

# 平面波基底の第一原理計算法(第四回)

香山正憲\*

(第三回からの続き)

## (4) 高速フーリエ変換の活用(その2)

高速フーリエ変換(fast Fourier transformation; FFT)の活用として、固有ベクトルを用いた  $\rho(\vec{r})$  や  $H\psi_i$  の演算が独特の工夫で飛躍的に効率化できる<sup>(44)(45)</sup>. 電子密度分布  $\rho(\vec{r})$  は、式(72)の固有ベクトル成分の  $\vec{G}$ ,  $\vec{G}'$  の二重ループの演算量が  $N_G^2$  オーダーで膨大である ( $N_G$  は平面波基底数, 第5章(2)節参照). 一方, 式(19)から  $\rho(\vec{r}) = \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i,n} |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  である. 格子周期関数  $U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})$  のフーリエ変換  $U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G})$  は, 式(43)の議論から固有ベクトルを用いて  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G})\} = \{\Omega_c^{-1/2} C_{\vec{k}_i+\vec{G}}^n\}$  である(第5章(2)節の末尾のように基底関数, 固有関数の規格化を単位胞  $\Omega_c$  で行うとする). 固有ベクトルから FFT の  $\vec{G}_m$  点で  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{G}_m)\}$  を組み立て, 逆 FFT で単位胞内実空間メッシュ点  $\{\vec{r}_i\}$  の  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)\}$  が一度に与えられる. これを  $|U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)|^2$  で式(19)に代入すればよい. 式(72)の  $N_G^2$  オーダーの演算を回避し, FFT の演算量  $M \log_2 M$  オーダー ( $M$  は FFT の  $\vec{G}_m$  点総数) で  $\rho(\vec{r})$  が得られることになる. 第6章の図9から  $M \approx 16N_G$  として  $N_G$  が1000, 10000の時,  $M \log_2 M / N_G^2$  の比は0.22, 0.028で, 大きく低減化できる.

一方, 第3章(3)節の対称性の議論から  $S\vec{k}_i$  点の  $|U_{S\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  は  $\vec{k}_i$  点の  $|U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  の分布を実空間の対称操作  $\{S|\vec{r}_S\}$  で移したもので, また  $|U_{-\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2 = |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r})|^2$  である. 従って, ブリルアンゾーンの既約領域内の  $\vec{k}_i$  点のみで  $\{U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)\}$  を求め,

$\sum_n^{\text{occ}} \sum_{\vec{k}_i} w_{\vec{k}_i,n} |U_{\vec{k}_i,n}(\vec{r}_i)|^2$  を計算した後, この和の全体を  $\{S|\vec{r}_S\}$  で対称操作した分布の重ね合わせで最終的な  $\{\rho(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 用いる対称操作は, 既約領域をブリルアンゾーンの半分に広げるものだけで良い.

次に, 第7章の大規模系の基底状態計算の高速化技法では, 波動関数  $\psi$  の最適化のために  $H\psi$  (行列  $\times$  ベクトル) の演算を繰り返す. 式(71)の  $H$  は  $N_G \times N_G$  行列,  $\psi$  はサイズ

$N_G$  の列ベクトル(式(43))で,  $H\psi$  計算は  $N_G^2$  オーダーの演算量である. 式(52), (69)から,  $H\psi$  計算のうち運動エネルギー項や非局所擬ポテンシャル項の部分は演算量を  $N_G$  オーダーに減らせるが, 式(57)の局所ポテンシャルの  $V_{\text{local}} \times \psi$  の演算は  $\vec{G}$  毎に  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}-\vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  で,  $N_G^2$  オーダーである.

ここで, 式(17), (43), (55)から

$$\begin{aligned} V_{\text{local}}(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) &= V_{\text{local}}(\vec{r}) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n |\vec{k} + \vec{G}'\rangle \\ &= \sum_{\vec{G}} V_{\text{local}}(\vec{G}) \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \sum_{\vec{G}'} C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \\ &\quad \times \exp[i\vec{G}' \cdot \vec{r}] \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}) C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \exp[(i\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] \\ &\quad \times \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\ &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n \Omega_c^{-1/2} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \\ &\quad \times \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \end{aligned} \quad (92)$$

と表現できる.  $\Omega^{-1/2}$  の代わりに  $\Omega_c^{-1/2}$  を用いている(第5章(2)節の議論参照). 一行目と最後の行の比較から格子周期関数  $V_{\text{local}}(\vec{r}) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}) \Omega_c^{1/2}$  のフーリエ変換が  $\vec{G}$  毎の  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G} - \vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  と言える. 固有ベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n\}$  が与えられると, FFT の  $\vec{G}_m$  点での  $\{U_{\vec{k}_n}(\vec{G}_m)\} = \{\Omega_c^{-1/2} C_{\vec{k}+\vec{G}_m}^n\}$  から逆 FFT で実空間の  $\{U_{\vec{k}_n}(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 同様に  $\{V_{\text{local}}(\vec{G}_m)\}$  から逆 FFT で実空間の  $\{V_{\text{local}}(\vec{r}_i)\}$  が求まる. 両者から実空間メッシュ点での積  $\{V_{\text{local}}(\vec{r}_i) U_{\vec{k}_n}(\vec{r}_i) \Omega_c^{1/2}\}$  のデータが決まる. これを FFT すれば, 全  $\vec{G}_m$  の  $\sum_{\vec{G}'} V_{\text{local}}(\vec{G}_m - \vec{G}') C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n$  が一度に求まることになる. これが目的とする量で, convolution 積分の FFT による効率化である.  $N_G^2$  オーダーの演算が  $M \log_2 M$  オーダーになる.

## (5) 原子に働く力

第一原理計算では, 原子に働く力は Hellmann-Feynman

\* 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 4); Masanori Kohyama\* (\*Research Institute of Electrochemical Energy, Department of Energy and Environment, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda, Osaka)

Keywords: Hellmann-Feynman force, first-principles molecular dynamics, Car-Parrinello method, Gram-Schmidt orthogonalization, conjugate-gradient method, subspace diagonalization, block Davidson method, RMM-DIIS method, charge mixing

2022年5月11日受理[doi:10.2320/materia.61.878]

力<sup>(46)</sup>と呼ばれ、全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  の原子の位置ベクトルによる微分に負符号をつけたものである。ここで、 $E_{\text{tot}}$  を原子位置  $\{\bar{R}_a\}$  と占有された波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  の汎関数とみなせば、式(1)~(3)から

$$E_{\text{tot}}[\{\bar{R}_a\}, \{\psi_i\}] = 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \psi_i^*(\bar{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} + \int V_I(\bar{r}) \rho(\bar{r}) d\bar{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' + E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}] + E_{I-I} \quad (93)$$

$$\rho(\bar{r}) = 2 \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) \quad (94)$$

となる (occ は占有状態の和、2 はスピンの和)。  $V_I(\bar{r})$  は、原子からのポテンシャル(擬ポテンシャル)で、簡単のため局所項のみとしている。式(94)を踏まえながら、具体的に式(93)の原子の位置ベクトルによる微分を考える。原子位置に直接依存する項は  $V_I(\bar{r})$  と  $E_{I-I}$  で、さらに  $\psi_i(\bar{r})$ ,  $\psi_i^*(\bar{r})$ ,  $\rho(\bar{r})$  の原子位置依存性を考えると次式のようになる。

$$\begin{aligned} \bar{F}_a = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \bar{R}_a} &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \frac{\partial \psi_i^*(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \right] \\ &\times \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} \int \psi_i^*(\bar{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\bar{r}) + V_H(\bar{r}) + \mu_{\text{xc}}(\bar{r}) \right] \\ &\times \frac{\partial \psi_i(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} d\bar{r} \\ &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} \\ &- 2 \sum_i^{\text{occ}} E_i \int \left\{ \frac{\partial \psi_i^*(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \psi_i(\bar{r}) + \psi_i^*(\bar{r}) \frac{\partial \psi_i(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \right\} d\bar{r} \\ &= -\int \frac{\partial V_I(\bar{r})}{\partial \bar{R}_a} \rho(\bar{r}) d\bar{r} - \frac{\partial E_{I-I}}{\partial \bar{R}_a} = \bar{F}_a^1 + \bar{F}_a^2 \quad (95) \end{aligned}$$

$\rho(\bar{r})$  の原子位置依存性は式(94)より  $\psi_i(\bar{r})$ ,  $\psi_i^*(\bar{r})$  の依存性で扱っている。  $V_I(\bar{r})$  と  $E_{I-I}$  以外の寄与は、式(10)のように  $\delta E_{\text{tot}}/\delta \psi_i^*$ ,  $\delta E_{\text{tot}}/\delta \psi_i$  から二行目~五行目が出てくる(スピン自由度2に注意)。  $\psi_i$  は Kohn-Sham 方程式の固有関数で  $H\psi_i = E_i\psi_i$ ,  $\psi_i^*$  も  $\psi_i^*H = E_i\psi_i^*$  を満たし、下から二行目の  $E_i$  ]  $\{\partial \psi_i^*(\bar{r})/\partial \bar{R}_a \psi_i(\bar{r}) + \psi_i^*(\bar{r}) \partial \psi_i(\bar{r})/\partial \bar{R}_a\} d\bar{r}$  が出てくる。規格化条件  $\int \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) d\bar{r} = 1$  から、この項は最終行で消える。これが消えるので、 $\rho(\bar{r})$  や  $\psi_i(\bar{r})$  の原子位置依存性は原子に働く力には入らないのである。例えば式(93)の  $\int V_I(\bar{r}) \rho(\bar{r}) d\bar{r}$  について、 $V_I(\bar{r})$  の部分の微分だけでよい。

最終的に、原子に働く力は、原子からのポテンシャル  $V_I(\bar{r})$  を原子位置で微分した項  $\bar{F}_a^1$ , 正イオン間静電相互作用  $E_{I-I}$  を原子位置で微分した項  $\bar{F}_a^2$  の二項のみである。  $V_I(\bar{r})$  に非局所項がある場合は表式が少し変わるが、意味は同じである。具体的には、周期セルの内部座標  $\bar{l}_a$  についての微分で、各単位胞の同じ原子の一斉の変位についての微分である。  $\bar{F}_a^2$  の方は、Ewald法の式(87)の  $\bar{r}_{aa'}$  依存項( $\bar{l}_a$  依存項)の微分で次式になる。

$$\bar{F}_a^2 = -\frac{\partial E_{\text{Ewald}}}{\partial \bar{l}_a} = -\frac{e^2 \pi}{\gamma^2 \Omega_c} Z_a \sum_{a' \neq a} Z_{a'} \sum_{\bar{G} \neq 0} i\bar{G}$$

$$\begin{aligned} &\times \exp[-i\bar{G} \cdot \bar{r}_{aa'}] \frac{\exp[-|\bar{G}|^2/4\gamma^2]}{|\bar{G}|^2/4\gamma^2} - e^2 Z_a \sum_{a' \neq a} Z_{a'} \\ &\times \sum_{\bar{R}} \frac{\bar{R} + \bar{r}_{aa'}}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|} \left\{ \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|^2} \text{erfc}(|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|\gamma) \right. \\ &\left. + \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|} \exp[-|\bar{R} + \bar{r}_{aa'}|^2\gamma^2] \right\} \quad (96) \end{aligned}$$

$\bar{r}_{aa'} = \bar{l}_a - \bar{l}_{a'}$  である。導出は、 $\bar{r}_{aa'}$  の場合や  $-\bar{R}$ ,  $-\bar{G}$  の和に留意し、 $\text{derfc}(x)/dx = -2/\sqrt{\pi} e^{-x^2}$  を用いている。Ewald法と同様、パラメータ  $\gamma$  を適当に選べば比較的短範囲の  $\bar{R}$ ,  $\bar{G}$  の和で収束する。

非局所項も含めて  $\bar{F}_a^1$  を考える。これは式(74), (75)の  $E_L$ ,  $E_{\text{NL}}$  内の  $\bar{l}_a$  への直接依存項の微分で、式(60), (69), (70)から

$$\begin{aligned} \bar{F}_a^1 &= -\frac{\partial (E_L + E_{\text{NL}})}{\partial \bar{l}_a} = \sum_{\bar{G} \neq 0} i\bar{G} \exp[-i\bar{G} \cdot \bar{l}_a] V_{\text{local}}^a(\bar{G}) \rho(-\bar{G}) \\ &- \sum_n^{\text{occ}} \sum_{\bar{k}_i} \omega_{\bar{k}_i n} \sum_l C_{a,l}^{-1} \sum_{m=-l}^{+l} \left\{ (\sum_{\bar{G}} C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G}))^* \right. \\ &\left. \times (\sum_{\bar{G}} i\bar{G} C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G})) + c.c. \right\} \quad (97) \end{aligned}$$

となる。一項目が局所擬ポテンシャル、二項目が非局所擬ポテンシャル(分離形)による寄与。自己無撞着な  $\{C_{\bar{k}_i + \bar{G}}^n\}$ ,  $\rho(\bar{G})$  をそのまま入れれば計算できる。

式(97)の右辺第二項の  $\bar{k}_i$  点の和は、実質上、既約領域(第3章(3)節)の  $\bar{k}_i$  点に絞ることができる。ただし、既約領域の  $\bar{k}_i$  点で演算を実行して求めた和(ベクトル)を、対称操作の行列  $S$  で回転して平均したベクトルが力への寄与になる。このことは、式(51)や式(70)の  $A_{a,lm}(\bar{k}_i + \bar{G})$  内の  $Y_{lm}(\widehat{\bar{k}_i + \bar{G}})$  や  $j_l(|\bar{k}_i + \bar{G}|r)$  の性質( $\bar{k}_i$  を  $S\bar{k}_i$  に替えたものとの関係)から証明される。用いる点対称操作  $S$  は既約領域をブリルアンゾーンの半分に広げるもののみで良い。

原子に働く力は、 $E_{\text{tot}}$  の原子座標への直接依存項の微分のみで、 $\psi_i(\bar{r})$  を通じた依存性は消える。このことを特に Hellmann-Feynman の定理と呼ぶ。応力(ストレス)テンソルの計算も同様の考え方で行われる。応力はセル当たりの  $E_{\text{tot}}$  の歪テンソル  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  による微分で

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega_c} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (98)$$

である。  $E_{\text{tot}}$  の各項の歪への直接依存成分の微分だけを考える。  $E_{I-I}$  項以外の各項の逆空間表現(第6章(1)節)では、 $\Omega_c$ ,  $|\bar{G}|$ ,  $|\bar{G}|^2$ ,  $|\bar{k} + \bar{G}|^2$  などが歪への直接依存項である。固有ベクトル成分  $C_{\bar{k} + \bar{G}}^n$  の直接依存性はなく、 $\exp[i\bar{G} \cdot \bar{l}_a]$  等の歪依存性も  $\bar{G}$  と  $\bar{l}_a$  で逆なので消える。  $\rho(\bar{G})$  や  $V_{\text{local}}^{\text{PS}}(\bar{G})$  などの歪依存性は  $\Omega_c$  や  $|\bar{G}|$  を使った表式まで書き下して導出される。詳細は文献(4), (21)等を参照。

## 7. 大規模電子構造計算の高速化技法

### (1) Car-Parrinello 法と直接最小化法

微小時間刻みの原子の動きのたび毎に、その時の原子配列に対するスーパーセルの電子構造計算を行い、断熱近似(第2章(2)節)のもとでの電子系の最安定状態(基底状態)を求め、原子に働く力を正確に与えて原子の運動を扱う計算を第

一原理分子動力学法 (first-principles molecular dynamics; FPMD) と呼ぶ。これは、平面波基底の第一原理擬ポテンシャル法 (NCPP 法, USPP 法, PAW 法) において、大規模スーパーセルの基底状態計算を飛躍的に高速化する計算技術に基づくものであり、Car-Parrinello (CP) 法<sup>(47)</sup> をきっかけに急速に発展した。構造緩和で安定構造を求める場合や大規模系の電子構造を求めるだけの場合も、この技術が使われる。

平面波基底の第一原理計算では、平面波基底数  $N_G$  は原子当たり 100 個のレベルで、100 原子を超えるスーパーセルでは数万のオーダーである (第 5 章(2)節で論じたように  $N_G$  は単位胞体積  $\approx$  原子数に比例)。式(71)のハミルトニアンは数万  $\times$  数万のオーダーとなる。通常の (数値計算ライブラリにある) エルミート行列対角化の固有値・固有状態計算は、 $N_G$  個全ての固有値を求めるアルゴリズムで、巨大行列への適用は困難である。実際は、全ての固有状態は必要でなく、半導体や絶縁体なら占有準位のみ、金属的な系でも占有準位と少し上までの固有状態だけで良い。そこで、行列対角化でなく、input した初期ベクトルを繰り返し法 (反復法, iterative method) で徐々に固有状態に収束させる方法が適すと考えられる (次節で論じる)。

一方、Kohn-Sham 方程式のハミルトニアンを扱うのではなく、前段階の式(1)の全エネルギー  $E_{\text{tot}}$  を占有波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  の汎関数  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  として直接に最小化することが考えられる ( $\psi_i$  は  $\psi_{\text{fn}}$  と同じ意味)。適当に作った  $\{\psi_i\}$  を input し、規格直交条件の下で  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を下げるよう  $\{\psi_i\}$  を徐々に変化させ、 $E_{\text{tot}}$  を最小化する  $\{\psi_i\}$  を求めれば、密度汎関数理論の基底状態が (Kohn-Sham 方程式を介さず) 求まるはずである。

この方策を最初に実行したのが CP 法である<sup>(47)</sup>。第 2 章(4)節、式(8)～(10)の Kohn-Sham 方程式の導出過程を思い出そう。式(9)の Lagrange 未定係数法から、状態間の規格直交性は別過程で付加するとして

$$-\delta E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]/\delta \psi_i^* = -H\psi_i + \lambda_i \psi_i = -(H - \lambda_i)\psi_i = \zeta_i \quad (99)$$

が全占有状態でゼロになればよい。式(10)を用いている。  $\lambda_i = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$  として、 $\psi_i$  が固有状態でなければ  $H\psi_i \neq \lambda_i \psi_i$ ,  $\zeta_i \neq 0$  である。この  $\zeta_i$  (平面波基底でサイズ  $N_G$  のベクトル) は規格直交条件の下で  $E_{\text{tot}}$  を下げる方向の  $\psi_i$  についての勾配 (gradient) で、 $\psi_i$  をその方向に変化させれば ( $\zeta_i$  の成分を少し混ぜれば)  $E_{\text{tot}}$  が下がるので、 $\psi_i$  に働く「力」と見なせる。そこで、適当に作った初期の波動関数セット  $\{\psi_i\}$  を式(99)の勾配 (力) に従って徐々に変化させる。変化過程の  $\{\psi_i\}$  からの  $\rho(\vec{r})$  を  $E_{\text{tot}}$  や  $H$  に入れることで  $E_{\text{tot}}$  や  $H$ ,  $\lambda_i$ ,  $\zeta_i$  も同時に変化する。  $\zeta_i = 0$  になるまで繰り返せば、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を規格直交条件下で最小化する  $\{\psi_i\}$  に行き着く。

CP 法では、これを「仮想的力学系の運動」として実行する。具体的には、仮想時間依存性を入れた波動関数  $\psi_i(t)$  について、式(99)の勾配 (力) を用いた二階の運動方程式として

$$m_e \ddot{\psi}_i = -(H - \lambda_i)\psi_i = \zeta_i \quad (100)$$

が組み立てられる<sup>(47)</sup>。  $\ddot{\psi}_i$  は時間での二階微分で加速度の意味、 $m_e$  は電子質量 (これは厳密な値でなくパラメータとして扱う)。この式を平面波基底の展開係数 (ベクトル)

$\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  (式(43)) の運動方程式として、古典分子動力学法での Verlet アルゴリズム<sup>(48)</sup> に類似した手続きで、微小時間刻み  $\Delta t$  で時間発展させる。  $H\psi_i$  の演算は、 $\sum_{\vec{G}} \langle \vec{k} + \vec{G} | H | \vec{k} + \vec{G}' \rangle C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)$  で、第 6 章(4)節の FFT による効率化法を用いる。  $\lambda_i$  は期待値  $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$  である (この部分は別の扱いもある<sup>(48)</sup>)。

$\Delta t$  ステップ毎に全ての状態 (ベクトル)  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  を変化させた後、各状態の規格直交性を Gram-Schmidt の直交化法<sup>(49)</sup> で行う。これは、同じ  $\vec{k}$  の状態間で下の準位から順に次次の処理を行う。

$$\psi_i'' = \psi_i - \sum_{j < i} \langle \psi_j' | \psi_i \rangle \psi_j', \quad \psi_i' = \psi_i'' / \|\psi_i''\| \quad (101)$$

同じ  $\vec{k}$  の状態の間で、ベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  から下の準位のベクトル  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^j(t)\}$  との重なりを差し引く処理である。プライムのついた波動関数  $\psi_j'$  は、既に下の準位の波動関数と規格直交化済みである。異なる  $\vec{k}$  の状態間は自動的に直交している。さらに  $\Delta t$  ステップ毎にハミルトニアン内の  $V_H$ ,  $\mu_{\text{xc}}$  を新しい  $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  による  $\rho(\vec{r})$  を用いて更新する。再び式(100)の  $H\psi_i$  計算を行い、 $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  を変化させる。

$\psi_i(t)$  の運動 ( $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i(t)\}$  の運動) は (仮想的) 運動エネルギー  $-\sum_i 1/2 m_e |\dot{\psi}_i|^2$  を徐々に減らし、全状態で  $\dot{\psi}_i = 0$  になるようアニールすれば、固定した原子配列についての基底状態の  $\{\psi_i\}$  ( $\{C_{\vec{k}+\vec{G}}^i\}$ ) に行きつく。図10のように  $\{\psi_i\}$  の配位座標空間における  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  の最小点を効率的に見つける問題<sup>(49)</sup> と考えれば、CP 法は、図10(a)のように  $\{\psi_i(t)\}$  の運動とアニールでそれを実現する。

当初の CP 法は、原子系の運動と電子系 (波動関数) の運動を同じ力学系として (同じラグランジアンに表して) 解く手法として提案されたが、固定した原子配列に対して、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を規格直交条件のもと最小化する  $\{\psi_i\}$  のセット (断

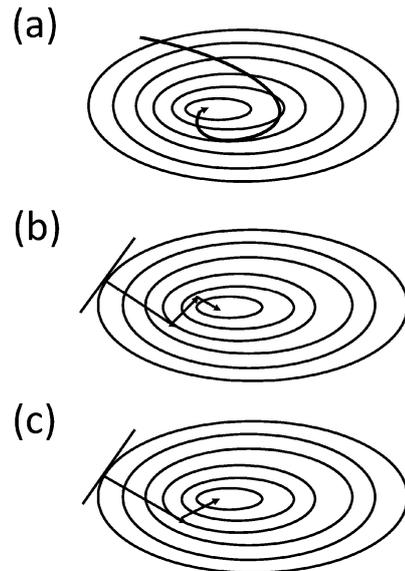


図10 波動関数の配位座標空間で、全エネルギー  $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$  を最小にする占有波動関数のセット  $\{\psi_i\}$  (基底状態の波動関数) を、繰り返し法による波動関数の逐次更新で効率的に求める方法 (直接最小化法) の概念図。曲線または折れ曲がった実線が  $\{\psi_i\}$  の変化の軌跡を示す。(a) Car-Parrinello 法, (b) 最急降下法, (c) 共役勾配法。

熱近似での基底状態)を効率的に求める手法と見なせる。そうすると、一階の運動方程式

$$m_e \dot{\psi}_i = -(H - \lambda_i) \psi_i \quad (102)$$

から、 $\psi_i$ を勾配方向に直にステップで変化させる最急降下(steepest descent; SD)法(図10(b))も考えられる。単純な系なら、より簡単に $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ を最小化する $\{\psi_i\}$ のセットに到達できる可能性がある。

一方、 $\{\psi_i\}$ の配位座標空間における $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ の最小化問題は、多変数関数の最小化の逐次最適化(sequential optimization)法として、共役勾配(conjugate gradient; CG)法<sup>(49)</sup>の適用が考えられる(図10(c))。適当な初期ベクトル $\psi_i^0$ から始めて $m$ ステップ目の波動関数を $\psi_i^m$ とし、ステップを進めることで、全状態について式(99)の勾配 $\zeta_i$ がゼロになる $\{\psi_i\}$ を求める。 $m$ ステップ目の $\psi_i^m$ についての勾配は式(99)から $\zeta_i^m = -(H - \lambda_i^m) \psi_i^m$ だが( $\lambda_i^m = \langle \psi_i^m | H | \psi_i^m \rangle$ )、 $\psi_i^m$ に与える変化の方向は、勾配 $\zeta_i^m$ ではなく共役勾配ベクトル $\phi_i^m$ で、前回ステップの勾配ベクトル $\zeta_i^{m-1}$ 、共役勾配ベクトル $\phi_i^{m-1}$ も用いて、

$$\phi_i^m = \zeta_i^m + \eta_m \phi_i^{m-1} \quad (103)$$

$$\eta_m = \langle \zeta_i^m | \zeta_i^m \rangle / \langle \zeta_i^{m-1} | \zeta_i^{m-1} \rangle \quad (m > 1), \quad \eta_m = 0 \quad (m = 1) \quad (104)$$

で作られる(逐次補正)。 $\phi_i^m$ と下の準位 $\{\psi_i^m\}$ 及び $\psi_i^m$ との直交化処理を式(101)で行った後、次のステップの波動関数 $\psi_i^{m+1}$ を次式のように $\psi_i^m$ と $\phi_i^m$ の混合で与える( $\psi_i^m$ と下の準位 $\psi_i^m$ との直交化処理は既に行っている)。

$$\psi_i^{m+1} = \alpha \psi_i^m + \beta \phi_i^m \quad (105)$$

混合比の $\alpha$ 、 $\beta$ ( $\alpha = \cos \theta$ 、 $\beta = \sin \theta$ 、 $\theta$ で指定)は直接に $E_{\text{tot}}$

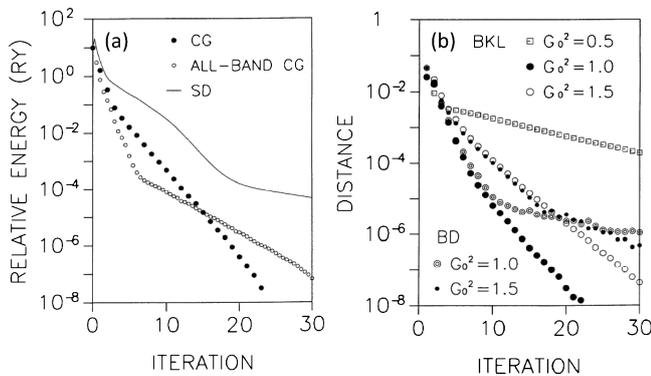


図11 (a)直接最小化法での全エネルギーの収束性の比較<sup>(50)</sup>。

SiC(110)表面スラブ(10原子+真空層)において、適当なinput波動関数から始めて、更新stepでの全エネルギーの低下・収束の様子(縦軸の単位はRy $\approx$ 13.6 eV)。SD, CGは最急降下法, 共役勾配法の結果, ALL-BAND CGは、波動関数の更新を一つずつ逐次に行うのではなく、全状態を一斉に更新する共役勾配法の結果を示す。

(b)金属的な系も扱える高速計算技法の比較。BKL法(Bylanderらの共役勾配法)、BD法(block Davidson法)をKerkerのcharge-mixing法(式(112))と組み合わせてAl/SiC界面スーパーセル(15原子+真空層)に適用した結果<sup>(50)</sup>。SCFループでのinputとoutputの電子密度分布の差の平均(メッシュ点での差の二乗平均の平方根)の変化を示す。電子密度分布の収束は、全エネルギーの収束と同様である。charge-mixingのパラメータ $G_0^2$ をうまく選べばBKL法が効率的であった(図中の $G_0^2$ の値の単位はRy,  $A$ は1.0に固定)。

$[\{\psi_i\}]$ に $\psi_i^{m+1}$ を代入した最小化条件から決まる(式(88)の $E_{\text{tot}}$ で $\psi_i^m$ の寄与を $\psi_i^{m+1}$ の寄与で置き換え、 $\theta$ での微分を計算)。この共役勾配法のステップを各状態で数回ずつ行い、全 $\bar{k}$ 点の全状態で巡回する過程を繰り返せば、 $E_{\text{tot}}[\{\psi_i\}]$ を最小化する $\{\psi_i\}$ のセットが、CP法や最急降下法よりも効率的に決まる可能性がある(図11(a))。

これら式(100)、式(102)~(105)の各方法の演算は、全て、サイズ $N_G$ の列ベクトルと $N_G \times N_G$ 行列 $\langle \bar{k} + \bar{G} | H | \bar{k} + \bar{G}' \rangle$ を用いた演算である。行列対角化によらず、inputした初期ベクトル $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ の逐次更新(繰り返し法(反復法))による最適化である。初期ベクトルは乱数でランダムに与えたり、 $N_G$ を小さくして試行的にハミルトニアンに対角化から作ったりする。特徴的なことは、 $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ の更新のたびに式(101)による直交化処理を行い、行列 $\langle \bar{k} + \bar{G} | H | \bar{k} + \bar{G}' \rangle$ 内の波動関数依存項( $\rho(\bar{r})$ 依存項) $V_H$ 、 $\mu_{\text{sc}}$ の更新も行う。その時点の $\{C_{\bar{k}+\bar{G}}^m\}$ から直に $\rho(\bar{r})$ 、 $V_H$ 、 $\mu_{\text{sc}}$ を与えることで、SCFを保ったまま、互いに直交した $\{\psi_i\}$ のセットが収束に向かう。これは、Kohn-Sham方程式の固有値問題を行列対角化法で解き、 $\rho(\bar{r})$ の更新をSCFループで分けて行う従来法(第3章(4)節)と大きく異なる。その意味で、本節の諸法は $E_{\text{tot}}$ の直接最小化法(direct minimization)<sup>(49)</sup>と呼ばれる。

## (2) 大規模行列固有状態計算の高速化技法

前節の一連の手法は、Siなど半導体で威力を発揮し、多くの成果が得られた(図11(a))。しかし、金属の取り扱いではうまくいかない<sup>(50)</sup>。前節の手法では、占有状態の数をはじめから固定して $\{\psi_i\}$ を扱うが、金属的な系の場合、収束過程で占有状態と非占有状態が入れ替わったり、 $\bar{k}$ 点によって占有状態の数が変わったりする。そうした変化が $\{\psi_i\}$ と $\rho$ の逐次の更新時に取り入れられると、式(99)の $H\psi_i$ がそのステップで急変し、 $\{\psi_i\}$ の最適化の安定な運行が阻害されるためである<sup>(50)</sup>。

そこで、固有状態計算とSCFループでの $\rho$ の更新を分けて行う従来のアプローチ(第3章(4)節)に立ち返る。inputの $\rho(\bar{r})$ に固定したハミルトニアン行列 $H_{\text{fix}}$ (式(71)の $V_H$ 、 $\mu_{\text{sc}}$ を固定)の固有状態計算(第3章の図4の二重四角の部分)を、行列の対角化でなく、inputの波動関数(ベクトル)の繰り返し法(反復法)による最適化で行い、次にSCFループでの $\rho$ 、 $H_{\text{fix}}$ の更新を行い、交互に繰り返すわけである。初期のinputの $\rho(\bar{r})$ は、例えば自由原子の価電子密度分布の重ね合わせ等で設定する。

Bylanderらは、式(103)~(105)の共役勾配法を $H_{\text{fix}}$ の期待値最小化の見地で適用し、SCFループと組み合わせる手法を提案した<sup>(51)</sup>。勾配ベクトルは式(99)と同様、

$$-(H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i = \zeta_i \quad (106)$$

で与えられる( $\lambda_i = \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ )。これは $E_{\text{tot}}$ でなく、期待値の和 $\sum_i \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ の規格直交条件付きの最小化のための勾配で、式(9)の代わりに $\Omega_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] = \sum_i \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle - \sum_i \lambda_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)$ についての $-\delta \Omega_{\text{tot}}[\{\psi_i\}] / \delta \psi_i^*$ から導出される。 $H_{\text{fix}} \psi_i$ の演算は、上記のように第6章(4)節のFFTによる効率化法を用いる。

期待値最小化なので、非占有状態も扱える。金属を扱う場

合、 $\{\psi_i\}$ のセットに占有状態に加え非占有状態も一定数含める。Gram-Schmidtの直交化処理(式(101))を行いながら、式(103)~(105)の共役勾配法の手順で(式(105)の混合比は期待値最小化で決定)各状態 $\psi_i$ を各々数回更新する。全ての状態でこの過程を行った後、同じ $\bar{k}$ の状態の間でsubspace対角化を行う。 $\{\psi_i\}$ を同じ $\bar{k}$ の状態のセット(非占有含めて $M$ 個)として、そのsubspaceで $M \times M$ のハミルトニアン行列

$$[H_{\text{fix}}]_{ij} = \langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle \quad (107)$$

を組み立てる。比較的小さいサイズなので、通常法による対角化が可能で、固有ベクトル $\{C_j^i\}$ を求め、波動関数を次式で更新する( $i=1 \sim M$ )。

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_j^i \psi_j \quad (108)$$

subspace対角化は、変分自由度を大きく下げた対角化なので、本来の大規模ハミルトニアンの固有状態が得られるわけではないが、より固有状態に近い、直交化した波動関数セットが得られる。全 $\bar{k}$ 点で行い、エネルギー期待値の低い順に並べることで、フェルミ準位や各状態の占有数が更新され、outputの $\rho(\bar{r})$ が求まり、charge-mixingで次回SCFループのinputの $\rho(\bar{r})$ が与えられる(例えば第3章の式(25)、または後述の式(112)を用いる)。それにより $H_{\text{fix}}$ 内の $V_H$ 、 $\mu_{\text{xc}}$ を更新し、再び共役勾配法のループに入る。

一方、 $\rho$ の固定した大規模ハミルトニアン行列 $H_{\text{fix}}$ の繰り返し法による固有値解法として、block Davidson法が知られている<sup>(52)</sup>。これは、上記の $\bar{k}$ 点毎のsubspace対角化を $\{\psi_i\}$ と式(106)の勾配 $\{\zeta_i\}$ を合わせたsubspaceで(予め式(101)で直交化処理をした後) $2M \times 2M$ のハミルトニアン行列(要素が $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle$ ,  $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \zeta_j \rangle$ ,  $\langle \zeta_i | H_{\text{fix}} | \psi_j \rangle$ ,  $\langle \zeta_i | H_{\text{fix}} | \zeta_j \rangle$ )を組み立て、対角化で得た固有ベクトル $\{C_j^i\}$ で波動関数を

$$\psi_i = \sum_{j=1}^M C_j^i \psi_j + \sum_{j=M+1}^{2M} C_j^i \zeta_{j-M} \quad (109)$$

のように更新する( $i=1 \sim M$ )。勾配 $\{\zeta_i\}$ をsubspaceに加えることで、それらが混合した、より低い固有値の(真の固有状態により近い)波動関数が得られる。この過程を数回繰り返し、出力の $\rho(\bar{r})$ からcharge-mixingで入力 $\rho(\bar{r})$ を組み立て、 $V_H$ 、 $\mu_{\text{xc}}$ を更新した $H_{\text{fix}}$ で次回のsubspace対角化を行う。

ところで、式(99)、式(106)で与えられる勾配 $\zeta_i$ には、preconditioningの問題がある<sup>(49)(52)(53)</sup>。式(106)で、現在の更新中の波動関数 $\psi_i$ と正しい固有関数 $\psi_i^0$ の間に $\psi_i^0 = \psi_i + \delta\psi_i$ の関係があるとすると

$$\zeta_i = - (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i = - (H_{\text{fix}} - \lambda_i) (\psi_i^0 - \delta\psi_i) = (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \delta\psi_i \quad (110)$$

となる。正しい固有状態なので $H_{\text{fix}} \psi_i^0 = \lambda_i \psi_i^0$ の関係を使っている( $\lambda_i \neq \lambda_i^0$ は差が小さいとして無視する)。効率的に $\psi_i$ を変化させ $\psi_i^0$ に近づけるには、勾配ベクトル $\zeta_i$ よりも式(110)の $\delta\psi_i$ を扱う方が良いわけで、

$$\delta\psi_i = (H_{\text{fix}} - \lambda_i)^{-1} \zeta_i \quad (111)$$

となる。これは、勾配ベクトルに逆行行列 $(H_{\text{fix}} - \lambda_i)^{-1}$ を作用させたものである。簡便のため、逆行行列を対角項の逆数で近似し、対角項のみのpreconditioning行列 $[K]_{\bar{c}, \bar{c}}$ を組み立

て、勾配ベクトル $\zeta_i$ に掛ける処理が行われる<sup>(49)(52)(53)</sup>。前節や本節の各手法では、このpreconditioning処理が行われた勾配ベクトルが使用される。

さて、上記のblock Davidson法は、アルゴリズムが簡便で多用される。この手法の弱点は、状態数 $M$ が大きい場合、 $\{\psi_i\}$ と $\{\zeta_i\}$ によるsubspaceの $2M \times 2M$ のハミルトニアン行列サイズが大きく、通常法で対角化するのに計算時間がかかることである。対角化を多数回繰り返すので影響は大きい。そこで、 $\bar{k}$ 点毎の全状態 $\{\psi_i\}$ を低い順にいくつかのグループに分け、subspace対角化をグループ毎に行い、行列サイズを小さくする方策がある<sup>(54)</sup>。状態数 $M$ を $n$ 分割して、各グループの $M/n$ 個の波動関数に関して、対応する $\{\zeta_i\}$ も含めて $2M/n \times 2M/n$ 次元のsubspace対角化をグループ毎に行う。全ての波動関数は、Gram-Schmidtの直交化処理で(グループを超えて)下の準位と直交化させるので、下の準位に落ち込む危険は避けられる。適宜、全状態でのsubspace対角化も行う。原子数が多いスーパーセルでは、 $M$ も原子数の数倍以上になるので、重要である。並列計算機でグループ毎に別のノードで扱えば効率的である。

本節で扱っている、固定した $\rho(\bar{r})$ の $H_{\text{fix}}$ の固有状態計算を繰り返し法による波動関数の更新で行い、SCFループのcharge-mixingでの $\rho(\bar{r})$ の更新と組み合わせる手法は、 $\{\psi_i\}$ と $\rho(\bar{r})$ の両者が全体として効率的に収束すればよく、必ずしも $\rho$ の更新の都度、 $H_{\text{fix}}$ の固有状態計算を厳密に行う必要はない。その意味でcharge-mixing法も重要で、式(25)の単純な方法に替わる方法としてKerker法<sup>(20)</sup>がある。

$$\rho_{\text{in}}^{N+1}(\bar{G}) = \rho_{\text{in}}^N(\bar{G}) + \frac{A|\bar{G}|^2}{|\bar{G}|^2 + G_0^2} (\rho_{\text{out}}^N(\bar{G}) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{G})) \quad (112)$$

これは、フーリエ成分でのmixingで、 $N$ 回目のSCFループでのinputの $\rho_{\text{in}}^N$ とoutputの $\rho_{\text{out}}^N$ の差を用いて次回の $N+1$ 回目のinputの $\rho_{\text{in}}^{N+1}$ を組み立てる。mixing係数 $A|\bar{G}|^2/(|\bar{G}|^2 + G_0^2)$ は、振動の原因となる長波長成分(小さな $\bar{G}$ の成分)の $\rho_{\text{out}}^N(\bar{G}) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{G})$ に対して小さく、大きな $\bar{G}$ では $A$ に漸近し、振動を抑える働きをする。パラメータ $G_0^2$ が大きいほど、波長による係数 $A|\bar{G}|^2/(|\bar{G}|^2 + G_0^2)$ の変化が顕著になる( $G_0^2=0$ なら $A|\bar{G}|^2/(|\bar{G}|^2 + G_0^2)=A$ 、式(25)と同じ)。スーパーセルの大きさや形状、電子構造に応じて $G_0^2$ と $A$ の最適値をテストして調整する。

図11(b)にBylanderらの共役勾配法、block Davidson法を式(112)のKerker法と組み合わせたテスト結果を示す<sup>(50)</sup>。

### (3) 残差最小化に基づく高速化技法

上述の(1)節、(2)節で論じた各種の基底状態計算の高速化技法は、対象のサイズや電子構造(金属か非金属か)に応じて使い分けられる(図11)。一方、クラスター計算機など並列計算機の普及で、並列計算に適した手法が有利である。並列計算機では、各ノード(CPU)で別々の演算を行い、適宜、データのノード間通信で集計する。 $\{\psi_i\}$ のセットの最適化において、各波動関数 $\psi_i$ を別々のノードで扱い、頻繁なノード間通信なしに独立に固有状態に収束させられれば理想的な並列計算になる。Gram-Schmidtの直交化処理(式(101))は、ノード間の大きな波動関数データの通信が必要なので、並列

計算効率を落とす。この直交化処理が少なく済む方法が望ましい。

RMM-DIIS(residual minimization/direct inversion in the iterative subspace)法<sup>(53)(55)(56)</sup>は、前節で議論した繰り返し法による固有状態計算法の一つであるが、提案者にちなんで Pulay 法と呼ばれ、直交化処理が減らせると考えられる。前節までの方法は、全エネルギーやエネルギー期待値の最小化の見地から波動関数の更新、最適化を行うが、RMM-DIIS 法では、残差(residual)の最小化の見地から波動関数の更新、最適化を行う。残差は、最適化途上の波動関数  $\psi_i$  について

$$R_i = (H_{\text{fix}} - \lambda_i) \psi_i \quad (113)$$

である。 $\lambda_i$ は期待値 $\langle \psi_i | H_{\text{fix}} | \psi_i \rangle$ 。  $R_i$ は  $\psi_i$ と同じくサイズ  $N_G$ の列ベクトルで、固有状態に収束すれば  $H_{\text{fix}} \psi_i = \lambda_i \psi_i$ でゼロとなるので残差と言う。式(106)の勾配と符号が違うだけが意味が異なる。本手法では、初期に input した波動関数  $\psi_1^i$  から更新した  $m$  ステップ目の  $\psi_m^i$  までの過去の  $m$  個の波動関数  $\{\psi_j^i\}$  ( $j=1 \sim m$ )の線形結合で次のステップの  $\psi_{i+1}^m$  を

$$\bar{\psi}_i^{m+1} = \sum_{j=1}^m \alpha_j \psi_j^i \quad (114)$$

$$\psi_i^{m+1} = \bar{\psi}_i^{m+1} + \eta \bar{R}_i^{m+1} \quad (115)$$

で構築する。式(114)の線形係数 $\{\alpha_j\}$ は、過去の波動関数 $\{\psi_j^i\}$ の式(113)による残差 $\{R_j^i\}$ の同じ線形係数 $\{\alpha_j\}$ の予測残差  $R$

$$R = \sum_{j=1}^m \alpha_j R_j^i \quad (116)$$

の内積 $\langle R | R \rangle$ が、式(114)の波動関数の規格化条件(ノルムが1)のもとで最小になる条件で決める。係数 $\{\alpha_j\}$ は、 $m \times m$ 行列 $[R]_{ij}$ 、 $[S]_{ij}$ を用いた以下の固有値方程式の解となる。

$$\sum_{j=1}^m [R]_{ij} \alpha_j = \epsilon \sum_{j=1}^m [S]_{ij} \alpha_j \quad (117)$$

$$[R]_{ij} = \langle R_i^j | R_i^j \rangle, [S]_{ij} = \langle \psi_i^j | \psi_i^j \rangle \quad (118)$$

式(118)の各要素はサイズ  $N_G$  のベクトルの内積である。

一方、式(115)は trial step と呼ばれ、 $\bar{R}_i^{m+1}$ は式(114)の  $\bar{\psi}_i^{m+1}$ を式(113)に入れて求めた残差で、preconditioning 処理した後、式(110)、(111)の  $\delta \psi_i$ と同じ意味でパラメータ  $\eta$ で加える(定義上、 $\eta$ は負)。この step は線形従属を防ぐ意味で不可欠。こうして、式(115)の  $\psi_i^{m+1}$ を加えて拡張した subspace  $\{\psi_j^i\}$  ( $j=1 \sim m+1$ )で次のRMM-DIIS過程(式(114))を行う。 $m$ が進むほど、 $[R]_{ij}$ と $[S]_{ij}$ の行列サイズが大きくなるが、 $m$ は数ステップで打ち切るので、通常の行列解法で解ける。全ての $\{\psi_i\}$ で独立にこの過程を行った後、全状態でGram-Schmidtの直交化とsubspace対角化を行い、出力の $\rho$ の計算、charge-mixingによる次回入力 $\rho(\bar{r})$ の構築、 $H_{\text{fix}}$ の更新を行う。以上の過程を繰り返す。

本手法の特徴は、次の波動関数を、残差を最小化するように、過去のステップの残差情報から線形性を想定して組み立てる点にある(図12)。各波動関数は、近くの固有状態(残差ゼロの状態)に近づいていく。従来手法では、全エネルギーやエネルギー期待値を下げる方向の更新なので、波動関数がGram-Schmidtの直交化で下の準位と厳密に直交化して

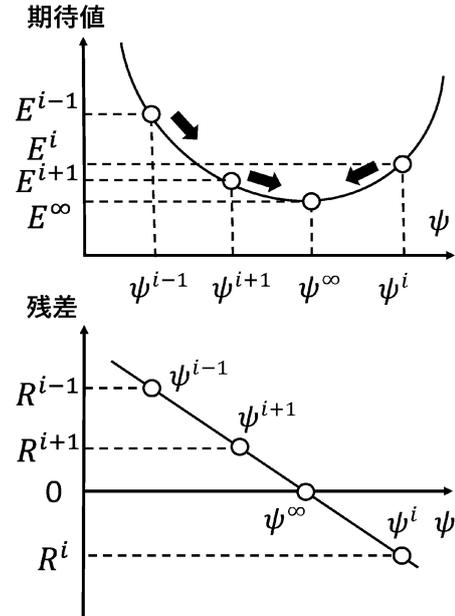


図12 期待値最小化の方法(上)と残差最小化の方法(下)の概念の比較。期待値最小化法では、波動関数  $\psi^i$  の期待値  $E^i$  を下げる方向の勾配に従い、逐次に波動関数を変化させる。残差最小化法(RMM-DIIS法)では、過去数回の波動関数の線形結合で次の波動関数を組み立てる。その線形係数は、過去の波動関数の残差  $R^i$  の線形結合の大きさが最小になるように決める。

いないと、複数の状態が同じ低い固有状態に近づく問題が起きる。本手法では残差を減らす方向なので必ずしもそうならない。Gram-Schmidtの直交化やsubspace対角化は必要だが、頻度を減らすことができる。ノード間通信が減らせるので、並列計算に有利である。

残差最小化法は、SCFループのcharge-mixing法としても有効である<sup>(53)(57)</sup>。この場合の残差は、 $N$ 回目のSCFループのinput, outputの差で

$$R^N(\bar{r}_n) = \rho_{\text{out}}^N(\bar{r}_n) - \rho_{\text{in}}^N(\bar{r}_n) \quad (119)$$

である。 $\{\bar{r}_n\}$ はFFTの実空間メッシュ点。まず、式(112)のKerker法<sup>(20)</sup>によるSCFループを数回繰り返し、inputの $\rho_{\text{in}}^j(\bar{r}_n)$ と式(119)の残差 $R^j(\bar{r}_n)$ のデータをメモリーする。今、 $j=N$ から $j=N+l$ までをメモリーした後、 $N+l+1$ 回目のinputの $\rho$ を以下の線形結合で与える。

$$\rho_{\text{in}}^{N+l+1}(\bar{r}_n) = \sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j \rho_{\text{in}}^j(\bar{r}_n) \quad (120)$$

係数 $\{\alpha_j\}$ は、 $\sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j = 1$ の条件のもと、同じ係数を用いた残差の線形結合からの予想残差

$$R(\bar{r}_n) = \sum_{j=N}^{N+l} \alpha_j R^j(\bar{r}_n) \quad (121)$$

の大きさ $(\sum_{\bar{r}_n} |R(\bar{r}_n)|^2, \text{メッシュ点データの二乗和})$ が最小になる条件から決める。式(117)に類似した方程式から係数 $\{\alpha_j\}$ が決まり、式(120)で次回inputの $\rho$ を構築する。その後、再び数回にわたり式(112)で更新を行い、式(120)、(121)から次回inputの $\rho$ を更新する。この過程を繰り返す。

以上、本章では、大規模系の基底状態計算の高速化技法と

して、 $E_{\text{tot}}$ の直接最小化法、大規模行列の繰り返し法(反復法)による固有状態計算法、効率的なSCFループのcharge mixing法等を論じた。これらは、最適化問題や大規模固有値問題のクリロフ部分空間法など、広い分野の数値計算法に含まれるもので、平面波基底法以外も含め、第一原理計算と密接に関係している<sup>(3)(4)</sup>。

## 8. ま と め

本講義では、平面波基底の第一原理計算法として、まず、密度汎関数理論やブロッホの定理など第一原理計算の基礎を論じた(第2, 3章: 第一回)。密度汎関数理論により電子間多体相互作用を取り入れた電子構造や全エネルギーの定量的計算が可能である。全エネルギーを最小化する基底状態の電子密度分布を求める問題となり、Kohn-Sham方程式を自己無撞着に解くことで達成される。結晶やスーパーセルのような周期系のKohn-Sham方程式では、ブロッホの定理からブリルアンゾーン内の $\vec{k}$ 点ごとに固有値、固有関数を求める。次に、平面波基底を用いる第一原理擬ポテンシャル法の原理と擬ポテンシャルの構築法を論じた(第4章: 第二回)。固体中の価電子の波動関数は、ポテンシャルが比較的平坦な原子間領域でスムーズであるが、原子核近傍では内殻軌道との直交化のため振動する(ノードを持つ)。そこで、原子間領域で正確な挙動をし、原子核近傍(半径 $r_c$ 内)でノードを持たない価電子波動関数を出力するような原子ごとの擬ポテンシャルを構築し、価電子とイオン(擬ポテンシャル)の系に密度汎関数理論を適用する。全体でスムーズな価電子波動関数は平面波基底で効率的に展開される。擬ポテンシャルは、自由原子の全電子軌道計算から $r \geq r_c$ で正しい散乱の性質を再現するように構築される。次に、ハミルトニアンや全エネルギーの具体的表式(逆空間表現)と演算方法を論じた(第5, 6章: 第三回)。格子周期関数であるポテンシャルや電子密度分布は逆格子ベクトル・フーリエ級数展開で表現され、ハミルトニアンや全エネルギーは、波動関数の平面波基底展開のベクトル係数やポテンシャル項・電子密度分布のフーリエ係数、それらの積や総和でシンプルに表される。擬ポテンシャルの非局所項は原子周りの軌道角運動量成分毎の射影演算子を通じて扱われる。無限に繰り返す系の静電相互作用の発散成分は厳密に打ち消しあう。高速フーリエ変換の活用で演算が大幅に効率化される。最後に、第一原理分子動力学法を可能とする基底状態計算の高速化技法を論じた(第7章: 今回)。これは、大規模系の基底状態計算において、Kohn-Sham方程式の固有状態計算をハミルトニアンの行列対角化法で行うのではなく、inputした個々の波動関数を、規格直交化条件のもと、勾配や残差に従い、繰り返し法(反復法)で逐次に変化させ、subspace対角化も駆使して、全エネルギーやエネルギー期待値、或いは残差の最小化の見地で効率的に最適化し、SCFの基底状態に到達させるアプローチである。

以上のように、①密度汎関数理論やブロッホの定理のような基礎「理論」、②擬ポテンシャル法のような平面波基底による電子構造計算の効率的「手法」、そして③CP法に端を発する大規模系の基底状態の高速「計算技術」の三つの柱

が、現在の汎用コードの主要な構成要素であり、1980年代から90年代にかけて、急速に進歩した。三つの柱のうち、どれが欠けても今日の第一原理計算の隆盛はなかったろう。今世紀に入り、各種汎用コードの普及が飛躍的に進展し、物質・材料研究で不可欠のツールになっている。

ここで、第一原理計算の活用に関して、幾つか留意事項を記しておきたい。本講義では、基底状態の電子構造、全エネルギー、原子に働く力を求める方法を中心に論じたが、各種物性や諸性質—弾性的・機械的性質、格子振動や熱的性質、相安定性、光学的性質や内殻励起スペクトル、電子伝導物性、誘電関数や誘電率、磁気的性質、電気化学的性質、化学反応や拡散などを平面波基底の第一原理計算の枠内で扱う方法論や関連コードも開発されている。文献(4)や関連文献を参照されたい。

材料科学・工学では、結晶自体よりも、表面・界面、格子欠陥、粒界、不純物や溶質、異相界面や析出など、局所的に特別な原子配列や組成を持つ部分の電子状態や原子間結合が鍵を握る場合が多い。平面波基底の第一原理計算では、大きなスーパーセルの計算でそれらを含む系の安定原子配列や電子状態が高精度に得られる。しかし、局所的な原子間結合の様子を深く探るには、局所状態密度(local density of states; LDOS)や結合次数(bond order)の分析など、原子軌道基底を用いる局所解析法<sup>(58)</sup>を平面波基底の方法で求めた構造に適用することが有益で、汎用コードも開発されている。平面波基底の手法の枠内では、局所エネルギー・局所応力の方法も有益である<sup>(59)</sup>。

一方、第一原理計算の結果の意味を理解し、正しく解釈するためには、様々な物質系での原子間結合の支配因子や価電子挙動の知識を持っていることが望ましい。筆者の経験では、文献(60)~(63)などの書籍が有益であった。これらの書籍にあるように、原子間結合の支配因子や価電子挙動は、単純金属、遷移金属、半導体、典型元素の化合物、遷移金属化合物等の各々の系で大きく異なる特徴を持つ。強結合近似法(第4章(1)節のLCAO法の簡略版)や経験的擬ポテンシャル法(実験的パラメータを用いる簡便法)を用いたモデル解析で、本質が捉えられてきた。もちろん、第一原理計算でさらに豊かな解明が進展している。

最後に、筆者は、1980年代に研究生生活をスタートし、90年代から独力で第一原理計算プログラムの開発に着手した。汎用コードなど望むべくもない時代で、論文情報のみで徒手空拳であったが、次第に仲間も広がった。本講義で扱った手法や計算技術の多くは、実地にコードを開発し、有用性を確認してきたもので、また、新しい手法や計算技術への展開も進めてきた<sup>(59)</sup>。CP法以降、世界的に手法やコードの開発ラッシュの時代となり、その中で研究できたことはexcitingな体験であった。同時期には、スパコンや並列計算機の進歩、電子顕微鏡やSTM等観察技術の革新もあり、第一原理計算の精度と有効性が実証され、計算科学と実験・観察の連携が広く展開されるようになった。一方、機械学習等informaticsと第一原理計算を組み合わせた材料探索や材料設計が材料開発で注目されている。汎用コードの普及もあり、現在では、実験家も含めて、材料研究者が第一原理計算を実

行したり、第一原理計算との共同を進める機会も多い。そうした際に本講義ノートが役に立てれば幸いである。さらにまた、若い方が従来の理論や手法、計算技術のエッセンスを習得し理解することで、新たな手法・計算技術の開発など、計算材料科学の発展に繋げていただくことを期待したい。

## 補論 A

第 6 章(2)節の Ewald 法の式 (79), (80) の導出を説明する。まず、次の格子周期関数を考える。

$$F(\vec{r}, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} \quad (\text{A1})$$

周期系の格子ベクトル  $\vec{R}$  の総和で、格子周期関数である。この関数の逆格子ベクトル・フーリエ級数展開  $\sum_{\vec{G}} F(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$  を

考えると、式(39)より以下のようになる。

$$\begin{aligned} F(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} F(\vec{r}, t) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot(\vec{r}-\vec{R})} d\vec{r} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi} \Omega_c} \int_{\Omega_c} e^{-|\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

式(16)の  $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi \times$  整数を使っている。最後の形は、各  $\vec{R}$  の単位胞の積分の和を結晶全体(全空間)での積分に替えている。この最終形の積分は、 $\vec{G}$  方向を  $z$  軸とする極座標積分で

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_c} e^{-|\vec{r}|^2/t^2} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d\vec{r} &= \iiint e^{-r^2/t^2} e^{-i|\vec{G}|r \cos \theta} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} e^{i|\vec{G}|r \cos \theta} r^2 dr d\omega \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} r^2 \left[ \frac{e^{i|\vec{G}|r \omega}}{i|\vec{G}|r} \right]_{\omega=-\pi}^{\omega=\pi} dr \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} r^2 \frac{2 \sin|\vec{G}|r}{|\vec{G}|r} dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \int_0^\infty r e^{-r^2/t^2} \sin|\vec{G}|r dr \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{G}|} \left\{ \left[ -\frac{e^{-r^2/t^2}}{2t^2} \sin|\vec{G}|r \right]_{r=0}^{r=\infty} \right. \\ &\quad \left. + \frac{|\vec{G}|}{2t^2} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} \cos|\vec{G}|r dr \right\} \\ &= \frac{2\pi}{t^2} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} \cos|\vec{G}|r dr = \frac{2\pi}{t^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2t} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

となる。極座標の積分は  $\theta=0\sim\pi$ ,  $\phi=0\sim 2\pi$ ,  $r=0\sim\infty$  で、 $\omega = -\cos \theta$ ,  $d\omega = \sin \theta d\theta$  の変数変換を行っている。六、七行目は部分積分で、左の項はゼロになる。最後から二行目は、 $\int_0^\infty e^{-a^2x^2} \cos bx dx = \sqrt{\pi}/2a e^{-b^2/4a^2}$  の数学公式(40)を用いている。(A2), (A3)から

$$F(\vec{G}) = \frac{2\pi}{\Omega_c t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} \quad (\text{A4})$$

である。(A1)と組み合わせて以下になる。

$$F(\vec{r}, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{R}} e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} = \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} \frac{1}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (\text{A5})$$

一方、前記の数学公式において  $a=r$ ,  $b=0$ ,  $x=t$  とすると  $\int_0^\infty e^{-r^2/t^2} dt = \sqrt{\pi}/2r$  で、 $1/r = 2/\sqrt{\pi} \int_0^\infty e^{-r^2/t^2} dt$  から次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}|} &= \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt \\ &= \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\gamma e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt + \sum_{\vec{R}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\gamma^\infty e^{-|\vec{R}-\vec{r}|^2/t^2} dt \\ &= \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \int_0^\gamma \frac{1}{t^3} e^{-|\vec{G}|^2/4t^2} dt + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \\ &= \frac{2\pi}{\Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \left[ \frac{2e^{-|\vec{G}|^2/4t^2}}{|\vec{G}|^2} \right]_{t=0}^{t=\gamma} + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \\ &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

二行目で  $t$  による積分の範囲を  $\gamma$  で分ける。三行目では、二行目の第一項の  $t=0$  から  $\gamma$  までの積分の被積分関数を式(A5)のフーリエ級数展開に替え、第二項の  $t=\gamma$  から  $\infty$  の積分を補誤差関数  $\text{erfc}[x] = 2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$  を使った表現に替える。四行目の第一項で、 $t$  の積分を実行。 $t=0$  の項はゼロになる。

この式(A6)の最終形の第一項の  $\vec{G}$  での和は、 $\vec{G}=0$  の項が発散成分を持つので、これだけ取り出して検討する。小さい  $\vec{G}$  での展開  $\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2] \approx 1 - |\vec{G}|^2/4\gamma^2$  を使うと

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \left( \frac{1}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} - 1 \right) \\ &= \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

となる。式(A6)に入れると次式になる。

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{R}-\vec{r}|} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R}} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}-\vec{r}|\gamma]}{|\vec{R}-\vec{r}|} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

この式の  $\vec{r}$  を  $-\vec{r}_{av}$  に替えれば、式(80)になる(証明終)。

次に式(79)を証明するため、式(A8)において  $\vec{r}=0$  を考える。式(A8)の左辺の  $\vec{R}$  の和と右辺の第二項の  $\vec{R}$  の和における  $\vec{R}=0$  の項、つまり、 $1/|\vec{r}|$  と  $\text{erfc}[|\vec{r}|\gamma]/|\vec{r}|$  を取り出し、右辺に移し、 $|\vec{r}|$  を  $r$  に変えると  $(\text{erfc}(r\gamma) - 1)/r$  である。 $r \rightarrow 0$  の極限を考えると

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{1}{|\vec{R}|} &= \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\vec{G}|^2/4\gamma^2]}{|\vec{G}|^2/4\gamma^2} \\ &\quad + \sum_{\vec{R} \neq 0} \frac{\text{erfc}[|\vec{R}|\gamma]}{|\vec{R}|} + \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erfc}(r\gamma) - 1}{r} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \\ &\quad + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\vec{G} \rightarrow 0} |\vec{G}|^{-2} \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

となる。右辺第三項は、以下のように変形される。

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erfc}(r\gamma) - 1}{r} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\int_r^\infty e^{-t^2} dt - \int_0^\infty e^{-t^2} dt}{r} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\int_0^r e^{-t^2} dt}{r} \\ &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\gamma e^{-r^2 \gamma^2}}{1} = -\frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \end{aligned} \quad (\text{A10})$$

$\operatorname{erfc}[x] = 2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$ ,  $\operatorname{erfc}[0] = 2/\sqrt{\pi} \int_0^\infty e^{-t^2} dt = 1$  を使用し, 最後の変形は分子と分母を  $r$  で微分している. 式 (A9), (A10) から

$$\sum_{\bar{R} \neq 0} \frac{1}{|\bar{R}|} = \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} \sum_{\bar{G} \neq 0} \frac{\exp[-|\bar{G}|^2/4\gamma^2]}{|\bar{G}|^2/4\gamma^2} + \sum_{\bar{R} \neq 0} \frac{\operatorname{erfc}[|\bar{R}|\gamma]}{|\bar{R}|} - \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{\gamma^2 \Omega_c} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \lim_{\bar{G} \rightarrow 0} |\bar{G}|^{-2} \quad (\text{A11})$$

となる. この式は式(79)にほかならない(証明終).

### 補論 B

第 6 章(2)節の式(84)のクーロンポテンシャルのフーリエ変換の導出を説明する. 一般の波数ベクトルを  $\bar{q}$  として

$$\int (-e^2 Z_a/r) \exp[-i\bar{q} \cdot \bar{r}] d\bar{r} = -\frac{4\pi e^2 Z_a}{|\bar{q}|^2} \quad (\text{B1})$$

の証明である. 格子周期関数ではないので, 積分は全空間である. クーロン形の積分は, 長距離で問題が生じる可能性がある.  $\kappa$  を正の定数として,  $e^{-\kappa r}$  をかけた関数  $(-e^2 Z_a/r) e^{-\kappa r}$  を扱い, 後で  $\kappa \rightarrow 0$  を実行する.  $\bar{q}$  を  $z$  軸とする極座標積分で

$$\begin{aligned} & \int \left( -\frac{e^2 Z_a}{r} \right) e^{-\kappa r} \exp[-i\bar{q} \cdot \bar{r}] d\bar{r} \\ &= -e^2 Z_a \iiint \frac{e^{-\kappa r}}{r} \exp[-i|\bar{q}|r \cos \theta] r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= -2\pi e^2 Z_a \iint r e^{-\kappa r} \exp[i|\bar{q}|r\omega] dr d\omega \\ &= -2\pi e^2 Z_a \int_0^\infty r e^{-\kappa r} \left[ \frac{\exp[i|\bar{q}|r\omega]}{i|\bar{q}|r} \right]_{\omega=-1}^{\omega=1} dr \\ &= \frac{-4\pi e^2 Z_a}{|\bar{q}|} \int_0^\infty e^{-\kappa r} \sin|\bar{q}|r dr \\ &= \frac{-4\pi e^2 Z_a}{|\bar{q}|} \left[ \frac{e^{-\kappa r} \cos|\bar{q}|r}{-\kappa} \right]_0^\infty \\ &\quad - \kappa \int_0^\infty \frac{e^{-\kappa r} \cos|\bar{q}|r}{|\bar{q}|} dr \} \\ &= \frac{-4\pi e^2 Z_a}{|\bar{q}|} \left\{ \frac{1}{|\bar{q}|} - \kappa \int_0^\infty \frac{e^{-\kappa r} \cos|\bar{q}|r}{|\bar{q}|} dr \right\} \quad (\text{B2}) \end{aligned}$$

極座標積分は,  $\theta = 0 \sim \pi$ ,  $\phi = 0 \sim 2\pi$ ,  $r = 0 \sim \infty$  で,  $\omega = -\cos \theta$ ,  $d\omega = \sin \theta d\theta$  の変数変換を行っている. 六行目の  $r = \infty$  の項はゼロになる. 式(B2)の最終形に対して,  $\kappa \rightarrow 0$  で第二項が消え, 式(B1)と同じく  $-4\pi e^2 Z_a/|\bar{q}|^2$  となる(証明終).

計算材料科学に導いていただいた堂山昌男先生, 山本良一先生, 多くの議論をしていただいた共同研究者の皆様にあらためて感謝申し上げます. 本講義ノートの内容について丁寧な助言をいただいた圓谷貴夫博士にお礼申し上げます.

- (44) W. E. Pickett: Comp. Phys. Rep., **9**(1989), 115–197.
- (45) J. L. Martins and M. L. Cohen: Phys. Rev. B, **37**(1988), 6134–6138.
- (46) R. P. Feynman: Phys. Rev., **56**(1939), 340–343.
- (47) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2471–2474.
- (48) 日本機械学会編: 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, コロナ社, (1996).
- (49) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys., **64**(1992), 1045–1097.
- (50) M. Kohyama: Model. Simul. Mater. Sci. Eng., **4**(1996), 397–408.
- (51) D. M. Bylander, L. Kleinman and S. Lee: Phys. Rev. B, **42**(1990), 1394–1403.
- (52) D. Singh: Phys. Rev. B, **40**(1989), 5428–5431.
- (53) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54**(1996), 11169–11186.
- (54) N. Kosugi: J. Comp. Phys., **55**(1984), 426–436.
- (55) P. Pulay: Chem. Phys. Lett., **73**(1980), 393–398.
- (56) 香山正憲, 田中真悟, 岡崎一行: 材料, **52**(2003), 260–265.
- (57) P. Pulay: J. Comput. Chem., **3**(1982), 556–560.
- (58) S. Maintz, V.L. Deringer, A. L. Tchougreeff and R. Dronskowski: J. Comput. Chem., **37**(2016), 1030–1035.
- (59) M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Shihara: Mater. Trans., **62**(2021), 1–15.
- (60) W. A. ハリソン: 固体の電子構造と物性—化学結合の物理—(上, 下), 現代工学社, (1984).
- (61) D. G. ペティフォー: 分子・固体の結合と構造, 技報堂出版, (1997).
- (62) 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森 淳, 白鳥紀一: 電気伝導性酸化物(改訂版), 裳華房, (1993).
- (63) 小口多美夫: 遷移金属のバンド理論, 内田老鶴圃, (2012).

(全ての図番号および文献番号等は, 第一回からの通しとなっております)

(完)



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 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
  - 専門分野: 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
  - m-kohyama@aist.go.jp
- ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★