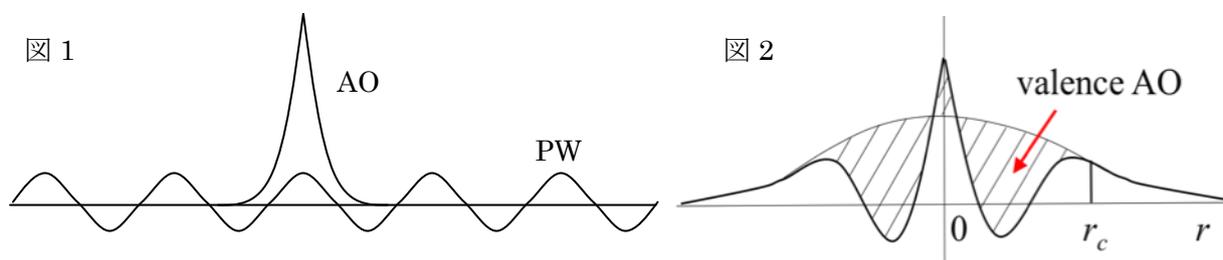


ナノクラスターから結晶までの機能性材料の全電子スペクトルとダイナミクス

横浜国大工¹、アクセルリス（株）²、東大物性研³、物質・材料研究機構東⁴、東北大未来科学⁵
大野かおる¹、小野頌太¹、桑原理一^{1,2}、野口良史³、佐原亮二⁴、川添良幸⁵

我々はナノクラスターから結晶までの機能性材料の全電子スペクトルとダイナミクスを調べることを目的にして、既存の第一原理計算手法の欠点を補う汎用性の高い全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発を進めている。現在用いられている殆どの第一原理計算手法は欧米で開発されたものである。それぞれ一長一短があり、万能ではない。例えば、1 電子軌道を原子軌道関数基底のみで表す方法には基底の不完全性の問題や基底関数重なり誤差 (BSSE) の問題がつきまとう。平面波基底のみで表す方法には芯電子の取り扱いの不完全性や擬ポテンシャルの不完全性の問題があり、水素のイオン化 (プロトン化) も扱えない。マフィンティンを用いる方法では、結晶以外 (真空領域) を扱うことが出来ない。全電子混合基底法は、これらの欠点を補う計算手法として、1 電子軌道を数値原子軌道関数 (AO) と平面波 (PW) の線形結合として表す (図 1)。さらに図 2 のように AO を重ならない原子球内に制限することにより、AO-AO 重なり行列の評価が必要なくなり、BSSE の問題も起こらず、overcompleteness の問題も起こり難くなっている。TOMBO は、孤立系から結晶系までの芯電子から自由電子までの全軌道を 1 電子ハミルトニアン の完全固有状態として記述できる他に類を見ない、我が国が世界に誇ることのできる純国産の第一原理計算手法である。



我々はこれまで TOMBO を用いて、全電子の枠組みで DFT や TDDFT に基づくダイナミクス計算を行って化学反応や電子励起反応を調べるとともに、バンドギャップやバンド構造を正しく再現できる GW 近似に基づく XPS, UPS スペクトル計算を行い、Bethe-Salpeter 方程式を解く精密な光吸収スペクトル、オージェ・スペクトル計算を行ってきた。

このプログラムは MPI + openMP ハイブリッド並列化、メモリ分散化されており、超並列大規模計算が可能である。本年度は、TOMBO の LDA 部分のソース公開を目指して、SCF 計算の高速化に取り組んでいる。特に、Chebyshev 多項式を用いたポテンシャル・フィッティングによる高速化、3次元フーリエ級数から原子球内へのフーリエ変換の高速化など独自の技術も開発した。また、今まで幾つかのバージョンに分かれていた独立なプログラムを統合し、iterative 対角化や Broyden charge mixing 手法などを含む all-in-one program package として完成させる予定である。それと並行して、GW 法などの高度な計算手法を取り入れ、全エネルギー計算にも着手している他、これまでの反磁性帯磁率計算ルーチンを局所応答に拡張することで、NMR 化学シフト計算を可能とするようにプログラムを改良中である。