



分類	ナノシミュレーション
キーワード	第一原理分子動力学法
開発者	甲賀淳一郎、大野隆央
作成年月	2012年4月
コード名	PHASE
作成言語	Fortran90

◇第一原理分子動力学法プログラム PHASE

第一原理分子動力学法プログラム PHASE は、様々な材料の特性を量子論に則って計算するプログラムである。擬ポテンシャルを使うことと徹底的な並列化チューニングにより、大規模な系の物性特性シミュレーションを高速に行うことができる。本稿では、最近 PHASE へ施した機能拡張の概要を説明する。最近の成果としては、代表的には以下のようなものが挙げられる。

- 電子相関の高度化（ハイブリッド汎関数法の対応やファンデルワールス相互作用）
- 収束性の向上（特に、DFT+U法を利用している場合の収束性向上）
- PAWの高度化（PAW擬ポテンシャルファイルのデータベース化、検証計算など）

本稿では、上記のうち、ハイブリッド汎関数とDFT+U法収束性向上について紹介する。

◇プログラムの概要

(1) ハイブリッド汎関数

通常の第一原理計算で使用される局所密度近似は、電子相関の取り込みが不十分なため、バンドギャップを正確に再現できない。最近の研究により厳密交換相互作用や遮蔽交換相互作用を用いたハイブリッド汎関数を用いると、半導体物質や酸化物など多くの物質のバンドギャップをかなりよく再現できることが分かってきた。

PHASEでは、一般化勾配近似の交換相関汎関数であるPBE汎関数を基にした混合交換相関汎関数を採用している。厳密交換エネルギーを用いたPBE0ハイブリッド汎関数では

$$E_x^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}}$$

のように、PBE交換項に厳密交換エネルギーを四分の一の比率で混ぜ合わせる。相関項にはPBE相関項をそのまま用いる。遮蔽クーロン相互作用を用いるHSEハイブリッド汎関数では、

$$E_x^{\text{HSE}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF,SR}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE,SR}} + E_x^{\text{PBE,LR}}$$

のように、短距離PBE交換項 $E_x^{\text{PBE,SR}}$ に短距離HF交換項 $E_x^{\text{HF,SR}}$ を四分の一の比率で混ぜ合わせる。長距離PBE交換項 $E_x^{\text{PBE,LR}}$ とPBE相関項はそのまま用いる。 ω に 0.11 Bohr^{-1} を用いると実験結果との一致が良く、その場合の汎関数をHSE06と呼ぶ。

現在 PHASE で利用できるハイブリッド汎関数は PBE0 および HSE06 である。 k 点サンプリングとしては Γ 点のみでなく一般 k 点を利用することも可能で、さらにノルム保存擬ポテンシャルだけでなくウルトラソフト擬ポテンシャルにも対応している。

(2) DFT+U 法の収束性向上

DFT+U 法においては、同一原子上の同一角運動量を持つ軌道にある電子間の反発エネルギーを U として、これを全体エネルギーに加える。通常の DFT 法に対するエネルギーの補正は

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{U}{2} \sum_l \sum_{m\sigma} \left\{ \rho_{m,m}^{\sigma} - \sum_{m'} \rho_{m,m'}^{\sigma} \rho_{m',m}^{\sigma} \right\}$$

と表わされる。ここで、 l はサイト、 $m(m')$ は磁気量子数、 σ はスピン ($\uparrow\downarrow$) である。 ρ は占有行列とよばれ、PHASE では次のように計算される。

$$\rho_{mm'}^{\sigma} = \sum_{\tau\tau'} \langle \phi_{l'm\tau}^{\sigma} | \phi_{l'm'\tau'}^{\sigma} \rangle \delta_{ll'} \sum_{nk} f_{\text{onk}} \langle \psi_{\text{onk}} | \beta_{l'm\tau}^{\sigma} \rangle \langle \beta_{l'm'\tau'}^{\sigma} | \psi_{\text{onk}} \rangle$$

DFT+U 法による計算を実際に行う場合、占有行列は入力であると同時に出力でもあり、自己無撞着にもとめる必要がある。この際、“占有行列の混合”を行わないと収束解が得られない場合が多い。従来は混合の対象を占有行列そのものとしていたが、占有行列を構成する要素を混合する方法を新たに実装した。ここで、新たに混合対象とした量は次の表式で与えられるものである。

$$\rho_{\text{hard}} = \sum_{nk} f_{\text{onk}} \langle \psi_{\text{onk}} | \beta_{l'm\tau}^{\sigma} \rangle \langle \beta_{l'm'\tau'}^{\sigma} | \psi_{\text{onk}} \rangle$$

混合の方法としては、単純混合法、Broyden の 2 番目の方法のほか、Pulay による DIIS 法も実装した。

◇計算例

(1) ハイブリッド汎関数法

ハイブリッド汎関数適用の一例として、ダイヤモンド結晶のバンドギャップを、通常の PBE 汎関数、PBE0 汎関数、HSE06 汎関数を利用して計算した結果を示す。

手法	バンドギャップ (eV)
PBE	4.01
PBE0	6.03
HSE06	5.25
実測	5.5

表より、通常の PBE の場合はバンドギャップを過小評価してしまうが、ハイブリッド汎関数を利用すると実測値に近い値が得られることが分かる。

(2) DFT+U 法の収束性向上

新たに実装した手法を利用して、 LiFePO_4 結晶および Li 欠損のある LiFePO_4 結晶の DFT+U 法によるテスト計算を行った。結果を次の表にまとめる。表中の数値は、収束解を得るために要した計算回数である。

	LiFePO_4 結晶	Li 欠損のある LiFePO_4 結晶
従来法	100	未収束
新手法+Broyden2	62	86
新手法+Pulay	40	48

表から明らかなように、新しい方法を利用することによって従来の方法と比較して収束に要する回数を少なくすることができている。

(執筆責任者：大野隆央)