

マテリアル量子化学に向けた周期境界条件下での *ab-initio* 計算手法の開発

(理研 AICS) ◦島崎智実、小杉太一、中嶋隆人

Development of *ab initio* calculation method under periodic boundary conditions for material quantum chemistry

(RIKEN-AICS) Tomomi Shimazaki, Taichi Kosugi, and Takahito Nakajima

序論

近年、分子だけでなく表面や固体といったマテリアル分野においても量子化学手法の活用が期待されている。例えば、エネルギー問題や環境問題を解決するために、太陽電池や固体触媒のための新規マテリアルの開発を加速することが強く望まれている。このような分野のシミュレーションを行うには、従来の量子化学が主な対象としてきた孤立分子系だけでなく、表面や固体、マテリアル（材料）の化学性質を電子状態の観点から詳細に調べていくことが必要である。そこで、本研究ではマテリアル研究のために有用な周期境界条件下での *ab initio* 計算手法の開発を行った。特に、本手法の中では Hartree 項の高速化に注目して研究を行った。

計算手法

本手法では、周期境界条件下での Hartree 項を誤差関数および補誤差関数を用いて、短距離成分と長距離成分の寄与に分割する。長距離成分に関しては、ガウス関数を補助基底として電子密度を展開する。本手法で用いた電荷密度に対してフィッティングを行った長距離成分の Hartree 項は次のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\text{Hartree}}^{\text{long-range}}(\mathbf{Q}) &\approx \sum_{\mathbf{Q}_1} \int \chi_{\alpha}^0(\mathbf{r}_1) \chi_{\beta}^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \tilde{\rho}^{\mathbf{Q}_1}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \sum_s C_s \left[\sum_{\mathbf{Q}_1} \int \chi_{\alpha}^0(\mathbf{r}_1) \chi_{\beta}^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \theta_s^{\mathbf{Q}_1}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \end{aligned}$$

ここで、 χ はガウス型の基底、 θ はガウス型の補助基底である。これらの基底と電子密度との間には次のような関係がある。

$$\rho^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{Q}} \sum_{\mu\nu} \mathbf{D}_{\mu\nu}(\mathbf{Q}_D) \chi_{\mu}^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}^{\mathbf{Q}+\mathbf{Q}_D}(\mathbf{r}) \approx \sum_s C_s \theta_s^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}) \equiv \tilde{\rho}^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r})$$

上式の C_s はフィッティング密度を表す補助ガウス関数の展開係数である。ユニットセルの電荷的中性条件を確実に中性に保つために、この展開係数 C_s を決めるためにラグランジュの未定乗数法を用いた。また、短距離成分に関しては、次のような 4 中心積分から求めた。

$$\mathbf{V}_{\text{Hartree}}^{\text{short-range}}(\mathbf{Q}) = \sum_{\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_D} \sum_{\mu\nu} \mathbf{D}_{\mu\nu}(\mathbf{Q}_D) \int \chi_{\alpha}^0(\mathbf{r}_1) \chi_{\beta}^{\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_1) \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \chi_{\mu}^{\mathbf{Q}_1}(\mathbf{r}_2) \chi_{\nu}^{\mathbf{Q}_1+\mathbf{Q}_D}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

計算結果

本手法を用いた計算結果を下の図に示す。図はグラフェンのモノレイヤー層に関して B3LYP/6-21G* の電子密度汎関数および基底を用いた計算結果から得られたバンド図である。タイトバインディング近似による理論的解析によると、グラフェンは K (Dirac) 点でゼロギャップの半導体であり、*ab initio* の計算結果も同様にフェルミエネルギーにおいてゼロギャップの性質を示すことが確認できる。

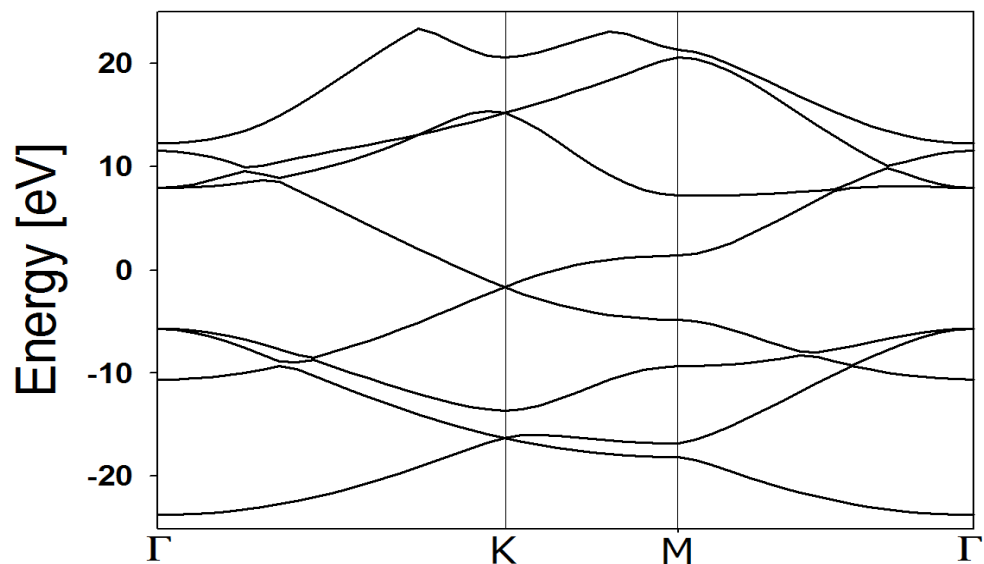


図 1 B3LYP 法によって計算されたグラフェンのバンド図

また、表 1 には異なった計算手法で求めた $v_F = (1/\hbar)(\partial E/\partial k)$ で定義されるフェルミ速度をまとめる。計算結果より、SVWN(LDA)および BLYP(GGA)ではフェルミ速度を実験と比べて過小評価することが分かる。一方、HF 法ではフェルミ速度を過大評価するが、B3LYP(hybrid-DFT)法は実験値をよく再現していることが分かる。これは、B3LYP 法がその他の手法と比較して実験に対するバンドギャップの再現性が良いためであると考えられる。

表 1

| | HF | SVWN | BLYP | B3LYP | 実験 |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| フェルミ速度 [m/s] | 2.51×10^6 | 0.86×10^6 | 0.85×10^6 | 1.18×10^6 | 1.093×10^6 |

まとめ

本研究では周期境界条件下での量子化学計算手法について研究した。当日は、手法や計算結果の詳細に加えて、交換相関項に遮蔽を行う理論についても議論を行う予定である。