

1P129

長距離補正密度汎関数法を用いた結晶系の計算

(理研 AICS) ○川島 雪生、平尾 公彦

LC-DFT calculations on crystal systems

(RIKEN AICS) ○Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao

化学現象の解釈や化学実験の検証に不可欠な存在となりつつある量子化学の主要理論となっているのが、密度汎関数理論(DFT)である。DFT は、化学を再現するのに必要な精度の計算を高速に行うことが出来る上、並列化効率が高く、Order-N 化が比較的容易なアルゴリズムを用いている。しかし、従来の DFT は、電子移動励起が関与する励起状態への励起エネルギーなど大規模系計算で重要である物性値を正確に計算できないという問題があった。

上記の DFT の問題を解決したのが長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)である。励起エネルギーのみならず、超分極率や反応障壁の計算精度を大幅に向上させた。LC-DFT 法では電子相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数の導入により、式(1)のように短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

右辺第一項の計算には DFT の交換汎関数、第二項には HF 交換積分を用いる。DFT 計算に電子間の長距離相互作用を取り込む事により、計算精度を向上させた。その一方で、物性値の精度を大きく改善する HF 交換積分の導入は計算量を増加させ、より大規模な孤立分子系に適用する上で大きな障害となる。(1)式の右辺第一項は比較的収束が速く、これまでもこの項を高速に計算するアルゴリズムが開発されているのに対して[1]、右辺第二項は収束が遅く、短距離成分である第一項で可能となるような距離に基づく計算量の削減を行う事が難しいことから、孤立系分子のための高速アルゴリズムの開発はより困難となる。しかし、右辺第二項の収束が遅いのは、あくまで実空間で計算した場合である。古典力学に基づく分子シミュレーションなどでクーロン力の計算に用いられているエワルドの方法では第二項は収束が速くなる逆格子空間で計算しており、逆格子空間では速やかに収束する。電子相互作用 $1/r_{12}$ をフーリエ変換すると $4\pi/k^2$ (k は逆空間の格子点) であるのに対して、 $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ は $4\pi/k^2 \cdot \exp(-k^2/(4\mu^2))$ である。後者の方が逆格子空間において速やかに収束することが分かる。

結晶の電子状態計算は DFT が主流であるが、近年、HF 交換積分の導入が進められている[1]。HF 交換積分の導入は、バンドギャップの計算精度を大きく改善した。しかし、平面波を用いた結晶の電子状態計算において HF 交換積分を導入した場合、HF 交換積分を用いない、いわゆる pure functional の計算と比較して、計算コストは劇的

に高くなってしまいます。さらに、金属系結晶の精密な計算には、計算する物理量がなかなか収束せず、 k 点サンプリングを丁寧に行う必要があり、非常に多くの計算コストを必要とするため、HF 交換積分を用いた結晶の電子状態計算は適用範囲が制限されているのが現状である。HF 交換積分を用いた結晶の DFT 計算では、実空間で収束の早い HSE などの hybrid DFT が用いられている[1]。もし、LC-DFT を用いれば、HF 交換積分は逆空間で速やかに収束することから、金属系結晶の精密な計算においても、計算する物理量が収束しやすく、少ない k 点サンプリングで高精度計算を実現できる可能性がある。

HF 交換積分を逆空間で計算する上で、最も大きな困難は $1/r$ をフーリエ変換した $4\pi/k^2$ が $k=0$ で発散してしまう、いわゆる singularity の問題である。Singularity の問題を解決するために、様々な手法が提案されている[2-4]。LC-DFT を用いた結晶の電子状態計算においても、 $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ をフーリエ変換した $4\pi/k^2 * \exp(-k^2/(4\mu^2))$ も同様に $k=0$ で発散する。そこで、LC-DFT を用いた結晶の電子状態計算を実現するためには、この singularity の問題を解決することが必要不可欠となる。

そこで、本研究では、singularity の問題を解決し、結晶の LC-DFT 計算を可能にする計算手法を開発する。現在、長距離 HF 交換積分を用いた平面波のプログラムを開発し、計算プログラム CPMD と quantum espresso に実装し、singularity の問題を解決する手法を複数試しながら、様々なテスト計算を行っている最中である。また、その他にも gauss 基底を用いた結晶の LC-DFT 計算を可能にするための手法とプログラムを開発中である。開発した計算手法を用いた物理量の計算の精度、計算時間などの解析結果や singularity の問題をどのように解決したか、などの進捗状況を当日報告する。

【参考文献】

- [1] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- [2] F. Gygi, A. Balderechi, Phys. Rev. B **34**, 4405 (1986).
- [3] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, Phys. Rev. B **80**, 085114 (2009).
- [4] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, Phys. Rev. B **81**, 039903(E) (2010).