

平面波基底の第一原理計算法(第二回)

香山正憲*

(第一回からの続き)

4. 第一原理擬ポテンシャル法の原理

(1) 固体の電子構造計算の問題点と各種の第一原理計算法

前章(4)節(第一回)の過程③(図4の二重四角)で、 \bar{k} 点毎にハミルトニアンを組み立て、Kohn-Sham方程式の固有値・固有関数を求める部分が「狭義のバンド計算法」である。本講義で論じる第一原理擬ポテンシャル法も含め、様々な手法が開発されてきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。本節では全体の様子を論じる。

Kohn-Sham方程式 $H\psi = E\psi$ において、波動関数 ψ を互いに規格直交した基底関数系 $\{\phi_i\}$ ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\bar{r} = \delta_{ij}$) で $\psi = \sum_j C_j \phi_j$ ($\{C_j\}$ は展開係数) と展開すると、 $H \sum_j C_j \phi_j = E \sum_j C_j \phi_j$ である。左から $\langle \phi_i |$ を作用させると $\sum_j \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle C_j = E C_i$ (注: $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle = \int \phi_i^* H \phi_j d\bar{r}$) で、エルミート行列 $[H]_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ について $H\bar{C} = E\bar{C}$ の固有値 E 、固有ベクトル \bar{C} ($\{C_j\}$) を求める問題になる。基底関数系が直交化していない場合、重なり行列 $[S]_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ を含む $H\bar{C} = E S \bar{C}$ の固有値問題となる。適当な数で高精度に電子の波動関数が表現できる基底関数系が望ましい。なお、基底関数自体がプロックの定理(前章式(17))を満たす必要があり、 $H\bar{C} = E\bar{C}$ の固有値方程式は \bar{k} 点毎に組み立てられる。

固体中の電子構造計算は、この基底関数の構築で困難が存在する。その要因は、原子核近傍の極めて深いポテンシャル場と原子間領域の比較的平坦なポテンシャル場の両方の存在である(図5(a))。原子核近傍に着目すれば、①深い球対称場の解である原子軌道様関数の基底関数が考えられる。結晶中の繋がった原子間の平坦場に注目すれば、②自由電子的な広がった平面波の基底関数を用いることが考えられる。①の方法では原子間領域の表現に難点があり、②の方法では原子核近傍の表現に難点がある。図5(a)に示すように、価電子

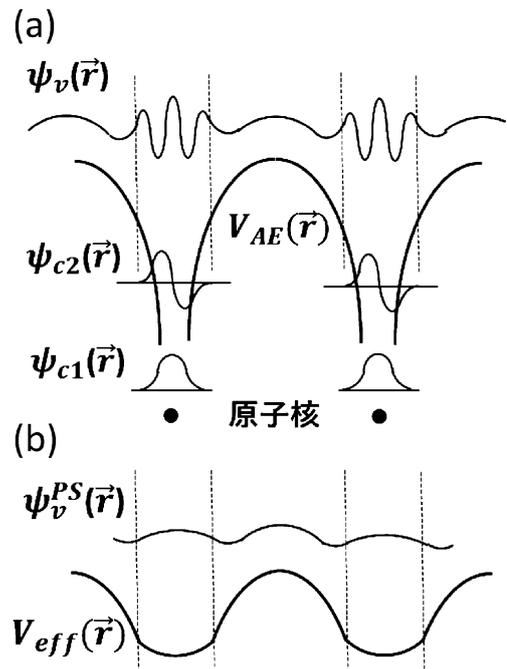


図5 (a) 固体(結晶)中の全電子ポテンシャル V_{AE} と固有状態の波動関数(内殻軌道 ψ_{c1}, ψ_{c2} , 価電子バンド ψ_v) の概念図。図の上下方向はポテンシャルと各固有エネルギーのエネルギー軸での位置を示し、左右方向は原子の並びでのポテンシャルや波動関数の空間変化を示す。破線は各原子から半径 r_c の領域。波動関数は、プロック関数 $\psi_{kn}(\bar{r}) = e^{ik\cdot\bar{r}} U_{kn}(\bar{r})$ の $U_{kn}(\bar{r})$ の部分を示す(図3参照)。一般に複素数であるが、単純化して示す。価電子波動関数 ψ_v は内殻軌道との直交化の要請 $\int \psi_v^*(\bar{r}) \psi_c(\bar{r}) d\bar{r} = 0$ のため、半径 r_c 内で振動する(ノードを持つ)。(b) 半径 r_c 内を底上げた「擬ポテンシャル」により、価電子波動関数 ψ_v から原子核近傍の振動を取り除く。半径 r_c 外は正しい価電子波動関数、全電子ポテンシャルを再現させる。

* 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 2); Masanori Kohyama* (*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda)
Keywords: norm-conserving pseudopotential method, all-electron atomic orbital calculation, local pseudopotential, non-local pseudopotential, ultrasoft pseudopotential method, projector augmented wave method

2022年1月11日受理[doi:10.2320/materia.61.679]

の波動関数 ϕ_v は原子間領域ではスムーズだが、原子核近傍では内殻軌道 ϕ_c との直交化 $\int \phi_v^*(\vec{r})\phi_c(\vec{r})d\vec{r}=0$ の要請のため、振動が不可避で、そのままでは平面波基底での展開に適さない。局所的に大きく変化する波動関数を平面波基底で表すには、短い波長の多数の平面波が必要になり、計算のサイズが巨大になる(第5章(2)節参照)。一方、両者の間をとり、③原子核近傍では原子軌道様(球面波展開)で、原子間領域でそれを平面波に繋ぐ基底関数の構築も考案されている。

第一原理バンド計算法は、①の系統の手法として、第一原理 LCAO (linear combination of atomic orbitals) 法(混合基底法含む)⁽²³⁾、③の系統の手法として、線形化法⁽²⁴⁾(FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法⁽²⁵⁾、FP-LMTO (full-potential linear muffin-tin orbital) 法など)、②の系統の手法として、平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法(ノルム保存擬ポテンシャル (norm-conserving pseudopotential; NCPP) 法⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾、ウルトラソフト擬ポテンシャル (ultrasoft pseudopotential; USPP) 法⁽²⁸⁾、PAW (projector augmented wave) 法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾)が開発されている。③の分類の手法が最も高精度だが、内殻軌道から価電子バンドまで全電子を扱うので(全電子法とも呼ばれる)、計算負荷が大きいのが弱点である。

(2) 擬ポテンシャルの考え方

本講義では、②の分類の手法を扱う。価電子バンドのみを平面波基底で扱い、内殻軌道は自由原子(孤立原子)と同様のものが存在するとする。平面波基底を用いることで、波動関数や電子密度分布、ハミルトニアン、全エネルギーの取り扱いが効率化され、大規模固有値計算の高速化技法(第7章)と組み合わせることで、大規模構造や第一原理分子動力学法の計算が可能となる。第一原理擬ポテンシャル法と総称するが、ノルム保存擬ポテンシャル法、ウルトラソフト擬ポテンシャル法、PAW法の順に開発され、効率と精度が向上してきた。現在はPAW法の使用が多いが、共通する基本概念・原理はノルム保存擬ポテンシャル法で確立されたので、それを中心に説明し、発展として後二者も紹介する。

前節で触れた価電子波動関数の原子核近傍の振動をどう扱うかが本手法の鍵である。図5(a)の固体中の電子構造について、全電子(内殻電子、価電子を区別しない)に密度汎関数理論を適用した式(5)のSCFの全電子ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ は、全電子に共通で、 $V(\vec{r})$ が裸の原子核のクーロン場、 $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ が内殻電子と価電子による静電ポテンシャルと交換相関ポテンシャルである。全電子ポテンシャルを強調する意味で、今後、 $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ と表記する(AEはall electronの意)。各原子で内殻軌道の波動関数が存在する領域の内と外をカットオフ半径 r_c で分けると、原子核近傍の r_c 内で $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ は自由原子と同様の深い球対称場で、自由原子と同様の内殻軌道が結晶でも低い準位の固有状態となる(図5(a)の ϕ_{c1} , ϕ_{c2})。内殻軌道は原子間結合には直接には寄与しない。また、他原子の原子核のクーロン場は他原子付近の電子で遮蔽されている。一方、 r_c 外の原子間

領域には価電子しかないので、その $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ は、実質、価電子の感じるポテンシャルで、内殻電子で遮蔽された $V(\vec{r})$ (正イオンのクーロン場)と内外の価電子による $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ である。

価電子バンドの波動関数(図5(a)の ϕ_v)は r_c 外でスムーズに変化し、平面波基底展開に適するが、上述のように r_c 内では内殻軌道と直交するために振動する(ノードを持つ)。波動関数 ϕ_v の r_c 内の振動は、波動関数が感じる深いポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ を(振動による)運動エネルギー上昇で補い、内殻準位より高い固有エネルギーを保つ意味もある。式(4)から固有エネルギーは $\epsilon_v = \int \phi_v^*(\vec{r})H\phi_v(\vec{r})d\vec{r} = \int \phi_v^*(\vec{r})(-\hbar^2/2m\nabla^2)\phi_v(\vec{r})d\vec{r} + \int \phi_v^*(\vec{r})V_{\text{AE}}(\vec{r})\phi_v(\vec{r})d\vec{r}$ で、運動エネルギー演算子 $-\hbar^2/2m\nabla^2$ から、波動関数は空間変動が大きいほど高運動エネルギーである。

r_c 球内の深いポテンシャルと内殻軌道の存在が振動の起源なので、電子構造計算から内殻軌道を除外し、価電子だけを対象に、 r_c 内で底が浅くなり、 r_c 外では正しい全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ になる「人工的ポテンシャル」での密度汎関数理論の実行を考える(図5(b))。実際、(a) r_c 内を底上げすれば、スムーズで振動せず、原子間に広がった価電子の波動関数を生み、(b) 価電子の波動関数の $|\phi_v|^2$ の積分(ノルム)が各原子の r_c 内で正しく保たれるようにすれば、 r_c 外で正しい全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ になるはず。そうすると(c) r_c 外で全電子計算による価電子の正しい波動関数を再現し、(d) r_c 内のポテンシャルの底上げと波動関数の振動の消失が相殺して、固有エネルギーも正しく再現される可能性がある。

こういう要請を満たす原子毎のポテンシャル構築は後述のように可能で、「擬ポテンシャル(pseudopotential)」と呼ばれる。式(5)の原子核のクーロン場の和である $V(\vec{r})$ の代わりに各原子の擬ポテンシャルの和 $V_{\text{PS}}(\vec{r})$ を用いて(PSはpseudoの意味)、その下での価電子系についてだけの密度汎関数理論計算(Kohn-Sham方程式)を有効ポテンシャル

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{PS}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (26)$$

を用いて実行するのである。 $V_H(\vec{r})$ と $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ は擬ポテンシャルの下での価電子分布による静電ポテンシャルと交換相関ポテンシャルである。 $V_{\text{PS}}(\vec{r})$ は、周期系の \vec{R} の全単位胞の全原子(内部座標 \vec{i}_a)の擬ポテンシャル V_a^{PS} の総和で、

$$V_{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_a V_a^{\text{PS}}(\vec{r} - \vec{i}_a - \vec{R}) \quad (27)$$

である。 V_a^{PS} は、原子種 a 毎に予め組み立てられ、価電子のみに作用する。 r_c 内では底上げされた形で、 r_c 外では原子から価電子を除いた正イオンのクーロン場になる。こうして式(26)のポテンシャル場で、価電子波動関数は r_c の内でも外でも振動(ノード)を持たず(図5(b))、平面波基底展開が可能となる。式(26)は、原子間領域では正イオンのクーロン場と価電子による $V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ である。上述のように価電子波動関数のノルムが各原子の r_c 球内で全電子計算の正しいものに保たれれば、このポテンシャルは原子間領域で $V_{\text{AE}}(\vec{r})$ に等しくなると考えられる。後述のようにノルム保存条件は本質的に重要である。

擬ポテンシャルの擬(pseudo)は「偽」という意味。計算される価電子の波動関数は、 r_c 外の原子間領域では正しいが、 r_c 内ではノードが取り除かれ正しくないので(図5(b)), 擬波動関数(pseudo wave function)と呼ばれる。磁性など精度の落ちる物理量もあるが、凝集エネルギーや安定原子配列など、 r_c 外の価電子挙動や原子間結合が支配する物理量は、高精度に求まるはずである。

(3) 第一原理擬ポテンシャルの組み立て法(その1): 自由原子の全電子計算

1979年に Hamann らは、上記の要請を満たす第一原理擬ポテンシャル(ノルム保存擬ポテンシャル)が、元素毎に構築できることを示した⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。本節と次節で説明する。

まず、自由原子(孤立原子)の全電子計算(内殻電子と価電子の全原子軌道計算)で、原子の全電子ポテンシャル $V_{AE}(\bar{r})$ と原子軌道の波動関数を求めることから始める。詳細は例えば文献(31)(32)参照(文献(27)(33)にも情報がある)。自由原子では、Kohn-Sham 方程式のポテンシャル $V_{AE}(\bar{r})$ が球対称場のため、変数分離により動径成分と方位座標成分の方程式に分けて解かれる。式(4)の ∇^2 の球座標表示 (r, θ, ϕ) から以下のようになる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} rR_{nl}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{AE}(r) \right\} rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r) \quad (28)$$

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} Y_{lm}(\theta, \phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (29)$$

ε_{nl} は固有エネルギー(原子準位)、 $V_{AE}(\bar{r})$ は $V_{AE}(r)$ として共に動径方程式(28)にのみ入る。原子核近傍の深いポテンシャル場で電子が高速になるので、式(28)は実際には相対論効果を取り入れた形(scalar relativistic 等)を用いる。簡単のためそれを除いた非相対論形を表示している(後述の価電子軌道や擬ポテンシャルの構築は、この表式でよい)。式(29)の解は球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ である。式(28)の解の動径波動関数 $R_{nl}(r)$ と $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積 $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ が求める原子軌道の波動関数である($R_{nl}(r)$ は実関数)。 n は主量子数($n=1, 2, 3, \dots$)、 l は軌道角運動量子数($l=0 \sim n-1$)、 m は磁気量子数($m=-l \sim +l$)。 $l=0, 1, 2$ がs, p, d軌道に対応する。磁気量子数 m と式(28)中の電子質量 m との区別に注意。

方位座標成分の解 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は自明なので、専ら球対称場 $V_{AE}(r)$ の式(28)の動径方程式(常微分方程式)を n, l 毎に解く(固定した l につき、下の準位から順に n が $l+1$ から増える)。原点(原子核位置)から r 座標の細かいメッシュ(原子に近いほど細かい対数メッシュ)を刻み、 $rR_{nl}(r)$ を求める関数として、 $r=0$ から遠方にメッシュ点毎の $rR_{nl}(r)$ の値を(予測子修正子法を用いて)逐次繰り返し法で解く(実際には座標変換で r の対数メッシュを等間隔メッシュの微分方程式に替えて解く)。下の準位と直交するよう $rR_{nl}(r)$ を解き(後述式(30)参照)、無限遠からも解き、繋がる条件から ε_{nl} を決め

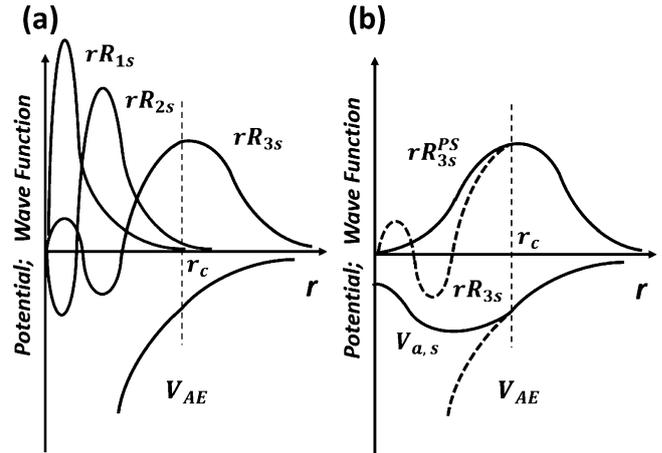


図6 (a) 自由原子の全電子計算による動径波動関数 $R_{nl}(r)$. $l=0, n=1 \sim 3$ (1s \sim 3s 軌道)の $rR_{nl}(r)$ の様子を概念図を示す。全電子に密度汎関数理論を適用した結果で、 V_{AE} がSCFの全電子ポテンシャル。 n が増えるほど下の準位との直交化の要請(式(30))で、ノード($r=0$ 以外で $rR_{nl}(r)=0$ になる地点)が増える。(b) 最外殻の3s軌道関数からのs($l=0$)成分の擬ポテンシャル構築の概念図。3s軌道について、半径 r_c 以遠で $rR_{3s}^{PS}(r) = rR_{3s}(r)$, $V_{a,s}(r) = V_{AE}(r)$ の条件のもと、ノルム $\int_0^{\infty} |rR_{3s}^{PS}(r)|^2 dr$ を保存し、ノードを持たず、且つ正しい固有エネルギーを持つ $rR_{3s}^{PS}(r)$ を式(31)で出力するように、ポテンシャル $V_{a,s}(r)$ を $0 \leq r \leq r_c$ の領域で人工的に構築する。

る。ポテンシャル場は、原子核のクーロン場と適当な電子密度分布からの初期 $V_{AE}(r)$ から始めて式(28)を解き、占有準位から $V_{AE}(r)$ 内の $V_H(r)$, $\mu_{xc}(r)$ を更新、再び式(28)を解き、SCF計算が収束するまで繰り返す。最終的に $V_{AE}(r)$, $R_{nl}(r)$, ε_{nl} のセットが求まる(動径波動関数は $R_{nl}(r)$ だが、数値データは $rR_{nl}(r)$ で扱う)。

図6(a)に $l=0, n=1 \sim 3$ (1s \sim 3s 軌道)の動径波動関数の例を示す。原点以外で $rR_{nl}(r)=0$ となる r 点($rR_{nl}(r)$ の正負が変わる地点)をノードという。ノードは、原子波動関数間の直交化条件($Y_{lm}(\theta, \phi)$)が共通で異なる n の動径波動関数間の直交化条件、次式)に起因する。

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \quad (30)$$

積分に r^2 が入るのは極座標での積分の $d\bar{r} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ の関係による。 $R_{nl}(r)$ は実関数で、全領域で正の1s軌道($n=1, l=0$)の $rR_{1s}(r)$ に対し、式(30)の要請で2s軌道($n=2, l=0$)の $rR_{2s}(r)$ はノードが一つで正負が変わる必要がある。 $rR_{3s}(r)$ はノードが二つで、ノード数は $n-l-1$ で増える。同様に2p \sim 4p軌道、3d \sim 5d軌道でも $rR_{nl}(r)$ のノード数が0から順に増える。 n の大きい上の準位ほどノードが増えるのは、前節の議論のように運動エネルギーの上昇から当然である。また、原子核からの電場の遮蔽の点から上の準位ほど $|rR_{nl}(r)|$ の最大点 r_{max} は遠方になる。

こうした原子の価電子軌道の内殻軌道との直交化のためのノードは、固体(結晶)での価電子波動関数の原子核近傍での振動(ノード、図5(a))と同じ現象である。

(4) 第一原理擬ポテンシャルの組み立て法(その2)：ポテンシャルの作り替え

さて、擬ポテンシャルの構築は、最外殻の n についての $l = 0, 1, 2$ 等(s, p, d等)の価電子軌道(AlやSiなら3s($n=2, l=0$), 3p($n=2, l=1$), 3d($n=2, l=2$))に着目する。各 l の最外殻の価電子軌道毎に、動径方程式(28)において、全電子ポテンシャル $V_{AE}(r)$ を、 $0 \leq r \leq r_c$ の領域で変形(底上げ)した擬ポテンシャル $V_{a,l}(r)$ で置き換え、その領域の $rR_{nl}(r)$ を解く。下記式(31)のように固有エネルギーは全電子計算の ϵ_{nl} に固定、SCF 計算ではなく固定したポテンシャル $V_{a,l}(r)$ の下で $rR_{nl}^{PS}(r)$ をメッシュ点の数値として逐次法で求める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} rR_{nl}^{PS}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{a,l}(r) \right\} rR_{nl}^{PS}(r) = \epsilon_{nl} rR_{nl}^{PS}(r), \quad 0 \leq r \leq r_c \quad (31)$$

この式から得られる擬動径波動関数 $R_{nl}^{PS}(r)$ が下記条件を満たすまで、 $V_{a,l}(r)$ の変形を繰り返し、調整する。 $R_{nl}^{PS}(r)$ の条件は、①カットオフ半径 r_c 以内の動径波動関数のノルム $\int_0^{r_c} |rR_{nl}^{PS}(r)|^2 dr$ が全電子計算の真の動径波動関数のものと一致し、② r_c 外で $R_{nl}^{PS}(r)$ が真の動径波動関数 $R_{nl}(r)$ に一致し、③正しい固有エネルギー ϵ_{nl} を持ち、かつ④ノードを持たないことである。

図6(b)にノード二つの3s軌道 $rR_{3s}(r)$ と $V_{AE}(r)$ から出発し、条件を満たす $rR_{3s}^{PS}(r)$ を出力する $l=0$ (s成分)の $V_{a,s}(r)$ を構築する様子を示す。 r_c 外で正しい全電子ポテンシャルと動径波動関数にスムーズに接続する条件($V_{a,l}(r) = V_{AE}(r)$, $rR_{nl}^{PS}(r) = rR_{nl}(r)$)のもと、 $0 \leq r \leq r_c$ で変形(底上げ)した $V_{a,l}(r)$ が、 ϵ_{nl} を固定した式(31)で、条件を満たす $rR_{nl}^{PS}(r)$ を出力するよう調整する。 $V_{a,l}(r)$ の具体的調整法には多様性がある(後述)。Hamannらは、 V_{AE} に解析関数を加え、 $0 \leq r \leq r_c$ でなだらかに底上げし、条件②~④を満たすようにさせた後、条件①を満たすように $rR_{nl}^{PS}(r)$ の形を調整し、式(31)の反転で $V_{a,l}(r)$ を再調整している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。 ϵ_{nl} の固定した式(28)式(31)は、 $V_{AE}(r)$ や $V_{a,l}(r)$ のメッシュ点データに対し $rR_{nl}(r)$ や $rR_{nl}^{PS}(r)$ のデータを出力する方程式だが、逆に $rR_{nl}(r)$ や $rR_{nl}^{PS}(r)$ のメッシュ点データから反転し、それを出力する $V_{AE}(r)$ や $V_{a,l}(r)$ のデータが決められる。

最後に $V_{a,l}(r)$ の下での原子の価電子の擬動径波動関数の計算から、価電子軌道の電子による遮蔽の効果($V_H + \mu_{xc}$)を求め、 $V_{a,l}(r)$ から差し引き(unscreening)、(裸の)擬ポテンシャル $V_{a,l}^{PS}(r)$ を l 毎に構築する。図7に構築した例を示す。各 $V_{a,l}^{PS}(r)$ は半径 r_c 外では共通にイオン価(原子の価電子数)を Z_a として $-e^2 Z_a/r$ である。 r_c 外で $V_{a,l}(r) = V_{AE}(r)$ で、 $V_{AE}(r)$ から Z_a 個の価電子の V_H, μ_{xc} を除去するからである。 $V_{a,l}^{PS}(r)$ は $V_{a,l}(r)$ と同様、 r_c 内で l (s, p, d波)成分毎に形が異なる。screenedの $V_{a,l}(r)$ と unscreening 後の $V_{a,l}^{PS}(r)$ との区別に注意のこと。裸のポテンシャルとして(価電子からの V_H, μ_{xc} と合わせて)式(26)で用いるのが後者である。前者は V_{AE} を作り変えたそのままのもので、上述の

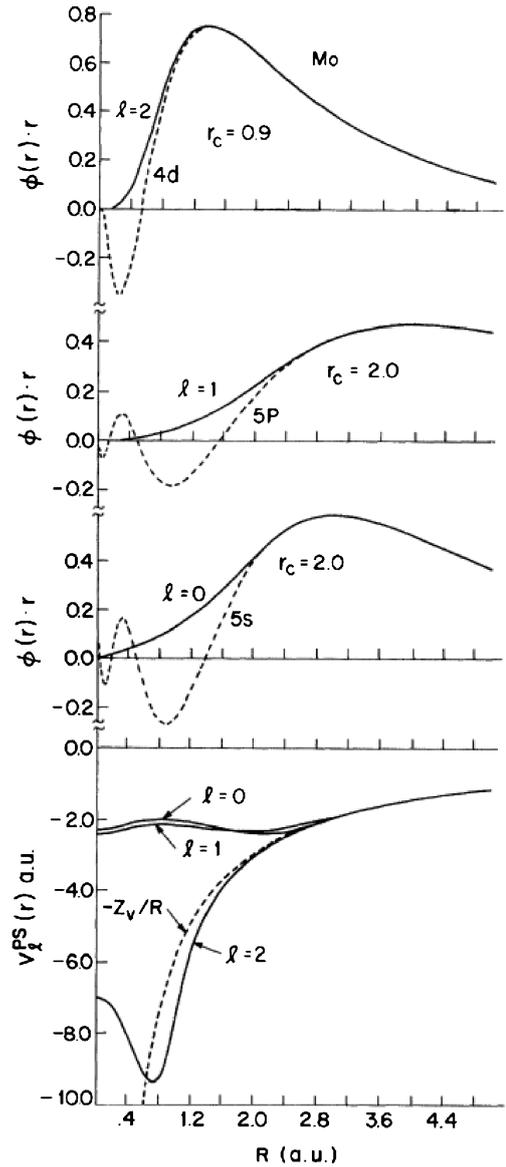


図7 第一原理擬ポテンシャルの構築例⁽²⁶⁾. Moの擬ポテンシャル. a.u.は原子単位で、横軸の距離は1 a.u. \approx 0.529 Å, 縦軸のエネルギーは1 a.u. = 1Rydberg. \approx 13.6 eV. 上三つのパネルに示すように、最外殻のs, p, d軌道($l=0, 1, 2$)について、 r_c 内で原子核近傍の $rR_{nl}(r)$ のノード(破線)を取り除いたスムーズな擬動径波動関数 $rR_{nl}^{PS}(r)$ (実線)が動径方程式(31)で出力されるように(最下段に示す)s, p, d成分毎の擬ポテンシャル $V_{a,l}^{PS}(r)$ が構築される(unscreening後のものを示す)。

ように原子の動径方程式(28)を $V_{a,l}(r)$ の下で解いて、擬動径波動関数から価電子密度分布を求め、unscreeningのための $V_H(r)$, $\mu_{xc}(r)$ を求める。

条件①から、特にノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。構築法には多様性がある。上記の $V_{AE}(r)$ の底上げから始める方法以外に、ノードのないスムーズな擬動径波動関数 $R_{nl}^{PS}(r)$ の構築から始めて、式(31)の反転から逆にポテンシャル $V_{a,l}(r)$ を決める方法、ポテンシャルと波動関数の r_c での内と外の接続の仕方を高次微分までスムーズにする工夫など、各種構築法が提案されている⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾。これらは、必要

な平面波基底数を減らすように(第5章(2)節参照)浅くスムーズな擬ポテンシャルを生む工夫である。また、カットオフ半径 r_c は、 l 毎に異なる値 r_{cl} を用いることも行われる。最外殻の各 l の $|rR_{nl}(r)|$ が最大値になる地点 r_{\max} と最外のノードの間を取られることが多い(図7)。

なお、上記の擬ポテンシャル構築の例は、 $r \rightarrow \infty$ で波動関数が収束する ($rR_{nl}(r)$ がゼロになる) 「束縛状態」の原子軌道の作り替えの例であった (ϵ_{nl} が真の固有エネルギーの場合に限られる)。一方、適当な(固有状態ではない)エネルギー値 ϵ_{nl} を式(28)に入れ、 $V_{AE}(r)$ の下で (r_c より大きい) ある距離まで $rR_{nl}(r)$ を解いて、その $rR_{nl}(r)$ に対し、 r_c 内で上記条件①~④を満たす擬動径波動関数を生むように式(31)で擬ポテンシャルを組み立てる方法もある⁽³³⁾。これは、 $r \rightarrow \infty$ で $rR_{nl}(r)$ が発散する「非束縛状態」を使って擬ポテンシャルを作るやり方である。どちらでも問題はない。

(5) 擬ポテンシャルの局所項と非局所項

原子毎の擬ポテンシャル $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ は、 r_c 内で l 毎に形が異なる(図7)。式(5)の $V(\vec{r})$ の代わりに用いる際には、作用させる波動関数から原子を中心にした s 波、p 波、d 波の成分 ($l=0, 1, 2$ の成分) を(後述の l 波への射影演算子を用いて)抜き出し、 l の波の成分毎に l の $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ を作用させる。

ここで、 r_c 内で適当な局所形を持ち、 r_c 外で $-e^2 Z_a/r$ に接続する共通の局所(local)成分 $V_{\text{local}}^a(r)$ を考える(適当な一つの l の $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ をそのまま $V_{\text{local}}^a(r)$ に選んでも良い)。非局所(non-local)成分を各 l 毎の $V_{\text{local}}^a(r)$ との差として、

$$\Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) = V_{a,i}^{\text{PS}}(r) - V_{\text{local}}^a(r) \quad (32)$$

と定義すると、 $V_{a,i}^{\text{PS}}(r)$ は r_c 外で $V_{\text{local}}^a(r)$ と同じ共通形 $-e^2 Z_a/r$ なので、 $\Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r)$ は r_c 内でのみゼロでない。こうして、 r_c 内のみで働く非局所ポテンシャル $V_{\text{NL}}^a(\vec{r})$ として、 l 波への射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ を用いて、

$$V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) \langle l| \quad (33)$$

が得られる。式(27)の原子毎の $V_{a,i}^{\text{PS}}(\vec{r})$ は、全空間で作用する局所項 V_{local}^a と r_c 内のみで働く非局所項 V_{NL}^a の和になり、次式で表される。

$$V_{a,i}^{\text{PS}}(\vec{r}) = V_{\text{local}}^a(r) + V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = V_{\text{local}}^a(r) + \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,i}^{\text{NL}}(r) \langle l| \quad (34)$$

演算子 $|l\rangle$ の波動関数への作用の詳細は第5章(5)節で説明する。

(6) 擬ポテンシャルの精度を保証するもの

自由原子の価電子軌道の波動関数やエネルギー準位の条件で作成された原子毎の擬ポテンシャルを、固体に埋め込んで使用して、固体中の価電子挙動が高精度に計算できる理由は、擬ポテンシャルが様々な環境で電子の散乱の性質を正しく保持する transferability を持つからである。

一般に原子やイオンの球対称場の動径方程式(28)の解に

つき、各 l 毎に以下の恒等式が成り立つ(証明は文献(1)等にある)。

$$\int_0^{r_c} \{rR_{nl}(\epsilon_{nl}, r)\}^2 dr = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \{r_c R_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c)\}^2 \partial D_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c) / \partial \epsilon \quad (35)$$

$R_{nl}(\epsilon, r)$ は式(28)の解の動径波動関数で、式(28)の固有エネルギー ϵ の関数でもあるとして定義され、 $R_{nl}(\epsilon_{nl}, r)$ はエネルギー ϵ_{nl} での解、 $R_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c)$ はその r_c での値、 $D_{nl}(\epsilon, r)$ は $R_{nl}(\epsilon, r)$ の r での対数微分 $R_{nl}(\epsilon, r)^{-1} \partial R_{nl}(\epsilon, r) / \partial r$ 、 $\partial D_{nl}(\epsilon_{nl}, r_c) / \partial \epsilon$ は、その対数微分のエネルギー微分の ϵ_{nl}, r_c での値である。

式(35)の左辺は動径波動関数の半径 r_c 内のノルムである。右辺の動径波動関数の対数微分 $D_{nl}(\epsilon, r_c)$ は、球対称ポテンシャル場の r_c での電子の散乱の性質を表す⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。 $\partial D_{nl}(\epsilon, r_c) / \partial \epsilon$ は、そのエネルギーに対する変化である。この式は、電子の散乱の性質とそのエネルギー変化は、左辺のノルムが決めるという意味である。

前節までに説明したように、擬動径波動関数 $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ と擬ポテンシャル $V_{a,i}(r)$ は、式(28)の動径方程式を満たすので、式(35)は $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ についても成り立ち、価電子に対する擬ポテンシャルの散乱の性質に関する式と見なせる。左辺のノルムは、 $R_{nl}^{\text{PS}}(r)$ の場合も正しい動径波動関数のものと同じに作られているので、擬ポテンシャルの r_c での散乱の性質とそのエネルギー変化は、全電子計算の正しいものと同じである。従って、ノルム保存擬ポテンシャルは、様々な環境(原子、分子、固体(結晶、欠陥、表面他))の下、(構築時に用いた ϵ_{nl} の周りの)一定のエネルギー範囲で、価電子の固有エネルギーや(r_c 外の)波動関数を正しく出力する。この性質を擬ポテンシャルの transferability という。こうして、実験値を用いなくとも、計算のみで様々な物質や構造の電子構造や全エネルギーの高精度の予測・設計が可能となった。

(7) ウルトラスソフト擬ポテンシャル(USPP)法

ノルム保存擬ポテンシャルは、カットオフ半径 r_c が大きいほど、自由原子の場合の浅い V_{AE} と接続する条件で作られるので、浅くスムーズにできるが、上述のように r_c 内で波動関数は正しくないで、大きいほど精度が下がる。一方、同じ l の軌道が内殻にない 2p 軌道や 3d 軌道が価電子である元素(第二周期典型元素、3d 遷移金属等)では、それらの価電子軌道がノードを持たず、原子核近傍に比較的局在する。こうした価電子についても、原子核近傍の深いポテンシャルの効果を回避するためノルム保存擬ポテンシャルが構築されるが、 $rR_{nl}(r)$ のピークが原子核に近いので、 r_c を小さくせねばならず、 r_c 内のノルムが原子核近傍に局在する様子を再現する擬ポテンシャルは必然的に深くなり、平面波基底展開に不利である。

そこで、ノルム保存擬ポテンシャル構築の条件①~④(本章(4)節)のうち、ノルム保存条件①を緩和したウルトラスソフト擬ポテンシャル法(USPP法)⁽²⁸⁾が開発されている(後述の PAW法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾でも同様にノルム保存条件を緩和する)。条件

①を緩和すれば、 r_c 外のなだらかなポテンシャルや波動関数の延長を r_c 内にも想定でき、必要な平面波基底数が大きく減らせる(後述の E_{cut} が大きく減らせる(第5章(2)節)). しかし、ノルム保存条件がなければ、式(35)の擬ポテンシャルのtransferabilityに問題が生じる. そこで、波動関数を決めるKohn–Sham方程式や波動関数の規格化、電子密度や全エネルギーの計算の各過程で、 r_c 内の不足分のノルムを補償電荷として自動的に付加する仕組みである(PAW法も同様). なお、補償電荷と非局所擬ポテンシャルの扱いには、次節で触れるprojectorを用いる.

(8) PAW法

USPP法においても r_c 内の価電子波動関数の形はノードが除かれ、正しくない. 物質の通常の性質は、価電子波動関数の原子間領域の振る舞いが決定するので問題は生じない. しかし、磁性など、原子核近傍の波動関数挙動が鍵を握る物性の計算では精度が落ち、FLAPW法など計算負荷の大きな全電子法(線形化法、本章(1)節の③の分類)を用いざるをえない. そこで、擬ポテンシャル法の効率性と全電子法の精度を併せ持つ方法として、PAW法が開発された⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

この方法では、原子核近傍でノードを持たない擬波動関数を扱いながら、全エネルギーやハミルトニアンを表式では、各原子の半径 r_c の球内の部分をノードを持つ正しい価電子波動関数の表現(図5(a)参照)に置き換えて扱う. そのため、平面波基底での変分計算(固有状態計算)は従来の擬ポテンシャル法と同様、比較的少ない平面波の展開で効率的に行いながら、結果的に原子核近傍でノードを持つ正しい価電子波動関数やそれに基づく全エネルギーが高精度に得られる.

具体的には、PAW法では、固体中の価電子の波動関数について、まず、式(32)の V_{local}^q に価電子分布からの V_H , μ_{xc} を加えたポテンシャルの下、各原子の r_c 内でノードを持たず、 r_c 外の原子間領域で正しい波動関数になるように、従来法と同様の平面波基底展開による擬波動関数 $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を扱う(例えば、次章の式(43)). 一方、各原子の r_c 球内部分の $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を次式で作り替え、真の波動関数形 $\phi_{kn}(\vec{r})$ を組み立てる⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

$$\phi_{kn}(\vec{r}) = \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) \quad (36)$$

右辺第二項が r_c 球内の作り替えの操作で、 i の和は各原子の価電子の $i = (l, m, \tau)$ で取られる. $|\phi_i\rangle$, $|\tilde{\phi}_i\rangle$, $|\tilde{p}_i\rangle$ は各原子位置を中心とする原子軌道様の関数(または演算子)で、各元素で価電子軌道の l 毎に各々二つ($\tau = 1, 2$)用意される.

$|\phi_i\rangle$ は r_c 球内の正しい電子構造を表現する展開基底AE(all-electron)partial wave(全電子部分波)で、本章(3)節の自由原子の全電子計算からの動径波動関数 $R_{nl,\tau}(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積である. $R_{nl,\tau}(r)$ は、式(28)で既に求めた原子の全電子ポテンシャル $V_{\text{AE}}(r)$ に固定し、各 l で、異なった二つのエネルギー準位 $\varepsilon_{nl,\tau}$ ($\tau = 1, 2$, 固有状態のもの)と励起したエネルギーのもの)で各々解いて求める($R_{nl,\tau=1}(r)$, $R_{nl,\tau=2}(r)$). 内殻軌道と直交し、ノードを持つ.

一方、各AE partialに対応したPS(pseudo)partial wave(擬部分波) $|\tilde{\phi}_i\rangle$ のセットも用意する. $|\tilde{\phi}_i\rangle$ は、 r_c 外で各々 $|\phi_i\rangle$ の $R_{nl,\tau}(r)$ に滑らかに接続し、 r_c 内でノードを持たずスムーズに変化する擬動径波動関数($R_{nl,\tau=1}^{\text{PS}}(r)$, $R_{nl,\tau=2}^{\text{PS}}(r)$)を適当に組み立て、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた形である(USPP法と同様にノルム保存条件は課さなくてよい).

各 $|\tilde{\phi}_i\rangle$ に対応するprojector $|\tilde{p}_i\rangle$ も動径関数 $P_{nl,\tau}(r)$ に $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた形である. $P_{nl,\tau}(r)$ は以下のように組み立てる. 各 l で、 r_c 内で底上げし、 r_c 以遠で $V_{\text{AE}}(r)$ に接続する局所ポテンシャル $V_{\text{local}}(r)$ (上述の V_{local}^q に価電子分布の V_H , μ_{xc} を加えたもの)のもと、式(31)にAE partialの場合と同じ二つの参照エネルギー $\varepsilon_{nl,\tau}$ と作成済の上記 $R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ を各々代入し、次式のように右辺と左辺の差をとれば、二種($\tau = 1, 2$)の動径関数 $P_{nl,\tau}(r) = \Delta V_{l,\tau}(r) R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ が r_c 内のメッシュ点で得られる($\Delta V_{l,\tau}(r) r R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r)$ のデータを r で割る).

$$\Delta V_{l,\tau}(r) r R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) = \varepsilon_{nl,\tau} r R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) - \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} r R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) + \left\{ \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V_{\text{local}}(r) \right\} r R_{nl,\tau}^{\text{PS}}(r) \right] \quad (37)$$

$\Delta V_{l,\tau}(r)$ は式(32)の $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ と同様の非局所擬ポテンシャルの意味を持つ(r_c 外でゼロ). この $\tau = 1, 2$ の二種の動径関数 $P_{nl,\tau}(r)$ の各々に $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を掛けた二種の演算子間で、 $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{p}_j \rangle = \delta_{ij}$ を満たすように動径関数部分を作り替え(dual化, i, j は lm が共通で τ が異なる 2×2 の間でとる), $|\tilde{p}_i\rangle$ のセットが構築される⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾.

ノルム保存擬ポテンシャルの場合、一つの参照エネルギー ε_{nl} を扱ったが、PAW法は二つの参照エネルギー $\varepsilon_{nl,\tau}$ ($\tau = 1, 2$)を扱うので、より高精度になる. $|\tilde{\phi}_i\rangle$ は r_c 外ではAE partial $|\phi_i\rangle$ に一致するので、式(36)の $|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle$ は r_c 外で消える($|\tilde{p}_i\rangle$ も各原子の r_c 内のみ作用する). $|\phi_i\rangle$ と $|\tilde{\phi}_i\rangle$ の動径関数は、 r_c を超える部分まで用意すればよい(上述のように「非束縛状態」のものでもよい). 式(36)の $|\tilde{p}_i\rangle$ で $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ を $|\tilde{\phi}_i\rangle$ 成分に射影することで、展開係数 $c_i = \langle \tilde{p}_i | \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \int \tilde{p}_i^*(\vec{r}) \phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r}) d\vec{r}$ (積分は r_c 球内)を通じて r_c 球内をPS partialの展開 $\sum_i c_i \tilde{\phi}_i(\vec{r})$ で表現する. これを $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ から差し引

き、ノードを持つAE partialでの展開 $\sum_i c_i \phi_i(\vec{r})$ で入れ替えるわけである.

全エネルギーやハミルトニアンでは、この入れ替えた形に対応して、原子球内のノードを持つ軌道部分の運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーも正確に扱う. 変分計算(固有状態計算)で直接に扱うのは、従来の擬ポテンシャル法と同様、スムーズな $\phi_{kn}^{\text{PS}}(\vec{r})$ の平面波基底展開の係数部分(後述の式(43)の $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$)なので、計算負荷は従来法と大きくは変わらないが、上記 c_i にも $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$ が含まれ、事実上、式(36)の真の価電子波動関数の最適化を通じた全エネルギー式(1)の最小化が行われる. 実際には、USPP法と同様に補償電荷の問題も加わるので複雑だが、波動関数も全エネルギーも、 r_c 球の内外で高精度に得られる.

