

Tight-binding基底を用いた
第一原理分子動力学法の紹介
と
グラファイトのエッチング機構の解析

住友化学 善甫 康成

NIFS 田中 基彦

密度汎関数法

基底状態

$$\left\{ \begin{array}{ll} n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 & \text{一意的に決まる} \\ \min E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] & \text{物理的に意味がある} \end{array} \right.$$

$$H \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{Kohn-Sham eq.}$$

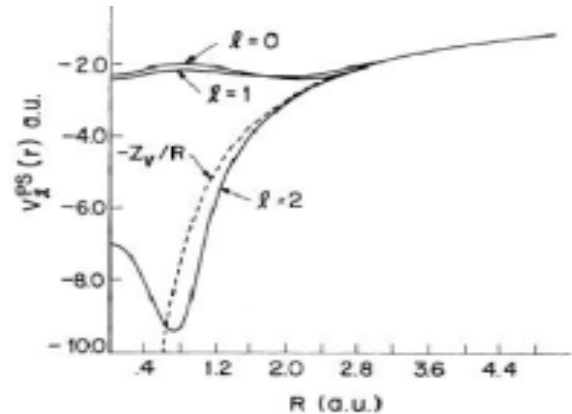
$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \underline{V_{ex}[n]}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = 2 \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + U[n] \\ U[n] = \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \underline{E_{xc}[n]} \end{array} \right.$$

第一原理計算

原子を解く

直接、Pseudopotential、...



物質の電子状態を解く

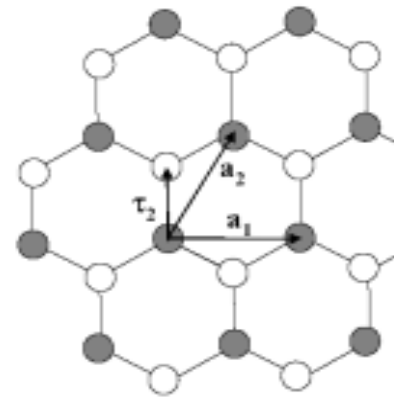
Kohn-Sham eq.を解き、電子状態の記述

Diagonalization、Iterative method (CP, CG, Order-N)

基底の選択

Planwave、Tight-binding、Gaussian、

実空間、...



基底の選択

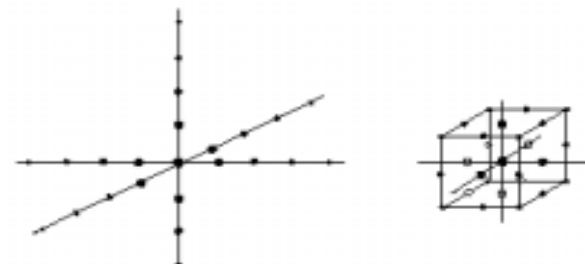
Planwave

実空間 逆格子空間 (Fourier tr.)

周期系向き
バンド計算

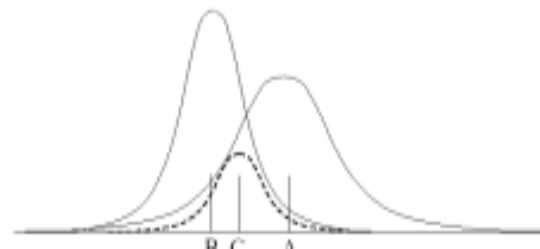
実空間

メッシュがすべて
差分のとり方(Mehrstellen)



Gaussian

解析的な利用が可能



Tight-binding

$$\psi_i = \sum_m c_{i,m} \chi_m$$

直感的に理解しやすい

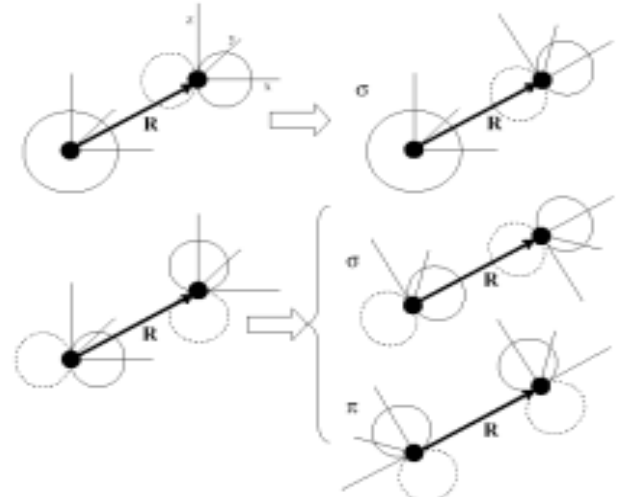
$$= C_{s(R_i)} s(R_i) + C_{p(R_i)} p(R_i) + C_{d(R_i)} d(R_i) +$$

Tight-Binding基底での記述

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{\mathbf{T}\kappa j} V^\kappa(|\mathbf{r} - (\tau_{\kappa j} + \mathbf{T})|).$$

$\tau_{\kappa,j}$: the position of the $j = 1, \dots, n^\kappa$ atoms of type κ .

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_m(\mathbf{k}) \chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$



Element	Expression
$K_{s,s}$	$K_{ss\sigma}$
K_{s,p_x}	$\hat{R}_x^2 K_{sp\sigma}$
K_{p_x,p_x}	$\hat{R}_x^2 K_{pp\sigma} + (1 - \hat{R}_x^2)(K_{pp\pi}$
K_{p_x,p_y}	$\hat{R}_x \hat{R}_y K_{pp\sigma} - K_{pp\pi} $

第一原理計算

$H_{m,m'}$ 、 $S_{m,m'}$ も全て算出する！

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \chi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_{m'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} H_{m,m'}(\mathbf{T}),$$

$$S_{m,m'}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \chi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \chi_{m'\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{T}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}} S_{m,m'}(\mathbf{T})$$

Construction of Orbitals

Orbitalの決め方

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_m c_m(\mathbf{k}) \chi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

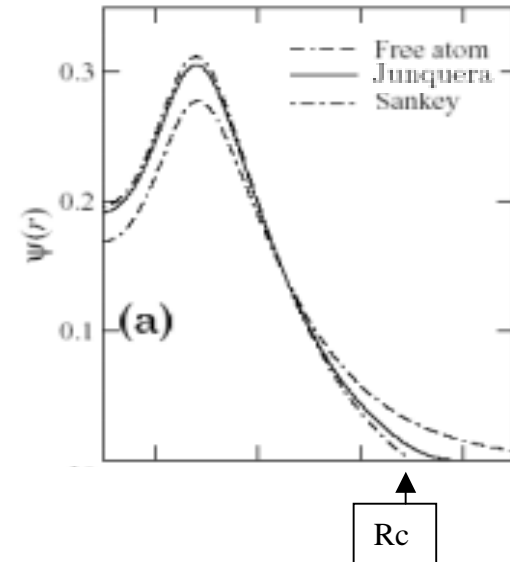
原子を解く

Free Atom 擬原子 擬ポテンシャル

数値的な基底

Free Atomからのズレの処理

Single ζ , Double ζ として取り扱える



$H_{m,m'}$ elements

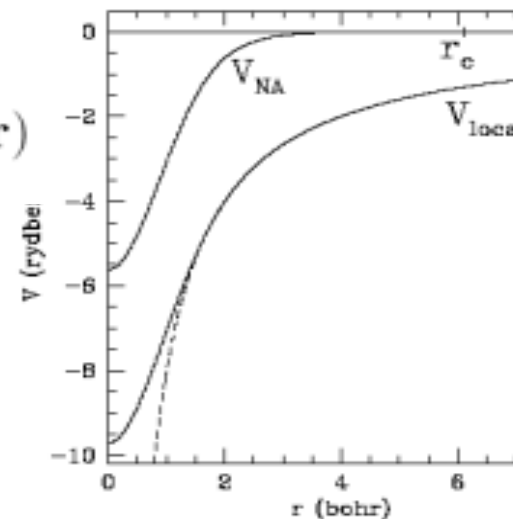
長距離の相互作用の取り扱い

$$\hat{H} = \hat{T} + \underbrace{\sum_I V_I^{local}(\mathbf{r})}_{\text{screened 'neutral-atom' (NA) potential}} + \underbrace{\sum_I \hat{V}_I^{KB}}_{\text{Kohn-Shan potential}} + V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r})$$

screened 'neutral-atom' (NA) potential

$$V_I^{NA} \equiv V_I^{local} + V_I^{atom}$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r})$$



全エネルギー

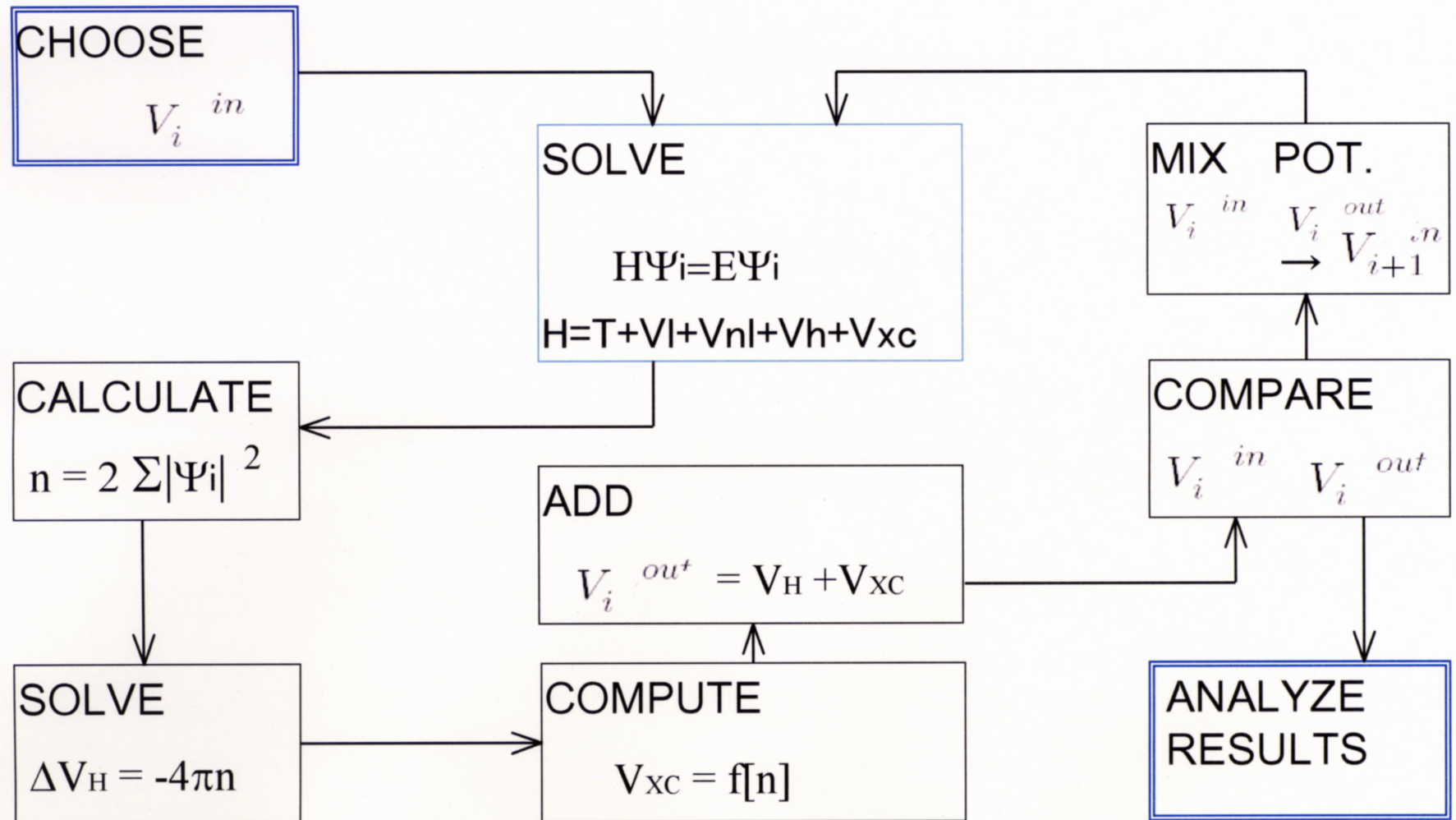
Band Structure Energy

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} \rho_{m,m'} H_{m,m'} = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{H}\}$$

Kohn-Sham Total Energy

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} \rho_{m,m'} H_{m,m'} - \frac{1}{2} \int V^H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ + \int (\epsilon^{xc}(\mathbf{r}) - V^{xc}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

Self-consistency in Density Functional Theory



第一原理分子動力学法

Lagrangian

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (2\mu) \int d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\psi_i, \mathbf{R}_I] \\ + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right)$$

Equation of Motion

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{2} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \\ &= -H \psi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \end{aligned} \right.$$

Λ_{ik} : Lagrange multiplier
($\Lambda_{ik} = H_{ki}$)

Order-N計算の枠組

固有波動関数:

$$H|\psi_n\rangle = \varepsilon_n|\psi_n\rangle$$

$$\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$$

を解く代わりに、

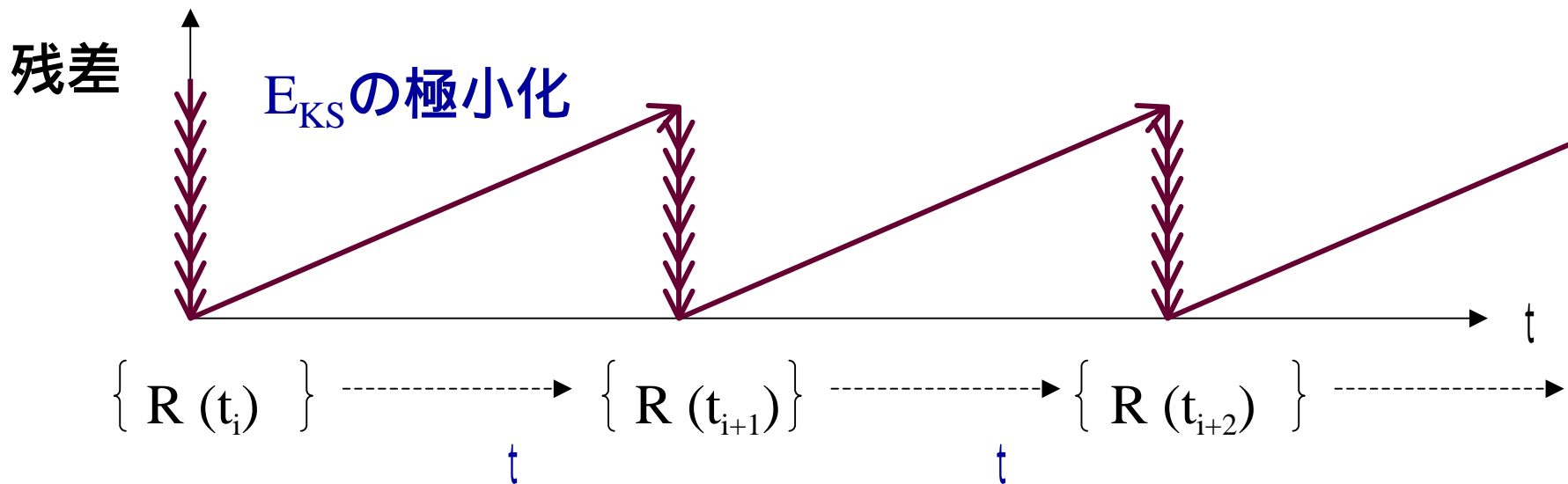
$$E = \min_{\rho} \text{tr}[\rho H]$$

$$N = \text{tr}[\rho]$$

$$\rho^2 = \rho$$

の条件で解く。(エネルギー最小を実現する ρ を求める)

CG-MD (密度の予測)



電子密度の予測

$$\begin{aligned} \{ n(i-1) \}^{\text{trial}} &= \{ n(i) \} + \left[\{ n(i) \} - \{ n(i-1) \} \right] \\ &= 2 \{ n(i) \} - \{ n(i-1) \} \end{aligned}$$

収束性の改善

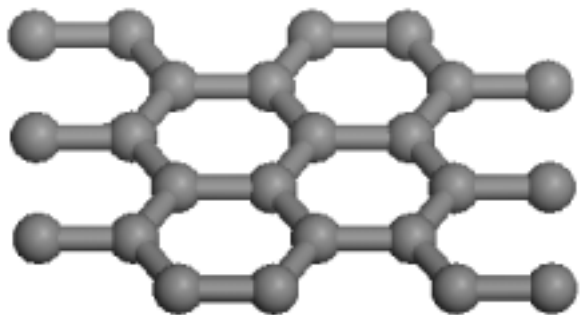
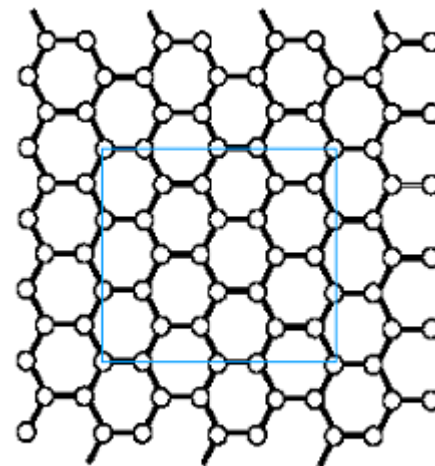
大きな t (普通のMD並み)

応用： - グラファイト表面のエッチング

グラファイト(001)面の水素によるエッチング

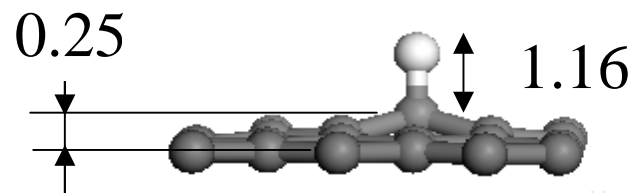
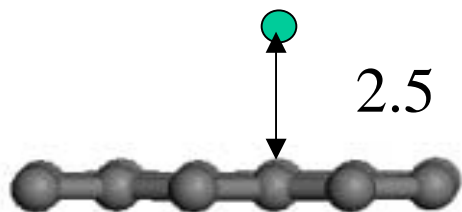
Graphite Sheet

Graphene (C24個)



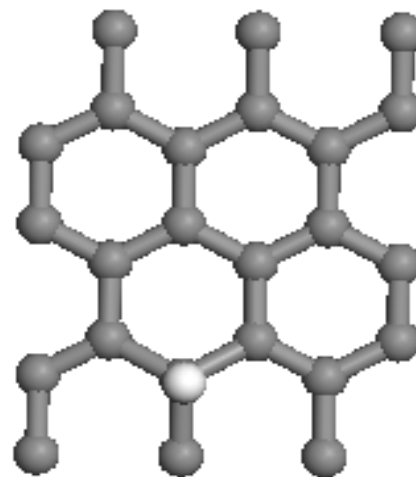
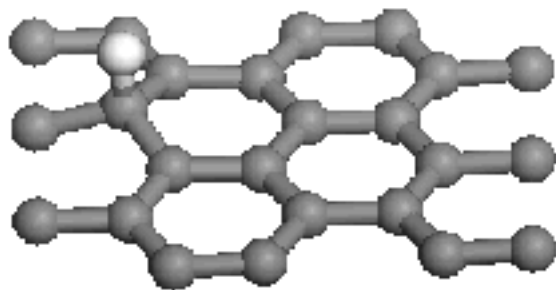
Pseudopotential: Trouller-Martins
Ecut-off: 200Ryd
Super Cell: $7.41 \times 8.56 \times 13.86$
Atoms: 24
Basis: s, p, d, double- ζ
MD control: $\max |R| = 0.1$
Optimization: Force $< 0.04\text{eV}$

H onto Graphene

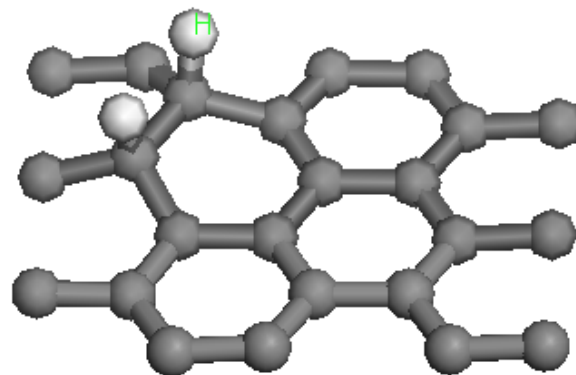
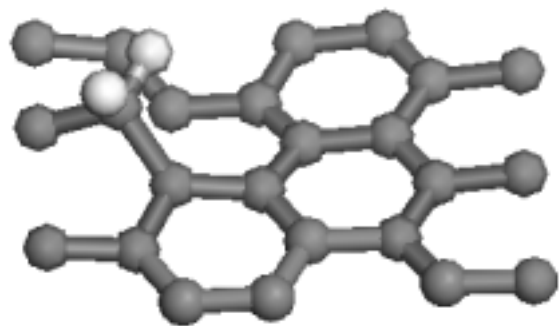


*sp*² like

*sp*³ like

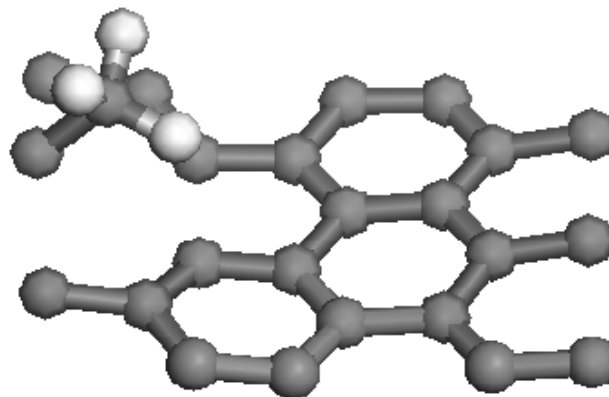


H onto (Graphene+H₂)

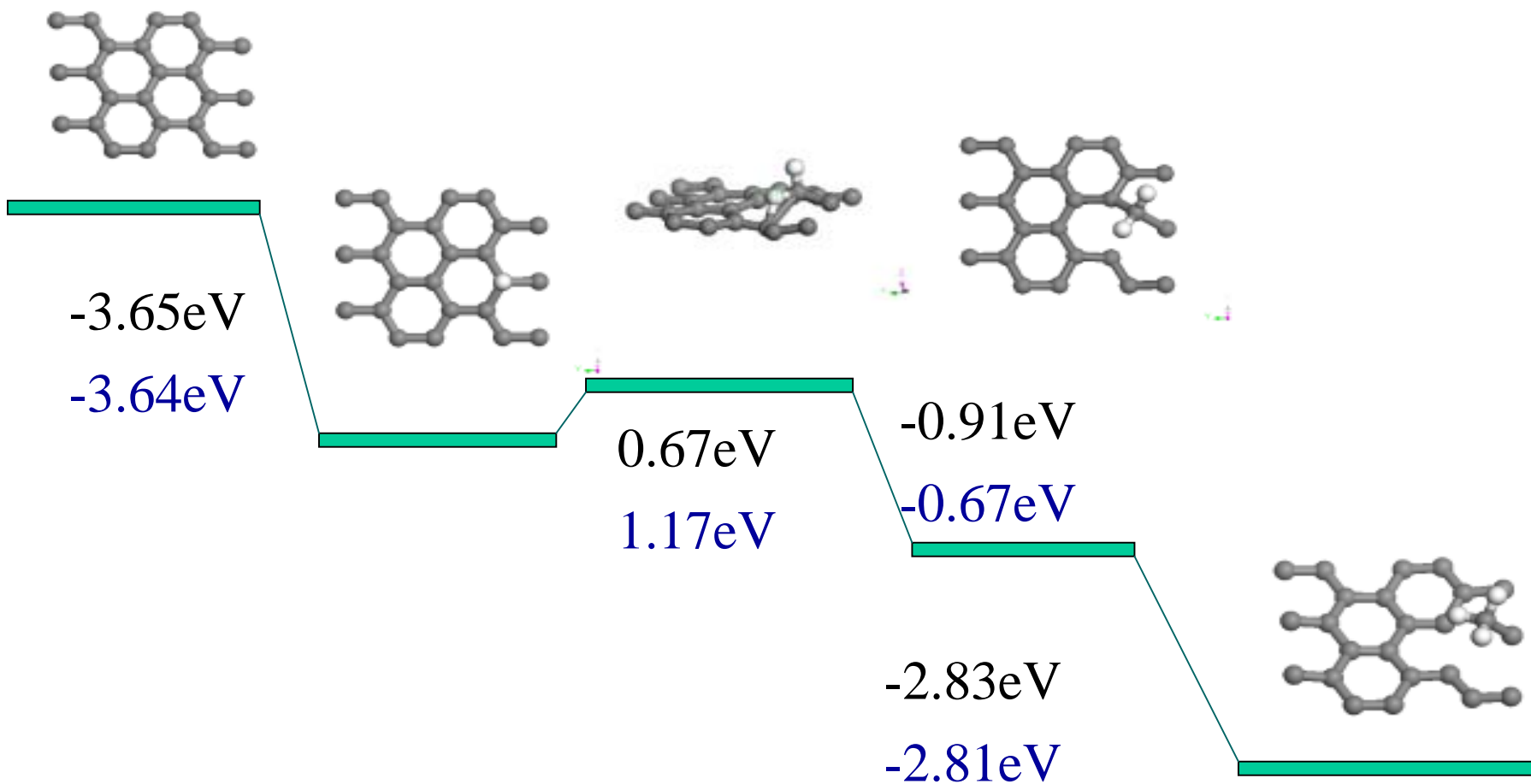


[CH₂ -] 構造は準安定

[CH] 構造が安定



Energy Analysis



平面波基底の計算 (Phys Rev B63, 235311) と比較

Tight-Binding基底での 第一原理計算の利点と課題

- ・基底が少ないので計算時間が比較的短時間
(対角化でも可能)
- ・大きな系の計算も可能
- ・局在基底 Order-Nも可能
- ・精度を上げる = SZ, DZ, ...
- ・コーディングが複雑

計算時間の80%以上が
電子状態計算