4P122

オーダーN 法 DFT 計算プログラム CONQUEST における 局在軌道の最適化と応用計算

(物質・材料研究機構¹, ロンドン大学²) 〇中田彩子¹, 宮崎剛¹, David Bowler²

Development and application of the optimization method for local orbitals in an O(N)-DFT code CONQUEST

(National Institute for Materials Science¹, University College London²) OAyako Nakata¹, Tsuyoshi Miyazaki¹, David R. Bowler²

【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^[1]。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^[2]。

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。これらの基底関数は、線形結合を取ることでより少 数の基底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基底の数を減らすことが可能 である。こうして作られた基底は同じ元素であっても環境により線形結合係数が異なる局所 軌道となっており、CONQUEST ではサポート関数と呼んでいる。

そこで我々は、これまで各原子上の PAO を用いてシングルサイトで構成していたサポート 関数を、近接原子上の PAO も含む形で作成するマルチサイトサポート関数を開発した[3]。そ の際、Rayson らによって提案された、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線形結合係数を決定する方法を導入した[4]。これにより、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、縮約前の精度を維持しながらサポ ート関数の数を大幅に削減することに成功した。本発表では、マルチサイトサポート関数の 詳細及び、バルク Si, Al や水溶媒中の DNA 等に関する計算例について報告する。

【理論】 CONQUEST では、従来の O(N³)の対角化計算と DMM 法に基づき全エネルギーを 最小にする O(N)計算の両方を用いることができるが、どちらの場合も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。本研究では、原子 *i* 上のα番目のサポート関数φαを、対象原子 *i* と距離 *r* 以内にある原

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

として作成した。その際、最近 Rayson らによって提案された、各原子における切断半径内の 局所対角化によって得られる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 c を決定する方法^[4]を導入することで、各サイトの化学結合に対応した係数を決定した。また、 本研究では、精度を維持しながらサポート関数の半径を小さくするために局所対角化とサポ ート関数に異なるカットオフを用いるダブルカットオフ法、またカットオフ領域内の近接原 子数の変化によって精度が急変することを防ぐために smoothing 関数の導入を行った。

【結果と考察】 半導体のバルク Si および金属のバル ク AI に関して、原始 TZP-PAO 基底を最小数のマルチ サイトサポート関数に縮約する際のカットオフに対す るエネルギーの収束性を確認した結果、カットオフ半 径 8bohr 程度、つまり第二近接原子を含む程度の範囲 で mhartree/atom のオーダーまで収束することを確認 した。またバンド構造の再現性についても確認し、ダ ブルカットオフ法が非占有バンドの再現精度向上のた めに有効であることが示された。図1 に水溶媒中の DNA(3439 原子)に関して原始 DZP-PAO 基底及びマル チサイトサポート関数で計算された HOMO-LUMO ギ ャップ近傍の状態密度図を示す。この計算では 27883 個の原始 PAO 基底が 4744 個のマルチサイトサポート 関数に縮約されており、一回の対角化あたりの計算時 間は 13442 秒から 2024 秒(サポート関数の作成時間を 含む)へと約1/6に短縮されている。また、マルチサイ ト法でのカットオフ半径を 8bohr にした場合の計算時 間は1899秒であり、系が十分に大きい場合にはカット オフ半径の大きさは計算時間にほぼ影響しないことも 分かった。図1の(b)と(c)を比較すると、マルチサイト 法では状態密度図をほぼ完全に再現できていることが 確認できる。また、計算された HOMO-LUMO ギャッ プも(b) 2.169 eV, (c) 2.165 eV であり、meV の精度で 再現できることが示された。









図 1. 水溶媒中の DNA の状態密度図.

[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] A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, submitted.
- [4] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 80, 205104 (2009).