

Gauss-FE 混合基底法の開発:Hartree-Fock 近似の導入

(豊田中研) ○宮本開任, 山川俊輔, 兵頭志明

【緒言】不均一場内での電子状態計算を目的として、有限要素(FE)基底と Gauss 基底を組み合わせた Gauss-FE 混合基底法の開発を行っているが^[1,2]、現在、密度汎関数理論(DFT)のみへの対応に留まっている。適用範囲の拡張のために Hartree-Fock(HF)近似の導入は必要不可欠であると考えられるが、交換ポテンシャルを厳密に取り扱う場合、Fock 行列要素の非対角項がすべて非ゼロ要素となるため、計算コストに過大な負荷がかかってしまうという問題点が出てくる。他方、交換ポテンシャルの影響は原子中心から離れるにつれて減衰することが予測され、適切なカットオフ半径を用いることで計算精度を維持しつつ、計算コストを減らすことが可能であると考えられる。そこで、今回は本方法に HF 近似を実装し、交換ポテンシャルのカットオフ距離と計算精度、及び計算コストとの関係を検討した。

【方法】Gauss-FE 混合基底法では計算空間を微小体積要素に分割して計算するため要素間の局所的なクーロン・交換ポテンシャルの評価が可能となる。要素 A、B 間のクーロンポテンシャル $J_{\mu\nu}^{AB}$ 及び、交換ポテンシャル $K_{\mu\nu}^{AB}$ は

$$J_{\mu\nu}^{AB} = \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} P_{\lambda\kappa} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\kappa}(2) r_{12}^{-1} \quad (1)$$

$$K_{\mu\nu}^{AB} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} P_{\lambda\kappa} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\kappa}(1) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\nu}(2) r_{12}^{-1} \quad (2)$$

で表される。ここで、 $P_{\lambda\kappa}$ は密度を表し、積分区間は Ω_A 、 Ω_B という有限区間となる。式(1)、(2)から $J_{\mu\nu}^{AB}$ の場合、同一要素内に ϕ_{μ} 、 ϕ_{ν} が存在する空間的に局在化した形をとるが、 $K_{\mu\nu}^{AB}$ の場合は二つの要素 A、B にまたがった非局在化した形をしていることが分かる。この $K_{\mu\nu}^{AB}$ の性質から FEM の特徴であるバンドマトリックス性が失われ、Fock 行列要素数が莫大な数となる。また、要素 A、B を全要素について和を取ることで、全空間のクーロン、交換ポテンシャルを見積もることができる。今回はこのクーロン、交換ポテンシャルの取り扱いを遠距離の要素間に関しては多重極展開を用い、近距離の要素間に関しては Gauss-Legendre 求積法を用いて数値的に求めた。多重極展開に関してはオクトポールまでの寄与を考慮した。

さらに、式(1)、(2)中の基底 ϕ_{μ} 、 ϕ_{ν} に対して密度 $P_{\mu\nu}$ を掛けて和を取ることで、要素 A、B 間の局所的なクーロンエネルギー E_{AB}^{cou} 、交換エネルギー E_{AB}^{exc} を見積もることができる。

$$E_{AB}^{cou} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} P_{\lambda\kappa} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\nu}(1) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\kappa}(2) r_{12}^{-1} \quad (3)$$

$$E_{AB}^{exc} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\kappa} P_{\lambda\kappa} \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} d\mathbf{r}_2 \phi_{\mu}^*(1) \phi_{\kappa}(1) \phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\nu}(2) r_{12}^{-1} \quad (4)$$

【結果】 H_2 分子についてクーロン・交換エネルギーの振る舞いを検討した。FE 基底には、Lagrange2 次補間を用い、Gauss 関数には 6-311G^[3]の内殻である 3G 部分を用いた。Fig.1 の水素原子が存在する要素 A を固定し、隣接する要素から分子軸方向に要素 B を動かした時の要素 A、B の中心間距離に対する E_{AB}^{cou} 、 E_{AB}^{exc} の変化を Fig.2 に示す。 E_{AB}^{cou} 、 E_{AB}^{exc} 共に中心間距離が離れるにつれて急激

に減少していることがわかる。また、 E_{AB}^{exc} は E_{AB}^{cou} と比較して、より早く減衰することが分かる。この結果から交換ポテンシャルはクーロンポテンシャルに比べて近距離でのカットオフが可能であることが分かった。次に実際に交換ポテンシャルのカットオフを行い、カットオフによる物理量への影響を検討した。今回は物理量として全エネルギーを用いた。Fig.3 にカットオフの模式図を示す。カットオフは各原子位置からの距離 R で判定している。A1, A2, A3 をそれぞれ距離 $R1$ で張られる空間、 $R2$ で張られる空間、 $R1$ と $R2$ が重なっている空間とすると、交換ポテンシャルはこの三つの空間それぞれの中でのみ値を持つとした。 $R1=R2=R$ として、 R に対する Fock 行列要素数と交換エネルギーとクーロンエネルギーの比 (E^{exc}/E^{cou})、及び全エネルギー (E^{tot}) を Table.1 に示す。 E^{exc}/E^{cou} は式(3)、(4)を用いて全計算空間内のクーロン・交換エネルギーの和をとり、その比を取ったものである。 H_2 分子についてカットオフを行わない場合は、この比は厳密に 0.5 となる。また E^{tot} の括弧内は一つ前の E^{tot} との差を表している (例えば、 $R=3.1$ の場合、 $(-1.11514)-(-1.06013)$)。Table.1 から R の増大に伴い、

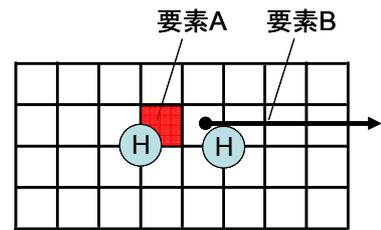


Fig.1 H_2 分子と要素

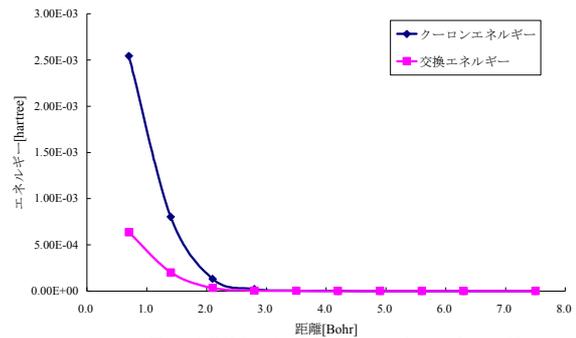


Fig.2 要素中心間距離に対するクーロン・交換エネルギーの変化

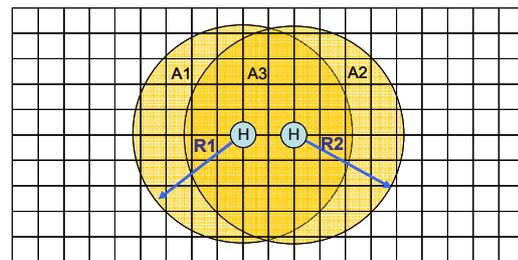


Fig.3 交換ポテンシャルのカットオフの模式図

Fock 行列要素は指数関数的に増加するのに対して、 E^{exc}/E^{cou} 、 E^{tot} は共に値が収束していることがわかる。特に $R=4.1$ と 5.1 の Fock 行列要素数の差と H_2 分子の全エネルギー差に着目すると、Fock 行列要素数が約 600 万増加するのに対して、全エネルギー差は mhartree オーダであることが分かる。以上から、目的の物理量に対して適切なカットオフ半径を設定する事で精度を維持しつつ計算コストを減らせることが分かった。最後に $R=4.1$ と 5.1 の場合、Hartree-Fock 極限である $-1.13363[\text{hartree}]^{[4]}$ を超

える結果が得られているが、これはポテンシャル計算に用いた数値積分が十分に Gauss 関数を記述できていない

Table.1 カットオフ半径とFock行列要素数、エネルギーの関係

| R[bohr] | Fock行列要素数 | H_2 分子のエネルギー[hartree] | |
|---------|-----------|-------------------------|-----------------------|
| | | E^{exc}/E^{cou} | E^{tot} |
| 2.1 | 315091 | 0.511142 | -1.06013 |
| 3.1 | 942432 | 0.487151 | -1.11514 (-0.05501) |
| 4.1 | 3367961 | 0.497253 | -1.13611 (-0.02097) |
| 5.1 | 9352658 | 0.499484 | -1.13956 (-0.00345) |

こと原因であるため、今回の議論への影響は少ないと考えられる。

[1] S. Yamakawa and S. Hyodo, J. Alloys. Comp., 231, 356 (2003).

[2] S. Yamakawa and S. Hyodo, Phys. Rev. B, 71, 035113 (2005).

[3] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, J. Chem. Phys., 72, 650 (1980).

[4] A. V. Mitin, Phys. Rev. A, 62, 010501 (2000).