

3P049

空間分割関数を用いたエネルギー密度解析：平面波基底への拡張 (早大先進理工) 高橋明日香、今村穰、中井浩巳

【緒言】平面波(PW)基底を用いた電子状態計算は、固体表面系などで盛んに行なわれている。この計算では高速フーリエ変換を利用できることから計算コストが少なく、巨大系を扱うことが可能である。しかし局所的な情報の抽出が困難であり、そのための解析手法の開発もほとんど提案されていない。我々のグループでは、ガウス型軌道(GTO)基底を用いた電子状態計算に対して全エネルギーを構成原子に分割するエネルギー密度解析(EDA)[1]を提案してきた。また、この手法を数々の現象に応用しその有用性を確かめてきた。そこで本研究では、EDAをPW基底に拡張することを目指した。

【理論】擬ポテンシャルを用いたPW基底における全エネルギー E_{TOT} は次式で与えられる。

$$E_{\text{TOT}} = E_{\text{KIN}} + E_{\text{L}} + E_{\text{NL}} + E_{\text{CLB}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{ION}} \quad (1)$$

ここで E_{KIN} は運動エネルギー、 E_{CLB} はクーロン相互作用、 E_{xc} は交換関連エネルギー、 E_{ION} はイオンコア同士のクーロン相互作用をそれぞれ表している。電子-イオン間相互作用の E_{L} , E_{NL} は擬ポテンシャルの局所的、非局所的エネルギーに対応する。交換関連エネルギー E_{xc} は実空間において計算され、その他の項に関しては逆格子空間で計算される。具体的には、交換関連エネルギーはグリッドを用いて以下のように計算される。

$$E_{\text{xc}} = \sum_{\mathbf{r}_g} \sum_{\mathbf{r}_g} \omega(\mathbf{r}_g) F_{\text{xc}}(\mathbf{r}_g) \quad (2)$$

ここで \mathbf{r}_g , ω , F_{xc} はそれぞれグリッド点、その重み、その点における交換関連汎関数エネルギーを表す。この項を以前の研究[1,2]と同様、Beckeの空間分割関数 p_A [3]を用いて原子に分割する。

$$E_{\text{xc}}^A = \sum_{\mathbf{r}_g} \omega(\mathbf{r}_g) p_A(\mathbf{r}_g) F_{\text{xc}}(\mathbf{r}_g) \quad (3)$$

A は原子の添え字を表す。この p_A は全空間を各原子を中心とする球に分割しかつ以下の条件を満たす。

$$p_A(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (4)$$

$$\sum_A p_A(\mathbf{r}) = 1 \quad (5)$$

(5)の条件が分割した項の和が全エネルギーに一致することを保証する。今までBeckeの空間分割関数を用いたエネルギー分割はGTO基底の場合[2,4]に行なわれており信頼性の高い結果を得られている。

次に、逆格子空間で評価される項は逆フーリエ変換を用いて実空間に変換し分割する。運動エネルギーは、逆格子空間で以下のように表される。

$$E_{\text{KIN}} = \frac{1}{2\Omega} \sum_{i,k} \sum_{\mathbf{G}} |c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i|^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \equiv \sum_{\mathbf{G}} F_{\text{KIN}}(\mathbf{G}) \quad (6)$$

ここで \mathbf{G} , \mathbf{k} , i , $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i$, Ω はそれぞれPWを展開する逆格子ベクトル、 k 点、占有軌道 i 、PWの展開係数、ユニットセルのサイズを表す。これを逆フーリエ変換することで、

$$F_{\text{KIN}}(\mathbf{r}_g) = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_g) F_{\text{KIN}}(\mathbf{G}) \quad (7)$$

が得られる。これを (3) 式同様に分割する。

$$E_{\text{KIN}}^{\text{A}} = \sum_{\mathbf{g}} \omega(\mathbf{r}_g) p_{\text{A}}(\mathbf{r}_g) F_{\text{KIN}}(\mathbf{r}_g) \quad (8)$$

原子に属する電子密度に関しても空間分割関数を用いて分割する。逆格子空間での電子密度を逆フーリエ変換することで得られた電子密度 $\rho(\mathbf{r}_g)$ を用いると、原子が帯びる電荷は以下の式で得られる。

$$q^{\text{A}} = Z_{\text{A}} - \sum_{\mathbf{g}} \omega_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}_g) p_{\text{A}}(\mathbf{r}_g) \rho(\mathbf{r}_g) \quad (9)$$

Z_{A} は核の電荷を表す。逆格子空間でエネルギーを評価するクーロン相互作用及び擬ポテンシャルの局所的エネルギーについても同様に分割を行う。

【結果・考察】まず、GTO 基底と PW 基底を比較する目的で水分子の計算を行った。PW 基底では 1 分子の計算でも周期境界条件(PBC)を課す必要があるので、一辺 10 bohr の立方体のユニットセル中に水分子をおいて計算した。計算レベルは、局所密度近似(LDA)を用いた密度汎関数(DFT)である。PW 基底の計算では、H に Troullier-Martin の擬ポ

テンシャル、O に Vanderbilt のウルトラ擬ポテンシャルをそれぞれ用いた。PW のカットオフエネルギーは 25 Ry とし、 k 点は Γ 点のみを用いた。GTO 基底は 6-31G、6-31G**、6-311++G**基底を用いた。Table 1 に水分子、O 原子、H 原子の E_{TOT} 及び水分子中の各原子の E_{xc}^{A} を示した。 E_{xc}^{H} に関し

ては、良い GTO 基底を用いると PW 基底の結果に近くなる傾向が見られる。 $E_{\text{xc}}^{\text{O}}, E_{\text{TOT}}$ に関しては、擬ポテンシャルを用いる PW 基底に対し GTO 基底は内殻電子を扱っているため大きくエネルギーが異なり比較は困難である。そこで Table 2 に水分子生成の際の全エネルギーと各原子における交換相関エネルギーの変化を示した。水分子中の各原子の電荷も載せた。各原子の $\Delta E_{\text{xc}}^{\text{A}}$ を見ると、PW 基底は 6-311++G**基底と非常に近く、差は 3 kcal/mol 以内である。全エネルギー差に関しても差は 1 kcal/mol 程度である。電荷においても、PW 基底と 6-311++G**基底でほぼ一致した。これらの結果から十分に良い GTO 基底を用いた場合、PW 基底の結果と良い一致を示すことがわかった。このように、EDA を通して GTO 基底と PW 基底の計算の直接的な比較が可能となり、今後本手法の実在系への応用が期待される。

Table 1 Total energy and atomic exchange-correlation energies of H₂O in hartree.

	E_{TOT}	E_{xc}^{A}	
		O	H
Plane Wave	-17.194	-3.246	-0.275
6-31G	-75.818	-7.893	-0.286
6-31G**	-75.855	-7.883	-0.286
6-311++G**	-75.897	-7.860	-0.278

Table 2 Net charges and differences of total and atomic exchange-correlation energies in kcal/mol.

	q^{A}		$\Delta E_{\text{xc}}^{\text{A}}$		ΔE_{TOT}
	O	H	O	H	
Plane Wave	-0.22	0.11	-138.800	-28.951	-262.494
6-31G	-0.25	0.13	-153.686	-21.870	-239.535
6-31G**	-0.23	0.11	-146.592	-26.860	-260.352
6-311++G**	-0.22	0.11	-141.374	-29.903	-263.790

[1] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

[2] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **126**, 034103 (2007).

[3] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).

[4] P. Salvador, and I. Mayer, *J. Chem. Phys.* **120**, 5046 (2004).