

平面波基底の第一原理計算法(第一回)

香山正憲*

1. はじめに

理論と計算手法の進歩、汎用コードの開発・普及により、物質・材料の研究開発で、第一原理計算が頻繁に用いられるようになってきている。結晶や表面・界面、合金や格子欠陥、アモルファスなど、様々な系の安定構造やエネルギー、諸性質を電子挙動まで掘り下げて探ることができる。実験観察と組み合わせて物性発現の機構を解明したり、近年では機械学習やデータベースと組み合わせて、物質・材料の探索・予測・設計の可能性を広げるなど、第一原理計算は、材料科学・工学に広範なインパクトを与えている。材料研究者も、第一原理計算の原理や汎用コードの計算の概要を理解し、精度や適用性、計算条件の知識を持つことが望ましい。

筆者はこれまで、密度汎関数理論に基づく「平面波基底の第一原理計算法」のプログラム開発や関連する計算手法開発を行い、それらを微視的観察と連携させ、エネルギー環境材料や構造材料の構造や性質の解明・設計に取り組んできた。第一原理計算では、電子の波動関数を何らかの「基底関数」の線形結合で展開する。平面波基底の第一原理計算法は、基底関数に平面波を用いる手法であり、「第一原理擬ポテンシャル法」と総称される手法である。原子間結合を担う価電子のみを扱うので、全電子を扱う方法よりも負荷が少なく、巨大な固有値問題を新規アルゴリズムで効率的に解くので、比較的大規模な構造が扱える。VASP, CASTEP, ABINITなどの汎用ソフトは、全て、この手法を実行するものである。

今回、平面波基底の第一原理計算法の原理、概要、計算技術を講義する。大学院集中講義や勉強会で用いたノートを基にしている。第2章、3章で密度汎関数理論に基づく第一原理計算の全体像を概説する(第一回掲載分)。第4章では、第一原理擬ポテンシャル法の原理を説明し、第5章、6章

で、平面波基底を用いた第一原理擬ポテンシャル法のハミルトニアン、全エネルギー、電子密度分布、原子に働く力等の表式や演算の方法・手順を具体的に説明する(ここまで、第二回、三回掲載分)。原子近傍のポテンシャルや波動関数の取り扱いが鍵であり、また、フーリエ変換など逆空間表現を駆使して効率化を図る。第7章では、Car-Parrinelloの第一原理分子動力学法に端を発する基底状態計算の「高速化技法」について説明する(第四回掲載分)。

2. 第一原理計算の基礎：基本的近似と密度汎関数理論

(1) 第一原理計算とは

本章と次章では、「平面波基底の第一原理計算法」以外の手法も含めた、第一原理計算全体の基礎や方法論を概説する。物質・材料の安定構造や性質は、原子間結合の担い手である電子に支配される。第一原理計算とは、量子力学と統計力学の理論のみにより、物質・材料中の電子や原子の挙動を高精度に再現・予測する計算手法である。分子を扱う量子化学の理論や手法もあるが、結晶や固体には、固体物理で発展したバンド理論が用いられる⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。本講義では後者を扱う。

結晶のように周期性のある系(同じ構造単位(単位胞, ユニットセル)が繰り返す系)の電子構造は、バンド理論に基づいて計算される(バンド計算という)。さらに電子構造に基づいて、全エネルギー(凝集エネルギー)、安定原子配列、原子に働く力、応力、弾性定数、熱的・電子的・磁氣的・光学的性質等、様々な物理量が計算できる。点欠陥・転位、表面・界面、アモルファスなどの諸構造や、拡散、偏析、変形・破壊、吸着・反応といった諸現象も、大きなセル(スーパーセル)が繰り返すモデル構造を用いて扱える。結晶の単位胞は、比較的単純な金属や化合物では通常1~数原子、スーパーセルは数十~数百の原子を含む。計算時間は原子数(電子

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門; 名誉リサーチャー(〒563-8577 池田市緑が丘1-8-31 産総研関西センター)

Lecture Notes on First-Principles Methods Using a Plane-Wave Basis Set (Part 1); Masanori Kohyama

(Research Institute of Electrochemistry, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka)

Keywords: *density-functional theory, Kohn-Sham equation, Brillouin zone, Bloch's theorem, band structure, self-consistent field*

2021年12月1日受理[doi:10.2320/materia.61.588]

数)の2~3乗に比例して増えるので限界があるが、計算機能力と手法・アルゴリズムの進歩で扱える対象が拡大している。

こうした第一原理計算は、基礎である密度汎関数理論の確立、第一原理擬ポテンシャル法など高精度且つ高効率の手法の開発、基底状態計算の高速化技法の開発など、1980年代から90年代に飛躍的に発展し、基幹部分が開発された。原子の動きのたび毎に大規模電子構造計算を行い、原子の挙動を高精度に扱う第一原理分子動力学法も実現している。材料の機械的性質に関する第一原理計算も急増している⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

(2) 断熱近似と平均場近似

原子核に比べて桁違いに小さな質量の電子は、原子核の動きに速やかに追従し、その時の原子配置に対し瞬時に最安定状態をとると見なせる。従って、通常的第一原理計算では、固定した原子配置の電子構造を計算する(断熱近似, Born-Oppenheimer 近似)。多くの現象はこの立場で扱えるが、電子系と原子系の間に直接のエネルギー移動が生じる現象(格子振動による電子の散乱など、電子格子相互作用)は扱えない。

一方、物質中の電子集団は、静電相互作用とパウリの原理の元で複雑な多体相互作用により運動しており、単純な解析的取り扱いは不可能である。通常、各電子が他の電子からの平均的ポテンシャル場の中で独立に運動しているという描像を用いる(平均場近似)。

パウリの原理からフェルミ粒子である電子の集団の全体の多電子波動関数は、スピンを含めた電子の交換に対しマイナスになる(反対称)。この性質を満たす多電子波動関数の形の一つがスレーター行列式で、ここから平均場近似として、多電子が互いに①静電相互作用と②交換相互作用を持って平均場中を運動する描像が構築される(Hartree-Fock 近似)。この段階では、①、②以外の電子間のダイナミックな相互作用(③相関相互作用(電子相関))は取り入れられない。次節の密度汎関数理論は、実質は平均場近似だが、①、②、③の多電子間相互作用を全て取り入れる試みである。

(3) 密度汎関数理論

多電子間相互作用の取り扱いが計算の精度を決定する。バンド計算では密度汎関数理論(density functional theory; DFT)⁽⁸⁾⁽⁹⁾を用いる。分子を扱う量子化学では多電子波動関数の組み立て(スレーター行列式の線形結合など)を工夫する理論が発達したが、密度汎関数理論は、多電子波動関数でなく電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ に着目する。これは、場所 \vec{r} に電子が存在する確率、電子雲の密度分布である。

密度汎関数理論の結論は、(1)原子核やイオンからのポテンシャル場 $V(\vec{r})$ の下での電子集団の基底状態(絶対零度の最安定状態)は、ただ一つの電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ を持つ、(2)基底状態の $\rho(\vec{r})$ は、 $\rho(\vec{r})$ の汎関数である全エネルギー $E_{\text{tot}}[\rho]$ を最小にする、ということである。ここで汎関数とは、関数の関数という意味。通常関数は、値 x に対し値

$F(x)$ が対応するが、汎関数は関数形 $f(x)$ に対し値 $F[f]$ が対応する。また、汎関数 $F[f]$ は関数 f で微分できる(汎関数微分: $\delta F[f]/\delta f$)。

全エネルギー $E_{\text{tot}}[\rho]$ は次のように表される。

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{I-I} \quad (1)$$

第一項は電子系の運動エネルギー、第二項は核(イオン)-電子間のポテンシャルエネルギー、第三項は電子間静電相互作用エネルギー、第四項が複雑な多電子間相互作用を全て含む交換相関エネルギー E_{xc} 、第五項は原子核間の静電相互作用エネルギーである。第三項に $1/2$ が付くのは、この積分形では二重に数えるからである。最初の四項が ρ の汎関数である。平面波基底法では、価電子と価電子を取り去った正イオンの集団を扱うので、 $\rho(\vec{r})$ は価電子密度分布、 $V(\vec{r})$ は正イオンからのポテンシャル、 E_{I-I} は正イオン間静電相互作用になる。

(4) Kohn-Sham 方程式

密度汎関数理論から、全エネルギー汎関数 $E_{\text{tot}}[\rho]$ を最小にする $\rho(\vec{r})$ が求めれば、電子構造を解明したことになる。それを求める方程式が Kohn-Sham 方程式⁽⁹⁾である。 $\rho(\vec{r})$ が占有された一電子波動関数 $\psi_i(\vec{r})$ の電子密度分布の重ね合わせ

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

で表されるとする(2はスピンの和、 i の和は占有状態の和)。運動エネルギーを

$$T = 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3)$$

とすると

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \text{は運動エネルギー演算子, } \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right),$$

E_{tot} を最小化するための Kohn-Sham 方程式が導出される。

$$H\psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (5)$$

$$V_H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (6)$$

$$\mu_{\text{xc}}(\vec{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho]/\delta \rho \quad (7)$$

これは一電子波動関数のセット $\{\psi_i(\vec{r})\}$ を決める方程式である。 V_{eff} は、原子核(イオン)からのポテンシャル V 、電子からの静電ポテンシャル V_H 、複雑な多体相互作用を表す交換相関ポテンシャル μ_{xc} の和である。 μ_{xc} は汎関数 E_{xc} の関数微分で、それ自体も ρ の汎関数である。

この方程式は Lagrange の未定係数法から導出される。式(1)の汎関数 E_{tot} は、式(2)から一電子波動関数のセット $\{\psi_i\}$ の汎関数 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ と見なせる。 ρ についての最小化を $\{\psi_i\}$ の規格直交条件付きの最小化で実行する。そのために

$$\Omega_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] = E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] - \sum_{ij} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (8)$$

の変分 $\delta\Omega_{\text{tot}}[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^* = 0$ を扱う (注: $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r}$). 直交化は別過程で付加するとすれば

$$\Omega_{\text{tot}}[\{\phi_i\}] = E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}] - \sum_i \lambda_i (\langle\phi_i|\phi_i\rangle - 1) \quad (9)$$

で, 変分は $\delta E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^* - \lambda_i \phi_i = 0$ である. 式(1)の汎関数微分 $\delta E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^*$ は, 第二項~第四項について ρ での微分を先に行い, 式(2), (3)から Kohn-Sham 方程式が導出される.

$$\begin{aligned} \delta E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^* &= \delta T[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^* + \delta \left\{ \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \right. \\ &\quad \left. + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] \right\} / \delta\rho \cdot \delta\rho / \delta\phi_i^* \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta\rho \right] \phi_i \\ &= H\phi_i \end{aligned} \quad (10)$$

式(2), (3)はスピンを区別して扱わないので 2 が係数についている. 式(10)にも係数 2 がつくかと思われるが, 一つのスピンの状態についての汎関数微分なので係数 2 は無くてもよい. ここで $\delta E_{\text{tot}}[\{\phi_i\}]/\delta\phi_i^* = H\phi_i$ の関係は重要である (第 7 章で用いる). 式(1)の第五項 E_{I-1} は ρ を含まないので Kohn-Sham 方程式には関わらない. なお, ϕ_i^* でなく ϕ_i についての汎関数微分を行っても, ϕ_i^* についての同様の方程式になり同じである (第 6 章(5)節で扱う).

式(5)の V_{eff} は系の全電子に共通である. 静電ポテンシャル V_H は, 全電子からの寄与で, 各状態 ϕ_i の自分自身からの寄与 (自己相互作用) も含むが, μ_{xc} 内の自己相互作用で打ち消される. 電子相関の強い系では, この点がうまくいかず精度を悪くする (文献(3)の第 9 章に詳しい). 一方, 電子スピンについて区別せずに扱ってきたが, スピン分極する系等では, up と down の各スピンの波動関数 $\phi_i^\sigma (\sigma = \uparrow \text{ or } \downarrow)$ で別々に Kohn-Sham 方程式が組み立てられ, 交換相関ポテンシャル μ_{xc} が μ_{xc}^σ でスピン毎に異なる.

式(4)はシュレディンガー方程式の形 $H\phi_i = E_i\phi_i$ をしており, 固有値 E_i , 固有状態 ϕ_i を求める問題となる. 異なる固有状態の波動関数は互いに直交化している ($\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{ij}$). V_{eff} は ρ の寄与 ($\{\phi_i(\vec{r})\}$ の寄与) を含むので, 方程式は入力と出力の $\rho(\vec{r})$ が一致するように解く. これを自己無撞着 (self-consistent field; SCF) 計算という. 最終解の $\{\phi_i(\vec{r})\}$ からの $\rho(\vec{r})$ が E_{tot} を最小にする基底状態の電子密度分布である.

ここで, 式(4)の両辺に左から ϕ_i^* を作用させて積分し, 占有状態の和をとると, 右辺は $2\sum_i^{\text{occ}} E_i$ となり (2 はスピンの和), 左辺の各項は ρ や ϕ_i^* をかけた積分となり, 式(1)との比較から次式が導出される.

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}}[\rho] &= 2 \sum_i^{\text{occ}} E_i - \frac{1}{2} \int V_H(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \\ &\quad - \int \mu_{\text{xc}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{I-1} \end{aligned} \quad (11)$$

右辺第二項は, 式(6)からの $\int V_H(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ が式(1)の第三項の 2 倍になっているためである.

ところで, 密度汎関数理論で厳密に正しいことが証明され

ているのは, 式(1)の全エネルギー汎関数 E_{tot} を最小化する電子密度分布 ρ が基底状態の正しい ρ と E_{tot} を与えるということだけである. 一電子波動関数のセット $\{\phi_i\}$ は, (極論すれば) 式(2)を通じて式(1)の最小化を実行する手段 (パラメータ) である. Kohn-Sham 方程式の導出時に用いた運動エネルギーの一電子波動関数による表現式(3)も, $T + E_{\text{xc}}$ に封じ込められた多体相互作用を扱う際の一つの選択である. つまり, Kohn-Sham 方程式の一電子波動関数 ϕ_i とその準位 E_i の物理的な意味が明確でないという弱点がある. 一電子波動関数とその準位という概念自体がモデルであるためである. 固有値 E_i は最高占有準位が, 系からその電子を取り去るエネルギーに対応することが知られているが, 他の準位の意味は明確でない. 固有値 E_i は, 観測されるバンド構造 (多電子系のスペクトル) を少なくとも定性的には再現する.

(5) 局所密度近似と密度勾配近似

密度汎関数理論の最大の問題点は, $\rho(\vec{r})$ の汎関数である交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho]$ とその汎関数微分である交換相関ポテンシャル $\mu_{\text{xc}}[\rho]$ の厳密な形がわからないことである. 一方, 一様電子ガス (一様な正電荷バックグラウンド下の自由電子集団) については, 理論や数値解析から関数形がわかっている. そこで, $\rho(\vec{r})$ の空間変動が小さいとして, \vec{r} 毎にその地点の電子密度を一様電子ガスの表式に代入して用いる簡便法が局所密度近似 (local density approximation; LDA) である⁽¹⁰⁾. $\varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r})$ を交換相関エネルギー密度として

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int \varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (12)$$

$$\mu_{\text{xc}}(\vec{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta\rho = \varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r}) + \delta\varepsilon_{\text{xc}} / \delta\rho \cdot \rho(\vec{r}) \quad (13)$$

となり, 実空間メッシュ点 \vec{r}_m 毎に $\rho(\vec{r}_m)$ の値から $\varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r}_m)$, $\mu_{\text{xc}}(\vec{r}_m)$ の値を計算して与える.

実際には $\rho(\vec{r})$ の空間変動は小さくない. そこで, 電子密度に加えて密度勾配 $\nabla\rho(\vec{r})$ (厳密には $|\nabla\rho(\vec{r})|$) も取り入れて E_{xc} , μ_{xc} を表す一般化密度勾配近似 (generalized gradient approximation; GGA)⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ も提案されている.

局所密度近似を用いた計算は, 物質の凝集エネルギーを高め, ボンド長を短めに再現する傾向がある (実験値との誤差 2~5% 内外). 密度勾配近似ではかなり改善される. Fe の最安定構造が強磁性の bcc 構造であることも密度勾配近似で初めて再現される (文献(1)の第 5 章). しかし, 密度汎関数理論は基底状態を扱う理論であり, 励起状態に関わる物性値 (光学的性質等) の精度は良くない (LDA, GGA 共にバンドギャップ値は実験値の 1/2~2/3). また, フォンデルワールス相互作用は動的な電子相関に起因し, 従来の LDA, GGA では扱えなかったが, 最近, 密度汎関数理論の枠内で扱う手法が開発されている⁽¹³⁾. 一方, 強相関系といわれる物質群 (例えば NiO など) について, 密度汎関数理論では, 金属か非金属かなど基本的な電子状態の再現性も難しい場合がある. 密度汎関数理論の限界を超える理論や手法 (量子モンテカルロ法等⁽¹⁴⁾) も研究されている.

3. 第一原理計算の基礎：周期的ポテンシャル場における固有値・固有関数

(1) 格子と逆格子

結晶やスーパーセルの周期系では格子点毎に同じ単位胞が繰り返す(図1). 格子点(単位胞)の位置を示す格子ベクトル \vec{R} は, 基本並進ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ を用いて $\vec{R} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$ (l_1, l_2, l_3 は整数) である. 単位胞は, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ を稜とする平行六面体を取ることができ, 原子位置は単位胞内相対位置ベクトル \vec{t}_a を用いて $\vec{R} + \vec{t}_a$ である.

結晶やスーパーセルでは, 式(5)のポテンシャル $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ が格子周期性(並進対称性)を持ち, 任意の \vec{R} に対し

$$V_{\text{eff}}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (14)$$

となる. ポテンシャルは単位胞毎に同じものが繰り返す.

一方, 基本逆格子ベクトルが, 実空間の格子に対応して,

$$\vec{b}_1 = 2\pi\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 / \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 = 2\pi\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 / \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3, \\ \vec{b}_3 = 2\pi\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 / \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \quad (15)$$

で定義され, $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ を満たす. 逆格子点(逆格子ベクトル)が $\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ (m_1, m_2, m_3 は整数) のように周期的に繰り返す逆格子空間(\vec{k} 空間)が設定できる. 格子ベクトルとの内積が

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi M \quad (M \text{ は整数}) \quad (16)$$

である. 実格子の単位胞に対応して, 逆格子空間の単位胞がブリルアンゾーン(Brillouin zone)である(図2). $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ を稜とする平行六面体でもよいが, 逆格子点を中心に近接する逆格子点へのベクトルの垂直二等分面で区切られた同じ体積の領域が取られる. 実空間の単位胞の体積は $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ による平行六面体の体積 $\Omega_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|$ で, 逆格子空間のブリルアンゾーンの体積は $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ による平行六面体の体積 $|\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3| = (2\pi)^3 \Omega_c^{-1}$ である. 単位胞の体積 Ω_c が大きいほどブリルアンゾーンの体積は小さくなる.

(2) ブロッチの定理, \vec{k} 点, ブリルアンゾーン内積分

格子ベクトル \vec{R} , 逆格子ベクトル \vec{G} で特徴付けられる周期系(並進対称性のある系)において Kohn-Sham 方程式を解く計算が, バンド計算である. Kohn-Sham 方程式は2次の偏微分方程式(波動方程式)で, 解は波動の性質を持つ. ブロッチの定理(Bloch's theorem)から, 周期系の固有関数は, 以下の性質を持つ(厳密には群論を用いて証明される⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾). 固有関数は, 必ず波数ベクトル \vec{k} を持つ波(進行方向 \vec{k} , 波長 $2\pi/|\vec{k}|$) であり, \vec{k} はブリルアンゾーン内に限られる. さらに固有関数は以下の形を持つ(図3).

$$\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = U_{\vec{k}n}(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \quad (17)$$

$U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ は格子周期関数で, 任意の \vec{R} の並進について

$$U_{\vec{k}n}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{\vec{k}n}(\vec{r}) \quad (18)$$

を満たす. n はバンド指標である. 単位胞当たりの電子数に応じて \vec{k} 点毎に数個の固有状態を求めるが, エネルギーの低い順に番号 n を付ける. 式(17)から, 固有状態 $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ の電子密度分布の式(2)への寄与 $|\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})|^2$ は, \exp 項が消えて

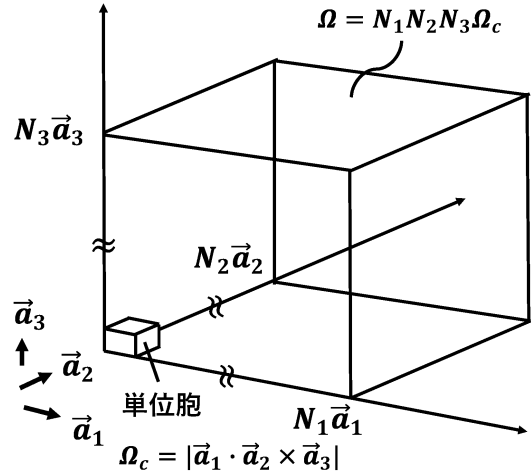


図1 結晶の単位胞の並びとボルン-フォンカルマンの周期境界条件. 単位胞(体積 Ω_c) が基本並進ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の周期で繰り返す. 一方, 三方向に $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ のサイズの体積 Ω の結晶部分が, さらに外側に繰り返すボルン-フォンカルマンの境界条件を考える.

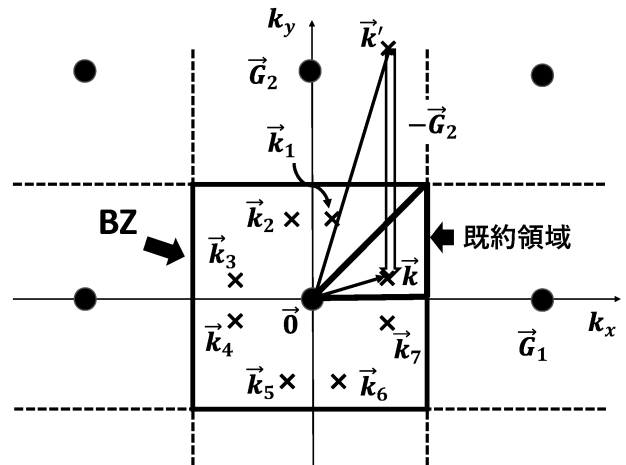


図2 ブリルアンゾーンと既約領域(正方晶の例). 黒丸が \vec{G} 点. 図に垂直方向が k_z 軸, ブリルアンゾーンは $k_x - k_y$ 面が正方形, k_z 軸に沿って正と負の正四角柱. $\vec{k}_1 \sim \vec{k}_7$ 点は, 既約領域の \vec{k} 点を系の対称操作で回転した $S\vec{k}$ 点. 既約領域は k_z が正の領域の三角柱(1/16の部分). 反転対称のある正方晶(D_{4h} など)では対称要素は16個, $S\vec{k}$ により既約領域がブリルアンゾーン全体を埋める. 反転対称のない場合(C_{4v} など), 対称要素数は8個, 時間反転対称で $-\vec{k}$ や $-S\vec{k}$ も同じ固有値, 既約領域は同じ(1/16).

$|U_{\vec{k}n}(\vec{r})|^2$ であり, 式(18)から, その分布も格子周期関数である.

本稿でのブリルアンゾーンは, 原点を中心とした第一ブリルアンゾーンのことである. 図2に示すように, 第一ブリルアンゾーンから外に出た \vec{k} を持つ固有状態, 例えば, 理想的な自由電子として, 波動関数が $\exp[i\vec{k}' \cdot \vec{r}]$ の電子状態を考えよう. 何らかの逆格子ベクトル \vec{G} で $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$ として, \vec{k} が第一ブリルアンゾーンに入るようにできる. 波動関数は $\exp[i\vec{k}' \cdot \vec{r}] = \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] = U_{\vec{G}}(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}]$ で, 式

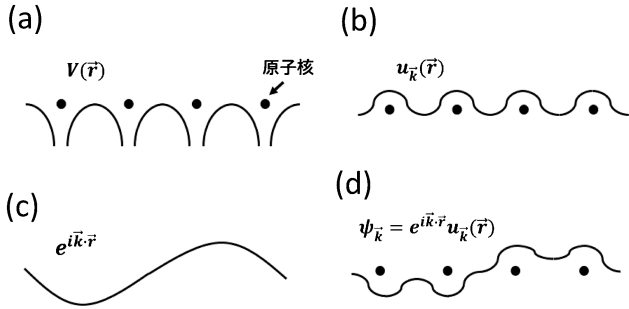


図3 結晶中の固有関数の概念図。(a)格子の周期ポテンシャル $V(\vec{r})$ のもとでは、ブロッホの定理から、(b)格子周期関数 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ と(c)平面波 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ の積の形を(d)電子の固有関数 $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ が有する。 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ や $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ は複素数であるが、簡単のため実数成分のみを模式的に示す。

(17)のように第一ブリルアンゾーン内の \vec{k} の固有状態と見なせる。 $\exp[i\vec{k}\cdot\vec{r}]$ の状態より上のバンドの状態 ($n > 1$) になる。

格子ベクトルから逆格子ベクトルやブリルアンゾーンを組み立てる理由は、周期系の電子の固有状態は \vec{k} で識別され、ブリルアンゾーン内の全 \vec{k} 点で固有値、固有関数を求めれば、電子構造が完全に解けたことになるからである。式(14), (17), (18)を式(4)と組み合わせると、周期系のKohn-Sham方程式は \vec{k} 点に依存した形となり、 \vec{k} 点毎に固有値 $E_{\vec{k}n}$ 、固有関数 $\psi_{\vec{k}n}$ を求める。求めた $E_{\vec{k}n}$, $\psi_{\vec{k}n}$ は、バンド指標 n を固定し \vec{k} を変化させると少しずつ変化し、 \vec{k} についての連続関数とみなせる。ブリルアンゾーン内の連続な固有状態の一集団を「バンド」と呼ぶ(複数のバンドが重なる場合、 n の値の入れ替わりがある)。ブリルアンゾーン内の \vec{k} に応じた $E_{\vec{k}n}$ の変化の様子をバンド構造(バンド分散)という。

ブリルアンゾーン内には、稠密に \vec{k} 点が存在する。周期系全体の単位胞(格子)の数 N とブリルアンゾーン内の \vec{k} 点の数は理念上、同じである。図1のマクロの周期境界条件(ボルン・フォンカルマン(Born-von Karman)の周期条件)で、単位胞が $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向に各々 $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ のサイズで繰り返す体積 $\Omega = N\Omega_c$ ($N = N_1N_2N_3$, N は巨視的な数)の結晶部分を考え、そこでの並進自由度の総数 N に対応して \vec{k} 点 が定義されるからである⁽¹⁶⁾。従って、ブリルアンゾーンは、バンド毎にスピン含めて $2N$ の状態(電子)を収容する⁽¹⁶⁾。単位胞当たりでは2電子である。bcc-Na金属の価電子バンドを考えると、bcc単位胞に1原子、価電子1個なので、bccのブリルアンゾーンは半分だけ埋まる。Diamond構造のSiは、単位胞2原子、価電子が8個、diamond構造のブリルアンゾーンでは、重なった4バンド分が全て埋まる。単位胞当たり2電子が常に一つのバンド(ブリルアンゾーン全体)を埋める(スピン分極した場合は1電子が1バンド)。

さて、式(2), (3), (11)などの占有状態についての和は、ブリルアンゾーン内の \vec{k} 点の占有部分の積分になる。実際には、メッシュ点など離散的な \vec{k} 点で $E_{\vec{k}n}, \psi_{\vec{k}n}$ を求め、そ

れらの和として実行する。例えば、式(2)の電子密度分布は、

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_n^{\text{occ}} 2 \frac{\Omega_c}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} f_{\vec{k}n} |\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})|^2 d\vec{k} = \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} |\phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r})|^2 \\ &= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} |U_{\vec{k}_i n}(\vec{r})|^2 \end{aligned} \quad (19)$$

で与えられる。一行目の表現は占有されたバンド毎のブリルアンゾーン(BZ)内の占有状態部分の積分で、2はスピン、 $\Omega_c/(2\pi)^3$ はブリルアンゾーン体積で割る規格化因子、 $f_{\vec{k}n}$ はバンド毎の \vec{k} 点について占有部分で1、非占有で0に取る。金属の場合、同じ n でもブリルアンゾーン内で \vec{k} 点によって、占有状態と非占有状態があり得る。式(19)の一行目の右側と二行目は、ブリルアンゾーン内積分をメッシュの \vec{k}_i 点の値の重み付きの和で実行する。スピンや占有、非占有を含めて、重み $w_{\vec{k}_i n}$ で調整する。

積分の精度と効率の観点から、ブリルアンゾーン内の \vec{k} 点のサンプル法、メッシュ法が提案されている⁽¹⁷⁾。金属の場合、フェルミ面近傍の占有部分と非占有部分の区別のため、細かな \vec{k} 点メッシュ点が必要になる。限られた \vec{k} 点数で積分精度を上げる方法として、フェルミ面付近で Gaussian 等でボカした占有率を導入する方法等がある⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

(3) 系の対称性とブリルアンゾーンの既約領域

メッシュの \vec{k} 点を抽出する領域は、ブリルアンゾーン全域ではなく、時間反転対称性と結晶系の持つ対称要素 $\{S|\vec{t}_S\}$ から、既約領域(irreducible part)に絞ることができる⁽¹⁵⁾(図2)。既約領域の \vec{k} 点について固有値、固有関数を求めれば、 $S\vec{k}$ や $-\vec{k}$ の固有値や固有関数との関係から、ブリルアンゾーン全体から \vec{k} 点を抽出したことになるのである。

既約領域とは、その領域の \vec{k} 点を、系の全ての対称要素の回転行列 S で回転した $S\vec{k}$ で、ブリルアンゾーンの全体(反転対称性を持つ系)または半分(反転対称性を持たない系)が埋め尽くせる領域である。例えば、対称要素が48個あるdiamond構造では、既約領域はブリルアンゾーン全体の1/48の部分である。反転対称のないzinc-blende構造では、対称要素は24個だが、既約領域は同じく1/48である。

まず、時間反転対称から、 $-\vec{k}$ の固有値 $E_{-\vec{k}n}$ は \vec{k} の固有値 $E_{\vec{k}n}$ と同じ値で、固有関数(波動関数)も互いに複素共役の関係がある⁽¹⁵⁾。従って、必要な領域は、ブリルアンゾーンの半分に絞られる。上記のdiamond構造とzinc-blende構造の比較で、反転対称のない系でも反転対称のある系と同じ既約領域になる理由は、この時間反転対称の効果である(ただし、スピンが関わると成り立たない場合もある)。

次に対称要素の効果を考える。 $\{S|\vec{t}_S\}$ は、行列 S で回転(鏡映含む)した後、 \vec{t}_S の並進を施す操作(\vec{t}_S は基本並進ベクトルより小さい並進で「らせん」「映進」の場合にのみ存在)である⁽¹⁵⁾。結晶が $\{S|\vec{t}_S\}$ を対称要素として持つ(その操作で結晶が不変)なら、 $S\vec{k}$ での固有値が \vec{k} での固有値と同じ値で、 $S\vec{k}$ での固有関数は \vec{k} の固有関数を $\{S|\vec{t}_S\}$ で移したものになる。

この証明は以下である．実空間での対称操作は $\vec{r}' = \{S|\vec{t}_S\}\vec{r} = S\vec{r} + \vec{t}_S$ である．関数 $f(\vec{r})$ に作用させると，括弧内の \vec{r} には逆変換で

$$\{S|\vec{t}_S\}f(\vec{r}) = f(\{S|\vec{t}_S\}^{-1}\vec{r}) = f(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S)) \quad (20)$$

と表される． \vec{k} での固有値，固有関数の Kohn-Sham 方程式の両辺に対称操作を作用させると

$$\begin{aligned} \{S|\vec{t}_S\}H\phi_{\vec{k}n} &= \{S|\vec{t}_S\}E_{\vec{k}n}\phi_{\vec{k}n}, \\ H\{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n} &= E_{\vec{k}n}\{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n} \end{aligned} \quad (21)$$

となる．ハミルトニアンと対称操作が可換であるためである．これから，波動関数 $\{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n}$ は， \vec{k} の固有状態 $\phi_{\vec{k}n}$ と同じ固有エネルギー $E_{\vec{k}n}$ を持つ固有状態であると言える．

一方， $\{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n}$ は，式(20)と式(17)を用いて

$$\begin{aligned} \{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= \{S|\vec{t}_S\}U_{\vec{k}n}(\vec{r})\exp[i\vec{k}\cdot\vec{r}] \\ &= U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S))\exp[i\vec{k}\cdot S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S)] \\ &= \exp[-iS\vec{k}\cdot\vec{t}_S]U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S))\exp[iS\vec{k}\cdot\vec{r}] \end{aligned} \quad (22)$$

となる．内積の関係式 $\vec{k}\cdot S^{-1}\vec{r} = S\vec{k}\cdot\vec{r}$ を用いている．式(22)の $\exp[-iS\vec{k}\cdot\vec{t}_S]U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S))$ の部分について， $\exp[-iS\vec{k}\cdot\vec{t}_S]$ は定数なので無視し，残りの部分は

$$\begin{aligned} U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} + \vec{R} - \vec{t}_S)) &= U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S) + S^{-1}\vec{R}) \\ &= U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S) + \vec{R}') = U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S)) \end{aligned} \quad (23)$$

となり， $\exp[-iS\vec{k}\cdot\vec{t}_S]U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S))$ が格子周期関数と言える． $\vec{R}' = S^{-1}\vec{R}$ が同じ格子の格子ベクトルであること(回転 S や S^{-1} で同じ格子系に移る)， $U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ が格子周期関数であることを使っている．こうして， $\{S|\vec{t}_S\}\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ はブロッホの定理を満たす $S\vec{k}$ の固有状態 $\phi_{S\vec{k}n}(\vec{r})$ と言える(複素数の位相の不定性はある)．

なお，系の対称要素 $\{S|\vec{t}_S\}$ について， \vec{k} と $S\vec{k}$ の関係には並進成分 \vec{t}_S は関わらない．また，上記で出てきた格子ベクトルの対称操作にも \vec{t}_S は直接には関わらない．内部座標 \vec{t}_a

が関わる原子位置 $\vec{R}_a = \vec{R} + \vec{t}_a$ について， $\vec{R}'_a = \{S|\vec{t}_S\}\vec{R}_a = S\vec{R} + (S\vec{t}_a + \vec{t}_S) = \vec{R}' + \vec{t}'_a$ のように，原子座標の調整にのみ \vec{t}_S が関わる．

以上のように， \vec{k} での固有値 $E_{\vec{k}n}$ ，固有関数 $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ が求まれば， $S\vec{k}$ での固有値は同じ値で， $S\vec{k}$ での固有関数は， $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ を実空間で対称操作したものになる． \vec{k} と $S\vec{k}$ の固有関数のノルムの二乗(電子密度)の分布は，式(22)から $|U_{\vec{k}n}(\vec{r})|^2$ と $|U_{\vec{k}n}(S^{-1}(\vec{r} - \vec{t}_S))|^2$ で，後者は前者を実空間で $\{S|\vec{t}_S\}$ の操作で移したものの， $\phi_{S\vec{k}n}(\vec{r})$ を求めなくても， $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})$ の電子分布の対称操作でその寄与を得ることができる．なお，対称性(空間群)の議論は文献(15)を参照のこと．

(4) 第一原理計算の手順

第一原理計算は，以下のような手順となる(図4)．

- ①実格子から逆格子，ブリルアンゾーンを組み立て，規約領域と \vec{k} 点メッシュ，各種計算条件を決定する．
- ②単位胞内初期原子座標の設定，初期の input の電子密度分布 $\rho_{in}(\vec{r})$ の設定(自由原子の電子密度分布の重ね合わせ等)．
- ③原子配列と $\rho_{in}(\vec{r})$ を式(4)~(7)に入れて，ポテンシャル $V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{xc}(\vec{r})$ ，ハミルトニアンを組み立てる． \vec{k} 点毎に Kohn-Sham 方程式を解き，固有値 $E_{\vec{k}n}$ ，固有関数 $\phi_{\vec{k}n}$ を求める(この部分の詳細は次章以降で論じる)．
- ④求めた全 \vec{k} 点の全固有状態をエネルギーの低い順に並べ，フェルミ準位を決める．各状態の占有率を決める．
- ⑤占有された固有関数の電子密度分布 $|\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})|^2$ のブリルアンゾーン内積分から，output の電子密度分布 $\rho_{out}(\vec{r})$ を計算．
- ⑥ $\rho_{in}(\vec{r})$ と $\rho_{out}(\vec{r})$ を比較，前回の $\rho_{in}(\vec{r})$ に $\rho_{out}(\vec{r})$ との差の成分を加え(charge-mixing)，次回の $\rho_{in}(\vec{r})$ を構築し，③に戻る．

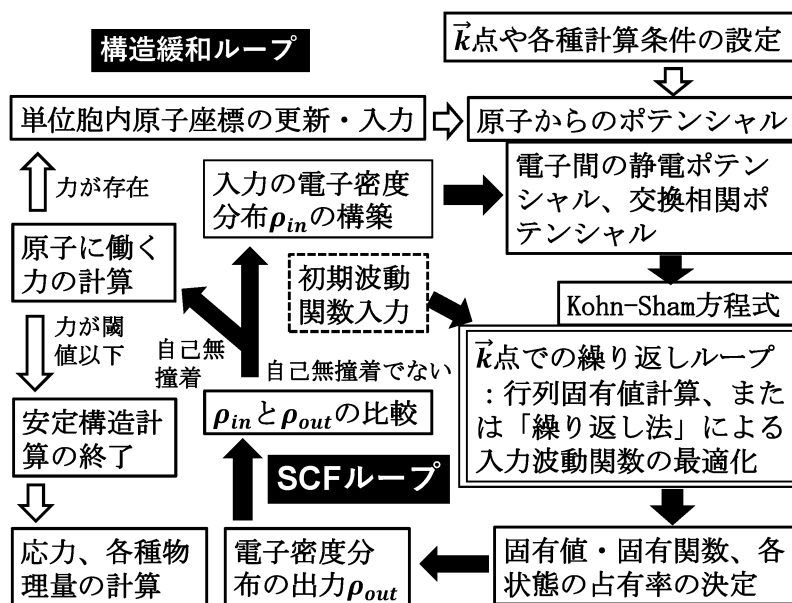


図4 第一原理計算の手順．SCF ループと構造緩和ループ．右下の二重四角部分が狭義のバンド計算で，Kohn-Sham 方程式の固有値・固有関数を \vec{k} 点毎に求める．最近のアルゴリズムでは，入力した初期波動関数(破線の四角部分)の繰り返し法による最適化計算として解く．

⑦以上の過程を $\rho_{\text{in}}(\vec{r})$ と $\rho_{\text{out}}(\vec{r})$ が一致するまで繰り返す (SCF ループ). 収束条件は, 例えば, 単位胞内全メッシュ点 \vec{r}_m で

$$|\rho_{\text{out}}(\vec{r}_m) - \rho_{\text{in}}(\vec{r}_m)| \leq \Delta \quad (24)$$

のように入出力差が閾値 Δ 以下になること. 実空間メッシュについては後述(第6章(3)節).

簡単な charge-mixing 法としては, 例えば

$$\rho_{\text{in}}^{N+1}(\vec{r}_m) = \rho_{\text{in}}^N(\vec{r}_m) + \alpha(\rho_{\text{out}}^N(\vec{r}_m) - \rho_{\text{in}}^N(\vec{r}_m)) \quad (25)$$

のように, 次回の ρ_{in}^{N+1} を前回の ρ_{in}^N に入出力差の α 倍 ($\alpha < 1$) を \vec{r}_m 毎に加えて作成する. 金属では振動が起きやすいので α を小さくする. 後述(第7章)のように ρ のフーリエ成分を扱ったり, 振動を防ぐ工夫が提案されている⁽²⁰⁾.

SCF 計算で $\{\psi_{\vec{k}n}(\vec{r})\}$ と $\rho(\vec{r})$ が求めれば, 式(1)から全エネルギーが決まる. 原子に働く力(第6章(5)節)や応力⁽²¹⁾が計算できる. 力に従って原子変位を与える過程を繰り返せば安定原子配列が求まる. 応力に従って格子ベクトルを変えて計算を繰り返せば, 格子定数や単位胞(格子)の形が最適化できる.

(5) バンド構造図と状態密度

バンド構造図や状態密度の計算は, SCF 計算が終了した後, 確定した $\rho(\vec{r})$ による $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ のもと, 様々な \vec{k} 点についての Kohn-Sham 方程式の固有値計算で行う. \vec{k} 点は SCF 計算で用いた \vec{k} 点とは異なる. バンド構造図では, 特別の対称性を持つブリルアンゾーン内のエッジや頂点の \vec{k} 点で計算され, $E_{\vec{k}n}$ の変化の様子(バンドの分散)を探る. 状態密度は, 既約領域内の緻密な均一メッシュの \vec{k} 点で固有値計算を行い, エネルギー軸でのヒストグラム(各エネルギー刻みに存在する固有状態の数)から求める. 内挿補間から連続曲線の状態密度を求める方法もある(四面体(tetrahedron)法⁽²²⁾).

文 献

- (1) 金森順次郎, 米沢富美子, 川村 清, 寺倉清之: 固体-構造と物性, 岩波書店, (1994).
- (2) 小口多美夫: バンド理論, 内田老鶴圃, (1999).
- (3) 藤原毅夫: 固体電子構造論, 内田老鶴圃, (2015).

- (4) R.M. マーチン: 物質の電子状態(上, 下), 丸善出版, (2012).
- (5) S. Ogata, Y. Umeno and M. Kohyama: Model. Simul. Mater. Sci. Eng., **17**(2009), 013001(1-33).
- (6) J. Pokluda, M. Cerny, M. Šob and Y. Umeno: Prog. Mater. Sci., **73**(2015), 127-158.
- (7) R. F. Zhang, S. H. Zhang, Y. Q. Guo, Z. H. Fu, D. Legut, T. C. Germann and S. Veprek: Phys. Rep., **826**(2019), 1-49.
- (8) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136**(1964), B864-B871.
- (9) W. Kohn and L. S. Sham: Phys. Rev., **140**(1965), A1133-A1138.
- (10) J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B, **23**(1981), 5048-5079.
- (11) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett., **77**(1996), 3865-3868.
- (12) J. A. While and D. M. Bird: Phys. Rev. B, **50**(1994), 4954-4957.
- (13) I. Hamada: Phys. Rev. B, **89**(2014), 121103(1-4).
- (14) W. M. C. Foulkes, L. Mitás, R. J. Needs and G. Rajagopal: Rev. Mod. Phys., **73**(2001), 33-83.
- (15) G. パーンズ: 物性物理学のための群論入門, 培風館, (1983).
- (16) 香山正憲: まてりあ, **60**(2021), 717-721.
- (17) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B, **13**(1976), 5188-5192.
- (18) C.-L. Fu and K.-M. Ho: Phys. Rev. B, **28**(1983), 5480-5486.
- (19) M. Mathfessel and T. Paxton: Phys. Rev. B, **40**(1989), 3616-3621.
- (20) G. P. Kerker: Phys. Rev. B, **23**(1981), 3082-3084.
- (21) O. H. Nielsen and R. M. Martin: Phys. Rev. B, **32**(1985), 3780-3791.
- (22) G. Lehmann and M. Taut: Phys. Stat. Sol. B, **54**(1972), 469-477.

(次号へつづく)



香山正憲

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1985年 東京大学大学院工学系研究科(金属材料学専攻)博士課程中退
同年 工業技術院 大阪工業技術試験所(現産業技術総合研究所関西センター)入所
2004年 産業技術総合研究所 コビキタスエネルギー研究部門 グループ長
2015年 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域電池技術研究部門 首席研究員
2021年~現職
専門: 計算材料科学, 粒界・界面・ナノ構造の材料科学, 新規手法・コードの開発
Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 誌 Editorial Board member
E-mail: m-kohyama@aist.go.jp
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★