

2P-090

## 第一原理オーダーN 計算プログラム CONQUEST における 局在軌道の最適化

(物質・材料研究機構<sup>1</sup>, ロンドン大学<sup>2</sup>) 中田彩子<sup>1</sup>, 宮崎剛<sup>1</sup>, David Bowler<sup>2</sup>

### Optimization of local orbitals in a linear-scaling DFT code CONQUEST

(National Institute for Materials Science<sup>1</sup>, University College London<sup>2</sup>)

Ayako Nakata<sup>1</sup>, Tsuyoshi Miyazaki<sup>1</sup>, David R. Bowler<sup>2</sup>

**【諸言】** オーダーN 法第一原理計算は大規模系を高精度に取り扱うための有力な手法である<sup>[1]</sup>。我々の開発しているプログラム CONQUEST では、密度行列最小化(DMM)法に基づいて計算を行う際に密度行列の局所性を利用することでオーダーN を実現しており、密度行列計算における切断半径を調節することで計算の精度やコストを制御できる。最近では百万原子を越える系に対する第一原理計算も可能であることを示している<sup>[2]</sup>。

CONQUEST では Blip 基底、擬原子軌道(PAO)基底の二種類の実空間基底を用いることができる。Blip 基底はスプライン関数を周期的に配置した有限要素基底であり、平面波基底と同様に基底の間隔を調整することで精度を系統的に向上させることができるが、高精度な計算を行うためには数多くの基底を用いる必要がある。一方、PAO 基底では、各原子上に局在化した基底関数を用いることにより、少数の基底で効率的に高精度な結果を得ることができる。

原子基底の精度を系統的に向上することは難しいが、一般的に原子の各軌道の記述に用いられる基底の数が多いほど高精度である。この各軌道上の複数の基底関数は、適切に線形結合を取ることによって、より少数の基底関数(サポート関数)へと縮約することができる。CONQUEST では、この線形結合係数を系内の各原子上でその都度最適化することによって、精度を維持しながらサポート関数の数を減らすことが可能である。

本発表では、これまで各原子上の PAO で表していたサポート関数を、近接原子上の PAO も含む形で作成する手法を導入することで、より高精度なサポート関数を作ることを試みる。さらに、周囲の原子の影響を直接取り込みながら縮約係数を決定する方法<sup>[3, 4]</sup>を導入する。

**【理論】** CONQUEST では、DMM 法に基づき全エネルギーを最小にするような密度行列を変分的に決定する。

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i\alpha, j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \mathbf{K}_{i\alpha, j\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}'), \quad \mathbf{K} = 3\mathbf{LSL} - 2\mathbf{LSLSL}, \quad L_{i\alpha, j\beta} = 0 \quad \text{for } (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| > r_{\text{cutoff}})$$

$\mathbf{L}$  は補助密度行列であり、 $\phi_{i\alpha}$  は原子  $i$  上の  $\alpha$  番目のサポート関数である。上式のように  $\mathbf{L}$  の局所性に基づき切断半径  $r$  による打ち切りを導入することでオーダーN を達成している。その際、各局所領域内での計算コストはサポート関数の数の 3 乗に比例するため、少数で高精度な結果を与えるサポート関数の作成は重要である。従来、サポート関数  $\phi_{i\alpha}$  は原子  $i$  上の PAO  $\chi_\mu$  の線形結合をとったシングルサイト基底として以下のように与えられていた。

$$\phi_{i\alpha} = \sum_{\mu}^{i\alpha} c_{\mu}^{i\alpha} \chi_{\mu}$$

線形結合係数  $\mathbf{c}$  は系の全エネルギーを最小化するように共役勾配法を用いて決定される。

本研究では、近接原子上の PAO も含むマルチサイトな形でサポート関数を作成する。その場合には、対象原子  $i$  と距離  $r'$  以内にある原子  $j$  に属する PAO を用いて、

$$\phi_{i\alpha} = \sum_{\mu}^{j \in \text{neighborhood}} c_{\mu}^{i\alpha} \chi_{\mu} \quad \text{for } (|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| \leq r'_{\text{cutoff}})$$

となる。多原子に跨るサポート関数を作成する際に、各原子上のサポート関数の直交性を課すように係数  $\mathbf{c}$  を決定することによって、重なり行列の打ち切りによる計算の不安定性を取り除くことができると考えられる。また、最近 Rayson らにより、各原子における切断半径内の分子軌道を少数の原子基底に射影することによって縮約係数を決定する方法が提案された<sup>[3,4]</sup>。この方法を導入することで各サイトの化学結合に一層対応した係数を決定することができ、より高精度なサポート関数を作ることができる。

**【結果と考察】** Rayson の方法を GAMESS ver. 2010 に導入してテスト計算を行った結果を図 1 及び 2 に示す。基底関数として、DZP 基底である 6-31G\*\* の縮約を解いた primitive 基底を用い、Rayson の方法によって single  $\zeta$  (SZ) に再度縮約した。

図 1 に  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  分子(全長約 25 bohr)における切断半径に対するエネルギーの収束性を示す。Rayson の方法による SZ 基底を用いた場合、6 bohr 程度の小さい切断半径でもエネルギーは primitive 基底のものにほぼ収束し、従来の DZP 基底よりも高精度なエネルギーが得られた。

図 2 に  $\text{H}_2\text{O}$  分子において H-O-H 角度を 104.5 度に固定した場合の O-H 間距離に対するポテンシャルカーブを示す。最適化された O-H 間距離は primitive 基底及び  $r'=4.0$  [bohr] では 0.974 Å となった。 $r'=2.0$  [bohr] の場合は 0.977 Å であり、誤差は 0.003 Å と非常に小さい。一方、シングルサイト基底に対応する  $r'=0.5$  [bohr] の場合は 1.100 Å と大きく過大評価し、マルチサイト基底の効果が大きいことが分かる。上記の方法を導入した CONQUEST による計算結果は当日示す。

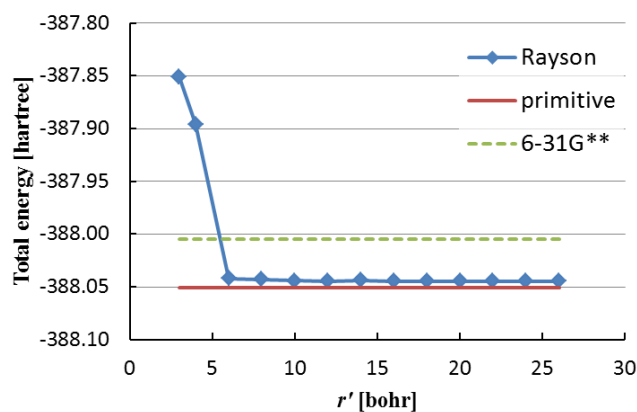


図 1.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$  の切断半径  $r'$  による全エネルギー変化。

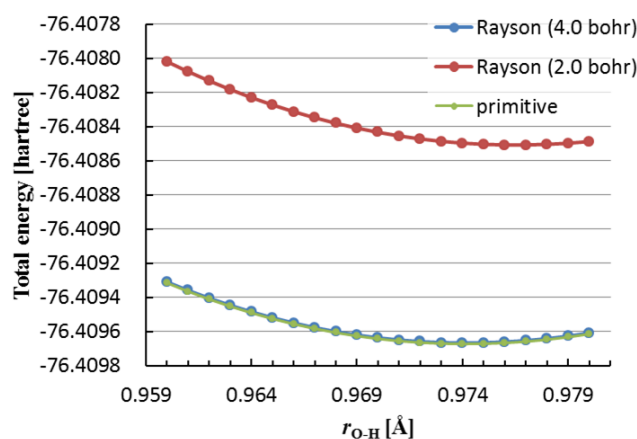


図 2.  $\text{H}_2\text{O}$  分子の O-H 間距離に関するポテンシャルカーブ。括弧内は Rayson の方法における切断半径。

- [1] D. R. Bowler and T. Miyazaki, Rep. Prog. Phys. **75**, 036503 (2012). [2] D. R. Bowler and T. Miyazaki, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 074207 (2010). [3] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B **80**, 205104 (2009). [4] M. J. Rayson, Comp. Phys. Comm. **181**, 1051 (2010).