

密度汎関数法の新しい数値解法 PMT法(=LAPW+LMTO法)の進展

小谷岳生(鳥取大学),木野日織(物材機構)

Outline

1. イントロダクション(対角化の方法、LAPW,LMTO)
2. Formalism
3. 等核二原子分子のGGA-PBEでの結果

(ポスター: 22pPSA68 木野、小谷)

Two augmented waves

$$\text{PMT} = \underline{\text{APW}} + \underline{\text{MTO}}$$

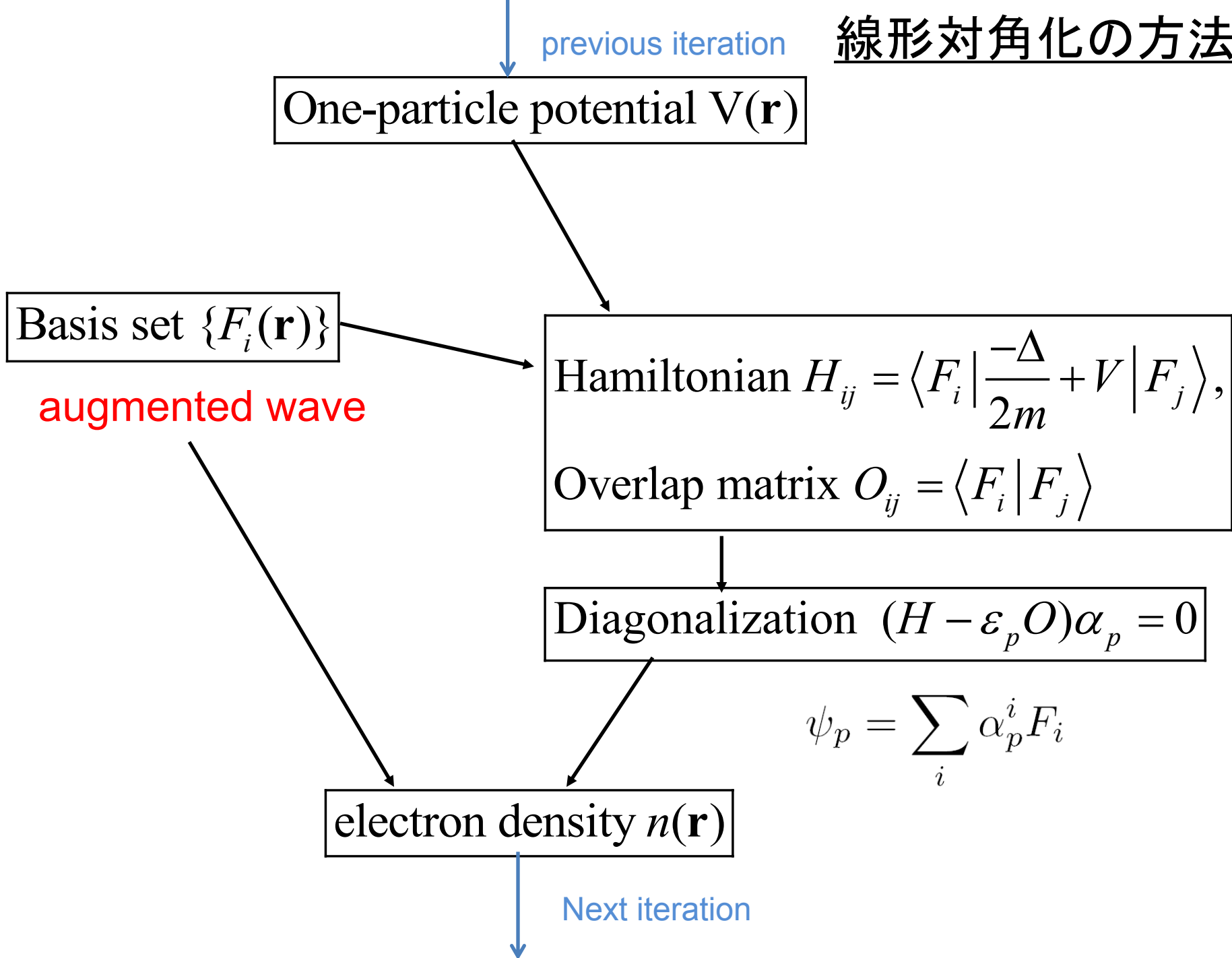
Phys. Rev. B 81, 125117 (2010)

ecalj 検索

整備状況はあまりよくない



線形対角化の方法



なぜ新しい一体問題解法が必要か？ PAW/LAPWで十分では？

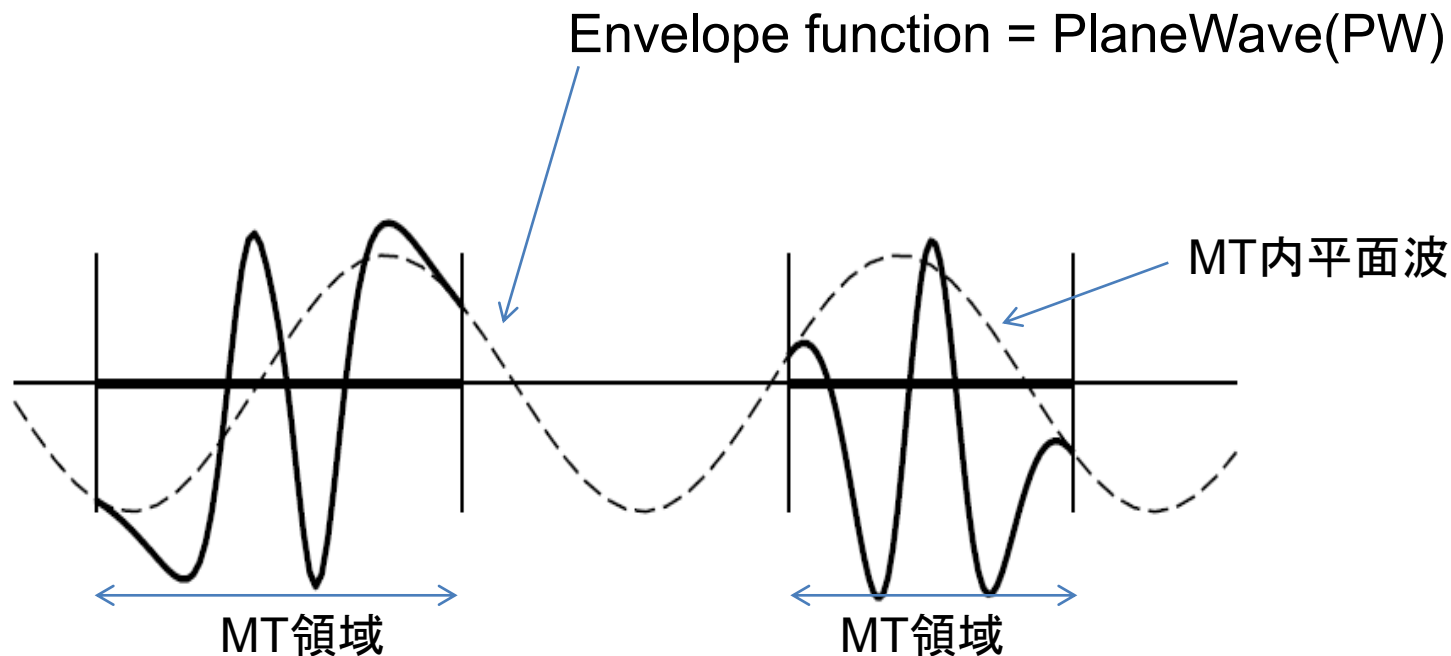
要求されていること

- * ロバストネス: 原則的に原子位置だけで計算できる。
どんな状況でも信頼性が確保できる。
 - * 数値的精度、制御不能な系統的誤差がない。
 - * 計算速度、収束の速さ
 - * 物理量の計算方法が容易できちんと定義されている。
ワニエ関数構築、GW法など。
量子力学のレベルで定義されている。
- * 誰にでも使える。コードの透明性。開発体制。

我々の結論

APW(平面波的) と MTO(局在的)
を同時に用いる対角化の方法の構築が必要

APW



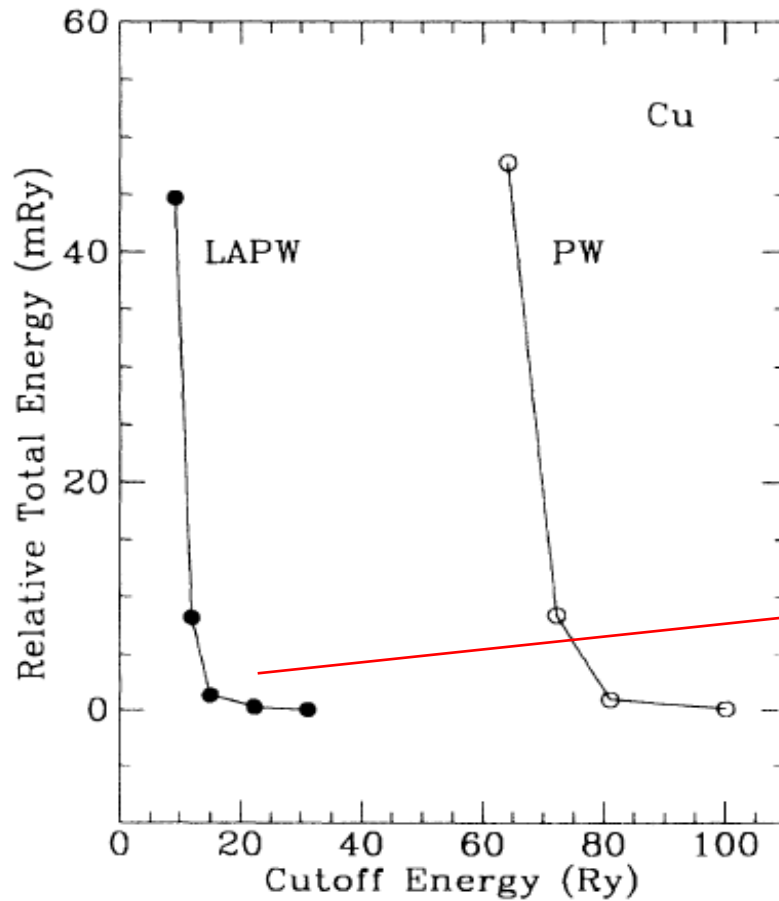
3-components

PW + 「原子的な波」 - 「MT内平面波」

- Good for Na(3s), high energy bands.
- Not so good for Cu(3d), O(2p)
- Systematic

fcc Cu

plane wave is not so efficient for 3d



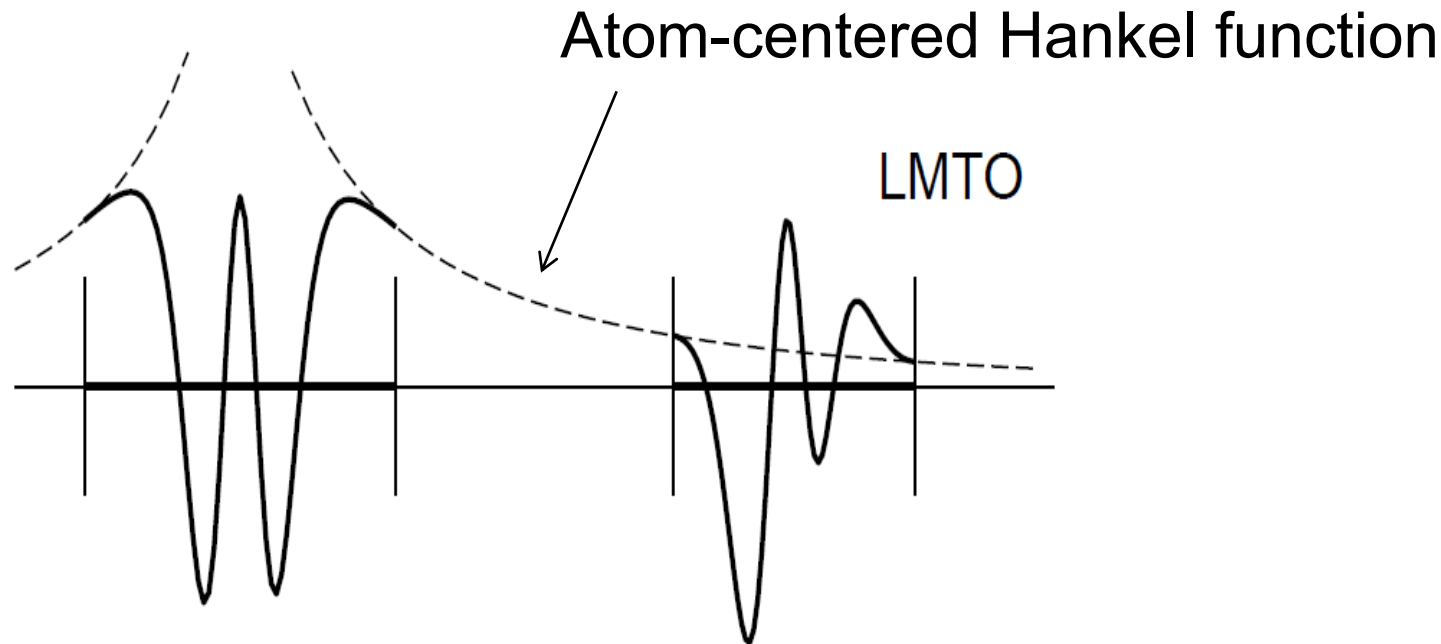
15Ry or more for
~1mRy convergence

Why do we need such
too large cutoff?

FIG. 1. Relative total energy of fcc Cu plotted against plane-wave cutoff energy.

D.Singh et al PRB49,17424

MTO



- Good for localized orbitals such as Cu(3d), O(2p).
- Not so good for extended states.
- Not systematic

$$\rightarrow \text{PMT} = \underline{\text{APW}} + \underline{\text{MTO}}$$

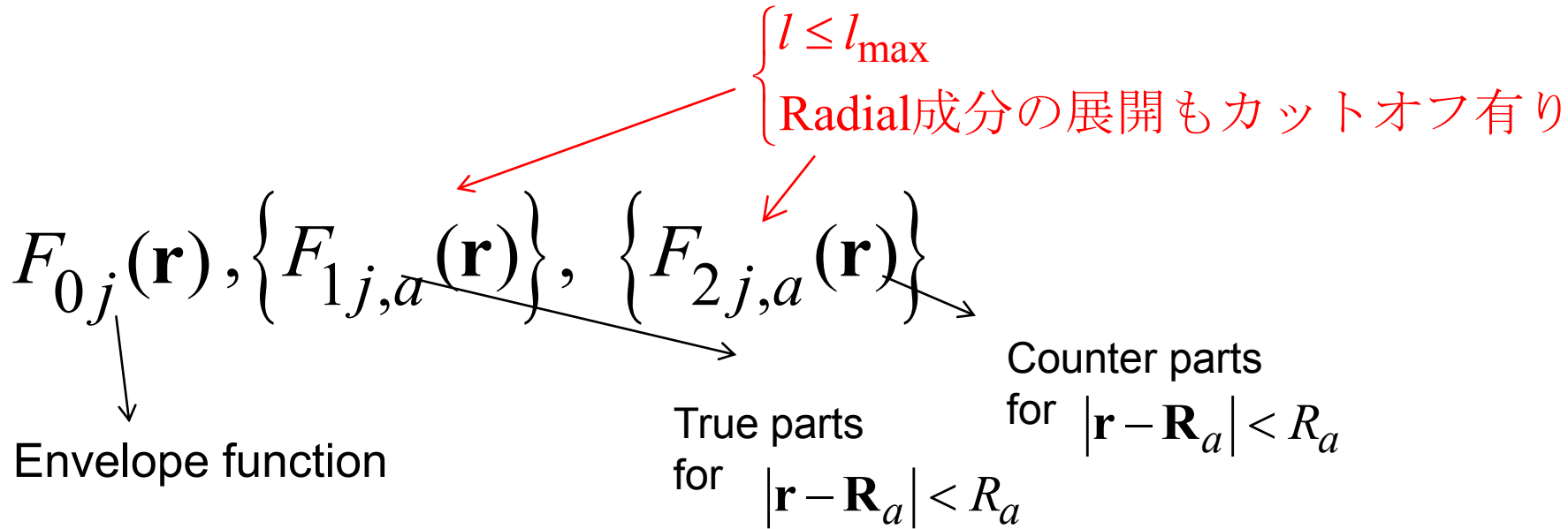
2. Formalism

キーコンセプト

- ◆ 3-component Hilbert space
- ◆ Envelope関数の積に対するAugmentation

3-component Hilbert space

基底関数を作るのに必要な3つのcomponents



$\{\dots\}$ は集合を表す。

a はMTのindex

3-components Hilbert space

Conventional な augmentation で作った基底関数 Soler-Williams type

$$F_{0j}(\mathbf{r}) + \sum_a F_{1j,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2j,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$$

形式的な意味しかないことに注意。

$$F_i = \left\{ F_{0i}(\mathbf{r}), \left\{ F_{1i,a}(\mathbf{r}) \right\}, \left\{ F_{2i,a}(\mathbf{r}) \right\} \right\}$$

を「基底関数」であると考える。

線形結合は成分ごとの線形結合で定義できる。

波動関数の表現: $\psi_p = \sum_i \alpha_p^i F_i$

3-component Hilbert space

$F_i = \left\{ F_{0i}(\mathbf{r}), \left\{ F_{1i,a}(\mathbf{r}) \right\}, \left\{ F_{2i,a}(\mathbf{r}) \right\} \right\}$ の積の定義は

$$F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}') = \left\{ F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}'), \left\{ F_{1i,a}(\mathbf{r})F_{1j,a}(\mathbf{r}') \right\}, \left\{ F_{2i,a}(\mathbf{r})F_{2j,a}(\mathbf{r}') \right\} \right\}$$

和をとって実空間で定義された量を作る。

$$F_{0i}^*(\mathbf{r})F_{0j}(\mathbf{r}') + \sum_a F_{1i,a}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)F_{1j,a}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2i,a}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)F_{2j,a}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_a)$$

「Envelope関数の積」に対するaugmentation

「3-component Hilbert space」の量子力学が定義できる。

• Local orbital (lo) もしくは、セミコア的レベルに対するMTOも入れる。

Hilbert space in the Real-world

A basis function

$$F_i(\mathbf{r}) = F_{0i}(\mathbf{r}) + \sum_a F_{1i,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \sum_a F_{2i,a}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$$

Basis for product $F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')$

Bilinear Operators

No cutoff limit

Exact Solution

近似を重ねて解ける方程式にする

3-component Hilbert space(model space)

A basis function

$$F_i(\mathbf{r}) = \left\{ F_{0i}(\mathbf{r}), \left\{ F_{1i,a}(\mathbf{r}) \right\}, \left\{ F_{2i,a}(\mathbf{r}) \right\} \right\}$$

Basis for product $F_i^*(\mathbf{r})F_j(\mathbf{r}')$ No cross terms

Define bilinear operators in this space

No cutoff limit

Exact Solution

まずモデル化してからまじめに解く

Both should be the same

1. 数値的に高い精度で計算できるモデル化→DFTを適用
2. カットオフ無限大で正しい解を再現する。

c.f. PAW: 「pseudo wave functionの張るHilbert空間」上での量子力学

3. 等核二原子分子のGGA-PBEでの結果

- Supercell $13.5 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 16.5 \text{ \AA}$.
- Γ point only.
- PBE, Scalar relativistic, no SO coupling.

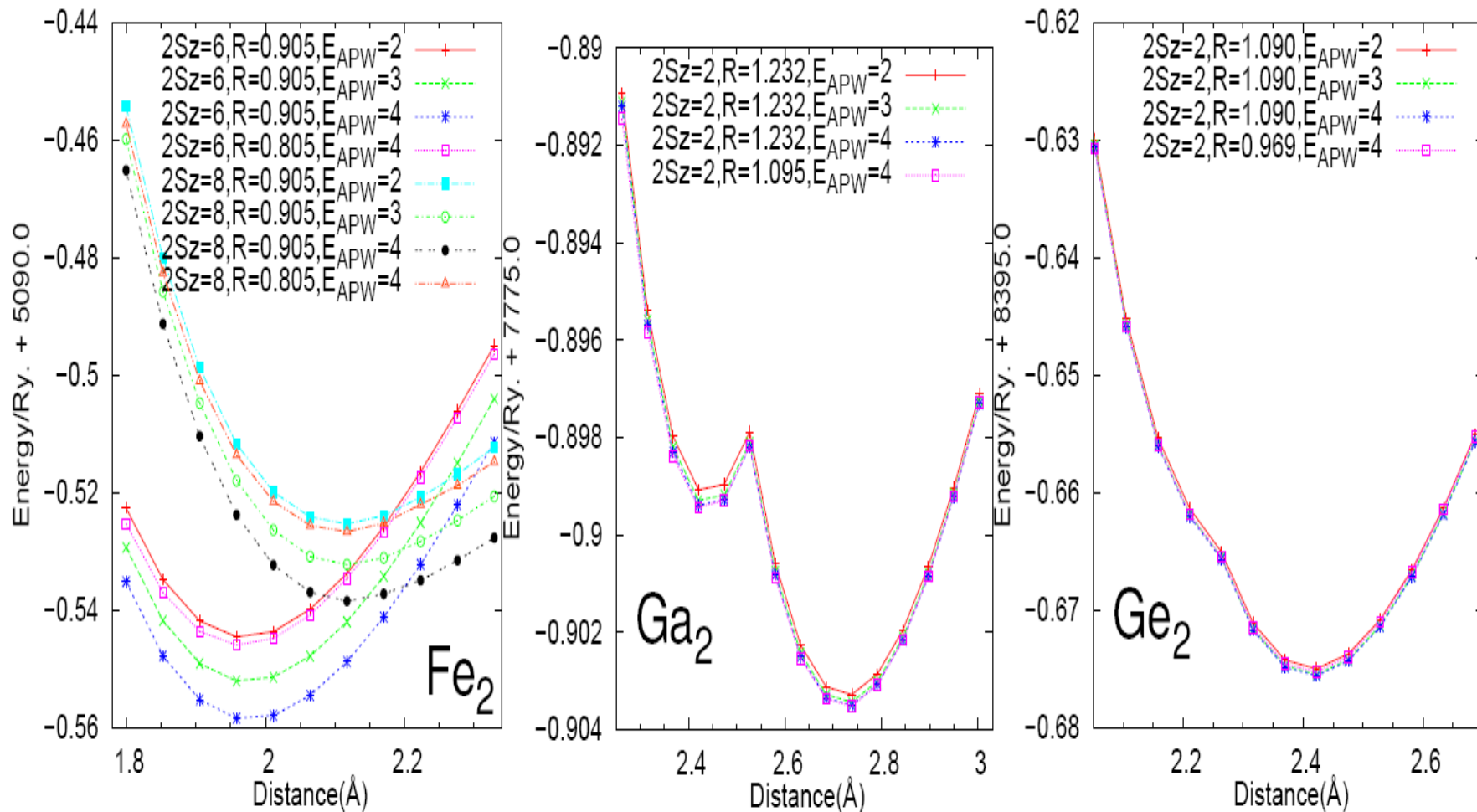
For example,

Number of local basis $(1+3+5+7) \times 2 + (1+3) = 36$ for Cr

We take atom-independent MTO parameters.

Homonuclear diatomic molecules

H₂ to Kr₂



$N_{\text{basis}} = 1081 + 36 \times 2, \quad 1973 + 36 \times 2, \quad 3025 + 36 \times 2$

Cr₂ at equilibrium atomic distance

Vibrational frequency

Atomic distance

$E_{\text{MAX}}^{\text{rmesh}} / \text{Ry}$ (N_{APW})	$r_e / \text{\AA}$	E_e / Ry	$D_e / (\text{Kcal/mol})$	$\omega_e / (\text{cm}^{-1})$
2 (1081)	1.589	-4202.97816	35.0868	819.273
3 (1973)	1.590	-4202.98356	33.7052	816.532
4 (3025)	1.591	-4202.98747	32.8334	813.296
5 (4245)	1.591	-4202.99086	32.2915	811.480
6 (5573)	1.592	-4202.99388	31.9939	808.289
7 (7025)	1.593	-4202.99664	31.8474	806.676
8 (8611)	1.593	-4202.99917	31.8164	806.530

Atomization energy

$$1\text{eV} = 1/13.605 \text{ Ry} = 23.06 \text{ Kcal/mol.}$$

Comparison with Gaussian

$$N_{\text{basis}}=3025+36$$

		r_e (Å)	D_e (Kcal/mol)	ω_e (cm ⁻¹)
$\text{H}_2, 2S_z=0$	PMT	0.749	104.678	4317.959
	PMT(NR)	0.750	104.764	4311.202
	GTO	0.752	104.552	4311.816
$\text{O}_2, 2S_z=2$	PMT	1.218	143.741	1564.787
	PMT(NR)	1.218	144.984	1568.867
	GTO	1.220	139.815	1554.249
	VASP		143.3	
$\text{Fe}_2, 2S_z=6$	PMT	1.977	57.596	397.673
	PMT(NR)	1.991	58.770	386.597
	GTO	2.012	56.902	397.228
$\text{Cu}_2, 2S_z=0$	PMT	2.218	51.169	269.326
	PMT(NR)	2.251	48.503	254.321
	GTO	2.251	48.645	255.768

NR: non relativistic

GTO: 6-311+G(d,p)

Summary

- PMT methodを “3-component Hilbert space” において定式化した。
- $\sim 3\text{Ry}$ 程度のAPWで $\sim 1\text{Kcal mol}$ レベルで H_2 から Kr_2 までの2原子分子に関して計算を行った。
たとえば、300原子(原子あたり20個の基底)が 15 \AA cubic cell なら基底の数は $\sim 20 \times 300 + 3000$ (~ 9000 basis)
- 原子間力の形式論もクリーンに定式化できる。
すでにimplementされている(ここでは示していない)。

展望

- * Null space problemの問題点をさらに吟味する。
- * ワニエ関数の構築: MTOを重ね合わせて作る。
APWとMTOを柔軟に使い分けることで、多くのことを効率よく調べることができる。
- * GW計算との結合はone-shot GWだけ(Quasiparticle self-consistent GWはまだ)。

(ポスター: 22pPSA68 木野、小谷)

ecalj

検索



Atom in supercell

$$N_{\text{basis}} = 1081 + 36, 1973 + 36, 3025 + 36$$

	ΔE_e for $E_{\text{MAX}}^{\text{APW}} = 2, 3, 4$
O, $2S_z = 2$	$E_e/\text{Ry} = -150.0 + \Delta E_e/\text{Ry}$
$R = 0.427 \text{ \AA}$	-0.10930, -0.12201, -0.12852
$R = 0.488 \text{ \AA}$	-0.12950, -0.13640, -0.13949
$R = 0.549 \text{ \AA}$	-0.13609, -0.13983, -0.14139
$R = 0.610 \text{ \AA}$	-0.13913, -0.14098, -0.14172
Mn, $2S_z = 5$	$E_e/\text{Ry} = -2316.0 + \Delta E_e/\text{Ry}$
$R = 0.659 \text{ \AA}$	-0.97581, -0.97773, -0.97920
$R = 0.742 \text{ \AA}$	-0.97008, -0.97542, -0.97916
$R = 0.824 \text{ \AA}$	-0.96857, -0.97615, -0.98120