

ab-initio 分子動力学法のための ガウス基底・フーリエ変換 (GFT)法の開発

島崎智実、久保百司

東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

分子の電気伝導や表面化学反応等の詳細を理論的に調べるためには、固体表面上の分子の電子状態を知ることが必要となる。この目的のために、周期境界条件のもとでの第一原理に基づく電子状態計算プログラムを開発した。開発したプログラムはガウス基底を用いているが、長距離のクーロン相互作用を高速に計算するために、平面波補助基底およびフーリエ変換法を用いる計算手法 (GFT 法) を採用した[1]。GFT 法は局所密度近似(LDA)の密度汎関数理論(DFT)と内核電子のための有効ポテンシャル(ECP)と組み合わせて用いられるとき、理論的にオーダー-Nの手法となる。この点に着目し、*ab-initio* 分子動力学法のための GFT 法に基づく解析的 gradient 法を開発した。さらに、より信頼性の高い計算のために固体系に対して hybrid-DFT 法の検討を行った。

開発したプログラムを用いて、ダイヤモンドのバンド構造を密度汎関数理論(DFT)および Hartree-Fock (HF)法によって計算した。密度汎関数理論として Local Density Approximation (LDA)、Generalized Gradient Approximation(GGA)、そして、hybrid 法を検討した。LDA としては Slater-Vosko-Wilk-Nusair (SVWN) を、GGA としては、Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)を、hybrid 法としては B3LYPを検討した[1]。B3LYP法によって計算したダイヤモンドのバンド構造を下に示す(図1)。また、遮蔽交換ポテンシャルについて基本的な性質を調べ、新たに提案する遮蔽交換ポテンシャルを用いてバンド計算を行った。HF 法はバンドギャップを過大に評価する。一方、LDA および GGA はバンドギャップを過小評価する。B3LYP 法および遮蔽交換ポテンシャル法は実験値と非常に近いバンドギャップを与えることが分かった[2,3]。また、開発した、GFT 法の gradient 法と従来法との比較を図2に示す。計算の詳細は当日に発表する。

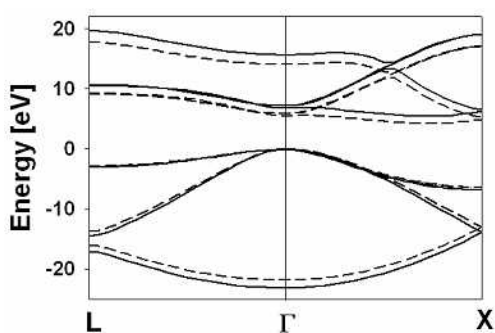
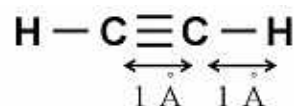


図1 hybrid-DFT 法 (実線) と LDA(点線)によって計算したダイヤモンドのバンド図。



従来法(孤立系) SVWN-LDA		GFT-SVWN-LDA法 格子定数15Å, 61-FFT格子点	
開発した プログラム	Gaussian03	開発した プログラム	Gaussian03
エネルギー [a.u.]		エネルギー [a.u.]	
-12.2645	-12.2645	-12.2637	計算不可
炭素上の力 [a.u.]		炭素上の力 [a.u.]	
-1.0289	-1.0289	-1.0294	計算不可

図2 GFT 法に基づいた解析的 gradient

参考文献

- T. Shimazaki et al., *J. Chem. Theo. Comp.*, **5**, p136, 2009.
- T. Shimazaki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **466**, p91, 2008.
- T. Shimazaki et al., *J. Chem. Phys.*, **130**, 164702, 2009.