



1. 研究の目的と背景

第一原理分子動力学シミュレーションの現在の傾向は高精度、大規模計算の方へ進化しつつある。加工現象などをより実験に近いモデルでシミュレーションを行う必要があるため、高精度、大規模シミュレーション用のアプリケーションの開発に力を注いできた。しかし、従来の電子状態計算プログラムには

- 波動関数を何らかの基底関数で展開しているため、用いる基底関数により結果が左右されてしまう。また、用いる基底関数により、計算対象となる系に様々な制約が生じる。
- 計算量が電子数の3乗に比例するアルゴリズムであるため、現実的な計算時間で行える系の大きさに限界がある。

といった欠点があり、精度、規模ともにソフトウェアの面での頭打ちが生じてきた。そこで、これら問題を含まない新たなプログラムの開発を行っている。新プログラムには上記の欠点を回避するため次のような改良を施している。

- (1) 基底関数を用いない手法である実空間差分法を用いた。
- (2) 計算量が電子数に比例するアルゴリズム(オーダーN)を導入した。

特に(1)の手法はコンピュータのメモリの面から実現が困難と考えられていた手法であるが、近年のコンピュータの大メモリ化により、実現の可能性が出てきた手法である。これらの手法は、コンピュータの進化の傾向であるベクトル化、並列化にも適しており、今後電子状態計算法の主流となりつつある手法である。

2. 研究実施項目

- (1) 実空間差分法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発
(委託研究(大阪大学))
- (2) オーダーNアルゴリズムの開発

3. 実空間差分法による第一原理分子動力学シミュレーションプログラムの開発

我々のオーダーNシミュレーションプログラムの特徴として、従来の電子状態計算プログラムと大きく違うところは、基底関数を全く用いていないということである。従来の電子状態計算プログラムは、波動関数やポテンシャルを何らかの基底関数で展開しているため、用いる基底関数によって結果が左右されてしまう。本手法は、基底関数を全く用いていないためこのような心配はない。また従来のプログラムでは、計算量が電子数の3乗に比例するアルゴリズムである。我々のプログラムは、計算量が電子数に比例する(オーダーN)アルゴリズムを取り入れ、大規模計算を可能にする予定である。開発しているプログラムに組み込まれているこれらの方法の基本原理について説明を行う。

3.1 実空間差分とは

3.1.1 基礎理論

(1) 全電子を含めた原子波動関数の計算方法

一般には、微分方程式の解法としては Runge-Kutta 法が一般的に用いられてきた。しかしこの方法は逐次的に計算を行ない、固有値・固有ベクトルを収束させていく方法であるためあまり精度が高くない。そこで、ここでは差分法を用いた原子波動関数の計算方法を紹介する。

(1)-1 多電子系の Schrödinger 波動方程式

次のような、波動方程式が与えられたとする。

$$h\chi_{n,l,m} = \varepsilon_{n,l,m}\chi_{n,l,m} \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_{n,l,m}$ はある軌道レベルの固有エネルギー、 $\chi_{n,l,m}$ はそれに対応する波動関数である。このとき、一電子近似における、多電子系の Hamiltonian は、

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_s}{r} + V_H(r) + \mu_{xc}(r) \quad (2)$$

で表される。ここでは、Hartree 単位系を用いている。この Hamiltonian は物理的には、第一項が運動エネルギー、第二項が原子核によるポテンシャル、第三項が電子間相互作用、第四項が交換相関相互作用という意味がある。 Z_s は原子番号を表している。ここで、

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3)$$

$$\rho(r) = \sum^{occ} n_{n,l,m} |\chi_{n,l,m}|^2 \quad (4)$$

である。

(1)-2 交換相関相互作用

交換相関相互作用とは spin-spin 相互作用を意味していて、 $\rho(r)$ の汎関数であることはわかっているが、正確な形は未だわかっていない。現在一般的に用いられている、近似式としては以下のようなものがある。

① X α 近似

X α 近似の交換項は次のような形で表される。

$$\mu_{xc}(r) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_1(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

$$\approx -3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

α については経験的な値(ここでは $\alpha = 0.7$ としている。)を用いる。この近似には相関相互作用が考慮されていないところに注意しなくてはならない。

②局所密度近似(Local Density Approximation)

LDA における相関交換項は Perdew と Zunger の量子モンテカルロの結果[1]によれば、

$$\mu_{xc}(r) = \frac{d[\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))]}{d\rho(r)} \quad \begin{array}{l} r_s \geq 1 \\ r_s \leq 1 \end{array} \quad (7)$$

である。ここで、

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (8)$$

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (9)$$

$$\varepsilon_c = \begin{cases} \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \\ -0.048 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \end{cases} \quad (10)$$

である。ただし、

$$\rho(r)^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad (11)$$

これより、

$$\mu_{xc} = \varepsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}}{dr_s} \quad (12)$$

となる。

(1)-3 self-consistent field 法

多電子系の Schrödinger 波動方程式は、(2)式のように、Hamiltonian 内に電子間相互作用が入っているために、解析的に解くことは不可能である。従って、数値的に解を求めるより方法がない。Hamiltonian 内に求めるべき解である χ が含まれているような方程式の解法としては SCF(Self-Consistent Field)法が一般的に用いられる。SCF法とは以下のようなものである。

ある波動関数を仮定すれば、それより電荷密度である $\rho(r)$ が求まるので、Hamiltonian の数値的な値が計算できる。それを使って計算すれば、当然別の波動関数が得られるわけであるが、これが先に仮定した波動関数と一致すれば、それは自己無撞着場(self-consistent field)であるといえ、それは一つの解である。

ところで、その解を闇雲に探すわけにもいかないので、最初にある近似解（これは解析的に解ける水素原子型の波動関数でよい。）を仮定する。その解を用いて先の手順のように計算すれば、違う解が得られる。さらに新たに得られた解と元の近似解を使って、適切な手続きに従って電荷密度の更新を行い、さらにこの更新された電荷密度を用いて、同じ手順で計算する。これを繰り返せば、最終的に自己無撞着場である波動関数を得ることができる。

波動関数を収束させていくために、入力電荷密度の更新に様々な試みがなされているが、その手法が確立されているかどうかは不明である。ここでは、入力電荷密度と出力電荷密度との線形結合を新たな入力電荷密度とする。

3.2 球対称での理論計算

3.2.1 球対称化による動径部分の波動方程式

(1) 式において、中心力場を考えるなら、波動関数は、

$$\chi_{n,l,m}(r) = R_{n,l}(r)Y_{n,l,m}(\theta, \phi) \quad (13)$$

のように、動径部分と角度部分の積で表される。そこで、 $P(r)=rR(r)$ としたとき、動径部分の波動方程式は、

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z_s}{r} + V_H(r) + \mu_{xc}(r) + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} \right) P_{n,l} = \epsilon_{n,l} P_{n,l}(r) \quad (14)$$

となる。ところが、 $V_H(r)$ と $\mu_{xc}(r)$ は、 $\rho(r)$ に依存しているため、完全に r についての式ではなく、このままでは計算が困難である。そこで $\rho(r)$ を球対称化する近似（ただし、閉殻の場合は $\rho(r)$ は自動的に球対称になる。）を行う。球対称化した $\rho(r)$ を $\bar{\rho}(r)$ とすると、

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(r) &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \rho(r) \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l,m}^{occ} n_{n,l,m} R_{n,l}^2(r) \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |Y_{l,m}^2(\theta, \phi)| \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l,m}^{occ} n_{n,l,m} R_{n,l}^2(r) \end{aligned} \quad (15)$$

そこで、 $V_H(r)$ は、

$$\begin{aligned} \bar{V}_H(r) &= \int \frac{\bar{\rho}(r')}{|r-r'|} dr' \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi' \int_0^\pi \sin\theta' d\theta' \int_0^\infty r'^2 dr' \frac{\bar{\rho}(r')}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\theta}} \end{aligned}$$

ここで、 $\xi' = \cos\theta'$ とすると、 $\frac{\partial \xi'}{\partial \theta'} = -\sin\theta'$ であり、

$$\begin{aligned}
 \overline{V}_H(r) &= 2\pi \int_0^\infty r'^2 dr' \overline{\rho}(r') \int_{-1}^1 d\xi' \frac{1}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\xi'}} \\
 &= 2\pi \int_0^\infty r'^2 dr' \overline{\rho}(r') \left[-\frac{1}{rr'} \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\xi'} \right]_{\xi=-1}^{\xi=1} \\
 &= 2\pi \int_0^\infty r'^2 dr' \overline{\rho}(r') \frac{1}{2rr'} (r + r' - |r - r'|) \\
 &= \frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \overline{\rho}(r') + 4\pi \int_0^\infty dr' r' \overline{\rho}(r')
 \end{aligned} \tag{16}$$

となる。

ここで今後の話の展開のために、

$$V_l(r) \equiv -\frac{Z_s}{r} + \overline{V}_H(r) + \overline{\mu}_{xc}(r) + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} \tag{17}$$

と定義する。従って動径部分の波動方程式は

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_l(r) \right) P_{n,l} = \varepsilon_{n,l} P_{n,l}(r) \tag{18}$$

と表せる。

(1) 行列表現への変換

各 r_i に対する波動関数の値 $P_{n,l}(r_i) = P_{n,l}$ を要素に持つベクトルを $P_{n,l}$ 、Hamiltonian の演算を $P_{n,l}$ に対する変換行列 A_l の形で表すことにより、波動方程式は永年方程式 (secular equation) の形を取る。この形にすることによって、波動方程式を容易に解くことができる。

(2) 二回微分項の差分表現への変換

ここでは、 $\frac{d^2}{dx^2}$ の演算を、差分の形で表すことによって、線形演算に置き換える。ある関数 $f(x)$ について、

$$\frac{df(x)}{dx} \equiv \frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x} \tag{19}$$

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \equiv \frac{\frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{dx} - \frac{f(x - \Delta x/2) - f(x - 3\Delta x/2)}{dx}}{\Delta x}$$

$$\equiv \frac{\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} - \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\equiv \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2}$$

つまり、 $f_i = f(x_i)$ とおくと、

$$\frac{d^2 f_i}{dx^2} \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} \quad (20)$$

となる。

(3) 波動方程式の行列表現への変換

(20)式を

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_l'(r) \right) P_{n,l}^i = \varepsilon_{n,l} P_{n,l}^i \quad (21)$$

に適用すると、

$$-\frac{1}{2} P_{n,l}^{i+1} + (1 + V_l'(\Delta x)^2) P_{n,l}^i - \frac{1}{2} P_{n,l}^{i-1} = \varepsilon_{n,l} (\Delta x)^2 P_{n,l}^i \quad (22)$$

となる。特に境界条件として、原点 $r=0$ と無限遠点において $P_{n,l}^0, P_{n,l}^{m+1}$ の値が 0 であることに注意すれば、

$$-\frac{1}{2} P_{n,l}^2 + (1 + V_l^1(\Delta x)^2) P_{n,l}^1 = \varepsilon_{n,l} (\Delta x)^2 P_{n,l}^1 \quad (23)$$

$$(1 + V_l^m(\Delta x)^2) P_{n,l}^m - \frac{1}{2} P_{n,l}^{m-1} = \varepsilon_{n,l} (\Delta x)^2 P_{n,l}^m \quad (24)$$

となる。これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix} a_l^1 & b & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ b & a_l^2 & b & 0 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & b & a_l^i & b & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & 0 & b & a_l^{m-1} & b \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & b & a_l^m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{n,l}^1 \\ P_{n,l}^2 \\ \vdots \\ P_{n,l}^i \\ \vdots \\ P_{n,l}^{m-1} \\ P_{n,l}^m \end{pmatrix} = \varepsilon_{n,l} (\Delta x)^2 \begin{pmatrix} P_{n,l}^1 \\ P_{n,l}^2 \\ \vdots \\ P_{n,l}^i \\ \vdots \\ P_{n,l}^{m-1} \\ P_{n,l}^m \end{pmatrix} \quad (25)$$

となり、三重対角行列(tridiagonal matrix)の固有値・固有ベクトル(関数)問題となる。ここで、

$$a_l^i = 1 + V_l^i(\Delta x)^2$$

$$b = -\frac{1}{2}$$

である。

三重対角行列の固有値の計算には二分法(bisection method)、固有ベクトルの計算には逆反復法(inverse-iteration method) と呼ばれる計算手法を用いることができ、高速な計算が可能である。

(4) 規格化

先の二分法・逆反復法によって、固有ベクトルが求められることがわかった。ところで、

その固有ベクトルは、全空間にわたっての存在確率の積分値が 1 でなくてはならない。
つまり、動径関数では

$$\int_0^{\infty} r^2 dr |R(r)|^2 = \int_0^{\infty} dr |P(r)|^2 = 1 \quad (26)$$

をみたすように、規格化する。

(5) self-consistent の打ち切り

SCF法によれば、入力の波動関数と出力の波動関数が一致したときに解と見なすことができるのだが、実際には計算誤差で完全一致することは困難である。

そこで、次のような入力と出力の波動関数の変化量の総和 DP を定義する。

$$\begin{aligned} DP &\equiv \int_0^{\infty} dr r^2 |R_{output}(r) - R_{input}(r)|^2 \\ &= \int_0^{\infty} dr |P_{output}(r) - P_{input}(r)|^2 \end{aligned} \quad (27)$$

この DP が一定値以下になった時点で、self-consistent のループを打ち切ることとする。

(6) 計算手法

(6)-1 二分法

三重対角行列を A としてその固有値を λ 、固有ベクトルを x とすると、 $Ax = \lambda x$ という永年方程式が与えられる。このとき、単位行列を I としたとき、行列 $\lambda I - A$ を考え、その第 k 主行列式を $p_k(\lambda)$ とおく。

$$p_k(\lambda) = \begin{vmatrix} \lambda - \alpha_1 & -\beta_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ -\beta_1 & \lambda - \alpha_2 & -\beta_2 & 0 & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & -\beta_{i-1} & \lambda - \alpha_i & -\beta_i & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & 0 & -\beta_{k-2} & \lambda - \alpha_{k-1} & -\beta_{k-1} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -\beta_{k-1} & \lambda - \alpha_k \end{vmatrix} \quad (28)$$

これを、最後の行について展開すると、

$$p_k(\lambda) = (\lambda - \alpha_k) p_{k-1}(\lambda) - \beta_{k-1}^2 p_{k-2}(\lambda) \quad (29)$$

が得られる。これは、 λ の多項式列 $\{p_k(\lambda)\}$ に関する漸化式であるが、これが $k=2$ のときにも成立するように便宜的に、

$$p_0(\lambda) = 1 \quad (30)$$

と定義しておく。 $k=n$ のとき

$$p_n(\lambda) = |\lambda I - A| \quad (31)$$

となるが、この n 次多項式 $p_k(\lambda)$ の根が A の固有値に等しい。

この多項式の列

$$p_n \lambda, p_{k-1} \lambda, \dots, p_1 \lambda, p_0 \lambda \quad (32)$$

の符号の変化の回数に関して、Sturm の定理から次の事実が導かれる。 λ を固定して 2.32 式を左から右へ見ていったときの符号の変化の回数を $N(\lambda)$ とすると、 $N(\lambda)$ は λ より大きい固有値の個数に等しい。

行列 A は対称であるから、その固有値 $\lambda_i (i=1, 2, \dots)$ はすべて実数である。固有値は大きい方から $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ の順に並べるものとしよう。もしも、二つの数 a_{j-1}, b_{j-1} に関して $N(a_{j-1}) \geq k, N(b_{j-1}) \leq k$ が成立しているとする、上に述べたことから、大きい方から第 k 番目の固有値 λ_k は $a_{j-1} < \lambda_k < b_{j-1}$ の間に存在する。この範囲を十分に狭くすることができたならば、 λ の近似値が求められたことになる。区間の幅を半分にしなが、次第に λ_k の存在する範囲を狭くしてゆく方法が、二分法である。

(6)-2 逆反復法

A を $n \times n$ 行列として、その固有値を $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ とする。これらの固有値は絶対値の大きい方から順に並んでいて、絶対値最大の固有値には縮退はないものとする。つまり

$$|\lambda_1| > |\lambda_2| \geq |\lambda_3| \geq \dots \geq |\lambda_n| \quad (33)$$

を満たしているものとする。このとき、適当な初期ベクトル $x^{(0)}$ から出発して、

$$x^{(l)} = Ax^{(l-1)} \quad l=1, 2, \dots \quad (34)$$

を計算してゆくと、 $x^{(l)}$ は次第に A の絶対値最大の固有値 λ_1 に対応する固有ベクトルに近づいてゆく。これがいわゆるべき乗法(power method)の原理である。

さて、与えられた $n \times n$ 行列 A の k 番目の固有値を λ_k 、それに対応する固有ベクトルを u_k とする。いま、 μ を λ_k の適切な近似値として、

$$(\mu I - A)^{-1} \quad (35)$$

なる行列を考えると、

$$(\mu I - A)^{-1} u_k = \frac{1}{\mu - \lambda_k} u_k \quad (36)$$

が成り立つ。近似値 μ は λ_k に十分近く、他の固有値 $\lambda_j (j \neq k)$ とは、

$$\frac{1}{|\mu - \lambda_k|} > \frac{1}{|\mu - \lambda_j|} \quad j \neq k \quad (37)$$

なる関係になっているとすると、 $\frac{1}{\mu - \lambda_k}$ は行列 $(\mu I - A)^{-1}$ の絶対値最大の固有値になる。

したがって、適当な初期値 $x^{(0)}$ から出発して $(\mu I - A)^{-1}$ にべき乗法を適用し、次々に

$$x^{(l)} = (\mu I - A)^{(l-1)} x^{(0)} \quad (38)$$

を計算してゆくと、 $x^{(l)}$ は次第に固有ベクトル u_k に近づいてゆくことになる。これが逆反復法の原理である。

(6)-3 台形法

行列の対角要素の計算の中で計算機への負荷という点で一番問題となるのは、積分項をもつ $\overline{V}_H(r)$ である。なぜなら(2.16)式から明らかなように、積分区間が r に依存しているため、台形法をそのまま適用していたのでは時間がかかってしまう。そこで台形法を帰納的に表してみよう。

$x_i = \Delta x \times i$ とし、 $f_i = f(x_i)$ とする。台形法の定義式は、

$$\int_0^{x_n} f(x) dx = \left\{ f_0 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f_i + f_n \right\} \frac{\Delta x}{2} \quad (39)$$

である。したがって、

$$\begin{aligned} \int_0^{x_{n+1}} f(x) dx &= \left\{ f_0 + 2 \sum_{i=1}^n f_i + f_{n+1} \right\} \frac{\Delta x}{2} \\ &= \left\{ f_0 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f_i + 2f_n + f_{n+1} \right\} \frac{\Delta x}{2} \\ &= \left\{ f_0 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f_i + f_n \right\} \frac{\Delta x}{2} + (f_n + f_{n+1}) \frac{\Delta x}{2} \\ &= \int_0^{x_n} f(x) dx + (f_n + f_{n+1}) \frac{\Delta x}{2} \end{aligned} \quad (40)$$

これより、 $\overline{V}_H(r)$ の数値積分には、この方法を用いて帰納的に計算することとする。

3.3 アルゴリズム

具体的に波動関数を計算するにあたって、次のようなアルゴリズムにしたがった。

- ① 与えられた原子番号に対して原子軌道配置、つまり各軌道の占有数を指定する
- ② 水素原子型の解析解から $\overline{\rho}(r)$ の初期値を作成
- ③ $\overline{\rho}(r)$ より $\overline{V}_H(r)$, $\overline{\mu}_{xc}(r)$ を計算
- ④ 方位量子数 l が与えられたときに、 $\overline{V}_H(r)$, $\overline{\mu}_{xc}(r)$ より行列の対角要素 a_i を算出
- ⑤ 二分法により固有値を算出
- ⑥ 逆反復法により固有関数を算出
- ⑦ 全ての方位量子数 l について計算するまで ④⑤⑥を繰り返す
- ⑧ 固有関数より新しい $\overline{\rho}(r)$ を計算
- ⑨ 前の波動関数からの変化量の総和(DP)が一定値以下にならない限り、③に戻る
- ⑩ 固有値・固有関数を表示して終了

3.4 全電子計算用プログラムの開発

実空間差分法の基本的な能力を確認するため、比較的電子数が少なく計算が容易である二原子分子の平衡原子間距離及び凝集エネルギーの計算を行い、他の計算方法との比較を行った。どちらの計算手法にも交換相関ポテンシャルには GGA(Generalized Gradient Approximation)[4]を組み込んでいる。

表 I .2.1 平衡原子間距離の比較 (Å)

	本計算	分子軌道法	実験値
H ₂	0.74	0.74	0.74
LiH	1.59	-----	1.59
Li ₂	2.67	2.67	2.67
C ₂	1.22	1.25	1.24

表 I .2.2 凝集エネルギーの比較 (eV)

	本計算	分子軌道法	実験値
H ₂	4.51	4.56	4.48
LiH	2.37	-----	2.43
Li ₂	1.03	1.04	1.03
C ₂	10.42	6.27	6.12

表 I .2.1、表 I .2.2 より実空間差分法の計算結果は基本的な能力の確認が行える。C₂ 分子を除けば、分子軌道法よりも精度のよい結果が得られた。炭素原子のように内殻電子をもつ原子については、精度のよい計算ができていないが、このような元素を計算する場合にはさらに細かいメッシュをとる必要がある。

3.5 内殻電子を含んだ元素の計算(擬ポテンシャルの導入)

内殻電子を含む元素は、内殻軌道が原子核近傍で急峻な振る舞いをするため、全電子計算を行うには非常に多くのメッシュが必要となる。コンピュータのメモリの容量を考えれば、これ程多くのメッシュをとることは困難なことである。また、現在のプログラムが電子数の 3 乗に比例するアルゴリズムであるため、内殻電子の計算を行うことは効率が悪い。この問題の回避策として一般的なものは、擬ポテンシャルを用いて内殻電子の計算を省く方法がある。我々も、実空間差分法に擬ポテンシャル法を導入し、内殻電子を含む分子の計算を行った。用いた擬ポテンシャルは HSC 型の擬ポテンシャルで、交換相関ポテンシャルには GGA を用いた。

表 I .2.3 平衡原子間距離の比較 (Å)

	本計算	実験値
H ₂	0.74	0.74
LiH	1.39	1.59
Li ₂	2.56	2.67
C ₂	1.37	1.24

表 I .2.4 凝集エネルギーの比較 (eV)

	本計算	実験値
H ₂	5.66	4.48
LiH	5.33	2.43
Li ₂	1.33	1.03
C ₂	6.31	6.12

擬ポテンシャルを導入すると、全電子では計算が困難であった C₂ 分子の凝集エネルギーの大幅に向上したことが分かる。他の分子も全電子計算よりは精度が劣るものの、良い結果が得られた。

3.6 周期系への応用(スーパーセル法)

結晶や表面などある方向に周期性をもった系は Bloch の波数を考慮し、単位格子の電子状態を周期的境界条件の下で計算すれば、周期性のないクラスターより計算量が少なくすむ。この方法をスーパーセル法という。我々がシミュレーションを行う物理現象は表面が絡んだものが殆どであり、スーパーセル法は有効な計算手段である。実空間差分法にスーパーセル法を導入し、テスト計算として表 I .2.5 に挙げる結晶を用い、平面波展開法の計算結果と比較した。今回は、純粋に計算結果のみを比較するため擬ポテンシャルには HSC 型、交換相関ポテンシャルには LDA(Local Density Approxiation)[5]を用いた。

表 I .2.5 全エネルギーの比較 (eV/atom)

	本計算	平面波展開法
Li	-9.1765	-9.2210
Al	-56.930	-56.675
Si	-108.97	-108.47

s.k.p.は、Li; $2\pi/L(0,0,0)$,Al; $2\pi/L(0,0,0)$,
Si; $2\pi/L(1/4,1/4,1/4)$

元来、平面波展開法は完全に周期系を仮定して考え出された方法であり、結晶などの周期性の良いモデルに対して良い結果を残している。我々の実空間差分法の結果も、これに良く一致しており、周期性をもった系の計算にも問題なく対応できることが分かった。更に、平面波展開法では表面などを扱う場合にも表面垂直方向に周期性を仮定する必要があり様々な問題が生じてくるが、実空間差分法では、任意に周期性を定義できるためより実験に近いシミュレーションが行えることが期待される。

4. オーダーNアルゴリズムの開発

前章の実空間差分法のアルゴリズムは、現在のところ計算量が電子数の3乗に比例するアルゴリズムである。大規模計算を行うには、オーダーN法の導入が不可欠である。ここでは、オーダーN法が精度の面で我々の要求を満たすものかどうかの確認を行った結果を報告する。確認の方法として、オーダーN法により求めた電子状態と、Kohn-Sham 方程式を解いて求めた電子状態では、どの程度違いがあるかを N₂ やポリエチレン系の C₃H₈,C₁₀H₂₂ 等を例にとって検証を行った。各々の分子の band structure energy を比較

したものを表 I .2.6 に示す。ここでは、オーダーN法で多数の原子を含む系の計算を行ったときの精度の確認を行うことが目的であるが、現在のところ実空間差分法で数多くの原子を含んだ系の計算は困難であるため、KS 法、オーダーN法とも基底関数に原子波動関数を用いている。

表 I .2.6 Band structure energy の比較 (hartree)

	KS の解	オーダーN
N_2	-62.874	-62.874
C_3H_8	-68.858	-68.858
$C_{10}H_{22}$	-227.24	-227.24
$C_{30}H_{62}$	-680.17	-679.36
$C_{100}H_{202}$	-2265.4	-2244.5

表 I .2.6 より、オーダーN法で電子系のエネルギーの最小化を行った場合で、KS 法とのずれは 4 桁目に現れる程度であった。ところが、大きな分子になるほどずれが大きくなってきている。この原因は localized orbital を用いていることが原因と考えられるが、原子・分子レベルの構造解析を行うのであれば、この程度のずれは問題にならないと考えている。

5. まとめ

本プロジェクトの目的は、数千個の原子を含んだ系で第一原理で大規模シミュレーションを行うことができるアプリケーションを開発することである。

これまでの成果をまとめると、以下ようになる。

- (1)実空間差分法による電子状態を高精度に計算可能であることが示された。高精度計算用のアプリケーションの一つとしてほぼ確立されつつある。
- (2)オーダーNアルゴリズムの開発は、現在までに localized orbital を用いたオーダーN法が我々の要求する精度を満たしていることの確認を行ってきた。特に、 $C_{100}H_{202}$ で KS 法とのずれが 1%未満という精度は、我々が構造解析を行うために必要とする精度を満たしていると考えている。

参考文献

- [1] P.Hohenberg and W.Kohn:Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B 136, (1964) 864
- [2] F.Mauri and G.Galli: Electronic-structure calculations and molecular-dynamics simulations with linear system-size scaling, Phys. Rev. B 50, (1994) 4316
- [3] J.Kim, F.Mauri and G.Galli:Total-energy global optimizations using nonorthogonal localized orbitals, Phys. Rev. B 52, (1995) 1640
- [4] J.P.Perdew:Electronic Structure of Solids,Akademie Verlag. Berlin, (1991) 11
- [5] J.P.Perdew and A.Zunger:Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phy. Rev. B23, 10 (1981) 5048