

1E11

周期系に向けたガウス関数遮蔽ハイブリッド汎関数法(Gau-PBE)の開発

(理研・計算科学¹, 東大院・工²)○宋 鍾元¹, 山下 晃一², 平尾 公彦¹

【序】

近年、環境・エネルギー問題で半導体を用いた太陽電池や固体燃料電池などで用いられる新規材料の開発が緊急に必要とされている。新規材料の固体や表面界面あるいは半導体クラスターのバンドギャップの予測には密度汎関数法(Density Functional Theory : DFT)が用いられているが、局所密度近似(Local Density Approximation : LDA)であっても一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation : GGA)であっても DFT 汎関数によるバンドギャップは実験値を過小評価することがよく知られている。この問題に対してはすでに Scuseria グループにより長距離力である Hartree-Fock(HF) 交換エネルギーをスクリーニングする手法である hybrid 汎関数 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 法[1](HSE)が開発され、既存の汎関数に比べて周期系によるバンド計算が非常に高精度であることが認められている。しかし、HSE は誤差関数を用いる HF 交換積分を使うため、長い Coulomb tail を持つ HF 交換項の積分計算がボトルネックになり、hybrid 汎関数としてバンド計算に用いられるのに大きな障害になっている。本研究では、この問題の解決するために HSE で用いられた誤差関数による HF 交換項のオペレータをガウス型関数に変え、計算時間の短縮や、他の化学的性質の計算精度の向上を図る。

【理論】

既存の LC 法[2]、HSE[1]、HISS[3]は、以下のように交換相互作用を短距離部分と長距離部分に分割し、短距離部分は DFT の交換汎関数、長距離部分は(HF 交換積分で記述する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \left(\frac{1}{r_{12}} - O_{12}\right) + O_{12}$$

$$O_{12}^{\text{LC}} = \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$O_{12}^{\text{HSE}} = c_x \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}}$$

$$O_{12}^{\text{HISS}} = c_x \frac{\text{erfc}(\mu_{\text{SR}} r_{12}) + \text{erfc}(\mu_{\text{LR}} r_{12})}{r_{12}}$$

ここで μ 、 a 、 k 、 c_x はそれぞれの汎関数に対して長距離と短距離の HF 交換項の割合を決

めるパラメータであり、 O_{12} はそれぞれの汎関数の HF 交換項で用いられる 2 電子積分オペレータである。図 1 はそれぞれの汎関数での HF 交換項の寄与する割合を表している。HISS は誤差関数を二つ使うことで、高精度の反応障壁の計算もできる汎関数である。図のように、周期系に向けた hybrid 汎関数である HSE と HISS は長距離 HF 交換相互作用が遮られている。今回我々が提案する Gau 法[4]は LCgau 法の長距離 HF 交換を DFT 交換項に取り換えることによって周期系に向けたガウス型関数による hybrid 汎関数を作ることができる。Gau 法での HF 交換項のオペレータは以下のような簡単な形で技術ができる。

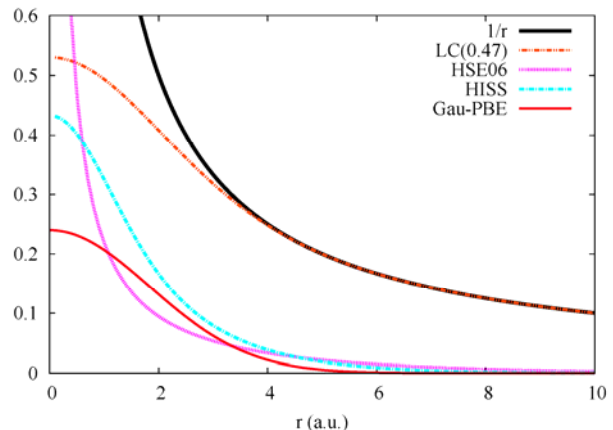


図 1. 様々な hybrid 汎関数による HF 交換演算子の成分

$$O_{12}^{\text{Gau}} = \beta e^{-ar_{12}^2}$$

【計算方法】

Gau 法を PBE 交換相関汎関数に適用し、Gau 法のパラメータ α と β を G2set の原子化エネルギーの二乗平均(rms)誤差と 4 倍の重みをかけた化学反応障壁セット NTB38+NHTB38 での rms 誤差の和で最少化するように最適化した($\alpha=0.15$, $\beta=0.24$)。最適化された Gau-PBE を SC/40 test set のバンドギャップ計算に適用した。計算速度の比較のため、5 つの半導体(C,Si,CSi,BN,BP)のバンド計算にかかる cpu 時間の絶対誤差(MAE)を用いた。これらのすべての計算は周期境界条件とスクリーニング方法を適応した Gau-PBE を Gaussian09 に実装して行った。

【計算結果】

表 1 に示すように、Gau-PBE は HSE に比べて、原子化エネルギーを除いて、より高精度な計算結果を与えた。また、周期系のバンド計算でかかった計算時間は約半分短縮できたことを確認できる。HISS と比べても反応障壁計算は同程度でありながら(HISS : 1.7~1.8 kcal/mol)[3]、より高精度でバンド計算ができる(HISS : 0.4 eV 以上)[3]。詳細な分析や様々な系に対する計算結果は当日発表する。

表 1. 様々な汎関数による原子化エネルギーの rms 誤差と反応障壁エネルギーとバンドエネルギーの MAE と 5 つの半導体のバンド計算でかかった平均 cpu 時間。

property	# of data	error	PBE	HSE06	Gau-PBE
Atomization energy of G2 set	(148)	rms / kcal mol ⁻¹	17.9	6.2	8.8
Barrier height of NTB38 + NHTB38	(68)	MAE / kcal mol ⁻¹	9.28	4.31	1.98
Band gaps of SC/40 test set	(33)	MAE / eV	1.2	0.3	0.2
cpu time per 1st cycle of SCF	(5)	MAE / min	14	100	32
cpu time per one single point	(5)	MAE / min	121	448	266

【参考論文】

- [1] J. Heyd, G. E. Scuseria and M. Ernzerhof, J Chem Phys **118**, 8207 (2003).
- [2] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, J Chem Phys **115**, 3540 (2001).
- [3] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria and A. Savin, J Chem Phys **127**, 221103 (2007).
- [4] J.-W. Song, K. Yamashita, and K. Hirao, J Chem Phys *submitted*.