

平面波基底の第一原理計算法(第三回)

香山正憲*

(第二回からの続き)

5. 第一原理擬ポテンシャル法での平面波基底とハミルトニアン

(1) 格子周期関数のフーリエ級数展開

擬ポテンシャルのもと、全領域でスムーズな価電子波動関数を平面波基底で展開する。本章では、波動関数やハミルトニアンを平面波基底表現を説明する。関連する重要項目として、格子周期関数の逆格子ベクトル・フーリエ級数展開から説明する。格子周期関数は、式(14)の周期系のポテンシャル $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ 、式(17)の固有関数内の $U_{kn}(\vec{r})$ 、電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ など多数あり、各単位胞で同じものが繰り返す。

一般に格子周期関数 $f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$ につき、 \vec{R} の格子系から組み立てた逆格子の逆格子ベクトル \vec{G} を用いて、フーリエ級数展開は

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (38)$$

となる。フーリエ係数(フーリエ成分)は

$$f(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (39)$$

で与えられる。 Ω_c は単位胞の体積。 \vec{G} の $\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ 自体が格子周期関数である(式(16)から $\exp[i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})] = \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$)。式(39)で $f(\vec{r})$ から様々の \vec{G} の $\{f(\vec{G})\}$ を求めることをフーリエ変換、逆に式(38)で $\{f(\vec{G})\}$ から $f(\vec{r})$ を組み立てることをフーリエ逆変換という(本ノートでは括弧 $\{ \}$ は様々の \vec{G} のフーリエ成分やベクトル係数の集合の意味)。

式(38), (39)の展開には、以下の関係式が必要である。

$$\frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \quad (40)$$

積分範囲は単位胞内である(全空間としているテキストもあ

るが間違い)。証明は以下。 $\vec{G}' - \vec{G} = l_1 \vec{b}_1 + l_2 \vec{b}_2 + l_3 \vec{b}_3$ (l_i は整数)とし、単位胞内(体積 $\Omega_c = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$)の積分は、原点から基本格子ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の三方向に沿う平行六面体内の積分で、 $\lambda_1 \vec{a}_1, \lambda_2 \vec{a}_2, \lambda_3 \vec{a}_3$ として各々 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ の $0 \sim 1$ の積分に変換する。変数変換のヤコビアンが Ω_c で以下となる⁽¹⁶⁾⁽³⁹⁾。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^1 d\lambda_2 \int_0^1 d\lambda_3 \exp\left[i \sum_{j=1}^3 l_j \vec{b}_j \cdot \lambda_j \vec{a}_j\right] \\ &= \int_0^1 d\lambda_1 \int_0^1 d\lambda_2 \int_0^1 d\lambda_3 \exp[i2\pi l_1 \lambda_1] \exp[i2\pi l_2 \lambda_2] \exp[i2\pi l_3 \lambda_3] \\ &= \left[\frac{\exp[i2\pi l_1 \lambda_1]}{i2\pi l_1} \right]_0^1 \left[\frac{\exp[i2\pi l_2 \lambda_2]}{i2\pi l_2} \right]_0^1 \left[\frac{\exp[i2\pi l_3 \lambda_3]}{i2\pi l_3} \right]_0^1 \\ &= \delta_{\vec{G}' - \vec{G}, 0} = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \end{aligned} \quad (41)$$

式(15)から $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ を使っている。

$\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ は、同じ位相の点 \vec{r} が \vec{G} に垂直な平面になる波(平面波)で、波長(同じ位相の平面間の間隔)が $2\pi/|\vec{G}|$ である。例えば $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1$ の場合、 $\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ は、式(15)から $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の平行六面体で形成される単位胞のうち、 \vec{a}_2, \vec{a}_3 で作る面と面の間を、 \vec{a}_1 に沿って平行に m_1 分割する波長の波である。格子周期関数の単位胞内での値の変化を様々な波長と進行方向の平面波の重ね合わせで表わす。変化がスムーズでない場合、式(38)の展開は、 $\vec{G} = 0$ から大きな \vec{G} (短波長の \vec{G}) まで必要で、 $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ (m_i は整数)の大きな絶対値の m_i まで含めた展開になる。

こうして、格子周期関数は、そのフーリエ係数のセット、例えば $\{V_{\text{eff}}(\vec{G})\}, \{U_{kn}(\vec{G})\}, \{\rho(\vec{G})\}$ で扱われる。実際の演算は、高速フーリエ変換(fast Fourier transformation; FFT)

* 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 3); Masanori Kohyama* (*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka)

Keywords: *plane-wave basis, Fourier series expansion, Hamiltonian matrix, total energy, separable non-local pseudopotential, Ewald method, fast Fourier transformation*

2022年2月21日受理[doi:10.2320/materia.61.782]

により効率化される．FFTの詳細と \vec{G} の条件(m_i の範囲)は後述する(第6章(3)節)．

(2) 平面波基底での展開

式(17)の固有関数形 $\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ で、式(18)の格子周期関数 $U_{\vec{k}n}(\vec{r})$ のフーリエ級数展開($\{U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ が展開係数)から

$$\begin{aligned}\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}U_{\vec{k}n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\sum_{\vec{G}}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\exp[i\vec{G}\cdot\vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\end{aligned}\quad (42)$$

となる．この式は波動関数の平面波基底展開と見なせる． $\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ が平面波基底、 $\{U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ が展開係数で、固有状態を指定する \vec{k} を固定し(\vec{k} は第一ブリルアンゾーン内)、 \vec{G} を変えた和である．当然だが、平面波基底自体が $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$ でプロックの定理を満たす．

一方、前述(第3章図1)の結晶のマクロの周期境界条件(ボルン・フォンカルマンの周期条件⁽¹⁶⁾)で、単位胞が $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向に各々 $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ の周期で繰り返す、体積 $\Omega = N\Omega_c$ ($N = N_1N_2N_3$, N は巨視的な数)の結晶部分で存在確率1に規格化された平面波基底 $|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \Omega^{-1/2}\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]$ を考えると

$$\phi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}}\Omega^{1/2}U_{\vec{k}n}(\vec{G})|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \sum_{\vec{G}}C_{\vec{k}+\vec{G}}^n|\vec{k}+\vec{G}\rangle\quad (43)$$

となる．固有ベクトルは $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\} = \{\Omega^{1/2}U_{\vec{k}n}(\vec{G})\}$ である． $C_{\vec{k}+\vec{G}}^n$ の右肩の n はバンド指標で、 \vec{k} について下から n 番目の固有状態の意味(n 乗の意味ではない)． $|\vec{k}+\vec{G}\rangle$ の表記は、規格化された平面波基底を表し、逆向きの表記 $\langle\vec{k}+\vec{G}|$ は、左から複素共役の基底をかけて体積 Ω で積分する際に用いる．一般に、波動関数 $\varphi(\vec{r})$, $\phi(\vec{r})$, 演算子 A (ハミルトニアンやポテンシャル)で、ブラ“ \langle ”, ケット“ \rangle ”を用いた表現の意味は、 $|\varphi\rangle = \varphi(\vec{r})$, $\langle\varphi|\phi\rangle = \int\varphi^*(\vec{r})\phi(\vec{r})d\vec{r}$,

$\langle\varphi|A|\phi\rangle = \int\varphi^*(\vec{r})A\phi(\vec{r})d\vec{r}$ である．

ここで、平面波基底間の規格直交性は

$$\begin{aligned}\langle\vec{k}+\vec{G}|\vec{k}+\vec{G}'\rangle &= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\exp[i(\vec{k}+\vec{G}')\cdot\vec{r}]d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} = \delta_{\vec{G},\vec{G}'}\end{aligned}\quad (44)$$

となり、式(40), (41)と同様に証明される．この式の積分領域は、結晶 Ω 全体である(各単位胞 Ω_c 内でも直交性が証明される)．固有関数自体の結晶での規格化は

$$\begin{aligned}\int_{\Omega}\phi_{\vec{k}n}^*(\vec{r})\phi_{\vec{k}n}(\vec{r})d\vec{r} &= \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{G}'}\frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}C_{\vec{k}+\vec{G}}^{n*}C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\exp[i(\vec{G}'-\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{G}}\sum_{\vec{G}'}C_{\vec{k}+\vec{G}}^{n*}C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\delta_{\vec{G},\vec{G}'} = \sum_{\vec{G}}|C_{\vec{k}+\vec{G}}^n|^2 = 1\end{aligned}\quad (45)$$

となり、固有ベクトルの規格化条件である．

固有状態は、固定した \vec{k} に対し \vec{G} の異なる平面波で展開するので、 \vec{k} の異なる平面波間の直交性は扱われないが、一般に、 \vec{k} の異なる平面波間の結晶全体での直交性は、式(41)と同様の積分(ただし、積分領域が $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ での平行六面体の結晶 Ω)で証明できる．これは、ボルン・フォンカルマンの周期条件に関わる \vec{k} 点の定義⁽¹⁶⁾から、 $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ の平行六面体の向かい合う二面間で $\exp[i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}]$ の位相が揃い、式(41)の最終形のように消えるためである．

平面波基底 $|\vec{k}+\vec{G}\rangle$ は、フーリエ級数展開の \vec{G} の平面波と同様、 $\vec{k}+\vec{G}$ による波長 $2\pi/|\vec{k}+\vec{G}|$ と進行方向を持つ．価電子の波動関数がノードを持たないスムーズなものであれば、式(43)は、それほど大きくない $\vec{k}+\vec{G}$ (それほど短くない波長)の平面波の展開で表現できる．格子周期関数のスムーズさとフーリエ級数展開の \vec{G} の範囲の関係と同様である．

平面波の運動エネルギーは

$$\langle\vec{k}+\vec{G}|\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)|\vec{k}+\vec{G}\rangle = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega}\exp[-i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\exp[i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}]d\vec{r} = \frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2\quad (46)$$

で、自由電子のそれに対応する．平面波基底展開の \vec{G} は、 $\vec{G}=0$ から始めて、平面波の運動エネルギーの打ち切りエネルギー(カットオフエネルギー) E_{cut} から

$$\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}+\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}\quad (47)$$

を満たす範囲でとる．平面波基底の波長の下限の指定に相当する． \vec{k} は第一ブリルアンゾーン内なので、実質的に $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}$ で、逆格子空間で $\frac{\hbar^2}{2m}G_{\text{max}}^2 = E_{\text{cut}}$ から半径 G_{max} の球内の \vec{G} 点を用いる．

この条件から、平面波基底の総数 N_G が決まる． N_G は計算の負荷を決める(ハミルトニアンの行列サイズが $N_G \times N_G$)．波動関数がノードを持たずスムーズなら(擬ポテンシャルが浅くスムーズなら) E_{cut} が小さくて済み、 N_G が抑えられる．必要な E_{cut} は、扱う物質について幾つかの値で実際に第一原理計算を行い、 E_{cut} に対する全エネルギー E_{tot} の収

束の様子から決める(図8)．通常、元素種毎の擬ポテンシャル形状が E_{cut} を決める因子である．一方、逆空間の \vec{G} 点の密度、つまり、逆空間で同じ半径 G_{max} の球内に存在する \vec{G} 点数($\approx N_G$)は、実空間の単位胞体積に比例する．単位胞体積とブリルアンゾーン体積(逆空間での \vec{G} 点当たりの体積)が互いに反比例するからである．なお、平面波のカットオフエネルギー $E_{\text{cut}}(G_{\text{max}})$ と前述のフーリエ変換で用いる \vec{G} 点の範囲の関係については、第6章(3)節で説明する．

ところで、上記では、平面波基底も固有関数も、体積 Ω の結晶で規格化されているとした．それで問題ないが、後述の単位胞(スーパーセル) Ω_c 当たりの全エネルギーの議論では、単位胞 Ω_c 当たりで規格化されているとして扱う方が表現上便利な場合もあり、適宜、そうした扱いも検討する．

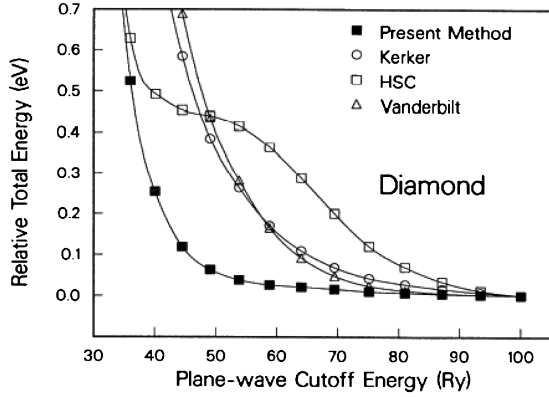


図8 平面波のカットオフエネルギー E_{cut} に対する全エネルギー E_{tot} の収束の様子⁽³⁵⁾. diamond について, 作成条件や作成方法を変えた各種ノルム保存擬ポテンシャルでの比較. Present Method は, 文献(35)の TM 型擬ポテンシャルの結果. ノルムを保存しない USPP 法, PAW 法では, もう少し小さい E_{cut} で収束する. なお, $1\text{Ry} \approx 13.6 \text{ eV}$ である.

$$\begin{aligned}
\{S|\bar{t}_S\} \phi_{\bar{k}n}(\bar{r}) &= \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \{S|\bar{t}_S\} |\bar{k}+\bar{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \exp [i(\bar{k}+\bar{G}) \cdot S^{-1}(\bar{r}-\bar{t}_S)] \\
&= \Omega^{-1/2} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+\bar{G}}^n \exp [i(S\bar{k}+S\bar{G}) \cdot \bar{r}] \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \exp [-iS\bar{G} \cdot \bar{t}_S] \\
&= \Omega^{-1/2} \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n \exp [i(S\bar{k}+\bar{G}) \cdot \bar{r}] \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] \\
&= \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \sum_{\bar{G}} \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n |S\bar{k}+\bar{G}\rangle
\end{aligned} \tag{49}$$

3行目で, \bar{G} の和を $S\bar{G}$ の和に替えているが, \bar{G} は対称操作の行列 S で一対一に移りあうので問題ない. 式(48)の右辺は

$$\phi_{S\bar{k}n}(\bar{r}) = \sum_{\bar{G}} C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n |S\bar{k}+\bar{G}\rangle \tag{50}$$

である. 従って以下のようになる.

$$C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n = \exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S] \exp [-i\bar{G} \cdot \bar{t}_S] C_{\bar{k}+S^{-1}\bar{G}}^n \tag{51}$$

こうして, \bar{k} の固有ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ を求めれば, $S\bar{k}$ の固有ベクトル $\{C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ も式(51)から組み立てられる. 固有ベクトルには, 位相因子 $e^{i\theta}$ をかける不定性があるので, 式(51)の \bar{G} に依らない $\exp [-iS\bar{k} \cdot \bar{t}_S]$ は無視しても構わない. 電子密度分布や全エネルギー, 原子に働く力等の計算(第6章)では, 固有ベクトル成分を含む項の \bar{k} での積分が行われる. ブリルアンゾーン全体(あるいは半分)の領域の \bar{k} 点の固有ベクトルが必要だが, 既約領域の \bar{k} 点の固有ベクトルを求めれば, 既約領域外の $S\bar{k}$ の固有ベクトルも式(51)で求められ, 計算量が節約できる.

(4) 平面波基底でのハミルトニアン: 運動エネルギー項と局所ポテンシャル項

第一原理擬ポテンシャル法では, ハミルトニアン, 全エネルギー, 原子に働く力等が, 平面波展開や逆格子ベクトル・フーリエ級数展開によりシンプルに表現され, 特に逆空間表現と呼ばれる. 第3章や文献(16)で説明したように周期構造の系を扱うからである.

Kohn-Sham 方程式(4)のハミルトニアンの平面波基底で

(3) 平面波展開と対称操作

平面波展開の固有関数について, 結晶系の持つ対称要素(対称操作) $\{S|\bar{t}_S\}$ の効果を考える. \bar{k} と $S\bar{k}$ での固有ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^n\}$, $\{C_{S\bar{k}+\bar{G}}^n\}$ の互いの関係の問題である. 第3章(3)節で説明したように

$$\{S|\bar{t}_S\} \phi_{\bar{k}n}(\bar{r}) = \phi_{S\bar{k}n}(\bar{r}) \tag{48}$$

である(位相因子 $e^{i\theta}$ がかかる不定性はある). 式(43)を左辺に入れると, 式(20)から

の行列表現 $\langle \bar{k}+\bar{G} | H | \bar{k}+\bar{G}' \rangle$ を考える. 同じ \bar{k} に対し \bar{G} を変えた $N_G \times N_G$ 行列である. 運動エネルギー項は式(44), (46)から

$$\langle \bar{k}+\bar{G} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \bar{k}+\bar{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\bar{k}+\bar{G}|^2 \delta_{\bar{G},\bar{G}'} \tag{52}$$

で, 対角項のみゼロでない.

ポテンシャル V_{eff} は, 原子からの擬ポテンシャル $V_{\text{PS}}(\bar{r})$, 価電子の電子密度分布からの静電ポテンシャル $V_H(\bar{r})$, 交換相関ポテンシャル $\mu_{\text{xc}}(\bar{r})$ の和である(式(26)). $V_{\text{PS}}(\bar{r})$ は, 原子の擬ポテンシャル V_a^{PS} の総和で(式(27)), V_a^{PS} は非局所項と局所項の和(式(34))であり, $V_{\text{PS}}(\bar{r})$ は以下のようになる.

$$\begin{aligned}
V_{\text{PS}}(\bar{r}) &= V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r}) \\
&= \sum_{\bar{R}} \sum_a V_{\text{local}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R}) + \sum_{\bar{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R})
\end{aligned} \tag{53}$$

\bar{R} の和は結晶の全格子点, a の和は単位胞内の内部座標 \bar{t}_a の全原子. $V_{\text{NL}}^a(\bar{r}-\bar{t}_a-\bar{R})$ は $\bar{t}_a+\bar{R}$ の位置にある非局所項 $\sum_l |l\rangle$

$\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(\bar{r}) \langle l|$ を意味する. 周期系全体のポテンシャル V_{eff} の内, $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r})$ と $V_H(\bar{r})$, $\mu_{\text{xc}}(\bar{r})$ は, 射影演算子を含まない局所形であるので, まとめて V_{local} と表すと, 式(26)は以下のようになる.

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(\bar{r}) &= V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \\
&= V_{\text{local}}(\bar{r}) + V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\bar{r})
\end{aligned} \tag{54}$$

まず, $V_{\text{local}}(\bar{r})$ の平面波基底間の行列要素を考える. 格子周期関数であるから, 式(38), (39)のフーリエ展開表示で

$$V_{\text{local}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp [i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (55)$$

$$V_{\text{local}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}(\vec{r}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{local}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp [-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \exp [i\vec{G}'' \cdot \vec{r}] \exp [i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp [i(\vec{G}' + \vec{G}'' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] d\vec{r} = \sum_{\vec{G}''} V_{\text{local}}(\vec{G}'') \delta_{\vec{G}'', \vec{G} - \vec{G}'} \\ &= V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}') \end{aligned} \quad (57)$$

となる。式(40)を使っている。これは $V_{\text{local}}(\vec{r})$ のフーリエ変換、式(56)の $\vec{G} - \vec{G}'$ の項である。

$V_{\text{local}}(\vec{r}) = V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + \mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ の各項も格子周期関数で、各項のフーリエ成分 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$, $V_H(\vec{G})$, $\mu_{\text{xc}}(\vec{G})$ の $\vec{G} - \vec{G}'$ 項を与えればよい。静電ポテンシャル $V_H(\vec{r})$ は、ポアソン(Poisson)方程式

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \quad (58)$$

から、フーリエ成分の関係式として

$$V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G}) / |\vec{G}|^2 \quad (59)$$

となる。これは、 $\nabla^2 V_H(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \nabla^2 \exp [i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ から導

積分は単位胞(スーパーセル) Ω_c 内でよい。行列要素は、

出される。式(39)から $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分 $\rho(\vec{G})$ を計算すればよい。 $\mu_{\text{xc}}(\vec{G})$ も同様に、実空間メッシュ点毎の $\rho(\vec{r})$ の値等から $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ を求め、式(39)から計算する。なお、 $\rho(\vec{r})$ や $\rho(\vec{G})$ の効率的計算法(高速フーリエ変換の利用)については後述する(第6章(3)(4)節)。

V_{local} 中の残りの原子の局所擬ポテンシャルの総和 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, a} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})$ のフーリエ成分 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ は、式(39)から

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{t}_a + \vec{R})] \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] \sum_{\vec{R}} \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp [-i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega} V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] V_{\text{local}}^a(\vec{G}) \end{aligned} \quad (60)$$

最後から二行目で、前の行の単位胞 Ω_c での積分が、 \vec{R} の全単位胞の和により結晶全体 $N\Omega_c = \Omega$ (事実上全空間)での積分に変わり、積分の原点を単位胞内の \vec{t}_a に変えている。 $V_{\text{local}}^a(r)$ はクーロン形が遠方まで及ぶのでリーズナブルである。最終形の a の和は、式(53)の説明と同様、一つの単位胞内の全原子である。

式(60)の最後の $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の計算を説明する。これは、格子周期関数のフーリエ変換ではなく、単一の原子の(球対称の)局所ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ の空間全体でのフーリエ変換⁽³⁹⁾で

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}^a(\vec{G}) &= \int V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\ &= \iiint V_{\text{local}}^a(r) \exp [-i|\vec{G}|r \cos\theta] r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \iiint V_{\text{local}}^a(r) \exp [i|\vec{G}|r\omega] r^2 dr d\omega d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\infty V_{\text{local}}^a(r) r^2 \left[\frac{\exp [i|\vec{G}|r\omega]}{i|\vec{G}|r} \right]_{-1}^1 dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_0^\infty V_{\text{local}}^a(r) r \sin(|\vec{G}|r) dr \end{aligned} \quad (61)$$

となる。積分は \vec{G} ベクトル方向を z 軸とした極座標積分 $d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ で行う。 ϕ の積分で 2π , θ の $0 \sim \pi$ の積分は、 $\omega = -\cos\theta$, $\omega = -1 \sim 1$ の積分で、 $d\omega = \sin\theta d\theta$ である。最終的に r の積分を行う。

原子の局所擬ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ は、 r_c 外で $-e^2 Z_a / r$, r_c 内で底上げされた形で(前章参照)、 r_c 外で $-e^2 Z_a / r$ になる適当な解析関数と r_c 内の残差で表せる。式(61)は、解析関数部分は一行目に戻って積分を解析式で行い、残差部分は最終形の r のメッシュの数値積分で行う(後述式(83), (84)参

照).

ところで、式(59)のフーリエ成分 $V_H(\vec{G})$ は、その形から $\vec{G}=0$ の項が発散成分を持つ。式(60)の $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項も同様である。これは、 $V_{\text{local}}^a(r)$ のクーロンポテンシャル形のために式(61)の $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項が発散成分を持つためである。これら $V_H(\vec{G})$ と $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項は、式(57)のハミルトニアンに対角項($\vec{G}=\vec{G}'$)にだけ出現するが、簡単のためゼロとして扱われる。固有値全体の値のシフトに対応するが問題は生じない(固有値の絶対値が不定性を持つことになる)。しかし、次章で扱う全エネルギーでは、 $V_H(\vec{G})$ と $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G}=0$ 項における発散成分と残留成分

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\
&= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} \sum_a \int_{\Omega} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{N}{\Omega} \sum_a \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \sum_l |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \sum_l \int_{\Omega_c} \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \tag{62}
\end{aligned}$$

と展開できる。3行目から4行目の変形は、各単位胞での和が一つの単位胞での各原子の作用で代表できるので、単位胞総数 N を掛け、積分範囲を単位胞内としている。非局所擬ポテンシャルは、原子の半径 r_c 内のみで作用する ($r > r_c$ で $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) = 0$)。5行目で実空間積分の原点を a 原子位置に移している。

式(62)の最後の行の実空間積分は、原子毎の半径 r_c の球内積分である。射影演算子 $|l\rangle$ の平面波への作用は、次式の平面波の原点の周りの球関数展開(部分波展開)を利用する。

$$\exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] = 4\pi \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) \tag{63}$$

l の和は $l=0, 1, 2, \dots$ 、 m の和は l 毎に $-l$ から $+l$ までである。 j_l は球ベッセル関数(実数の関数)、 Y_{lm} は球面調和関数、 \hat{r} や $\widehat{\vec{k} + \vec{G}}$ は、 \vec{r} や $\vec{k} + \vec{G}$ の方位座標 (θ, ϕ) である。この展開式や特殊関数は、多くの応用数学・物理数学の本⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾に詳しく出ており、電子構造計算関連で頻繁に使われる。

$$\begin{aligned}
& \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \exp[i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] \\
&= 4\pi \sum_{l'm'} (-i)^{l'} j_{l'}(|\vec{k} + \vec{G}'|r) Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{l'm'}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l| \\
& \quad 4\pi \sum_{l'm''} i^{l''} j_{l''}(|\vec{k} + \vec{G}'|r) Y_{l'm''}(\hat{r}) Y_{l'm''}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \tag{64}
\end{aligned}$$

である。この式の r_c 球内極座標積分 ($d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$) を方位座標 $\hat{r} = (\theta, \phi)$ と動径座標 r に分けて行う ($\widehat{\vec{k} + \vec{G}}$ 等は積

が厳密に処理される(第6章(2)節)。

(5) 平面波基底でのハミルトニアン：非局所擬ポテンシャル項

式(53)に戻って、非局所擬ポテンシャル $V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_a V_{\text{NL}}^a(\vec{r} - \vec{t}_a - \vec{R})$ の平面波基底間の行列要素を考える。式(33)から V_{NL}^a は $\sum_l |l\rangle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) \langle l|$ で、射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ により、 $\vec{t}_a + \vec{R}$ の位置の a 原子の周りで平面波の各 l 波成分を抜き出して $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ を作用させる。式(57)、(60)を参考に

分と関わらない)。方位座標 \hat{r} の積分を先に実行する。射影演算子 $|l\rangle = \sum_{m=-l}^{+l} |Y_{lm}(\theta, \phi)\rangle$ の作用は、以下の球面調和関数の規格直交性を用いる (θ は $0 \sim \pi$ 、 ϕ は $0 \sim 2\pi$ の積分)⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾。

$$\int \int Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \tag{65}$$

式(64)の方位座標積分の結果は、 $(4\pi)^2 \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}'|r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ で、最終的に式(62)は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle \\
&= \frac{(4\pi)^2}{\Omega_c} \sum_a \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{t}_a] \times \\
& \quad \sum_l \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}|r) j_l(|\vec{k} + \vec{G}'|r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) r^2 dr \\
& \quad \times \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \tag{66}
\end{aligned}$$

単位胞内 a 原子の周囲で平面波を部分波展開し、 l 波成分に $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}$ を作用させている。 r の一次元積分はメッシュ点で数値的に行う。

この式(66)の形(非分離形)では、予め $\vec{k} + \vec{G}$ と $\vec{k} + \vec{G}'$ の異なる \vec{G} の全組み合わせ ($N_G \times N_G$ 個) で積分を実行するため手間がかかる。そこで、Kleinman-Bylander の分離形が用いられる⁽³⁶⁾。これは、式(33)の射影演算子を用いる非局所

形において、同じ $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ 成分で以下の表現を使う。

$$V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \frac{|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle \langle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}|}{\langle R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm} | \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) | R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle} \\ = \sum_l \sum_{m=-l}^{+l} \frac{|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle \langle \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}|}{C_{a,l}} \quad (67)$$

$C_{a,l} = \langle R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm} | \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) | R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ は、方位座標積分での Y_{lm} の規格直交性から $C_{a,l} = \int_0^{r_c} \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r)^2 r^2 dr$ となる (原子球内積分)。 $R_{a,l}^{\text{PS}}(r)$ は、 a 原子の擬ポテンシャルの l 成分を構築するときの擬動径波動関数で、 $R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ のセットが擬原子軌道である (第4章(4)節参照)。原子近傍 r_c 内では、価電子の擬波動関数は、擬原子波動関数 $R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ のセットで展開される挙動をする。それへの式(67) (分離形)の作用は、 $|\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ の展開の形である。本来の非分離形の式(33)の作用も同様に $|R_{a,l}^{\text{PS}}(r) Y_{lm}\rangle$ の展開に $\Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r)$ を掛けた形で、分離形で扱っても良いことになる。

分離形の式(67)を使うと、式(62)の最終形の原子位置を原点とした積分部分は、式(63)~(65)から

$$(4\pi)^2 \sum_l \frac{1}{C_{a,l}} \int_0^{r_c} |\vec{k} + \vec{G}| r \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \times \\ \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}'| r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \\ \times \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}'}) \quad (68)$$

となる。演算子の積分は、左右別個に極座標で r を含めて行える。 r^2 は極座標積分による。結局、式(62)の行列要素は、 $\langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$

$$= \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G})^* A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G}') \quad (69)$$

$$A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G}) = \exp[i\vec{G} \cdot \vec{t}_a] 4\pi \Omega_c^{-1/2} Y_{lm}^*(\widehat{\vec{k} + \vec{G}}) \times \\ \int_0^{r_c} j_l(|\vec{k} + \vec{G}| r) \Delta V_{a,l}^{\text{NL}}(r) R_{a,l}^{\text{PS}}(r) r^2 dr \quad (70)$$

となる。 a の和は単位胞内の原子のみである。この分離形の場合、 N_G 個のオーダーの $A_{a,lm}(\vec{k} + \vec{G})$ だけを予め計算してメモリーすればよい。非分離形の式(66)の $N_G \times N_G$ のオーダーに比べ、計算負荷が N_G のオーダーに低減化する。

これまでの各項をまとめると、平面波基底でのハミルトニアン行列要素は以下となる。

$$\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G} - \vec{G}') \\ + \langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{NL}}^a(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + \mu_{\text{xc}}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (71)$$

右辺の第一項は式(52)、第二項は式(60)、(61)、第三項は式(69)、(70) (分離形)、第四項は式(59)を参照。第五項は $\mu_{\text{xc}}(\vec{r})$ のフーリエ成分。上述のように行列の対角項に出てくる $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}=0)$ 、 $V_H(\vec{G}=0)$ は、発散項のためゼロとして扱う。

6. 第一原理擬ポテンシャル法での全エネルギーと原子に働く力

(1) 電子密度分布と全エネルギー

平面波基底で行列表示されたハミルトニアン $\langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$ の固有値問題を解いて、固有値 $E_{\vec{k}n}$ 、固有ベクトル $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$ を求める (効率的解法は第7章で説明)。出力の固有ベクトルから電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ を組み立てる。式(19)のように占有状態の波動関数のノルムの二乗の重ね合わせである。式(43)をそのまま代入すると

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} |\phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r})|^2 \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1} \exp[i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (72)$$

となる。既約領域の \vec{k}_i 点で固有ベクトルを求めた後、それ以外の領域の $S\vec{k}_i$ の固有ベクトルは式(51)で構築できる。

式(72)中の Ω_c^{-1} は本来は Ω^{-1} であるが、第5章(2)節の末尾に記したように、ここでは基底関数や固有関数の規格化の範囲を結晶 Ω から単位胞 Ω_c に変えているため Ω_c^{-1} を使っている。この場合、占有状態の和を単位胞当たりの電子数で勘定することになり、都合が良い。式(72)は、 \vec{G} の和の二重ループを含み、 $N_G \times N_G$ のオーダーの手間がかかる (N_G は平面波基底数)。この問題は高速フーリエ変換で解決できる (第6章(4)節)。

第3章(4)節で説明したように、ハミルトニアンの固有値・固有ベクトルを一度解いただけではだめで、SCFループで自己無撞着な $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^n\}$ 、 $\rho(\vec{r})$ を求める。その後、式(1)の全エネルギー E_{tot} を計算する。以下、 E_{tot} の各項を順に説明する。単位胞 (スーパーセル) 当たりの全エネルギーとする。

式(1)の第一項の運動エネルギー T は、式(3)より求める。式(19)、(72)のように占有準位の重み付きの和として

$$T = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \int_{\Omega} \phi_{\vec{k}_i n}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r}) d\vec{r} \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^{n*} C_{\vec{k}_i+\vec{G}'}^n \langle \vec{k}_i + \vec{G} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \vec{k}_i + \vec{G}' \rangle \\ = \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^n|^2 |\vec{k}_i + \vec{G}|^2 \quad (73)$$

である。式(52)を利用している。波動関数は体積 Ω で規格化し、 Ω で積分している (単位胞 Ω_c で規格化した場合も結果は同じ)。占有状態の和が単位胞当たりの電子数に相当する状態数を勘定に入れば問題ない。式(51)から $|C_{S\vec{k}+\vec{G}}^n|^2 = |C_{\vec{k}+S^{-1}\vec{G}}^n|^2$ で、 $|S\vec{k} + \vec{G}|^2 = |\vec{k} + S^{-1}\vec{G}|^2$ から、式(73)の \vec{k}_i 点の和は、ブリルアンゾーン内の既約領域に限ってよい。

式(1)の第二項の原子からのポテンシャルエネルギーは、式(53)から周期系の擬ポテンシャルの局所項と非局所項で別々に計算する。局所項の寄与 E_L は、 $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r})$ のフーリエ成分の式(60)、 $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分を使い、単位胞当たりで

$$\begin{aligned}
E_L &= \int_{\Omega_c} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(\vec{G}') \int_{\Omega_c} \exp [i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) \quad (74)
\end{aligned}$$

となる. 式(40)を使っている. 前述のように $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ の $\vec{G} = 0$ 項には発散成分が含まれる. その処理は次節で説明する.

非局所項 $V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r})$ によるポテンシャルエネルギー E_{NL} は, 射影演算子を含むので, 占有された波動関数に作用させる形で, 運動エネルギー項式(73)に近い表現となる.

$$\begin{aligned}
E_{\text{NL}} &= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \int_{\Omega} \phi_{\vec{k}_i n}^*(\vec{r}) V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}_i n}(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n C_{\vec{k}_i + \vec{G}'}^n \langle \vec{k}_i + \vec{G} | V_{\text{NL}}^{\text{PS}}(\vec{r}) | \vec{k}_i + \vec{G}' \rangle \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n C_{\vec{k}_i + \vec{G}'}^n \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})^* \\
&\quad \times A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G}') \\
&= \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} | \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G}) |^2 \quad (75)
\end{aligned}$$

式(67), (69)の分離形を用いた. $A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})$ は, 式(70)参照. 式(73)の場合と同様, 波動関数の積分は結晶全体であるが, 原子の和は単位胞内のみ, 占有状態の和は, 単位胞当たりの電子数分を取る. また, 式(73)と同様に, \vec{k}_i 点の和は既約領域内のものに限ってよい. これは, 式(51)や式(70)の $A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})$ 内の Y_{lm} や j_l の性質から証明される.

式(1)の第三項の静電エネルギー E_H は, E_L と同様に

$$\begin{aligned}
E_H &= \frac{1}{2} \int_{\Omega_c} V_H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G}'} V_H(\vec{G}) \rho(\vec{G}') \int_{\Omega_c} \exp [i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] d\vec{r} \\
&= \frac{1}{2} \Omega_c \sum_{\vec{G}} V_H(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) = 2\pi e^2 \Omega_c \sum_{\vec{G}} |\rho(\vec{G})|^2 / |\vec{G}|^2 \quad (76)
\end{aligned}$$

となる. 最後の形は, 式(59) $V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G}) / |\vec{G}|^2$ と実関数 $\rho(\vec{r})$ のフーリエ成分間の関係式 $\rho(-\vec{G}) = \rho(\vec{G})^*$ を使っている. 前述のように $V_H(\vec{G})$ の $\vec{G} = 0$ 項には発散成分が含まれる.

その処理は次節で説明する.

式(1)の第四項の交換相関エネルギー E_{xc} は, 式(12)の LDA の場合として, $\rho(\vec{r})$ を使って求める交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{\text{xc}}(\vec{r})$ のフーリエ成分を $\varepsilon_{\text{xc}}(\vec{G})$ として, 式(74), (76)と同様に次式で与えられる.

$$E_{\text{xc}} = \Omega_c \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{\text{xc}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) \quad (77)$$

以上のように, 式(1)の E_{tot} は, T , E_L , E_{NL} , E_H , E_{xc} , E_{I-I} の和で与えられ, E_{I-I} (正イオン間静電相互作用)以外の項の詳細を説明した. T と E_{NL} は, 占有状態の固有ベクトルを含み, 平面波基底の \vec{G} に関する和と \vec{k} についての積分(メッシュ点での重み付きの和)がある. \vec{k} 点を抽出する領域は系の対称性を利用して既約領域でよい. E_L , E_H , E_{xc} は, フーリエ級数展開に関する \vec{G} の和である. E_L , E_H の \vec{G} の和は, $\vec{G} = 0$ 項が発散成分を持つ(その処理は次節で説明する). なお, USPP 法や PAW 法でも E_{tot} の各項が基本的に同様の表式で表されるが, 特に E_{NL} については, 様子のかなり違う複雑な表式となる⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾.

(2) Ewald 法と発散項の処理

式(1)の正イオン間クーロン相互作用 E_{I-I} は, Ewald 法で計算される. 発散項が含まれるが, 上述の E_L , E_H 内のフーリエ成分の $\vec{G} = 0$ 項に含まれる発散成分と打ち消しあうので, E_{tot} 全体では問題ない⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾. 本節ではそれを説明する.

単位胞当たりの正イオン間クーロン相互作用の総和は

$$\begin{aligned}
E_{I-I} &= \frac{e^2}{2a} \left\{ \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{Z_a^2}{|\vec{R}|} + \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\vec{R} + \vec{t}_{a'} - \vec{t}_a|} \right\} \\
&= \frac{e^2}{2a} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{Z_a^2}{|\vec{R}|} + \frac{e^2}{2a} \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} \quad (78)
\end{aligned}$$

である. a , a' は単位胞内原子, Z_a , $Z_{a'}$ は正イオンのイオン価, $\vec{r}_{aa'} = \vec{t}_{a'} - \vec{t}_a$ である. 周期系での同値原子間と同値でない原子間の和で, 単位胞を超えた距離は \vec{R} を加えて表現される. $\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|}$ と $\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|}$ の \vec{R} の和は, 収束が遅い. 次式のように Ewald 法で実格子と逆格子の和に変換すれば, 比較的短範囲の \vec{R} , \vec{G} の和で収束する(変換の証明は, 本講義ノート最終回末尾の補論 A 参照).

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|} = \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} - \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \quad (79)$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} &= \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\
&\quad - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \quad (80)
\end{aligned}$$

γ は, 収束が速くなるように適当に選ぶパラメータ. erfc は補誤差関数 $\text{erfc}[x] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ である. もともと式(80)の導出の後, $\vec{r}_{aa'} \rightarrow 0$ の極限として式(79)が導出される.

式(79)では \vec{R} , \vec{G} の和が, 式(80)では \vec{G} の和が, $\vec{R} = 0$, $\vec{G} = 0$ の項を除いている. 発散成分があるからである. その

分, それらの項を $\vec{R} \rightarrow 0$, $\vec{G} \rightarrow 0$ とした極限の残留項, 発散項が各式に追加されている. 式(79)の第三, 四, 五項, 式(80)の第三, 四項である(導出は補論 A 参照). 式(79),

(80)を式(78)の E_{I-I} に入れると $\frac{e^2}{2a} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{Z_a^2}{|\vec{R}|}$ や $\frac{e^2}{2a} \sum_{a' \neq a} \sum_{\vec{R}} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|}$ を掛けた形の和になり, 残留項, 発散項もまとめて記すと次式になる.

$$\begin{aligned}
E_{I-I} = & \left(\frac{e^2}{2} \sum_a Z_a^2 \right) \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_a \sum_{a' \neq a} Z_a Z_{a'} \left(\sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) \\
& - \frac{e^2 \gamma}{\sqrt{\pi}} \sum_a Z_a^2 - \frac{\pi e^2 N_c^2}{2\gamma^2 \Omega_c} + \frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}
\end{aligned} \tag{81}$$

三行目が残留項と発散項で、 $\sum_a Z_a^2 + \sum_a \sum_{a' \neq a} Z_a Z_{a'} = \sum_a \sum_{a'} Z_a Z_{a'} = N_c^2$ 、 $\sum_a Z_a = N_c$ の関係を使っている。 N_c は単位胞当たりのイオン価総数 (価電子総数)。正負のイオンを含む古典系では $N_c = 0$ なので発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ は消えるが、第一原理計算の E_{I-I} は正イオンのみで、発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ は E_{I-I} 内に残る。

一方、前述のように式(74)、(76)の E_L 、 E_H のフーリエ成分の積の和のうち、 $\vec{G} = 0$ 項が発散成分を含む。これらの発散項が式(81)の末尾の発散項と打ち消しあうことを示す。具体的には $\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ と $\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ を検討する。 $\rho(-\vec{G})$ は小さい \vec{G} で $\rho(-\vec{G}) = N_c/\Omega_c + \beta|\vec{G}|^2 + \dots$ と展開できる⁽⁴²⁾。 N_c/Ω_c は価電子の平均濃度、 β は平均からの局所的なズレの効果に関する係数。 $\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ の方から扱おうと、式(59) $V_H(\vec{G}) = 4\pi e^2 \rho(\vec{G})/|\vec{G}|^2$ と $\rho(-\vec{G}) = \rho^*(\vec{G})$ から

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_H(\vec{G})\rho(-\vec{G})\} &= \frac{1}{2} \Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left\{ \frac{4\pi e^2 |\rho(\vec{G})|^2}{|\vec{G}|^2} \right\} \\
&= \frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} + 4\pi e^2 N_c \beta
\end{aligned} \tag{82}$$

となる。 $|\rho(\vec{G})|^2 \approx N_c^2/\Omega_c^2 + 2N_c\beta|\vec{G}|^2/\Omega_c$ を使っている。

一方、 $\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\}$ のうち $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ を考えると、式(60)から $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ である。

$\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ の発散項は、原子の局所擬ポテンシャル $V_{\text{local}}^a(r)$ が r_c 外でクーロン形を持つことに起因する。 $V_{\text{local}}^a(r)$ を長距離形 ($-e^2 Z_a/r$) と短範囲の残差の寄与 ($V_{\text{local}}^a(r) - (-e^2 Z_a/r)$) に分けて式(61)の積分 $V_{\text{local}}^a(\vec{G})$ を考える。短範囲形(残差)の $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ への寄与は、式(61)の

一行目に $\vec{G} = 0$ を入れた $\int V_{\text{local}}^a(r) d\vec{r}$ の形の極座標積分 ($d\vec{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$) で

$$\frac{1}{\Omega_c} \sum_a 4\pi \int_0^{r_c} (V_{\text{local}}^a(r) - (-e^2 Z_a/r)) r^2 dr = \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a \tag{83}$$

となる。 α_a は残差の数値積分、 4π は θ 、 ϕ の積分からのもの。長距離形の寄与は、式(61)の一行目に入れて $\vec{G} \neq 0$ のまま変形すると

$$\int (-e^2 Z_a/r) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] d\vec{r} = -\frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{G}|^2} \tag{84}$$

である。これは、クーロンポテンシャルのフーリエ変換として有名な式である (証明は本講義ノート最終回末尾の補論 B)。式(84)を式(60)の最終形に入れ、式(83)も考えると、 $\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})$ は、以下の残留項と発散項となる。

$$\begin{aligned}
\lim_{\vec{G} \rightarrow 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a - \frac{1}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \sum_a \frac{4\pi e^2 Z_a}{|\vec{G}|^2} \\
&= \frac{1}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a - \frac{4\pi e^2 N_c}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}
\end{aligned} \tag{85}$$

$\sum_a Z_a = N_c$ を使っている。式(85)を $\rho(-\vec{G}) = N_c/\Omega_c + \beta|\vec{G}|^2 + \dots$ と高次項の展開と合わせて代入すると

$$\begin{aligned}
\Omega_c \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \{V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G})\rho(-\vec{G})\} &= -\frac{4\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} - 4\pi e^2 N_c \beta \\
&\quad + \frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a
\end{aligned} \tag{86}$$

以上から、式(81)の E_{I-I} 内発散項 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ と、

式(82)、(86)の E_H 、 E_L の $\vec{G} = 0$ 項内の発散成分 $\frac{2\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ 、

$-\frac{4\pi e^2 N_c^2}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2}$ の総和がゼロとなり、消える。

同様に E_H 、 E_L の $\vec{G} = 0$ 項内残留成分の和は、 β の項が消えて、 $\frac{N_c}{\Omega_c} \sum_a \alpha_a$ のみになる。

これらの残留項、発散項に留意しながら E_{I-I} と E_{tot} をまとめて記す。式(81)の E_{I-I} から発散項を除いたものを E_{Ewald} とすると、次のようになる。

$$\begin{aligned}
E_{\text{Ewald}} = & \left(\frac{e^2}{2} \sum_a Z_a^2 \right) \left(\sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right) - \frac{e^2 \gamma}{\sqrt{\pi}} \sum_a Z_a^2 - \frac{\pi e^2 N_c^2}{2\gamma^2 \Omega_c} \\
& + \frac{e^2}{2} \sum_a \sum_{a' \neq a} Z_a Z_{a'} \left(\sum_{\vec{R}} \frac{\operatorname{erfc}[|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|\gamma]}{|\vec{R} + \vec{r}_{aa'}|} + \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \right)
\end{aligned} \tag{87}$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{tot}} = & \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n|^2 |\vec{k}_i + \vec{G}|^2 + \Omega_c \sum_{\vec{G} \neq 0} V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) + \frac{N_c}{\Omega_c} \sum \alpha_a \\
& + \sum_n \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i n} \sum_a \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} |\sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}_i + \vec{G}}^n A_{a,lm}(\vec{k}_i + \vec{G})|^2 \\
& + 2\pi e^2 \Omega_c \sum_{\vec{G} \neq 0} |\rho(\vec{G})|^2 / |\vec{G}|^2 + \Omega_c \sum_{\vec{G}} \epsilon_{\text{xc}}(\vec{G}) \rho(-\vec{G}) + E_{\text{Ewald}}
\end{aligned} \tag{88}$$

式(88)は、式(73)～(77)を使っている。以上の E_{I-I} と E_H , E_L に関する発散成分、残留成分の問題は、USPP法やPAW法でも共通であり、同様の処理がなされ、式(83)に基づく $\frac{N_c}{\Omega_c} \sum \alpha_a$ が付加される。なお、 E_{tot} の値は、イオン(裸の擬ポテンシャル)と価電子がばらばらに無限遠に遠ざかった静的状態を原点とし、電気的に中性の系なら必ず負の値である。

(3) 高速フーリエ変換の活用(その1)

平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法では、上述のように格子周期関数が逆格子ベクトル・フーリエ級数展開で表され、ハミルトニアンや E_{tot} の計算が効率化される。式

$$f(\vec{G}_m) = \frac{1}{M_1 M_2 M_3} \sum_{n_1=0}^{M_1-1} \sum_{n_2=0}^{M_2-1} \sum_{n_3=0}^{M_3-1} f(\vec{r}_n) \exp \left[-i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{89}$$

これは、式(39)の $\frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} f(\vec{r}) \exp[-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}] d\vec{r}$ の単位胞内の \vec{r} 積分を等間隔メッシュ点 \vec{r}_n の台形公式で行い、 $a_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ から

$$\exp[-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}_n] = \exp \left[-i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[-i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{90}$$

を用いている。一方、逆変換(逆FFT)は次式で計算される。

$$f(\vec{r}_n) = \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_3=0}^{M_3-1} f(\vec{G}_m) \exp \left[i \frac{2\pi n_1 m_1}{M_1} \right] \exp \left[i \frac{2\pi n_2 m_2}{M_2} \right] \exp \left[i \frac{2\pi n_3 m_3}{M_3} \right] \tag{91}$$

式(38)を M 個の \vec{G}_m 点の和 $\sum_{m=1}^M f(\vec{G}_m) \exp[i\vec{G}_m \cdot \vec{r}_n]$ で行うものである。

実空間のメッシュ点の離散データ $\{f(\vec{r}_n)\}$ は、格子周期で単位胞内のものが繰り返すわけだが、逆空間のデータ $\{f(\vec{G}_m)\}$ も $f(\vec{G}_m) = f(\vec{G}_m \pm M_i \vec{b}_i)$ で、逆格子点の大きな平行六面体 ($M_1 \vec{b}_1, M_2 \vec{b}_2, M_3 \vec{b}_3$ で形成) でサイクリックに同じ値が繰り返すことが、式(89)の形からわかる。 $\pm M_i \vec{b}_i$ は式(90)で m_1, m_2, m_3 に各々 $\pm M_1, \pm M_2, \pm M_3$ の効果で、 \exp 内で $2\pi i \times$ 整数の効果なので不変で、 $f(\vec{G}_m) = f(\vec{G}_m \pm M_i \vec{b}_i)$ が証明される。こうして、FFTの逆格子空間データ $\{f(\vec{G}_m)\}$ は、 $\pm M_i \vec{b}_i$ 等のシフトで、原点を中心とする平行六面体に移し、その中の \vec{G}_m と $f(\vec{G}_m)$ を扱うと考えることができる(図9)。

また、実空間データが離散的なので、実空間メッシュより短い波長の \vec{G} ($\exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}]$ の波長は $2\pi/|\vec{G}|$) は意味がないため、大きな平行六面体 ($M_1 \vec{b}_1, M_2 \vec{b}_2, M_3 \vec{b}_3$ で形成) の $M = M_1 M_2 M_3$ 個の \vec{G}_m 点のフーリエ成分だけを扱えばよい。例え

(38), (39)のフーリエ変換の演算は、高速フーリエ変換(FFT)を用いて行う。

FFTは、離散フーリエ変換である。 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ で形成される平行六面体の単位胞内で、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 方向に各々 M_1, M_2, M_3 分割で、 $M = M_1 M_2 M_3$ 個の実空間メッシュ点 \vec{r}_n ($\vec{r}_n = \frac{n_1}{M_1} \vec{a}_1 + \frac{n_2}{M_2} \vec{a}_2 + \frac{n_3}{M_3} \vec{a}_3$, n_i は整数, $0 \leq n_i \leq M_i - 1$, $i = 1 \sim 3$) で、格子周期関数 $f(\vec{r})$ の単位胞内データが与えられる。FFTの順変換式(89)では、 M 個の実空間データ $\{f(\vec{r}_n)\}$ のセットが、同数の M 個の逆格子点 \vec{G}_m ($\vec{G}_m = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$, m_i は整数, $0 \leq m_i \leq M_i - 1$, $i = 1 \sim 3$) 上のデータセット $\{f(\vec{G}_m)\}$ に変換される。

ば、 $\vec{G}_m = M_1 \vec{b}_1$ の $\exp[i\vec{G}_m \cdot \vec{r}]$ の波長は、 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ の平行六面体の単位胞の \vec{a}_2, \vec{a}_3 で作られる面と面の間を \vec{a}_1 に沿って M_1 分割したメッシュ間隔に相当し、 \vec{b}_1 方向では、これ以上の大きな \vec{G}_m (メッシュ間隔より短い波長の \vec{G}_m) は不要である。また、上述のように離散メッシュ点上の位相が同じになるので(式(90))、図9の原点を中心とする大きな平行六面体内の \vec{G}_m の展開として扱える。

一方、第5章(1)節で触れたように、電子密度分布 $\rho(\vec{r})$ など格子周期関数の単位胞内の変化の様子に対応して、どこまでの細かい \vec{r}_n メッシュを用いるか(どこまでの大きさの(短波長の) \vec{G}_m を用いるか)、 M_1, M_2, M_3 で設定される。平面波基底は、式(47)のように、平面波のカットオフエネルギー $E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{max}}^2$ で、最大の \vec{G} の大きさ G_{max} が決まる。 V_H, μ_{xc} を含む V_{local} の平面波基底間の行列要素 $\langle \vec{k} + \vec{G} | V_{\text{local}}(\vec{r}) | \vec{k} + \vec{G}' \rangle$ は、式(57)のように $V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}')$ だが、平面波基底の \vec{G} の範囲を考えると、 $\vec{G} - \vec{G}'$ は、原点を中心にして $2G_{\text{max}}$ と $-2G_{\text{max}}$ に渡って変化することになる。フーリエ変換で用意する $V_{\text{local}}(\vec{G})$ ($V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\vec{G}), V_H(\vec{G}), \mu_{\text{xc}}(\vec{G})$) が、この $\vec{G} - \vec{G}'$ の

