

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 3.1 の新機能紹介

西原 慧径*

New Features implemented in Advance/PHASE Ver. 3.1

Satomichi Nishihara*

2012 年 12 月に、第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新バージョン(Ver. 3.1) がリリースされた。Ver. 3.1 では多数の新機能が実装されており、本稿ではそのうちの主だった機能を紹介する。紹介する機能は、Hybrid 汎関数の高速化、原子あたりの電荷量の計算、計算セルの最適化、および van der Waals 補正である。それぞれの機能について、理論の概要を簡単に解説し、いくつかの適用例を示す。

Key word: First-Principles calculation, Hybrid GGA functionals, Atomic charges, Optimize unit cell, van der Waals correction

1. はじめに

Advance/PHASE は文部科学省の「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクト[1]の成果物を起源として、アドバンスソフト株式会社にて開発され続けている第一原理計算ソフトウェアである。平面波基底および第一原理擬ポテンシャル[2-4]を用いた Kohn-Sham 密度汎関数理論(KS-DFT)[5]を基礎として、固体および分子系の種々のシミュレーションが可能である。現在に至るまで、金属・半導体をはじめとする多様な系に適用されており、数多くの成果を上げている[6-8]。

2012 年 12 月に、Advance/PHASE に多数の新機能を実装した新バージョンをリリースした。バージョンの版数は 3.1 である（以後、Ver. 3.1 と記す）。Ver.3.1 には、(1)Hybrid 汎関数の高速化、(2)原子あたりの電荷量の計算、(3)計算セルの最適化、(4) van der Waals 補正などの様々な新機能が実装されている。これらの新機能により、Advance/PHASE の適用範囲がさらに拡張されることが期待される。以降の章にて、新機能(1)~(4)のそれぞれについて、理論的背景を簡単に説明した後、いくつかの適用例を紹介する。

2. Hybrid 汎関数の高速化

Advance/PHASE には Hybrid 汎関数が既に実装されている（旧バージョン(Ver. 3.0)の時点で実装済みである）。しかしながら、Ver. 3.0 の実装では演算速度が極めて遅く、実用的な計算には不向きであった。そこで、Ver. 3.1 では独自のアルゴリズムを追加することで、Hybrid 汎関数の演算を加速して、最大で約 28 倍の高速化を実現した。

2.1. 理論的背景

高速化の具体的な手続きについて説明する前に、まず 2.1.1.節にて Hybrid 汎関数について簡単に説明する。次に 2.1.2-4.節にて、新規実装した高速化アルゴリズムについて説明する。

2.1.1. Hybrid 汎関数

Hybrid 汎関数の理論が開発された経緯を説明するために、まずは Hybrid 汎関数以前の標準的な汎関数である一般化密度勾配近似(GGA)について説明する。

GGA 汎関数を用いた KS-DFT は、固体および分子系の電子状態計算において多くの成果を上げてきた[9-11]。しかしながら、GGA 汎関数の計算結果は実験結果を定性的に再現することには成功したが、物理量の定量的な評価には不十分な精度である。特に半導体のバンドギャップ、化学

*アドバンスソフト株式会社 技術第 2 部

2nd Technical Division, AdvanceSoft Corporation

反応の遷移状態、電子移動反応などの計算において、GGA 汎関数の誤差は顕著である。この誤差の主たる要因は一電子自己相互作用誤差(OE-SIE)であることが知られており[12]、一電子密度 ρ_1 に対して古典クーロンエネルギー J と GGA 交換エネルギー E_x とが完全に相殺しないことに起因する。

$$J[\rho_1] \neq E_x[\rho_1] \quad (1)$$

OE-SIE は電子密度が空間的に非局在化した場合に、エネルギーを過剰に安定化する傾向にある。例えば、半導体中の電子は過剰に非局在化するため、バンドギャップが過小評価される。

GGA 汎関数の OE-SIE を軽減するために開発されたのが、Hybrid 汎関数である。Hybrid 汎関数の交換エネルギー E_x^{Hybrid} は、GGA 交換エネルギー E_x^{GGA} と Hartree-Fock(HF)[13]厳密交換エネルギー E_x^{HF} との足し合わせで表わされる (α は混合パラメータである)。

$$E_x^{\text{Hybrid}} = \alpha E_x^{\text{HF}} + (1-\alpha)E_x^{\text{GGA}} \quad (2)$$

HF 厳密交換エネルギーは、KS 軌道 ψ_i を用いて

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)}{\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|} \quad (3)$$

と表わされる。つまり、HF 厳密交換エネルギーは OE-SIE を含まない (式(1)で等号が成り立つ)ため、式(2)の混合により Hybrid 汎関数の OE-SIE が減少する。HF 厳密交換エネルギーの割合を 100% ($\alpha=1$) にしない理由は、多電子自己相互作用誤差(ME-SIE)[14-15]により説明される。HF 厳密交換エネルギーは ME-SIE を含んでおり、電子密度が空間的に局在化した状態を過剰に安定化させる (理論的な詳細は参考文献 14-15 を参照されたい)。非局在化を好む GGA 交換と局在化を好む HF 厳密交換とを適度な割合で混合し、互いの欠点を相殺させて計算精度を向上させることが、Hybrid 汎関数の狙いである。

具体的な Hybrid 汎関数の定式化には、B3LYP [16]、PBE0[17]等々の多種多様なバリエーションが存在する。Advance/PHASE Ver. 3.1 では、GGA 汎関数である PBE[9]を基にした、PBE0[17]、

HSE06[18]、LC- ω PBE[19]、HISS[20]の4種を実装している。PBE0 は式(2)により HF 厳密交換エネルギーを混合した、通常の Hybrid 汎関数である。HSE06、LC- ω PBE、および HISS はいずれもクーロン分割型の Hybrid 汎関数と呼ばれ、式(3)の被積分関数に (補) 誤差関数を乗じてクーロン相互作用($1/r$)を空間的に分割した HF 厳密交換エネルギーを用いる。使用するクーロン相互作用の空間領域に応じて、HSE06、LC- ω PBE、HISS は、それぞれ短距離補正、長距離補正、中距離補正汎関数と呼ばれる。2.2.節の適用例では、主として固体のバンド計算に有用な PBE0 および HSE06 の計算結果を例示する。

2.1.2. 高速化アルゴリズム

GGA 汎関数を用いた KS-DFT 計算では、古典クーロンおよび交換相関エネルギーが電子密度および電子密度の勾配にのみ依存するため、バンドおよび $\mathbf{k}$ 点に関する莫大な情報を考慮せずに全エネルギーが計算可能である。これが平面波基底を用いた KS-DFT 計算の最大の利点であり、少ない回数的高速フーリエ変換(FFT)[21]により KS 方程式を容易に解くことができる。

しかしながら、HF 厳密交換エネルギー (式(3))の計算では、 $\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)$ を全てのバンドおよび $\mathbf{k}$ 点に対して FFT する必要があり、計算コストは

$$N_{\text{band}}^2 N_k^2 N_{\text{FFT}} \ln N_{\text{FFT}} \quad (4)$$

に比例する。式(4)にて、 N_{band} はバンドの数、 N_k は $\mathbf{k}$ 点の数、 N_{FFT} は FFT のメッシュの数である。式(4)から明らかなように、HF 厳密交換エネルギー (つまり Hybrid 汎関数) の計算コストは極めて高い。Hybrid 汎関数を実用的なサイズの系に適用するためには、演算の高速化が必須である。

Ver. 3.1 では、高速化のアルゴリズムとして、

- $\mathbf{k}$ 点分割法
- 任意精度 RI-K法

を新規に実装した。2.1.3.および 2.1.4.節では、各高速化アルゴリズムについて説明する。ただし、これらのアルゴリズムはノルム保存擬ポテンシャル[2]に対してのみ有効であり、ウルトラソフト

擬ポテンシャル[3]を用いた計算は高速化されない。ウルトラソフト擬ポテンシャルに対する高速化は残された課題であり、Advance/PHASE の今後のアップデートに期待されたい。

2.1.3. k 点分割法

HF 厳密交換相互作用は式(3)のように非局所の相互作用であり、GGA 交換相互作用と比べると、相互作用の働く空間的な領域は長距離である。しかしながら、HF 厳密交換相互作用は古典クーロン相互作用に比べれば、非常に短距離であることが知られている。この短距離性は、頂点を原子軌道とする HF 厳密交換エネルギーの Goldstone ダイアグラム (図 1) [13,22]からも明らかである。相互作用線のみならず 2 つの粒子線が原子サイト間を跨いでおり、原子軌道間の重なり積分が十分に大きい場合に限り、HF 厳密交換相互作用が働くことが読み取れる。

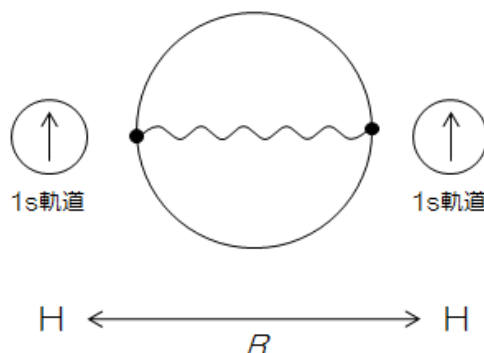


図 1 結合距離 R の H_2 分子における、HF 厳密交換エネルギーの Goldstone ダイアグラム(ただし、頂点を水素原子の 1s 軌道とした。)

HF 厳密交換相互作用の短距離性を利用して、式(3)の演算の高速化を試みる。最も簡単な方法として、相互作用の働く有効半径を設定する方法が考えられる。有効半径の内側でのみ HF 厳密交換相互作用を計算すればよい。この方法は、局在基底の場合には直接に適用できる。しかし、Advance/PHASE では平面波基底を使用しており、一工夫が必要である。

具体的には、計算に用いる k 点の数を減らすことで対応可能である。周期境界条件を用いた KS

方程式の解法において、複数の k 点で計算することは、スーパーセルを用いて Γ 点のみで計算することと等価である。このとき、相互作用の有効半径を導入してスーパーセルのサイズを小さくすることは、 k 点の数を削減することと等しい。このように、 k 点の数を削減することで HF 厳密交換エネルギーの演算の高速化を実現できる。ここでは、この高速化の方法を「 k 点分割法」と称する。考慮すべき k 点の数を削減することで高速化が実現されることは、式(4)からも明らかである。また、 k 点の削減を行うのは HF 厳密交換エネルギーに対してのみであり、その他のエネルギーの精度が損なわれることはない。

2.1.4. 任意精度 RI-K 法

2.1.2. 節にて、式(3)の演算時に $N_{\text{band}}^2 N_k^2$ 個の $\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\psi_i(\mathbf{r}_2)$ (以降、対密度と称する) を FFT することを述べた。「 k 点分割法」が FFT の実行回数を削減する方法であるのに対して、本節で説明する「任意精度 RI-K 法」は FFT のメッシュを削減する方法である。詳細を以下に説明する。

平面波基底を用いた HF 厳密交換エネルギーの計算の手続きは、Gauss 関数基底における Resolution of Identity for K matrix (RI-K)[23] に酷似している。Gauss 関数基底の RI-K では、対密度は補助 Gauss 関数基底で展開され、計算精度は補助 Gauss 関数に依存する。一方、平面波基底の場合、対密度は平面波で展開される (この平面波を補助平面波と称する)。つまり、補助平面波のメッシュで FFT するのである。補助平面波のカットオフ半径を波動関数のカットオフ半径の 2 倍にすると、平面波の完全性のため、誤差を含まずに式(3)の演算が実施できる。

しかしながら、Gauss 関数基底の RI-K の実績 [23-25] から明らかなように、対密度の展開の不完全性が物理量の計算精度に与える影響は極めて小さい。そこで、Ver. 3.1 では、補助平面波のカットオフ半径を波動関数のカットオフ半径の 2 倍以下の任意の値に設定できる方法を導入して、FFT つまり HF 厳密交換エネルギーの演算の高速化を図っている。これが「任意精度 RI-K 法」で

ある。経験上、波動関数のカットオフ半径の 1.5 倍程度を用いれば、半導体のバンドギャップ等を高精度かつ高速度に計算可能であることが確認されている。

2.2. 適用例

Hybrid 汎関数およびその高速化の簡単な計算例を紹介する。2.2.1.節では、Hybrid 汎関数により半導体のバンドギャップが改善されることを示す。2.2.2.節では、新規実装したアルゴリズムにより計算が高速化されることを、具体的な数値を示して紹介する。

2.2.1. バンドギャップの改善

Si 結晶に GGA 汎関数および Hybrid 汎関数を適用して、Hybrid 汎関数によるバンドギャップの改善を確認する。また、GGA 汎関数と Hybrid 汎関数の計算時間を比較する。

① 計算

Si 原子に対してノルム保存擬ポテンシャルを使用して、計算を実施した。平面波基底のカットオフは 25Rydberg、k 点のサンプリングは $4 \times 4 \times 4$ である。HF 厳密交換エネルギーの計算において、k 点分割法は適用せず、任意精度 RI-K 法のみを使用した。任意精度 RI-K 法の補助平面波基底のカットオフは 56.25Rydberg（平面波基底の 1.5² 倍）である。計算に使用した CPU は Intel Xeon 3.10GHz であり、6 コアで並列している。

交換相関汎関数に PBE、PBE0、および HSE06 を用いて KS-DFT 計算を実施し、バンドギャップおよび計算時間を比較した。ただし、PBE0 の計算では混合パラメータを $\alpha = 0.25$ とした。HSE06 に対しては参考文献 18 の混合パラメータを使用した。

② 結果

各汎関数で計算されたバンドギャップの値および計算時間を表 1 に示す。バンドギャップの実験値[26]も併せて記載する。

表 1 Si 結晶のバンドギャップおよび
計算時間の汎関数依存性

汎関数	バンドギャップ / eV	計算時間 / sec
PBE	0.6	19
PBE0	1.9	14360
HSE06	1.2	13809
実験値	1.13	-

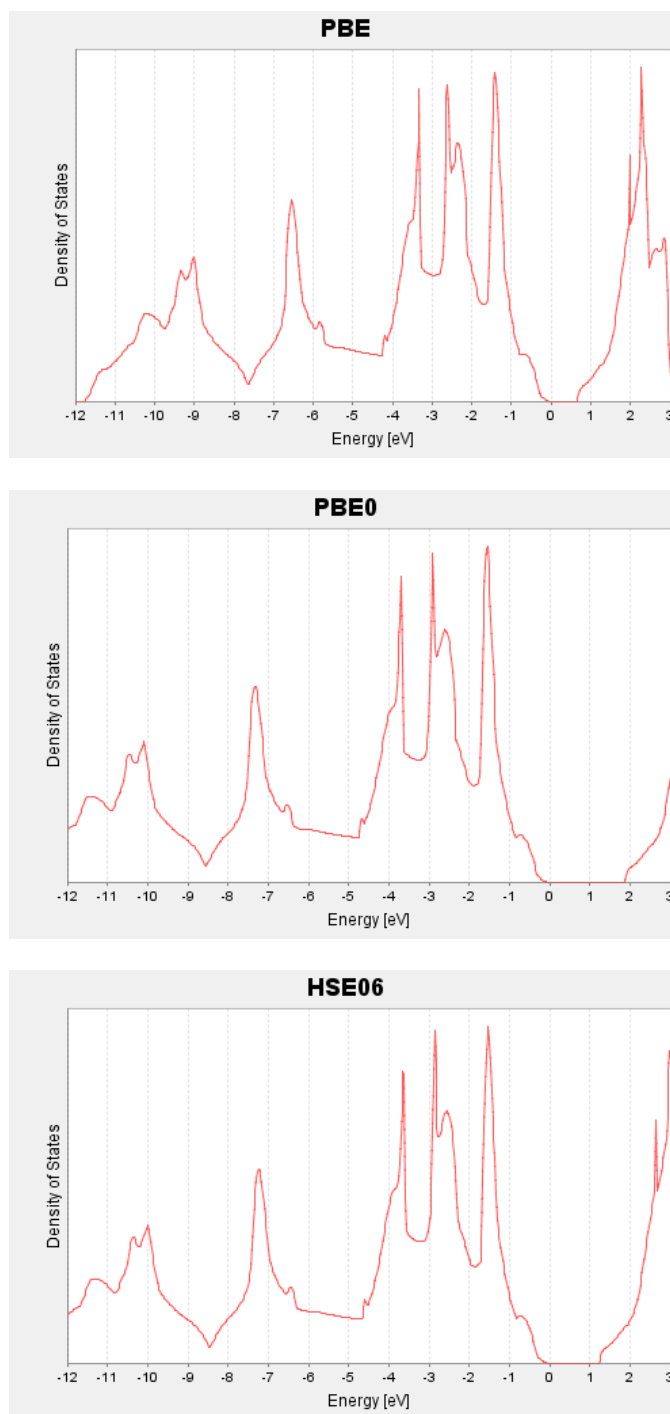


図 2 PBE、PBE0、および HSE06 で
計算された Si 結晶の DOS

GGA 汎関数である PBE のバンドギャップは実験値の半分程度の値であり、バンドギャップを過小評価している。一方、Hybrid 汎関数である PBE0 および HSE06 は、PBE の過小評価を改善して、バンドギャップの値を増大させた。特に、短距離補正 Hybrid 汎関数である HSE06 は、実験値に極めて近い計算結果となった。バンドギャップの改善は、状態密度(DOS)の形状 (図 2) から明らかである。

GGA 汎関数の計算は 19 秒と短時間で完了した。一方、Hybrid 汎関数の計算は極めて遅く、GGA 汎関数の 700 倍以上の計算時間であった。また、PBE0 と HSE06 の計算時間には、大きな差異は見られなかった。

③ 考察

半導体のバンドギャップの定量的な評価には、Hybrid 汎関数が有効であることが確認された。特に、HSE06 は実験値に肉迫する精度である。

GGA 汎関数に比べて、Hybrid 汎関数の計算コストは極めて高く、計算の高速化の必要性が示唆された。また、Hybrid 汎関数の計算コストには汎関数依存性がなく、PBE0 と HSE06 は同じコストで計算可能である。

2.2.2. 計算の高速化

Si 結晶の Hybrid 汎関数計算を実施して、「k 点分割法」および「任意精度 RI-K 法」による計算の高速化を確認する。また、高速化の適用に伴う、計算精度の低下の度合いを調査する。

① 計算

2.2.1.節と同じ条件にて計算を実施した。ただし、本節では交換相関汎関数を HSE06 に固定し、k 点分割法および任意精度 RI-K 法による高速化を種々の条件に設定して計算を実施した。

計算で使用した高速化の条件は、表 2 の 3 つ (Accurate、Medium、Fast) である。Accurate、Medium、Fast の順に計算速度は速くなり、計算精度は低下する。Accurate には高速化を適用しておらず、近似無しに HF 厳密交換エネルギーを計算している。

表 2 高速化の条件

高速化の条件	k 点分割法での k 点のサンプリング	任意精度 RI-K 法での補助平面波カットオフ
Accurate	4 x 4 x 4 (分割無)	100 Ry (完全系)
Medium	4 x 4 x 4 (分割無)	56.25 Ry
Fast	2 x 2 x 2	42.25 Ry

② 結果

各高速化の条件にて計算されたバンドギャップの値および計算時間を表 3 に示す。

Accurate と Medium のバンドギャップはほぼ等しく、Medium の条件で十分に正確な計算結果が得られた。また、Fast のバンドギャップには若干の誤差が含まれるが、DOS の概形はほぼ正確に Medium の結果を再現した(図 3)。

Medium および Fast の計算時間は、それぞれ Accurate の計算時間の約 1/1.5 倍および約 1/28 倍であった。

表 3 Si 結晶のバンドギャップおよび計算時間の高速化条件依存性

高速化の条件	バンドギャップ / eV	計算時間 / sec
Accurate	1.2	20680
Medium	1.2	13809
Fast	1.3	735

③ 考察

半導体のバンドギャップを 0.1eV 以下の誤差で正確に評価したい場合には、Medium の条件で十分であり、Accurate の条件で厳密に計算する必要はない。バンドギャップの概ねの値または DOS の概形が知りたい場合には、Fast の条件で計算すれば極めて高速度に結果を得ることができる。

また、Medium と Fast を組み合わせることで、正確かつ高速な計算が可能である。例えば、SCF 計算を Fast で実施した後に、SCF の計算結果を用いたバンド計算を Medium で実施すればよい。

Accurate の計算速度は高速化を実施していない旧バージョン(Ver. 3.0)と等しいため、Ver. 3.1 は Ver. 3.0 と比較して最大で約 28 倍の高速化に

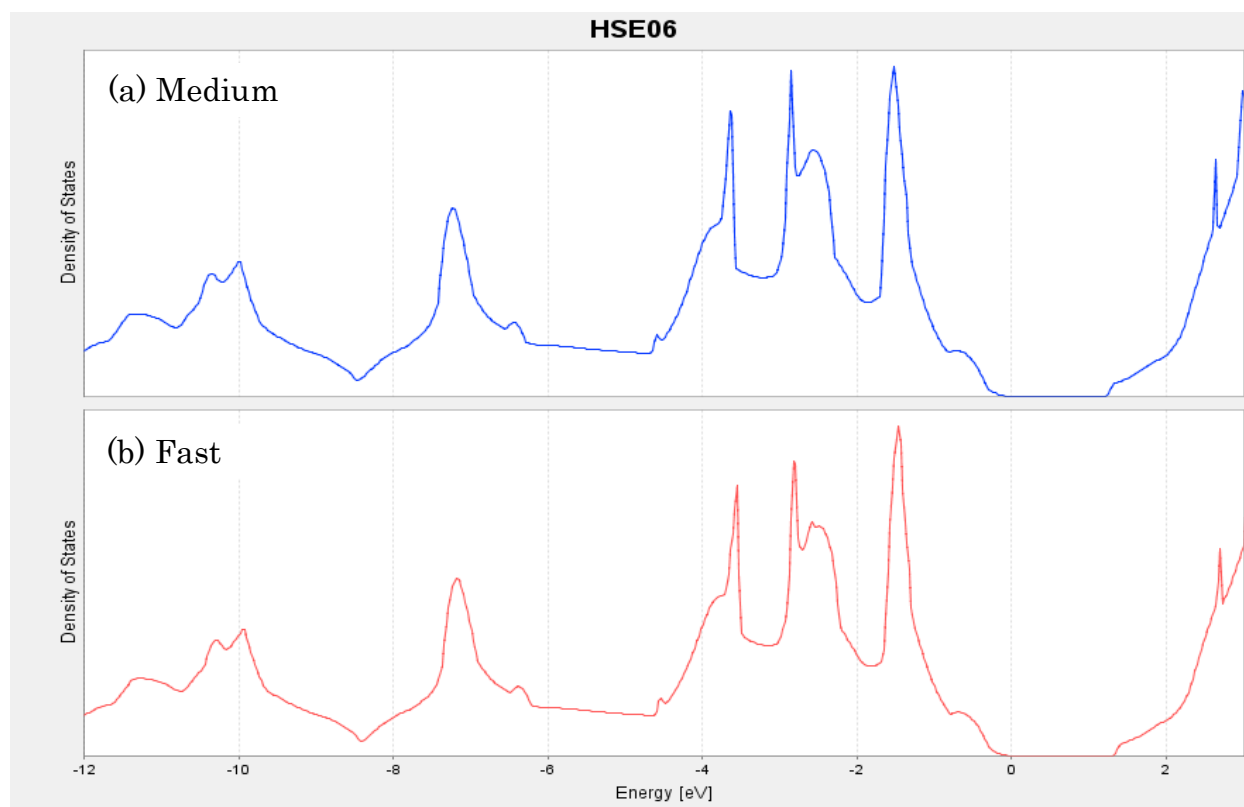


図 3 Medium(a)および Fast(b)で計算された Si 結晶の DOS

成功したことになる。この高速化により Hybrid 汎関数の適用範囲が大幅に拡張されており、第一原理計算に基づく材料の研究開発が加速することが期待される。

3. 原子あたりの電荷量計算

固体および分子系の第一原理計算において、各原子あたりの電荷量を概算することは、触媒の活性サイトの特定や電解質材料のシミュレーションにおいて物理・化学的に重要な知見を提供する。しかしながら、平面波基底を用いた KS-DFT では、一義的に基底状態電子密度を原子毎に帰属させることができず、原子あたりの電荷量の計算は困難である。

Ver. 3.1 では、独自の理論に基づく電子密度分割法を実装しており、従来は不可能であった原子あたりの電荷量計算に成功した。

3.1. 理論的背景

原子あたりの電荷量は、核電荷から原子あたりの電子数を差し引いた値である。原子 i の電子数

N_i は、原子 i の電子密度 ρ_i を用いて

$$N_i = \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \quad (5)$$

と表わされる。 ρ_i は、基底状態電子密度 ρ を各原子毎に分割して作られる。つまり、原子あたりの電荷量を計算することは、 ρ から ρ_i を生成する電子密度分割法を作成するという問題に逢着する。

Ver. 3.1 では、電子密度分割法として、

- 球面分割法
- 多面体分割法
- Becke-Fuzzy 分割法

を実装している。3.1.1-3.節では、各手法について説明する。

3.1.1. 球面分割法

原子 i の核を中心とする半径 R の球 S_i を作る。 S_i の内側の領域について基底状態電子密度 ρ を積分して、 N_i を算出する。つまり、式(5)において ρ_i を

$$\begin{cases} \rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in S_i \\ \rho_i(\mathbf{r}) = 0, & \mathbf{r} \notin S_i \end{cases} \quad (6)$$

と定義する。これが、球面分割法である。

球の半径 R には、デフォルト値として、Bragg-Slater 半径[27]の 1.5 倍を採用している。ただし、入力ファイルにて各原子の R の値は設定可能である。 R の値を調製することで、固体から分子までの様々な系に利用可能である。

3.1.2. 多面体分割法

原子 i に隣接する全ての原子について、原子 i との間に分割面を設ける (図 4)。分割面は、原子 i の核と原子 i に隣接する原子の核を結ぶ線分を垂直に二等分する。全ての分割面を集約すると、原子 i を取り囲む多面体 P_i が形成される (Voronoi 多面体)。この P_i を用いて、 ρ_i を

$$\begin{cases} \rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in P_i \\ \rho_i(\mathbf{r}) = 0, & \mathbf{r} \notin P_i \end{cases} \quad (7)$$

と定義する。これが、多面体分割法である。

分割面の選び方には、前述の垂直二等分面の他に、Bragg-Slater 半径[27]を利用する方法も実装されている。核間を結ぶ線分を Bragg-Slater 半径の比率に分割する方法である。入力ファイルにて、2 種の分割面は選択可能である。

多面体分割法は原子核の幾何構造に大きく依存しており、原子核が規則的に配列して対称性に優れた、金属やイオン性の結晶に対して特に有用である。

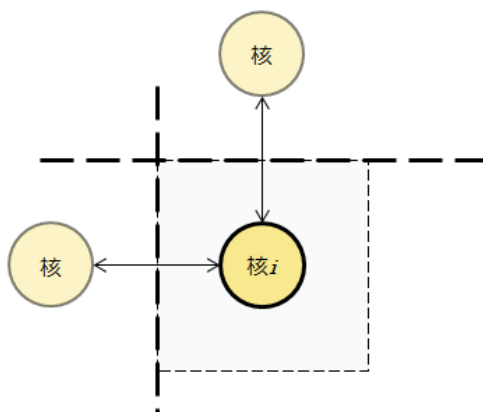


図 4 原子 i の核を囲む多面体

3.1.3. Becke-Fuzzy 分割法

Becke-Fuzzy 分割法では、Becke-Fuzzy と呼ばれる多中心関数の分割法 [28] を応用する。Becke-Fuzzy は元来、Gauss 関数基底を用いた DFT 計算における交換相関エネルギーの数値積分のために開発された手法である。つまり、Becke-Fuzzy で交換相関エネルギーを原子毎に分割した後に、原子毎に Gauss 求積を実施するのである。交換相関エネルギーの代わりに基底状態電子密度を分割して、Gauss 求積の代わりに FFT メッシュ上での積分を実施することで、原子あたりの電荷量を見積もる。Becke-Fuzzy は Gauss 関数基底での実績があり、当該の電荷量計算においても良好な結果が得られることが期待される。具体的な方法を以下に記す。

基底状態電子密度 ρ に重み関数 w_i を乗じて、原子 i の電子密度を

$$\rho_i(\mathbf{r}) = w_i(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \quad (8)$$

と定義する。 w_i は連続な関数であり、その概形を図 5 に示す (具体的な関数形は、参考文献 28 を参照されたい)。 w_i は規格化条件

$$\sum_i w_i(\mathbf{r}) = 1 \quad (9)$$

を満たしており、 ρ_i の総和

$$\sum_i \rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (10)$$

は ρ に等しく、電子密度を分割した後も粒子数は保存される。 ρ_i は図 6 に示すように、連続な関数であり、 ρ を滑らかに分割している。

球面分割法および多面体分割法は、空間領域に基づいて基底状態電子密度を不連続に分割する。これに対して、Becke-Fuzzy 分割法では、連続で滑らかな重み関数で分割しており、異なる ρ_i の間の重なりを許容している。従って、原子軌道間の重なりが大きい共有結合を含む系 (有機分子など) に対して有効である。

3.2. 適用例

3.1.節で導入した電子密度分割法をいくつかの系に適用して、原子あたりの電荷量を計算する。

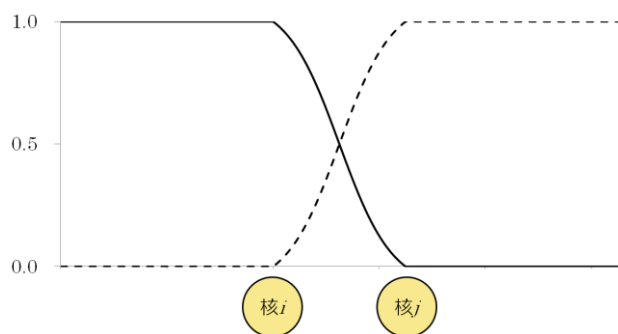


図5 原子*i*および*j*の重み関数。
それぞれ実線および点線。

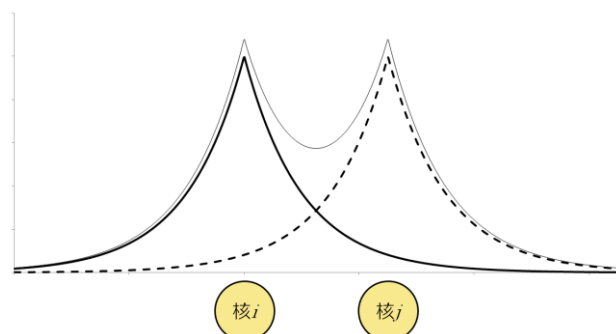


図6 原子*i*および*j*の電子密度。それぞれ太い実線および点線。細い実線は基底状態電子密度。

3.2.1.節および3.2.2.節では、それぞれ共有結合性およびイオン性の典型的な小分子の計算を例示する。3.2.2.節では、イオン性結晶の計算結果も示す。3.2.3.節では、大規模系の例として高分子の計算結果を示す。3.2.1-3.節を通して、計算された原子あたりの電荷量は Gauss 関数基底を用いた KS-DFT の計算結果と比較されており、新規実装された電荷量計算法の妥当性を検討する。

3.2.1. 共有結合性分子

いくつかの共有結合性分子に対して「球面分割法」、「多面体分割法」、および「Becke-Fuzzy 分割法」を適用し、その結果を Gauss 関数基底で計算された電荷量と比較する。計算した分子は、有機分子の例としてメタン(CH_4)およびベンゼン(C_6H_6)、極性分子の例として水(H_2O)および塩化水素(HCl)である。

① 計算

Advance/PHASE を用いた計算では、PBE 交換相関汎関数を使用して SCF 計算を実施した後に、得られた基底状態電子密度を利用して原子あた

りの電荷量を算出する。球面分割法では、球の半径を Bragg-Slater 半径の 1.5 倍に設定する。多面体分割法では、分割面に垂直二等分面を用いる。Becke-Fuzzy 分割法では、hetero-nuclear adjustment(参考文献 28 の Appendix)を適用して重み関数を作成する。

Gauss 関数基底の計算では、B3LYP 交換相関汎関数および 6-311G** 基底関数[29]を用いた KS-DFT 計算により基底状態電子密度を決定し、ChelpG 法[30]で原子あたりの電荷量を算出する。計算には、Gaussian09 プログラムスイート[31]を使用した。

② 結果

各手法で計算された各分子の原子あたりの電荷量を表 4 に示す。Gauss 関数基底の計算結果と比較すると、球面分割法は各分子内での電荷量の大小関係は正しく記述しているが、定量的な値には大きな誤差が含まれる。多面体分割法では、全ての分子に対して電荷量の大小関係が誤っている。Becke-Fuzzy 分割法は Gauss 関数基底の結果を最もよく再現しており、定量的にも近い値が得られた。

③ 考察

共有結合性分子の原子あたりの電荷量計算において、各手法の特徴が明らかになった。球面分割法は、電荷量の定性的な計算には有効である。多面体分割法は共有結合性分子の計算には不向きであり、定性的にも誤った結果を導く。共有結合性分子の計算には Becke-Fuzzy 分割法が最も適しており、電荷量の定量的な評価が可能である。

共有結合は、その名の通り、電子密度を原子間で共有する結合である。多面体分割法のように電子密度を空間的に寸断する方法では「電子密度の共有」をうまく表現することができず、電荷量の計算に失敗する。一方、Becke-Fuzzy 分割法では図 6 のように電子密度の重なりが考慮されているので、共有結合の記述に適している。また、球面分割法では、球の半径が「分子内の原子」を記述する上で良いパラメータとなっており、半径を適

表 4 メタン、ベンゼン、水、および塩化水素の原子あたりの電荷量

分子	原子	Advance/PHASE ver.3.1			Gaussian09
		球面	多面体	Becke-Fuzzy	
CH ₄	C	-0.536	1.810	-0.576	-0.360
	H	0.595	-0.456	0.144	0.090
C ₆ H ₆	C	-0.617	0.479	-0.190	-0.079
	H	0.590	-0.479	0.191	0.080
H ₂ O	H	0.563	-0.378	0.198	0.371
	O	0.307	0.751	-0.392	-0.742
HCl	H	0.660	-0.639	0.380	0.253
	Cl	-0.101	0.639	-0.374	-0.253

表 5 NaCl(分子)、LiCl(分子)、NaCl(結晶)の原子あたりの電荷量

系	原子	Advance/PHASE ver.3.1		Gaussian09
		多面体	Becke-Fuzzy	
NaCl (分子)	Na	0.639	-0.231	0.782
	Cl	-0.639	0.261	-0.782
LiCl (分子)	Li	0.462	-0.247	0.749
	Cl	-0.462	0.263	-0.749
NaCl (結晶)	Na	0.356	-1.477	-
	Cl	-0.356	1.411	-

切な値に設定することで定性的な計算に成功している。

3.2.2. イオン性物質

いくつかのイオン性物質に対して「多面体分割法」および「Becke-Fuzzy 分割法」を適用する。孤立分子系として NaCl および LiCl の計算を実施して、その結果を Gauss 関数基底で計算された電荷量と比較する。また、イオン性結晶の例として、NaCl の結晶を計算する。

Cl をアニオンに見積もった。この電荷分布は実験および理論的によく知られたイオン化の傾向に合致しており、Gauss 関数基底の計算も同様の結果となった。しかしながら、Becke-Fuzzy 分割法では、逆に、Na がアニオン、Cl がカチオンと判定された。

NaCl 結晶の計算においても、定性的には同様の電荷分布となった。多面体分割法はイオン化の傾向を正しく評価するのに対して、Becke-Fuzzy 分割法は誤った結果を導く。

① 計算

3.2.1.節と同じ条件にて計算を実施する。

② 結果

各手法で計算された各系の原子あたりの電荷量を表 5 に示す。NaCl 分子および LiCl 分子の計算において、多面体分割法は Na をカチオンに、

③ 考察

イオン性の化合物の原子あたりの電荷量を計算する場合、多面体分割法が有効である。イオン性の化合物において、電子密度は各原子に局在しており、電子密度の重なりはほぼ存在しない。従って、結合に垂直な面で電子密度を分断する多面体分割法は、極めて良い近似となっている。

一方、Becke-Fuzzy 分割法は電子密度の重なりを過大評価するため、イオン性化合物の電荷量を誤算すると推測される。

3.2.1.節および本節の計算例から明らかなように、現時点では、原子あたりの電荷量を普遍的に

評価することは不可能である。つまり、計算対象に応じて、電荷量計算方法を選択する必要がある。

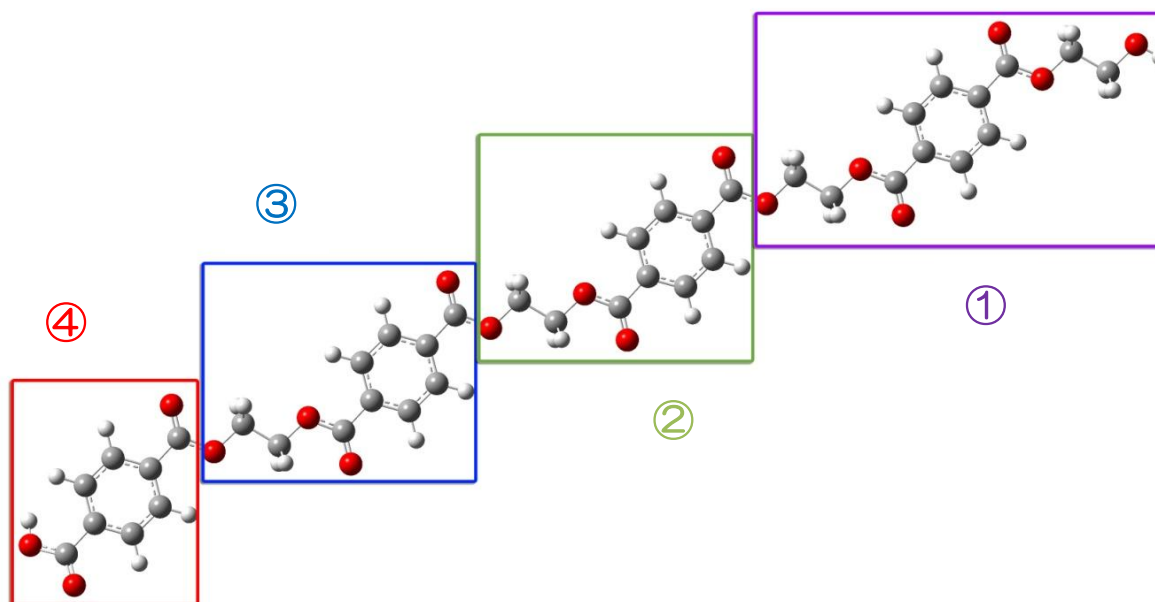


図 7 ポリエチレンテレフタレートの分子構造

赤い球が酸素、灰色の球が炭素、白の球が水素を表わす。①～④は電荷量の絶対誤差平均を計算する際のフラグメント。

3.2.3. 高分子

大規模系の計算例として、有機高分子であるポリエチレンテレフタレート(PET)の結果を示す。計算は 4 量体で実施している(図 7)。Becke-Fuzzy 分割法および Gauss 関数基底で原子あたりの電荷量を計算して、両者の結果を比較する。

① 計算

3.2.1.節と同じ条件にて計算を実施する。計算された電荷量を用いて、図 7 の①～④の各フラグメントに対する絶対誤差平均を計算する。絶対誤差平均は、 i 番目の原子に対する Gauss 関数基底の電荷量 Q_i^{Gauss} および Becke-Fuzzy 分割法の電荷量 Q_i^{BF} を用いて、

$$\sum_i |Q_i^{\text{Gauss}} - Q_i^{\text{BF}}| / N \quad (11)$$

と定義する。ただし、 N は原子の総数である。

② 結果

各フラグメントの電荷の絶対誤差平均を表 6 に示す。絶対誤差平均の値は、0.25～0.32 程度であった。Gauss 関数基底で計算される電荷量は基底関数および交換相関汎関数に依存しており、経験上 0.2～0.3 程度の誤差を含んでいる。この Gauss 関数基底の誤差を鑑みれば、Becke-Fuzzy 分割法は Gauss 関数基底の計算結果を十分良く再現している。

③ 考察

Becke-Fuzzy 分割法が大規模系に対しても有効であることが確認された。Gauss 関数基底と同程度の精度で電荷量を計算することが可能である。

4. 計算セルの最適化

固体の構造は、原子配置と結晶構造からなる。

電子状態は固体の構造の準同型写像であるため、基底状態の全ての性質は固体の構造で決定される。つまり、固体の構造を知るとは、固体の物性を知ることと等しい。しかしながら、Ver. 3.0 以前では原子配置の自動最適化機能は実装されているが、結晶構造の自動最適化機能は実装されておらず、手動での結晶構造の最適化が必要であった。

そこで、Ver. 3.1 では結晶構造を自動最適化する機能が新規実装されている。本稿では、当該機能を「計算セルの最適化」と呼称する。

表 6 PET の 4 つのフラグメントの電荷の絶対誤差平均

フラグメント	電荷の絶対誤差平均
①	0.254
②	0.297
③	0.300
④	0.321

4.1. 理論的背景

計算セルの最適化では、計算で使用するユニットセルの格子定数(各辺の長さ a, b, c および各辺のなす角 α, β, γ)を、エネルギーが最小となるように変化させる。ストレステンソルを利用して(4.1.1.節)、いくつかのアルゴリズムにより(4.1.2.節)最適化が実施される。

4.1.1. ストレステンソル

Advance/PHASE には、ユニットセルの各面に働くストレステンソル

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix} \quad (12)$$

を計算する機能が実装されている (Ver. 3.0 以前に実装された機能である) [32]。ただし、計算に際して基底関数の格子定数依存性を無視しており、ストレステンソルの計算値には若干の誤差が含まれる。この誤差は平面波基底の完全性を利用することで解決される。つまり、平面波のカット

オフエネルギーを大きくすることで、基底の格子定数依存性を十分に小さくできる。エネルギーおよび原子に働く力を計算する際のカットオフエネルギーの 1.3 倍程度の値を用いれば、ストレステンソルは十分に良い精度で計算される。

計算されたストレステンソルを用いて、ユニットセルの各面に働く力

$$f_i^{(\mu\nu)} = \sum_{j,k,l \in \{x,y,z\}} s_{ij} \varepsilon_{jkl} a_k^{(\mu)} a_l^{(\nu)} \quad (13)$$

が導出される。 $a_i^{(\mu)}$ は μ 番目の格子ベクトル、 $f_i^{(\mu\nu)}$ は $\mu\nu$ 面に働く力の第 $i (= x, y, z)$ 成分である。 ε_{jkl} は完全反対称 3 階擬テンソルであり、独立成分は $\varepsilon_{xyz} = 1$ とする。この力の働く方向に格子ベクトルを更新すると、エネルギーが最小化される。同時に、最適化された格子定数も決定される。

4.1.2. 最適化アルゴリズム

ユニットセルの各面に働く力(式(13))を用いて、格子定数の最適化を実施する。最適化には以下のアルゴリズムを利用する。

- 最急降下法 [33]
- 共役勾配法 [34]
- DIIS 法 [35]

また、ユニットセルの対称性が高い場合には、格子定数に拘束条件を課すことで効率的な最適化が可能である。Ver. 3.1 では 2 つの拘束条件を実装している。拡大縮小条件と角度固定条件である。

拡大縮小条件では、ユニットセルの各辺の長さにスケーリング因子を乗じて、ユニットセルを拡大または縮小する。スケーリング因子は 3 つの辺に対して共通の値である。1 変数のみの最適化であるため、収束は極めて速い。

角度固定条件では、ユニットセルの各辺のなす角を固定して、各辺の長さのみを最適化する。3 つの辺の長さは独立しており、3 変数の最適化を実施する。

4.2. 適用例

「計算セルの最適化」機能の適用例をいくつか

紹介する。4.2.1.節では、金属の例として Pt および Fe の計算結果を示す。4.2.2.節では、金属酸化物の例として TiO_2 を紹介する。

4.2.1. 金属

金属に対して計算セルの最適化を適用して、格子定数が自動的に決定されることを確認する。面心立方格子(FCC)の例として Pt、体心立方格子(BCC)の例として Fe の計算を実施する。

① 計算

格子定数の初期値に実験値を使用して、計算セルの最適化を実施する。格子定数の更新には最急降下法および DIIS 法を併用し、ストレステンソルの最大値が 10^{-8} a.u.以下になるまで計算を繰り返す。拘束条件には拡大縮小条件を適用する。また、Fe の計算では、スピン分極 KS-DFT を適用して強磁性体として取り扱う。

② 結果

最適化の繰り返し計算回数に対する、格子定数およびストレステンソルの値を図 8 に示す。Pt および Fe は、それぞれ 12 回および 6 回の繰り返し計算で最適化が完了した。

③ 考察

計算セルの最適化機能により、金属の格子定数が自動的に最適化されることが確認された。ユニットセルの各辺の長さが全て等しいため、拡大縮小条件が良い枠組みとして働いており、比較的少ない繰り返し計算回数で最適化されている。

4.2.2. 金属酸化物

金属酸化物の例として、 TiO_2 を扱う。 TiO_2 のユニットセルの辺 $a(=b)$ および c の長は、互いに異なることが知られている。 a および c の値を最適化する。

① 計算

格子定数の初期値に実験値を使用して、共役勾配法にて最適化を実施する。ストレステンソルの

最大値が 10^{-6} a.u.以下になるまで計算を繰り返す。拘束条件には角度固定条件を適用する。

② 結果

最適化の繰り返し計算回数に対する、格子定数およびストレステンソルの値を図 9 に示す。12 回の繰り返し計算の後に、格子定数 a および c の最適化が完了した。

③ 考察

金属酸化物の格子定数の最適化において、当該機能の有用性が確認された。手動での最適化が困難であるユニットセルの各辺の長さが異なる系においても、自動最適化は適用可能である。

5. van der Waals 補正

固体表面への分子の吸着、分子性結晶の構造、 π 電子系のスタッキング、生体分子の安定構造などを取り扱う上で、van der Waals (vdW) 相互作用[36]は重要な役割を担っている。しかしながら、KS-DFT では vdW 相互作用を計算できないことが知られている[37]。

Ver. 3.1 では、KS-DFT に補正を加えて vdW 相互作用を取り扱う、いくつかの手法を実装している。この新規実装により、vdW 相互作用に基づくエネルギーおよび分子構造の補正が可能となった。

5.1. 理論的背景

実装した新機能の説明の前に、まず 5.1.1.節にて第一原理計算における vdW 相互作用の取り扱いについて簡単に説明する。次に 5.1.2.および 5.1.3.節にて、Ver. 3.1 に新規実装された

- 1-shot vdW-DF
 - DFT-D
- について説明する。

5.1.1. vdW 相互作用

vdW 相互作用は、電氣的に中性な分子(原子)間に働く弱い引力相互作用である。古典論的には、誘起双極子モーメント間の相互作用として理解

されており、そのエネルギーは分子(原子)間距離の 6 乗に反比例する[38]。vdW 相互作用の正統な量子論的取り扱い、多体摂動計算[13]である。特に、2 次摂動エネルギーの輪型ダイアグラム[22]が、vdW 相互作用の主たる成分である。図 10 に、He 二量体の輪型ダイアグラムを示す。1s 軌道に占有した電子同士がクーロン反発により 2p 軌道に励起され、さらに 2p 軌道でクーロン反発して 1s 軌道に戻る。この相互作用の過程は、「誘

起双極子モーメント間の相互作用」という概念に合致している。つまり、He 原子の基底状態電子密度は球対称(1s)であるが、クーロン反発により誘起された電子密度(2p)は分極している。また、図 10 から明らかなように、粒子線は原子サイトを跨いでおらず、vdW 相互作用が長距離で働くことが読み取れる。この長距離性は、エネルギーが原子間距離の有限次多項式で記述可能であることに合致している。

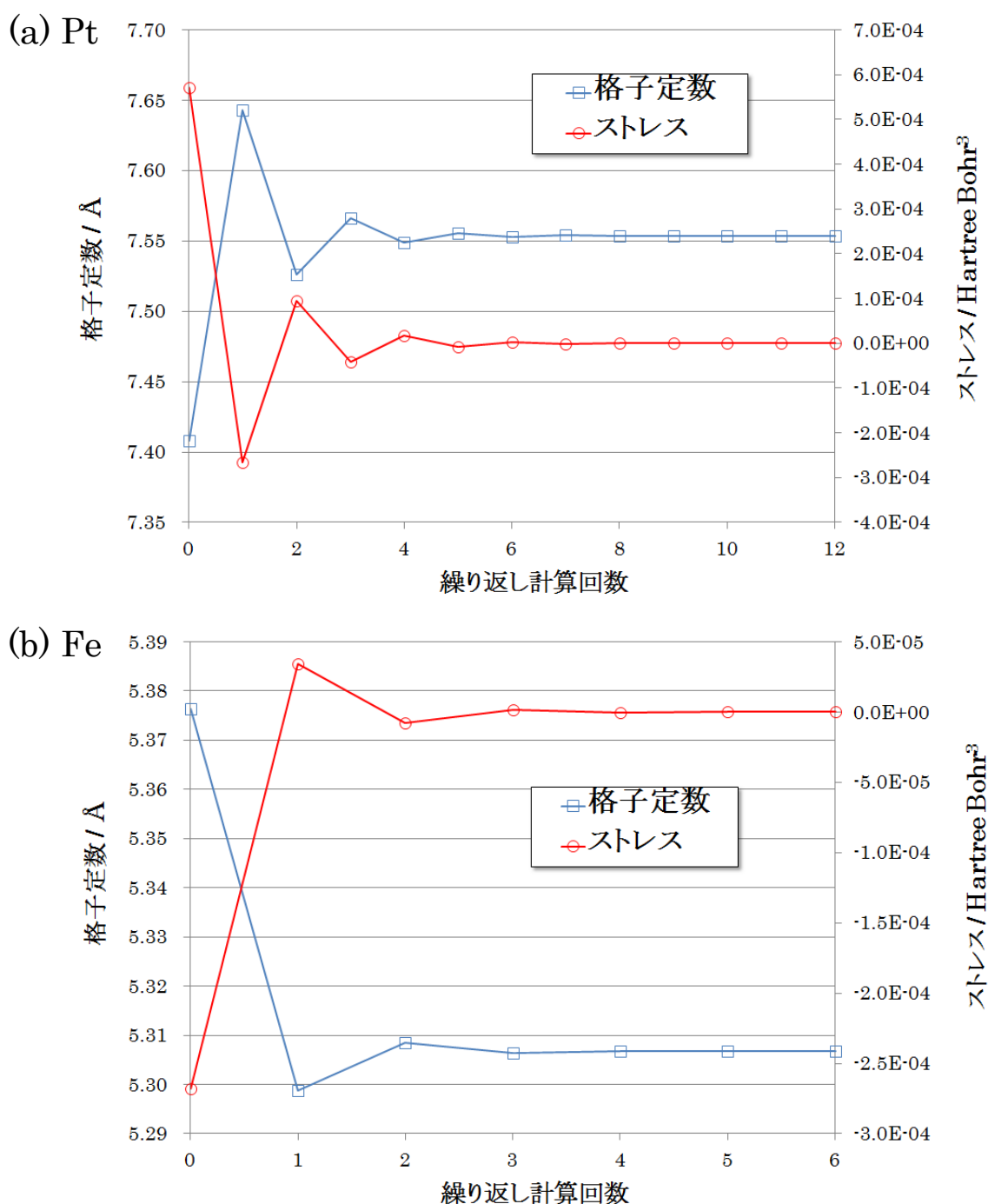
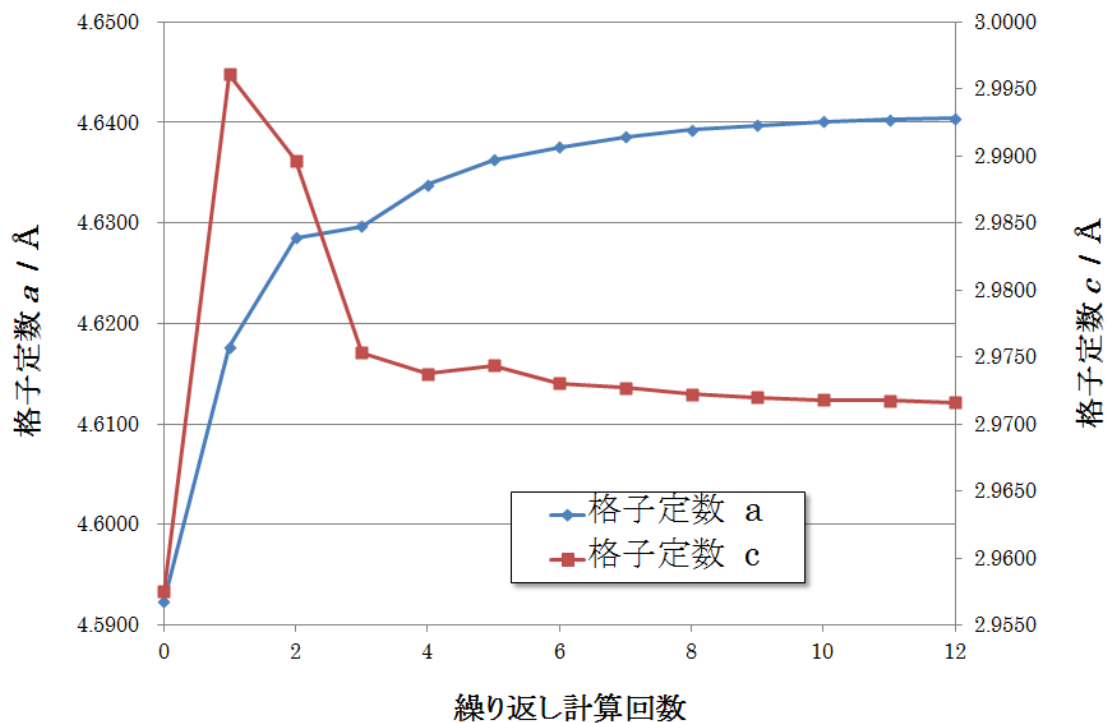


図 8 (a)Pt および(b)Fe の格子定数およびストレステンソル

(a) 格子定数



(b) ストレステンソル

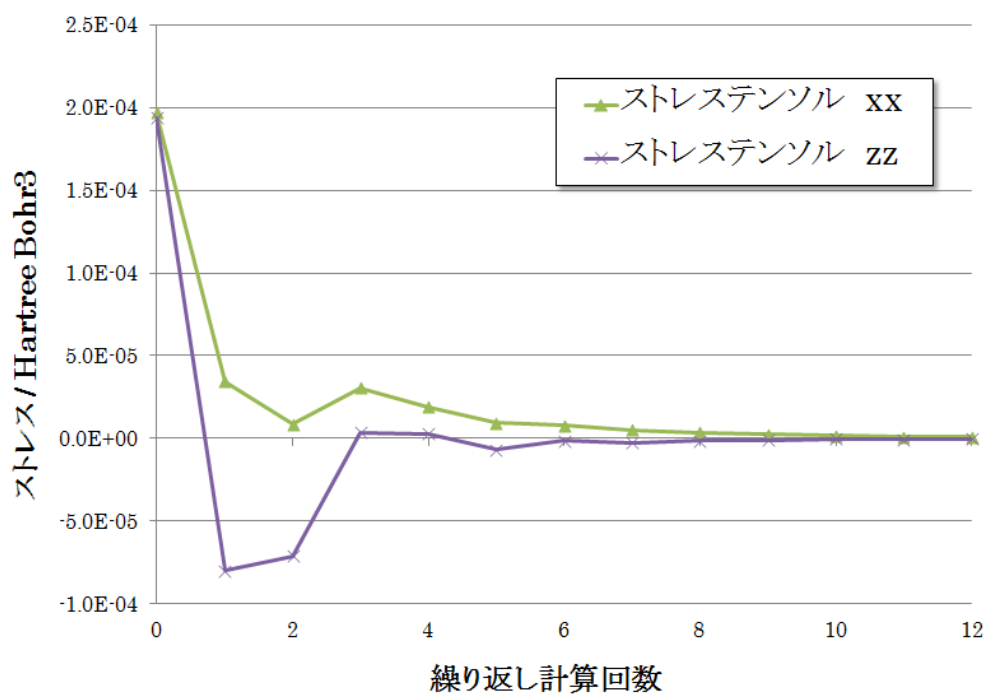


図9 TiO₂の(a)格子定数および(b)ストレステンソル。

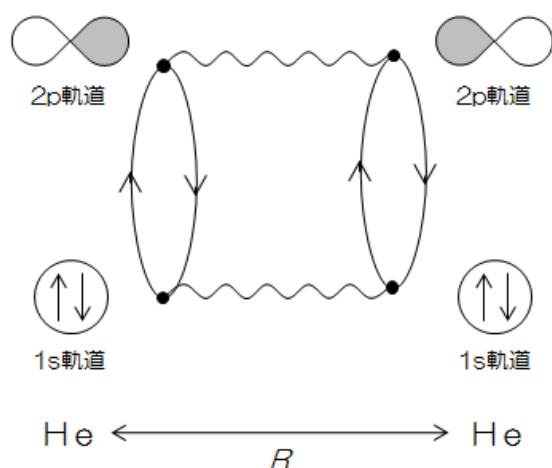


図 10 結合距離 R の He 二量体における、二次摂動エネルギーの輪型ダイアグラム（ただし、頂点を He の原子軌道とした。）

第一原理計算を実施する場合、最も簡易な方法は Møller-Plesset の 2 次摂動計算(MP2)[39]である。MP2 は輪型ダイアグラムを含んでおり、vdW 相互作用の定性的な記述には適している。しかし、エネルギーの定量的な評価には、摂動エネルギーを無限次まで取り扱う乱雑位相近似(RPA)[22]や結合クラスター法(CC)[40]などの高精度計算手法が必要である。また、KS-DFT と MP2 を混合した、B2PLYP などの Double-Hybrid 汎関数による手法も考案されている[41]。しかしながら、多体摂動計算は、

1. 計算コストが極めて高い、
 2. 金属に対して有限次で打ち切った摂動エネルギーを計算できない[22]、
- という問題を含んでおり、大規模系および周期系の計算には不向きである。

大規模周期系を計算対象とする Advance/PHASE には、実用上の観点から、計算コストが低く金属にも適用可能な手法を実装する必要がある。純粋に量子論的なモデルでは、図 10 のようにフェルミ真空のみならず、フェルミ真空からの電子状態の揺らぎの効果が必須である。しかしながら、フェルミ真空からの揺らぎ、つまり非占有軌道の自由度が、高い計算コストの原因である。従って、量子論的なモデルでは高コストは不可避であり、半量子論的および古典論的なモデルを導

入することで低コストの実現を試みる。Ver. 3.1 では、半量子論的な手法として「1-shot vdW-DF」、古典論的な手法として「DFT-D」を実装している。いずれの手法も多体摂動計算を含んでおらず、低コストで且つ金属にも適用可能である。

5.1.2. 1-shot vdW-DF

KS-DFT の枠組みの範囲内で vdW 相互作用を取り扱う手法として、van der Waals Density Functional (vdW-DF)[42] が知られている。vdW-DF では相関汎関数に非局所項を付加して、長距離の vdW 相互作用を表現する。つまり、交換相関エネルギーは

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{nl} \quad (14)$$

と表わされる。 E_x^{GGA} , E_c^{LDA} , E_c^{nl} は、それぞれ GGA 交換エネルギー、LDA 相関エネルギー、非局所相関エネルギーである。GGA は僅かながら非局所相互作用を含んでおり、非局所相互作用の重複を避けるために相関エネルギーを $E_c^{LDA} + E_c^{nl}$ としている。 E_c^{nl} は電子密度 ρ および非局所相関関数 ϕ を用いて、

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) \quad (15)$$

と表わされる。 ϕ は M.Dion らによって考案された plasmon-pole モデルに基づいて作成されており、vdW 相互作用の古典論的な描像を提供する（ ϕ の具体的な関数形は、参考文献 42 を参照されたい）。また、 ϕ は ρ の汎関数であるため、vdW-DF は純粋に KS-DFT の枠組みで記述されている。5.1.1.節の議論から明らかなように、KS-DFT の枠組みでは量子論的な vdW 相互作用は表現できない。vdW-DF は量子論的に決定された電子密度で、古典論的な相互作用エネルギー(式(15))を計算するモデルと言える。本稿では、半量子論的モデルと位置付ける。

Ver. 3.1 では、vdW-DF の 1-shot 計算機能を実装している。当該機能を 1-shot vdW-DF と呼称する。計算の手順を以下に示す。

- ① PBE 等の GGA 汎関数にて SCF 計算を実施

して、基底状態電子密度を決定する。

- ② ①の電子密度を vdW-DF の汎関数(式(14))に代入して、全エネルギーを算出する。

つまり、GGA 計算の後処理として、エネルギーのみを補正するのである。元来、vdW 相互作用は 2 電子縮約密度行列[43]から導かれる物理量であり(5.1.1.節)、基底状態電子密度やバンドエネルギー等の 1 電子縮約密度行列に由来する物理量には無影響である。従って、式(14)の汎関数で SCF 計算を実施する必要はなく、1-shot vdW-DF による補正で十分に vdW 相互作用を取り扱うことが可能である。

また、非局所相関エネルギー(式(15))の計算は比較的高コストであり、Advance/PHASE では MPI[44]による並列化を施して高速化を実現している。

5.1.3. DFT-D

本節で紹介する DFT-D[37,45-47]は、vdW 相互作用を古典論的に扱う手法である。つまり、KS-DFT で計算されたエネルギー E_{DFT} と経験的分子力場で計算された vdW エネルギー E_{disp} との足し合わせ

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (16)$$

で、全エネルギーを表現する。vdW 相互作用の記述における KS-DFT の脆弱性を、古典力場で補完している。DFT-D の 'D' は分散力を意味する Dispersion に由来する。

DFT-D には、いくつかのバージョンが存在する。Ver. 3.1 には 3 つのバージョンが実装されており、DFT-D2[37]、DFT-D3[45]、DFT-D3(BJ)[46]である。vdW エネルギーの形式は、それぞれ

$$E_{D2} = -s_6 \sum_{B>A}^N \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{D2}(R_{AB}) \quad (17)$$

$$E_{D3} = -\sum_{n=6,8} s_n \sum_{B>A}^N \frac{C_n^{AB}(R_{AB})}{R_{AB}^n} f_{D3}(n, R_{AB}) \quad (18)$$

$$E_{D3(BJ)} = -\sum_{n=6,8} s_n \sum_{B>A}^N \frac{C_n^{AB}(R_{AB})}{R_{AB}^n + f_{D3(BJ)}(R_{AB})^n} \quad (19)$$

である。 R_{AB} は原子核 A, B 間の距離であり、N は

原子数である。 s_n は KS-DFT の交換相関汎関数に依存したスケールリング因子、 C_n^{AB} は原子対に依存した比例定数、 f_{D2} , f_{D3} , $f_{D3(BJ)}$ は短距離交換反発を記述するためのダンピング関数である。各エネルギーは $1/R_{AB}^6$ に比例する項を含んでおり、古典論的な vdW の描像を提供する。DFT-D2 では H から Xe 原子までのパラメータしか定義されておらず、重元素には適用できない。 C_6^{AB} の値も各原子に固定されており、原子の配位状態が考慮されていない。DFT-D3 では、これらの問題が解決されている。パラメータは、H から Pu 原子までの値が用意されている。さらに、原子核間距離 R_{AB} によって決定される「配位数」が導入されており、 C_n^{AB} は配位数の関数として与えられる。DFT-D3(BJ)は、Becke と Johnson によって提唱されたダンピング方式を DFT-D3 に適用したものである。短距離での振る舞いが DFT-D3 と若干異なるが、エネルギーおよび分子構造への影響は小さい。

式(17-19)から明らかなように、DFT-D における vdW エネルギーの形式は原子核座標にのみ依存している。つまり、計算コストは極めて低く、原子核に働く力の計算も平易である。従って、エネルギーの補正のみでなく、構造最適化や第一原理分子動力学にも適用可能である。

5.2. 適用例

1-shot vdW-DF および DFT-D をいくつかの系に適用して、vdW 相互作用が計算可能であることを確認する。5.2.1.節では、ベンゼン二量体のポテンシャル曲面を計算して、結果を高精度な多体摂動計算と比較する。5.2.2.節では、二層および三層グラフェンの層間距離を最適化して、実験値と比較する。

5.2.1. ベンゼン二量体

GGA、1-shot vdW-DF、および DFT-D を用いてベンゼン二量体の計算を実施する。種々のベンゼン間距離にてエネルギーを計算し、ポテンシャル曲面を作成する。計算結果を高精度多体摂動計算である結合クラスター法(CC)と比較して、各計

算手法における vdW 相互作用の取り扱いの妥当性を確認する。

① 計算

二量体の構造には、Sandwich 型、T 字型、および Parallel-Displaced 型の 3 つを用いる(図 11)[。詳細な原子座標は参考文献 48 の値を使用している。Sandwich 型および T 字型の計算では、図 11 の R の値を変化させてポテンシャル曲面を作成する。Parallel-Displaced 型では、 $R1 = 3.6 \text{ \AA}$ に固定して、 $R2$ に対するポテンシャル曲面の計算を実施する。

GGA の交換相関汎関数には PBE を用いて、SCF 計算完了後に 1-shot vdW-DF および DFT-D でエネルギーを補正する。DFT-D の計算では、DFT-D2、DFT-D3、DFT-D3(BJ)の各バージョンを適用する。vdW 相互作用という kcal/mol 単位の微小なエネルギーを扱うため、平面波基底のカットオフエネルギーを 600eV という比較的大きな値に設定する。ただし、1-shot vdW-DF を計算する際には、計算コストの都合上、400eV に縮約する。ユニットセル内に 2 つのベンゼンを配置して、 Γ 点のみで計算を実施する。

② 結果

Sandwich 型、T 字型、および Parallel-Displaced 型ベンゼン二量体のポテンシャル曲面を、それぞれ図 12、13、および 14 に示す。PBE-D2、PBE-D3、PBE-D3 (BJ)、および PBE/vdW-DF は、それぞれ PBE 計算後に DFT-D2、DFT-D3、DFT-D3 (BJ)、および 1-shot vdW-DF で補正されたエネルギーを意味する。描画されたエネルギーの値は、ベンゼン間距離が無限大の時のエネルギーを基準とした結合エネルギーである。ポテンシャル曲面の参照として、一電子および二電子励起を含む結合クラスター法に有限次摂動で三電子励起を考慮したもの(CCSD(T))[40]の結合エネルギーを、併せて描画した。CCSD(T)の値は参考文献 48 から引用しており、完全基底系(CBS)への補外値である。

Sandwich 型の計算では、PBE は結合を作らず

に二量体が乖離した状態が安定という、誤った結果を導いた。しかし、DFT-D または 1-shot vdW-DF の補正を加えると、 $3.5 \text{ \AA} < R < 6.0 \text{ \AA}$ の領域でエネルギーが安定化されて vdW 結合が形成される。特に、DFT-D2、DFT-D3、および DFT-D3 (BJ)はいずれも、CCSD(T)の結果を良く再現した。1-shot vdW-DF は結合エネルギーの絶対値を過大評価しており、 $R = 4.0 \text{ \AA}$ の近傍では 1 kcal/mol 程度大きく見積もっている。また、1-shot vdW-DF のポテンシャル曲面上に若干のノイズが見られるが、平面波基底のカットオフエネルギーに小さな値(400eV)を用いたことが原因である。

T 字型の計算では、全ての計算手法においてポテンシャル曲面上に極小値が得られた。PBE は結合エネルギーの絶対値を過小評価しており、極小となる R の値も CCSD(T)の結果から大きく異なる。一方、3 つの DFT-D および 1-shot vdW-DF の結果は、CCSD(T)の結果に良く合致している。

Parallel-Displaced 型においても、Sandwich 型および T 字型と類似の結果が得られた。DFT-D および 1-shot vdW-DF により PBE の結果が改善されており、特に 3 つの DFT-D は極めて良い精度である。1-shot vdW-DF は、CCSD(T)を 0.5~1.0kcal/mol 程度過大評価した。

③ 考察

1-shot vdW-DF および DFT-D はベンゼン二量体のポテンシャル曲面を正しく記述しており、これらの計算手法による vdW 相互作用の取り扱いが可能であることが確認された。Sandwich 型および Parallel-Displace 型において 1-shot vdW-DF は結合エネルギーの絶対値を約 1kcal/mol 過大評価しているが、半量子論的近似を使用していることを鑑みれば、この誤差は許容範囲内である。

1-shot vdW-DF は式(15)の非局所の積分を含んでおり、計算コストが極めて高い。従って、平面波基底のカットオフエネルギーを大きくすることができず、0.1kcal/mol 程度の小さな物理量の計算には不向きである。実際に本計算においても、ポテンシャル曲面に若干のノイズが見られた。一方、DFT-D は複雑な電子状態計算を含んでおらず、

容易に平面波の数を増やすことができるつまり、ベンゼン二量体のような結合エネルギーの絶対値が小さいvdW錯体の計算には、DFT-Dが適している。

二層および三層グラフェンに 1-shot vdW-DF および DFT-D を適用する。各計算手法にてグラフェンの層間距離(図 15 の R)を最適化する。二層グラフェンに関しては、計算結果と実験値を比較する。

5.2.2. 二層および三層グラフェン

周期系におけるvdW相互作用の計算例として、

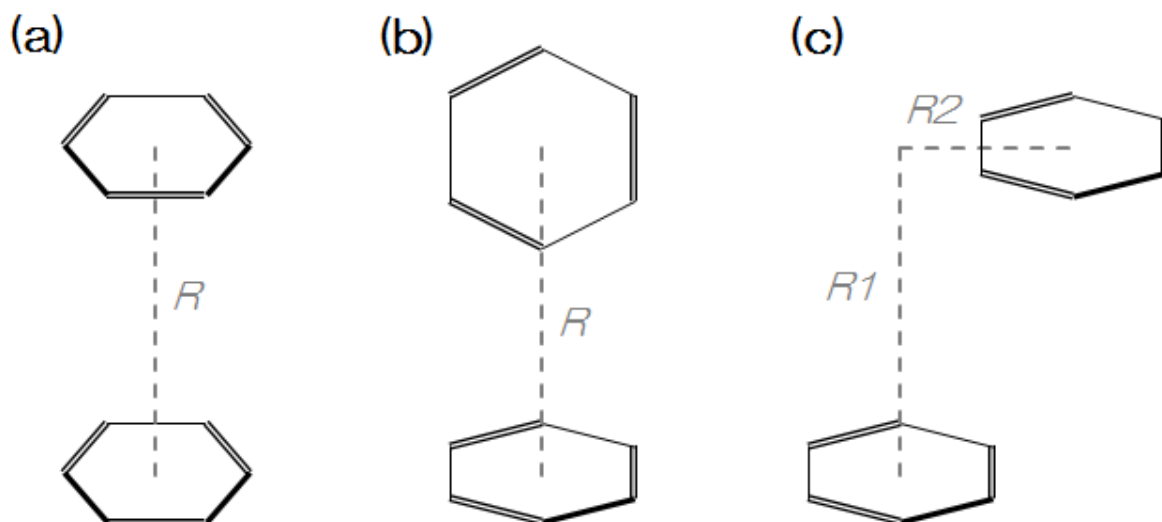


図 11 ベンゼン二量体の構造。(a)Sandwich 型、(b)T 字型、(c)Parallel-Displace 型。

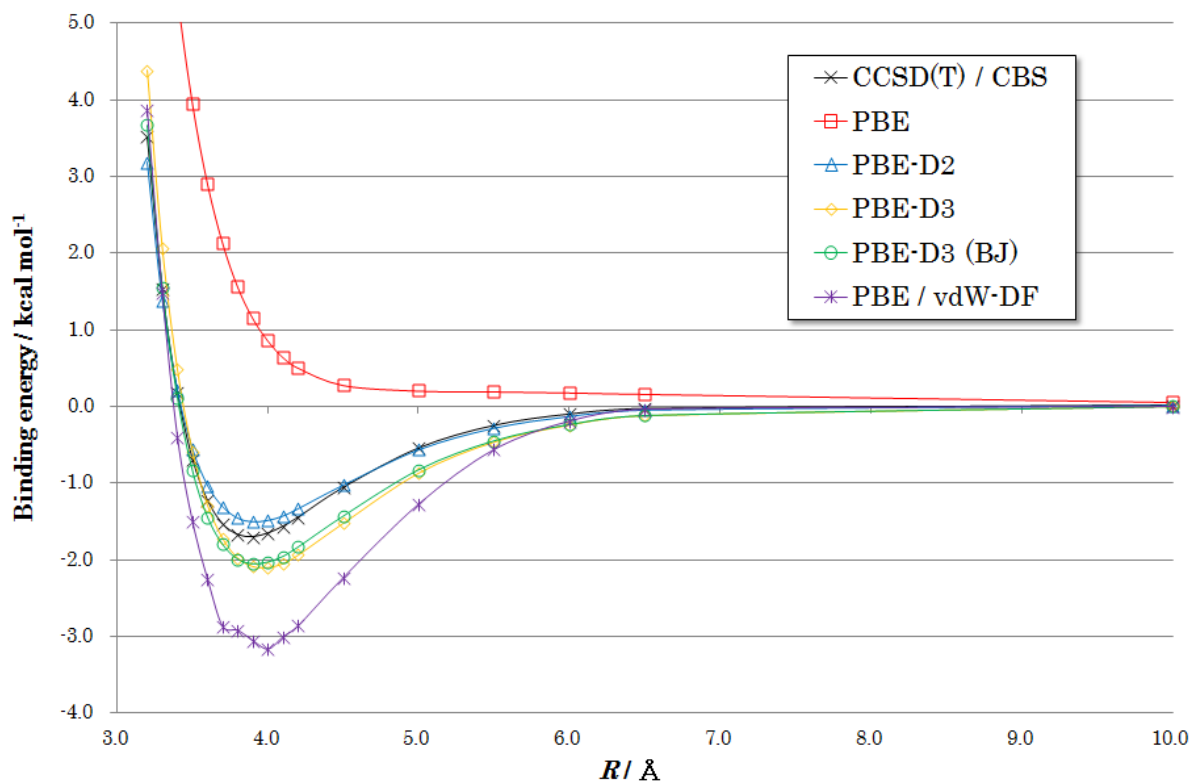


図 12 Sandwich 型ベンゼン二量体のポテンシャル曲面。

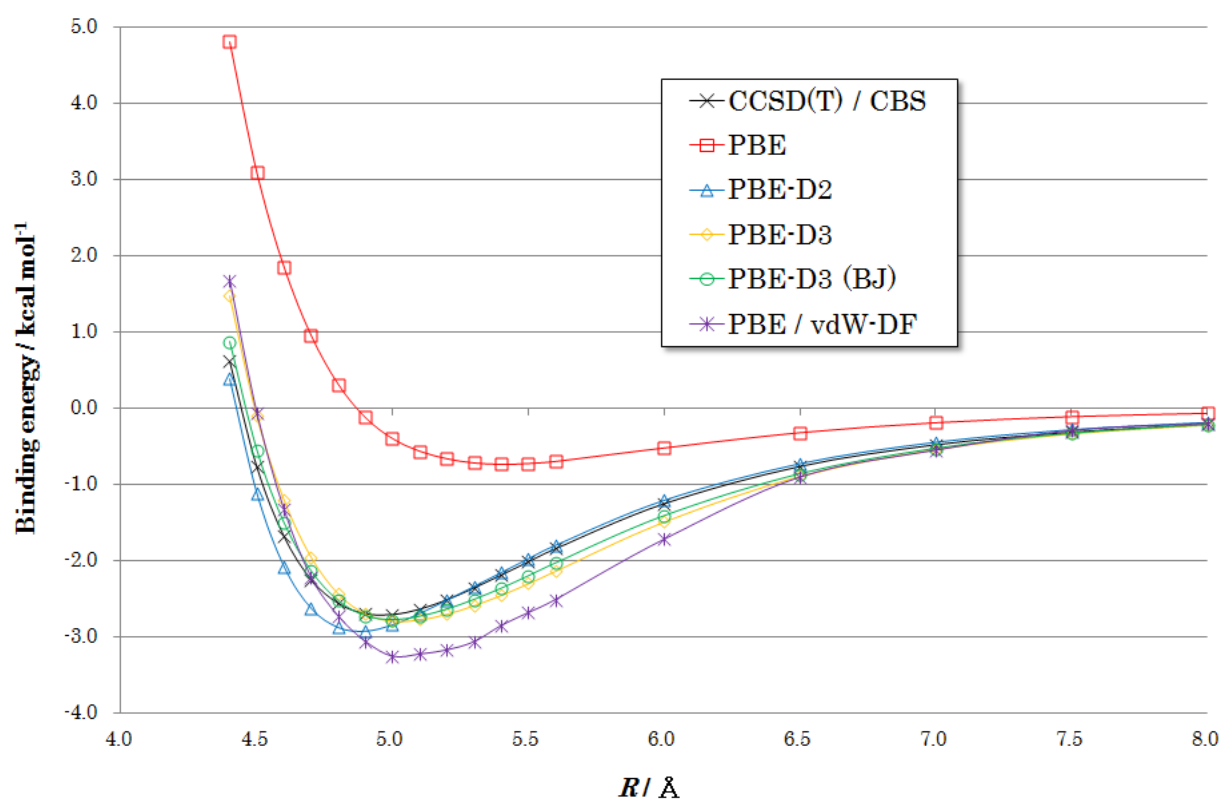


図 13 T 字型ベンゼン二量体のポテンシャル曲面。

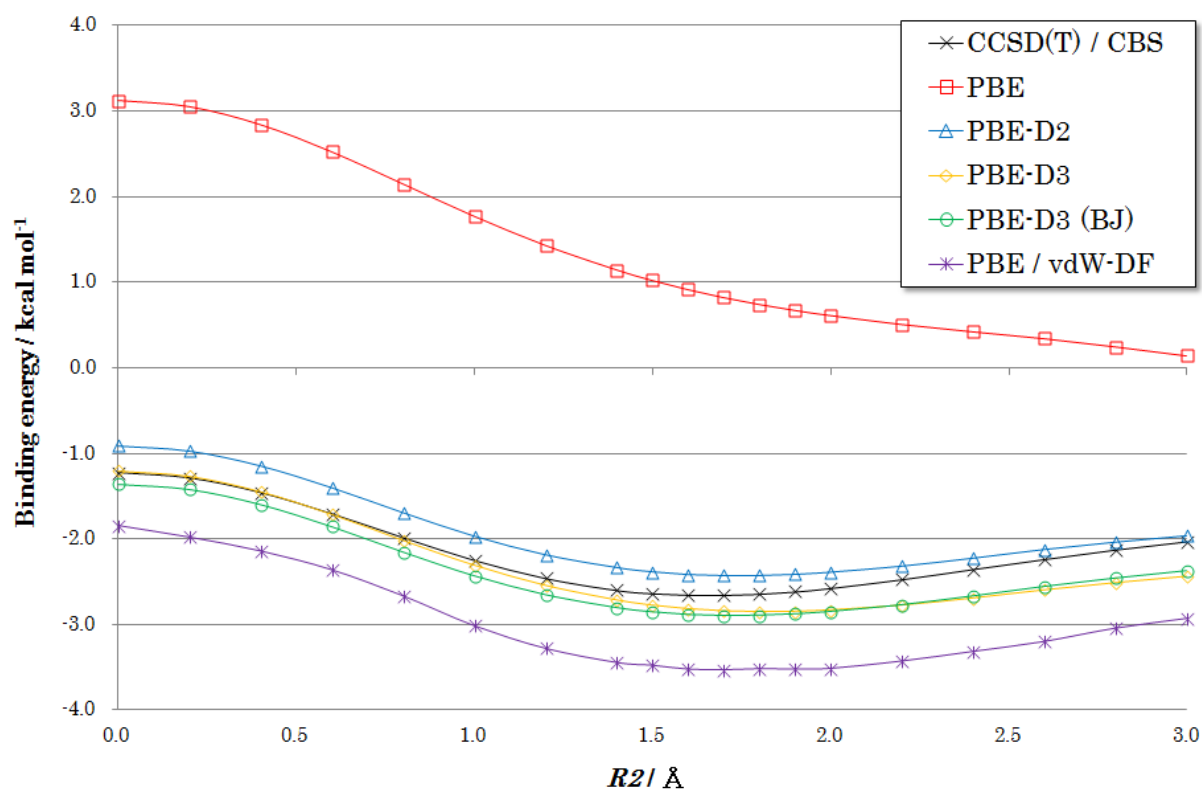


図 14 Parallel-Displaced 型ベンゼン二量体のポテンシャル曲面。

① 計算

PBE 交換相関汎関数を用いて SCF 計算を実施した後に、1-shot vdW-DF および DFT-D にてエネルギーを補正する。平面波基底のカットオフエネルギーは 36 Rydberg である。1-shot vdW-DF の計算では、各グラフェンシートの構造は固定し

て、グラフェンの層間距離を数值的に最適化する。DFT-D では、各原子に働く力を解析的に計算して、原子座標を自動的に最適化する。グラフェンのスタッキング構造には、AB スタック[49]を採用する。

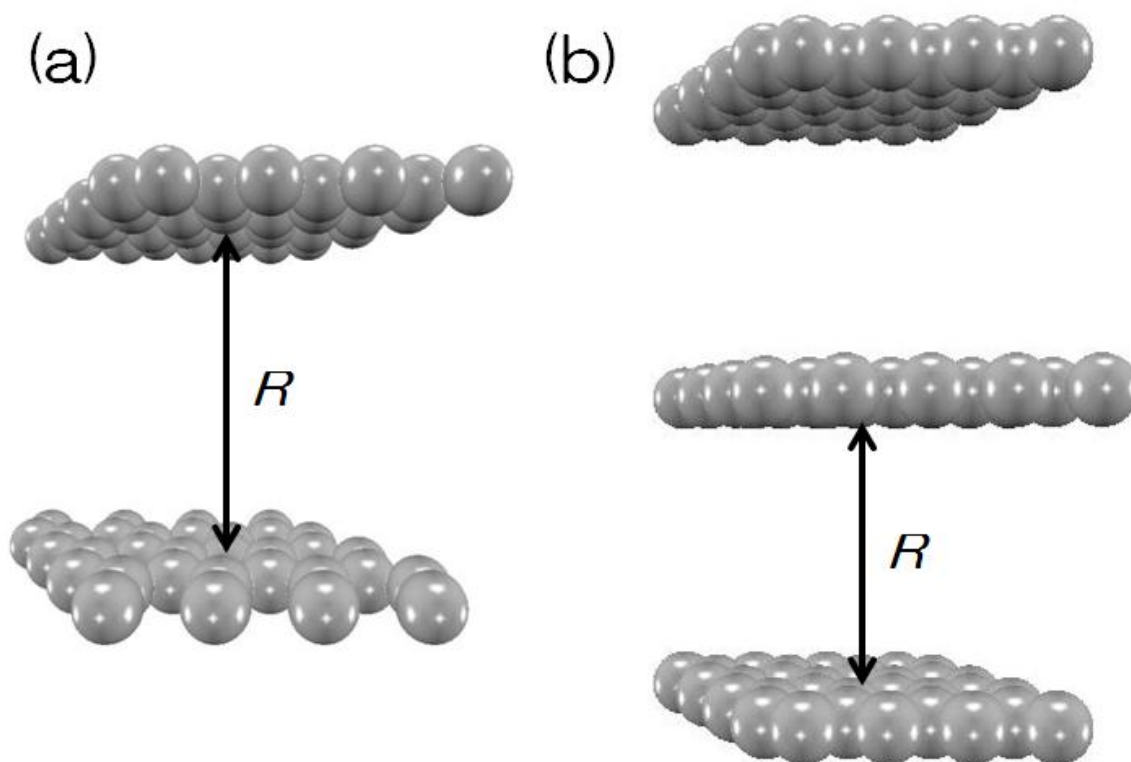


図 15 二層(a)および三層(b)グラフェン。 R は層間距離。

② 結果

二層グラフェンの最適化された層間距離および実験値を表 7 に示す。1-shot vdW-DF が最も実験値に近い結果となった。DFT-D の 3 つのバージョンの中では DFT-D3 が最も良い結果であり、1-shot vdW-DF に極めて近い値である。

三層グラフェンの最適化構造を、表 8 に示す。各手法で計算された層間距離は二層グラフェンの計算結果に近い値であり、vdW 相互作用により 3 つのグラフェンシートが結合していると考えられる。

表 7 二層グラフェンの層間距離。実験値は参考文献 49 の値を引用。

計算手法	層間距離/Å
1-shot vdW-DF	3.18
DFT-D2	2.91
DFT-D3	3.17
DFT-D3 (BJ)	3.04
実験値	3.36

表 8 三層グラフェンの層間距離。

計算手法	層間距離/Å
1-shot vdW-DF	3.11
DFT-D2	2.91
DFT-D3	3.11
DFT-D3 (BJ)	3.01

③ 考察

1-shot vdW-DF は、周期系の vdW 相互作用の計算にも適用可能であることが確認された。DFT-D による取り扱いも有効であり、特に DFT-D3 は 1-shot vdW-DF に肉迫する結果を与える。計算コストの観点から、vdW 相互作用の概算や構造最適化などには、DFT-D が最も適している。詳細な情報が必要な場合に限り、1-shot vdW-DF による一点計算を実施すればよい。

6. まとめ

本稿では、Advance/PHASE Ver. 3.1 で新規実装された 4 つの機能を紹介した。(1)Hybrid 汎関数の高速化では、半導体のバンドギャップの定量的な評価が極めて高速度に実施可能であることが示された。(2)原子あたりの電荷量計算では、Gauss 関数基底と同程度の精度で電荷量を計算した。(3)計算セルの最適化では、金属および金属酸化物の格子定数が自動最適化されることを例示した。(4)vdW 補正では、1-shot vdW-DF および DFT-D という 2 つの新機能により、 π 電子系の弱いスタッキングが正確に計算されることを紹介した。

これらの新機能が、物質科学および材料の研究開発に貢献できることを期待する。

参考文献

- [1] 文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発 (RSS21)」プロジェクト、<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21>
- [2] D. R. Hamann, et al., *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1494
- [3] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892
- [4] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953
- [5] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133
- [6] S. Park, et al., *Electrochemistry* **2012**, *80*, 804
- [7] M. Yoshitaka, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* **2010**, *28*, 152

- [8] J. D. Baniecki, et al., *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 195415
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865
- [10] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098
- [11] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785
- [12] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048
- [13] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* **1996**, Mineola, New York: Dover Publishing, ISBN 0-486-69186-1
- [14] P. Mori-Sanchez, et al., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 201102
- [15] A. J. Cohen, et al., *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 191109
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648
- [17] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158
- [18] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 219906
- [19] O. A. Vydrov, et al., *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 234109
- [20] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, A. Savin, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221103
- [21] J. W. Cooley, J. W. Tukey, *Math. of Comput.* **1965**, *19*, 297
- [22] A. L. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* **1975**, Dover Publishing, ISBN-10: 0486632288
- [23] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285
- [24] F. Weigend, *J. Comp. Chem.* **2007**, *30*, 167
- [25] F. Weigend, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164106
- [26] G. B. Streetman, B. Sanjay, *Solid State electronic Devices 5th ed.* **2000**, New Jersey: Prentice Hall, ISBN 0-13-025538-6
- [27] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3199
- [28] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547

- [29] R. Kreshnan, et al., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650
- [30] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361
- [31] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2009**.
- [32] G. P. Francis, M. C. Pyne, *J. Phys.: Cond. Matt.* **1990**, *2*, 4395
- [33] M. Avriel, *Nonlinear Programming: Analysis and Methods* **2003**, *Dover Publishing*, ISBN 0-486-43227-0
- [34] M. R. Hestenes, E. Stiefel, *J. Res. Nat. Bur. Std.* **1952**, *49*, 6
- [35] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 393
- [36] M. Nic, et al., *Van der Waals forces* **2006**, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, ISBN 0-9678550-9-8
- [37] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1787
- [38] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058
- [39] M. Head-Gordon, et al., *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503
- [40] R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359
- [41] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108
- [42] M. Dion, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401
- [43] M. Nakata, H. Nakatsuji, et al., *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8282
- [44] W. Gropp, et al., *Parallel Computing* **1996**, CiteSeerX: 10.1.1.102.9485
- [45] S. Grimme, et al., *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104
- [46] Y. Liu, W. A. Goddard III, *Mat. Trans.* **2009**, *50*, 1664
- [47] W. Reckien, et al., *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 2023
- [48] C. D. Sherrill, et al., *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 10146
- [49] M. Birowska, et al., *Acta Phys. Polo. A* **2011**, *120*, 845