XC} 由来の近似の効果が入る。

- (3) H_{NL} : 「芯の軌道」と「価電子の軌道」の原子核近傍での特異な関数形とを取り除く際にできる作用素。dyadic の形を取る。^{7),8)}

$$(H_{NL} \Psi_i)(\mathbf{G}) = \sum_{p,q} \beta_p(\mathbf{G}) D_{p,q} \left(\sum_{\mathbf{G}'} \beta_q^*(\mathbf{G}') \Psi_i(\mathbf{G}') \right)$$

なお、 p, q の対の数は原子の数に比例する。

の三つの和となっている。行列と呼ばず、敢えて作用素と呼んでいる理由は、直接 H を行列表示するような解法は困難であり、 H を Ψ_i に作用させる操作をプログラムし、この操作を何度か使うことで固有値と固有関数を求めるのが実用になっている手法であるからである。

これら操作のプログラム上の構造を見ると、(3) は軌道の組 $\{\Psi\}$ に対して同時に作用させることを考えると 2 個の $[d,z]_{\text{gemm}}$ の組み合わせとなっており、一方で (2) はフーリエ

*1 イオン = 原子核 + 「芯の電子」

変換で簡単に計算可能である。

計算の概要は、

- (1) 初期の Ψ_{try} を用意して、 $H[\Psi_{try}]$ に必要なデータを作る。
- (2) Ψ_{try} から出発して、 $H[\Psi_{try}]\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i$ を解いて、 Ψ_i のより良い近似 Ψ_{new} を計算する。
- (3) Ψ_{new} と Ψ_{try} を使って緩和法などによって H に必要なデータを更新する。
- (4) 収束していないなら (2) に戻る。
- (5) 収束したら欲しい物理量を計算する。

となっている。このうち主要部は (2) となっている。

計算をデータの面からみると、原子数を N_A として、

- 平面波基底の数は数 $100N_A$ 程度。
- 軌道の数は数 N_A 程度。
- H_{NL} の dyadic の数は数 N_A 程度。

である。したがってデータの量は $O(N_A^2)$ となっている。

計算の主要部 (2) のやり方には複数種類のものがある。もっとも簡単には H を基底について行列表示することであるが、これは、大変巨大な行列ができるので現在は使われていない。通常は、(2) に書いたように、 $\{\Psi\}$ を逐次的に近似していく方法が取られる。この近似においては普通の場合、 H を $\{\Psi\}$ に作用させることが基本操作となっている。

逐次的近似法であって、調節パラメータがほとんどなく実装が簡単で安定であるものに Davidson 法と呼ばれるものがある。これは残差ベクトル $\{(H - \epsilon)\Psi\}$ から前処理で作った探索ベクトル群と $\{\Psi\}$ の張る線形部分空間を考えてこれを対角化し、固有値の小さいものから順に残すものである。

これを行うときはいったん H を問題の線形部分空間の上で行列表示してこれを対角化し、その固有ベクトルを使って、もとのベクトルをユニタリ変換して解の改良をすることになる。したがって演算量は $O(N_A^3)$ である。

また、平面波基底の数が、軌道の数よりずっと多いことを考えると演算量的に多いのは最初の部分空間上での H の行列要素の計算と最後のユニタリ変換の部分であるが、これらは [dz]gemm の形になっている。

必要な $H\Psi$ の生成に必要な演算量は $H_K\Psi$ について $O(N_A)$ 、 $H_V\Psi$ について $O(N_A^2 \log N_A)$ 、 $H_{NL}\Psi$ について $O(N_A^3)$ であるから、結局 $\{\Psi\}$ の更新には $O(N_A^3)$ の演算が必要である。ただし、 N_A が小さいとき、例えば 100 原子未満であればフーリエ変

換が主体になりうる。10 年ほど前は、平面波基底による第一原理計算ではフーリエ変換が問題でありそのためベクトル機が向くとされていたが、これの原因の一つはこのころは 100 原子までが普通に計算される規模であったためであろう。

他にもいくつかの方法があるが、軌道の間の直交性を保つために何らかの形で軌道間の直交関係を検査、修正して回る必要があり、この部分の演算が $O(N_A^3)$ となっている。この直交性の保持のために使われる手法の典型例は Gram-Schmidt の直交化である。

またこれらいろいろな手法の数値解析的な特性の理解、例えば外側の自己無撞着ループとの相互作用、は進んでおらず経験論に基づいていると筆者は考えている。したがって、この部分に関して数値解析的立場からの研究協力が必要なのではないかと筆者は考えている。

さて、ここまで述べてきた手法の $O(N_A^3)$ のスケーリングは決して満足なわけではなく $O(N_A)$ となる方法がいくつも提案されている。(文献 9)–(12) など。)

このようなアルゴリズムがあるにもかかわらず、先ほどのようなアルゴリズムが駆逐されない事情は、

- 数値的な不安定性をうまく処理する必要があり自明でない
- 公式誤差があり、使うときにに注意が必要。対象の物理的な性質によってはこれが小さくなる。
- 計算量が小さいと通常アルゴリズムの方が速い。現在応用が実施されている計算規模 (数百原子) にその境界がある。

のためであろう。特に最後の点については、今後この分岐点は上昇する方向になるのではないかと予想している。理由は以下の通りである。

まず、 $O(N_A)$ アルゴリズムはデータ構造も当然 $O(N_A)$ であり、データ参照は空間座標で局在した形で行われるが主記憶上ではこれは離散的なアクセスとなってしまふ。離散的なアクセスになるということはレイテンシが問題であるが、レイテンシはむしろ悪化する方向に技術が進むと思われる。その一方で演算能力とメモリバンドの比はより演算能力が大きくなる方向に進むと考えられ、これは演算量が $O(N_A^3)$ 、データ量が $O(N_A^2)$ の伝統的アルゴリズムにとって都合のいい方向である。これらが、先ほどの考察の理由である。

いずれにせよ、 $O(N_A)$ のような進んだ手法についても数値解析的な立場からその安定性、計算量の条件依存性、誤差、に関する議論がなされると、複数ある手法の絞り込みができて、結果として特殊化されたハードウェアによる経済的な計算がしやすくなるのではないかと思われる。

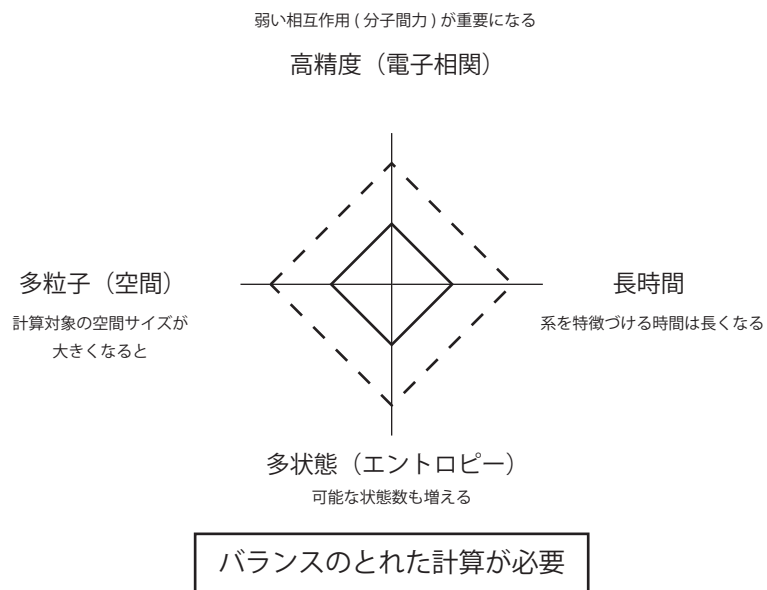


図 1 シミュレーションの高度化の 4 要素
Fig.1 Four elements in the advance of simulations

4. シミュレーションの高度化

物質の性質、すなわち物性を記述するためには量子力学と統計力学の両方が必要である。このことを考えると物性のシミュレーションは 4 つの高度化の方向性があることが分かる。このうち「多粒子」がとかく注目されるが、実はこの 4 つの方向はお互いに相関している。すなわち

- (1) 粒子数が多くなると空間サイズが大きくなるので小さな力 (分子間力) が重要になる。(例えば静電力は強いが大きなサイズでは正負の電荷が打ち消し合って見えなくなる。一方分子間力は打ち消し合わないで、相対的に重要になる。) しかしながら分子間力の計算には電子間の相関の扱いに改良が必要である。つまり、高精度計算を伴う。
- (2) 物理現象が緩和する時間スケールは、空間スケールが大きくなると長くなる。つまり、長時間計算が必要になる。

- (3) 空間サイズが大きくなると可能な原子配置のパターンの数は急速に大きくなる。つまり、多状態のサンプリングが必要になる。

となっていて、物理的に意味のある結果を得るためには、調べたい現象の 4 要素がどのようになっているのかを意識する必要があるのである。(図 1)

この 4 要素のうち、超並列化の進展が自明に寄与するのは「多状態」の要素である。

この「多状態」の要素は第一原理計算の応用においては実はしばしばきちんと実行できていない。例えば電極界面の計算の例¹³⁾では反応の一例を地球シミュレータで 1 年ほど時間をかけて計算したのであるが、本当は化学反応は多数の反応イベントの集まりなので多数回実施すべきなのである。

計算機科学の立場からに多数の計算機を用意することは一見自明に考えられるかもしれないが、計算の「経済」を成立させることを考えると実はそうではない。すなわち、無限にお金をかけることはできないのであって、チップ面積の利用効率、演算器の利用効率、通信網の利用効率、電力効率など経済に関わる課題があるのである。

シミュレーション手法が研究対象から開発のツールへと移行していくためには計算の「経済」の問題は大変重要である。

この「多状態」の問題を物性側からみると、それは統計物理の問題であるが、意味のある状態をきちんと集めることは実は自明でなく、物性理論の研究対象となっている。この方向に関連して、筆者は原子構造におけるエントロピーの効果を第一原理計算を活用して扱うための方法を開発してきた。この手法は進んだ統計物理の手法である「マルチカノニカル法」と第一原理計算とを組み合わせることによっている。^{14),15)} また、この他にも遺伝的アルゴリズムを活用する方法などが状態の探索のために提案されている。^{16),17)}

「多粒子」の方向は実空間手法など計算手法側の改良も進んでおり、weak scaling での計算機の発展に対応するので、この方向には本質的な課題はないものと考えている。

「高精度」の方向はほとんど計算手法自体の問題である。物性物理の研究者の努力によるところが大きい。しかしながら応用数値および数値解析からの助言が重要なのではないかと考えている。なぜなら、高精度計算において問題なのはただ高精度に計算することではなく(無限に資源を使って良いなら自明であって高次元の方程式を解けば良い。)高精度の計算を安価に実行することであるためである。

このためには、物理的に計算手法が適切であるだけでなく計算の実行が経済的に可能であると言う要素の検討がかかせない。どう言ったパターンの計算であれば経済的であるのかは物理の専門家には良く分からないことであるので、この点に応用数値および数値解析から

の助言が必要であると考えている。

「長時間」の方向はもし strong scaling が成立する計算機が開発されるのであれば、物性物理の研究者はあまりやることのないのであるが、現状の計算機アーキテクチャの動向を考えると困難であるように思える。

strong scaling を達成する上で困難になることは、計算量的には小さい部分をどのようにして並列化するのがである。

プログラムの実行プロファイルをみると計算量的に大きい部分はコードの分量の上では小さい部分であり、残りのコードは計算量的に小さい部分になっていることが多い。

計算量的に大きい部分を並列化すると、この部分は wall clock time の上で小さな時間を占めるだけとなる。すると、wall clock time をさらに縮めるためには、計算量的には小さくかつ全コードの大部分を占めている部分を何とかしなければならぬ。

仮に、この部分の並列化ができたとしても並列化する範囲は結局コードの相当部分にわたることになる。しかもコードの並列化そのものが分散メモリでは困難になってしまうこともある。

このような開発者の負担を抑えつつ高並列化を実現するために、筆者は計算機アーキテクチャ側ないしミドルウェア側に計算量が小さい部分を高速に処理するための別な仕組みが存在するべきではないかと思っている。

例えば、1 node に複数 core を載せ、その間で共有メモリと自動並列化を実現すれば、コードの大部分の並列化をコンパイラに託すことができ、開発者の負担軽減に役立つと思われる。仮想的な事例を表 1 にあげる。このケースの場合コードの 90% 以上には全く手をつけず、MPI によって深く手を入れた部分が 1% にとどまっているがそれでも 10000 並列において 27% の効率が出ている。

これは仮想的でも極端な例なのでうまく行き過ぎであるが、このような階層的な並列化プログラム環境に関心があることが伝われば幸いである。

なお、第一原理計算の場合、計算量の小さい部分は計算量の大きい部分からみて計算ノード全体で共有されるような情報の処理になっていることがしばしばある。

このような共通データ処理の場合であれば、ここで必要な特別なハードウェアは少数個として処理済のデータを放送するアプローチが経済的かもしれない。この場合全システムとしては非一様な構造となる。

表 1 プログラムの演算量分布と並列化。最下段は合計である。

Table 1 distribution of computational work load and its parallelization. The bottom line shows the total numbers.

ステップ数	演算量	達成実効並列度	並列化手段	メモリ分散	達成した wall clock time
0.1%	90%	10000	MPI、隠蔽あり	分散	0.009%
0.9%	9%	1000	MPI、隠蔽なし	分散	0.009%
9%	0.9%	100	指示行、スレッド	共有	0.009%
90%	0.1%	10	自動、スレッド	共有	0.01%
100%	100%	2700	ハイブリッド	ハイブリッド	0.037%

5. 終わりに

第一原理電子状態計算は多体電子系のシュレディンガ方程式を写實的に解くシミュレーションである。なかでも密度汎関数法は投入しなければならない資源の割りに得られる精度が高くなるので良く使われる。物性物理においては、伝統的に平面波基底による計算が行われている。この手法は、提案されている種々の新しい方法にやがては取って代わられるのかもしれないが、今も使われている。

計算の高度化には「高精度」「長時間」「多状態」「多粒子」の 4 要素に分類できるが、その間のバランスがとれている必要がある。「多状態」に対する計算は一瞬自明に思えるが、実際には計算の経済性の問題があり自明でない。経済性を追及するには、分野が成熟して特定のアルゴリズムが定着する必要があるであろう。なぜなら、どのような手法にも最適なシステムを経済的にするのは困難で、取捨選択が望ましいからである。また精度を改善する電子状態計算手法を含めた手法の定着のためには物理側の知識だけでは不十分で、数値解析や計算科学の専門家との協業によって計算をする過程そのものの現実を認識しなければならないと思う。

参 考 文 献

- 1) Hohenberg, P. and Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, Vol.136, No.1, p.864B (1964).
- 2) Roothaan, C. C. J.: New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.*, Vol.23, pp.69–89 (1951).
- 3) Kohn, W. and Sham, L. J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, Vol.140, No.1, p.1133A (1965).
- 4) Perdew, J. P. and Zunger, A.: Self-interaction correlation to density-functional

- approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, Vol.23, No.10, p.5048 (1981).
- 5) Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.77, No.18, pp.3865–3868 (1996).
 - 6) Hamann, D.R., Shulüter, M. and Chiang, C.: Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.43, No.20, pp.1494–1497 (1979).
 - 7) Kleinman, L. and Bylander, D.M.: Efficient Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.48, No.20, pp.1425–1428 (1982).
 - 8) Vanderbilt, D.: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, Vol.41, No.11, pp.7892–7895 (1990).
 - 9) Ozaki, T.: $O(N)$ Krylov-subspace method for large-scale ab initio electronic structure calculations, *Phys. Rev. B*, Vol.74, No.24, p.245101 (2006).
 - 10) M.J.Gillan, D. R.Bowler, A. S.T. and Miyazaki, T.: Order- N first-principles calculations with the CONQUEST code, *Comp. Phys. Commun.*, Vol.177, No.1–2, pp. 14–18 (2007).
 - 11) P.D.Haynes, C.-K.Skylaris, A. A.M. and Payne, M.C.: ONETEP: linear-scaling density-functional theory with plane waves, *Psi-k Newsletter*, Vol.72, pp.78–91 (2005).
 - 12) Kitaura, K., Ikeo, E., Asada, T., Nakano, T. and Uebayasi, M.: Fragment molecular orbital method: an approximate computational method for large molecules, *Chem. Phys. Lett.*, Vol.313, p.701 (1999).
 - 13) Otani, M., Hamada, I., Sugino, O., Morikawa, Y., Okamoto, Y. and Ikeshoji, T.: Electrode Dynamics from First Principles, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.77, p.024802 (2008).
 - 14) Yoshimoto, Y.: Extended multicanonical method combined with thermodynamically optimized potential: application to the liquid-crystal transition of silicon, *J. Chem. Phys.*, Vol.125, No.18, p.184103 (2006).
 - 15) Yoshimoto, Y.: Melting of MgO Studied Using a Multicanonical Ensemble Method, *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol.79, No.3, p.034602 (2010).
 - 16) Goedecker, S.: Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems, *J. Chem. Phys.*, Vol.120, No.21, pp.9911–9917 (2004).
 - 17) Oganov, A.R. and Glass, C.W.: Evolutionary crystal structure prediction as a tool in materials design, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.20, p.064210 (2008).