

周期境界条件を課した長距離補正密度汎関数法の計算

¹理研AICS○川島雪生¹, 平尾公彦¹

Long-Range Corrected Density Functional Theory with Periodic Boundary Condition

○Yukio Kawashima¹, Kimihiko Hirao¹¹RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Japan

【Abstract】 We introduced two methods to correct the singularity in the calculation of long-range HF exchange for long-range corrected density functional theory (LC-DFT) calculations with periodic boundary condition in plane-wave basis sets. The first method introduces an auxiliary function to cancel out the singularity. The second method introduces a truncated long-range Coulomb potential, which has no singularity. We assessed the introduced methods using the LC-BLYP functional by applying it to isolated and extended systems. The introduced methods succeeded in overcoming the singularity problem in HF exchange calculation. We investigated the effect of the singularity correction on the excitation state calculation and found that careful treatment of the singularities is required compared to ground state calculations. We finally examined the excitonic effect on the band gap of the extended systems. Our findings suggest that the excitonic effect for inorganic semiconductors is not small and more investigation on the excitonic effect is necessary.

【序】 化学現象の解釈や実験の検証に密度汎関数理論(DFT)は益々不可欠な存在となりつつある。DFTは、化学的現象を再現するために必要な精度の計算を高速に行うことができ、並列化効率が高い上に、Order- N 化が比較的容易なアルゴリズムとなっている。しかし、従来のDFTには、電子移動励起が関与するような励起状態の記述など、大規模分子系の物性値を正確に記述できないという問題があった。

その問題を解決したのが、長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)[1-2]である。励起エネルギーのみならず、超分極率や反応障壁などにおいてDFTの計算精度を大幅に向上させることに成功した。最近では、フロンティア軌道の軌道エネルギーを精度良く計算できることも明らかになっている。

気相中の孤立分子では様々な計算に用いられているLC-DFTであるが、結晶系の電子状態計算にはほとんど用いられていない。それは、1. HF交換積分の計算コストが非常に高いこと、そして、2. クーロン積分 $1/r$ のフーリエ変換である $4\pi/k^2$ が $k=0$ において発散してしまう、いわゆる、singularityの問題があるからである。

本研究では、周期境界条件を課した結晶系のLC-DFT計算を実現すべく、この二つの問題に着目し、結晶系のLC-DFT計算におけるsingularityの問題を解決する手法を開発する。そして、この新しい手法を孤立分子や結晶系の電子状態へと適用し、全エネルギーの計算、分子軌道(バンド)の計算、そして、励起エネルギーの計算において、この新しい手法を用いてsingularityを克服できるかについて検証を行う。

【方法】 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した[3]。具体的には、補助関数を導入する手法[4-6]とカットオフを導入した手法[7]の二つの手法を開発し、CPMDとQuantum Espresso プログラムに実装した。新しい手法を用いて気相中の分子(ナフタレン、ピリジン)と結晶(Si、SiC)の周期境界条件を課した平面波を用いたLC-BLYP計算を行い、全エネルギー、軌道(バンド)エネルギー、励起エネルギーを精査し、singularity問題を克服できるかについて検証を行った。

【結果・考察】 新しい手法を用いて孤立分子と結晶の電子状態計算を行った。まずは、全エネルギーにおけるsingularityの補正の効果について調べた。新しい手法を用いてsingularityの補正を加えた場合と加えない場合における全エネルギーの収束性について検証を行った。Fig. 1.に全エネルギーの計算結果とその収束性を示す。Fig. 1(a)に孤立分子ナフタレンを含めたsupercellのcellサイズに対する全エネルギーの収束性を示す。補正を行った赤い四角と線はcellサイズを大きくすると速やかに収束するのに対して、補正を加えない黒い線はcellサイズを大きくしてもなかなか収束しないことがわかる。Fig. 1(b)にSi結晶の計算でサンプルするk点の数に対する全エネルギーの収束性を示す。Si結晶の場合においても、補正を行なった赤い四角と線はk点の数を増やすと速やかに収束するのに対して、補正を加えない黒い線はk点の数増やしてもなかなか収束しないことがわかる。これらの結果より、singularityの補正は全エネルギーに大きな影響を及ぼし、周期境界条件を課した平面波を用いたLC-DFT計算において必要不可欠であることがわかる。その他の物性値の計算結果などについては当日報告する。

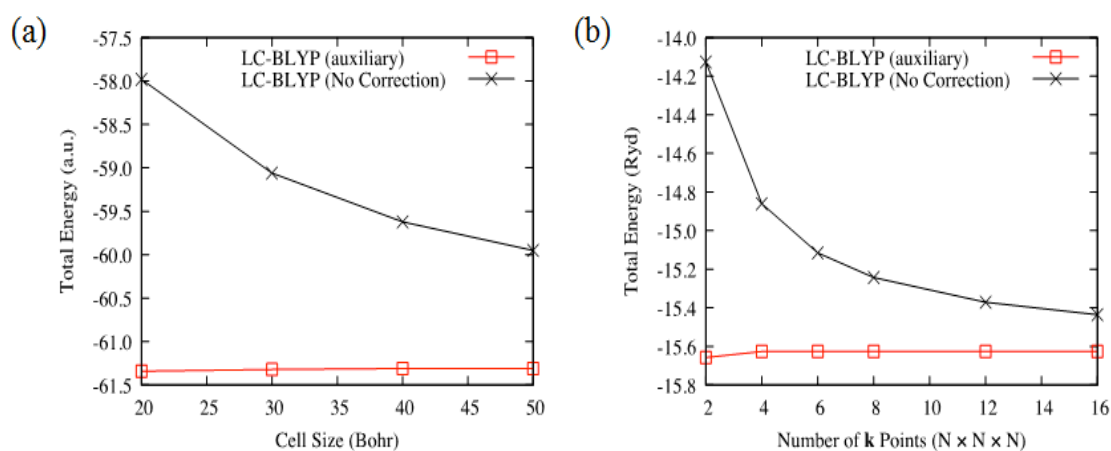


Fig. 1. The convergence of the total energy: (a) naphthalene against the cell size, and (b) Si against the number of k points sampled. The red square shows the result with singularity correction, and the black cross shows the result with no correction.

【参考文献】

- [1] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 3540–3544 (2001).
- [2] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **115**, 8425–8433 (2004).
- [3] Y. Kawashima, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **121**, 3540–3544 (2017).
- [4] F. Gygi, A. Balderechi, *Phys. Rev. B* **34**, 4405 (1986).
- [5] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **80**, 085114 (2009).
- [6] P. Broqvist, A. Alkauskas, A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **81**, 039903(E) (2010).
- [7] J. Spencer, A. Alavi, *Phys. Rev. B* **77**, 193110 (2008).