

Title	個体における電子状態密度を求める一方法 (Recursion法)
Author(s)	寺倉, 清之
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1978, 31, p. 29-36
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65396
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

固体における電子状態密度を求める 一方法 (Recursion 法)

東京大学物性研究所 寺 倉 清 之

§ 1. はじめに

固体物理に於ける理論計算も計算機の発展に伴って、現実の「物」に即していることがますます要求されるようになってきた。ここで「物に即する」というのに2つの面がある。1つは物を構成する元素の特性を忠実に計算の中に取り入れることであり、2つめは、物はこれ迄固体論で理想化されて扱われてきたような完全に周期的なものではなく、表面があり、欠陥があるということを考えることである。これには、表面とか欠陥に伴った特有の現象があるという積極的な意味もある。

ここでは一電子近似に基く電子状態の計算を扱うが、その範囲では上の2つの面のうち、第1の面は一電子に対するポテンシャルをいかに現実的に選ぶかということになる。一方、第2の面はそのポテンシャルの配置の問題である。以下の議論の主題は後者に関わる。

前に述べたように、これ迄の固体論の主な対象は完全結晶であった。教科書を紐解けばまず原子の規則的な配列の図があり、ブロッホの定理の説明があり、いつの間にか得体の知れない K -空間へと誘い込まれてしまう。ところが、表面や欠陥の問題になると、周期性が破れて K -空間があまり役に立たなくなることが多い。そこで、それを諦めてしまうと頼れるのは真に実在する「実空間」でしかない。実空間での原子配列から目を離さないでやっといこうということになる。

さてここで、後述の“recursion法”の創始者の一人である V. Heine がきまって引用する黒体輻射のエネルギー分布についての法則に触れておこう。即ち、輻射密度のエネルギー分布は、容器の大きさが波長にくらべて十分に大きい時は、容器の形状によらないというのである。このことは勿論電子系の状態のエネルギー分布(状態密度)についてもいえる。このことから次のように予想する。ある与えられた点での電子密度のエネルギー分布(局所状態密度)は、その点の周りの適当に大きな領域での環境を正直に考慮してさえおけば、その外の領域の様子にはあまり依らずにはほぼ正しく求めることができるであろう。実際上の問題としては、外の領域をできるだけ上手に近似して、正直に扱わねばならない領域を小さくするか、あるいは正直に扱うべき領域が大きくても実行可能な計算手段を見つけることである。recursion法はどちらかといえは後者の試みに属する。

§ 2. recursion法の原理

詳しくは文献 1、2 を参照していただくことにして、概略を述べておく。先ず、形式的な側面から始めよう。対象となる系に対して我々はハミルトンニアン H を得たとする。解きたいのは本質的には

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1)$$

なる固有値問題である。大きな系の場合には固有値の分布はほぼ連続であり、 E_i や Ψ_i 自身は小さな摂動に関しても安定な量ではない。ところが、状態密度は前節で述べたように安定な量である。しかも、我々が実験と比較したい量は状態密度と密接に結びついているものが多い。そこで、問題に応じて波動関数 $\tilde{\psi}_0$ を考え、状態密度の $\tilde{\psi}_0$ への射影を

$$n(E) = \sum_i \alpha_i^2 \delta(E - E_i) \quad (2)$$

$$\alpha_i = \langle \tilde{\psi}_0 | \Psi_i \rangle \quad (3)$$

で定義し、 $n(E)$ を求めることにする。

$\tilde{\psi}_0$ から出発し、次の漸化式で定義される $\{\psi_n\}$ を求める。

$$\tilde{\psi}_{n+1} = b_{n+1} \psi_{n+1} = (H - a_n) \psi_n - b_n \psi_{n-1} \quad (4)$$

$$\langle \psi_n | \psi_{n+1} \rangle = \langle \psi_{n-1} | \psi_{n+1} \rangle = 0 \quad (5)$$

ただし、 $\psi_0 = \tilde{\psi}_0 / b_0$ 、 $\psi_{-1} = 0$ とする。これから a_n 、 b_n は

$$a_n = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle \quad (6)$$

$$b_n^2 = \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (7)$$

となる。 ψ_n は規格化されているが、 $\tilde{\psi}_n$ はそうでなく b_n^2 がその規格化積分である。(4)式より

$$b_{n+1} = \langle \psi_{n+1} | H | \psi_n \rangle \quad (8)$$

が成立することがわかる。さらに又、(4)、(5)より

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{n,m} \quad (9)$$

$$\langle \psi_n | H | \psi_m \rangle = 0 \quad (|m - n| > 1 \text{ の時}) \quad (10)$$

が自動的に満足されることも証明できる。これらのことを物理に焼き直せば、我々は与えられた系を等価な一次元鎖に変換したことになる。 a_n は鎖上の格子点 n にある原子のエネルギーレベル、 b_{n+1} は n と $n+1$ 番目の原子間のとび移り積分とみなすことができる。

このようなプロセスによって固有値方程式は

$$\begin{vmatrix} (E-a_0) & b_1 & & & & \\ b_1 & (E-a_1) & b_2 & & & \\ & b_2 & \ddots & & & \\ & & & (E-a_n) & b_{n+1} & \\ & & & & b_{n+1} & (E-a_{n+1}) \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

のように3重対角行列 (tridiagonal matrix) となる。この固有値、固有ベクトルを求める方法はよく知られている。しかし、筆者をも含めてこの方面の専門家でない人を念頭に置いて、文献2に沿ってもう少し先迄説明しておこう。

$\{\phi_n\}$ は出発の状態 $\tilde{\psi}_0$ で特長づけられる部分空間を張るベクトルの組をつくる。従ってその部分空間内では固有状態 Ψ_i は $\{\phi_n\}$ で展開できる。

$$\Psi_i = v(E_i) \sum_m p_m(E_i) \phi_m \quad (12)$$

$\{\phi_n\}$ が漸化式(4)を満足することから、 p_m についての次の漸化式が求まる。

$$b_{k+1} p_{k+1}(E) = (E - a_k) p_k(E) - b_k p_{k-1}(E) \quad (13)$$

ただし、 $p_{-1} = 0$ とし、便宜上 $p_0 = 1/b_0$ とする。 Ψ_i が規格化されていることから

$$v^2(E_i) = \left[\sum_l \{p_l(E_i)\}^2 \right]^{-1} \quad (14)$$

が得られる。又、容易に

$$a_i = v(E_i) \quad (15)$$

であることがわかる。従って(2)は

$$n(E) = \sum_i \left[\sum_l \{p_l(E_i)\}^2 \right]^{-1} \delta(E - E_i) \quad (16)$$

となる。

実際の計算では固有値を求める行列式は適当な次数Nで切ってしまう。その結果得られる固有値の組を $\{E_i^N\}$ 、状態密度を $n^N(E)$ と表わそう。我々は状態密度そのものにも興味を持つが、適当な関数 $f(E)$ に $n(E)$ を重みとしてかけた積分

$$\int f(E) n(E) dE$$

が問題となることが多い。積分をフェルミ・エネルギー迄としておいて、 $f(E) = 1$ ならば電子数であるし、 $f(E) = E$ ならば構造エネルギーとも呼ばれる量になる。Nが有限の場合は

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(E) n(E) dE = \sum_{i=1}^N f(E_i^N) w_i^N, \quad (17)$$

$$w_i^N = \left[\sum_{l=0}^N \{p_l(E_i^N)\}^2 \right]^{-1} \quad (18)$$

となる。

次に、 $p_l(E)$ は重み $n^N(E)$ のもとでの l 次直交多項式であり、 E_i^N は $p_N(E)$ の零点であることを示す。そうすれば (17), (18) は Gauss の積分公式であることがわかる。まず (13) の漸化式より

$$\begin{aligned} p_1 &= (E - a_0) / b_0 b_1 \\ p_2 &= \{ (E - a_0)(E - a_1) - b_1^2 \} / b_0 b_1 b_2 \\ &\vdots \\ p_k &= D_k / b_0 b_1 \cdots b_k \end{aligned}$$

ただし

$$D_k = \begin{vmatrix} (E - a_0) & b_1 & & & & & \\ & b_1 & (E - a_1) & b_2 & & & 0 \\ & & & b_2 & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & 0 & & (E - a_{k-2}) & & \\ & & & & b_{k-1} & & \\ & & & & & & (E - a_{k-1}) \end{vmatrix}$$

が導かれる。 $p_l(E)$ は明らかに E の l 次多項式であり、 N 次で切られた固有値方程式の根 E_i^N は $p_N(E)$ の零点であることがわかる。 p_l が直交多項式であることは

$$\psi_n = p_n(H) \tilde{\psi}_0 = \sum_i \alpha_i p_n(E_i^N) \Psi_i$$

が成り立つことから

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \sum_{i=1}^N (\alpha_i^N)^2 p_n(E_i^N) p_m(E_i^N) = \int p_n(E) p_m(E) n^N(E) dE = \delta_{nm}$$

が直ちに導かれる。

以上は定積分についてであるが、例えば

$$\int^E n(E') dE' \quad (19)$$

のような不定積分は大雑把に言えば

$$f(E') = \begin{cases} 1 & ; \quad E' < E \\ 0 & ; \quad E' > E \end{cases}$$

のようにしておけばよい。上記不定積分が求まると $n(E)$ はそれを微分すれば求まるわけである。この辺の工夫についての詳細は文献 2 を参照されたい。

このように、一度 $\{a_i, b_i\}$ が求まれば、固有値 E_i^N を求め、重み w_i^N を計算して上述のように $\int n(E') dE'$, $n(E)$ 等を求めるのは数学上の決まった手続きになっており、既に数値計算のプログラムも完成されている。

そこで物理の問題に立ち帰って ψ_n の意味、 a_n, b_n の計算の仕方をもう少し具体的に説明しておこう。“recursion法”の適用はまだそれ程一般化されていない。そこで、ここでも固体内の波動関数が原子波動関数の一次結合で表わされ、かつ原子波動関数が規格直交系をなす場合を扱うことにする。さらに簡単の為に、各原子はただ一つの原子軌道を持つとし、それを格子点 t によって指定し ϑ_t と表わす。(3)式での $\tilde{\psi}_0$ は例えば注目する原子(それを $t=0$ とする。)の原子軌道 ϑ_0 である。我々の近似内では

$$H\tilde{\psi}_0 = H\vartheta_0 = \sum_t \langle \vartheta_t | H | \vartheta_0 \rangle \vartheta_t$$

となるから(4)式より

$$b_1\psi_1 = \sum_{t \neq 0} \langle \vartheta_t | H | \vartheta_0 \rangle \vartheta_t \quad (20)$$

となる。 ψ_1 は注目する原子の周辺の原子軌道からできている。(4)によって ψ_n を作っていくと中心の原子から順に外へと広がっていく殻上の原子軌道が主に寄与してくることがわかる。

このプロセスは紙とペンで追いかけるのはとても複雑なことである。しかし、計算機にとっては単純な繰り返し作業に過ぎない。一般に ψ_n は原子軌道関数 ϑ_t の一次結合であり、

$$\psi_n = \sum_t \lambda_{nt} \vartheta_t \quad (21)$$

計算機の中では原子軌道の数だけの配列を用意しておき、 t 番目の要素に λ_{nt} の値を入れることで ψ_n は表現できる。 a_m, b_m ($m \leq n$) が順に求まってきておれば(4)式より

$$b_{n+1}\psi_{n+1} = \sum_t \{ \lambda_{ns} (\langle \vartheta_t | H | \vartheta_s \rangle - a_n \delta_{ts}) - b_n \lambda_{n-1,t} \} \vartheta_t$$

であるから、 $\tilde{\psi}_{n+1}$ としては上の $\{ \}$ 内の値を $\tilde{\lambda}_{n+1,t}$ として t 番目の要素に入れればよい。 b_{n+1}^2 は $\sum_t (\tilde{\lambda}_{n+1,t})^2$ で与えられ、規格化された ψ_{n+1} には

$$\lambda_{n+1,t} = \tilde{\lambda}_{n+1,t} / b_{n+1}$$

とすればよい。 a_{n+1} も(6)より容易に計算できる。次に n と $n+1$ の情報を用いて同様に $n+2$ に対する量が得られる。このようにして好きなだけ進むことができる。実際上は計算機のメモリーの制限で原子軌道数は制限され、有限のクラスターを扱うことになる。もし、 N 個の軌道からなるクラスターを扱おうと、本来 N 個の固有状態しかないから、たかだか N 段のプロセスの後には ψ_n は 0 になってしまう。真正直にこうしてしまうのでは、有限クラスターそのものを解いたことになる。実際は適当な段階(15~20段)迄は正直に計算を遂行し、その後は最

後に得られた a_f, b_f をそのまま 100 段程度迄拡張する。このことは物理的にはクラスターを a_f, b_f で特長づけられる媒質につけたことになるであろう。このトリックは recursion 法の面白いところである。

§ 3. recursion 法の長所と短所

これ迄に述べてきたことからわかるように、この方法は系全体の状態を知る為ではなく、局所的な状態を直接的に導いてくることを狙っている。従ってその目的に沿っている場合は非常に効率が良い。周期性のない系に対して局所的な情報を得る為には特に有効である。この意味で、表面、特にコーナー、エッジ及びステップにある原子の状態を知るのに今後一層使われる可能性がある。しかし、§ 5. でも述べるように適用に際して種々の制限があるという不便さがある。

§ 4. 適用例

多くの問題に適用されている。例えば、非晶質半導体の電子状態や格子振動、遷移金属表面の電子状態等である。ここでは筆者らが行った bcc 遷移金属の表面電子状態の計算の例を示したい（文献 3）。

遷移金属の d バンドは原子軌道関数の一次結合でよく近似できることが知られている。隣り合う軌道間のハミルトニアン行列要素も与えられたポテンシャルから計算できる。図 1 には recursion 法で計算された完全結晶での状態密度に対応するもの（破線）と (001) 面上の原子の持つ状態密度に対応するもの（実線）が示されている。用いたクラスターは約 1000 個の原子からなっているから、d 軌道の 5 重縮退を考慮すると約 5000 の軌道を扱ったことになる。図 1 の結果はもっと正確なバンド計算によるもの（文献 4）と本質的な点ではよく一致している。

計算センターのニュースの記事としては、計算時間等を報告すべきだと思うが、最近の大阪大学から東大物性研への転勤の際にそれに必要なデータを捨ててしまったらしい。誠に申し訳ない次第であるが、何かの参考になることを期待して Cambridge 大学で使っている IBM370/165 で行った際の CPU タイムの例を報告しておきたい。表面の最初の 3 層目迄の状態密度の計算をするのに必要な a, b の組を 15 段迄計算するのに CPU は 1 分 12 秒であった。又、この a, b の組から状態密度、 $\int^E n(E') dE'$ 、 $\int^E E' n(E') dE'$ を計算するのに CPU で 13 秒であった。

§ 5. 今後の問題

recursion 法の適用範囲は今ではそれ程広くはない。確実に適用可能なのは、固体内の波動関数が原子軌道関数の一次結合で表わされ、かつそれらが規格直交系をなしている場合である。よ

り現実的なものにするためには、基底関数の非直交性を扱えるようにしなくてはならない。これにはいくつかの試みがあるが処方箋は必ずしも完成されていない。

§2 の最後に述べたことであるが、クラスターの外部を記述する (a, b) のつくり方があいまいである。特に縮退のある軌道の場合には (a_n, b_n) は n を 15~20 段くらい迄計算しても一定値に収束しそうな気配がない。この点についてはまだ工夫の余地があるように思える。

§ 6. お わ り に

筆者は数値計算の専門家ではなく、内容がその方面の専門の方にはあまりに幼稚であったかも知れないし、重大な誤解をしていたりするかも知れないと恐れる。お気づきの点はお教え願えれば幸いである。

なお、ここに述べた方法の骨組のプログラムとその簡単な説明は下記宛に請求されれば快く送ってもらえるものであることを付け加えておきたい。

Mr. C. M. M. Nex
Cavendish Laboratory
Madingley Road
Cambridge CB3 0HE
England

最後に、この方法は Haydock, Heine と Kelly の 3 人の物理の人達によって具体的な物理の問題を解く為と考え出されたのであるが、数学専門の Nex の絶大な、しかも地味な助力が得られたことは見逃すことのできないことである。特に、与えられた (a, b) の組から (19) のような不定積分を計算し、それから $n(E)$ を求めるというプロセスは Nex によるものである。これによってこの方法が大巾に改良されたといって過言ではない。Nex は Cavendish 研究所の理論グループの数値計算の世話を見るのが本職であり、我々としては、そのような人材が得られる体制というか、国柄というか、そういうものが羨ましい限りである。勿論、これは自らの怠惰のために、数値計算や計算機の勉強を疎かにしている者の繰り言だとお叱りをいただくことになるかも知れない。

ともあれ、上記の方々がこの小文を書くことを快く承諾してくれたことに感謝したい。

文 献

- 1) R. Haydock, V. Heine and M. J. Kelly ; J. Phys. C (Solid St. Phys.) 8 2591 (1975).
- 2) C. M. M. Nex ; J. Phys. A (Math. Gen.) 11 653 (1978).

- 3) K. Terakura, I. Terakura and Y. Teraoka ; to be published in the Proceedings of the International Conference on Solid Films and Surfaces (July 1978, Tokyo).
- 4) K. Terakura and I. Terakura ; J. Phys. Soc. Japan 39 356 (1975).

図の説明

図1. 本文§ 4 参照

