

第一原理 O(N)計算プログラム CONQUEST における局所軌道の最適化 Effective optimization of local orbitals in a first-principles O(N) program CONQUEST

中田彩子¹、D. R. Bowler²、宮崎剛¹

A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki

¹物質・材料研究機構,² ロンドン大学

National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba Ibaraki 305-0047

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 では有限要素基底、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。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。

本発表では、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 も含むマルチサイトな形で作成する手法(マルチサイト法)を開発する。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する[3]。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、より高精度なサポート関数を作ることができる。

元々の triple- ζ + polarization(original_TZP)基底、従来の方法で single- ζ (SZ) + polarization へと最適化したシングルサイトサポート関数(singlesiteSF_SZP)、及び今回のマルチサイト法で SZ に縮約したマルチサイトサポート関数(multisiteSF_SZ)を用いて bulk Si の計算を行った。マルチサイト法では、サポート関数の半径及び射影する分子軌道の切断半径を、ともに 8 及び 17 bohr に設定した。LDA 汎関数を用いた計算において、平衡構造における格子定数は、TZP の 5.369 Å に対し、マルチサイト法では半径 8 及び 17 bohr の場合にそれぞれ 5.370 及び 5.368 Å となった(実験値は 5.430 Å)。また、体積弾性率に関しても、マルチサイト法では半径 8 及び 17 bohr で 99.01, 101.69 GPa であり、TZP の 100.32 GPa を 1.5%程度の誤差で再現している。また、マルチサイト法では、占有バンド構造だけでなく、通常 SZ 基底では再現できないシリコンの間接ギャップなどの非占有バンドに関しても再現できることを確認した。以上から、マルチサイト法では最少のサポート関数の数で TZP 基底に非常に近い結果を再現できることが確認された。

[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] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B, 80, 205104 (2009).