

平面波基底におけるエネルギー密度解析：PW-EDA

今村穰、高橋明日香、中井浩巳

早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1)

【緒言】

平面波(PW)基底を用いた電子状態計算は計算コストが少なく巨大系を扱うことが可能であるが、局所的な情報の抽出が困難であり解析手法は電荷密度解析などに限定されているのが現状である。我々のグループでは、ガウス型軌道(GTO)基底を用いた電子状態計算に対して全エネルギーを構成原子に分割するエネルギー密度解析(EDA) [1]を提案してきた。さらにその発展としてグリッド点ごとにエネルギーを分割しそれをBeckeの空間分割関数を用いて原子ごとのエネルギーを見積るGrid-EDA[2]を開発した。本研究では、このGrid-EDAをPW 基底に拡張することを目指した。

【理論】

擬ポテンシャルを用いた PW 基底における全エネルギー E_{tot} は次式で与えられる。

$$E_{\text{tot}} = \underbrace{E_{\text{ION}} + E_{\text{NL}}}_{\text{原子ごとの和で求まる項}} + \underbrace{E_{\text{xc}}}_{\text{実空間表現の項}} + \underbrace{E_{\text{kin}} + E_{\text{L}} + E_{\text{CLB}}}_{\text{逆格子空間表現の項}} \quad (1)$$

原子ごとの和で求まる項 実空間表現の項 逆格子空間表現の項

原子ごとの和で求まる、イオンコア同士のクーロン相互作用 E_{ION} と電子-イオン間相互作用の非局所的エネルギー E_{NL} は、その原子に関して部分和を取ることで分割を行う。

実空間表現の項 E_{xc} は Becke の空間分割関数 p_A を用いて次のように原子に分割する。

$$E_{\text{xc}}^A = \sum_{\mathbf{r}_g} \omega_{\mathbf{g}} p_A(\mathbf{r}_g) F_{\text{xc}}(\mathbf{r}_g) \quad (2)$$

ここで \mathbf{r}_g 、 $\omega_{\mathbf{g}}$ 、 F_{xc} はそれぞれグリッド点、その重み、その点における交換相関汎関数エネルギーを表す。 p_A は全空間を各原子を中心とする球に分割する関数である。

逆格子空間で評価される、運動エネルギー E_{kin} 、電子-イオン間相互作用の局所的エネルギー E_{L} 、電子反発エネルギー E_{CLB} は、逆フーリエ変換を用いて実空間のエネルギー表現を得た後、式(2)と同様に分割する。以下に例として運動エネルギーの分割の式を示す。

$$E_{\text{kin}}^A = \frac{1}{2\Omega_a} \sum_{\mathbf{g}} \omega_{\mathbf{g}} p_A(\mathbf{r}_g) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} |c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i|^2 |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}_g) \quad (3)$$

以上に基づいて、平面波基底第一原理計算プログラム PHASE に PW-EDA を実装した。

【結果・考察】

Si(100)面への水素吸着の計算を行った。用いた交換相関汎関数はPW91である。Si(100)面は深さ方向に5層のモデルを用い、吸着が起こらない面の末端Siは水素終端とした。吸着前後での各原子のエネルギー密度変化 ΔE と電子密度変化 Δq をFig. 1に示す。また、GTOによるEDAを用いた結果(B3LYP/cc-pVDZ)[3]とも比較している。PW-EDAとGTO-EDAで深さ方向に対する減衰の挙動が類似しており、本手法の信頼性が確認された。このような原子のエネルギー変化で見られた減衰は、電荷変化ではあまり顕著でない。これより、電子密度解析だけでは吸着現象の理解が困難であり、本手法の有用性が示された。

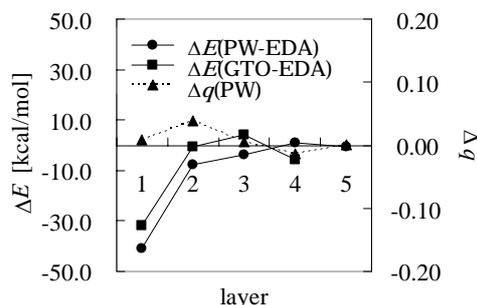


Fig. 1. Si(100)面の水素吸着前後での各層における Si 原子のエネルギー変化と電荷変化

[1] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002).

[2] Y. Imamura, A. Takahashi, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **126**, 034103 (2007).

[3] H. Nakai, M. Katouda, and Y. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **121**, 4893 (2004).