



Title	実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法
Author(s)	小野, 倫也
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184330
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

実空間差分法に基づく 第一原理分子動力学計算手法

2000年12月

小 野 倫 也

実空間差分法に基づく
第一原理分子動力学計算手法

2000年12月

小野倫也

目次

第1章	序論	1
1.1	本研究の背景と目的	1
1.2	本論文の構成	2
第2章	密度汎関数理論	4
2.1	緒言	4
2.2	量子力学の基礎	4
2.2.1	Schrödinger 方程式	4
2.2.2	変分法	5
2.2.3	Hellmann-Feynman の定理	7
2.3	密度汎関数理論	7
2.3.1	Hohenberg-Kohn の定理	7
2.3.2	Kohn-Sham 法	9
2.3.3	交換・相関エネルギー	11
2.3.4	全エネルギー	12
2.4	第一原理分子動力学計算法	12
2.4.1	第一原理電子状態計算とは	12
2.4.2	現在の主な第一原理電子状態計算手法	13
2.4.3	実空間差分法とは	13
2.5	結言	13
第3章	実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算法	14
3.1	緒言	14
3.2	実空間差分法による分子動力学プログラム	14
3.2.1	差分近似	14
3.2.2	微分演算子の行列表示	15
3.2.3	Kohn-Sham 方程式の行列表示	16
3.2.4	ノルム保存型擬ポテンシャル	17
3.2.5	全エネルギー	19
3.2.6	力の計算方法	19
3.3	Timesaving Double-Grid 法	21
3.3.1	Timesaving Double-Grid 法	21
3.3.2	Timesaving Double-Grid 法の評価	24
3.4	Poisson 方程式の解法	29
3.4.1	Multicenter Multipole Expansion 法	29

3.4.2	Poisson 方程式の行列表示	31
3.4.3	Multicenter Multipole Expansion 法の評価	32
3.4.4	共役勾配法の前処理	34
3.5	周期系モデルにおけるロングレンジクーロンポテンシャルの取り扱いについて	34
3.5.1	クーロンポテンシャルの発散	34
3.5.2	三方向周期系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い	35
3.5.3	(二方向周期+一方向孤立)系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い	37
3.5.4	(一方向周期+二方向孤立)系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い	42
3.5.5	(一方向螺旋周期+一方向周期+一方向孤立)系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い	46
3.6	フローチャート	48
3.7	結言	48
第 4 章	第一原理分子動力学法におけるエネルギー最小化の方法	50
4.1	緒言	50
4.2	Teter-Payne-Allan (TPA) の共役勾配法	50
4.2.1	第一原理分子動力学法における共役勾配法	50
4.2.2	最小化の手続き	51
4.3	エネルギー期待値を最小化する方法	52
4.3.1	TPA 法の問題点	52
4.3.2	最小化の手続き	52
4.3.3	自由エネルギー	52
4.4	Mauri-Galli-Car (MGC) のエネルギー汎関数を直接最小化する方法 (Direct minimization method; DM 法)	53
4.4.1	概要	53
4.4.2	MGC エネルギー汎関数の最小化	54
4.4.3	DM 法の評価	56
4.5	結言	60
第 5 章	金属表面上での吸着原子の電界蒸発過程の第一原理分子動力学計算	61
5.1	緒言	61
5.2	金属表面上での吸着原子の電界蒸発	61
5.2.1	計算モデル及び計算条件	61
5.2.2	吸着サイト	61
5.2.3	電界蒸発の閾値電界	63
5.3	結言	63
第 6 章	強電界下における金属および絶縁体薄膜の電子状態	67
6.1	緒言	67
6.2	強電界下における金属、絶縁体薄膜の電子密度分布の変化	67
6.2.1	計算モデル及び計算条件	67

6.2.2	電子密度分布の変化	67
6.2.3	アルカリハライド薄膜の分極率	72
6.3	結言	74
第7章	イオン交換樹脂による水分子解離過程の第一原理分子動力学計算	76
7.1	緒言	76
7.2	純水中での水分子の解離	76
7.2.1	計算モデル	76
7.2.2	解離エネルギー	77
7.3	水分子の解離におけるイオン交換樹脂の触媒作用	79
7.3.1	計算モデル	79
7.3.2	解離エネルギー	79
7.3.3	電界の効果	82
7.4	結言	82
第8章	総括	84
	参考文献	86
	謝辞	89

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

現在の物性物理において現象解明の対象となっているのは、原子・電子レベルの挙動である。しかしながら、そのようなレベルの現象の本質を、実験のみで明らかにし理解することは難しい。また、複雑な自然現象を理論的に理解するには、問題を極端に単純化してしまうために、その現象に潜む本質的な部分を見落すことがある。そこで、計算機シミュレーションによって理論と実験の対応をつけ、現象の本質を理解しようという計算物理分野が現在注目されている。原子・電子レベルの解析を行うこの研究分野でも、密度汎関数理論 [1, 2] を考案した W. Kohn や分子動力学ソフト「Gaussian」[3] を開発した J. A. Pople が 98 年のノーベル化学賞を受賞するなど、量子力学に基づく「第一原理分子動力学法」と呼ばれる計算手法 [4]–[7] が近年脚光を浴びている。この方法は、量子力学が生まれた当時から存在していたが、いっさいの経験的パラメータを用いずに膨大な計算を行うものであるため、当時のコンピュータでは実行不可能であった。そのため、計算を簡略化するために実験から得られたパラメータを用いる経験的手法が、古くから用いられてきた。コンピュータの進歩に伴い、第一原理電子状態計算が可能になり、従来までの経験的手法の不具合も報告されるようになってきた。現在では、原子・電子レベルの高精度な解析には、第一原理分子動力学法が不可欠であるという結論に達している。今日の第一原理分子動力学法に求められていることは、高精度かつ高速にシミュレーションを行うことができるアルゴリズムを開発することである。従来のアルゴリズムは、以下に述べるような計算精度及び計算速度の面で問題点を含んでいるため、近年のコンピュータの飛躍的な進化を考慮しても、実験により近い環境での第一原理分子動力学シミュレーションは困難な状況である。

- (i) 波動関数を何らかの基底関数に展開しているため、用いる基底関数により計算結果が左右されたり、計算するモデルに制限が課せられる。
- (ii) 計算量がモデルサイズの 3 乗に比例するため、大規模計算を行うことは困難である。

特に表面反応や電界下の反応を扱うには、(i) のような基底関数の問題が厳密なシミュレーションを困難にしている。(i) の問題を持たない方法として、実空間差分法 [8]–[11] が提案されている。実空間差分法とは、従来法のように波動関数を基底関数に展開しその展開係数を求める方法とは異なり、空間内に配置したメッシュ点上の波動関数の値を直接求める方法である。この方法は、ワークステーションレベルの分散メモリ型並列コンピュータでも並列化が可能であるので、大規模計算も容易に行うことができる。また、この方法は計算量をモデルサイズに比例させるオーダー N 法 [12, 13] に適したアルゴリズムになっているため、将来的に (ii) の問題も回避できる。ところが、表面電子状態計算に使われてきたのは、実空間差分法ではなく平面波基底を用いた平面波展開法である。その理由として、次のようなものが挙げられる。

- a. 実空間差分法では、細かいメッシュを取るのであれば、原子とメッシュとの相対的位置

関係により全エネルギーが非物理的な変動をしてしまう。また、静電電子間相互作用によるポテンシャルの計算量がモデルサイズの2乗に比例してしまう。

- b. 高速フーリエ変換 (FFT) を用いるのであれば、平面波展開法は実空間差分法に比べて演算量に関するデメリットはない。静電電子間相互作用によるポテンシャルも、FFTを用いれば計算量をモデルサイズに比例させることができる。

しかし、平面波展開法はFFTを用いる故に、一部の共有メモリ型のコンピュータでしか並列化ができない。また、基底関数を用いるために (i) の問題から逃れることは困難である。そこで、本研究では (i) の問題を持たない実空間差分法の開発を進めてきた。

本研究の一番目の目的は、a. の問題の解決し、実空間差分法を第一原理分子動力学の計算手法として確立されたものにするることである。この問題の解決法は、様々な論文で提案されているが、抜本的な解決法ではない。例えば、「全エネルギーの非物理的な変動」の問題の解決法として、Chelikowsky ら [8] が提案した方法は、擬ポテンシャルの質 (移植性) を劣化させることによりこの問題を回避しているだけである。また、Gygi ら [9] の提案した曲線座標系を用いて原子核近傍にグリッドを集中させる方法は、曲線座標系の決定方法に任意性があり計算結果がこの任意性に大きく依存してしまう。その上、分子動力学を行う際に膨大な計算量が必要になるため、大規模計算に適した方法とは言い難い。静電電子間相互作用の問題に関しても、Chelikowsky ら [8] が計算量を大幅に減らすことのできる近似方法を提案しているが、近似の精度は優れたものでない。精度を向上させるには、多くの計算量が必要になる。さらに、境界条件の一部に周期境界条件を適用した場合への拡張が困難であることも問題となっている。一方、本研究では「全エネルギーの非物理的な変動」の問題に対する解決法として、Timesaving Double-Grid 法 [11] を開発し、精度を劣化させたり計算量を増やしたりすることなく非物理的な変動を抑えることに成功した。また、静電電子間相互作用を精度の劣化を招くことなく効率的に計算できる Multicenter Multipole Expansion 法を開発した。これらの解決方法により、実空間差分法による分子動力学シミュレーションが現実的なものになった。

次に二番目の目的は、従来の計算手法では実現が困難であった電界下の表面電子状態や薄膜の電子状態の解析に適用し、計算結果を実験結果と比較することにより、本手法で電界下のシミュレーションが可能であることを実証することである。第一原理分子動力学法で電界を考慮した計算手法は、原子波動関数展開法や平面波展開法で行われた例は若干ある [14]。ところが、原子波動関数展開法は 2.4.2 節で述べるように、計算手法そのものに精度の問題があり、厳密な計算手法であるとは言えない。また、平面波展開法を用いた場合は、周期境界条件を満たすように大胆な近似を行っているために、実際の実験に対応した計算が成功した例はない。一方、実空間差分法は基底関数を用いないため、原子波動関数のように精度の面での問題もなく、平面波展開法のように境界条件の問題もない。本研究では、電界下での表面電子状態や薄膜の電子状態の計算に、本研究で開発した実空間差分法を適用し、実験事実とよい一致が得られることを確認した。電界まで考慮した計算を行うことのできる方法は、実空間差分法のような実空間手法と呼ばれる方法だけであるといっても過言ではない。

1.2 本論文の構成

本章に続く本論文は、次の7章から構成されている。

第2章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な量子力学の基礎知識と、本研究の計算手法が基づいている密度汎関数理論の説明を行う。

第3章では、実空間差分法に基づく第一原理分子動力学法の詳細について説明を行う。この章では、まず始めに実空間差分法の基本原理についての説明を行う。そして前節で述べた問題点を回避するため方法である Timesaving Double-Grid 法と Multicenter Multipole Expansion 法の説明を行い、いくつかのモデルに対してテスト計算を行うことにより、これらの解決法の有用性を主張する。さらに、Poisson 方程式から導出される連立方程式の効率的な計算方法の紹介を行う。最後に、様々な周期系を考慮した時のロングレンジクーロンポテンシャルに関する計算方法について説明する。

第4章では、電子系の全エネルギーの最小化方法について述べる。最初に、従来の方法の中でも特によく使われている Teter-Payne-Allan の方法 [6]、エネルギー期待値最小化の方法 [7] の紹介を行う。次に、従来法の問題であったフェルミ準位での縮退の問題を解決するために本研究で開発した Direct Minimization (DM) 法 [15] について説明を行う。そして、これらの方法をフェルミ準位での縮退の問題が顕著に表れる系に適用し、従来法に潜む問題点と DM 法の有用性を示す。

第5章では、電界蒸発現象のシミュレーションを行う。計算対象は、実験で最も盛んに研究されている対象のひとつであるタンゲステン (011) 表面からタンゲステン吸着原子が蒸発する現象と、モリブデン (011) 表面からモリブデン吸着原子が蒸発する現象である。計算結果を実験結果と比較することにより、本研究で開発した実空間差分法で電界蒸発現象を正確にシミュレートできることを実証する。

第6章では、電界下での金属及び絶縁体薄膜の誘電特性や電界による薄膜内部の原子位置の変化を計算する。特に、古くから実験により知られている、金属と絶縁体の電界下での電子状態の違いを第一原理計算の結果を用いて議論する。

第7章では、超純水中で水分子が解離して水酸イオンが生成される過程におけるイオン交換樹脂の触媒作用の解明を行う。特に、従来の平面波展開法では扱いが困難であった、電界下での触媒作用について議論を行う。

第8章では、本研究で得られた成果をまとめ、本論文の総括を行う。

第2章 密度汎関数理論

2.1 緒言

密度汎関数理論の原理を説明するには、通常の波動関数の理論をもとにするのが便利である。本章では、まずはじめに電子間相互作用のない一粒子系の波動関数について説明する。次に、密度汎関数理論でも束縛状態のエネルギー準位を決定するための方法として、きわめて一般的に使われている変分法と基底状態に関する最小エネルギーの定理について説明する。なお本論文では、特に断りのない限り原子単位系 (atomic unit; a.u.) を用いる。すなわち、Bohr 半径 $a_0 (= 0.5292 \text{ \AA})$ 、電子素電荷の 2 乗 $e^2 (= 2.567 \times 10^{-38} \text{ C}^2)$ 、電子質量 $m_e (= 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg})$ を 1 とする。そして最後に、1964 年の誕生以来盛んに研究され、今日では第一原理電子状態計算理論の中で最も使われている理論のひとつに挙げられる密度汎関数理論についての説明を行う。

2.2 量子力学の基礎

2.2.1 Schrödinger 方程式

時間に依存しないスカラーポテンシャル $V(\mathbf{r})$ の中を運動する一粒子の波動方程式をつくるために、de Broglie の関係にしたがって移動する波束の運動 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ を考える。物質波の理論によると、1 つの粒子の波動は単色光平面波 $e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)}$ の重ね合わせ

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} d\mathbf{p} \quad (2.1)$$

であって、平面波の振動数 E と波数ベクトル $\mathbf{p}$ とは、粒子のエネルギーと運動量とを結びつける関係式

$$E = \frac{p^2}{2} + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

によって結びつけられている。(2.1) 式の両辺を時刻 t で微分すると

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \int E F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} d\mathbf{p}, \quad (2.3)$$

粒子の位置 $\mathbf{r}$ で微分すると

$$-i \nabla \Psi(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{p} F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} d\mathbf{p}, \quad (2.4)$$

さらに $\mathbf{r}$ で微分すると

$$-\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = \int p^2 F(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} d\mathbf{p}. \quad (2.5)$$

(2.3) 式と (2.5) 式は、(2.2) 式によって次のように関係づけられる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (2.6)$$

この式において、古典的なエネルギー E と運動量 $\mathbf{p}$ は対応規則

$$E \rightarrow i \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \rightarrow -i \nabla \quad (2.7)$$

にしたがい、波動関数に作用する微分演算子として表される。

ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ が時間 t に依存しない保存系の場合、エネルギー E が運動の定数になっている。このような波動 Ψ は、はっきり決まった振動数をもつので

$$\Psi = \psi e^{-iEt} \quad (2.8)$$

という形になり、 ψ は配置空間の座標に関係するが時間を含まない。この式を (2.6) 式に代入すると、方程式

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) &= E\psi(\mathbf{r}), \\ H(\mathbf{r}) &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.9)$$

が得られる。この式を時間を含まない **Schrödinger 方程式** という。

また、Schrödinger は V が t に関して (2.8) 式のように書けない一般的な場合にも、(2.9) 式が成り立つと仮定した。すなわち、ポテンシャル $V(\mathbf{r}, t)$ で表される力を受けて運動する粒子の波動 Ψ は、方程式

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) &= i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t), \\ H(\mathbf{r}, t) &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.10)$$

に従う。この式を時間を含む **Schrödinger 方程式** という。

2.2.2 変分法

密度汎関数理論では、束縛状態のエネルギー準位を求めるときに変分法がよく使われる。この方法は、密度汎関数理論だけでなく、一般の量子力学でも解くべき方程式が変分形式に書き表されるときに用いられる。変分法の基本定理とその証明を以下に示す。

定理 系が状態 Ψ にある時は、エネルギーの測定を多数回おこなったときの平均は、

$$E[\Psi] \equiv \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.11)$$

で与えられる。これを、状態空間のベクトル汎関数とみなすとき、これに停留値を与えるベクトルは、いづれも H のとびとびのスペクトルに属する固有ベクトルであり、逆も成り立つ。また、対応する固有値は汎関数 $E[\Psi]$ の停留値 E_0 である。

定理の証明 汎関数 $E[\Psi]$ の変分は

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle \delta E &= \delta(\langle \Psi | H | \Psi \rangle) - E \delta \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= \langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

である。 $\langle \Psi | \Psi \rangle$ は有限ではあるが 0 でないので、 $\delta E = 0$ は

$$\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (2.13)$$

に同値である。ケット $|\delta \Psi\rangle$ は $|\Psi\rangle$ の変分であり、ブラ $\langle \delta \Psi|$ は $|\Psi\rangle$ の共役ブラの変分であるから $|\delta \Psi\rangle$ と $\langle \delta \Psi|$ は独立でない。それにもかかわらず、これらを独立であるかのように考えることができる。(2.13) 式において、 $|\delta \Psi\rangle$ を $i|\delta \Psi\rangle$ に置き換えれば、新しい方程式

$$-i\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + i\langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (2.14)$$

が得られる。(2.13) 式、(2.14) 式から、線形結合によってこれに同値な次の 2 つの方程式系が導き出される。

$$\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (2.15)$$

変分 $|\delta \Psi\rangle$ と $\langle \delta \Psi|$ を、互いに独立なものとし、次の 2 つの関係

$$(H - E) | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - E) = 0 \quad (2.16)$$

すなわち

$$(H - E[\Psi]) | \Psi \rangle = 0, \quad (2.17)$$

$$(H^\dagger - E^*[\Psi]) | \Psi \rangle = 0 \quad (2.18)$$

が導き出される。 H はエルミートであるから (2.17) 式と (2.18) 式は同じものである。それゆえ $\delta E = 0$ は (2.17) 式に同値である。すなわち、 E に停留値を与えるケット $|\Psi_i\rangle$ はすべて H の固有ケットであり、固有値 $E[\Psi_i]$ に対応する。

逆に、ノルムの有限な固有ケットを $|\Psi_i\rangle$ とし、対応する固有値を E_i とする。すなわち

$$H | \Psi_i \rangle = E_i | \Psi_i \rangle. \quad (2.19)$$

この等式の両辺に左から $\langle \Psi_i|$ を掛けて内積を取れば、

$$E_i = E[\Psi_i] \quad (2.20)$$

となり、その結果 $|\Psi_i\rangle$ は (2.17) 式を満たす。 H はエルミートで E_i は実数であるから、(2.18) 式も成り立つ。したがって、 $E[\Psi]$ は $\Psi = \Psi_i$ において確かに停留値を与える。

また、変分原理を補う定理として、最小エネルギーの定理がある。

定理 一つの系のどんな力学状態をとっても、そのエネルギーの平均値は基底状態の固有エネルギーより小さくはない。すなわち

$$E[\Psi] \geq E_0 \quad (2.21)$$

定理の証明 Ψ を規格化直交化された H の固有状態 Ψ_k で展開する。すなわち、

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k \quad (2.22)$$

である。するとエネルギーは、

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k |C_k|^2 E_k}{\sum_k |C_k|^2} \quad (2.23)$$

となる。ここで E_k は H の k 番目の固有状態のエネルギーである。 $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$, $E[\Psi]$ であるから、 $E[\Psi]$ はいつでも E_0 より大きいか等しく、最低値 E_0 となるのは、 $\Psi = C_0 \Psi_0$ のときに限られる。

2.2.3 Hellmann-Feynman の定理

ある任意の固有状態において、原子核に働く力を求める定理として Hellmann-Feynman の定理というものがある。

定理 λ をハミルトニアン演算子のあるパラメータとし、 $\Psi(\lambda)$ を H の関数とすると、

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{\langle \Psi | \partial H / \partial \lambda | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.24)$$

が成り立つ。

定理の証明 エネルギー汎関数 $E[\Psi]$ を λ で微分すると、

$$\langle \Psi | \Psi \rangle \frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\partial \lambda} + E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \lambda} \quad (2.25)$$

となる。ここで、規格化条件 $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ を用いると (2.24) 式が導かれる。

Hellmann-Feynman の定理において、 λ を原子の位置 $\mathbf{R}_s$ とし、直交座標系を用いる。さらに、原子核が作り出す以外は電子に対する外場は存在しないとする。すなわち (2.10) 式の H にこれ以外の項は含まれていないとする。このとき、(2.24) 式は、

$$\frac{dE}{dR_s} = \frac{\langle \Psi | \partial V / \partial R_s | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.26)$$

となる。これが示す内容は以下の通りである。すべての電子から原子 s に働く力は、Born-Oppenheimer 近似における原子核配置では、核の位置と電子の電子密度分布から古典電磁気学によって計算されるものに全く等しくなる。これを Hellmann-Feynman の静電定理という。

2.3 密度汎関数理論

2.3.1 Hohenberg-Kohn の定理

ハミルトニアン演算子で記述された電子系について、その基底状態のエネルギーと波動関数は、(2.11) 式のエネルギー汎関数 $E[\Psi]$ を最小化することによって得ることができる。しかし、さらに N 電子系では、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ が基底状態のすべてを決定する¹。もちろん、全

¹本節では、縮退していない基底状態のみを考えるが、縮退があっても同様である。

電子数がすべての電子的性質を決めるとともに、分子において原子核がつくる枠組みを決定するのが $v(\mathbf{r})$ なのだから、当然のことである。

Hohenberg と Kohn の第一の定理 [1] は、 N と $v(\mathbf{r})$ のかわりに電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を基本的な変数とするものであった²。

定理 電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ から、外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ が決定される。ただしエネルギーのゼロ点のとり方を除く。

定理の証明 必要とするものは基底状態に対する最小エネルギーの定理だけである。まず適当な N 電子系の縮退していない基底状態をとり、その電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ を考える。これを単純に積分すれば N が決まる。また $v(\mathbf{r})$ が決まり、したがってすべての性質が決まる。なぜなら、基底状態に関する同一の ρ に対し、単なる定数の違い以上に異なる2つの外部ポテンシャル v と v' が存在するようなことがあれば、基底状態の密度分布が同一の2つのハミルトニアン演算子 H と H' が存在することになる。ところが、それらの基底状態の規格化された波動関数 Ψ と Ψ' は異なるはずである。そこで Ψ' を H についての最小化問題の試行関数とすれば、 $E[\Psi] \geq E_0$ から

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.27)$$

となる。ただし、 E_0 と E'_0 はそれぞれ H と H' の基底状態のエネルギーである。同様に、 Ψ を H' についての試行関数とすれば

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.28)$$

である。(2.27) 式と (2.28) 式を加えると、 $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$ となり矛盾する。従って基底状態に対する ρ が同一ならば、2つの異なった v が対応することはありえない。

このようにして、 ρ から N と v 、基底状態の波動関数 Ψ が決まる。したがって基底状態のすべての性質、たとえば運動エネルギー $T[\rho]$ 、ポテンシャルエネルギー $V[\rho]$ 、および全エネルギー $E[\rho]$ が決まる。 E を E_v と書き v に関する依存性を明示すれば

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.29)$$

ここで

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.30)$$

である。さらに

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{非古典的な項} \quad (2.31)$$

と書いてもよい。 $J[\rho]$ は古典的な電子間反発である。一方、非古典的な項は大変分かりにくい、これが交換・相関エネルギーの主な部分であり、2.3.3 節で詳細に論じる。

²ここで $v(\mathbf{r})$ はクーロンポテンシャルに限定しない。

Hohenberg と Kohn の第二の定理 [1] は、エネルギーについての変分原理を与える。

定理 密度試行関数 $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ が $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ かつ $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ なら、

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (2.32)$$

である。ただし $E_v[\tilde{\rho}]$ は (2.29) 式のエネルギー汎関数である。

定理の証明 Hohenberg と Kohn の第一の定理より、 $\tilde{\rho}$ が決まるとそれに対応する $\tilde{\psi}$ 、ハミルトニアン演算子 $\tilde{H}$ 、波動関数 $\tilde{\Psi}$ が決まる。外部ポテンシャル v を固定したままのエネルギーは、

$$\langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \quad (2.33)$$

となる。

$E_v[\rho]$ が微分可能であるとして、(2.32) 式の変分原理が要求するのは、基底状態の密度が次の停留条件を満たすことである。すなわち

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.34)$$

であり、これからさらに Euler 方程式

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

を得る。ここで μ は Lagrange の未定乗数で、制限条件

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.36)$$

に対応している。

もし F_{HK} の厳密な形を知っていれば、(2.34) 式の基底状態の電子密度分布についての厳密な方程式となる。(2.30) 式の $F_{HK}[\rho]$ は外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ とは独立に定義されることに注意する必要がある。これは $F_{HK}[\rho]$ が普遍的な汎関数であることを意味する。もし、 $F_{HK}[\rho]$ を明示的に書き下ろせるなら (それが近似的であろうと厳密な表現であろうと)、どんな系についてもこの方法を適用できる。(2.35) 式が密度汎関数の理論で実際に使われる基礎方程式である。

2.3.2 Kohn-Sham 法

2.3.1 節で多電子系の基底状態のエネルギーが、エネルギー汎関数 (2.29) 式の最小値で得られることが分かった。したがって、(2.35) 式の解として許されるすべての密度のうちで、 $E[\rho]$ を最小にするものを選択すればよい。この問題を解くにあたって、大胆な仮定をいくつか行うことによって近似的な処方に至る方法がいくつか示されていたが、それらから得られるモデルはかなり精度が悪かった。Kohn と Sham は単純さを放棄するかわりに精度を上げる方法を考え、運動エネルギー汎関数 $T[\rho]$ に対する巧妙な間接的アプローチを創出した [2]。これが Kohn-Sham 法である。これにより、密度汎関数理論は厳密な計算を行うための実際的な道具となった。

Kohn と Sham が提案した内容は、運動エネルギーを精度よくしかも単純な方法で計算できるように軌道を取り入れることにし、このとき生じる小さな補正を別に取り扱うことであった。まず、彼らは基底状態の運動エネルギーと電子密度分布に対する近似なしの式

$$T = \sum_i^N n_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (2.37)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.38)$$

を、より簡単な式

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (2.39)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.40)$$

を用いて理論を立てることができることを示した。ここで、 ψ_i と n_i はそれぞれ自然スピン軌道とその占有数である。(2.39) 式、(2.40) 式は (2.37) 式、(2.38) 式の特殊な場合であり、 N 個の軌道については $n_i = 1$ で他については $n_i = 0$ なる場合に成り立ち、 N 個の独立な電子を近似なしに表している。運動エネルギー部分である $T_s[\rho]$ から他の部分を分離しようとするのだから、(2.30) 式を書き換えて

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.41)$$

とする。ただし

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.42)$$

である。ここで定義された量 $E_{xc}[\rho]$ は交換・相関エネルギーと呼ばれる。そこに含まれるものは、おそらく十分に小さいと考えられる T と T_s の差、および非古典的な部分の $V_{ee}[\rho]$ である。

こうすると、(2.35) 式の Euler 方程式は

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.43)$$

となる。ここで、Kohn-Sham 有効ポテンシャルは

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.44)$$

で定義される。さらに、

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (2.45)$$

は静電電子間ポテンシャル、

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

は交換・相関ポテンシャルである。制限条件 (2.36) 式のもとで、Kohn-Sham 有効ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ の中で互いに相互作用なく運動する電子の系に通常密度汎関数理論を適用したときに

得られる式と (2.43) 式とは完全に一致する。したがって、与えられた $v_{eff}(\mathbf{r})$ に対して、単に N 個の一電子方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.47)$$

を解いて

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (2.48)$$

とすれば、(2.43) 式を満たす $\rho(\mathbf{r})$ を得る。ここで $v_{eff}(\mathbf{r})$ は (2.46) 式を介して $\rho(\mathbf{r})$ に依存する。よって (2.44) 式、(2.47) 式および (2.48) 式はセルフコンシステントに解かなければならない。(2.44)-(2.48) 式が Kohn-Sham 方程式である。

2.3.3 交換・相関エネルギー

(2.44)-(2.48) 式の Kohn-Sham 方程式は、運動エネルギー $T_s[\rho]$ を正確に取り込んではいないが、まだ (2.41) 式の交換・相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[\rho]$ は定まらないままにしてある。Kohn-Sham 方程式をきちんと決めるには、 $E_{xc}[\rho]$ の明示的な形が必要である。精密な $E_{xc}[\rho]$ を探す試みは、これまで多くの問題があったし、いまだに密度汎関数理論における最大の挑戦課題であり続けている [16]。本節では、Perdew と Zunger[17] の局所密度近似による交換・相関エネルギーを紹介する。

上向きスピンの電子密度分布 $\rho_+(\mathbf{r})$ 、下向きスピンの電子密度分布 $\rho_-(\mathbf{r})$ とすると、全電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ 、スピン偏極率 $\zeta(\mathbf{r})$ は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.50)$$

で与えられる。このとき全交換・相関エネルギー $E_{xc}[\rho, \zeta]$ は、

$$E_{xc}[\rho, \zeta] = \int \varepsilon_{xc}[\rho, \zeta] \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.51)$$

と書くことができる。また、交換・相関ポテンシャルは上向きスピン (+)、下向きスピン (-) に対して、

$$v_{xc}^{\pm} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\pm}} = \varepsilon_{xc} + \rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho} \pm \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \zeta} (1 \mp \zeta) \quad (2.52)$$

で与えられる。スピン偏極率 $\zeta = 0, 1$ に対する交換・相関エネルギーをそれぞれ $\varepsilon_{xc}^P[\rho]$, $\varepsilon_{xc}^F[\rho]$ とすると、 $\varepsilon_{xc}[\rho, \zeta]$ は一般に

$$\varepsilon_{xc}[\rho, \zeta] = \varepsilon_{xc}^P[\rho] + (\varepsilon_{xc}^F[\rho] - \varepsilon_{xc}^P[\rho])f(\zeta), \quad (2.53)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (2.54)$$

と書くことができる。 $\varepsilon_{xc}^P, \varepsilon_{xc}^F$ は次のように与えられる。

まず交換・相関エネルギーを交換項と相関項に分離して

$$\varepsilon_{xc}[\rho, \zeta] = \varepsilon_x[\rho, \zeta] + \varepsilon_c[\rho, \zeta] \quad (2.55)$$

とする。交換項に対しては

$$\varepsilon_x^P[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad (2.56)$$

$$\varepsilon_x^F[\rho] = 2^{1/3} \varepsilon_x^P[\rho]. \quad (2.57)$$

相関項に対しては

$$\varepsilon_c^P[\rho] = \begin{cases} \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases}, \quad (2.58)$$

$$\varepsilon_c^F[\rho] = \begin{cases} \frac{-0.0843}{1 + 1.3981\sqrt{r_s} + 0.2611r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0269 + 0.01555 \ln r_s - 0.0048r_s + 0.0007r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (2.59)$$

である。ただし、

$$\rho(r)^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 \quad (2.60)$$

である。

局所密度近似は、磁性体の扱いが困難であることや、バンドギャップを過小評価してしまうといった欠点分かっているが、多くの場合において良い結果を与えることも分かっている。

2.3.4 全エネルギー

電子系の全エネルギーは (2.44)-(2.48) 式の Kohn-Sham 方程式により電子密度分布を求めた上で、

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

から決定できる。ここで、

$$\begin{aligned} \sum_i^N \varepsilon_i &= \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \psi_i \right\rangle \\ &= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.62)$$

である。

2.4 第一原理分子動力学計算法

2.4.1 第一原理電子状態計算とは

本論文で紹介するような量子力学に基づいた電子状態計算は、量子力学が誕生した当時から始まっていたが、計算の途中で出てくる積分が膨大な計算量になってしまい、当時のコンピューターでは実行が困難であった。このため、当時は膨大な積分を簡略化する方法が主流であった。これらの計算法は、積分を実行するかわりに、計算の対象とした物質の既知の性質に基づいて

積分値を決めているため、経験的手法と呼ばれる。これに対し非経験的手法とは、このような膨大な計算を全て行うもので、計算の入力としては、原子座標や原子番号などがあれば、他の一切の実験から得られた情報なしに理論計算を行うものである。このような計算は、量子論の原理のみに基づいた計算なので、第一原理計算 (first principles method) と呼ばれ、コンピュータの進歩とともに実行可能になってきた。

第一原理電子状態計算の実現に伴い、経験的手法の大胆な計算の簡略化による数々の不具合も見つけられるようになった。コンピュータの速度が飛躍的に向上した現在では、経験的手法に比べ膨大な計算量が必要とされる第一原理電子状態計算法でも、大規模な計算を行った事例が数々報告されている。

2.4.2 現在の主な第一原理電子状態計算手法

原子波動関数展開法 [4] 比較的少ない基底関数である程度精度が保証された計算が可能である。現在では、数百程度の原子を含んだクラスターの計算を行っているグループもある。しかし、積分が複雑であるため基底関数をそれほど増やすこともできず、基底関数が少ないことにより精度が頭打ちしてしまう。また、高精度が保証される基底関数の決め方が存在しないといった問題が指摘されている。

平面波基底関数展開法 [5]–[7] 周期性をもった平面波で波動関数を展開する手法であり、結晶などの計算をする際には非常に有効である。しかし、全ての方向に周期性を課すため、電界が印加された系など、非周期境界条件が必要とされる系の計算に適用することは困難を伴う。また、高速フーリエ変換を利用すると、分散メモリ型の並列コンピュータでのコーディングが困難になるといった問題がある。

2.4.3 実空間差分法とは [8]–[11]

前節の2つの方法と異なり基底関数を用いない手法である。その代わりに実空間にグリッドを散りばめ、グリッド上の波動関数やポテンシャルの値を直接求める方法である。Schrödinger 方程式や Kohn-Sham 方程式の二階微分演算子に差分近似を用いるため、実空間差分法と呼ばれる。基底関数を用いないので、基底関数による精度の頭打ちや、境界条件の制限がない。原子波動関数展開法よりも高精度であり、平面波展開法よりも汎用性が高い。また、平面波展開法のようにフーリエ変換を用いないので、近年のコンピュータの傾向である分散メモリ型の並列化に適しているため、将来的には超並列コンピュータによる効率的な計算が期待される。実空間差分法についての詳しい説明は、次章で行う。

2.5 結言

本章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な量子力学と密度汎関数理論の基礎理論と、「第一原理」という言葉の定義、現在の主な第一原理電子状態計算手法についての簡単な説明を行った。

第3章 実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算手法

3.1 緒言

現在の第一原理分子動力学シミュレーションプログラムのほとんどは、原子波動関数展開法 [4] や平面波展開法 [5]–[7] など、波動関数やポテンシャルを何らかの基底関数を用いて展開し、その展開係数を求める方法に基づいている。しかしこれらの方法は、用いる基底関数によってモデルに制約が課せられたり、計算精度の頭打ちが生じるといった欠点がある。一方、実空間差分法に基づく計算手法は、基底関数を用いる代わりに空間に張られたグリッド上の波動関数やポテンシャルの値を直接求めるため、上記のような欠点を持たない。本章では最初に、前章で説明した密度汎関数理論のスキームで、以上のような問題点を含まずに電子状態を求めることができる実空間差分法についての一般的な基礎知識の説明を行う。次に、従来の実空間差分法の問題点であった 1.1 節の a. の問題の解決法である Timesaving Double-Grid 法と Multicenter Multipole Expansion 法の説明を行う。そして、いくつかのモデルに対してテスト計算を行うことにより、これらの解決法の有用性を主張する。さらに、Poisson 方程式から導出される連立方程式の効率的な計算方法の紹介を行う。最後に、様々な周期系を考慮した時のロングレンジクーロンポテンシャルに関する計算方法について説明する。

3.2 実空間差分法による分子動力学プログラム

3.2.1 差分近似

波動関数や電子密度分布の微分は、第一原理分子動力学計算において最も頻繁に行われる作業のひとつである。従来の基底関数を用いる方法では、基底関数を微分することにより関数の微分値を得ることができたが、実空間差分法では基底関数という概念がないため、従来のような微分ができない。実空間差分法で微分を行うには、微分値を求めたい点 r の近傍数点のグリッド上の値を用いて (3.1) 式のように差分近似を行う [8]。

$$\frac{d^{(k)}}{dr^{(k)}} f(r) = \sum_{i=-n}^n c_i^k f(r + ih). \quad (3.1)$$

ここで、 h はグリッドの幅、 n は微分を行うために点 r の近傍のグリッドの値をいくつ用いるかを定めるパラメータである。 n の値は、大きければ大きいほど差分近似の精度が高くなるが、 n に比例して計算量も増加する。通常は、1~6 程度の値を用いる。差分近似に用いるウェイト c_i^k は、テーラー展開によって次のように決定される。例えば $n = 1$ のとき、関数 $f(r)$ のテーラー展開は

$$f(r + h) = f(r) + \frac{f'(r)}{1!} h + \frac{f''(r)}{2!} h^2 + O(h^3), \quad (3.2)$$

$$f(r - h) = f(r) - \frac{f'(r)}{1!} h + \frac{f''(r)}{2!} h^2 + O(h^3) \quad (3.3)$$

であるから、(3.2) 式 – (3.3) 式より一階微分値

$$f'(r) = \frac{f(r+h) - f(r-h)}{2h}, \quad (3.4)$$

(3.2) 式 + (3.3) 式より二階微分値

$$f''(r) = \frac{f(r+h) - 2f(r) + f(r-h)}{h^2} \quad (3.5)$$

がそれぞれ得られ、 $c_{-1}^1 = -1/2h$, $c_0^1 = 0$, $c_1^1 = 1/2h$, $c_{-1}^2 = c_1^2 = 1/h^2$, $c_0^2 = -2/h^2$ であることが分かる。 $n > 1$ の場合における $\{c_i^n\}$ の値は、参考文献 [8] に載っている。簡単のため、以下の説明では $n = 1$ の場合について説明を行う。

3.2.2 微分演算子の行列表示

実空間差分法では、波動関数や電子密度分布といった関数は、離散的な実空間グリッド上のみで値を持つベクトルとして扱われる。従って、ベクトルに作用させる位置や運動量の演算子は、全て行列表示されるべきであり、第一原理分子動力学の基本である Shrödinger 方程式や Kohn-Sham 方程式 [2] のハミルトニアンも行列表示されなければならない。ここでは、Kohn-Sham ハミルトニアンに含まれる微分演算子を、3.2.1 節の差分近似に従って行列に置き換える方法を説明する。簡単のため、一次元モデルの場合について話をする。

一次元あたり N 個のグリッドに分割するならば、Kohn-Sham ハミルトニアンは $(N \times N)$ の行列に置き換えらる。孤立境界条件¹を仮定するならば、波動関数の二階微分は

$$\nabla^2 \psi = \begin{pmatrix} c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

となる。周期境界条件を課すならば、

$$\nabla^2 \psi = \begin{pmatrix} c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_1^2 e^{ikL_x} \\ c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\ c_1^2 e^{-ikL_x} & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_i \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

となる。ここで k は Bloch 波数、 L_x はスーパーセルの長さである。(3.6) 式、(3.7) 式の右辺の行列が二階微分演算子に相当する。

¹孤立境界条件では、境界面より外側に原子核も電子も存在しない。従って境界面の外側では、波動関数の値は 0 になる。

3.2.3 Kohn-Sham 方程式の行列表示

Kohn-Sham ハミルトニアン²の二階微分演算子と波動関数の内積の行列表示は 3.2.2 節で述べた。次に、Kohn-Sham 方程式のポテンシャル項と波動関数の内積を行列表示することを考える。ポテンシャル項は、原子核からのクーロンポテンシャル V_{ion}^s 、電界によるポテンシャル V_{field} 、静電電子間ポテンシャル v_H と交換・相関ポテンシャル v_{xc} の4つからなる。原子核からのポテンシャルは、BHS 型 [18] や TM 型 [19] のノルム保存型擬ポテンシャルを組み込む場合、非局所項と局所項に分けられる。ノルム保存型擬ポテンシャルについては、3.2.4 節で説明するので、ここでは詳しい説明を省略する。非局所項の処理に Kleinman-Bylander の分離形 [20] を用いると、原子核からのポテンシャルと波動関数との内積は次式ようになる。

$$V_{ion}^s(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{V}^s(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) + V_{loc}^s(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (3.8a)$$

$$= \sum_{lm} G_{lm}^s \hat{v}_l^s(\mathbf{r}) f_{lm}^s(\mathbf{r}) + V_{loc}^s(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}). \quad (3.8b)$$

ここで、

$$G_{lm}^s = \frac{\int f_{lm}^s(\mathbf{r}) \hat{v}_l^s(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int f_{lm}^s(\mathbf{r}) \hat{v}_l^s(\mathbf{r}) f_{lm}^s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (3.9)$$

であり、 $f_{lm}^s(\mathbf{r})$ は s 番目原子の原子の状態での擬波動関数 $R^s(r)Y_{lm}^s(\theta, \phi)$ である。(3.8b) 式の右辺第一項を非局所項と呼ぶ。BHS 型の擬ポテンシャルでは、第二項の局所項は

$$v_{loc}^s(\mathbf{r}) = -\frac{Z_s}{|\mathbf{r}|} \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} |\mathbf{r}|), \quad (3.10)$$

$$V_{loc}^s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) + Z_s g(0) \quad (3.11)$$

と定義される。ここで、 Z_s は原子核の電荷量、 $\mathbf{P}$ は周期境界条件を課したときの並進ベクトル、 $g(0)$ は周期境界条件を課したときの発散積分をキャンセルする項である。 $f(0) = \sum_s Z_s g(0)$ と定義したとき、 $f(0)$ が静電電子間ポテンシャルに含まれる発散積分の項とキャンセルするように決定する²。 $g(0)$ の具体的な形は境界条件により異なるため、詳細は 3.5 節で議論する。

次に、電界によるポテンシャルは、電子が位置 $\mathbf{r}$ で外部電界 $\mathbf{E}_{field}(\mathbf{r})$ から感じるポテンシャルで定義され、 $V_{field}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\mathbf{r}} \mathbf{E}_{field}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'$ で表される。静電電子間ポテンシャルと交換・相関ポテンシャルは、与えられた電子密度分布によって決定される。静電電子間ポテンシャルの効率的な計算方法は、3.4 節で述べる。交換・相関ポテンシャルの近似には様々な近似方法があるが、本研究では 2.3.3 節の式を用いる。

原子核からのポテンシャルと静電電子間ポテンシャルは、Kohn-Sham 有効ポテンシャルと波動関数の内積を行うときに、発散項がきちんとキャンセルされていなければならない。ここで $v_H(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - f(0)$ としたとき、

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r})|\psi(\mathbf{r})\rangle &= \left(\sum_s V_{ion}^s(\mathbf{r}) + V_{field}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) |\psi(\mathbf{r})\rangle \\ &= \left(\sum_s \hat{V}^s(\mathbf{r}) + \sum_s \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) + f(0) \right) |\psi(\mathbf{r})\rangle \end{aligned}$$

²すべて方向に孤立境界条件を課す場合は、発散積分は問題にならない。

$$\begin{aligned}
& +V_{field}(\mathbf{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' - f(0) + v_{xc}(\mathbf{r}) \Big) \Big| \psi(\mathbf{r}) \Big\rangle \\
& = \left(\sum_s \hat{V}^s(\mathbf{r}) + \sum_s \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \right. \\
& \quad \left. + V_{field}(\mathbf{r}) + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \Big| \psi(\mathbf{r}) \Big\rangle \quad (3.12)
\end{aligned}$$

となり、 v_{eff} の中で発散項がキャンセルされていることが分かる。

結局、Kohn-Sham ハミルトニアンと波動関数の内積を二階微分演算子まで含めて三次元でかくと、

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \left[\sum_{i=-n}^n c_i^2 \psi(x + ih_x, y, z) + \sum_{i=-n}^n c_i^2 \psi(x, y + ih_y, z) + \sum_{i=-n}^n c_i^2 \psi(x, y, z + ih_z) \right] \\
& + \left[\sum_s V_{ion}^s(x, y, z) + V_{field}(x, y, z) + v_H(x, y, z) + v_{xc}(x, y, z) \right] \psi(x, y, z) = \varepsilon \psi(x, y, z) \quad (3.13)
\end{aligned}$$

となる。

3.2.4 ノルム保存型擬ポテンシャル

物質の性質のほとんどは、価電子の振る舞いによって決定される。実際、内殻軌道にある電子は分子や結晶中にあっても孤立原子の場合とほとんど変わらない。一方、第一原理計算で内殻電子を扱うには非常に大きなカットオフエネルギー (小さなグリッド幅) が必要になり、計算の上で困難を伴う。また、第一原理計算のアルゴリズムは、計算量が電子数の自乗に比例するため、必要以上に電子が多いことは計算の上で不利になる。以上の理由から、第一原理計算では擬ポテンシャル法という価電子の電子状態のみを計算する方法がよく用いられている。

今日の第一原理計算で最も盛んに使われている擬ポテンシャルは、Hamman, Schluter, Chiang [18] によって開発された BHS 型ノルム保存型擬ポテンシャル、ならびにこれを Troullier と Martins [19] が改良した TM 型である。これらの擬ポテンシャルならびに擬波動関数は、図 3.1 のようなものであり次のような性質を持つ。

- 擬波動関数はノードを持たない。
- 内殻半径 r_c の外側で、擬波動関数は全電子波動関数と一致する。
- 価電子状態の固有値は、全電子計算の固有値と一致する。
- 擬波動関数の内殻半径 r_c までのノルム $\langle \psi^{ps} | \psi^{ps} \rangle$ は全電子波動関数の r_c までのノルムと一致する。

以下に擬ポテンシャルの構築手順の概要を説明する。

- 原子の全電子波動関数 $\psi_i^{ae}(\mathbf{r})$ とポテンシャル $V^{ae}(\mathbf{r})$ を用意する。原子の場合は球対称場なので、変数分離して $\psi_i^{ae}(\mathbf{r}) = \varphi_n^{ae}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$, $\varphi_n^{ae}(r) = r u_n^{ae}(r)$ としておく。ここで、 Y_{lm} は球面調和関数である。

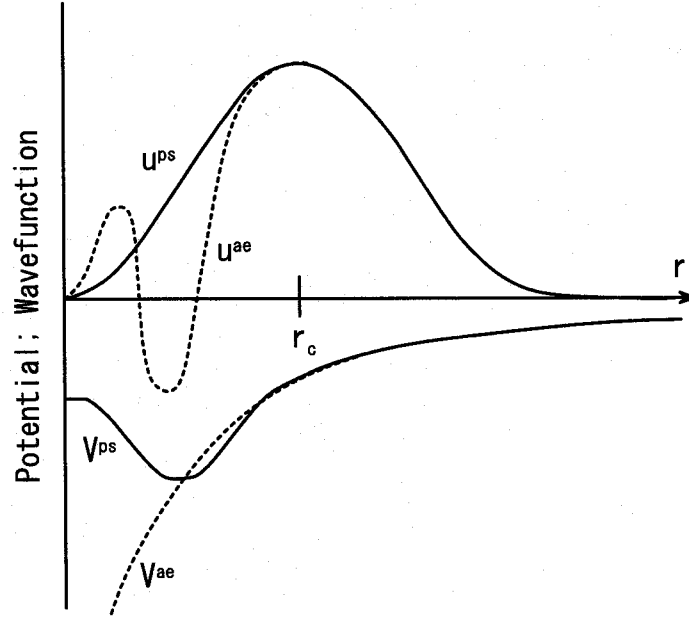


図 3.1: 擬ポテンシャル V^{ps} 、擬波動関数 ψ^{ps} の概念図。 V^{ae} は全電子計算におけるポテンシャル。 ψ^{ae} は全電子波動関数。

2. 各角運動量 l の価電子に対し、上の a.~d. の条件を満たす擬ポテンシャル $V_l^{ps}(r)$ と擬波動関数 $u_n^{ps}(r)$ を作成する。
3. $V^{ae}(r)$ から価電子軌道のスクリーニングを取り去り、裸のポテンシャル $V_l^{ps}(r)$ を作成する。

このようにして構築された擬ポテンシャルは、以下のように演算子として各角運動量 l 成分のみに作用する。

$$V^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle V_l^{ps}(r) \langle Y_{lm}(\theta, \phi)| \quad (3.14)$$

通常、 l は 2 程度で打ち切る。さらに、適当な成分 $V_{loc}(r)$ を局所成分として仮定し、それぞれの成分との差 $\hat{v}_l = V_l^{ps}(r) - V_{loc}(r)$ を非局所成分として、

$$V^{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle \hat{v}_l(r) \langle Y_{lm}(\theta, \phi)| \quad (3.15)$$

の形で用いる。これを非分離型という。一方、Kleinman と Bylander [20] は次のような分離型を用いることを提案している。

$$V^{ps}(\mathbf{r}) = V_{loc}(r) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle \hat{v}_l(r) \frac{1}{C_l} \langle \hat{v}_l(r) Y_{lm}(\theta, \phi)|. \quad (3.16)$$

ここで、 $C_l = \langle u_l^{ps} | V_l^{ps} | u_l^{ps} \rangle$ である。

擬ポテンシャル法により、第一原理計算が現実のものになったといっても過言ではない。最近では、ノルム保存条件をはずしてさらなるソフト化を達成するウルトラソフト擬ポテンシャル [21] も開発されている。

3.2.5 全エネルギー

3.2.3節で、原子核からのポテンシャルと静電電子間ポテンシャルの発散積分の処理について触れた。同様の処理が、原子核-原子核、電子-電子、原子核-電子の相互作用によるエネルギーの積分についても必要である。1 スーパーセル内の全エネルギーは、原子核-原子核のクーロンエネルギーを $\gamma_E = \frac{1}{2} \sum''_{\mathbf{P},s,s'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'}$ とすると、

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= \sum_i^M n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\Omega} v_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} [\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_s Z_s V_{field}(\mathbf{R}_s) + \gamma_E \\
 &= \sum_i^M n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' - f(0) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{\Omega} [\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\quad - \sum_s Z_s V_{field}(\mathbf{R}_s) + \frac{1}{2} \sum''_{\mathbf{P},s,s'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} \\
 &= \sum_i^M n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int_{\Omega} [\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_s Z_s V_{field}(\mathbf{R}_s) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum''_{\mathbf{P},s,s'} \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} + \frac{1}{2} \int_{\Omega} f(0) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} \tag{3.17}
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 M は計算した全波動関数の数、 n_i は各波動関数の占有数である。また $\sum''_{\mathbf{P},s,s'}$ は、 $|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。このとき、セルの中で電氣的に中性が保たれていれば

$$\frac{1}{2} \int_{\Omega} f(0) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} = \frac{1}{2} f(0) \left(\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \sum_{s'} Z_{s'} \right) = 0 \tag{3.18}$$

がとなり、発散項がキャンセルされる。

3.2.6 力の計算方法

原子に働く力を求めるには、全エネルギーを原子座標で微分すればよい。全エネルギーの成分の中で、原子座標の関数になっているものは、原子核-電子、原子核-外部電界、原子核-原子核間のクーロンエネルギーである。各々のエネルギーの微分は次のようになる。

原子核-電子間のエネルギーの局所項の微分

1 スーパーセルあたりの原子核の局所ポテンシャルによるエネルギーは

$$\begin{aligned}
 \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) V_{loc}^s(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{r}) v_{loc}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &\quad \text{変数変換 } \mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{R}_s - \mathbf{r} \\
 &= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') v_{loc}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
 &= E_{loc} \tag{3.19}
 \end{aligned}$$

である。 E_{loc} を s 番目の原子の座標で微分すると

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial E_{loc}}{\partial \mathbf{R}_s} &= -\sum_i^{occ} n_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') v_{loc}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= -\sum_i^{occ} n_i \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') \right\} v_{loc}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') v_{loc}^s(\mathbf{r}') \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}' \right] \\
&\quad \text{変数を元に戻して } \mathbf{r} = \mathbf{R}_s - \mathbf{r}' \text{ とする。 } \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \text{ となる。} \\
&= -\sum_i^{occ} n_i \left[\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} v_{loc}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{r}') v_{loc}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \psi_i(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \right] \\
&= -2 \sum_i^{occ} n_i \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} v_{loc}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= -2 \sum_i^{occ} n_i \text{Re} \int_{\Omega} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= -2 \sum_i^{occ} n_i \text{Re} \int_{\Omega} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} V_{loc}^s(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{3.20}
\end{aligned}$$

となる。

原子核-電子間のエネルギーの非局所項の微分

1 スーパーセルあたりの非局所ポテンシャルによるエネルギーは

$$\begin{aligned}
\sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{V}^s(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{\Omega} \psi_i^*(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{P}} \hat{V}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{r}) \hat{V}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&\quad \text{変数変換 } \mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{R}_s - \mathbf{r} \\
&= \sum_s \sum_i^{occ} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') \hat{V}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&\quad \text{Kleinman-Bylander の分離形を用いて} \\
&\quad w_{lm}^s(\mathbf{r}) = \hat{v}_{l,s}(\mathbf{r}) f_{lm,s}(\mathbf{r}), \quad C_{lm}^s = \langle f_{lm}^s | \hat{v}_l^s | f_{lm}^s \rangle \\
&\quad \text{とすると} \\
&= \sum_s \sum_i^{occ} n_i \sum_{lm} \frac{1}{C_{lm}^s} \left[\int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \times \right. \\
&\quad \left. \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] \\
&= E_{nonloc} \tag{3.21}
\end{aligned}$$

である。 E_{nonloc} を s 番目の原子の座標で微分すると

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial E_{nonloc}}{\partial \mathbf{R}_s} &= -\sum_i^{occ} n_i \sum_{lm} \frac{1}{C_{lm}^s} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= -\sum_i^{occ} n_i \sum_{lm} \frac{1}{C_{lm}^s} \left[\int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{r}') \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \psi_i(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}') \right\} d\mathbf{r}' \right] \\
&\quad \text{変数を元に戻して } \mathbf{r} = \mathbf{R}_s - \mathbf{r}' \text{ とする。} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_s} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \text{ となる。} \\
&= -\sum_i^{occ} n_i \sum_{lm} \frac{1}{C_{lm}^s} \left[\int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \right] \\
&= -\sum_i^{occ} n_i \sum_{lm} \frac{2}{C_{lm}^s} \text{Re} \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_i^*(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} w_{lm}^s(\mathbf{R}_s - \mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.22)
\end{aligned}$$

となる。 w_{lm} は、擬ポテンシャルのコア領域の外では 0 になるので、(3.22) 式の積分はコア領域内だけで行えばよい。

外部電界-原子核、原子核-原子核間のクーロンエネルギーの微分

外部電界-原子核のクーロンエネルギーの微分は、

$$-\frac{\partial [-Z_s V_{field}(\mathbf{R}_s)]}{\partial \mathbf{R}_s} = Z_s \mathbf{E}_{field}(\mathbf{R}_s), \quad (3.23)$$

である。原子核-原子核間のクーロンエネルギーの微分は $-\partial \gamma_E / \partial \mathbf{R}_s$ であるが、境界条件の設定により γ_E の形が異なるため、微分公式は 3.5 節で述べる。

3.3 Timesaving Double-Grid 法 [11]

3.3.1 Timesaving Double-Grid 法

実空間差分法には、従来の基底関数を用いた方法にはなかった重大な問題がある。それは、グリッドと原子核の相対的な位置関係により、全エネルギーが非物理的な振動をしてしまうことである。この問題は、波動関数の積分を離散的なグリッド上で行っていることに起因する。グリッド幅を狭くしていけばこの問題は回避できるが、計算量の増加を招くため、現実的な計算時間の範囲でシミュレーションを行うことは困難である。そこで本節では、この問題を回避する方法として Timesaving Double-Grid 法を紹介する。Double-Grid 法とは、波動関数と擬ポテンシャルの内積を行う際に、原子核近傍で擬ポテンシャルの値が急激に変化する部分 (擬ポテンシャルのコア領域) にだけ図 3.2 のような従来のグリッド (coarse grid) よりもさらに細かなグリッド (dense grid) を用意し、数値積分の精度劣化を防ぐ方法である。図 3.3 に示すように、擬ポテンシャルは波動関数やその自乗である電子密度分布に比べて振る舞いが急峻なため、精度良く計算するには波動関数などに比べて密なグリッドが必要とされる。擬ポテンシャルと波動

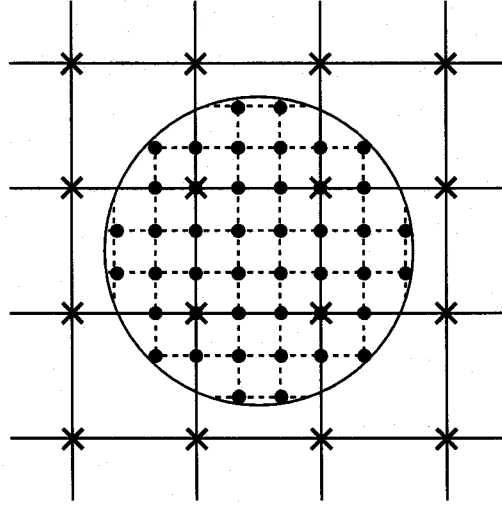


図 3.2: Double-Grid の概念図。×が coarse grid、●が dense grid である。円は擬ポテンシャルのコア領域を表す。

関数の内積を行うには、当然 dense grid 上での擬ポテンシャルの値と波動関数の値が必要となる。一般的に、擬ポテンシャルは解析的、あるいは数値的に厳密に与えられているが、波動関数、電子密度分布は coarse grid 上でしか定義されていないので、coarse grid 上の波動関数の値を用いて補間する。このとき、補間を行うことによる計算量の増加が危惧されるが、ここで重要なのはポテンシャルと波動関数の個々の積が必要なのではなく、それらを足した積分値が必要なのである。積分値を求めるには、従来の coarse grid 上で積分するときと全く同じ計算コストで実行できる。以下にその証明を行う。簡単のため次元を仮定し、線形補間を用いる。

全エネルギーのうち、核からのクーロンエネルギー積分項は、次のように定義される。

$$\begin{aligned}
 E_{core} &= \sum_i n_i \sum_{s,lm} \int v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx \int v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx + \sum_s \int V_{loc}^s(x) \rho(x) dx \\
 &= \sum_i n_i \sum_{s,lm} \int v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx \int v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx \\
 &\quad + \sum_s \int V_{loc}^{s,hard}(x) \rho(x) dx + \sum_s \int V_{loc}^{s,soft}(x) \rho(x) dx.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

ここで、 $v_{lm}^s(x) = \hat{v}_l^s(x) f_{lm}^s(x)$ は擬ポテンシャルの非局所項、 $V_{loc}^{s,hard}(x)$ は局所項のうち原子核周りで急峻に変化する項、 $V_{loc}^{s,soft}(x)$ は緩やかに変化する項である。原子核近傍で急峻に変化する項 $v_{lm}^s(x)$, $V_{loc}^{s,hard}(x)$ に Double-Grid 法を適用し、緩やかに変化する項 $V_{loc}^{s,soft}(x)$ は $v_H(x)$ や $\mu_{xc}(x)$ と同じように扱う。ここで重要なことは、Double-Grid を摘要する $v_{lm}^s(x)$, $V_{loc}^{s,hard}(x)$ はコア領域内のみで値をもつようにしなければならない。さもなければ、分子動力学を行うときに変分力を計算する必要が生じ、計算コストの増加を招いてしまう。もともと非局所項は、コア領域内では値をもたないため、このことは問題にならないが、局所項はロングレンジポテンシャルであるため、次のようにして、 $V_{loc}^{s,hard}(x)$ からロングレンジクーロンポテンシャルの成分を取り除く処理を行う。

$$V_{loc}^{s,hard}(x) = -Z_s \left\{ \frac{c_1^s \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,1}} x)}{x} - \frac{c_1^s \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,2}} x)}{x} \right\}, \tag{3.25}$$

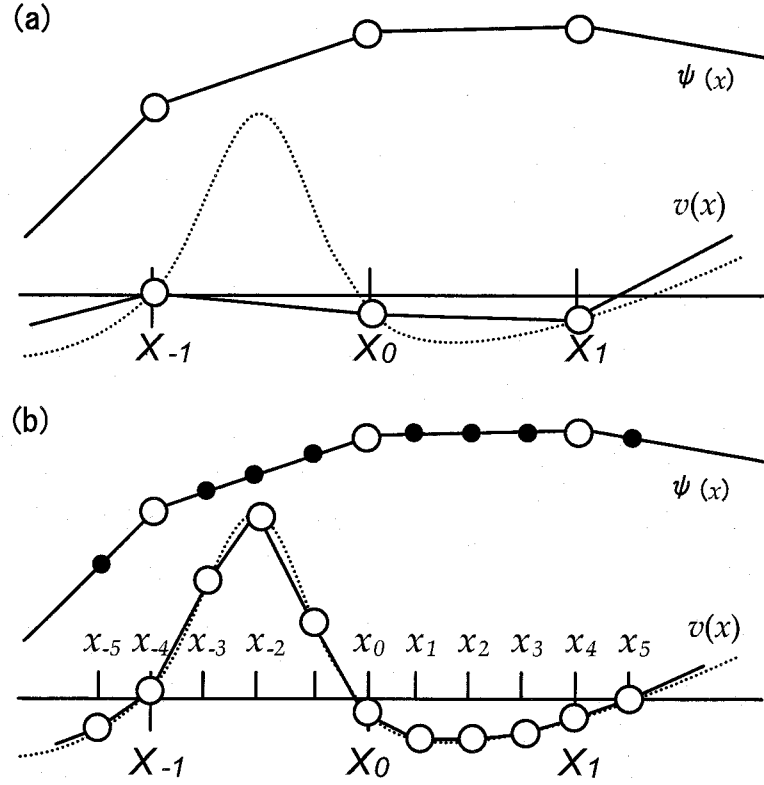


図 3.3: coarse grid のみの積分と Double-Grid を用いた積分精度の比較。(a) 従来法。(b) Double-Grid 法。\$X_J\$ は coarse grid、\$x_j\$ は dense grid を表す。●の波動関数の値は補間によって求める。Double-Grid を用いた方が、擬ポテンシャルの急峻な振る舞いを精度良く捕らえることができる。

$$V_{loc}^{s,soft}(x) = -Z_s \left\{ \frac{c_1^s \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,2}}x)}{x} + \frac{c_2^s \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,2}}x)}{x} \right\}. \quad (3.26)$$

ここで、 $\alpha_{s,1} \geq \alpha_{s,2}$ である。

まず非局所項と波動関数の積は、

$$\int_{-d/2+R_s}^{d/2+R_s} v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx \approx \sum_{j=-nN_{core}}^{nN_{core}} v_{lm,j}^s \psi_{i,j} h_{dens}. \quad (3.27)$$

のように dense grid 上の積分で近似される。dense grid 上の波動関数の値は

$$\psi_{i,j} = \frac{h - (x_j - X_J)}{h} \Psi_{i,J} + \frac{h - (X_{J+1} - x_j)}{h} \Psi_{i,J+1} \quad (3.28)$$

のように近似できる。ここで \$d\$ は擬ポテンシャルのコア領域の大きさ、\$2N_{core} + 1\$ はコア領域内の coarse grid の数、\$2nN_{core} + 1\$ は dense grid の数、\$h_{dens}\$ は dense grid の幅、\$R_s\$ は原子の座標である。(3.28) 式を (3.27) 式に代入すると、

$$\int_{-d/2+R_s}^{d/2+R_s} v_{lm}^s(x) \psi_i(x) dx \approx \sum_{J=-N_{core}}^{N_{core}} w_{lm,J}^s \Psi_{i,J} h, \quad (3.29)$$

$$w_{lm,J}^s = \sum_{s=-n}^n \frac{h - |x_{nJ+s} - X_J|}{nh} v_{lm,nJ+s}^s \quad (3.30)$$

が得られる。ここで h は coarse grid の幅である。次に、局所項と電子密度分布の積も同様に

$$\int_{-d/2+R_s}^{d/2+R_s} V_{loc}^{s,hard}(x) \rho(x) dx \approx \sum_{J=-N_{core}}^{N_{core}} w_{loc,J}^s P_J h, \quad (3.31)$$

$$w_{loc,J}^s = \sum_{s=-n}^n \frac{h - |x_{nJ+s} - X_J|}{nh} V_{loc,nJ+s}^{s,hard} \quad (3.32)$$

が得られる。ここで注目すべき点は、(3.27) 式の dense grid 上での積分が (3.29), (3.31) 式では coarse grid 上での積分に置き換えられていることである。また、 w_{lm}^s, w_{loc}^s は波動関数に依存しないため原子を動かした後に一度だけ計算すればよく、セルフコンシステントのたびに計算を行う必要はない。これらを用いた原子核からのクーロンエネルギーは積分は、

$$\begin{aligned} E_{core} = & \sum_i^M n_i \sum_{s,l,m} \left(\sum_{J=-N_{core}}^{N_{core}} w_{lm,J}^s \Psi_{i,J} h \right) \left(\sum_{J=-N_{core}}^{N_{core}} w_{lm,J}^s \Psi_{i,J} h \right) \\ & + \sum_s \sum_{J=-N_{core}}^{N_{core}} w_{loc,J}^s P_J h + \sum_s \sum_J V_{loc,J}^{s,soft} P_J h \end{aligned} \quad (3.33)$$

となる。以上より明らかなように、Double-Grid 法では coarse grid で積分を行っているにもかかわらず、dense grid で積分を行ったときと同程度の精度が保証される。従来法では、ポテンシャルの振る舞いが急峻なためにグリッド幅を細かくしなければ扱えなかった元素も、Double-Grid 法を用いれば波動関数が記述できる程度の粗いグリッドで計算できるため、コンピューターに掛る負荷を少なくすることができる。この式を $\Psi_{i,J}$ で微分すると、

$$\frac{\delta E_{core}}{\delta \Psi_{i,J}} = 2n_i h \sum_s \left\{ \sum_{lm} w_{lm,J}^s \left(\sum_{J'=-N_{core}}^{N_{core}} w_{lm,J'}^s \Psi_{i,J'} h \right) + \sum_s w_{loc,J}^s \Psi_{i,J} + \sum_s V_{loc,J}^{s,soft} \Psi_{i,J} \right\} \quad (3.34)$$

となることから、Kohn-Sham ハミルトニアン of 原子核からのクーロンポテンシャル項

$$V_{ion}^s = \sum_{l,m} |w_{lm}^s\rangle \langle w_{lm}^s| + w_{loc,J}^s + V_{loc,J}^{s,soft} \quad (3.35)$$

を導くことができる。

3.3.2 Timesaving Double-Grid 法の評価

本節では、3.3.1 節で述べた Timesaving Double-Grid 法を実空間差分法のプログラムに組み込み、その効果の評価を行う。本節の全ての計算に共通する計算条件を以下に示す。

- 運動エネルギー項の微分は、9 点差分公式を用いた。
- dense grid の補間は、9 次補間を用いた。
- 境界条件は孤立境界条件を用いた。

- Double Grid 法を用いる場合は、dense grid の幅を $h_{dens} = h/3$ [11] とした。ここで、 h は coarse grid の幅である。
- 原子核からのポテンシャルは、TM 型の擬ポテンシャル [18, 19, 22] を用いた。非局所項は、Kleinman-Bylander[20] の分離形で扱った。
- 交換相関ポテンシャルは、局所スピン密度近似 [17] を用いた。

まずはじめに、水素原子に対しカットオフエネルギーを大きくしていったときの全エネルギーの収束を図 3.4 に示す。Gygi らに従い、波動関数のカットオフエネルギーを平面波展開法における高速フーリエ変換のグリッド幅と対応させ、 $E_c^{coars} \equiv (\pi/h)^2$ (Ry) と定義した。水素原子は、 x, y, z 全方向において、近傍のグリッドに対してちょうど真中に位置するように配置した。水素原子は、擬ポテンシャルの非局所項の s 軌道成分が原子核の近傍で振動しているため、第一原理分子動力学で扱いにくい元素のひとつである。図 3.4 に示すように、Double-Grid 法を用いない場合は、カットオフエネルギーを増やしていても全エネルギーはなかなか収束しない。一方、Double-Grid 法を用いると小さなカットオフエネルギーでも収束しており、従来の Double-Grid を用いない方法に比べ、大幅に改善されていることが分かる。

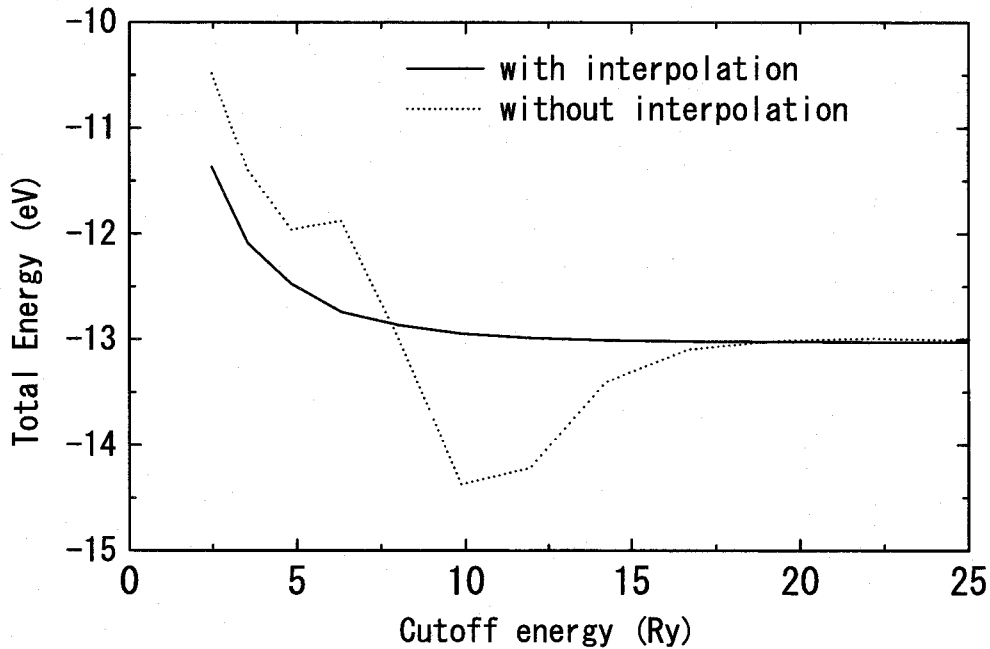


図 3.4: カットオフエネルギーに対する全エネルギーの収束

次に、フッ素原子の原子核をグリッドとグリッドの間で移動させた時の全エネルギーの変化を図 3.5 に示す。この計算では、coarse grid の幅を 0.33 (a.u.) とした。第一周期の原子は、擬ポテンシャルがコア領域内で急激に変化するため、計算しにくい。特に実空間差分法のように、グリッドを用いた方法では、粗いグリッドで計算を行うとグリッドと原子核の相対的な位置関

係がわずかに変化するだけで全エネルギーが非物理的に変化してしまう。、このことが、大規模計算を困難にしているといっても差し支えない。図 3.5 に示すように、Double-Grid 法を用いると全エネルギーの非物理的な変化が Double-Grid を用いないときに比べ減少している。この程度の変化は、大規模計算ではほとんど無視できるほど小さい。この結果より、Double-Grid 法を用いることで、実空間差分法で大規模計算が可能になったと言える。

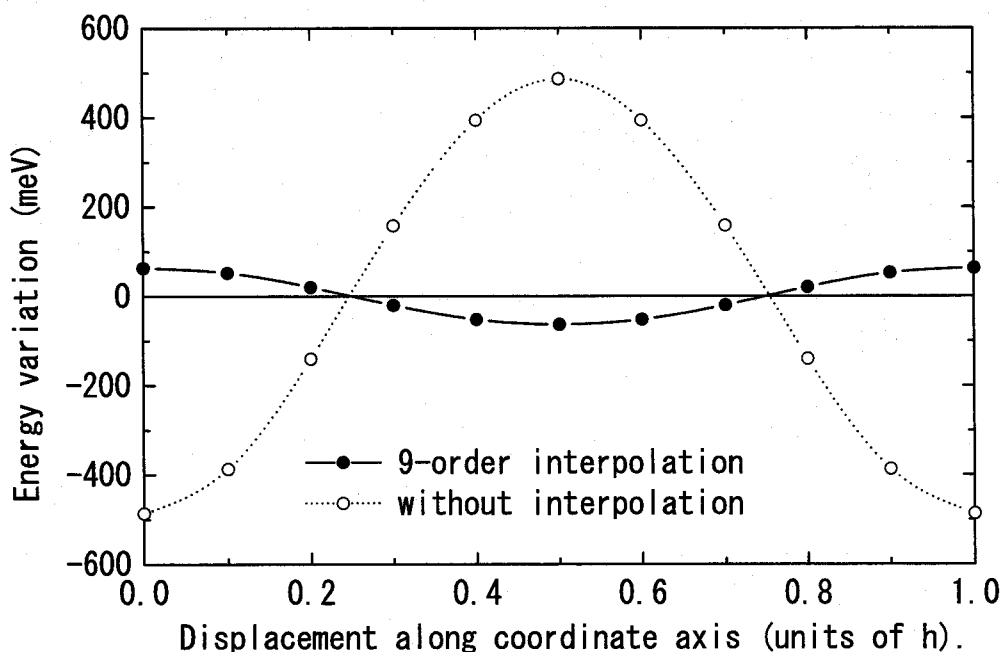


図 3.5: フッ素原子の原子核をグリッドとグリッドの間で移動させた時の全エネルギーの変化

三つめの例として、Double-grid 法を分子の計算に適用した。 F_2 分子、 Cu_2 の断熱ポテンシャル曲線を図 3.6 に示す。 F_2 分子の計算では 20^3 (a.u.) のセルに 60^3 個のグリッドを、 Cu_2 分子の計算では 19.2^3 (a.u.) のセルに 76^3 個のグリッド配置した。Double-Grid 法を用いない計算では、複数の極小点が存在し平衡原子間距離の決定ができない。その上、全エネルギーのは原子核とグリッドの相対的な位置関係に大きく依存し、その極小点は物理的な安定点ではない。このような問題を回避するために、Gygi ら [9] は曲線座標系を用いて原子核近傍にグリッドを集中させる方法を提案しているが、この方法は原子の移動にしたがって座標系も移動するため、多くの計算コストを要する変分力を計算する必要性が生じる。一方、Double-Grid 法は、変分力を計算する必要が無いため、力の計算に必要な計算コストを大幅に削減できる。図 3.6 に示すように、Double-Grid 法を用いた結果は相対的な位置関係に依存しない極小点が存在し、極小点は実験で得られた平衡原子間距離 [F_2 は 2.68 (a.u.)、 Cu_2 は 4.19 (a.u.)] によく一致している。これらの結果より、Double-Grid 法は実空間差分法で問題であった全エネルギーの非物理的な振動という問題を単純かつ計算量を増やすことなく解決できることが分かる。

最後に、様々な二原子分子の物性値を計算した結果を表 3.1 に示す。coarse grid の幅は、 Cu_2 分子に対しては 0.27 (a.u.)、 N_2, F_2 に対しては 0.33 (a.u.)、その他の分子に対しては 0.35 (a.u.) を

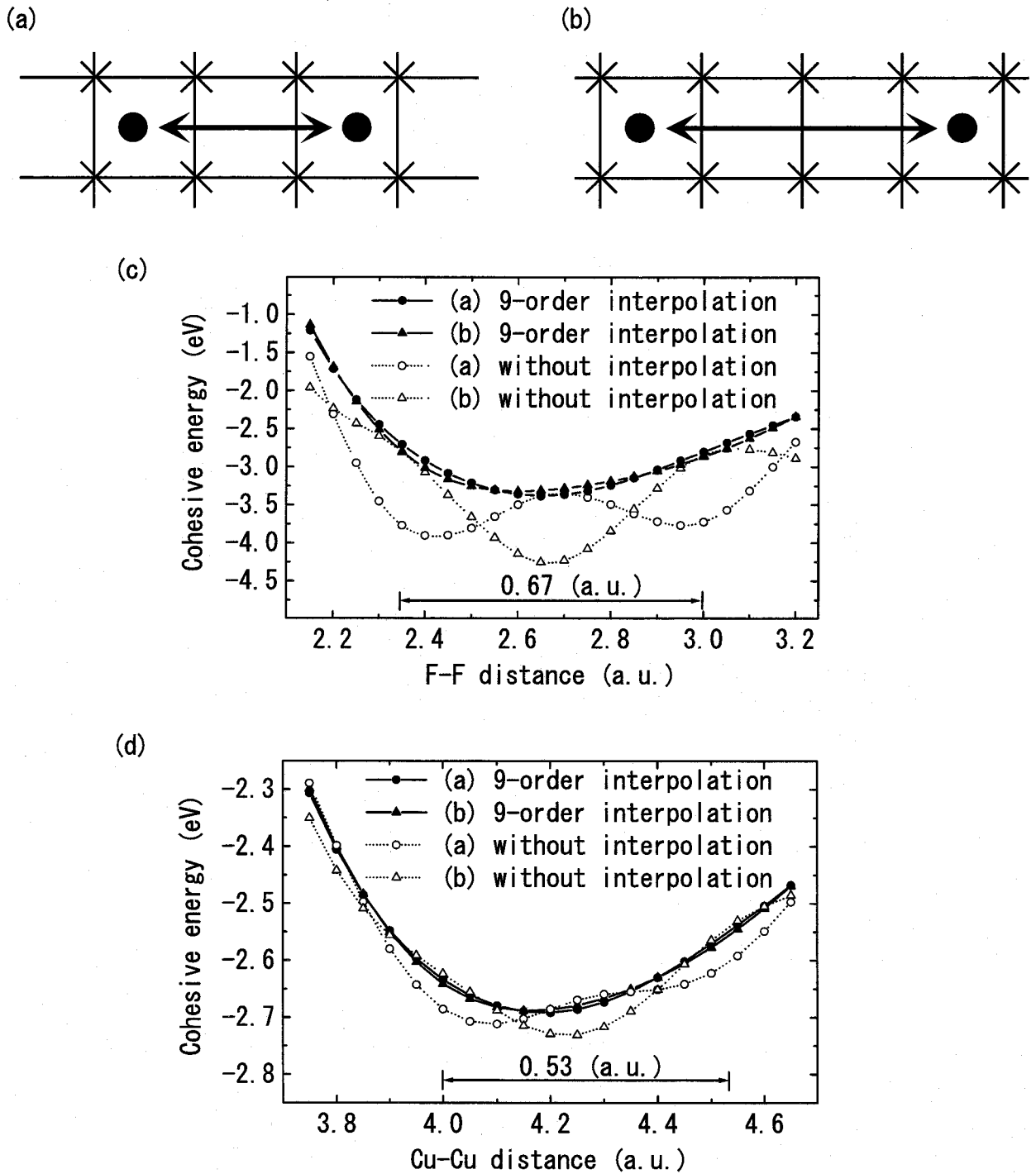


図 3.6: F_2 分子、 Cu_2 分子のグリッドに対する相対的な位置関係と断熱ポテンシャル曲線。(a) 分子の重心が x, y, z 全方向において、近傍のグリッドに対してちょうど真中に位置するように配置。図中の “ $\times$ ” 印は coarse grid、 $\bullet$ は原子である。(b) 分子の重心が、結合軸に直交するグリッド面上に位置するように配置。結合軸に平行なグリッド面に対しては、近傍のグリッドに対してちょうど真中に位置するように配置。(c) F_2 分子の断熱ポテンシャル曲線。グリッドの幅は 0.33 (a.u.)。(d) Cu_2 分子の断熱ポテンシャル曲線。グリッドの幅は 0.27 (a.u.)。図 (c), (d) は、計算結果をスプライン曲線で結んでいる。

用いた。本研究の計算結果は、実験値 [23] や他の手法の結果と良く一致していることが分かる。

表 3.1: 二原子分子の平衡原子間距離、凝集エネルギーと固有振動数。他手法の結果は、局所密度近似を用いた第一原理計算の結果を引用した。実験値は参考文献 [23]、† は参考文献 [9]、‡ は参考文献 [24] から引用した。

	N ₂	O ₂	CO	F ₂	Cu ₂
平衡原子間距離 (a.u.)					
実験値	2.07	2.28	2.13	2.68	4.19
本手法	2.07	2.28	2.14	2.66	4.19
他手法	2.07 [‡]	2.27 [‡]	2.13 [†]	2.64 [†]	—
固有振動数 (cm ⁻¹)					
実験値	2358	1580	2169	892	266
本手法	2400	1626	2160	1127	303
他手法	2380 [‡]	1620 [‡]	2151 [†]	1051 [†]	—
凝集エネルギー (eV)					
実験値	9.76	5.12	11.09	1.60	1.97
本手法	11.32	7.44	12.93	2.66	2.69
他手法	11.6 [‡]	7.6 [‡]	12.8 [‡]	3.33 [‡]	—

これらの結果から、Timesaving Double-Grid 法により実空間差分法による第一原理電子状態計算が、実用的なアプリケーションになったことが分かる。Double-Grid 法を組み込むことによる計算量の増加はごくわずかであるので、今後、計算量をモデルサイズに比例させる $\mathcal{O}(N)$ 法 [12, 13] と Double-Grid 法を用いた実空間差分法を組み合わせることに成功すれば、現在のモデルの数十倍から数百倍のサイズの大規模計算も実現可能である。

3.4 Poisson 方程式の解法

3.4.1 Multicenter Multipole Expansion 法

静電電子間ポテンシャルは、Poisson 方程式

$$\nabla^2 v_H(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (3.36)$$

を解くことによって求める。Poisson 方程式は微分方程式であるため、あらかじめ境界条件として境界面のポテンシャルの値を求めておかなければならない³。本節では、境界面のポテンシャルを効率的に計算する方法 (Multicenter Multipole Expansion; MME) を紹介する。

境界面での静電電子間ポテンシャルを最も直接的に求めるには、次式に従って数値積分を行えばよい。

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' - f(0). \quad (3.37)$$

しかし、この方法では計算量がモデルサイズの 5/3 乗に比例するため効率的な方法とは言えない。そこで Chelikowsky ら [8] は次のように電荷分布を任意の点 $\mathbf{r}''$ の周りで多重極子展開 [25] して近似する方法を提案した。

$$\begin{aligned} v_H(\mathbf{r}) &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' - f(0) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|} \left(\frac{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|} \right)^l P_l(\cos \theta') d\mathbf{r}' - f(0) \\ &= \frac{\int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|} + \sum_{\mu=x,y,z} p_{\mu} \frac{(r''_{\mu} - r_{\mu})}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|^3} \\ &\quad + \sum_{\mu,\nu=x,y,z} q_{\mu\nu} \frac{3(r''_{\mu} - r_{\mu})(r''_{\nu} - r_{\nu}) - \delta_{\mu\nu} |\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|^2}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|^5} + \cdots - f(0). \end{aligned} \quad (3.38)$$

ここで、 $p_{\mu}, q_{\mu\nu}$ はそれぞれ、

$$p_{\mu} = \int (r''_{\mu} - r_{\mu}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

$$q_{\mu\nu} = \int \frac{1}{2} (r''_{\mu} - r_{\mu})(r''_{\nu} - r_{\nu}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

である。 $P_l(\cos \theta)$ は Legendre の多項式

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \\ &\vdots \end{aligned}$$

で、一般には

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (3.41)$$

³全ての方向に周期性を仮定する場合は境界値を求める必要はない。

である。また $\cos \theta'$ は、

$$\cos \theta' = \{(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')\} / (|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}| \cdot |\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) \quad (3.42)$$

である。この方法を用いると、計算量はモデルサイズに比例させることができる。しかし、任意の点 $\mathbf{r}''$ の 1 点でしか展開していないため、周期系への適用の困難さと精度の頭打ちが問題になる。そこで本研究では Multicenter Multipole Expansion (MME) 法と呼ばれる方法を開発した。以下に MME 法の説明を行う。

まず s 番目の原子を中心とする多中心系の重み関数 $\omega_s(\mathbf{r})$ を用意する。この関数は、ウィグナー・ザイツセルを与えるボロノイ多面体 Ω_s の定義関数であり、

$$\sum_s \omega_s(\mathbf{r}) = 1 \quad (3.43)$$

$$\omega_s(\mathbf{r}) \begin{cases} = 1 & \in \Omega_s \\ = 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.44)$$

を満たすように定め、この重み関数 $\omega_s(\mathbf{r})$ で電荷分布を次式のように s 番目の原子周りに局在する電荷分布 $\rho_s(\mathbf{r})$ に分割する。

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\omega_s(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \rho_s(\mathbf{r}) \quad (3.46)$$

それぞれの $\rho_s(\mathbf{r})$ について、各原子核の位置 $\mathbf{R}_s$ を中心に以下のように多重極子展開を行う。 $\zeta_s = \mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}$ とすると、

$$\begin{aligned} v_H(\mathbf{r}) = \sum_s \left[\sum_{\mathbf{P}} \left(\frac{\int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\zeta_s|} + \sum_{\mu=x,y,z} p_{s,\mu} \cdot \frac{\zeta_{s,\mu}}{|\zeta_s|^3} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\mu,\nu=x,y,z} q_{s,\mu\nu} \cdot \frac{3\zeta_{s,\mu}\zeta_{s,\nu} - \delta_{\mu\nu}|\zeta_s|^2}{|\zeta_s|^5} + \dots \right) - \int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' g(0) \right] \quad (3.47) \end{aligned}$$

となる。ここで、系の電気的中性 $\sum_s \int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \sum_s Z_s$ が保たれていれば、

$$-\sum_s \int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' g(0) = -\sum_s Z_s g(0) = -f(0) \quad (3.48)$$

が成り立つ。(3.47) 式は、無限に多重極子展開を行うならば (3.37) 式と同値である。一方、有限項で展開を行う場合、 $\omega_s(\mathbf{r})$ が Ω_s の境界で階段関数的な振る舞いをする、(3.47) 式の多重極子の展開項をたくさん必要になる。MME 法では、できるだけ少ない項で展開するために (3.44) 式の境界部分をぼかしたファジーセル法 [26] と呼ばれる方法を用い、 $\omega_s(\mathbf{r})$ が Ω_s の境界でできるだけなめらかに振る舞うようする。ファジーセル法を用いた場合、多重極子展開は四重極子まで考慮すれば十分である。(3.47) 式において、孤立境界条件における多重極子の展開項は容易に求めることができるが、周期境界条件の場合、無限個の $\mathbf{P}$ について和をとる必要があるため困難を伴う。このことについては、3.5 節で議論する。

3.4.2 Poisson 方程式の行列表示

一次元の Poisson 方程式を中心差分 ($n = 1$) で解く場合の説明をする。簡単のために、一次元で話をする。静電電子間ポテンシャル $v_H(x)$ に二階微分演算子を作用させると、

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{dx^2}v_H(x) &= c_1^2 v_H(x - h_x) + c_0^2 v_H(x) + c_1^2 v_H(x + h_x) \\ &= \frac{v_H(x - h_x) - 2v_H(x) + v_H(x + h_x)}{h_x^2}\end{aligned}\quad (3.49)$$

となる。これを (3.36) 式の Poisson 方程式に代入する。今、一次元あたり N 個のメッシュに分割するならばこの式は N 元 (3 次元なら $N_x \times N_y \times N_z$ 元) の連立方程式となる。孤立境界条件にするならば

$$\left. \begin{aligned} \frac{2v_H(h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(2h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(h_x) + \frac{v_H(0)}{h_x^2} \\ -\frac{v_H(h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(2h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(3h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(2h_x) \\ &\vdots \\ -\frac{v_H(x-h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(x)}{h_x^2} - \frac{v_H(x+h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(x) \\ &\vdots \\ -\frac{v_H(Nh_x-2h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(Nh_x - h_x) \\ -\frac{v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(Nh_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(Nh_x) + \frac{v_H(Nh_x+h_x)}{h_x^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.50)$$

となり、これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix} c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_i \\ \vdots \\ \alpha_{N-1} \\ \alpha_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_{N-1} \\ \beta_N \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

となる。ここで $\alpha_i = v_H(ih_x)$ 、

$$\beta_i \begin{cases} = -4\pi\rho(h_x) - \frac{1}{h_x^2}v_H(0) & (i = 1) \\ = -4\pi\rho(Nh_x) - \frac{1}{h_x^2}v_H(Nh_x + h_x) & (i = N) \\ = -4\pi\rho(ih_x) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.52)$$

である。

次に周期境界条件を課すならば

$$\left. \begin{aligned} -\frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(2h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(h_x) \\ -\frac{v_H(h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(2h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(3h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(2h_x) \\ &\vdots \\ -\frac{v_H(x-h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(x)}{h_x^2} - \frac{v_H(x+h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(x) \\ &\vdots \\ -\frac{v_H(Nh_x-2h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(Nh_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(Nh_x-h_x) \\ -\frac{v_H(Nh_x-h_x)}{h_x^2} + \frac{2v_H(Nh_x)}{h_x^2} - \frac{v_H(h_x)}{h_x^2} &= -4\pi\rho(Nh_x) \end{aligned} \right\} \quad (3.53)$$

となり、これを行列表示すれば、

$$\begin{pmatrix} c_0^2 & c_1^2 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_1^2 \\ c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & 0 & & & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & & & 0 & c_1^2 & c_0^2 & c_1^2 \\ c_1^2 & 0 & \cdots & 0 & 0 & c_1^2 & c_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_i \\ \vdots \\ \alpha_{N-1} \\ \alpha_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_i \\ \vdots \\ \beta_{N-1} \\ \beta_N \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

となる。ここで $\alpha_i = v_H(ih_x)$ 、 $\beta_i = -4\pi\rho(ih_x)$ である。(3.51) 式、(3.54) 式は $A\alpha = \beta$ タイプの連立方程式であり共役勾配 (Conjugate gradient) 法や最急降下 (Steepest decent) 法などのイタレーティブな方法で解くことができる。

高次差分 ($n > 1$) へ拡張するなら、孤立境界条件の場合 A, β はそれぞれ

$$A_{ij} = c_{|i-j|}^2 \quad (3.55)$$

$$\beta_i \begin{cases} = -4\pi\rho(ih) - \sum_{j=1}^n c_j^2 v_H(ih - jh) & (i \leq n) \\ = -4\pi\rho(ih) - \sum_{j=1}^n c_j^2 v_H(ih + jh) & (i \geq N - n + 1) \\ = -4\pi\rho(ih) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.56)$$

となり、周期境界条件の場合

$$A_{ij} \begin{cases} = c_{N-|i-j|} & (|i-j| \geq N-n) \\ = c_{|i-j|} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.57)$$

$$\beta_i = -4\pi\rho(ih) \quad (3.58)$$

となる。

3.4.3 Multicenter Multipole Expansion 法の評価

本節では、3.4.1 節で述べた Multicenter Multipole Expansion (MME) 法と、Chelikowsky らの提案した一点多重極子展開法で求めた境界値を用いて Poisson 方程式を解き、その解の精度比較を行うことにより MME 法の性能評価を行う。ここでは、 $\rho(\mathbf{r}) = 6 \times (0.8/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp[-0.8(\mathbf{r}-\mathbf{a})^2] +$

$4 \times (0.6/\pi)^{3/2} \exp[-0.6(\mathbf{r}-\mathbf{b})^2]$ で分布する電荷分布に対し、Poisson 方程式を解いた結果を図 3.7 に示す。セルのサイズは、本研究の方法で二原子分子の計算に用いられるものと同程度の大きさ $9 \times 8 \times 8$ (a.u.) にし、差分近似は 9 点差分公式を用いた。グリッドの幅は、差分による誤差をできるだけ小さくするために通常の半分の 0.15 (a.u.) にした。ここで、 $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ は原子の位置を模しており、それぞれ $\mathbf{a} = (2, 0, 0)$, $\mathbf{b} = (-2, 0, 0)$ である。図 3.7(a) に灰色で示す $z = 0.075$ の断面における双方の方法による計算結果と解析解 $6 \times \text{erf}[\sqrt{0.8}(\mathbf{r}-\mathbf{a})]/|\mathbf{r}-\mathbf{a}| + 4 \times \text{erf}[\sqrt{0.6}(\mathbf{r}-\mathbf{b})]/|\mathbf{r}-\mathbf{b}|$ との相対誤差を示す。図 3.7 の (b) は境界値を MME 法で計算し、Poisson 方程式を解いた結果、

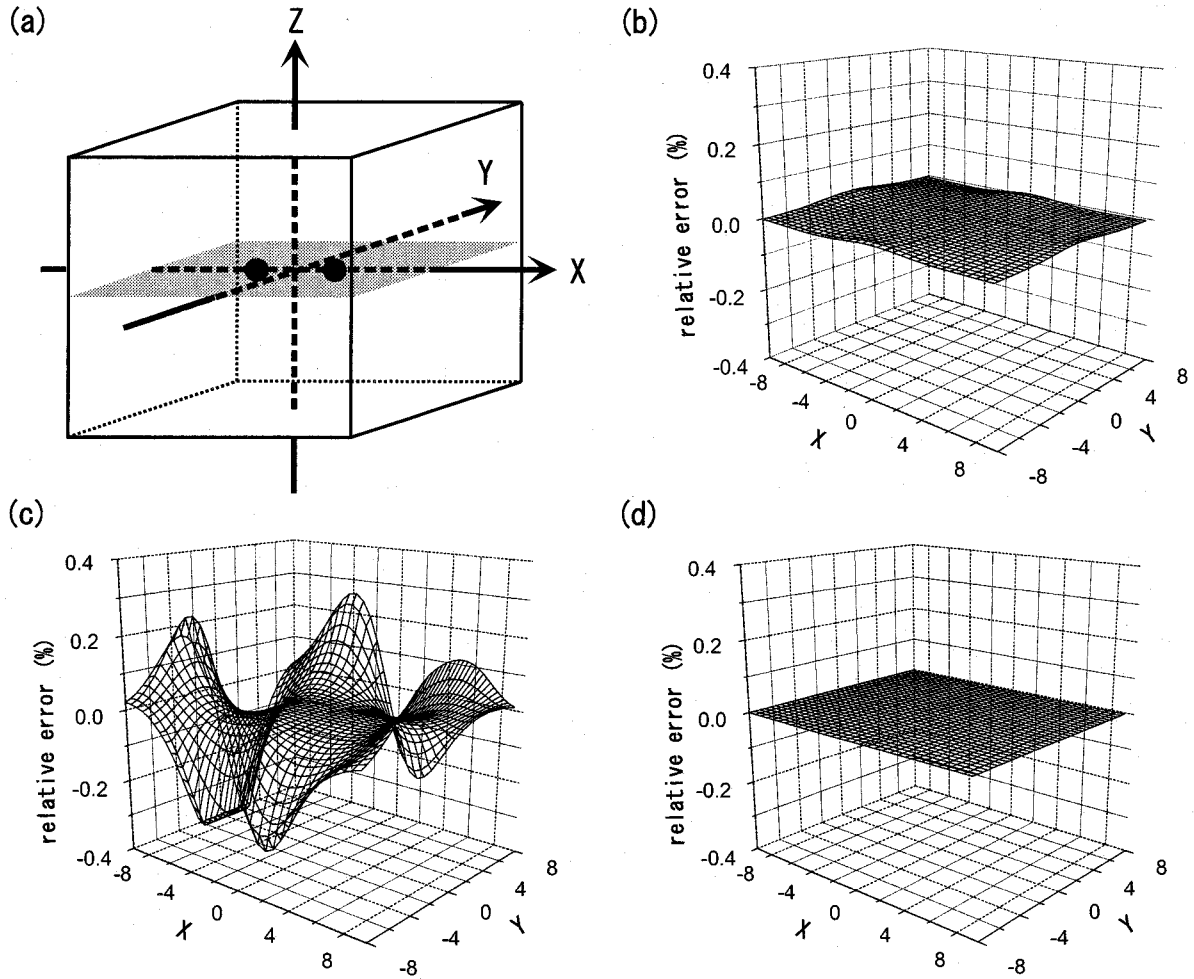


図 3.7: 計算モデルとそれぞれの方法の $z = 0.075$ 断面における計算結果と解析解との相対誤差。(a) 計算モデル。●は原子の位置、灰色の面は $z = 0.075$ の面を示す。(b) 境界値を MME 法で計算し、Poisson 方程式を解いた結果。(c) 境界値を一点多重極子展開で計算した結果。(d) 境界値に解析解を用いて計算した結果。

(c) は境界値を一点多重極子展開で計算した結果である。また、計算誤差が差分近似によるものではないことを確認するために、境界値に解析解を用いて計算した結果を図 (d) に示す。図 3.7 の結果から明らかなように、MME 法は Chelikowsky らの提案した一点多重極子展開法に比べ、計算精度の面で大幅に改善されていることが分かる。

3.4.4 共役勾配法の前処理

(3.51) 式、(3.54) 式の連立方程式は、前処理付きの共役勾配 (Preconditioning conjugate gradient) 法 [27] を用いると少ない演算回数で解にたどり着くことができる。以下、前処理付き共役勾配法の手順を示す。

1. 適当な初期ベクトル $\mathbf{x}^0$ を用意する。
2. $\mathbf{r}^0 = \mathbf{b} - A\mathbf{x}^0$ にしたがって、ベクトル $\mathbf{x}^0$ に対する最急降下方向を計算する。
3. 前処理 $\mathbf{p}^0 = O\mathbf{r}^0$ を行う。
4. $m = 0, 1, 2, \dots$ に対し、以下の処理を繰り返す。

$$\begin{aligned}
 & \cdot \alpha_m = \frac{\langle \mathbf{r}^m | O | \mathbf{r}^m \rangle}{\langle \mathbf{p}^m | A | \mathbf{p}^m \rangle} \\
 & \cdot \mathbf{x}^{m+1} = \mathbf{x}^m + \alpha^m \mathbf{p}^m \\
 & \cdot \mathbf{r}^{m+1} = \mathbf{r}^m - \alpha^m A \mathbf{p}^m \\
 & \cdot \|\mathbf{r}^{m+1}\|^2 / \|\mathbf{b}\|^2 \leq \varepsilon \text{ ならば終了する。} \\
 & \cdot \beta_m = \frac{\langle \mathbf{r}^{m+1} | O | \mathbf{r}^{m+1} \rangle}{\langle \mathbf{r}^m | O | \mathbf{r}^m \rangle} \\
 & \cdot \mathbf{p}^{m+1} = O\mathbf{r}^{m+1} + \beta^m \mathbf{p}^m
 \end{aligned}$$

前処理演算子 O に行列 A の逆行列を用いれば早く収束する。しかし、演算子 A の逆行列は $A_{\mu\nu}^{-1} = 1/|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|$ であり A^{-1} がスパースでないので、ベクトルに A^{-1} を作用させるには多くの計算時間が必要になる。そこで本研究では、 A^{-1} の $1/r$ で続く裾をガウシアンで適当に近似した $O_{\mu\nu} = \sum_k C_{1,k} \exp(-C_{2,k}|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|^2)$ を前処理演算子として用いた。図 3.8 は、本研究で用いた前処理付き共役勾配法と前処理なしの共役勾配法、最急降下法の収束速度を比較したものである。計算モデルは 3.4.3 節のモデルで、グリッド幅 h は通常の計算でよく用いる 0.30 (a.u.) にした。図 3.8 の PCG1 は前処理演算子 O を $C_{1,1} = 0.6, C_{2,1} = 25, C_{1,2} = 0.4, C_{2,2} = 8$ 、PCG2 は $C_{1,1} = 0.8, C_{2,1} = 30, C_{1,2} = 0.2, C_{2,2} = 10$ に選んだものである。図 3.8 から明らかなように、前処理付き共役勾配法では前処理なしの共役勾配法に比べ、50%~60%のイタレーションで収束しており、前処理を行うことにより、(3.51) 式、(3.54) 式の連立方程式の計算が効率化されていることが分かる。

3.5 周期系モデルにおけるロングレンジクーロンポテンシャルの取り扱いについて

3.5.1 クーロンポテンシャルの発散

原子核からのクーロンポテンシャルは、基本的に $1/r$ のロングレンジポテンシャルであるため、無限遠方からの寄与を考慮すると発散してしまう。無限周期系では、ロングレンジクーロンポテンシャルに関する計算を行うときに、この発散の扱いが問題になる。三方向周期境界条件の場合は、平面波展開法で一般的な Ewald の方法 [28] があるが、色々な境界条件を組み合わせた場合についての Ewald の方法は、あまり知られていない。そこで本節では、一般的な三方

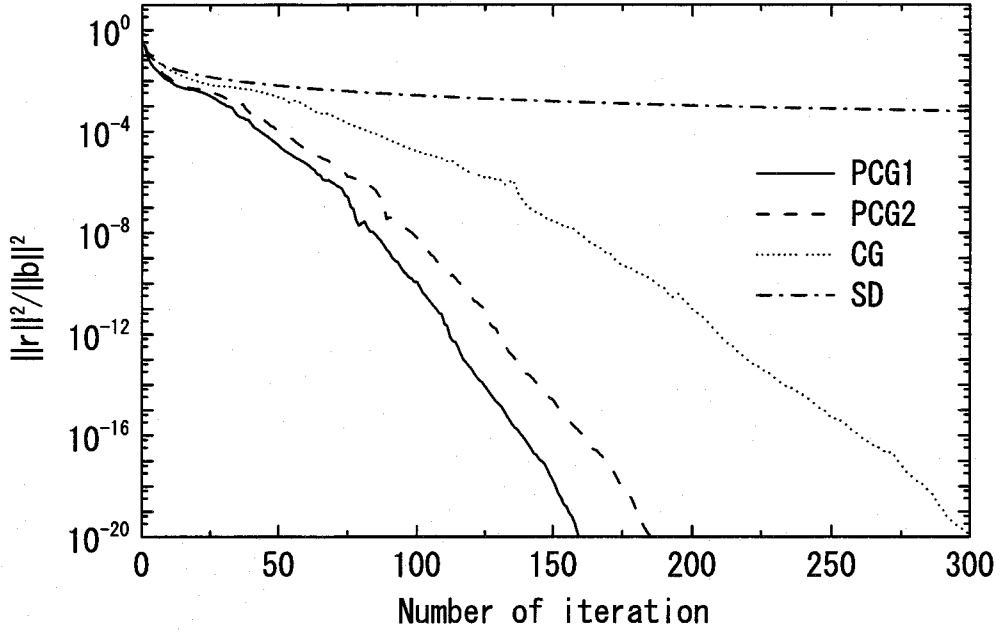


図 3.8: 共役勾配法の収束速度の比較。図中の PCG は前処理付き共役勾配法、CG は前処理なしの共役勾配法、SD は最急降下法である。

向周期系における計算方法の紹介と、本研究で開発された(二方向周期+一方向孤立)系の場合、(一方向周期+二方向孤立)系の場合、(一方向螺旋周期+一方向周期+一方向孤立)系の場合における Ewald の方法について説明する。

3.5.2 三方向周期系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い

原子核からのクーロンポテンシャル; V_{loc}^s

原子核からのクーロンポテンシャルポテンシャルは、BHS 型の擬ポテンシャルを局所項に用いるならば次のように与えられる。

$$v_{loc}^s(\mathbf{r}) = -\frac{Z_s}{|\mathbf{r}|} \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} |\mathbf{r}|), \quad (3.59)$$

$$V_{loc}^s(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{P}} v_{loc}^s(\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}) + Z_s g(0) \quad (3.60)$$

ここで、 $\sum_{\mathbf{P}}$ は L_x, L_y, L_z はセルの長さとしたときの並進ベクトル $\mathbf{P} = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$ に関する足し算、 $g(t) = \frac{\pi}{\Omega t^2}$ 、 Ω はスーパーセルの体積 $L_x \times L_y \times L_z$ である。関数 $g(t)$ は $t = 0$ のとき発散するが、静電電子間ポテンシャルとキャンセルさせる項なのでつけておく。

まず、次の式

$$\frac{\text{erf}(\sqrt{\alpha} |\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\alpha}} \exp(-|\mathbf{r}|^2 t^2) dt \quad (3.61)$$

を (3.59) 式に代入すると

$$\begin{aligned}
V_{loc}^s(\mathbf{r}) &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} Z_s \sum_{\mathbf{P}} \sum_{i=1,2} C_{s,i} \int_0^{\sqrt{\alpha_{s,i}}} \exp(-|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|^2 t^2) dt + Z_s g(0) \\
&= \underbrace{-\sum_{\mathbf{P}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\eta} \exp(-|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|^2 t^2) dt + Z_s g(0)}_A \\
&\quad - \sum_{\mathbf{P}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1,2} C_{s,i} \int_{\eta}^{\sqrt{\alpha_{s,i}}} \exp(-|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|^2 t^2) dt
\end{aligned} \tag{3.62}$$

となる。ここで、BHS 型の擬ポテンシャルには $\sum_{i=1,2} C_{s,i} = 1$ の条件がついていることを用いた。A は (L_x, L_y, L_z) を周期とする周期関数であるので、逆格子ベクトル $\mathbf{G}_j = 2\pi(\frac{j_x}{L_x}, \frac{j_y}{L_y}, \frac{j_z}{L_z})$ でフーリエ展開すると

$$A = -\frac{4\pi}{\Omega} Z_s \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j|^2} \cos[\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{r})] \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) + \frac{\pi}{\Omega} \frac{Z_s}{\eta^2} \tag{3.63}$$

となる。ここで、 $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合を除いて和をとるという意味である。また、第二項は第一項の $|\mathbf{G}_j| = 0$ と $Z_s g(0)$ を足して出てきた有限項である。したがって、最後の結果だけを記すと

$$\begin{aligned}
V_{loc}^s(\mathbf{r}) &= -\frac{4\pi}{\Omega} Z_s \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j|^2} \cos[\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{r})] \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) + \frac{\pi}{\Omega} \frac{Z_s}{\eta^2} \\
&\quad - Z_s \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|} \times \\
&\quad \left\{ -\text{erf}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) \right\}
\end{aligned} \tag{3.64}$$

となる。第一項、第二項はポテンシャルの低周波成分を波数空間で計算する項、第三項はポテンシャルの急峻な部分を実空間で計算する項である。 η を 0.2~0.7 程度にすると $\sum_j, \sum_{\mathbf{P}}$ はそれぞれ $7^3 \sim 11^3$ 個程度の和で十分である。この方法の良いところは、高速フーリエ変換を用いなくても、 $\sum_j, \sum_{\mathbf{P}}$ でそれぞれ $7^3 \sim 11^3$ 個程度の足し算で周期系のポテンシャルが得られるため、分散メモリ型の並列計算機でのコーディングに適していることである。

静電電子間ポテンシャル; v_H

(3.54) 式の連立方程式を、結晶など全ての方向に周期性を仮定したプログラムに用いる場合、(3.50) 式のように境界値を定義することがないため、連立方程式の解が不定になる。このことはフーリエ変換を用いて解いたときに、 $\tilde{v}_H(|\mathbf{G}_j|) = 4\pi\tilde{\rho}(|\mathbf{G}_j|)/|\mathbf{G}_j|^2$ が $|\mathbf{G}_j| = 0$ で発散し、 v_H の $|\mathbf{G}_j| = 0$ の成分の係数を決定できないことと同じである。フーリエ変換を用いて Poisson 方程式を解くときは $|\mathbf{G}_j| = 0$ の項を無視して計算し、後で原子核からのクーロンポテンシャルとの和をとって補正している。本手法の場合も同様に

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} / \Omega, \quad \int_{\Omega} \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \tag{3.65}$$

となるように、あらかじめ $|\mathbf{G}_j| = 0$ の成分を取り除いた $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ について Poisson 方程式を解き、取り除いた $|\mathbf{G}_j| = 0$ の項は、原子核からのクーロンポテンシャルとの和で補正する。例えば、原子核からのポテンシャルに BHS 型擬ポテンシャルを用いるならば、次の式を用いて補正項する。

$$\int_{\Omega} [V_{loc}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \frac{\pi}{\Omega} \sum_s Z_s \left(\frac{C_{s,1}}{\alpha_{s,1}} + \frac{C_{s,2}}{\alpha_{s,2}} \right). \quad (3.66)$$

原子核-原子核のクーロンエネルギー; γ_E

原子核-原子核のクーロンエネルギーもポテンシャルと同様に発散する。この場合も上で用いた $f(0)$ を用いてエネルギーを定義し、最終的に (3.17) 式で静電電子間クーロンエネルギーとキャンセルさせる。

$$\begin{aligned} \gamma_E &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{P}, s, s'}'' \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} \\ &= \frac{2\pi}{\Omega} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' \frac{1}{|\mathbf{G}_j|^2} \cos[\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})] \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) \\ &\quad - \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \left(\frac{\pi}{2\eta^2 \Omega} + \delta_{ss'} \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{P}, s, s'}'' Z_s Z_{s'} \frac{\text{erfc}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|)}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

ここで $\sum_{j \neq 0}'$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合、 $\sum_{\mathbf{P}, s, s'}''$ は $|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。

原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 (力の計算)

原子核-原子核のクーロン反発作用により原子に働く力は、原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 $-\partial\gamma_E/\partial\mathbf{R}_s$ で与えられる。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial\gamma_E}{\partial\mathbf{R}_{s,\mu}} &= \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' \frac{G_{j,\mu}}{|\mathbf{G}_j|^2} \sin[\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})] \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4\eta^2}\right) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{P}, s'}'' Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{P_\mu + R_{s,\mu} - R_{s',\mu}}{r} \end{aligned} \quad (3.68)$$

ここで $r = |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|$ である。また、 $\sum_{j \neq 0}'$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合、 $\sum_{\mathbf{P}, s, s'}''$ は $|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。

3.5.3 (二方向周期+一方向孤立) 系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い

原子核からのクーロンポテンシャル; V_{loc}^s

[二方向 (x, y) 周期+一方向 (z) 孤立] 系モデルの原子核からのクーロンポテンシャルは (3.60) 式において、並進ベクトルを $\mathbf{P} = (n_x L_x, n_y L_y, 0)$ 、 $S = L_x \times L_y$ をセルの xy 面の面積、発散を

キャンセルする項を $g(t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{S} \frac{1}{t} \exp(-t^2)$ としたものである。(3.62) 式の A の部分を逆格子ベクトル $\mathbf{G}_j = 2\pi(\frac{j_x}{L_x}, \frac{j_y}{L_y}, 0)$ でフーリエ展開すると、

$$\begin{aligned} A = & -\frac{2\sqrt{\pi}}{S} Z_s \sum_{j \neq 0} \exp[-i\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \int_0^\eta \frac{1}{t^2} \exp\left[-(z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2}\right] dt \\ & + \frac{2\sqrt{\pi}}{S} Z_s \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\} \end{aligned} \quad (3.69)$$

となる。ここで $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}^{xy}| = 0$ となる場合を除いて和をとるという意味である。公式

$$\int_0^\eta \frac{1}{t^2} \exp\left(-t^2 a^2 - \frac{b^2}{4t^2}\right) dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2b} \left[e^{-ba} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b - 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} + e^{ba} \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b + 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} \right] \quad (3.70)$$

を (3.69) 式に適用し、最後の結果だけを記すと

$$\begin{aligned} V_{loc}^s(\mathbf{r}) = & -\frac{\pi}{S} Z_s \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos[\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\ & \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta}\right) \right\} \right. \\ & \left. + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta}\right) \right\} \right] \\ & + \frac{2\sqrt{\pi}}{S} Z_s \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \times \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\} \\ & - Z_s \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|} \times \\ & \left\{ -\operatorname{erf}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) \right\} \end{aligned} \quad (3.71)$$

となる。ここで、 $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。

静電電子間ポテンシャル; v_H

二方向周期系の場合、(3.50) 式を解くにあたって、孤立境界部分での $v_H(\mathbf{r})$ の値をあらかじめ MME 法で計算しておく必要がある。ところが、周期系では多重極子展開の全ての項が無限領域での積分であるため、数値計算を行うには困難を伴う。そこで本節では、無限領域での積分を簡単に実行することができる Ewald-Kornfeld の方法 [28] を紹介する。(3.47) 式の第一項と最後の項の定数 $\int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ 以外の部分を $V_{H,s}^1(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{P}} 1/|\boldsymbol{\zeta}_s| - g(0)$ とおくと⁴、

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial R_{s,\mu}} V_H^{1,s}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{P}} \frac{\zeta_\mu}{|\boldsymbol{\zeta}_s|^3} = V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial}{\partial R_{s,\mu}} \frac{\partial}{\partial R_{s,\nu}} V_H^{1,s}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{P}} \frac{3\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} |\boldsymbol{\zeta}_s|^2}{|\boldsymbol{\zeta}_s|^5} = V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.72)$$

⁴3.4.1 節と同じく $\boldsymbol{\zeta}_s = \mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}$ である。

となり、(3.47) 式は

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_s \left(\int \rho_s(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \cdot V_H^{1,s}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu=x,y,z} p_{s,\mu} \cdot V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu,\nu=x,y,z} q_{s,\mu\nu} \cdot V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) + \dots \right) \quad (3.73)$$

となる。これより、 $V_H^{1,s}(\mathbf{r})$ を Ewald の方法で得ることができれば、 $V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r})$, $V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r})$ は $V_H^{1,s}(\mathbf{r})$ を微分することにより、容易に得られることがわかる。

ここで $V_H^{1,s}(\mathbf{r})$ は、原子核からのポテンシャルに BHS 型を用いたときの、

$$V_{H,s}^1(\mathbf{r}) = - \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{V_{loc}^s(\mathbf{r})}{Z_s} \quad (3.74)$$

であることは明らかであるので、

$$\begin{aligned} V_H^{1,s}(\mathbf{r}) = & \frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\ & \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\ & + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \Big] \\ & - \frac{2\sqrt{\pi}}{S} \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\} \\ & + \sum_P \frac{1}{|\zeta|} \{-\operatorname{erf}(\eta \cdot |\zeta|) + 1\}, \end{aligned} \quad (3.75)$$

$V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r})$ は、 $\mu = x, y$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r}) = & \frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0} \frac{G_{j,\mu}}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \sin [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\ & \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\ & + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \Big] \\ & + \sum_P \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu}{r}, \end{aligned} \quad (3.76)$$

$\mu = z$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,z}^{2,s}(\mathbf{r}) = & \frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\ & \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\ & - \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \Big] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2\pi}{S} \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \frac{(z_s - z)}{|z_s - z|} \\
& + \sum_{\mathbf{P}}'' \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_z}{r},
\end{aligned} \tag{3.77}$$

$V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r})$ は、 $\mu = x, y$ 、 $\nu = x, y$ のとき、

$$\begin{aligned}
V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= -\frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0}^I \frac{G_{j,\mu} G_{j,\nu}}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\
& \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
& + \left. \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right] \\
& + \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi} r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\
& + \left. \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right],
\end{aligned} \tag{3.78}$$

$\mu = x, y$ 、 $\nu = z$ のとき、

$$\begin{aligned}
V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= \frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0}^I G_{j,\mu} \sin [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\
& \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
& - \left. \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right] \\
& + \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi} r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\
& + \left. \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right],
\end{aligned} \tag{3.79}$$

$\mu = z$ 、 $\nu = z$ のとき、

$$\begin{aligned}
V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= \frac{\pi}{S} \sum_{j \neq 0}^I \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\
& \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) |\mathbf{G}_j| \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
& + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) |\mathbf{G}_j| \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \\
& - \frac{4\eta}{\sqrt{\pi}} \exp \left\{ -\frac{|\mathbf{G}_j|^2 + 4(z_s - z)^2 \eta^4}{4\eta^2} \right\} \\
& - \frac{4\sqrt{\pi}\eta}{S} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi}r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\
& \left. + \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right], \tag{3.80}
\end{aligned}$$

である。これらの式において、 $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。また、ここでは (3.70) 式の公式と次の公式を用いた。

$$\begin{aligned}
\int_0^\eta \exp\left(-t^2 a^2 - \frac{b^2}{4t^2}\right) dt &= \frac{\sqrt{\pi}}{4a} \left[e^{-ba} \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{b - 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} - e^{ba} \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{b + 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} \right], \tag{3.81} \\
\int_0^\eta t^2 \exp\left(-t^2 a^2 - \frac{b^2}{4t^2}\right) dt &= \frac{\sqrt{\pi}}{8a^3} \left[e^{-ba}(1 + ab) \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{b - 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} \right. \\
&\quad \left. - e^{ba}(1 - ab) \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{b + 2\eta^2 a}{2\eta}\right) \right\} \right] \\
&\quad - \frac{\eta}{2a^2} \exp\left(-\frac{b^2 + 4a^2 \eta^4}{4\eta^2}\right). \tag{3.82}
\end{aligned}$$

原子核-原子核のクーロンエネルギー; γ_E

原子核-原子核のクーロンエネルギーは、(3.70) 式の公式を用いて、

$$\begin{aligned}
\gamma_E &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{P}, s, s'}'' \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} \\
&= \frac{\pi}{2S} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' \frac{1}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos \left[\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{R}_{s'}^{xy}) \right] \times \\
&\quad \left[\exp\left(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})\right) \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta}\right) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \exp\left(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})\right) \left\{ 1 - \text{erf}\left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta}\right) \right\} \right] \\
&\quad - \frac{\sqrt{\pi}}{S} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z_{s'}|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z_{s'}| \times \text{erf}(|z_s - z_{s'}| \cdot \eta) \right\} \\
&\quad - \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \delta_{ss'} \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{P}, s, s'}'' Z_s Z_{s'} \frac{\text{erfc}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|)}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} \tag{3.83}
\end{aligned}$$

となる。ここで $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合、 $\sum''_{\mathbf{P}, s, s'}$ は $|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。

原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 (力の計算)

原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 $-\partial\gamma_E/\partial R_{s,\mu}$ は、微分を行う方向によって異なる。まず、 $\mu = x, y$ のときの微分は、

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial\gamma_E}{\partial R_{s,\mu}} &= \frac{\pi}{S} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0} \frac{G_{j,\mu}}{|G_j^{xy}|} \sin [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{R}_{s'}^{xy})] \times \\
 &\quad \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
 &\quad \left. + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta} \right) \right\} \right] \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{P}, s'}'' Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{P_\mu + R_{s,\mu} - R_{s',\mu}}{r}. \quad (3.84)
 \end{aligned}$$

ここで、 $r = |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|$ である。次に $\mu = z$ のときの微分は

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial\gamma_E}{\partial R_{s,z}} &= \frac{\pi}{S} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{R}_{s'}^{xy})] \times \\
 &\quad \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
 &\quad \left. - \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z_{s'})) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z_{s'})}{2\eta} \right) \right\} \right] \\
 &\quad + \frac{2\pi}{S} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \operatorname{erf}(|z_s - z_{s'}| \cdot \eta) \frac{(z_s - z_{s'})}{|z_s - z_{s'}|} \\
 &\quad + \sum_{\mathbf{P}, s'}'' Z_s Z_{s'} \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\operatorname{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{R_{s,z} - R_{s',z}}{r} \quad (3.85)
 \end{aligned}$$

となる。

3.5.4 (一方向周期+二方向孤立) 系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い

原子核からのクーロンポテンシャル; V_{loc}^s

[一方向 (x) 周期+二方向 (y, z) 孤立] 系モデルの原子核からのクーロンポテンシャルは (3.60) 式において、並進ベクトルを $\mathbf{P} = (n_x L_x, 0, 0)$ 、発散をキャンセルする項を $g(x) = \int_{-\infty}^x \frac{2}{L_x} \frac{1}{t} \exp(-t^2) dt$ としたものである。(3.62) 式の A の部分を逆格子ベクトル $\mathbf{G}_j = 2\pi(\frac{j_x}{L_x}, 0, 0)$ でフーリエ展開すると、

$$\begin{aligned}
 A &= -\frac{2}{L_x} Z_s \sum_{j \neq 0} \exp[-i\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \int_0^\eta \frac{1}{t} \exp \left[-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
 &\quad - \frac{1}{L_x} Z_s \left[\operatorname{Ei}\{-(y_s - y)^2 \eta^2 - (z_s - z)^2 \eta^2\} - \ln\{(y_s - y)^2 + (z_s - z)^2\} \right] \quad (3.86)
 \end{aligned}$$

となる。ここで $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}^{xy}| = 0$ となる場合を除いて和をとるという意味である。最後の結果だけを記すと

$$\begin{aligned}
V_{loc}^s(\mathbf{r}) = & -\frac{2}{L_x} Z_s \sum'_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^x|} \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \times \\
& \int_0^\eta \frac{1}{t} \exp \left[-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
& - \frac{1}{L_x} Z_s \left[\text{Ei} \{ -(y_s - y)^2 \eta^2 - (z_s - z)^2 \eta^2 \} - \ln \{ (y_s - y)^2 + (z_s - z)^2 \} \right] \\
& - Z_s \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|} \times \\
& \left\{ -\text{erf}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) \right\} \quad (3.87)
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。また、右辺第一項の積分は解析的に扱えないので、直接数値積分する。

静電電子間ポテンシャル; v_H

一方向周期系の場合も、(3.50) 式を解くにあたって、孤立境界部分での $v_H(\mathbf{r})$ の値をあらかじめ MME 法で計算しておく必要がある。境界値の計算には Ewald-Kornfeld の方法を用いる。以下に境界値を求めるにあたり必要な式を記す。

まず、 $V_H^{1,s}(\mathbf{r})$ は $h(t) = \exp [-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - |\mathbf{G}_j|^2 / (4t^2)]$, $\zeta_s = \mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}$ とすると、

$$\begin{aligned}
V_H^{1,s}(\mathbf{r}) = & \frac{2}{L_x} \sum'_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^x|} \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \int_0^\eta \frac{1}{t} h(t) dt \\
& + \frac{1}{L_x} \left[\text{Ei} \{ -(y_s - y)^2 \eta^2 - (z_s - z)^2 \eta^2 \} - \ln \{ (y_s - y)^2 + (z_s - z)^2 \} \right] \\
& + \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\zeta|} \{ -\text{erf}(\eta \cdot |\zeta|) + 1 \}, \quad (3.88)
\end{aligned}$$

$V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r})$ は、 $\mu = x$ のとき、

$$\begin{aligned}
V_{H,\mu}^{2,s}(\mathbf{r}) = & -\frac{2}{L_x} \sum'_{j \neq 0} G_{j,\mu} \sin [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \int_0^\eta \frac{1}{t} h(t) dt \\
& + \sum_{\mathbf{P}} \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu}{r}, \quad (3.89)
\end{aligned}$$

$\mu = y, z$ のとき、

$$\begin{aligned}
V_{H,z}^{2,s}(\mathbf{r}) = & -\frac{4}{L_x} \sum'_{j \neq 0} \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] (\mu_s - \mu) \int_0^\eta t h(t) dt \\
& - \frac{2}{L_x} (\mu_s - \mu) \left[\frac{1 - \exp \{ -2(y_s - y)^2 \eta^2 - 2(z_s - z)^2 \eta^2 \}}{(y_s - y)^2 + (z_s - z)^2} \right]
\end{aligned}$$

$$+ \sum_{\mathbf{P}}'' \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_z}{r}, \quad (3.90)$$

$V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r})$ は、 $\mu = x$ 、 $\nu = x$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= \frac{2}{L_x} \sum_{j \neq 0}' G_{j,\mu}^2 \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \int_0^\eta \frac{1}{t} h(t) dt \\ &+ \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi} r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\ &\left. + \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right], \end{aligned} \quad (3.91)$$

$\mu = x$ 、 $\nu = y, z$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= -\frac{4}{L_x} \sum_{j \neq 0}' G_{j,\mu} \sin [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] (\nu_s - \nu) \int_0^\eta t h(t) dt \\ &+ \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi} r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\ &\left. + \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right], \end{aligned} \quad (3.92)$$

$\mu = y$ 、 $\nu = z$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= -\frac{8}{L_x} \sum_{j \neq 0}' \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] (\mu_s - \mu)(\nu_s - \nu) \int_0^\eta t^3 h(t) dt \\ &+ \frac{4}{L_x} (\mu_s - \mu)(\nu_s - \nu) \times \\ &\left[\frac{1 - \{1 + ((y_s - y)^2 + (z_s - z)^2) \eta^2\} \exp\{-(y_s - y)^2 \eta^2 - (z_s - z)^2 \eta^2\}}{\{(y_s - y)^2 + (z_s - z)^2\}^2} \right] \\ &+ \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi} r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\ &\left. + \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right], \end{aligned} \quad (3.93)$$

$\mu = \nu = y, z$ のとき、

$$\begin{aligned} V_{H,\mu\nu}^{3,s}(\mathbf{r}) &= -\frac{2}{L_x} \sum_{j \neq 0}' \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{r}^x)] \left\{ -2 \int_0^\eta t h(t) dt + 4(\mu_s - \mu)^2 \int_0^\eta t^3 h(t) dt \right\} \\ &- \frac{2}{L_x} \left[\frac{1 - \exp\{-2(y_s - y)^2 \eta^2 - 2(z_s - z)^2 \eta^2\}}{(y_s - y)^2 + (z_s - z)^2} \right] \\ &+ \frac{4}{L_x} (\mu_s - \mu)^2 \times \\ &\left[\frac{1 - \{1 + ((y_s - y)^2 + (z_s - z)^2) \eta^2\} \exp\{-(y_s - y)^2 \eta^2 - (z_s - z)^2 \eta^2\}}{\{(y_s - y)^2 + (z_s - z)^2\}^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\mathbf{P}}'' \left[\left\{ \left(\frac{4\eta^3}{\sqrt{\pi}} + \frac{4\eta}{\sqrt{\pi}r^2} \right) e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^3} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu}{r^2} \right. \\
& \left. + \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi}r} e^{-\eta^2 r^2} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu \zeta_\nu - \delta_{\mu\nu} r^2}{r^3} \right] \quad (3.94)
\end{aligned}$$

である。これらの式において $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。また、各式の右辺第一項の積分は解析的に計算できないため、直接数値積分を行う。

原子核-原子核のクーロンエネルギー; γ_E

原子核-原子核のクーロンエネルギーは、(3.70) 式の公式を用いて、

$$\begin{aligned}
\gamma_E &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{P}, s, s'}'' \frac{Z_s Z_{s'}}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} - \frac{1}{2} \sum_{s'} f(0) Z_{s'} \\
&= \frac{1}{L_x} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' \frac{1}{|\mathbf{G}_j^x|} \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{R}_{s'}^x)] \times \\
&\quad \int_0^\eta \frac{1}{t} \exp \left[-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
&\quad + \frac{1}{2L_x} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \left[\text{Ei} \{ -(y_s - y_{s'})^2 \eta^2 - (z_s - z_{s'})^2 \eta^2 \} - \ln \{ (y_s - y_{s'})^2 + (z_s - z_{s'})^2 \} \right] \\
&\quad - \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \delta_{ss'} \frac{\eta}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \sum_{s, s'} Z_s Z_{s'} \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|} \times \\
&\quad \left\{ -\text{erf}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \text{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|) \right\} \quad (3.95)
\end{aligned}$$

となる。ここで $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ となる場合、 $\sum''_{\mathbf{P}, s, s'}$ は $|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}| = 0$ となる場合を除いて和をとることを意味する。

原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 (力の計算)

原子核-原子核のクーロンエネルギーの微分 $-\partial \gamma_E / \partial R_{s,\mu}$ は、微分を行う方向によって異なる。まず、 $\mu = x$ のときの微分は、

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial \gamma_E}{\partial R_{s,x}} &= -\frac{2}{L_x} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' G_{j,\mu} \sin [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{R}_{s'}^x)] \times \\
&\quad \int_0^\eta \frac{1}{t} \exp \left[-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
&\quad + \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{\mathbf{P}}'' \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_\mu}{r}. \quad (3.96)
\end{aligned}$$

ここで、 $r = |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|$ である。次に $\mu = y, z$ のときの微分は

$$-\frac{\partial \gamma_E}{\partial R_{s,\mu}} = -\frac{4}{L_x} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_{j \neq 0}' \cos [\mathbf{G}_j^x \cdot (\mathbf{R}_s^x - \mathbf{R}_{s'}^x)] (\mu_s - \mu_{s'}) \times$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^\eta t \exp \left[-(y_s - y)^2 t^2 - (z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
& - \frac{2}{L_x} \sum_{s'} Z_s Z_{s'} (\mu_s - \mu_{s'}) \left[\frac{1 - \exp \{ -2(y_s - y_{s'})^2 \eta^2 - 2(z_s - z_{s'})^2 \eta^2 \}}{(y_s - y_{s'})^2 + (z_s - z_{s'})^2} \right] \\
& + \sum_{s'} Z_s Z_{s'} \sum_P \left\{ \frac{2\eta}{\sqrt{\pi} \cdot r \cdot \exp(\eta^2 r^2)} + \frac{\text{erfc}(\eta \cdot r)}{r^2} \right\} \frac{\zeta_z}{r}
\end{aligned} \tag{3.97}$$

となる。

3.5.5 (一方向螺旋周期+一方向周期+一方向孤立) 系モデルにおけるロングレンジポテンシャルの取り扱い

各方向のセルの長さを L_x, L_y, L_z 、グリッド数を N_x, N_y, N_z 、グリッド幅を h_x, h_y, h_z としたセルにおいて、図 3.9 のように yz 面での境界が kh_y だけ⁵ずれ、さらに z 方向は孤立境界条件であるモデルを考える。このとき並進ベクトルは $\mathbf{P} = (n_x L_x, n_x k L_y + n_y L_y, 0)$ 、発散をキャンセル

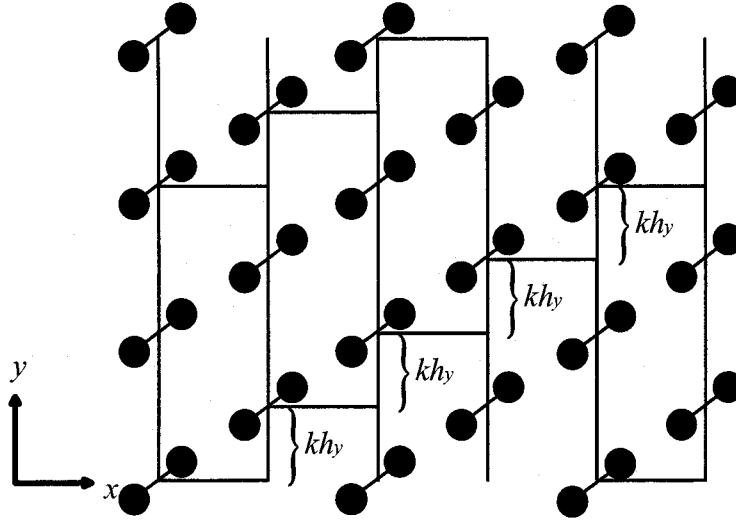


図 3.9: 螺旋周期系の概念図

する項は $g(t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{S} \frac{1}{t} \exp(-t^2)$ となる。 S はセルの面積 $L_x \times L_y$ である。(3.62) 式の A の部分をフーリエ展開するには、逆格子ベクトルが直交化されていないため困難である。ところが、このようなモデルは x 方向の長さを $L'_x = N_y \times L_x$ としたセル (このセルをラージセルと呼ぶ) を考えると、並進ベクトルが $\mathbf{P} = (n_x L'_x, n_y L_y, 0)$ で表され、逆格子ベクトルを直交化させることができる。今、逆格子ベクトル $\mathbf{G}_j = 2\pi(\frac{j_x}{L'_x}, \frac{j_y}{L_y}, 0)$ で (3.62) 式の A をフーリエ展開すると、

$$\begin{aligned}
A &= -\frac{2\sqrt{\pi}}{N_y S} Z_s \sum_{j \neq 0} \exp[-i\mathbf{G}_j \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \int_0^\eta \frac{1}{t^2} \exp \left[-(z_s - z)^2 t^2 - \frac{|\mathbf{G}_j|^2}{4t^2} \right] dt \\
&+ \frac{2\sqrt{\pi}}{N_y S} Z_s \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \text{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\}
\end{aligned} \tag{3.98a}$$

⁵ k は整数。

$$\begin{aligned}
&= -\frac{\pi}{N_y S} Z_s \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\
&\quad \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right. \\
&\quad \left. + \exp(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right] \\
&\quad + \frac{2\sqrt{\pi}}{N_y S} Z_s \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\} \quad (3.98b)
\end{aligned}$$

となる。計算に用いる $L_x \times L_y \times L_z$ のセルの内側だけ (3.98a) 式を用いてポテンシャルを求めればよいのだが、ラージセル内の原子数が N_y 倍になっていることと、 x 方向のセルの長さが N_y 倍になった分フーリエ展開するために N_y 倍の基底が必要になることを考えると、膨大な計算量が必要になることが予想される。ところが、ほとんどの基底の展開係数は 0 になるため、実際の計算量は 3.5.3 節の周期境界の場合と変わらない。このことを以下に示す。

$L_x \times L_y \times L_z$ のセルの中の任意の位置 (x_s, y_s, z_s) にある原子は、ラージセル内に $N_y - 1$ 個のコピーが存在し、それらの座標は $(x_s + lL_x, y_s + klh_y, z_s)$ で表される。ここで、 $l = 1, 2, \dots, N_y - 1$ である。(3.98b) 式の第一項において、 z_s は全てのコピーされた原子で同じ値をもつので、大括弧内はフーリエ展開に関して定数である。したがって、(3.98b) 式の第一項を

$$B_j = -\frac{C\pi}{N_y S \cdot |\mathbf{G}_j^{xy}|} \sum_{l=0}^{N_y-1} \cos[\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \quad (3.99)$$

とおくと、

$$\begin{aligned}
&\sum_{l=0}^{N_y-1} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \\
&= \sum_{l=0}^{N_y-1} \cos 2\pi \left(j_x \frac{x_s + lL_x - x}{L'_x} + j_y \frac{y_s + klh_y - y}{L_y} \right) \\
&= \sum_{l=0}^{N_y-1} \cos \left[2\pi \frac{l}{N_y} (j_x + j_y k) + \left(j_x \frac{x_s - x}{L'_x} + j_y \frac{y_s - y}{L_y} \right) \right] \quad (3.100)
\end{aligned}$$

であるから

$$B_j = \begin{cases} -\frac{C\pi}{S \cdot |\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos [\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] & (j_x + j_y k) \text{ が } N_y \text{ の倍数} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.101)$$

となる。このことは、 $(j_x + j_y k)$ が N_y の倍数でない波数のフーリエ展開を行う必要のないことを意味している。

一方、実空間で計算する項は 3.5.3 節の周期系と同じ扱いをしても全く問題がない。並進ベクトルが $\mathbf{P} = (n_x L'_x, n_y L_y, 0)$ になっているだけである。したがって、最後の結果だけを記すと

$$\begin{aligned}
V_{loc}^s(\mathbf{r}) &= -\frac{\pi}{S} Z_s \sum_{j \neq 0} \frac{1}{|\mathbf{G}_j^{xy}|} \cos[\mathbf{G}_j^{xy} \cdot (\mathbf{R}_s^{xy} - \mathbf{r}^{xy})] \times \\
&\quad \left[\exp(-|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| - 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta} \right) \right\} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \exp\left(|\mathbf{G}_j^{xy}| \cdot (z_s - z)\right) \left\{ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{G}_j^{xy}| + 2\eta^2(z_s - z)}{2\eta}\right) \right\} \\
& + \frac{2\sqrt{\pi}}{S} Z_s \left\{ \frac{1}{\eta} \exp(-|z_s - z|^2 \eta^2) + \sqrt{\pi} |z_s - z| \operatorname{erf}(|z_s - z| \cdot \eta) \right\} \\
& - Z_s \sum_{\mathbf{P}} \frac{1}{|\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|} \times \\
& \left\{ -\operatorname{erf}(\eta \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) + \sum_{i=1,2} C_{s,i} \times \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_{s,i}} \cdot |\mathbf{P} + \mathbf{R}_s - \mathbf{r}|) \right\} \quad (3.102)
\end{aligned}$$

となる。ここで $\sum'_{j \neq 0}$ は $|\mathbf{G}_j| = 0$ の場合と $(j_x + j_y k)$ が N_y の倍数でない場合を除いて和をとることを意味する。一方向螺旋周期系、一方向周期系、一方向孤立系モデルは、 $\sum'_{j \neq 0}$ の和のとり方と並進ベクトル $\mathbf{P}$ を除けば 3.5.3 節の公式と全く同じである。このことは、他のポテンシャル、エネルギー、力の公式についても同様であるので、公式の記述を省略する。

3.6 フローチャート

実空間差分法に基づく第一原理分子動力学法のフローチャートを図 3.10 に示す。

3.7 結言

本章では、まずはじめに実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算を行うにあたり必要な基礎知識の説明を行った。次に、3.3.1 節では従来の実空間差分法の問題点であった全エネルギーの非物理的な変化の問題を解決する Timesaving Double-Grid 法の説明と、その有用性の実証を行った。また、3.4 節では静電電子間ポテンシャルの計算するための MME 法の紹介と、静電電子間ポテンシャルの計算の高速化法について説明した。そして最後に、周期境界や孤立境界、螺旋周期境界など色々な境界条件を組み合わせた場合におけるロングレンジポテンシャルの計算方法の一例を示した。以下に、本章のテスト計算により得られた結論を述べる。

- Double-Grid 法を用いれば、Double-Grid 法を用いない方法よりも小さなカットオフエネルギーで計算できる。
- Double-Grid 法により、従来の実空間差分法の欠点であったグリッドと原子核の相対的な位置関係により全エネルギーが非物理的な振動をしてしまうという問題を簡単に解決できる。Double-Grid 法は、このような非物理的な振動を抑える働きをする。
- 孤立境界条件を用いる方法では、境界面での静電電子間ポテンシャルの計算が問題になることが指摘されていたが、本研究で開発した MME 法により、コンピューターに負荷をかけることなく高精度に計算できる。
- 本研究で開発した共役勾配法の前処理を行えば、前処理を行わない場合に比べ半分程度の計算時間で静電電子間ポテンシャルの計算ができる。
- Double-Grid 法、MME 法により、実空間差分法による第一原理分子動力学計算手法は、従来の平面波展開法に比べて劣る点は解消できる。

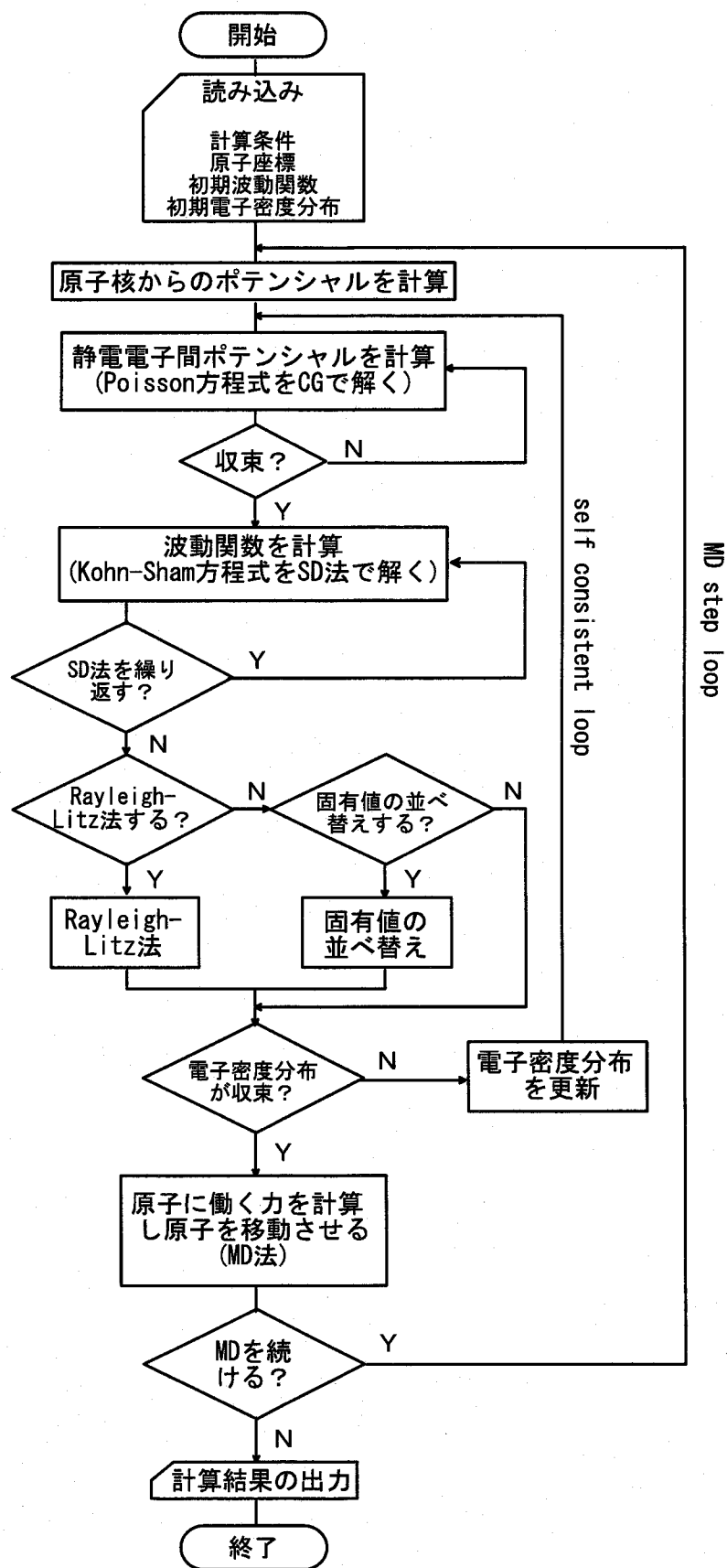


図 3.10: フローチャート

第4章 第一原理分子動力学法におけるエネルギー最小化の方法

4.1 緒言

第一原理分子動力学法では、ある時刻の原子配置における最安定な電子状態を密度汎関数理論に基づいて計算し、全エネルギーと原子に働く力を求め、力の働く方向に原子を動かす作業を原子に働く力がなくなるまで繰り返し行う。この過程で用いられる最安定な電子状態を計算する方法は、Car-Parrinello法 [5]、Teter-Payne-Allan (TPA) [6] の共役勾配法やその改良版など様々な高速計算手法が提案されているが、これらの方法には金属的な系におけるフェルミ準位の占有数を正しく計算できなかつたり、計算量がモデルの規模の3乗に比例 $\mathcal{O}(N^3)$ するなどの問題がある。ところが、これらの問題を完全に取り払った方法は現在のところ存在しないため、Car-Parrinello法やTPA法などは第一原理計算でごく一般的に用いられている。これに対し本研究では、上述のような欠点を持たない方法として、Direct Minimization (DM) 法 [15] を開発した。この方法では、フェルミ準位の占有数が計算のアウトプットとして自動的に得られるため、金属的な系にも何ら手を加えることなく適用可能である。また、Mauri-Galli-Car (MGC) の $\mathcal{O}(N)$ エネルギー汎関数 [13] を直接最小化するため、計算量をモデルサイズに比例させることが可能である。本章では、従来方法の中でも特によく使われているTPAの方法、エネルギー期待値の最小化の方法 [7] と、本研究で開発したDM法について説明を行う。そして、これらの方法を収束性の問題が顕著に表れる系に適用し、従来法に潜む問題点とDM法の有用性を示す。

4.2 Teter-Payne-Allan (TPA) の共役勾配法

4.2.1 第一原理分子動力学法における共役勾配法

共役勾配法は、関数 $F(\mathbf{x})$ の最小化の数値計算法である。今、関数 $F(\mathbf{x})$ の最小化問題を逐次近似で解く方法を考える。適当な初期ベクトル $\mathbf{x}_0$ を用意して順次修正を加えながら近似ベクトル列 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots$ を作り、最終的に $F(\mathbf{x})$ の最小点に達するようにしたい。つまり、第 k ステップでは、そのステップでの近似ベクトル $\mathbf{x}_k$ に対し適当に定めたある方向 $\mathbf{P}_k$ へ向かって探索を行い、その方向での $F(\mathbf{x})$ の最小点を次のステップでの近似ベクトル $\mathbf{x}_{k+1}$ にする。

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{P}_k. \quad (4.1)$$

α_k は $\mathbf{P}_k$ 方向への修正の大きさであり、 $dF(\mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{P}_k)/d\alpha_k = 0$ になるように決定する。共役ベクトルは探索方向 $\mathbf{P}_k$ を、点 $\mathbf{x}_k$ での最急降下方向

$$\mathbf{r}_k = - \left. \frac{dF(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_k} \quad (4.2)$$

を用い、 $\mathbf{P}_k$ と $\mathbf{P}_{k-1}$ が共役の関係を満たすようにして決定する。

$$\mathbf{P}_k = \mathbf{O} \mathbf{r}_k + \gamma_k \mathbf{P}_{k-1}, \quad (4.3)$$

$$\gamma_k = \frac{\langle O\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_k \rangle}{\langle O\mathbf{r}_{k-1}, \mathbf{r}_{k-1} \rangle}. \quad (4.4)$$

ここで、 O は前処理演算子である。共役勾配法では n 回の探索を繰り返せば、残差ベクトルノルム $\langle \mathbf{r}_k | \mathbf{r}_k \rangle$ が 0 になることが証明されている。しかし、数値計算では丸め誤差のため n 回の探索で解に到達しないことがあるが、 n 回よりも少ない探索で解に到達する可能性もある。第一原理分子動力学では、 $F(\mathbf{x})$ の代わりに電子系の全エネルギー E_{ele} の最小化を行う。共役勾配法は、1989 年に Teter, Payne, Allan らによって第一原理分子動力学法に初めて適用され、現在では第一原理分子動力学法のほとんどのプログラムに TPA の共役勾配法や、これを改良した共役勾配法が組み込まれている。次節では、TPA の共役勾配法について説明する。

4.2.2 最小化の手続き

TPA の方法は、あるスピン状態 σ の n 番目の状態 ψ_n^σ を ψ_i と表したとき、各状態毎にエネルギー汎関数

$$E'_{ele} = E_{ele} + \sum_{ij} (\delta_{ij} - \langle \psi_i | \psi_j \rangle). \quad (4.5)$$

を直交化を付加しながらイタレーティブに最小化する方法である。以下、その手順を述べる。

1. 波動関数のセット $\{\psi\}$ を用意する。ここで、イタレーションを m 回重ねた波動関数 ψ_i^m とする。
2. $\psi_i^{(1)m} = -(H - \varepsilon_i)\psi_i^m$ にしたがって、波動関数 ψ_i^m に対する最急降下方向を計算する。ここで、 $\varepsilon_i = \langle \psi_i^m | H | \psi_i^m \rangle$ である。
3. 最急降下方向を、 $\psi_i^{(2)m} = \psi_i^{(1)m} - \sum_{j < i} \langle \psi_j | \psi_i^{(1)m} \rangle \psi_j$ にしたがって、各状態の波動関数に直交化させる。
4. 前処理 $\psi_i^{(3)m} = O\psi_i^{(2)m}$ を行う。前処理演算子は二階微分演算子 $-\frac{1}{2}\nabla^2$ を不完全コレスキー分解することによって与えられる。二階微分演算子の逆行列は $O_{\mu\nu}^{-1} = 1/(2\pi|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|)$ であるが、この行列はスパースでないので、逆行列を前処理演算子として用いると、膨大な計算量が必要になる。そこで、逆行列の $1/r$ をガウシアンで適当に近似した $O_{\mu\nu} = \sum_k C_{1,k} \exp(-C_{2,k}|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu|^2)$ を前処理演算子として用いる。
5. 前処理されたベクトル $\psi_i^{(3)m}$ を、再び他の状態と直交化させる。このとき、 ψ_i^m とも直交させる必要がある。

$$\psi_i^{(4)m} = \psi_i^{(3)m} - \langle \psi_i^m | \psi_i^{(3)m} \rangle \psi_i^m - \sum_{j < i} \langle \psi_j | \psi_i^{(3)m} \rangle \psi_j.$$
6. 共役ベクトル $\psi_i^{(5)m}$ を作成する。

$$\psi_i^{(5)m} = \psi_i^{(4)m} + \gamma \psi_i^{(5)m-1},$$

$$\gamma = \frac{\langle \psi_i^{(4)m} | \psi_i^{(2)m} \rangle}{\langle \psi_i^{(4)m-1} | \psi_i^{(2)m-1} \rangle} \quad (M > 1), \gamma^1 = 0 \quad (M = 1).$$
7. 共役ベクトル $\psi_i^{(5)m}$ を ψ_i^m に直交化させ、規格化する。

$$\psi_i^{(6)m} = \psi_i^{(5)m} - \langle \psi_i^m | \psi_i^{(5)m} \rangle \psi_i^m,$$

$$\psi_i^{(7)m} = \psi_i^{(6)m} / \sqrt{\langle \psi_i^{(6)m} | \psi_i^{(6)m} \rangle}.$$

8. E_{ele} を最小にするように波動関数の更新を行う。ここで、規格化条件を崩さないように三角関数を用いる。

$$\psi_i^{m+1} = \psi_i^m \cos \theta + \psi_i^{(7)m} \sin \theta.$$

θ の値は、試行計算を行って決定する。

以上の操作を、電子系の全エネルギー E_{ele} の変化が小さくなるまで行う。

4.3 エネルギー期待値を最小化する方法

4.3.1 TPA 法の問題点

4.2 節の方法では、基本的に電子系の全エネルギー E_{ele} の微分を占有状態についてしか厳密に計算できないため、状態の占有数は全て occupied ($n_i = 1$) になる。したがって、半導体や絶縁体には有効であるが、金属的な系には適さない。金属的な系を計算するには、非占有の状態も同様に扱うことのできる方法が適する。エネルギー期待値を最小化する方法はこの要請を満たす方法であり、全エネルギーの代わりに、各状態毎に Kohn-Sham ハミルトニアンの中身を固定したまま期待値 $\varepsilon_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$ を直交化を付加しながらイタレーティブに最小化する方法である。以下、その手順を述べる。

4.3.2 最小化の手続き

共役ベクトルの作成までは 4.2 節の 1. から 7. までと同じで、8. の操作だけが異なる。

8. ハミルトニアン H の期待値を下げるように波動関数の更新を行う。

$$\psi_i^{m+1} = \alpha \psi_i^m - \beta \psi_i^{(7)m}.$$

ここで、 α, β は、 $\psi_i^m, \psi_i^{(7)m}$ を基底とする (2×2) 行列の固有値のうち、低い方の固有値を与える固有ベクトルである。

1. から 8. の手続きを、最急降下方向ベクトル $\langle \psi_i^{(1)m} | \psi_i^{(1)m} \rangle$ が十分に小さくなるまで行う。その後、電子密度分布を更新し、再び 1. から 8. の手続きを繰り返す。この作業を、電子密度分布の変化がなくなるまで繰り返す。この作業をセルフコンシステント法という。

4.3.3 自由エネルギー

金属的な系の場合、フェルミ準位 (ε_F) 近傍に多くの状態が存在し、整数のみの占有数ではセルフコンシステント法のイタレーションが安定しない。そこで、次の図 4.1 と (4.6) 式のように適当な分布関数 (ここではフェルミ-ディラック分布関数) を用いて、フェルミ準位近傍の占有数をばかす方法 [29, 30] が一般的に用いられる。

$$n_i = \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_F)/k_B T]}. \quad (4.6)$$

(4.6) 式において、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。このような分布関数を用いた場合、全エネルギーを最小化する代わりに、(4.7) 式で定義されるような電子系のエントロピー S を含

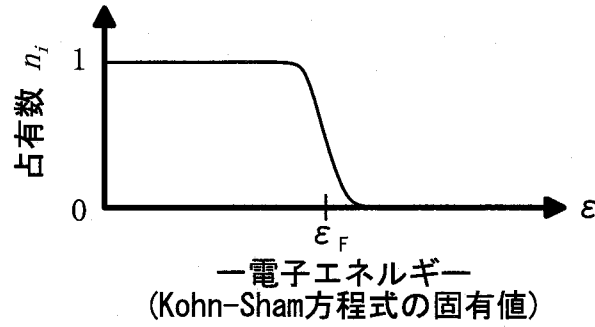


図 4.1: フェルミ-ディラック分布関数

んだ自由エネルギー Ω の最小化を行うことになる。

$$\Omega = E_{ele} - TS, \quad (4.7)$$

$$S = k_B \sum_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)]. \quad (4.8)$$

しかし、ここで用いられる温度 T やエントロピー S は、物理的な意味を持っておらず、セルフコンシステント法の収束を安定にするためのパラメータにすぎない。

4.4 Mauri-Galli-Car (MGC) のエネルギー汎関数を直接最小化する方法 (Direct minimization method; DM 法)[15]

4.4.1 概要

温度 0K の密度汎関数理論では、Janak[31] の定理により、電子系の全エネルギーが最小 ($E = E_0$) の状態では、フェルミ準位より一電子エネルギー (Kohn-Sham 方程式の固有値) が低い状態は占有数 n_i が 1、エネルギーが高い状態は占有数 n_i が 0、フェルミ準位では $0 \leq n_i \leq 1$ となることが分かっている。また、この条件を満たさない状態の全エネルギーは、全て E_0 よりも高くなることも分かっている。しかし、フェルミ準位で縮退する状態の非整数の占有数を決定することは困難であるため、4.3 節のように、適当な分布関数を用いてフェルミ準位近傍の占有数をばかす手法が一般的である。ところが、この方法では、フェルミ準位よりエネルギーの低いところに $n_i < 1$ 、高いところに $n_i > 0$ が存在しているため、電子系の全エネルギーは最小化されていないばかりでなく、温度 T が計算結果を左右するパラメータになる。

本研究では、適当な分布関数を用いなくとも、MGC のエネルギー汎関数を直接最小化することにより、フェルミ準位で縮退する状態の非整数の占有数を決定できる方法 (DM 法) を開発した。この方法は、従来のセルフコンシステント法のイタレーションを行わずとも、セルフコンシステント法を行った計算と同じ電子状態にたどり着くことができる。次節では、DM 法の説明を行う。

4.4.2 MGC エネルギー汎関数の最小化

N 電子系における MGC のエネルギー汎関数は次のように表される。

$$E_{ele}[\{\phi\}, \eta] = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{i,j}^M Q_{ij}^{\sigma} \langle \phi_j^{\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i^{\sigma} \rangle + F[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] + \eta \left\{ N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}. \quad (4.9)$$

ここで $\{\phi_i^{\sigma}\}$ は M 個の直交していない独立な波動関数で、計算する波動関数の数 M は全占有軌道数よりも多くとる。また、 σ はスピンのインデックス、 $F[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}]$ は、原子核とのクーロンエネルギー、静電電子間エネルギー、交換相関エネルギーの和、 η はフェルミ準位のエネルギー、 Q^{σ} は $(M \times M)$ 行列 $Q_{ij}^{\sigma} = 2\delta_{ij} - S_{ij}^{\sigma}$ 、 S^{σ} は波動関数の重なり積分 $S_{ij}^{\sigma} = \langle \phi_i^{\sigma} | \phi_j^{\sigma} \rangle$ である。ここでは、簡単のため波動関数は実関数であるとする。(4.9) 式のエネルギー汎関数では、電子密度分布は次のように定義される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \rho^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i,j}^M Q_{ij}^{\sigma} \phi_j^{\sigma}(\mathbf{r}) \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (4.10)$$

(4.9) 式のエネルギー汎関数は、もともと計算量をモデルサイズに比例させる方法 [$\mathcal{O}(\mathcal{N})$ 法] に適用するために提案たものであるため、各波動関数を空間で局在する Wannier 関数に置き換えれば、DM 法は $\mathcal{O}(\mathcal{N})$ 法にも適用できる。電子系の全エネルギー $E_{ele}[\{\phi\}, \eta]$ は、最急降下法や共役勾配法によって最小化することができ、エネルギー汎関数の波動関数 ϕ_i^{σ} に関する最急降下方向は、次のように与えられる。

$$\frac{\delta E_{ele}[\{\phi\}, \eta]}{\delta \phi_i^{\sigma}} = 2 \sum_j^M \left[(\hat{H}_{KS}^{\sigma}[\{\phi\}] - \eta) | \phi_j^{\sigma} \rangle Q_{ji}^{\sigma} - | \phi_j^{\sigma} \rangle \langle \phi_j^{\sigma} | (\hat{H}_{KS}^{\sigma}[\{\phi\}] - \eta) | \phi_i^{\sigma} \rangle \right], \quad (4.11)$$

ここで $\hat{H}_{KS}^{\sigma}[\{\phi\}]$ は Kohn-Sham ハミルトニアンである。Kohn-Sham 方程式の解は、(4.11) 式において停留値を与えることは明らかである。

証明 Kohn-Sham ハミルトニアン $\hat{H}_{KS}^{\sigma}[\phi_i^{\sigma 0}]$ の規格化された固有関数 $|\chi_i^{\sigma}\rangle$ を用いて、次のように表される波動関数 $\{\phi_i^{\sigma 0}\}$ を考える。

$$|\phi_i^{\sigma 0}\rangle = a_i^{\sigma} |\chi_i^{\sigma}\rangle. \quad (4.12)$$

Janak の定理によれば、係数 a_i^{σ} は、固有値 $\varepsilon_i^{\sigma} = \langle \chi_i^{\sigma} | \hat{H}_{KS}^{\sigma}[\{\phi_i^{\sigma 0}\}] | \chi_i^{\sigma} \rangle$ が、フェルミ準位のエネルギーより低いときには $|a_i^{\sigma}| = 1$ 、一致するときには $0 \leq |a_i^{\sigma}| \leq 1$ 、高いときには $a_i^{\sigma} = 0$ となる。したがって、Janak の定理を満たす Kohn-Sham 方程式の解を (4.11) 式に代入すると

$$\delta E_{ele}[\{\phi\}, \eta] / \delta \phi_i^{\sigma} |_{\{\phi_i^{\sigma}\} = \{\phi_i^{\sigma 0}\}} = 4a_i^{\sigma} (1 - |a_i^{\sigma}|^2) (\varepsilon_i^{\sigma} - \eta) |\chi_i^{\sigma}\rangle = 0 \quad (4.13)$$

が成り立つ。

次に、(4.11) 式の停留値である電子状態 $\{\phi_i^{\sigma}\}$ は、Kohn-Sham 方程式の解、すなわち次式のエネルギー汎関数の停留値であることを示す。

$$E[\{\psi\}, \eta] = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_i^M n_i^{\sigma} \langle \psi_i^{\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle + F[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}] + \eta \left\{ N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}. \quad (4.14)$$

この汎関数において、電子密度分布は

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \rho^\sigma(\mathbf{r}), \quad \rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^M n_i^\sigma |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (4.15)$$

のように定義される。ここで $\{\psi_i^\sigma\}$ と $\{n_i^\sigma\}$ は規格化直交化された波動関数とその占有数であり、占有数 n_i^σ は $-\infty < n_i^\sigma \leq 1$ の範囲で変化する。

証明 $\{\phi_i^\sigma\}$ 自身を Gram-Schmidt 法などを用いて直交化した基底関数 $\{\tilde{\psi}_i^\sigma\}$ で、(4.9) 式と (4.10) 式の波動関数 $\{\phi_i^\sigma\}$ を展開する。

$$\phi_i^\sigma = \sum_l^M c_{l,i}^\sigma \tilde{\psi}_l^\sigma. \quad (4.16)$$

$\{\phi_i^\sigma\}$ を (4.9) 式、(4.10) 式に代入すると次式が得られる。

$$E_{ele}[\{\tilde{\psi}\}, \eta] = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{k,l}^M P_{kl}^\sigma \langle \tilde{\psi}_l^\sigma | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_k^\sigma \rangle + F[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] + \eta \left\{ N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\}, \quad (4.17)$$

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{k,l}^M P_{kl}^\sigma \tilde{\psi}_l^\sigma(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_k^\sigma(\mathbf{r}). \quad (4.18)$$

ここで、

$$P_{kl}^\sigma = \sum_{i,j}^M Q_{ij}^\sigma c_{k,i}^\sigma c_{l,j}^\sigma = 2T_{kl}^\sigma - \sum_m^M T_{km}^\sigma T_{ml}^\sigma, \quad (4.19)$$

$T_{kl}^\sigma = \sum_i^M c_{k,i}^\sigma c_{l,i}^\sigma$ であり、行列 T^σ はエルミート行列である。

T^σ はユニタリ変換 $(U^{\sigma\dagger} T^\sigma U^\sigma)_{kl} = \delta_{kl} \lambda_k^\sigma$ により対角化され、負の値ではない固有値をもつ。したがって、 P^σ は

$$(U^{\sigma\dagger} P^\sigma U^\sigma)_{kl} = \delta_{kl} (2 - \lambda_k^\sigma) \lambda_k^\sigma. \quad (4.20)$$

のように対角化される。 $\psi_i^\sigma = \sum_j^M \tilde{\psi}_j^\sigma U_{ji}^\sigma$, $n_i^\sigma = (2 - \lambda_i^\sigma) \lambda_i^\sigma$ と置き換えると、(4.17) 式から (4.14) 式と $-\infty < n_i^\sigma \leq 1$ の不等関係が得られる。

上の証明において、占有数が 1 を超えないということは、(4.9) 式の MGC のエネルギー汎関数において Pauli の排他原理が自動的に成り立つことを意味する。また、従来の汎関数と異なり負の占有数が含まれるが、インプットの波動関数 $\{\psi_i^\sigma\}$ が解に近ければ、最小化の過程において負の占有数が現れることは無いので、実際の計算では問題にならない。

DM 法において最も計算時間を支配する演算は、(4.9) 式的全エネルギーの計算と (4.11) 式のエネルギー汎関数の微分であるが、実空間差分法ではこの演算を $\mathcal{O}(M^2 N_{grid})$ で行うことができる。一方、平面波展開法は、高速フーリエ変換を用いるならば $\mathcal{O}(M^2 N_{basis})$ で演算を行うことができる。ここで、 N_{grid} は実空間差分法におけるグリッドの数、 N_{basis} は平面波展開法における基底関数の数である。 $\mathcal{O}(M^2 N)$ のスケーリングは、4.2 節、4.3 節の方法の、波動関数の直交化に要する演算量と同じであるため、スケーリングの面では、DM 法は従来の方法と遜色はない。

4.4.3 DM 法の評価

DM 法の有用性と従来の分布関数を用いた方法の問題点を明らかにするために、 C_2 , Si_2 の電子状態と $W(011)$ 面に吸着したタングステン原子の拡散エネルギーを計算した。本節の全ての計算に共通する計算条件を以下に示す。

- 運動エネルギー項の微分は、9 点差分公式 [8] を用いた。
- Double Grid 法の dense grid の幅は $h_{dens} = h/3$ [11] とする。ここで、 h は coarse grid の幅である。
- 原子核からのポテンシャルは、ノルム保存型の擬ポテンシャル [18, 19, 22] を用いた。非局所項は、Kleinman-Bylander [20] の分離形で扱った。

C_2 分子

C_2 分子は、整数の占有数だけではセルフコンシステント法のイタレーションが収束しないことが、現在までの研究でよく知られている。Pederson と Jackson [32] によると、局所密度近似を用いた計算では、原子間距離 R が 2.4 から 3.7 (a.u.) の間で、 $1\pi_u$ と $2\sigma_g$ の状態が縮退し、これらの状態の占有数が非整数になることが分かっている。ここでは、DM 法を C_2 分子の計算に適用し、Pederson と Jackson の計算の追試を行った。本節の計算では、coarse grid の幅を $h=0.33$ (a.u.)、セルの大きさを 16^3 (a.u.) にし、全ての方向に孤立境界条件を課している。また、計算に用いた波動関数の数 M は 5、交換相関項は Pederson と Jackson にならって局所密度近似 [17] を用いた。図 4.2 は、原子間距離を変化させたときの C_2 分子の全エネルギーと、 $1\pi_u$ と $2\sigma_g$ の状態の一電子エネルギー、及び $2\sigma_g$ の状態の占有数の変化をプロットしたものである。比較のために、全エネルギーが最小になるように非整数の占有数を手動で変化させて決定する方法 (brute-force 法 [33]) を用いた結果を、図 4.2 に白抜き丸でプロットした。2 つの方法による結果は、よく一致している。また、図 4.2(b) が示すように、 $1\pi_u$ と $2\sigma_g$ の状態が原子間距離 $R=2.34$ から 3.45 (a.u.) の間で縮退するという結果は、Pederson らの結果と一致している。図 4.3 に、原子間距離が 2.30 (a.u.) と 2.50 (a.u.) の場合における、共役勾配法のイタレーションごとの占有数の変化を示す。インプットの電子状態は、 $R = 2.40$ (a.u.) のものを用いた。共役勾配法のイタレーションの度に、占有数が振動することなく、全エネルギーが最安定になる占有数に収束していく様子がわかる。

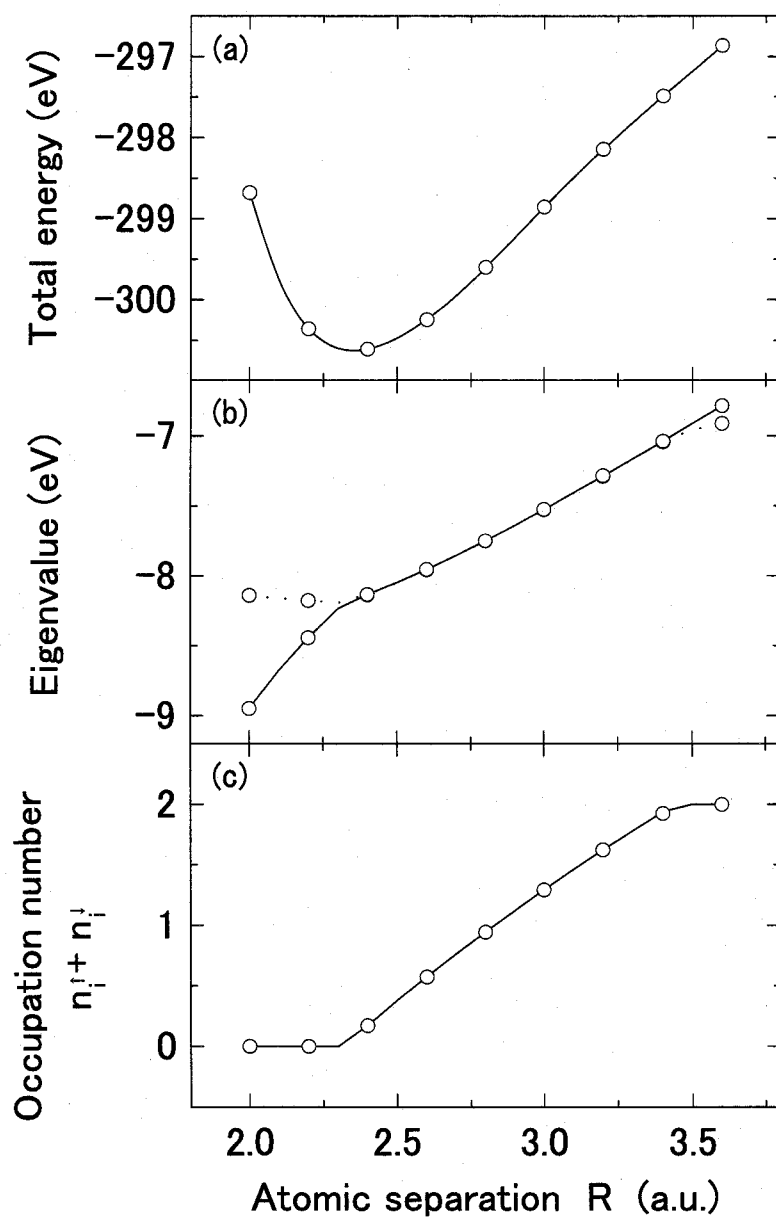


図 4.2: C_2 分子の断熱ポテンシャル曲線、 $1\pi_u, 2\sigma_g$ 軌道の固有値、 $2\sigma_g$ 軌道の占有数。白抜き丸は brute-force 法の結果である。

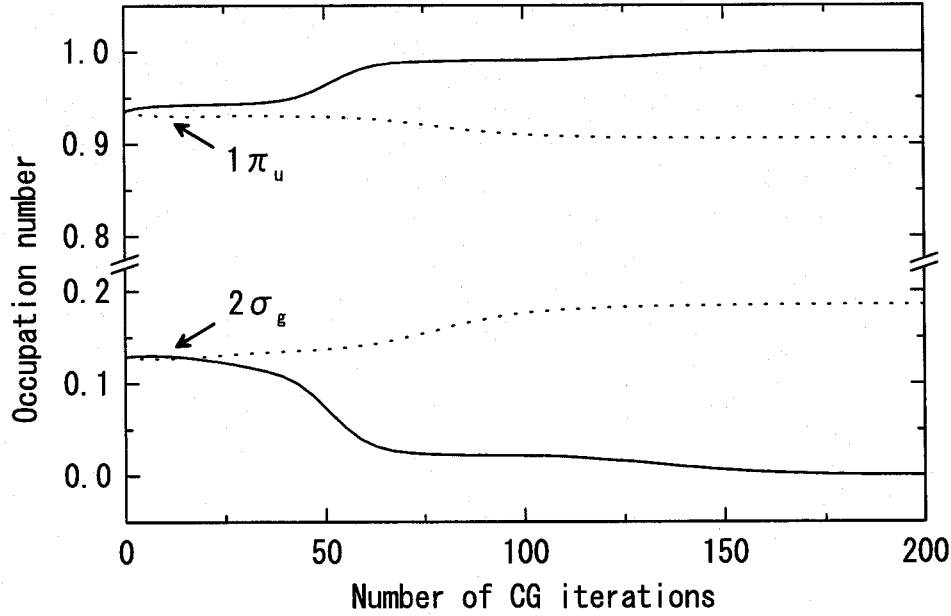


図 4.3: 共役勾配法のイタレーションごとの占有数 $n_i^\sigma \equiv (2 - \lambda_i^\sigma) \lambda_i^\sigma$ の変化。 λ_i^σ の定義は、(4.20) 式より前の本文を参照。実線は原子間距離 $R = 2.30$ (a.u.)、点線は 2.50 (a.u.) の場合の結果である。

Si₂ 分子

次に、適当な分布関数によるフェルミ準位付近のぼかしが、誤った計算結果を導き出す例を示す。図 4.4 に、Si₂ 分子の断熱ポテンシャル曲線を示す。本節の計算では、coarse grid の幅を 0.50 (a.u.)、セルの大きさを 24^3 (a.u.) にとり、孤立境界条件を課している。交換相関項には局所スピン密度近似 [17] を用いた。実験結果 [23] より、(a) $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ と (b) $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^2$ の状態のエネルギー差が非常に小さく、(a) の状態の平衡原子間距離は $R = 4.07$ (a.u.)、(b) の状態は $R = 4.25$ (a.u.) であることが分かっている。さらには、最安定な状態は (b) であることも分かっている。一方、第一原理計算でも、Si₂ 分子に対して様々な研究 [8, 33, 34] が行われ、フェルミ準位付近のぼかしを用いない厳密な計算では、実験に一致する結果が得られることが分かっている。図 4.4 に示すように、我々の DM 法による計算結果は、実験値によく一致している。ところが、フェルミ準位付近をぼかす方法を用いた結果は $T \geq 1$ (mH) では、正しい計算ができていないことが分かる。

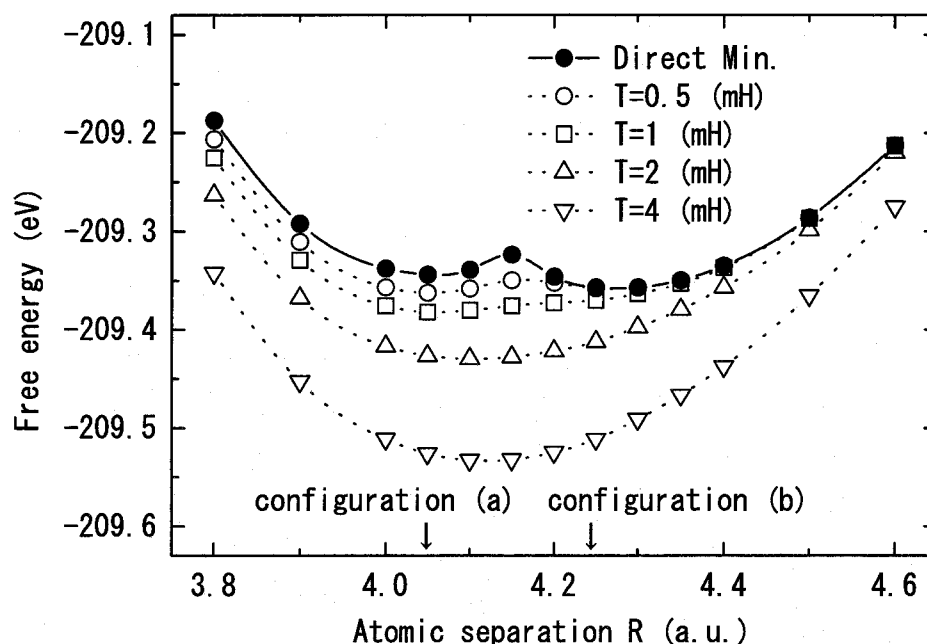


図 4.4: Si_2 の断熱ポテンシャル曲線。従来の方法で温度 T を変化させた場合と、DM 法の計算結果の比較を行ったものである。図中の矢印は (a) $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$ の状態、(b) $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^2$ の状態の平衡原子間距離である。

W(011) 表面上の吸着原子

最後の例として、W(011) 表面上でタングステン吸着原子が $[1\bar{1}1]$ 方向に拡散するために必要なエネルギーを計算した。計算条件は、2 原子層分の W(011) 面と 1 個の吸着原子、計 17 個の原子からなるモデルで、 $[001]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 方向には周期境界条件、 $[110]$ には孤立境界条件を課している。coarse grid の幅は 0.30 (a.u.) で、交換相関項には局所スピン密度近似、サンプリングの $\mathbf{k}$ ポイントは Γ 点を用いた。また、吸着原子の位置にかかわらず、表面に見立てた 2 原子層分のタングステン原子は、常に同じ位置に固定してある。

まず最初に、DM 法で吸着サイトが図 4.5 の A 点であることを確認した上で、A 点から B 点に移動させ、 $[1\bar{1}1]$ 方向に拡散するために必要なエネルギーを求めた。結果を表 4.1 に示す。従来のフェルミ準位近傍で占有数をばかした場合は、 $T=2$ (mH) において DM 法の計算結果に比べ 10 % の誤差があり、温度 T が計算結果を左右するパラメータになっていることが分かる。

以上の結果より従来の方法では、DM 法によりフェルミ準位で縮退する軌道の非整数の占有数が正確に得られること、従来の方法では温度 T が計算結果を左右するパラメータになり得ることが明らかになった。一方、計算量の面に注目すると、電子系のエネルギーの最小化法は現在までに盛んに研究されているため、様々な計算の高速化手法があり、DM 法に比べ少ない計算量で収束することが確認されている。しかし、DM 法は高速化法、特に共役勾配法の前処理など、踏み込んだ研究は現在進行中であるため、現在のところ従来法の 5~10 倍ぐらいの計算

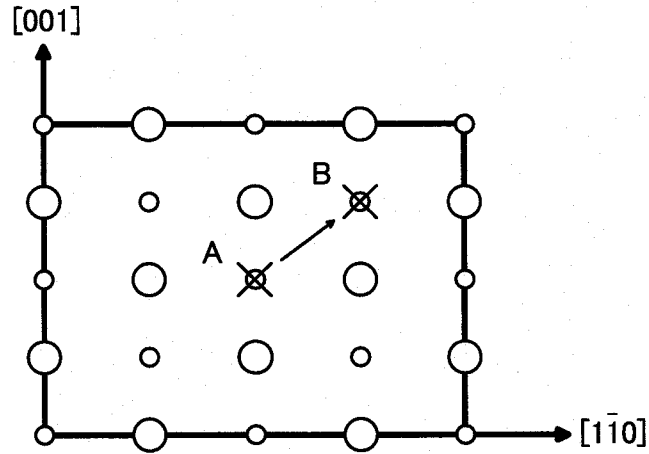


図 4.5: W(011) 面を上から見た図。大円は表面原子、小円は第二層原子、×印は吸着原子である。

表 4.1: W(011) 表面上で吸着原子が $[1\bar{1}1]$ 方向に拡散するために必要な拡散エネルギー

温度 (a.u.)	拡散エネルギー (eV)
DM 法	1.40
0.001	1.43
0.002	1.54
0.004	1.54

時間が必要になっている。今後、効率的な最小化手法の開発が高速計算に向けての課題である。

4.5 結言

本章では、一般的な分子動力学法で用いられている電子系のエネルギーの最小化法と、本研究で開発した DM 法について説明を行った。そして、従来の方法で計算が困難であった金属的な系の計算を行うことにより、次のような結論を得た。

- フェルミ準位近傍の占有数にフェルミ分布を用いた方法は、金属的な系についてエネルギーの最小値を与えるという保証はない。
- フェルミ分布を用いた方法は、温度 T が計算結果を左右するパラメータになる。
- DM 法では、金属的な系に対して、計算結果を左右するパラメータを入力することなく最安定な電子状態が得られる。

しかし、DM 法は従来の方法に比べて効率的に最小化する手段が見つかっていないため、計算速度はそれほど速くない。今後、計算の高速化手法の開発が大規模計算に向けての必要であり、現時点では実用レベルに達していない。したがって、本論文の以降の計算では、エネルギー期待値最小化の方法を用いることにする。

第5章 金属表面上での吸着原子の電界蒸発過程の第一原理分子動力学計算

5.1 緒言

固体表面に Field ion microscopy (FIM) など強電界を印加すると、電界蒸発という原子が表面から脱離する現象がおこることは、様々な実験により知られている。ところが、この現象が外部電界により引き起こされるものなのか、あるいはトンネル電流によって引き起こされるものなのかは実験で未だ結論が出ていない。計算物理の分野でも、第一原理計算により理論的にこの現象を解明しようという動きもあるが、電界や電流まで考慮した計算手法が実用レベルになかったり、実用的な平面波展開法は境界条件などの制約で電界の考慮すら困難であり、電界蒸発の素過程を第一原理計算で厳密に解析した例はほとんど無い。一方、本研究で開発した実空間差分法は、従来の平面波展開法と異なり任意の境界条件の組み合わせが可能であるため、容易に電界を印加することができる。そこで本章では、実験で最も盛んに研究されている対象のひとつであるタングステン (011) 表面からタングステン吸着原子が蒸発する現象と、モリブデン (011) 表面からモリブデン吸着原子が蒸発する現象を、電界のみを考慮して第一原理計算でシミュレートする。そして計算結果を実験結果と比較することにより、電界のみを考慮した第一原理計算で、どこまで電界蒸発現象をシミュレートできるかを議論する。

5.2 金属表面上での吸着原子の電界蒸発

5.2.1 計算モデル及び計算条件

計算モデル及び計算条件を図 5.1、表 5.1 に示す。図 5.1 において、固体表面原子は吸着原子の位置にかかわらず、結晶の中にあるときと同じ配置に固定し、電界は陽イオンが上に引きつけられるような方向に印加する。

5.2.2 吸着サイト

電界を印加する前に、bcc(011) 面上で吸着原子が吸着するサイトを求める。吸着する可能性のあるサイトとして、図 5.1 の A; Hollow site, B; Top site, C; Bridge site での吸着エネルギーを計算した。結果を表 5.2 に示す。この結果より、図 5.1 のモデルではタングステン、モリブデンともに A の Hollow site が最も安定であることが分かる。

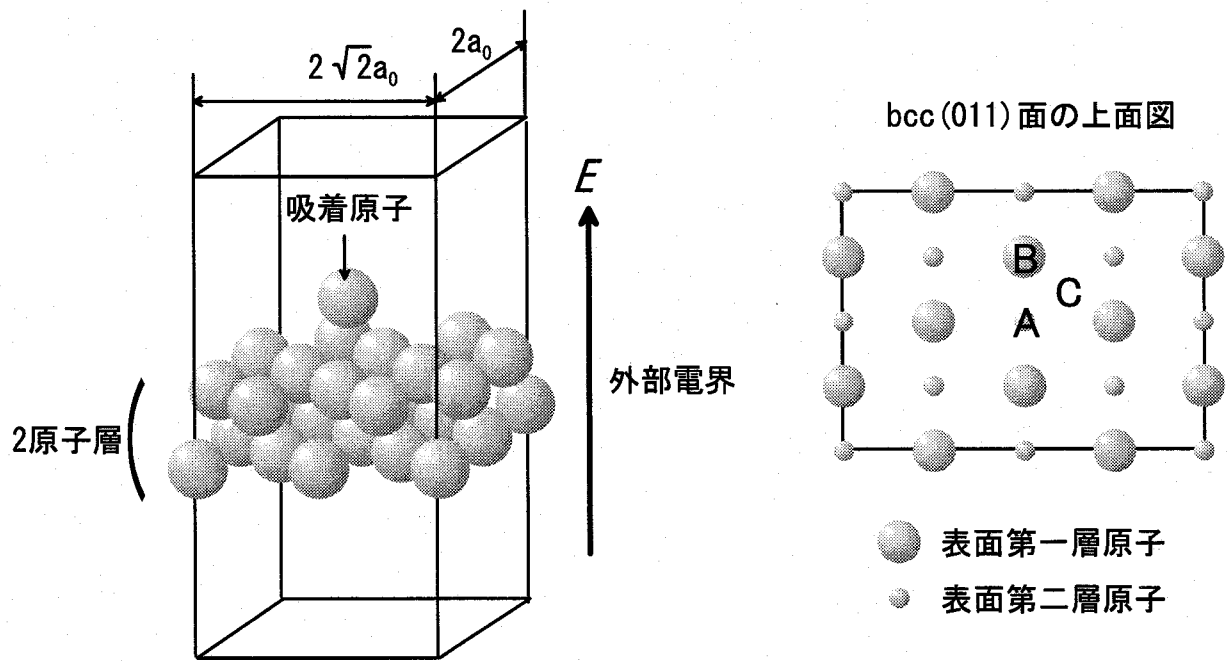


図 5.1: 計算モデル。図中の a_0 は格子定数である。表面に平行な方向には周期境界条件、垂直な方向には孤立境界条件を仮定している。上面図のアルファベットは吸着原子の吸着サイトであり、最安定な吸着サイトは 5.2.2 節で議論する。

表 5.1: 計算条件

	W	Mo
格子定数 (a.u.)	11.94	10.86
セルサイズ (a.u.)	$16.88 \times 11.94 \times 35.81$	$15.78 \times 10.86 \times 32.58$
グリッド数	$50 \times 36 \times 108$	$50 \times 36 \times 108$
k 点数	6	6
交換相関ポテンシャル	局所スピン密度近似 [17]	局所スピン密度近似 [17]
擬ポテンシャル	TM 型 [19, 22]	TM 型 [19, 22]

表 5.2: 吸着エネルギー

	吸着エネルギー (eV)	
	W	Mo
A; Hollow site	7.84	5.20
B; Top site	5.10	3.55
C; Bridge site	6.90	4.50

5.2.3 電界蒸発の閾値電界

図 5.1 に直接電界を印加することにより、Hollow site に吸着した原子が、電界蒸発するために最低限必要な閾値電界の計算を行う。実験よりタングステン表面では $5.7 \text{ (V/\AA)}$ [35]、モリブデン表面では $4.6 \text{ (V/\AA)}$ [35] で電界蒸発がおこることが分かっている。図 5.2 に、様々な外部電界における吸着原子の表面からの距離に対する系の自由エネルギーの変化を示す。図 5.2 より、タングステン表面では $5.5 \sim 6.5 \text{ (V/\AA)}$ 、モリブデン表面では $4.5 \sim 5.5 \text{ (V/\AA)}$ の間で吸着原子が蒸発する閾値が存在する様子が分かる。図 5.3、図 5.4 に吸着原子上を通る (110) 断面での電子密度分布の変化を示す。蒸発に伴い吸着原子の周りの電子は減り、陽イオン化される傾向にある。最終的に吸着原子が表面との相互作用がなくなるまで上昇した状態で、吸着原子が電子を何個剥ぎ取られるかということまでは、現状では議論できない。その理由は、本計算手法に基づく密度汎関数理論では相互作用のない独立な複数の系を同時に計算することは、限られた場合を除いて困難があるためである。電界蒸発の計算において、吸着原子の価電子数は重要な情報であるので、今後、検討していくべき課題である。

5.3 結言

本章では、タングステン (011) 表面、モリブデン (011) 表面において、吸着原子が吸着する吸着サイトの計算と吸着した原子が電界蒸発する素過程のシミュレーション、吸着原子が蒸発するための必要な閾値電界の計算を行った。以下に本章の計算から得られた成果を述べる。

- タングステン (011) 表面、モリブデン (011) 表面のどちらにおいても、吸着原子は Hollow site にした場合が最も吸着エネルギーが大きい。
- Hollow site に吸着原子が電界蒸発するために必要な閾値電界は、タングステン (011) 表面で約 $6 \text{ (V/\AA)}$ 、モリブデン (011) 表面で約 $5 \text{ (V/\AA)}$ であることが第一原理計算の計算結果として得られた。この値は、実験値の $5.7 \text{ (V/\AA)}$ 、 $4.6 \text{ (V/\AA)}$ に定性的に一致しており、本研究で開発した第一原理計算手法で、電界下の物理現象の定性的な議論が可能であると言える。
- 電界のみを考慮した第一原理計算でも電界蒸発の定性的な議論が可能であることから、探針との強い相互作用がある場合などを除けば、電界蒸発過程において表面吸着原子に大きな影響を及ぼす要素は、電流ではなく外部電界であると考えられる。

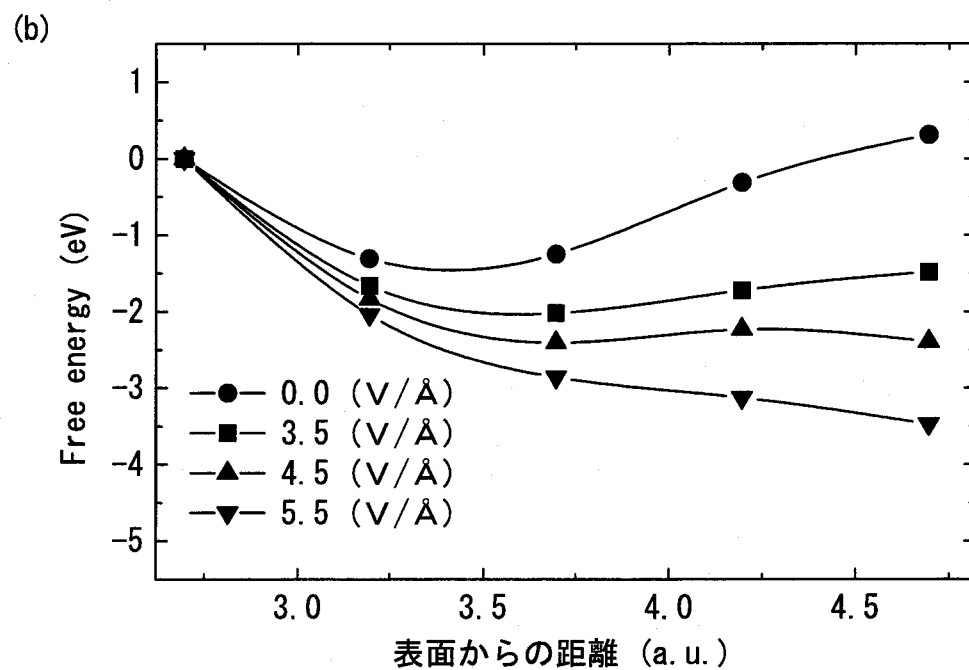
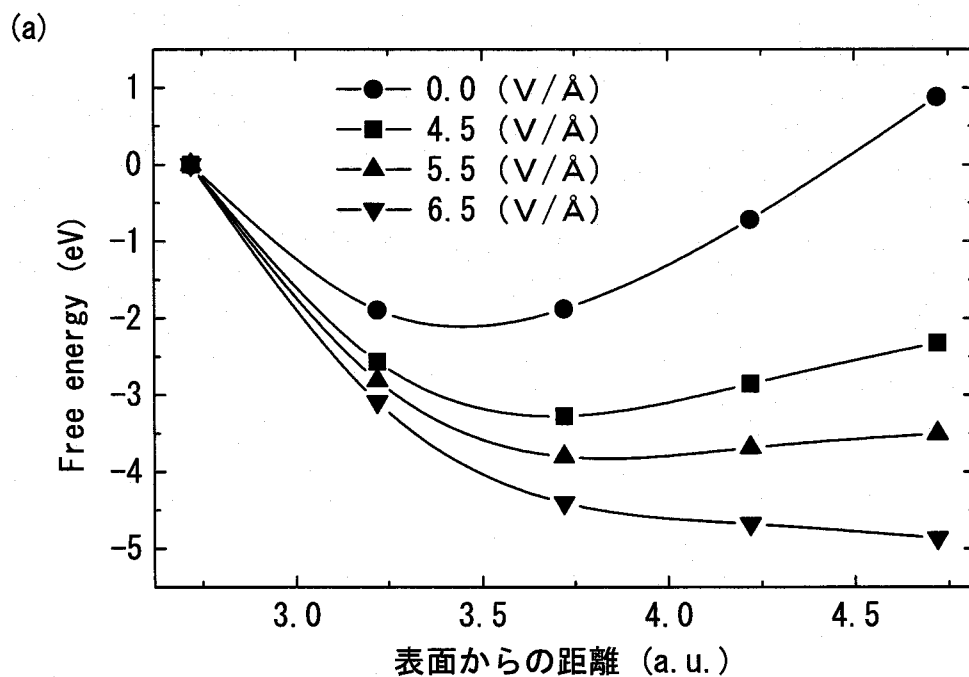


図 5.2: 吸着原子の表面からの距離に対する系の自由エネルギーの変化。(a) タングステン。(b) モリブデン。どちらも表面に一番近い点をエネルギーのゼロ点にしている。

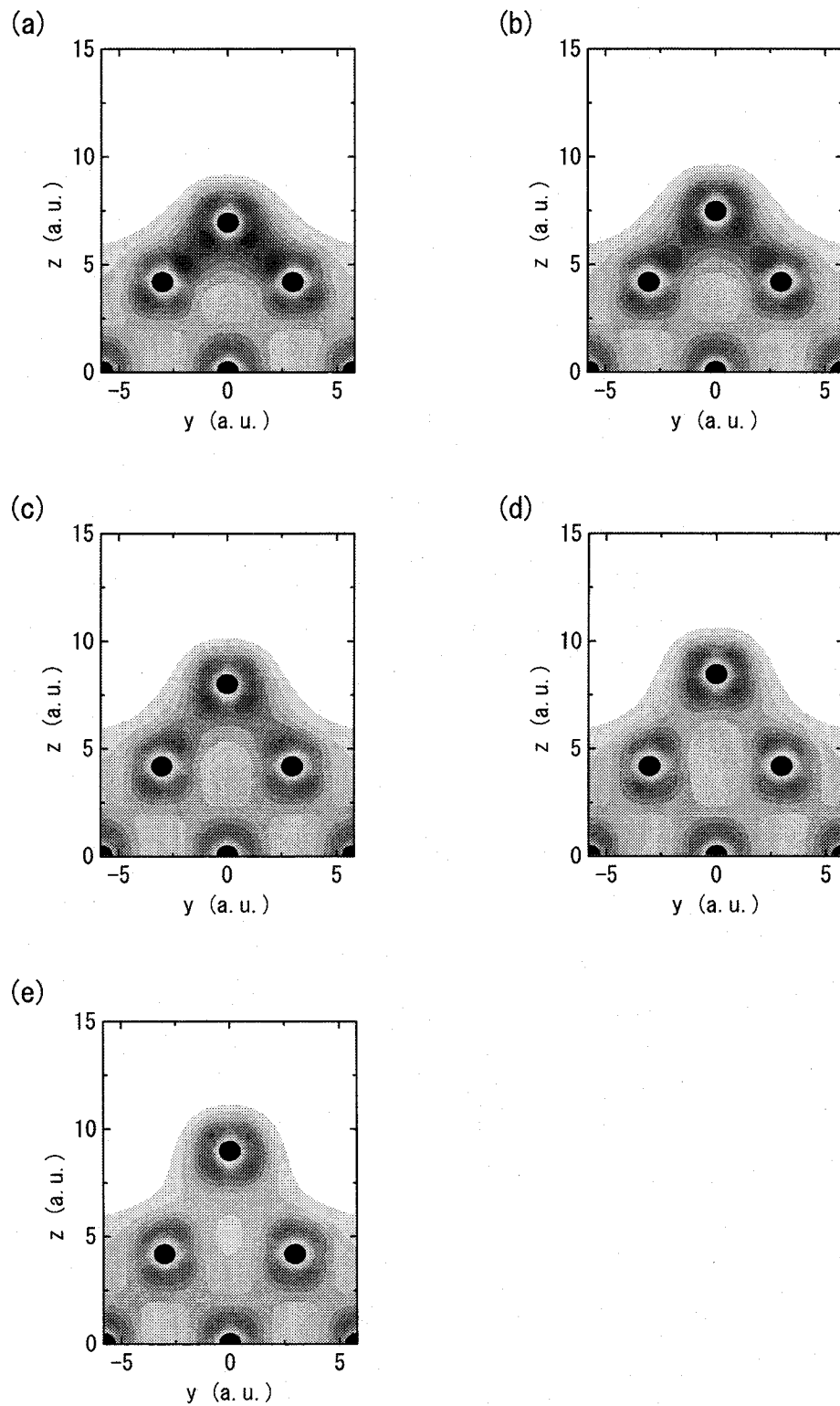


図 5.3: W(011) 表面の (110) 断面での電子密度分布。外部電界は 5.5 (V/Å)。図中、黒丸は原子の位置。(a) 原子と表面の距離が 2.72 (a.u.) のとき。(b) 3.22 (a.u.)。(c) 3.72 (a.u.)。(d) 4.22 (a.u.)。(e) 4.72 (a.u.)。

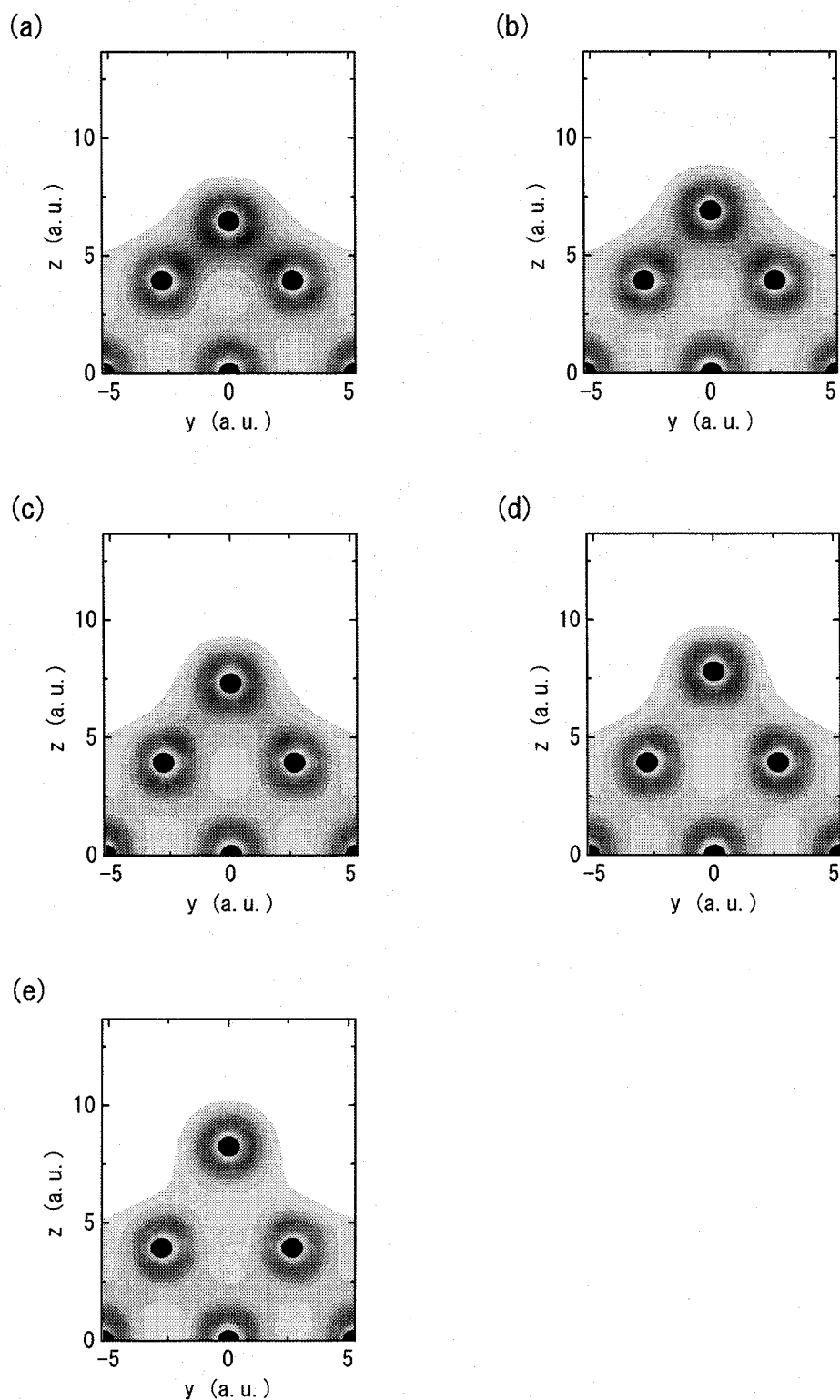


図 5.4: Mo(011) 表面の (110) 断面での電子密度分布。外部電界は $4.5 \text{ (V/\AA)}$ 。図中、黒丸は原子の位置。(a) 原子と表面の距離が 2.70 (a.u.) のとき。(b) 3.20 (a.u.) 。(c) 3.70 (a.u.) 。(d) 4.20 (a.u.) 。(e) 4.70 (a.u.) 。

第6章 強電界下における金属および絶縁体薄膜の電子状態

6.1 緒言

酸化膜などの絶縁体は、電子回路を絶縁する材料として用いられている。近年、電子回路はますます高集積化される傾向にあり、絶縁材料として用いられている絶縁体も従来の結晶としての誘電特性だけでなく、原子数層の薄膜や金属との界面の数原子層など、ナノスケールでの特性が非常に重要視されるようになってきた。しかし、量子効果を考慮する必要のあるナノスケールの現象は、従来までの経験的なパラメータを用いた方法で厳密には扱えないことは明らかであり、量子効果まで考慮したシミュレーターの開発が望まれている。一方、第一原理計算の分野でもコンピュータの高性能化や新手法の開発などにより計算モデルが大規模化し、ナノスケールでの半導体デバイスがシミュレーションのターゲットになりつつある。本章では、その取り掛かりとして、本研究で開発された計算手法を用いて、電界下での金属及び絶縁体薄膜の誘電特性や電界による薄膜内部の原子位置の変化などを計算し、従来の古典的な計算結果と比較を行う。

6.2 強電界下における金属、絶縁体薄膜の電子密度分布の変化

6.2.1 計算モデル及び計算条件

計算モデル及び計算条件を図6.1、表6.1に示す。図6.1において、 $0.25 \text{ (V/\AA)}$ の外部電界を印加した。

6.2.2 電子密度分布の変化

Na(001)面、NaCl(001)面の電界印加前後での電子が感じるポテンシャルの変化を図6.2、図6.3に、内部電界と電子密度分布の変化を、図6.4に示す。アルカリ金属であるナトリウム薄膜に電界を印加すると、物質の表面での電子密度分布が大きく減り、反対の裏面で電子密度分布が大きく増える。物質内部での電子密度分布の変化はほとんどない。電子が表から裏に移動することにより、電子のスクリーニング効果が働き、物質内部での電界の変化はほとんどない。これに対し、絶縁体である塩化ナトリウムに電界を印加しても、Cl原子の近傍で電子が移動するだけである。そのため、電子によるスクリーニングの効果はなく、物質内でも電界の変化が生じる。以上の結果より、電界下での金属薄膜内部に電界が生じないのは、自由電子の移動によるスクリーニング効果が原因であることが分かる。本計算の結果は、実験結果より予想されている現象が一致していることより、本計算手法が強電界下の電子状態を正確にシミュレートできているものと考えられる。

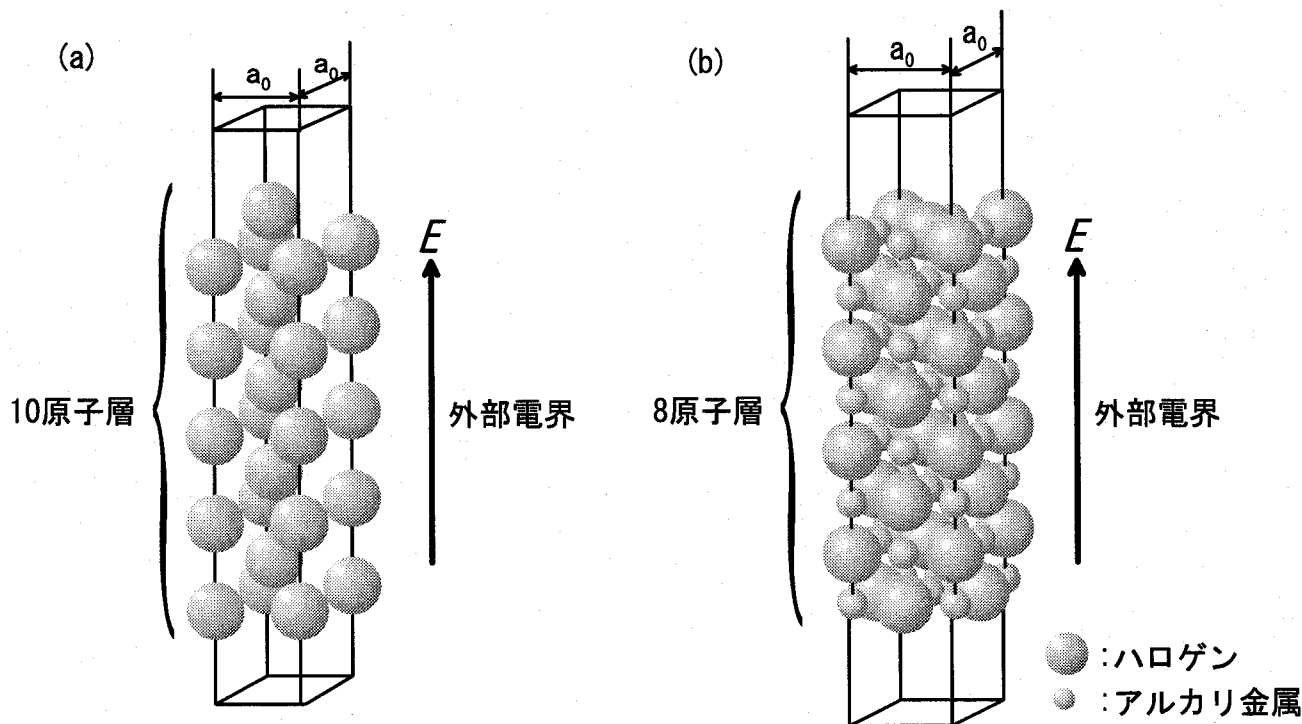


図 6.1: (a)Na(001) 面の計算モデル。(b)NaCl(001) 面の計算モデル。図中の a_0 は格子定数である。表面に平行な方向には周期境界条件、垂直な方向には孤立境界条件を仮定している。

表 6.1: 計算条件

	Na	NaCl
格子定数 (a.u.)	8.10	10.75
セルサイズ (a.u.)	$8.10 \times 8.10 \times 46.48$	$10.75 \times 10.75 \times 53.73$
グリッド数	$16 \times 16 \times 112$	$36 \times 36 \times 180$
k 点数	16	1
交換相関ポテンシャル	局所密度近似 [17]	局所密度近似 [17]
擬ポテンシャル	TM 型 [19, 22]	TM 型 [19, 22]

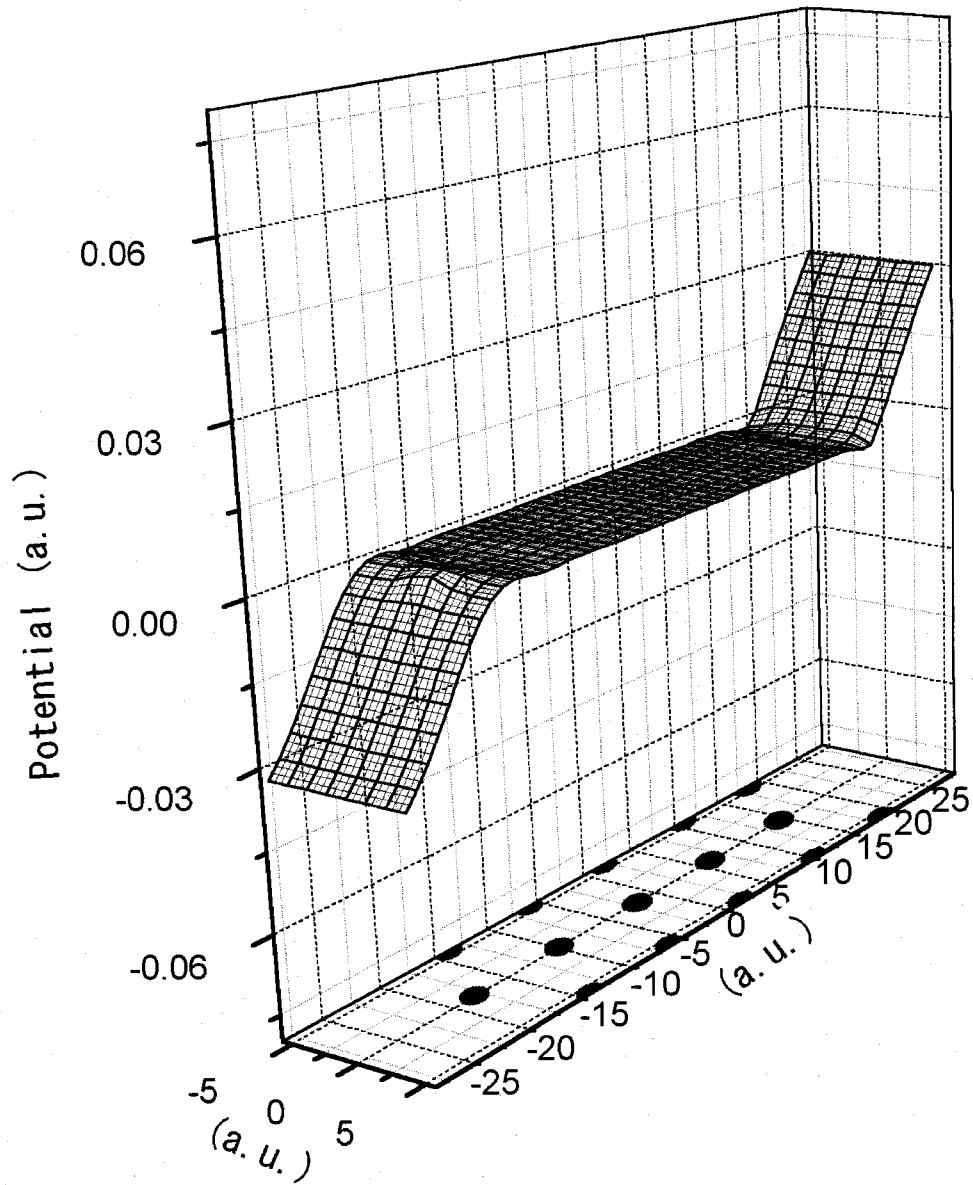


図 6.2: Na(001) 薄膜に電界を印加した時の電子が感じるポテンシャルの変化 $V_{eff}^{0.25} - V_{eff}^{0.00}$ 。(110) 断面での値をプロットした。底面の黒丸はナトリウム原子の位置である。

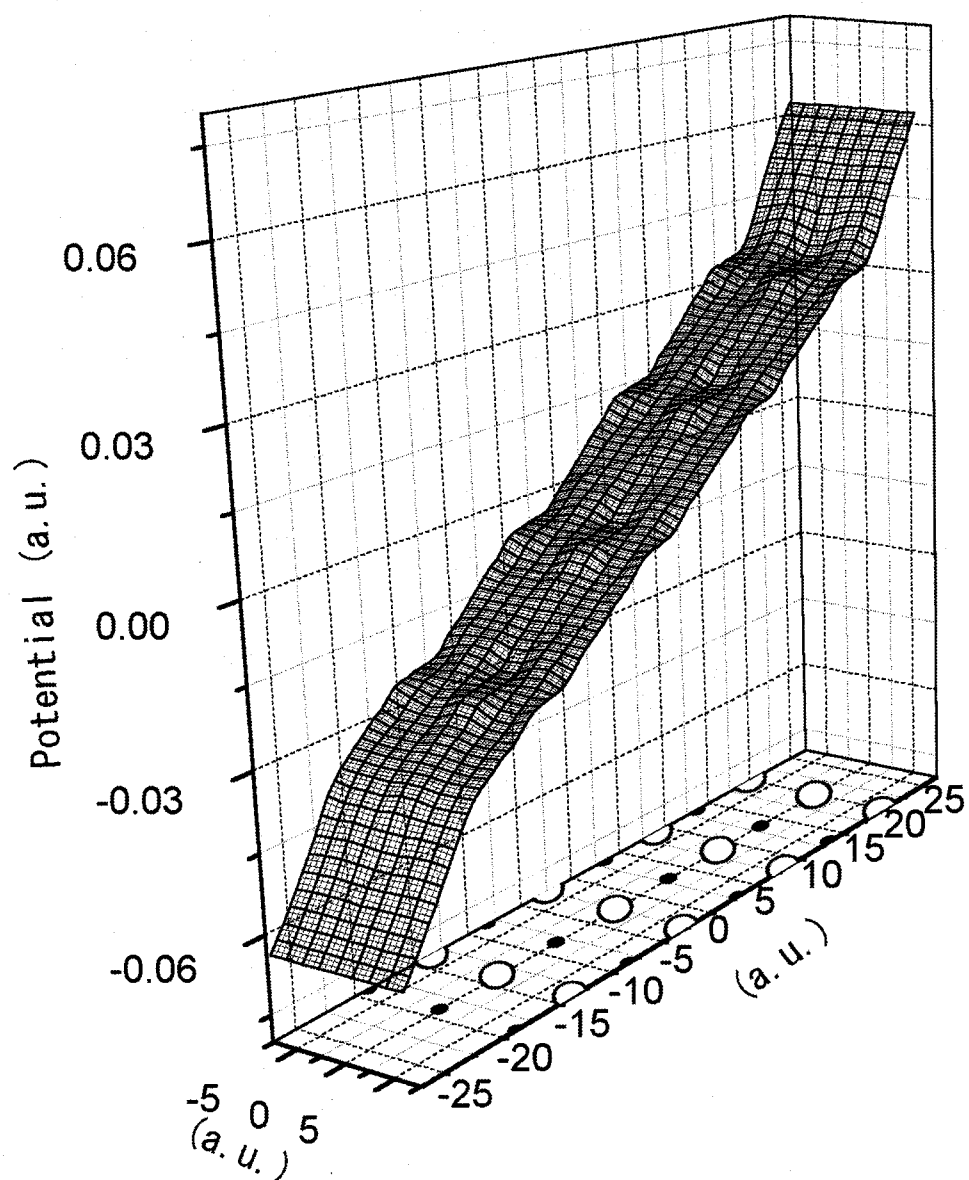


図 6.3: NaCl(001) 薄膜に電界を印加した時の電子が感じるポテンシャルの変化 $V_{eff}^{0.25} - V_{eff}^{0.00}$ 。(110) 断面での値をプロットした。底面の黒丸はナトリウム原子、白抜き丸は塩素原子の位置である。

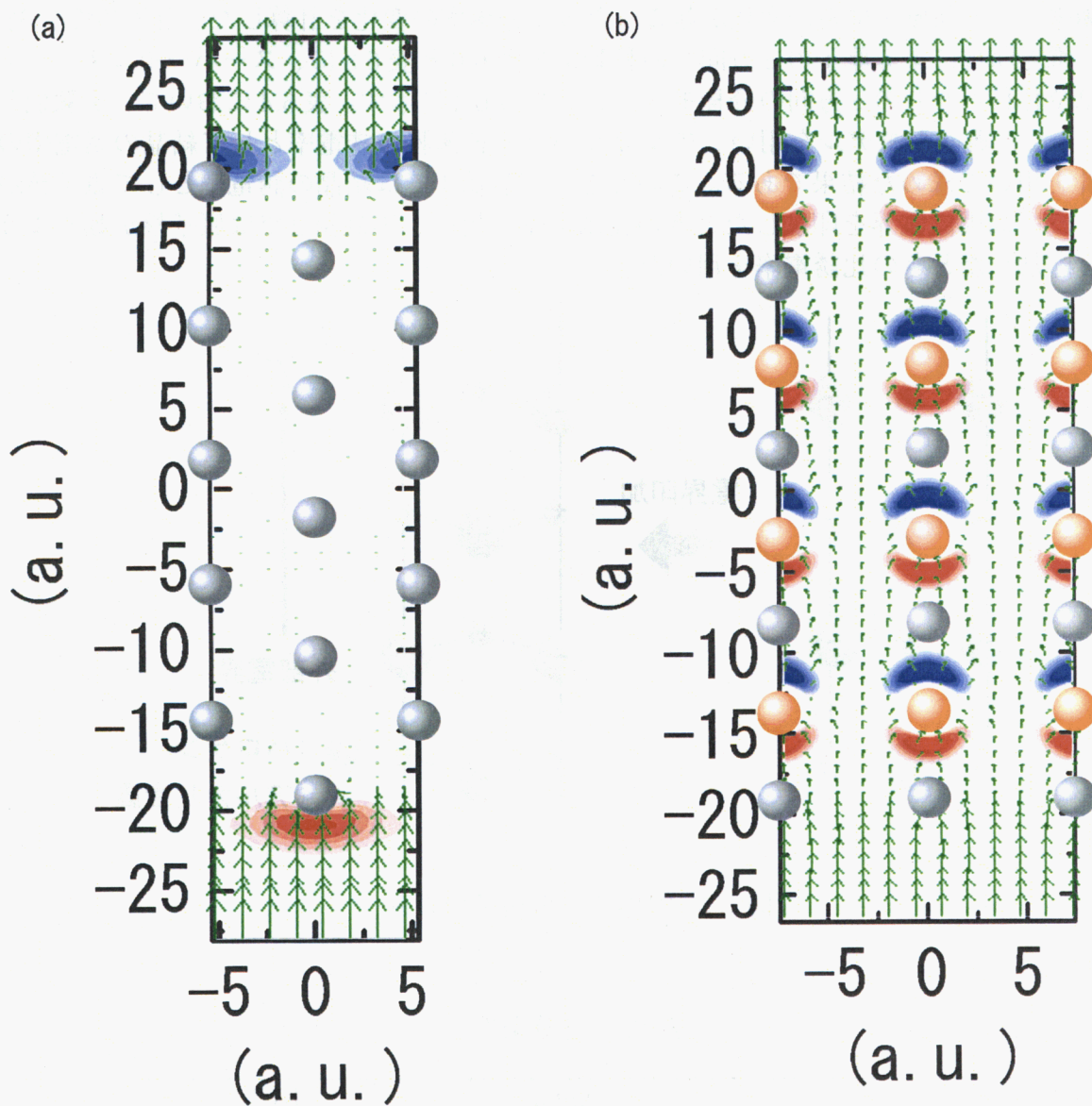


図 6.4: (a)Na(001) 薄膜に電界を印加した時の電界印加前後での内部電界と電子密度分布の変化。(b)NaCl(001) 薄膜に電界を印加した時の電界印加前後での内部電界と電子密度分布の変化。(110) 断面での値をプロットした。灰色はナトリウム原子、オレンジ色は塩素原子の位置である。赤い部分が電子が増えたところ、青い部分が減ったところで、色の濃い方が変化が大きい。緑色の矢印は、電界の向きである。

6.2.3 アルカリハライド薄膜の分極率

アルカリハライド薄膜は、アルカリ金属原子が正、ハロゲン原子が負に帯電していることにより、電界下では図 6.5 のように格子が歪み、誘電率が大きくなることが知られている。本研究で、図 6.1 のモデルにおいて、NaCl と KCl の薄膜に電界を印加し、結晶の状態の原子配置における分極率と、内部原子構造の変化が起こった後の分極率の変化を計算した。計算条件を表 6.2 に示す。電界印加による原子の z 方向への移動量を図 6.6 と表 6.3 に、スーパーセルの x - y 面における単位体積あたりの z 方向の分極モーメントを表 6.4 に示す。表 6.4 において、実験値とは図 6.7 ような古典的なモデルを用い、アルカリハライド薄膜の誘電率として結晶の誘電率の実験値 [36] を用いて求めた結果である。このとき、実験値 1 では結晶の誘電率として原子核が動かないように高周波電界を印加したときの比誘電率を用い、実験値 2 では原子核が動くように静電界を印加したときの比誘電率を用いた。

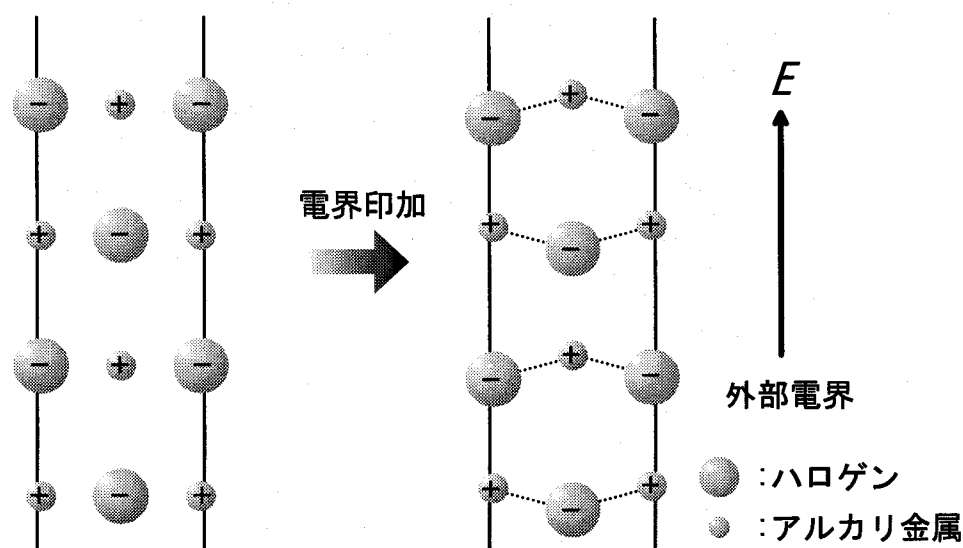


図 6.5: 電界による格子の歪み

表 6.2: 計算条件

	NaCl	KCl
格子定数 (a.u.)	10.75	11.80
セルサイズ (a.u.)	$10.75 \times 10.75 \times 53.73$	$11.80 \times 11.80 \times 59.00$
グリッド数	$36 \times 36 \times 180$	$36 \times 36 \times 180$
k 点数	1	1
交換相関ポテンシャル	局所密度近似 [17]	局所密度近似 [17]
擬ポテンシャル	TM 型 [19, 22]	TM 型 [19, 22]

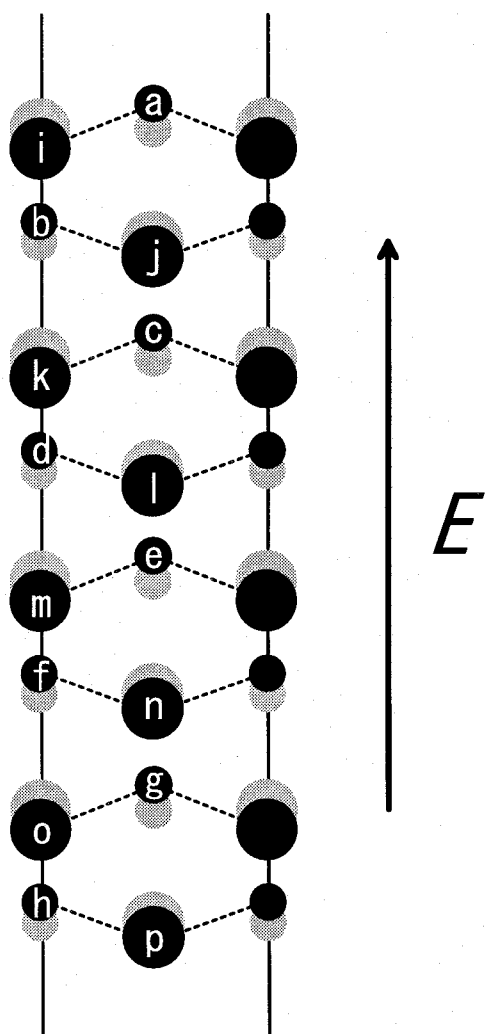


表 6.3: 格子歪みによる原子の z 方向への移動量。単位は 10^{-2} (a.u.) である。原子を表すアルファベットは図 6.6 を参照のこと。

原子	NaCl	KCl
a	1.11	1.96
b	5.38	3.51
c	4.12	3.21
d	3.79	2.81
e	3.36	2.43
f	2.94	2.04
g	1.21	1.49
h	8.55	4.50
i	-1.81	0.00
j	-0.36	-0.27
k	-1.19	-1.41
l	-1.83	-2.43
m	-2.58	-3.46
n	-3.35	-4.50
o	-4.42	-5.42
p	-5.39	-8.15

図 6.6: 本計算モデルにおける電界による格子の歪み。小円はアルカリ金属原子、大円はハロゲン原子を表す。図中のアルファベットは表 6.3 における原子のインデックスに対応する。

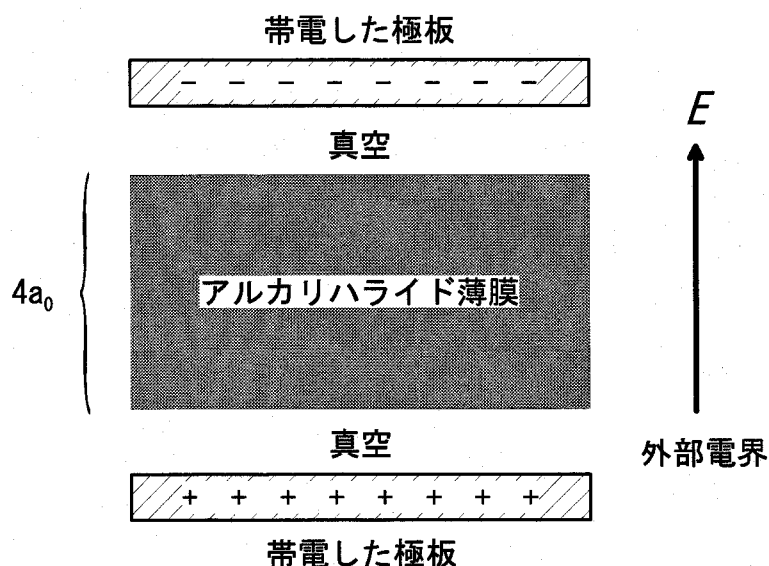


図 6.7: 古典計算による計算モデル

表 6.4: 単位体積 (1 m^3) あたりの分極モーメント。単位は $10^{-2} (\text{C} \cdot \text{m} / \text{m}^3)$ である。実験値 1 では結晶の誘電率として原子核が動かないように高周波電界を印加したときの比誘電率を用い、実験値 2 では原子核が動くように静電界を印加したときの比誘電率を用いて分極率を求めた。

	NaCl	KCl
MD 前	1.53	1.15
MD 後	1.82	1.55
実験値 1	1.23	1.17
実験値 2	1.83	1.73

表 6.3 の結果より、電界による原子の移動は実験によって知られている事実と一致している。表 6.4 より、高周波電界を印加したとき電子系が定常状態にないことを無視するとすれば、実験値より得られた結果は格子が歪むことにより、分極率が大きくなったと考えることができる。一方、第一原理計算でも電界の作用で格子が歪むことにより分極率が大きくなっていることが分かる。実験値 1、実験値 2 はあくまでも単純化した古典モデルでの計算結果であって厳密解とは言えないが、本計算の結果と実験により予想されている事実とほぼ一致していることから、現在までの実験による予想と本計算手法の強電界下における分子動力学計算が正しいと考えられる。

6.3 結言

本章では、まず 6.2.2 節で薄膜に直接電界を印加することにより、薄膜内で電子が感じるポテンシャルの変化と電子密度分布の変化を計算し、実験により予想されている事実との比較を行った。次に 6.2.3 節では、本手法が電界による原子位置の変化を正確に計算できることを確認する

ために、強電界下のアルカリハライド薄膜の分子動力学計算を行った。以下に、本章の計算により得られた成果を示す。

- 電界下の金属薄膜は、表面に存在する自由電子が反対側の面に移動することにより、薄膜内部での電界が打ち消される。
- 電界下の絶縁体薄膜は、原子の近傍で電子密度分布が変化するだけで、電子移動によるスクリーニングの効果はなく、薄膜内部で電界が生じる。
- 電界下のアルカリハライド薄膜は、電界により格子が歪むことにより分極率が増加する。
- 上の3つの結果は実験結果より予想されている事実とほぼ一致しており、現在までの予想に対する第一原理計算による実証が得られたと同時に、実空間差分法により電界下でのシミュレーションが可能であることが分かった。

第7章 イオン交換樹脂による水分子解離過程の第一原理分子動力学計算

7.1 緒言

超純水による電気化学加工法は、超純水中の水酸イオンと固体表面原子との化学反応を利用しており、被加工物表面の汚染・加工変質層が無く廃液の排出も無い。すなわち、地球環境に優しい画期的な超精密・超清浄加工法である。現在までに本加工現象の実証は、実験によってなされているが、水酸イオンと固体表面原子との反応素過程は十分には分かっていない。超純水電気化学加工法において、水酸イオンや水分子と被加工材料表面の反応素過程の解明を行うには、水酸イオンの生成過程や超純水中での構造など、超純水中での水酸イオンや水分子の特性を明らかにしておく必要がある。現在のところ、超純水電気化学加工では超純水中の水酸イオン濃度が低いため、実用的な加工速度には全く及ばない。イオン交換樹脂により水酸イオン濃度を増加させることができれば、従来の薬液を用いた電気化学加工法に匹敵する加工速度が実現できる。超純水電解加工でイオン交換樹脂を用いると電流密度が増すことから、イオン交換樹脂により水分子の解離が促進されているものと予想されているが、触媒効果のメカニズムは現在のところ明らかになっていない。そこで、第一原理分子動力学シミュレーションによりイオン交換樹脂の触媒作用の反応素過程を解明し、水酸イオン濃度を飛躍的に増加させることのできる触媒材料を見つけ出すことができれば、本加工法の実用化に大きく貢献できる。ところが、平面波基底関数を用いた従来の第一原理分子動力学法では、全ての方向に周期境界条件を課すため、実際に実験で行われているような電界が印加されたモデルを扱うことは困難である。一方、本研究で開発された実空間差分法による分子動力学シミュレーションプログラムは、基底関数を用いないので任意の境界条件の設定が可能であるため、電界下のシミュレーションを容易に行うことができる。本章では、実空間差分法による分子動力学シミュレーションプログラムを用いて、超純水中で水分子が解離して水酸イオンが生成される過程を解明を行う。

7.2 純水中での水分子の解離

7.2.1 計算モデル

イオン交換樹脂による触媒効果を調べるには、まず最初に水分子の解離過程を知っておく必要がある。そこで本節では、水分子の解離過程の解析を行った。水分子は、真空中と純水中では解離エネルギーが大きく異なることが実験事実として知られている。この理由は、水分子の解離過程において、解離する水分子の水素原子と他の水分子の酸素原子の間の水素結合の影響であると考えられる。そこで本研究では、図7.1のような水分子5個のクラスター [37] で純水中の水分子を模し、解離エネルギーの計算を行った。本節で用いた計算条件を表7.1に示す。

図7.1のモデルでは、水分子5個のクラスターで、できるだけ多くの水素結合が作れるように組まれている。水分子の解離は、活性化エネルギーが必要となる反応であるため、遷移状態を

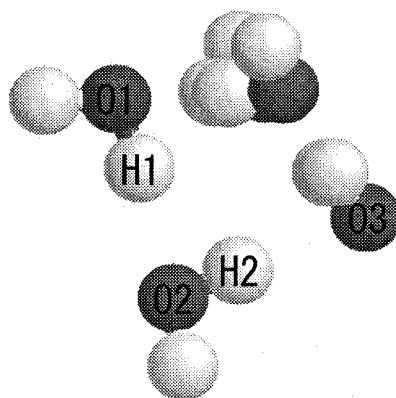


図 7.1: 水分子 5 個のクラスターモデル

表 7.1: 計算条件

セルサイズ (a.u.)	26×26×26
グリッド数	78×78×78
交換相関ポテンシャル	局所スピン密度近似 [17]
擬ポテンシャル	TM 型 [19, 22]

求めるには図 7.1 の H1 と H2 を絨緞爆撃的に動かさなければならない。しかし、このような作業は非常に多くの計算コストが必要となるため、本節では H1 と H2 の動きを図 7.2 の α 軸、 β 軸上だけに限定し、解離過程において鞍点となるところを遷移状態とした。

7.2.2 解離エネルギー

水素原子を α 軸、 β 軸に沿って強制的に移動させたときの、 α - β 面におけるポテンシャル平面を図 7.3 に示す。

本計算の結果では、水分子の解離に必要なエネルギーは 0.49 (eV) である。この値は実験結果の 0.64 (eV) にほぼ一致しており、水分子 5 個のモデルが液体中の水分子の状態をほぼ再現しているものとする。表 7.2 に解離前後のアトミックポピュレーションの変化を示す。表 7.2 より、

表 7.2: 水分子解離前後のアトミックポピュレーションの変化

	H ₂ O(1)	H ₂ O(2)
解離前	7.98	7.99
解離後	7.45 (OH)	8.42 (H ₃ O)

水分子は H₃O^{0.42+} と OH^{0.45-} に解離しており、この反応は H₃O⁺ と OH⁻ への電離反応であると考えられる。

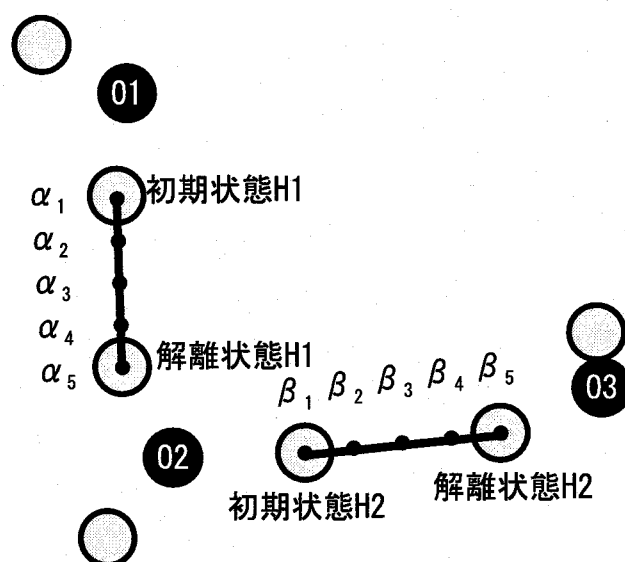


図 7.2: 水分子解離過程

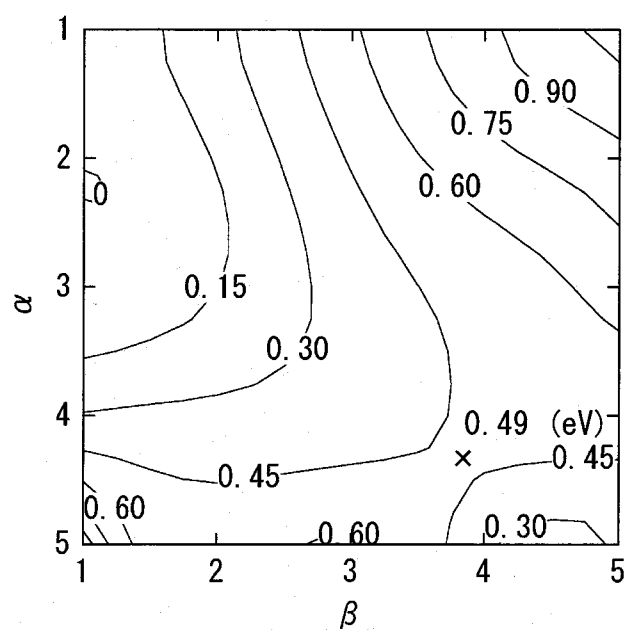


図 7.3: α - β 面におけるポテンシャル平面

7.3 水分子の解離におけるイオン交換樹脂の触媒作用

7.3.1 計算モデル

強酸性陽イオン交換樹脂の近傍で水分子が解離するシミュレーションを行う。強酸性陽イオン交換樹脂の化学式を図 7.4 に示す。各パラメータの値は $m = 0, n = 1$ とし、主鎖の部分は水素原子で終端化した。原子構造は、図 7.5 に示すような構造 [38] を採用した。計算モデルを図 7.6 に示す。図 7.6 のモデルは、図 7.1 の O2 を Os に、H2 を Hs に置き換え、O1 を含む水分子が解離することを期待したものである。計算条件を表 7.3 に示す。

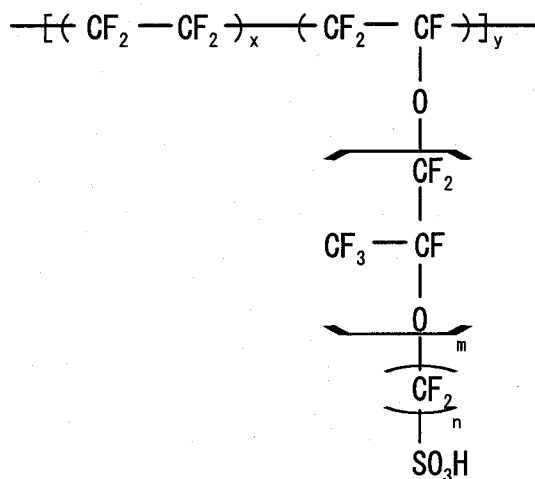


図 7.4: 強酸性陽イオン交換樹脂の化学式

表 7.3: 計算条件

セルサイズ (a.u.)	26×26×30
グリッド数	78×78×90
交換相関ポテンシャル	局所スピ密度近似 [17]
擬ポテンシャル	TM 型 [19, 22]

7.3.2 解離エネルギー

図 7.6 において、H1 を Os に強制的に近づけていき、O1-H1 の結合が切れるために必要なエネルギーを計算した。結果を、図 7.7 に示す。結合が切れるためのエネルギーは、始状態における Os-Hs の距離 (1.24Å) まで Os に H1 を近づけるために必要なエネルギーと定義した。このように定義したとき、水分子の解離に必要なエネルギーは 0.25 (eV) であり、純水中よりもエネルギー障壁が小さくない。これは、イオン交換樹脂の触媒作用によるものと考えられる。

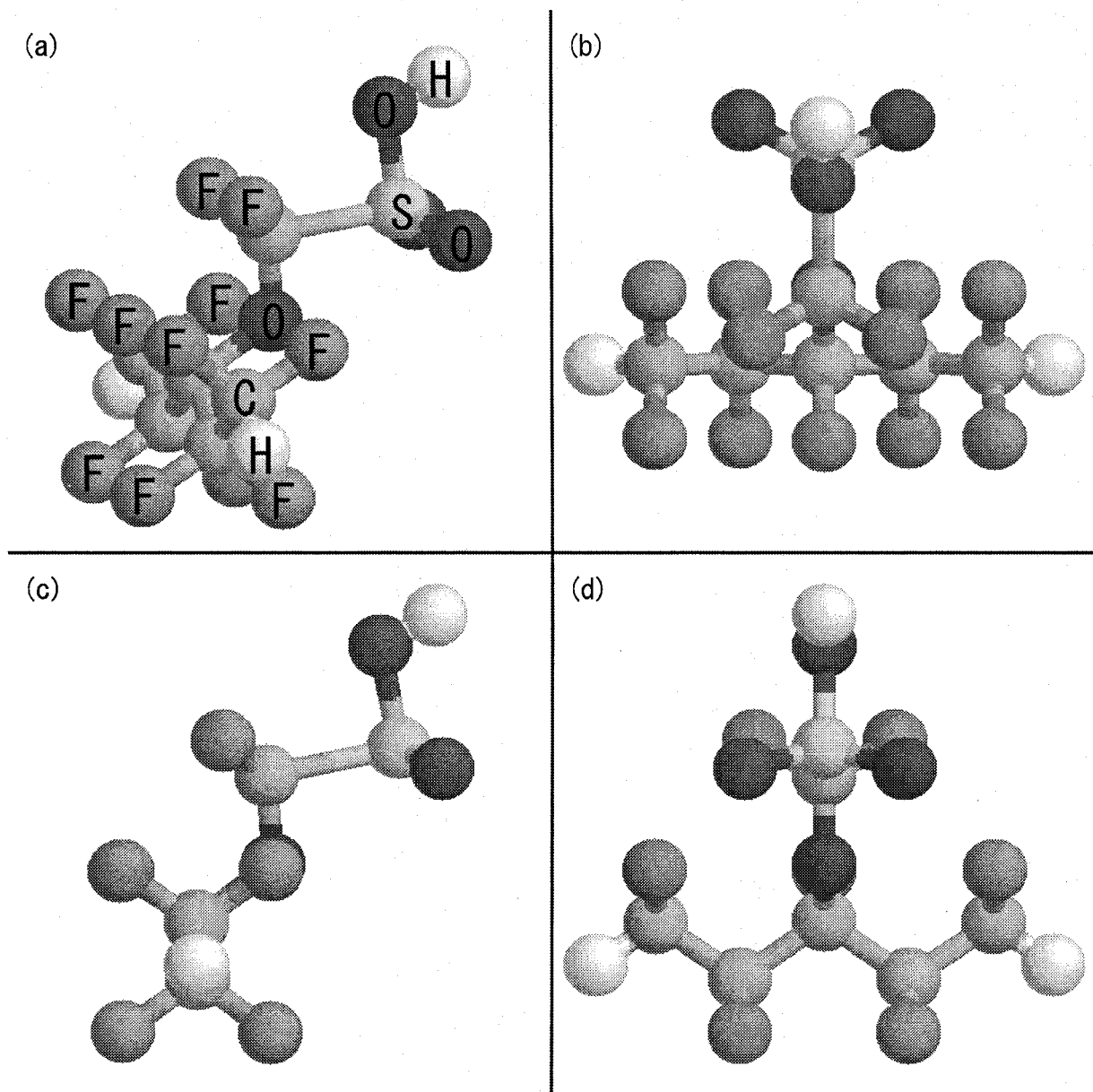


図 7.5: 強酸性陽イオン交換樹脂の構造。(a) 全体図。(b) 上面図。(c) 側面図。(d) 正面図。

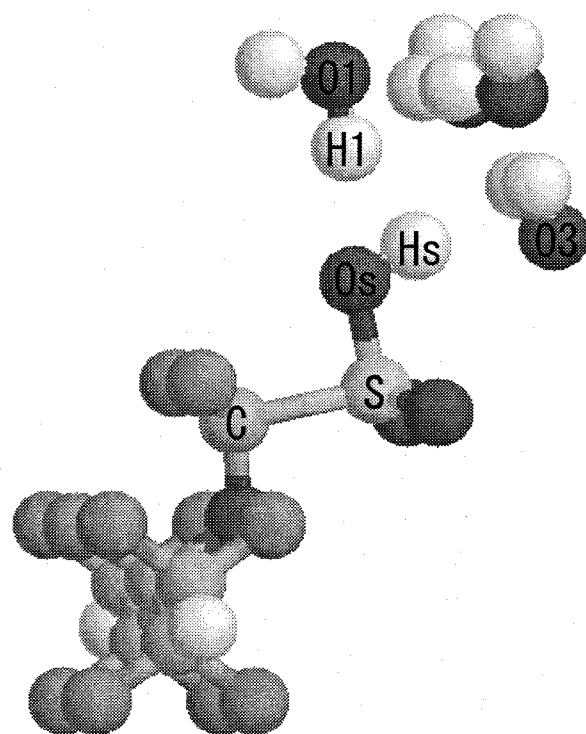


図 7.6: 水分子の解離におけるイオン交換樹脂の触媒作用の計算モデル

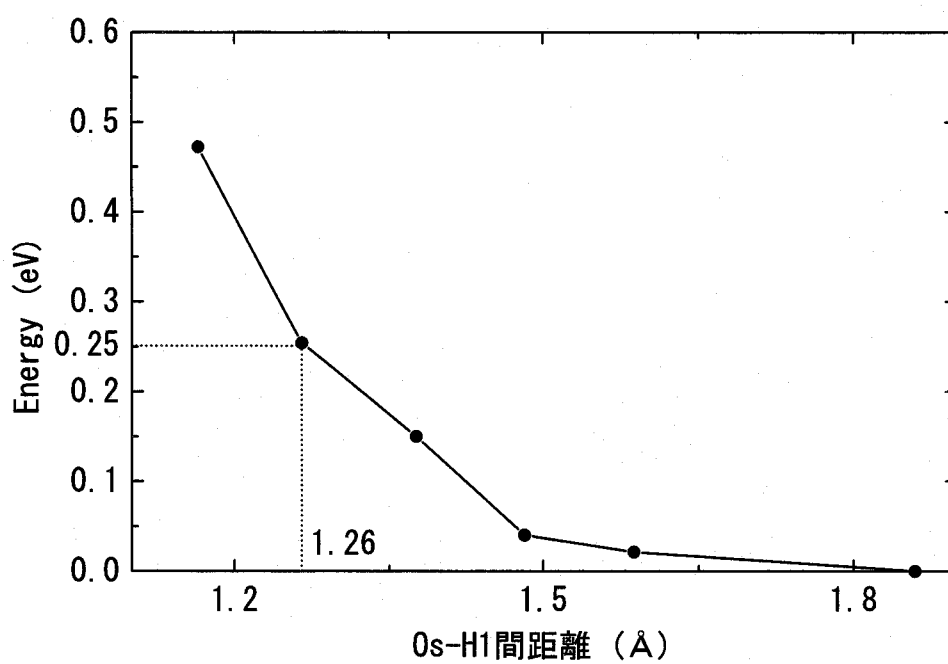


図 7.7: O1-H1 の結合が切れるために必要なエネルギー

7.3.3 電界の効果

次に、図 7.6 に電界を印加し、O1-H1 の解離において、電界を印加することによりエネルギー障壁がどのように変化するかをシミュレートした。電界の印加の仕方を、図 7.7 に示す。図 7.8 の電界は、プラスにチャージアップされた H1, Hs の移動をアシストするように印加した。また、電界強度は $0.5 \text{ (V/\AA)}$ に設定した。この強度より小さな電界は、グリッド幅の粗さなどの計算誤差に埋もれてしまうため評価することが困難である。

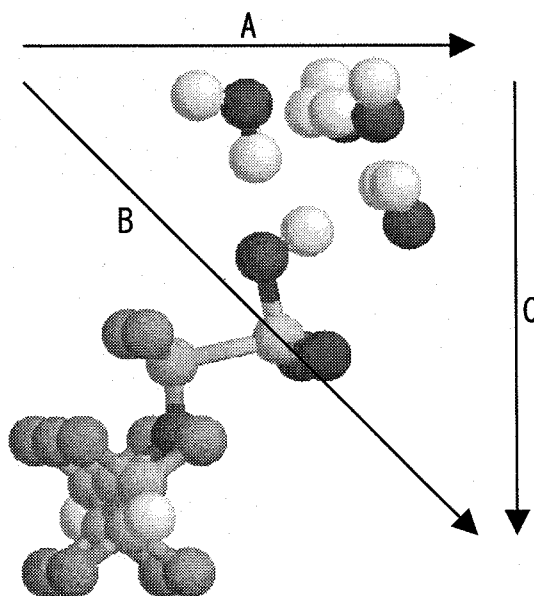


図 7.8: 電界印加方向

電界を印加したときの結果を、表 7.4 に示す。表より、B の方向に電界を印加したときが最も

表 7.4: 解離に必要なエネルギー (eV)

印加方向	A	B	C
エネルギー障壁	0.36	0.17	0.33

効果的であることが分かる。その他の方向で効果が得られなかった原因は、C では電界が Hs の移動を阻害し、A では H1 の移動に対し電界は何ら作用していないことが考えられる。これらの結果より、電界が印加される方向によっては、外部電界は水分子の解離をアシストすることが確認された。

7.4 結言

本章では、7.2 節で計算した純水中の水分子の解離エネルギーと、7.3 節で計算したイオン交換樹脂の触媒作用のもとでの水分子の解離エネルギーと比較を行うことにより、イオン交換樹脂の触媒効果と触媒作用のメカニズムの解明を行った。さらに、電界を印加することにより、イ

オン交換樹脂の触媒作用における電界の効果を計算した。以下に、本章の計算により得られた成果を示す。

- 強酸性陽イオン交換樹脂は、水分子から $H^+(H1)$ を奪うことにより水分子を OH^- イオンに分解し、一方で自らの $H^+(Hs)$ を他の水分子に放出して H_3O^+ イオンを生成する。この過程において、水分子の解離エネルギーは 0.25 (eV) であり、純水中の解離エネルギー 0.49 (eV) より小さくなることから、強酸性陽イオン交換樹脂は水分子解離の触媒として働く。
- イオン交換樹脂の触媒作用のもとで、樹脂が水分子から奪う $H^+(H1)$ と放出する $H^+(Hs)$ の動きをアシストするように電界を印加すれば、水分子の解離エネルギーは小さくなる。

第8章 総括

本研究は、以下のことを目的とした。

- 実空間差分法を第一原理分子動力学の計算手法として確立されたものにする。
- 従来の計算手法では実現が困難であった電界下の表面電子状態や薄膜の電子状態の解析に適用し、計算結果を実験結果と比較することにより本手法で電界下のシミュレーションが可能であることを実証する。そして、本手法の有用性を明らかにする。

本研究で得られた成果は、以下のようにまとめることができる。

第1章では、本研究の目的と背景について述べた。

第2章では、第一原理分子動力学を行うにあたって必要な量子力学と密度汎関数理論の基礎理論と、「第一原理」という言葉の定義、現在の主な第一原理電子状態計算手法についての簡単な説明を行った。

第3章では、まずはじめに実空間差分法に基づく第一原理分子動力学計算を行うにあたり必要な基礎知識の説明を行った。次に、3.3.1節では従来の実空間差分法の問題点であった全エネルギーの非物理的な変化の問題を解決する Timesaving Double-Grid 法の説明と、その有用性の実証を行った。また、3.4節では静電電子間ポテンシャルの計算するための Multicenter Multipole Expansion (MME) 法の紹介と、静電電子間ポテンシャルの計算の高速化法について説明した。そして最後に、周期境界や孤立境界、螺旋周期境界など色々な境界条件を組み合わせた場合におけるロングレンジポテンシャルの計算方法の一例を示した。以下に、第3章のテスト計算により得られた結論を述べる。

(1) Double-Grid 法を用いれば、Double-Grid 法を用いない方法よりも小さなカットオフエネルギーで計算できる。

(2) Double-Grid 法により、従来の実空間差分法の欠点であったグリッドと原子核の相対的な位置関係により全エネルギーが非物理的な振動をしてしまうという問題を簡単に解決できる。Double-Grid 法は、このような非物理的な振動を抑える働きをする。

(3) 孤立境界条件を用いる方法では、境界面での静電電子間ポテンシャルの計算が問題になることが指摘されていたが、本研究で開発した MME 法により、コンピューターに負荷をかけることなく高精度に計算できる。

(4) 本研究で開発した共役勾配法の前処理を行えば、前処理を行わない場合に比べ半分程度の計算時間で静電電子間ポテンシャルの計算ができる。

(5) Double-Grid 法、MME 法により、実空間差分法による第一原理分子動力学計算手法は、従来の平面波展開法に比べて劣る点は解消できる。

第4章では、一般的な分子動力学法で用いられている電子系のエネルギーの最小化法と、本研究で開発した Direct Minimization (DM) 法について説明を行った。そして、従来の方法で計算が困難であった金属的な系の計算を行うことにより、次のような結論を得た。

(1) フェルミ準位近傍の占有数にフェルミ分布を用いた方法は、金属的な系についてエネルギー

の最小値を与えるという保証はない。

(2) フェルミ分布を用いた方法は、温度 T が計算結果を左右するパラメータになる。

(3) DM 法では、金属的な系に対して、計算結果を左右するパラメータを入力することなく最安定な電子状態が得られる。

第5章では、タングステン (011) 表面、モリブデン (011) 表面において、吸着原子が吸着する吸着サイトの計算と吸着した原子が電界蒸発する素過程のシミュレーション、吸着原子が蒸発するための必要な閾値電界の計算を行った。以下に第5章の計算から得られた成果を述べる。

(1) タングステン (011) 表面、モリブデン (011) 表面のどちらにおいても、吸着原子は Hollow site にした場合が最も吸着エネルギーが大きい。

(2) Hollow site に吸着原子が電界蒸発するために必要な閾値電界は、タングステン (011) 表面で約 $6 \text{ (V/\AA)}$ 、モリブデン (011) 表面で約 $5 \text{ (V/\AA)}$ であることが第一原理計算の計算結果として得られた。この値は、実験値の $5.7 \text{ (V/\AA)}$ 、 $4.6 \text{ (V/\AA)}$ に定性的に一致しており、本研究で開発した第一原理計算手法で、電界下の物理現象の定性的な議論が可能であると言える。

(3) 電界のみを考慮した第一原理計算でも電界蒸発の定性的な議論が可能であることから、探針との強い相互作用がある場合などを除けば、電界蒸発過程において表面吸着原子に大きな影響を及ぼす要素は、電流ではなく外部電界であると考えられる。

第6章では、まず 6.2.2 節で薄膜に直接電界を印加することにより、薄膜内で電子が感じるポテンシャルの変化と電子密度分布の変化を計算し、実験により予想されている事実との比較を行った。次に 6.2.3 節では、本手法が電界による原子位置の変化を正確に計算できることを確認するために、強電界下のアルカリハライド薄膜の分子動力学計算を行った。以下に、第6章の計算により得られた成果を示す。

(1) 電界下の金属薄膜は、表面に存在する自由電子が反対側の面に移動することにより、薄膜内部での電界が打ち消される。

(2) 電界下の絶縁体薄膜は、原子の近傍で電子密度分布が変化するだけで、電子移動によるスクリーニングの効果はなく、薄膜内部で電界が生じる。

(3) 電界下のアルカリハライド薄膜は、電界により格子が歪むことにより分極率が増加する。

(4) 上の3つの結果は実験結果より予想されている事実とほぼ一致しており、現在までの予想に対する第一原理計算による実証が得られたと同時に、実空間差分法により電界下でのシミュレーションが可能であることが分かった。

第7章では、7.2 節で計算した純水中の水分子の解離エネルギーと、7.3 節で計算したイオン交換樹脂の触媒作用のもとでの水分子の解離エネルギーと比較を行うことにより、イオン交換樹脂の触媒効果と触媒作用のメカニズムの解明を行った。さらに、電界を印加することにより、イオン交換樹脂の触媒作用における電界の効果を計算した。以下に、第7章の計算により得られた成果を示す。

(1) 強酸性陽イオン交換樹脂は、水分子から $\text{H}^+(\text{H1})$ を奪うことにより水分子を OH^- イオンに分解し、一方で自らの $\text{H}^+(\text{Hs})$ を他の水分子に放出して H_3O^+ イオンを生成する。この過程において、水分子の解離エネルギーは 0.25 (eV) であり、純水中の解離エネルギー 0.49 (eV) より小さくなることから、強酸性陽イオン交換樹脂は水分子解離の触媒として働く。

(2) イオン交換樹脂の触媒作用のもとで、樹脂が水分子から奪う $\text{H}^+(\text{H1})$ と放出する $\text{H}^+(\text{Hs})$ の動きをアシストするように電界を印加すれば、水分子の解離エネルギーは小さくなる。

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian Inc. (1998).
- [4] D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. B **2**, 2887 (1970); E. J. Baerends, D. E. Ellis, and P. Ros, Chem. Phys. **2**, 41 (1973); B. Delley and D. E. Ellis, J. Chem. Phys. **76**, 1949 (1982); O. Gunnarsson, J. Harris, and R. O. Jones, Phys. Rev. B **15**, 3027 (1977); T. Ziegler and A. Rauk, Theor. Chim. Acta. **46**, 1 (1977); H. Sambe and R. H. Felton, J. Chem. Phys. **62**, 1122 (1975); B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, and J. F. Sabin, J. Chem. Phys. **71**, 4993 (1979); A. D. Becke and R. M. Dickson, J. Chem. Phys. **92**, 3610 (1990); H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978); C. Satoko, Chem. Phys. Lett. **83**, 111 (1981).
- [5] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [6] M. P. Teter, M. C. Payne, and D. C. Allan, Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989); M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **64**, 1045 (1992).
- [7] B. L. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee, Phys. Rev. B **42** 1394 (1990); G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 1045 (1992).
- [8] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994); J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **50**, 11355 (1994); X. Jing, N. Troullier, D. Dean, N. Binggeli, J. R. Chelikowsky, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **50**, 12234 (1994); J. R. Chelikowsky, X. Jing, K. Wu, and Y. Saad, Phys. Rev. B **53**, 12071 (1996).

- [9] F. Gygi and G. Galli, Phys. Rev. B **52**, R2229 (1995).
- [10] J. Bernholc, J.-Y. Yi, and D. J. Sullivan, Faraday Discuss. Chem. Soc. **92**, 217 (1991); E. L. Briggs, D. J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **52**, R5471 (1995); E. L. Briggs, D. J. Sullivan, and J. Bernholc, Phys. Rev. B **54**, 14362 (1996); A. P. Seitsonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **51**, 14057 (1995); T. Hoshi, M. Arai, and T. Fujiwara, Phys. Rev. B **52**, R5459 (1995); T. Hoshi and T. Fujiwara, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 3710 (1997).
- [11] T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999).
- [12] X. -P. Li, R. D. Nunes, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47** 10891 (1993); P. Ordejón, D. A. Darbold, R. M. Martin, and M. P. Grumbach, Phys. Rev. B **51**, 1456 (1995); P. Ordejón, D. A. Darbold, R. M. Martin, and S. Itoh, Phys. Rev. Lett. **75**, 1324 (1995); S. Itoh, P. Ordejón, D. A. Darbold, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **53**, 2132 (1996); P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B **53**, R10441 (1996); E. Hernández and M. J. Gillan, Phys. Rev. B **51**, 10157 (1995); E. Hernández, M. J. Gillan, and C. M. Goringe, Phys. Rev. B **53**, 7147 (1996); W. Yang, Phys. Rev. B **56**, 9294 (1997); D. M. York, T. S. Lee, and W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80**, 5011 (1998); A. E. Carlsson, Phys. Rev. B **51**, 13935 (1995); J. M. Millam and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **106**, 5569 (1997); R. Baer and M. H. Gordon, J. Chem. Phys. **107**, 10003 (1997); K. R. Bates, A. D. Daniels, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **109**, 3308 (1998); U. Stephan, D. A. Drabold, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **58** 13472 (1998); M. Challacombe, J. Chem. Phys. **110**, 2332 (1999).
- [13] F. Mauri, G. Galli, and R. Car, Phys. Rev. B **47**, 9973 (1993); F. Mauri and G. Galli, Phys. Rev. B **50**, 4316 (1994); J. Kim, F. Mauri, and G. Galli, Phys. Rev. B **52**, 1640 (1995).
- [14] T. Kawai and K. Watanabe, Ultramicroscopy **73**, 205 (1998).
- [15] K. Hirose and T. Ono, Phys. Rev. Lett., 投稿中.
- [16] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934); P. Nozierse and D. Pines, Phys. Rev. **111**, 442 (1958); U. von Barth and L. Hedin, J. Chem. Phys. C, **5** (1972); J. F. Janack, V. L. Moruzzi, and A. R. Williams, Phys. Rev. B **12**, 1257 (1975); S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [17] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [18] D. R. Hamman, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43** 1494 (1979); G. B. Bachelet, D. R. Hamman, and M. Schluter, Phys. Rev. B **26** 4199 (1982).
- [19] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [20] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [21] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [22] K. Kobayashi, Comput. Mater. Sci. **14**, 72 (1999).

- [23] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1979).
- [24] A. D. Becke, Phys. Rev. A **33**, 2786 (1986); A. D. Becke, J. Chem. Phys. **97** 9173 (1992).
- [25] 砂川重信, 理論電磁気学, 紀伊国屋書店 (1965).
- [26] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **88**, 60 (1988).
- [27] 森正武, FORTRAN77 数値計算プログラミング, 岩波書店 (1995).
- [28] 山下次郎訳, キッテル固体物理学入門 (全2巻), 丸善 (1972).
- [29] G. W. Fernando, G. X. Qian, M. Weinert, and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **40**, 7985 (1989); G. X. Qian, M. Weinert, G. W. Fernando, and J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett. **64**, 1146 (1990); M. Weinert and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **45**, 13709 (1992).
- [30] R. M. Wentzcovitch, J. L. Martins, and P. B. Allen, Phys. Rev. B **45**, 11372 (1992).
- [31] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165 (1978).
- [32] M. R. Pederson and K. A. Jackson, Phys. Rev. B **43**, 7312 (1991).
- [33] B. Dunlap, Phys. Rev. A **29**, 2902 (1984); Chem. Phys. **125**, 89 (1988).
- [34] J. E. Northrup, M. T. Yin, and M. L. Cohen, Phys. Rev. A **28**, 1945 (1983).
- [35] 中村勝吾, 日本金属学会会報 **10**, 13 (1971); G. L. Kellogg, Phys. Rev. B **29**, 4304 (1984).
- [36] 坂田亮, 物性科学, 培風館 (1989).
- [37] R. Cárdenas, J. Langúnez-Otero, and A. Flores-Rivero, Int. J. Quantum Chem., **68**, 253 (1998).
- [38] 立蔵洋介, 大阪大学卒業論文, 大阪大学 (1998).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、その機会を与えていただき、懇切なる御指導と適切なる御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 広瀬喜久治教授に深甚なる謝意を表します。また、数々の御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科 芳井熊安教授、森田瑞穂教授、片岡俊彦教授、青野正和教授、森勇藏教授、梅野正隆教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、常に御助言を賜りました高知工業高等専門学校 杉山和久教授、大阪大学大学院工学研究科 後藤英和助教授、桑原裕司助教授、稲垣耕司助手、故坂本正雄学内講師に深く感謝いたしますとともに、多くの御指導をいただきました精密科学専攻の諸先生方に謝意を表します。本研究の実施にあたり、ノルム保存型擬ポテンシャルデータベース (NCPS97) を提供していただきました科学技術庁無機材質研究所 小林一昭主任研究官に深く感謝いたします。

そして、日頃の有益な御助言を賜りました株式会社荏原製作所 小畠巖貴氏に御礼申し上げます。また、プログラムの開発にあたり、株式会社日立製作所 中村隆喜氏の御協力があったことをここに記し感謝します。さらに、本研究の実施に際し、労を厭わず御協力いただきました大阪大学工学研究科 大橋和朗氏に感謝します。本研究に関して、御意見をいただきました大阪大学工学研究科 佐々木博之氏に感謝します。

また、研究会などを通じて御討論をいただきました日本電子株式会社 堤建一氏、株式会社シリコンテクノロジー 岡田浩巳氏、大阪大学大学院工学研究科 藤本義隆氏、塚本茂氏、角田信彦氏、戸田勝之氏をはじめとする広瀬研究室卒業もしくは在籍中の諸氏に感謝します。

最後に、日頃の研究活動の遂行にあたり、日本学術振興会から特別研究員として、研究奨励金を賜りました。ここに謝意を表します。