

ナノ高度学際教育研究訓練プログラム
令和6年度「社会人再教育プログラム」
擬ポテンシャル法の基礎と応用

森川 良忠

大阪大学大学院工学研究科

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

morikawa@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. 序論

- ・ 参考書

金森順次郎、米沢富美子、川村清、寺倉清之著
岩波講座 現代の物理学7 固体—構造と物性

- ・ R.G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, (Oxford Univ. Press, 1989)

近年、コンピュータと計算物理学的手法に大きな進歩があり、物質の原子レベルにおける基本法則である第一原理(量子力学)計算により、多様な系についての物性を精密、かつ、定量的に予測することが可能になってきた。本講義では、最近良く使われる第一原理擬ポテンシャル法の基礎について解説する。さらに、固体表面での構造や電子構造と、その電子デバイス、触媒反応等への応用について解説する。

1.1 原子単位系

電子状態理論で便利な
原子単位系2種類

Rydberg

$$m = \frac{1}{2}$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2$$

$$\hbar = 1$$

$$-\nabla^2$$

Hartree

$$m = 1$$

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

$$\hbar = 1$$

$$-\frac{\nabla^2}{2}$$

運動エネルギー

クーロン相互作用

$$\frac{2Z_1Z_2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}$$

$$\frac{Z_1Z_2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}$$

長さの単位

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} = 0.0529\text{nm}$$

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

エネルギーの単位

$$\text{Ry} = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 13.6058\text{eV}$$

$$\text{Ha} = \frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = 27.2116\text{eV}$$

時間の単位

$$t_R = \frac{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^3}{me^4} = 4.837 \times 10^{-17}\text{sec} \quad t_H = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^3}{me^4} = 2.418 \times 10^{-17}\text{sec}$$

1.2 水素原子

Hartree原子単位系を用いる。

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}$$

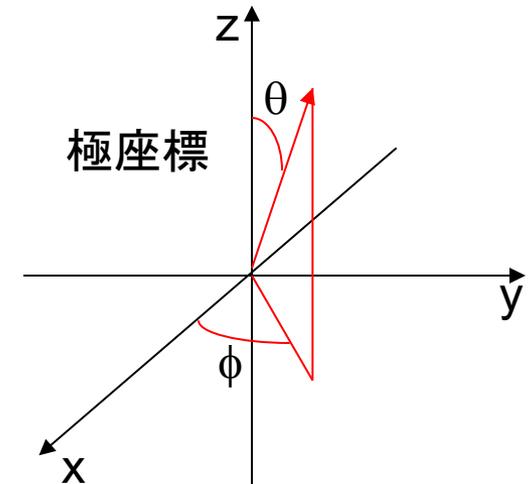
$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i(\mathbf{r} \times \nabla)$$

$$\mathbf{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

変数分離

$$\psi_{nl}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$



$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

球面調和関数

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)Y_{lm}$$

$$L_z Y_{lm} = m Y_{lm}, \quad m = -l, -l+1, \dots, l$$

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10} = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1\pm 1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\phi)$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$$Y_{2\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \theta \sin \theta \exp(\pm i\phi)$$

$$Y_{2\pm 2} = -\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$$

球面調和関数

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\},$$

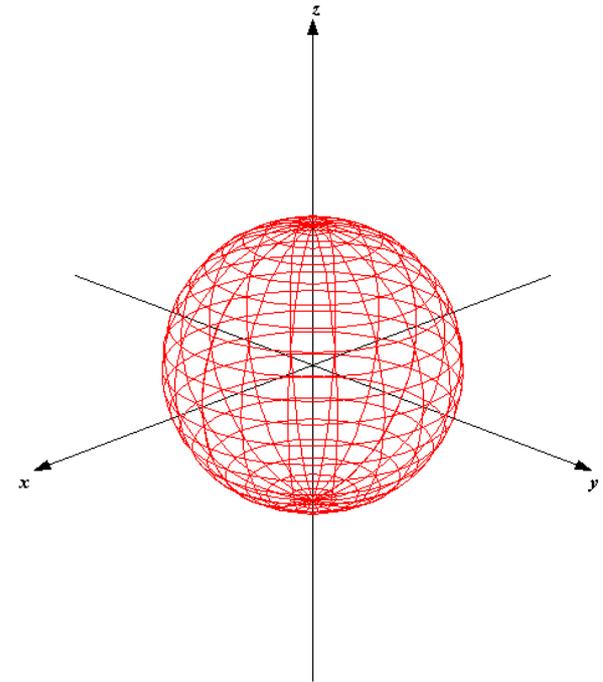
$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

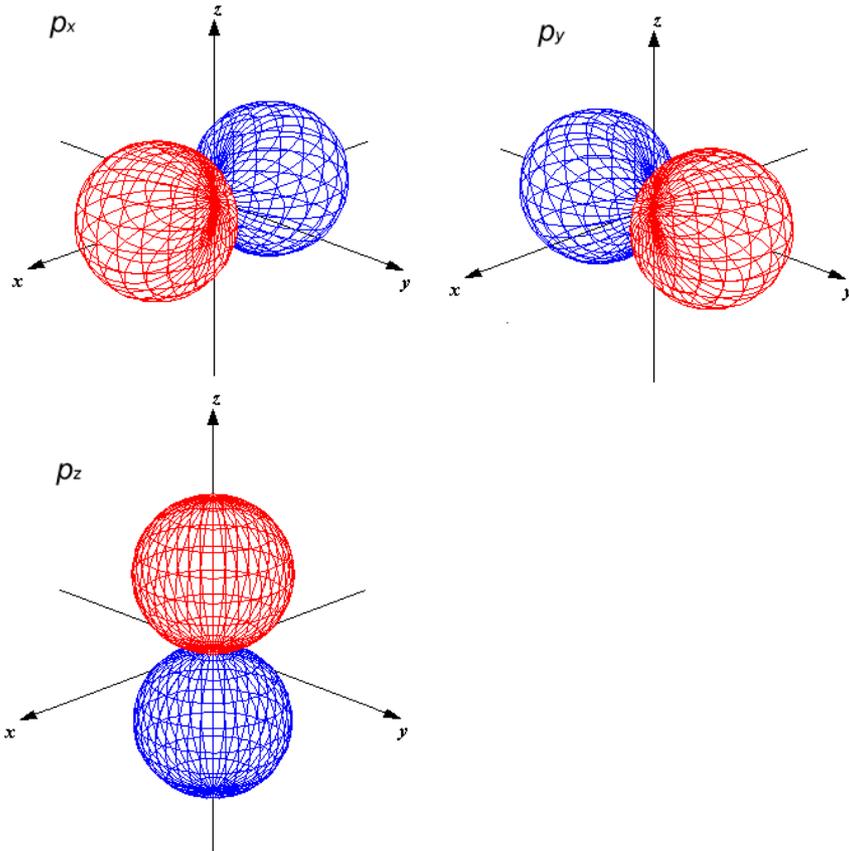
立方調和関数: s軌道

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- ・ 角運動量量子数 $l=0, m=0$
- ・ 角度方向によらず, 一定。



立方調和関数: p 軌道



$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi))$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r},$$

$$p_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi))$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r},$$

$$p_z = Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}.$$

- 角運動量量子数 $l=1$

立方調和関数: d 軌道

 $l=2$

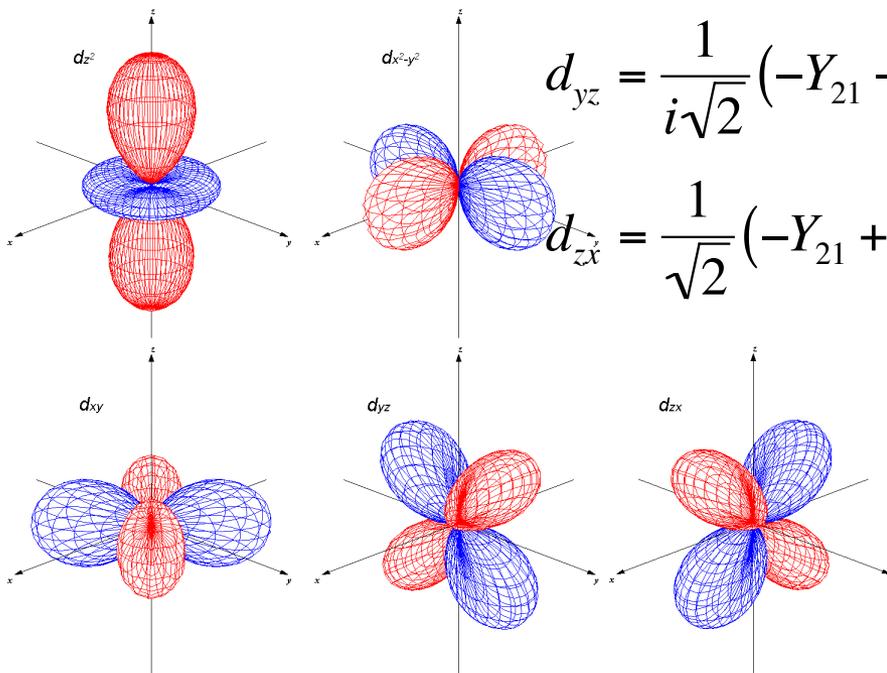
$$d_{z^2} = Y_{20}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{r^2},$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2},$$

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{xy}{r^2},$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (-Y_{21} - Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{yz}{r^2},$$

$$d_{zx} = \frac{1}{\sqrt{2}} (-Y_{21} + Y_{2-1}) = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{zx}{r^2}.$$



水素原子：動径波動関数

$$\chi(r) = rR(r)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_{nl}(r) = E_{nl} \chi_{nl}(r)$$

$$E_{nl} = -\frac{1}{2n^2} \text{ Hartree}$$

$$1s: \quad R_{10}(r) = 2 \exp(-r), \quad 2s: \quad R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2} \right) \exp\left(-\frac{r}{2} \right),$$

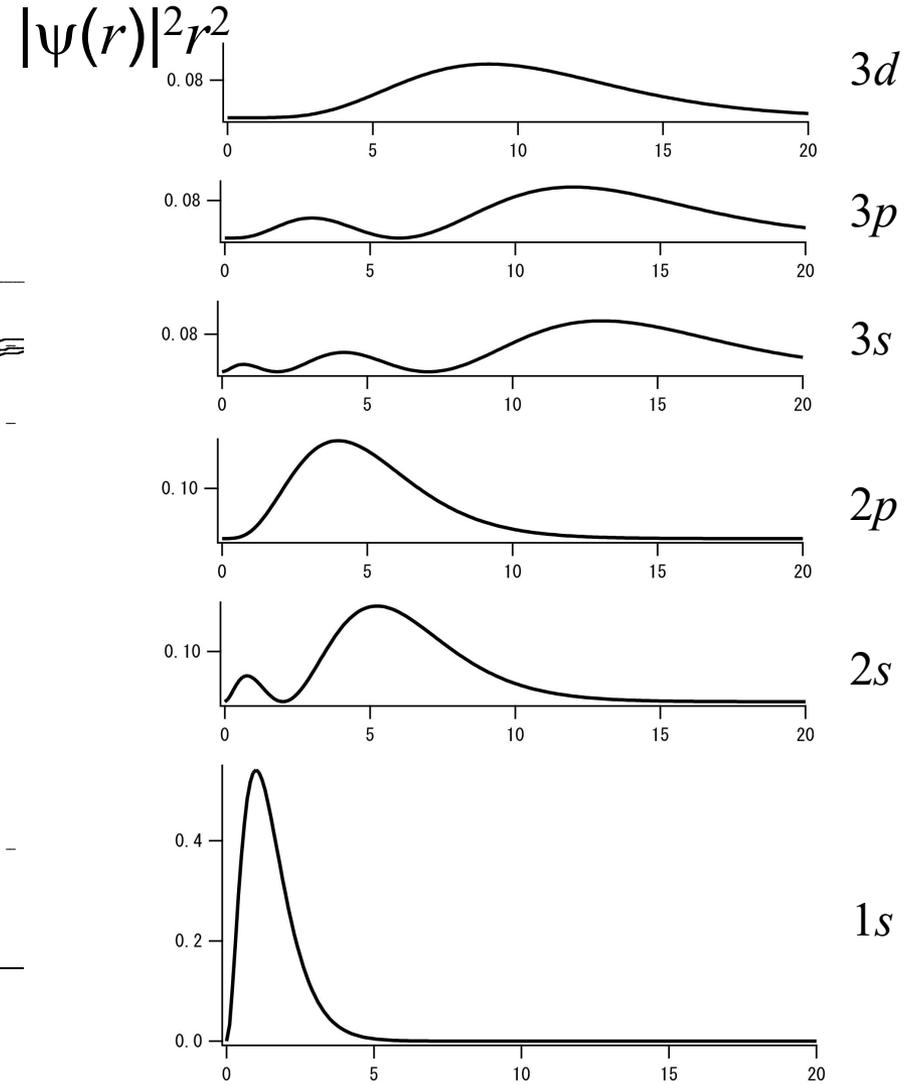
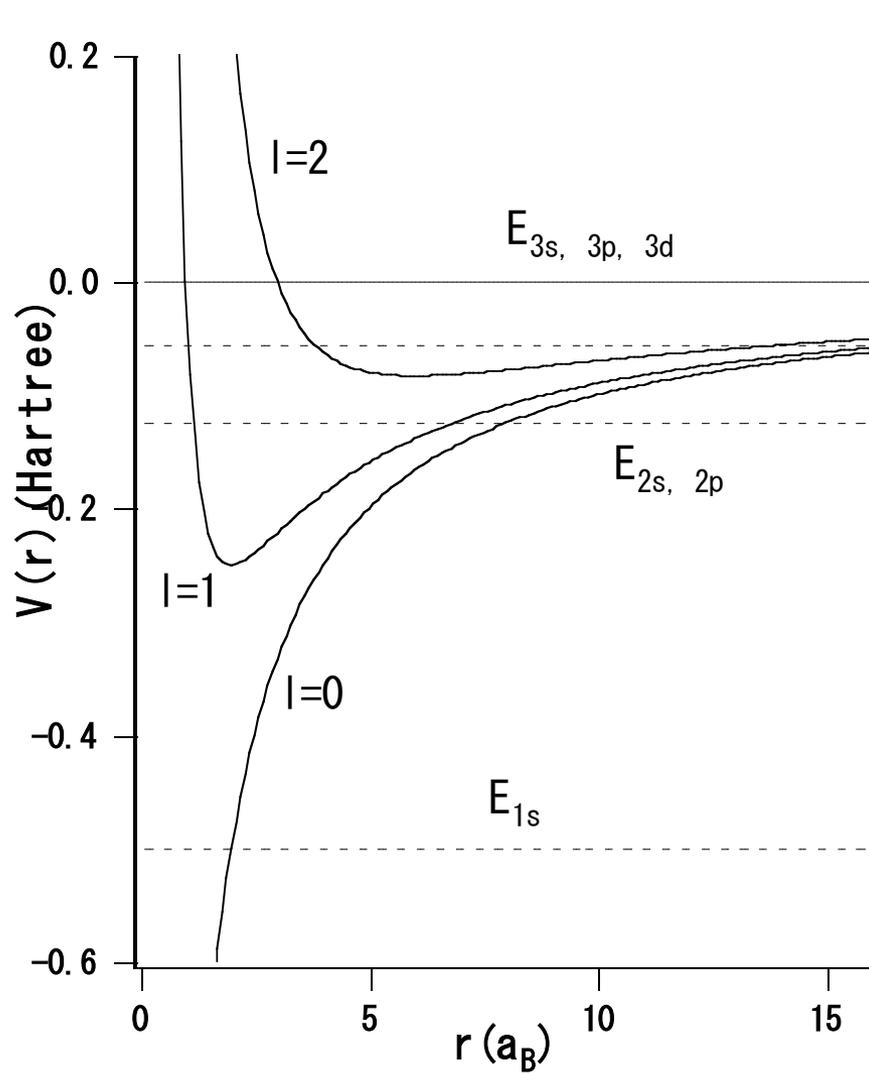
$$2p: \quad R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} r \exp\left(-\frac{r}{2} \right),$$

$$3s: \quad R_{30}(r) = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2 \right) \exp\left(-\frac{r}{3} \right),$$

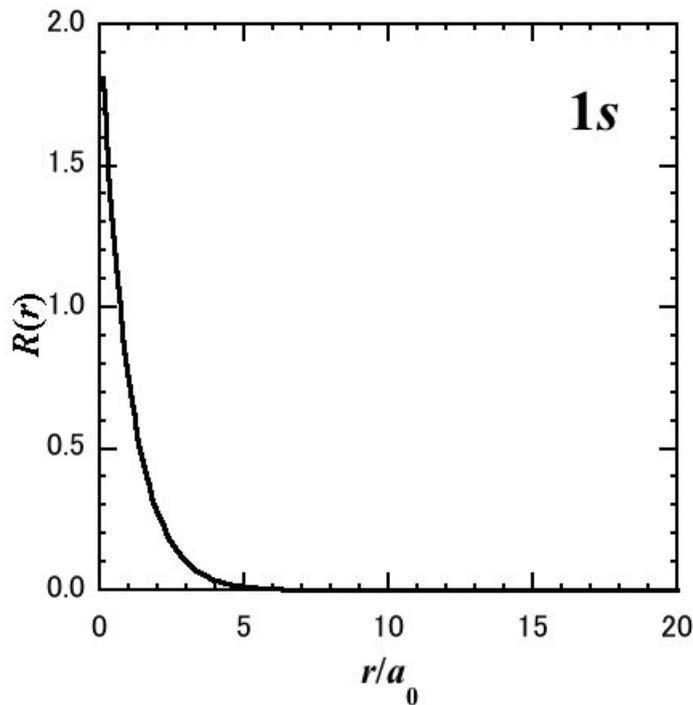
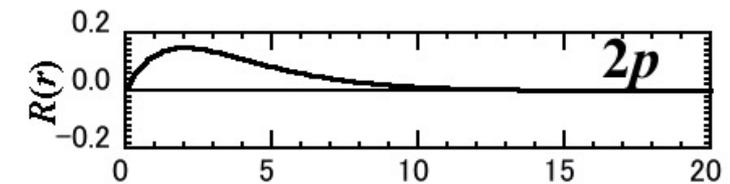
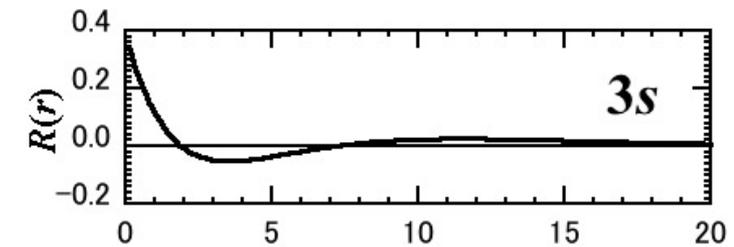
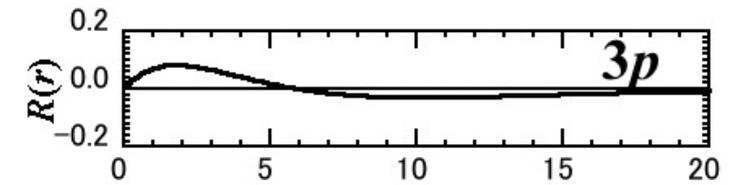
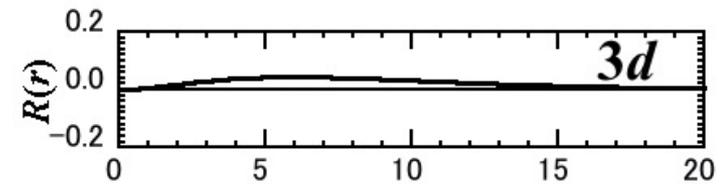
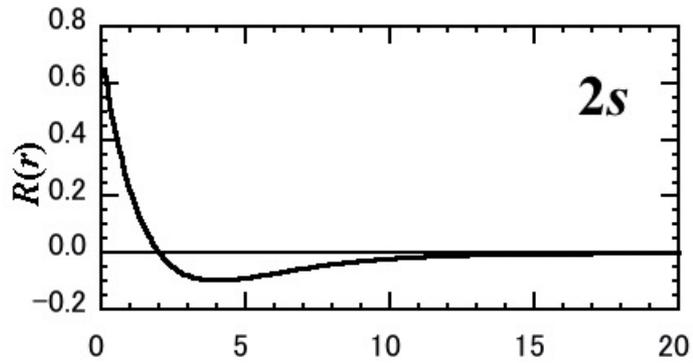
$$3p: \quad R_{31}(r) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(1 - \frac{1}{6}r \right) r \exp\left(-\frac{r}{3} \right),$$

$$3d: \quad R_{32}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3} \right),$$

水素原子：動径波動関数



水素原子：動径波動関数



水素原子：動径波動関数

動径波動関数の分布

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{2} [3n^2 - l(l+1)]$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{r} R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

同じ主量子数を持つ状態で比較すると、次の性質があることがわかる。

- ・ 角運動量が小さいほど外側に広がっている。
- ・ 角運動量が小さいほど核付近に存在する確立も大きくなる。
- ・ 角運動量が大きいと外側と内側の両方に関して縮まっている。

これは、古典的には角運動量の大きい軌道は円軌道に近く、角運動量の小さい軌道は直線的な軌道となって核付近を突き抜けて運動する軌道に対応している。

1.3 原子構造

$$H = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

各電子は、核(電荷+Z)からの引力ポテンシャルと共に、他の電子からの斥力ポテンシャルを感じる。

核の近くでは、ほぼ裸の引力ポテンシャル $-Z/r$ を感じる。一方、核から離れると、他の電子が遮蔽し、遠く離れた位置では電荷1個分のクーロンポテンシャル $-1/r$ を感じる。

このため、電子の軌道およびエネルギー準位は水素原子の場合とは異なってくる。

同じ**主量子数**を持つ軌道でも、角運動量によりエネルギーが異なる。(縮退が解ける。)

- **小さい軌道角運動量** → 核付近の存在確率大
→ より強い引力ポテンシャル → エネルギー下がる。
- **大きい軌道角運動量** → 核付近の存在確率小
→ 遮蔽された弱い引力ポテンシャル → エネルギー上がる。

1s | 2s,2p | 3s,3p | [4s,3d],4p | [5s,4d],5p | [6s,4f,5d],6p | [7s,5f,6d],...

1.4 分子構造

1.4.1 断熱近似

複数の電子と核子が相互作用している系のハミルトニアンは以下のようにになる。

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$$

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} + T_n + V_{nn}$$

$$T_e = \sum_i \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) \quad , V_{ee} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$V_{en} = -\sum_{iI} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad , T_n = \sum_I \left(-\frac{\nabla_I^2}{2M_I} \right)$$

$$V_{nn} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

ここで、 M_I は原子Iの質量であり、 $M_I \gg 1$ である。そのため、電子に比べて原子核は非常にゆっくり動いている。そこで、原子核はとまっていると考えて電子の状態を解く近似は有効である。この近似をBorn-Oppenheimer近似(あるいは、断熱近似)と呼ぶ。断熱近似はほとんどの電子状態計算が用いている、基本的な近似である。

1.4.1 断熱近似

断熱近似により、電子の状態は核の運動状態から切り離して解くことができる。

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \psi_n(\{\mathbf{R}_I\})$$

$$H = H_e + T_n + V_{nn}$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}$$

$$H_e \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$$

$$H \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = H \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$$

$$= (H_e + T_n + V_{nn}) \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \psi_n(\{\mathbf{R}_I\}) = E \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \psi_n(\{\mathbf{R}_I\})$$

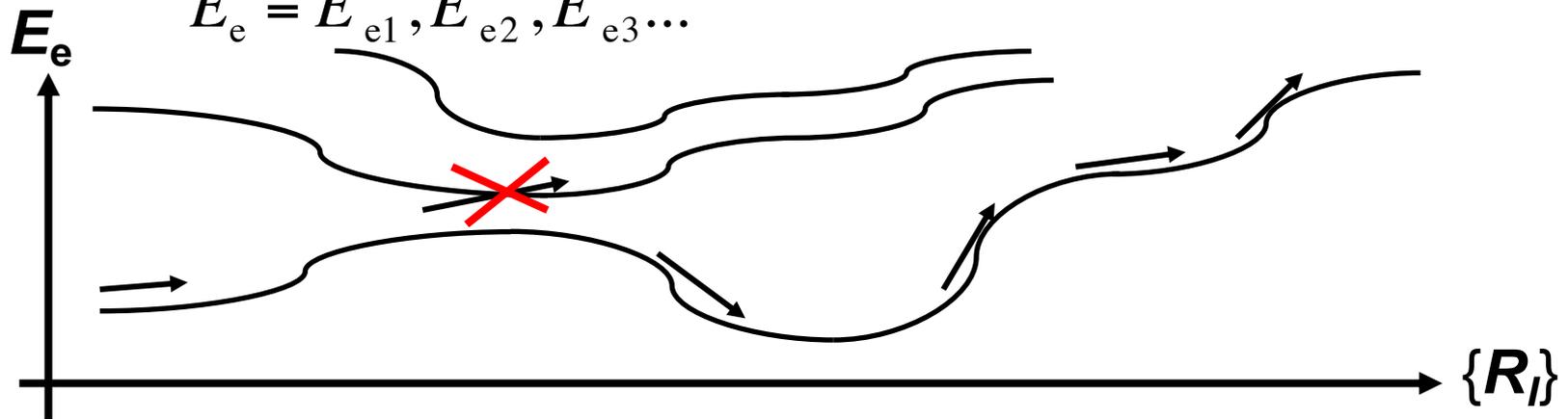
両辺に ψ_e^* をかけて $d\mathbf{r}_i$ で積分して

$$\left[E_e(\{\mathbf{R}_I\}) + T_n + V_{nn} \right] \psi_n(\{\mathbf{R}_I\}) = E \psi_n(\{\mathbf{R}_I\})$$

1.4.1 断熱近似

$$H_e \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\}) \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$$

$$E_e = E_{e1}, E_{e2}, E_{e3} \dots$$



断熱近似の下では、電子状態が初期に E_{en} のエネルギー準位にいたとすると、原子核が動いたとしても他のエネルギー準位に遷移しないことを仮定している。

→ 占有する状態の数が変わらない。

→ エントロピーが不変。

$$dE = TdS - pdV,$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

2. 擬ポテンシャル法と平面波基底

2.1 擬ポテンシャル法

密度汎関数法の範囲内では、ポテンシャルの形状に対する近似なしで内殻電子まで含めた全電子の状態を計算するFull-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW)法が原理的には最も精度の良い計算手法である。しかしながら、FLAPW法は計算量が多く、対称性の低い複雑な物質への適用は困難を極める。そのため、計算精度を落とさずにより効率的に物質の性質を予測できる手法が望まれる。現代の**擬ポテンシャル法**はそういった要求を満たしてくれる優れた手法である。

2.1.1 価電子と内殻電子

原子内に強く結合している**内殻電子**は、ほとんどひとつの原子核付近に局在していて、隣の原子位置にまで出てくることはない。そのため、隣にどのような原子が来ようとその状態はほとんど影響を受けないはずである。隣に来る原子によって大きく影響を受けるのは、原子の最外殻にある**価電子**と呼ばれる電子である。価電子は主として原子と原子の間に分布しているので、物質の組成や構造によって大きく変化する。つまり、物質の構造や反応性、さらには電気的、磁氣的、光学的特性といった**ほとんどの物理的・化学的性質は価電子の状態によって支配される**ということである。

2.1.2 凍結内殻電子近似

内殻電子は一つの原子核の周りに局在しており、周囲の原子の配置にはほとんど影響を受けない。そのため、内殻電子の状態をいちいち解かなくとも、価電子の状態さえ正しく再現できれば物質の性質は高い精度で予想が可能であるはずである。内殻電子の状態については孤立原子で一度求めておいて、物質の構造が変わっても同じ内殻の電子状態を用いても、たいていの場合良い近似となる。これを凍結内殻電子近似(Frozen core approximation)と呼ぶ。

2.1.3 擬波動関数と擬ポテンシャル

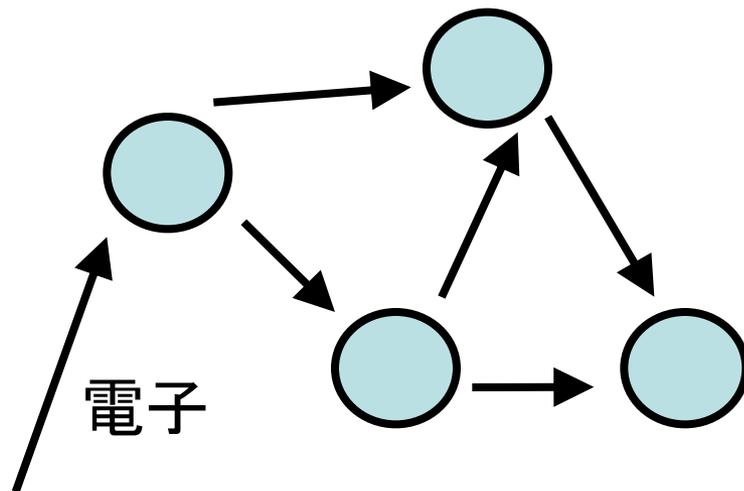
価電子は内殻電子と直交する必要があるため、原子の内殻付近では波動関数の振幅の符号が激しく振動し、振幅がゼロとなるノードを持っている。それに伴い、価電子のノルムは主として原子と原子の間に存在する。仮に、物質内の原子ポテンシャルを、原子核から半径 r_c の外側については正しい波動関数を再現するポテンシャルで置き換えたとする。ただし、隣り合う原子の距離はそれぞれの内殻半径 r_c の和より大きいとする。このような偽のポテンシャルを用いて電子状態計算をしても、原子間に分布する波動関数については正しく再現されるので、物質の安定構造などを正しく再現するはずである。

擬波動関数と擬ポテンシャル

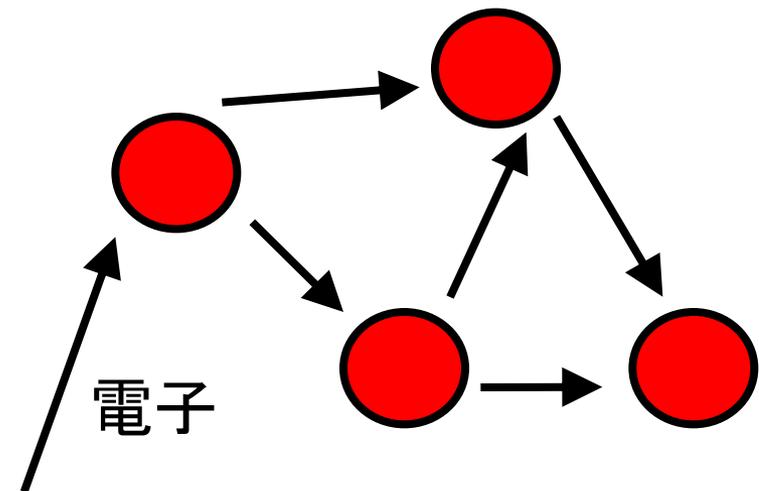
このように、半径 r_c より外側から見たときに、真の原子ポテンシャルと同じ電子散乱の性質を持つようなポテンシャルを**擬ポテンシャル**(あるいは偽ポテンシャル)と呼ぶ。 r_c 内の波動関数は通常は簡単のためノードの無い滑らかな関数にする。この滑らかにした波動関数を**擬波動関数**と呼ぶ。そのような大胆な近似を行っても r_c より外側の波動関数が正しく再現されていれば良いのである。

2.1.4 擬ポテンシャル法

- ・ 原子: 電子の散乱体
- ・ 半径 r_c 内に内殻電子は局在しているとする。
- ・ r_c の外側から見たとき、電子を散乱する性質が同じであれば、原子間での価電子の状態は同じ。



正しい原子ポテンシャル



価電子のエネルギー領域のみ正しい散乱の性質を持つ
擬ポテンシャル

2.1.5 ノルム保存擬ポテンシャル法

擬ポテンシャルを作成する際には、通常、まず孤立した原子の全電子計算を行い、固有値 ε_l 、固有波動関数 $\psi_l(r)$ 、およびセルフコンシステントな有効ポテンシャル $V^{\text{AE}}(r)$ を求める。 $\psi_l(r)$ は以下のKohn-Sham方程式を満たす。

$$\left(T + V^{\text{AE}}(r)\right)\psi_l(r) = \varepsilon_l\psi_l(r),$$

$$T = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2},$$

$$\langle \psi_l | \psi_l \rangle = \int_0^\infty |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = 1.$$

擬波動関数の作成

次に、波動関数 $\psi_l(r)$ を r_{cl} より内側で滑らかにして擬波動関数 $\varphi_l(r)$ を作る。滑らかにする方法はいろいろ考えられるが、多項式による展開係数を最適化する方法が良く使われている。

$$\varphi_l(r) = \begin{cases} \psi_l(r) & \text{for } r \geq r_{cl} \\ \sum_{t=0}^M c_{l,2t} t^{2t+l} & \text{for } r < r_{cl} \end{cases}$$

$\varphi_l(r)$ の条件としては、 $r < r_{cl}$ で滑らかでノードを持たないことと共に、次のノルム保存条件を課す。

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\varphi_l(r)|^2 r^2 dr$$

このノルム保存条件は後に述べるように、擬ポテンシャルの精度を保証する重要な条件である。

擬ポテンシャルの作成

次の性質を満たすように、擬ポテンシャル $V_l^{\text{PS}}(r)$ を作成

$$\begin{aligned}\{\hat{T} + V^{\text{AE}}(r)\}\psi_l &= \varepsilon_l \psi_l \\ \{\hat{T} + V_l^{\text{PS}}(r)\}\varphi_l &= \varepsilon_l \varphi_l\end{aligned}$$

Kohn-Sham 方程式を逆に解くことにより、擬ポテンシャル $V_l^{\text{PS}}(r)$ を得る.

$$V_l^{\text{PS}}(r) = \frac{(\varepsilon_l - \hat{T})\varphi_l(r)}{\varphi_l(r)}$$

擬ポテンシャルの作成

$\psi_l(r)$ はノードを持たないのでKohn-Sham方程式を逆に解くことができ、角運動量量子数 l に依存した擬ポテンシャル $V_l(r)$ を得る。

$$V_l(r) = \frac{(\varepsilon_l - T)\varphi_l(r)}{\varphi_l(r)}$$

ポテンシャルはこのように角運動量ごとに異なる動径方向依存性を持ち、非局所ポテンシャルとなる。現実的には、 $l=2$ 程度までの非局所性をあらわに取り入れ、 $l>2$ 以上の状態については共通のポテンシャル $V_{loc}(r)$ を用いる。

$$V^{ps} = \sum_{l,m=0}^{l=l_{max}, m=l} |Y_{lm}\rangle (V_l(r) - V_{loc}(r)) \langle Y_{lm}| + V_{loc}(r)$$

ここで $|Y_{lm}\rangle$ は角運動量 lm の状態への射影演算子を表す。 $V_{loc}(r)$ としては、 $l=0, 1$, または 2 の擬ポテンシャル $V_l(r)$ を採るか、あるいは、 $V^{AE}(r)$ を滑らかな関数にしたものを用いる。

ノルム保存条件と散乱の性質

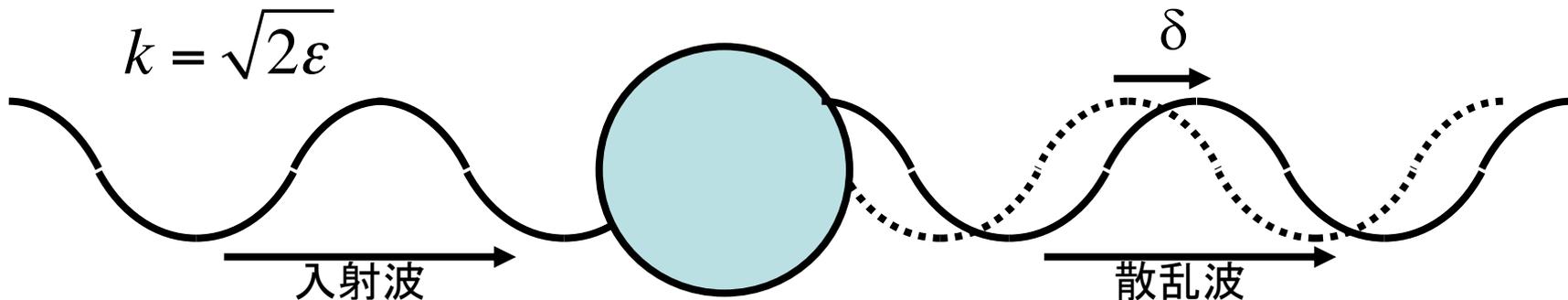
ノルム保存条件は少し変形することにより、波動関数の対数微分のエネルギーに関する一次微分と関係があることがわかる。

$$\int_0^{r_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\varphi_l(r)|^2 r^2 dr = -\frac{1}{2} (r\varphi_l(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi_l(r) \Big|_{r_c}$$

波動関数の対数微分は散乱による位相のずれと結びつけられ、良く知られているように球対称ポテンシャルの散乱の性質を決定する。

$$\frac{d}{dr} \ln \varphi_l(r) \Big|_{r_c} = \frac{k [j_l'(kr_c) \cos \delta_l - n_l'(kr_c) \sin \delta_l]}{j_l(kr_c) \cos \delta_l - n_l(kr_c) \sin \delta_l},$$

$$k = \sqrt{2\varepsilon}$$



ノルム保存条件と散乱の性質

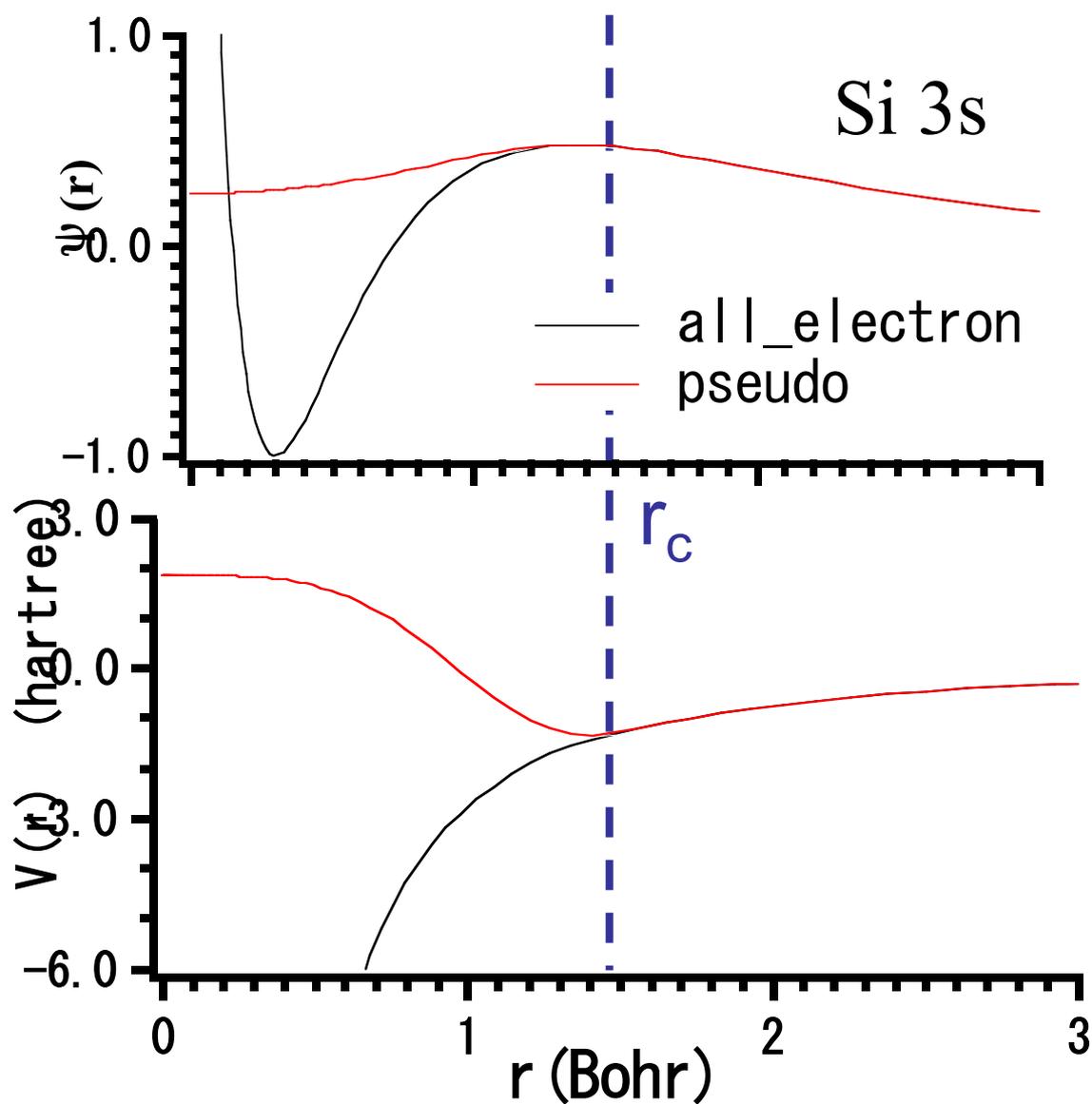
ϕ_l は正しい固有エネルギー ε_l のところで、 rc より外側では正しい散乱の性質を持つように作られている。ノルム保存条件を課すことによりエネルギー依存性の一次まで正しいことが保証されることになる。このため、ノルム条件は擬ポテンシャルの精度を高める上で非常に重要であり、このようにして作られた擬ポテンシャルは「**ノルム保存擬ポテンシャル**」と呼ばれている。

ノルム保存擬ポテンシャル

- 以下の三つの条件を満たす擬ポテンシャルをノルム保存擬ポテンシャルと呼ぶ。
 - 各軌道角運動量を持つ状態に対して、正しい価電子の固有値エネルギー ε_l を持つ。
 - $r > r_c$ で正しい波動関数と一致する。
 - $r < r_c$ で正しい波動関数と等しいノルムを持つ。

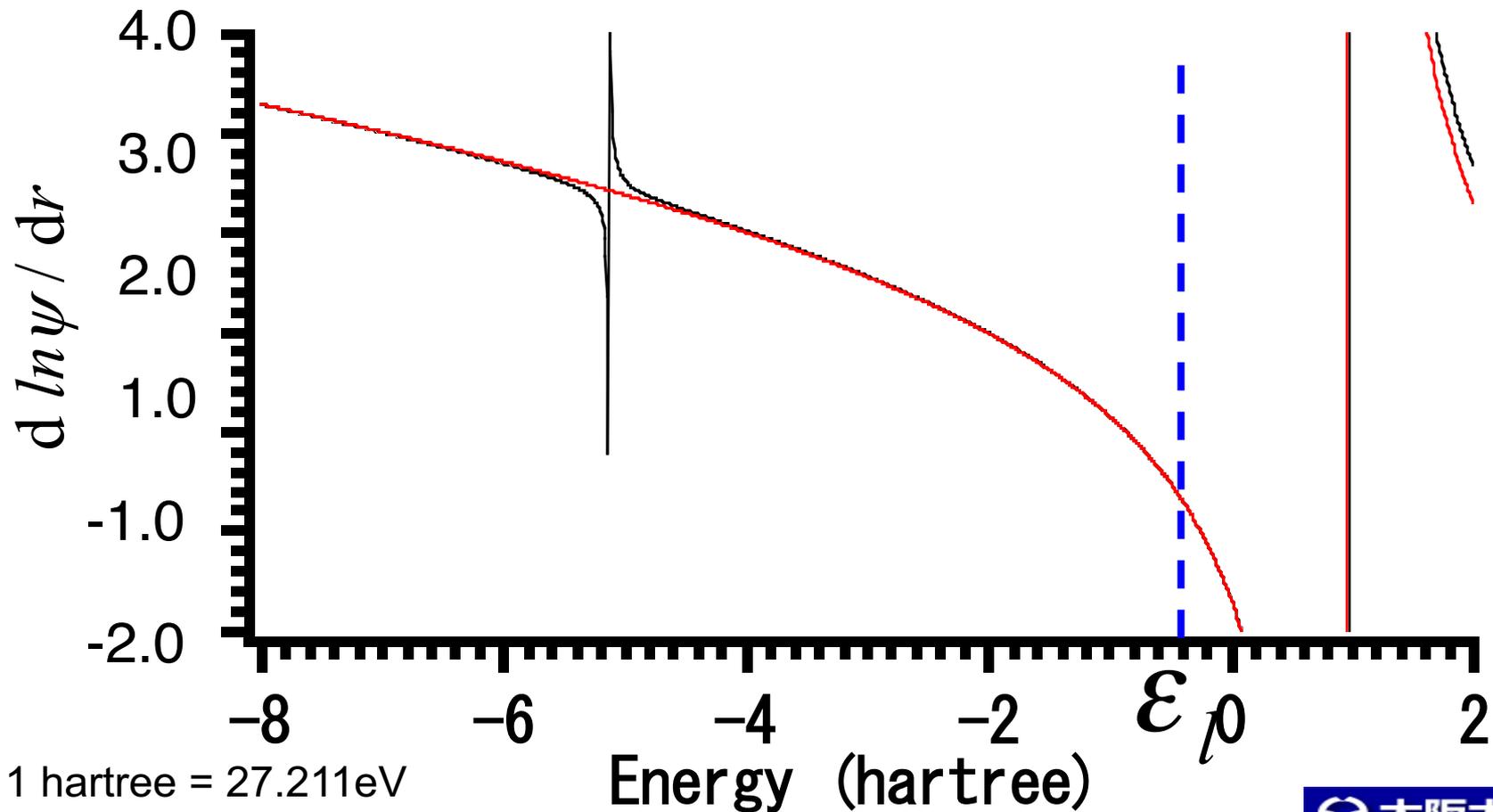
$$\begin{aligned} \int_0^{r_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr &= \int_0^{r_c} |\varphi_l(r)|^2 r^2 dr \\ &= -\frac{1}{2} \left(r \varphi_l(r) \right)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \varphi_l(r) \Big|_{r_c} \end{aligned}$$

ノルム保存擬ポテンシャル



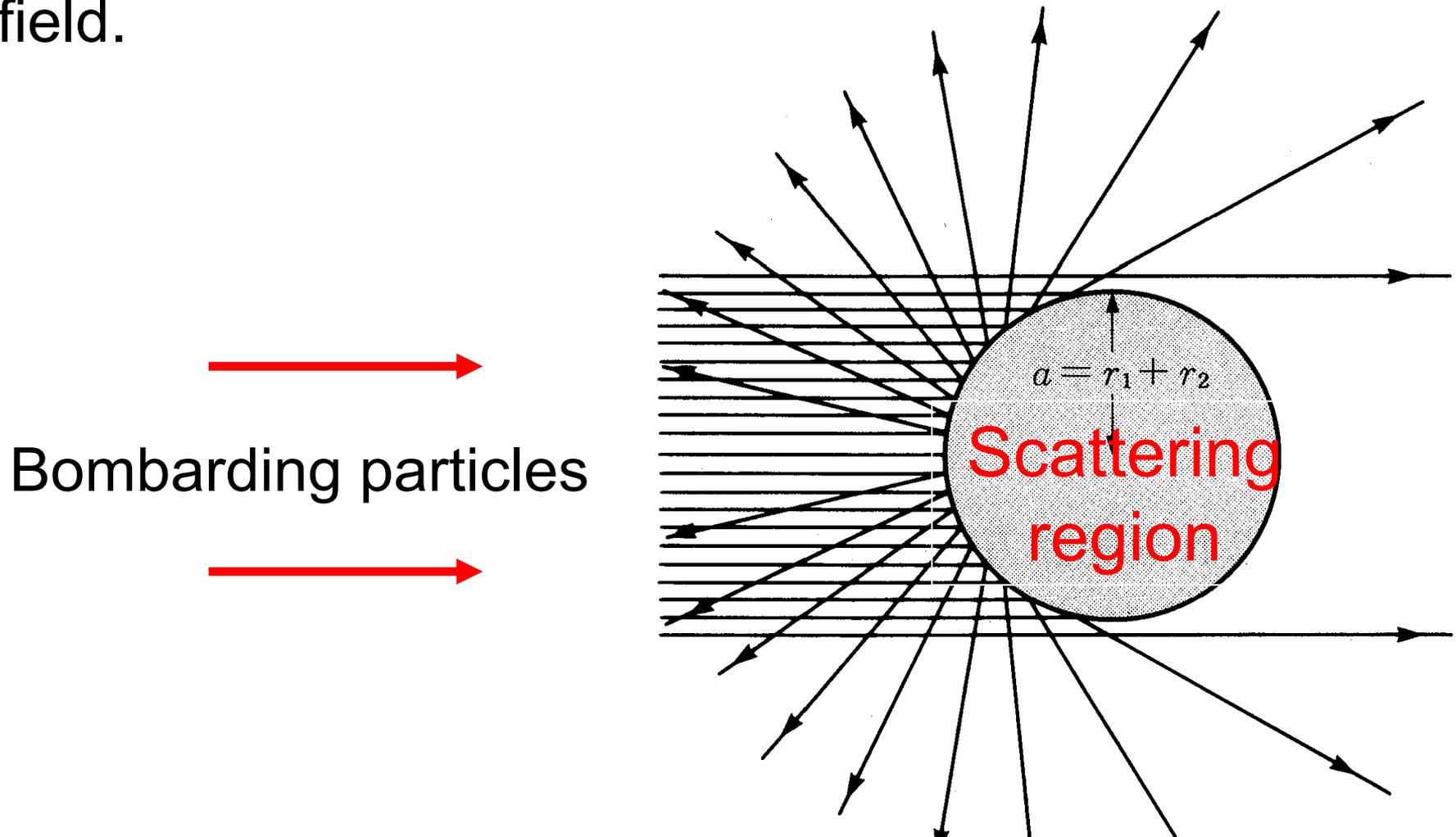
ノルム保存擬ポテンシャル

- 固有エネルギーのところだけでなく幅広いエネルギー範囲で正しい散乱の性質（対数微分）を持つ。



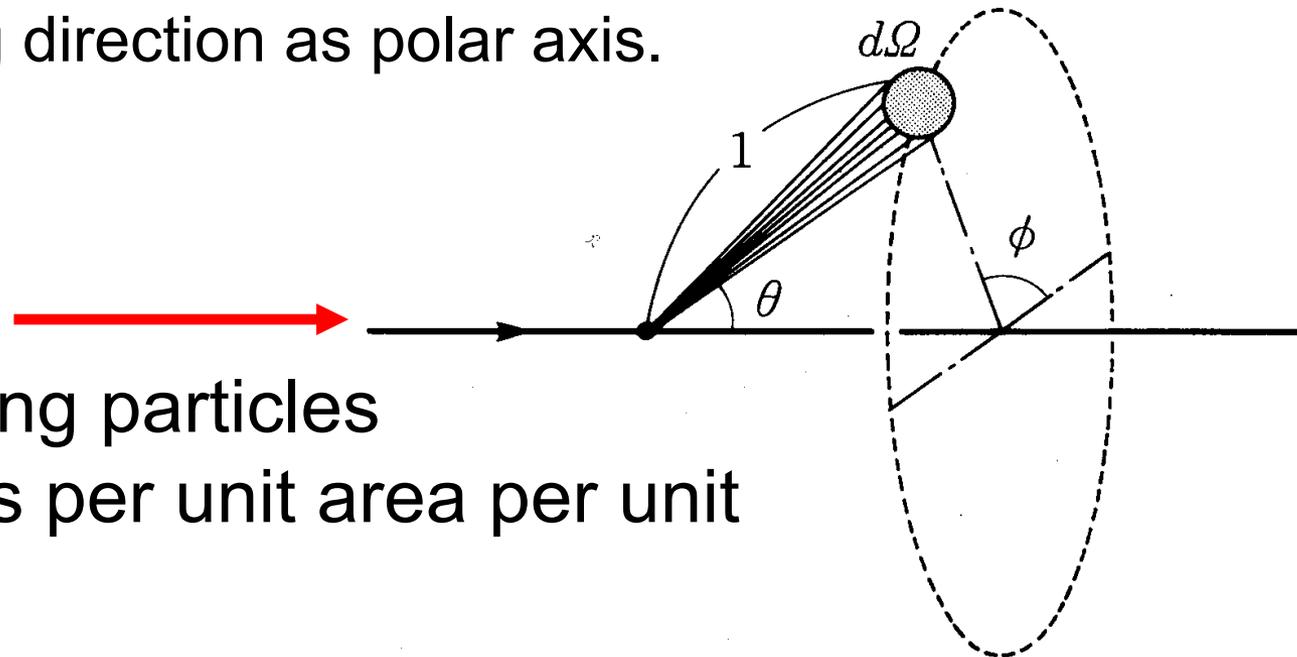
Collisions in Three Dimensions

We are now primarily concerned with collisions in three dimensions, in which a particle collides with a fixed force field.



Scattering Cross Section

The angular distribution of particles scattered by a fixed center of force or by other particles is conveniently described in terms of a **scattering cross section**. Suppose that we bombard a group of n particles or scattering centers with a **parallel flux of N particles per unit area per unit time** and count the number of incident particles that emerge per unit time **in a small solid angle $d\Omega$** centered about a direction that has polar angles θ and ϕ with respect to the bombarding direction as polar axis.



Bombarding particles
 N particles per unit area per unit
 time

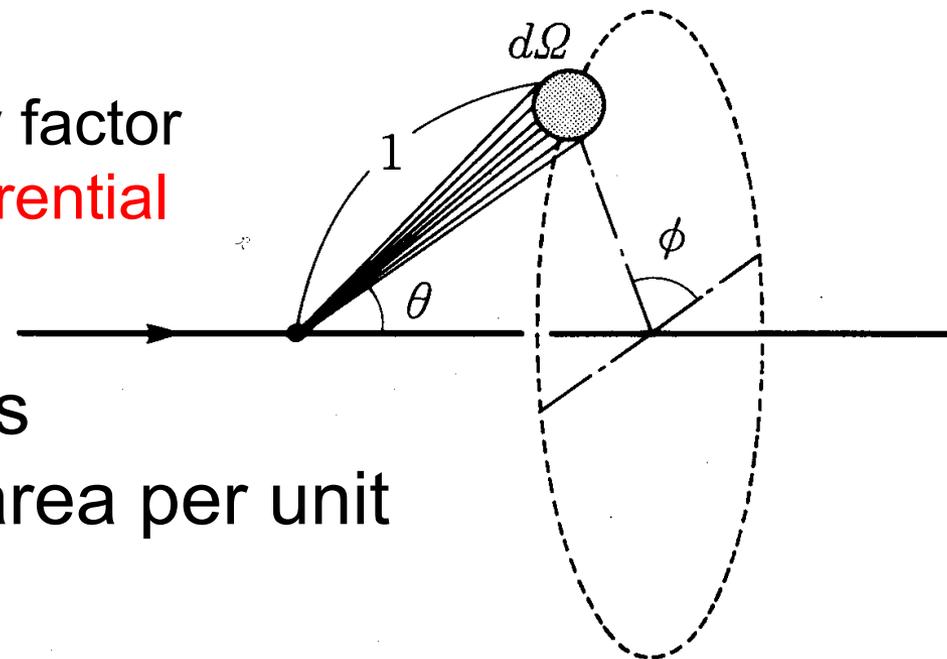
Scattering Cross Section

This number will be proportional to n , N and $d\Omega$, provided that the flux is small enough so that there is no interference between bombarding particles and no appreciable diminution of of the bombarded particles by their recoil out of the target region, and provided also that the bombarded particles are far enough apart so that each collision process involves only one of them.

Then the number of incident particles that emerge per unit time in $d\Omega$ can be written

$$nN\sigma(\theta, \phi)d\Omega$$

where the proportionality factor $\sigma(\theta, \phi)$ is called **the differential scattering cross section**

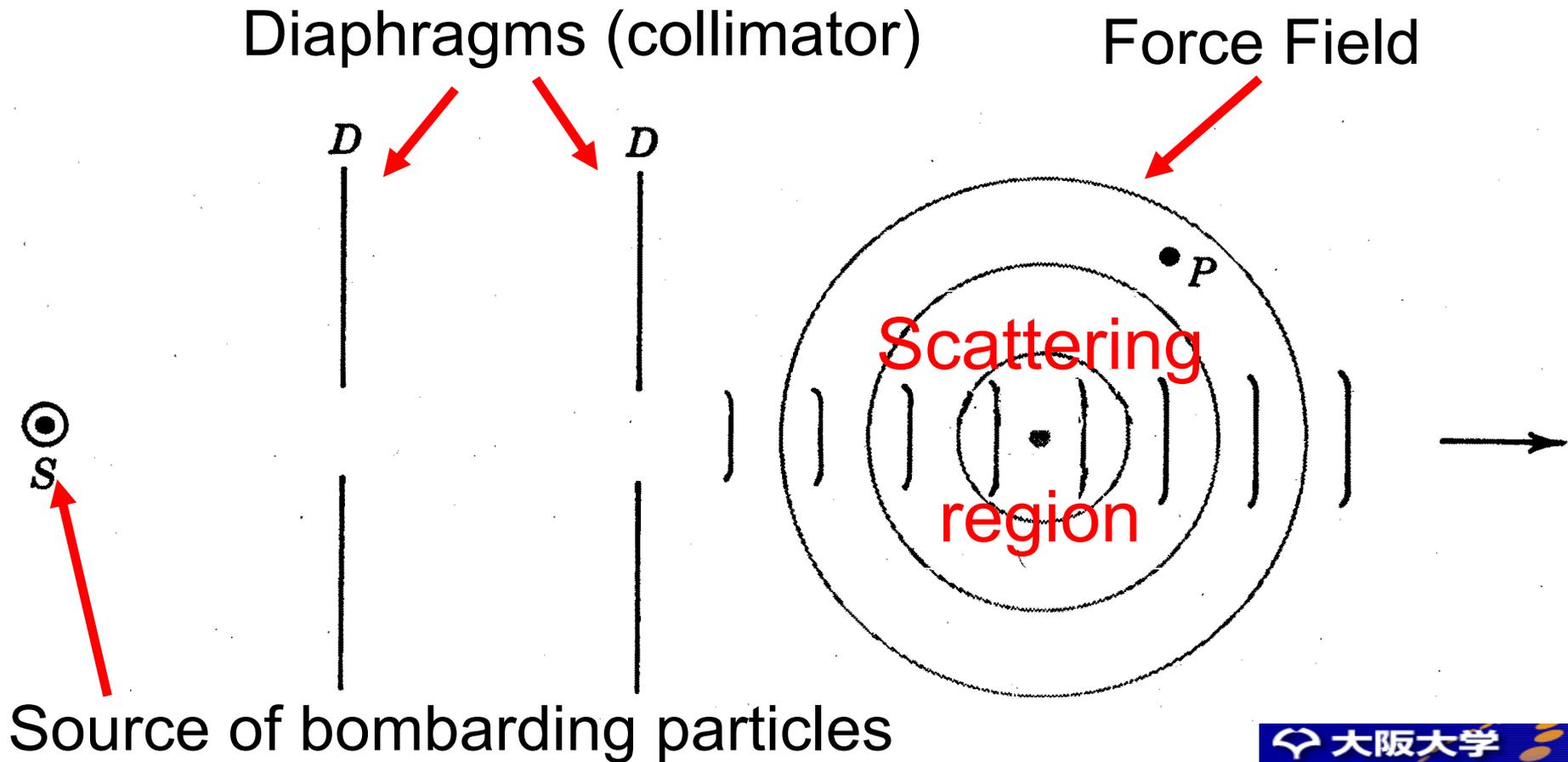


Bombarding particles

N particles per unit area per unit time

Collisions in Three Dimensions

We now consider collisions in three dimensions
Quantum Mechanically.

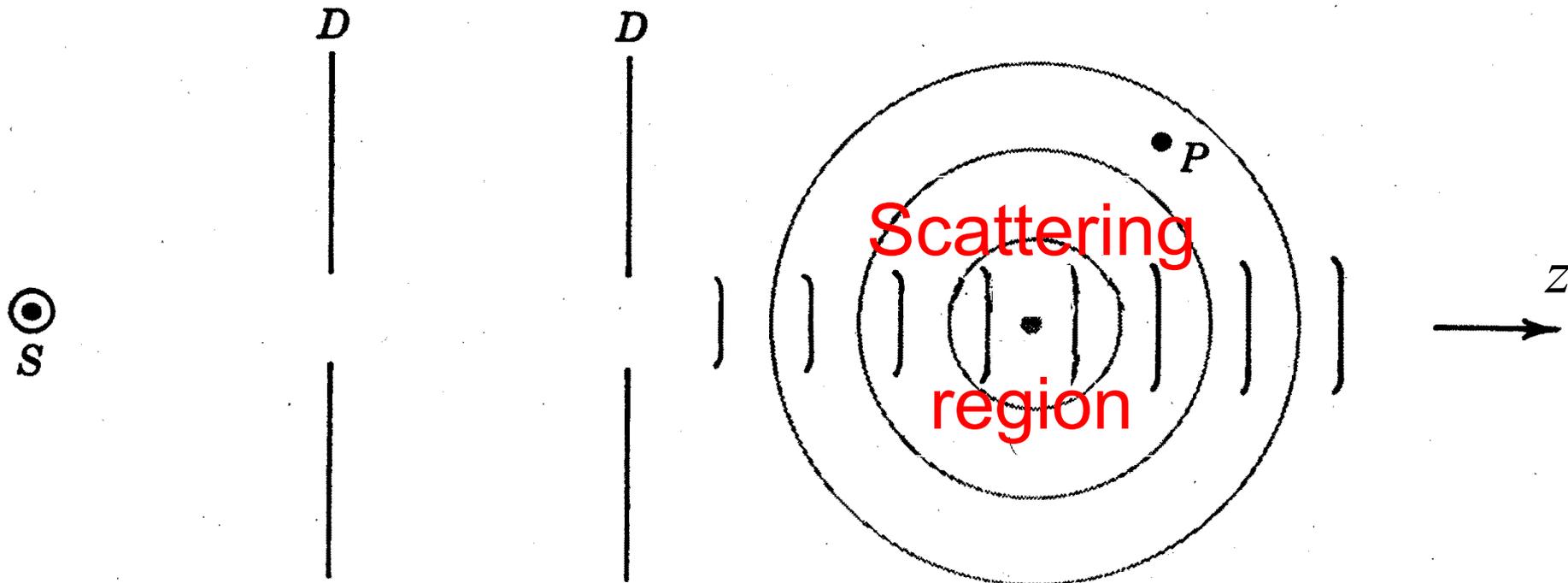


Collisions in Three Dimensions

$$u(r, \theta, \phi) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left\{ e^{ikz} + \frac{1}{r} f(\theta, \phi) e^{ikr} \right\}, k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (5.1)$$

Incident wave

Scattered wave



Scattering by Spherically Symmetric Potentials

We assume that V is a function only of r , and we find the connection between the solutions separated in spherical polar coordinates and the asymptotic form (5.1): This procedure is called the Method of partial waves:

It is apparent that the problem now possesses symmetry about the polar axis, so that u , f and σ are independent of the angle ϕ .

$$\begin{aligned} u(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) i^l R_l(r) P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) i^l \frac{\chi_l(r)}{r} P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (5.2)$$

Schrödinger Equation in Central Potential

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right\} \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} + V(r) \right] \Psi(\vec{r})$$

In the case of central potential, wave functions can be factorized into functions of r, θ and ϕ .

$$\Psi(\vec{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Then the Schrödinger equation can be splitted into two equations:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

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

$$= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Scattering by Spherically Symmetric Potentials

We assume that V is a function only of r , and we find the connection between the solutions separated in spherical polar coordinates and the asymptotic form (5.1): This procedure is called the Method of partial waves:

It is apparent that the problem now possesses symmetry about the polar axis, so that u, f and σ are independent of the angle ϕ .

$$\begin{aligned}
 u(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos \theta) \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\chi_l(r)}{r} P_l(\cos \theta) \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_l(r) = 0 \\
 &\frac{d^2 \chi_l(r)}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l(r) = 0 \quad (5.3)
 \end{aligned}$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$$

Three-dimensional Square Well Potential

As a first example, we consider the square well potential of finite depth, for which:

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < a, \\ 0, & r > a \end{cases} \quad V_0 > 0$$

When $l = 0$:

$$\frac{d^2 \chi_l(r)}{dr^2} + \left[k^2 + \frac{2m}{\hbar^2} V_0 \right] \chi_l(r) = 0, \quad r < a$$

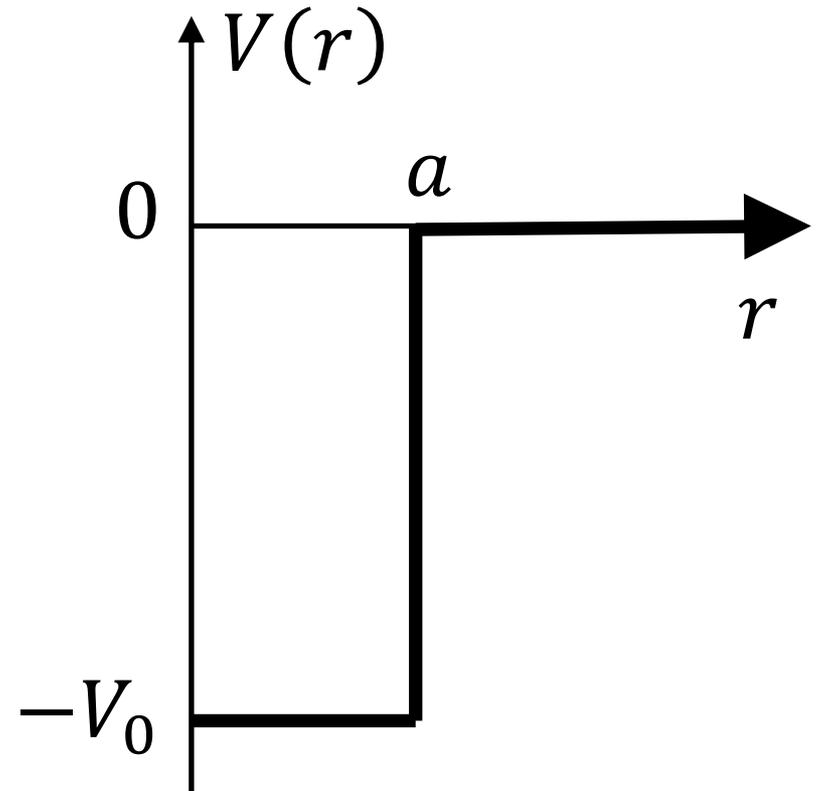
$$\frac{d^2 \chi_l(r)}{dr^2} + k^2 \chi_l(r) = 0, \quad r > a$$

General solutions are

$$\chi_l(r) = A \sin \alpha r + B \cos \alpha r,$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad \text{for } r < a$$

$$\chi_l(r) = C \sin kr + D \cos kr \quad \text{for } r > a$$



Three-dimensional Square Well Potential

Boundary conditions

$$(1) \chi_l(r) = 0 \quad \text{at} \quad r = 0 \quad \rightarrow \quad B = 0$$
$$\chi_l(r) = A \sin \alpha r \quad \text{for} \quad r < a$$

$$(2) (1/\chi_l)(d\chi_l/dr) \text{ is continuous at } r = a$$

Three-dimensional Square Well Potential

Interior Solutions for Arbitrary l

(1) For $r < a$

$$\rho \equiv \alpha r, \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

$$\frac{d^2 R_l}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR_l}{d\rho} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R_l(r) = 0 \quad (5.4)$$

The strong resemblance between Eq. (5.4) and Bessel's equation

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - p^2)y = 0$$

suggests that R_l can be expressed in terms of Bessel functions. This is, in fact, the case; if we define the “spherical Bessel function” $j_l(\rho)$ that is regular at $\rho = 0$ by

$$j_l(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho} \right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (5.5)$$

Where $J_{l+\frac{1}{2}}$ is an ordinary Bessel function of half-odd-integer order, it is easily verified that $j_l(\rho)$ satisfies Eq. (5.4).

Three-dimensional Square Well Potential

In similar fashion, the “spherical Neumann function” is

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1} \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) \quad (5.6)$$

Explicit expressions for the first three j_l 's and n_l 's are

$$\begin{aligned} j_0(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho}, & n_0(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho}, \\ j_1(\rho) &= \frac{\sin \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, & n_1(\rho) &= -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\sin \rho}{\rho}, \\ j_2(\rho) &= \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right) \sin \rho - \frac{3}{\rho^2} \cos \rho, & n_2(\rho) &= -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right) \cos \rho - \frac{3}{\rho^2} \sin \rho \end{aligned}$$

The leading terms for small ρ are

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \quad n_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}$$

$$(2l+1)!! \equiv 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdots (2l+1)$$

And the leading terms in the asymptotic expansions are

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \cos \left[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi \right], \quad n_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin \left[\rho - \frac{1}{2}(l+1)\pi \right] \quad (5.7)$$

Scattering by Spherically Symmetric Potentials

Now, the most general form for $R_l(r)$ is

$$R_l(r) = A_l \{ \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr) \} \quad (5.8)$$

In the region where the l terms as well as U is negligible, and $R_l(r)$ is obtained from the asymptotic formulas Eqs. (5.7),

$$R_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} A_l \sin \left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l \right) \quad (5.9)$$

We now wish to identify the asymptotic form of Eq.(5.2) with Eq. (5.1)

$$\begin{aligned} u(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos \theta) \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\chi_l(r)}{r} P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$u(r, \theta, \phi) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left\{ e^{ikz} + \frac{1}{r} f(\theta, \phi) e^{ikr} \right\}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (5.1)$$

To do this, we require an expansion of $e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta}$ in Legendre polynomials

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (5.10)$$

Scattering by Spherically Symmetric Potentials

Substituting the asymptotic form of (5.10) into (5.1) with $A=1$, and equating this to the asymptotic form of (5.2), we obtain

$$\begin{aligned} & \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{1}{2} l\pi\right) P_l(\cos\theta) + \frac{1}{r} f(\theta) e^{ikr} \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{A_l}{kr} \sin\left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \end{aligned}$$

When the sine functions are written in complex exponential form, the coefficients of e^{ikr} and e^{-ikr} on the two sides of this equation must be equal to each other:

$$\begin{aligned} 2ikf(\theta) + \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{-\frac{1}{2}il\pi} P_l(\cos\theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l A_l e^{i(\delta_l - \frac{1}{2}l\pi)} P_l(\cos\theta) \\ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l e^{\frac{1}{2}il\pi} P_l(\cos\theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l A_l e^{-i(\delta_l - \frac{1}{2}l\pi)} P_l(\cos\theta) \quad (5.11) \end{aligned}$$

Since these are true for all values of θ and the Legendre polynomials are orthogonal to each other, the second of Eqs. (5.11) becomes

$$A_l = e^{i\delta_l}$$

Scattering by Spherically Symmetric Potentials

Substitution of this into the first of Eqs (5.11) gives the scattering amplitude

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \quad (5.12)$$

Thus the differential cross section is

$$\sigma(\theta) \equiv |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{i\delta_l} \sin\delta_l P_l(\cos\theta) \right|^2 \quad (5.13)$$

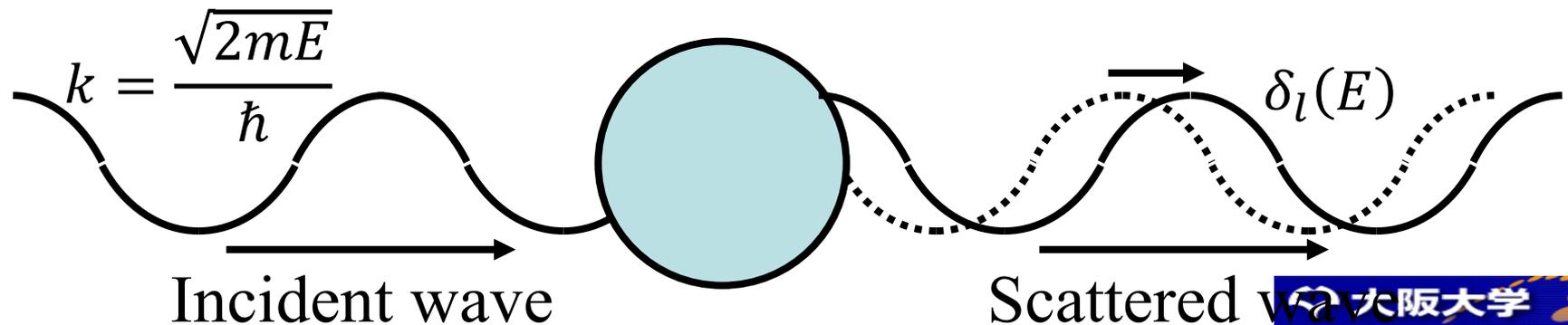
Phase Shifts

The angle δ_l is called the “phase shift” of the l -th partial wave, since according to Eq. (5.9) it is the difference in phase between the asymptotic forms of the actual radial function $R_l(r)$ and the radial function $j_l(r)$ in the absence of scattering potential ($U = 0$).

The phase shifts completely determine the scattering, and the scattering cross section vanishes when each of the δ_l is 0 or 180° .

The phase shift δ_l is computed by fitting the radial wave function $R_l(r)$ for $r < a$ which may have an analytic form and can always be found numerically if necessary, to the solution Eq. (5.8). The boundary condition at $r = a$ is that $(1/R_l)(dR_l/dr)$ be continuous. Thus if γ_l is the ratio of slope to value of the interior wave function, we have that

$$\gamma_l \equiv \left. \frac{1}{R_l} \frac{dR_l}{dr} \right|_{r=a} = \left. \frac{d}{dr} \ln R_l(r) \right|_{r=a} = \frac{k \{ j_l'(ka) \cos \delta_l - n_l'(ka) \sin \delta_l \}}{j_l(ka) \cos \delta_l - n_l(ka) \sin \delta_l}$$



Scattering by Spherically Symmetric Potentials

Then δ_l is given by

$$\tan \delta_l = \frac{kj_l'(ka) - \gamma_l j_l(ka)}{kn_l'(ka) - \gamma_l n_l(ka)} \quad (5.14)$$

2.2 平面波基底

周期的に原子が並んだ固体中の電子の波動関数はブロッホの定理により

$$\begin{aligned}\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}),\end{aligned}$$

平面波による基底を**平面波基底**と呼ぶ。

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}),$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

2.2.1 カットオフ波数

展開に用いる逆格子点 G の数は原理的には無限であるが、計算機で計算するにはある有限の数で打ち切らなければならない。通常、 $k+G$ の大きさがカットオフ波数 G_{\max} より小さい波数ベクトルで展開する。

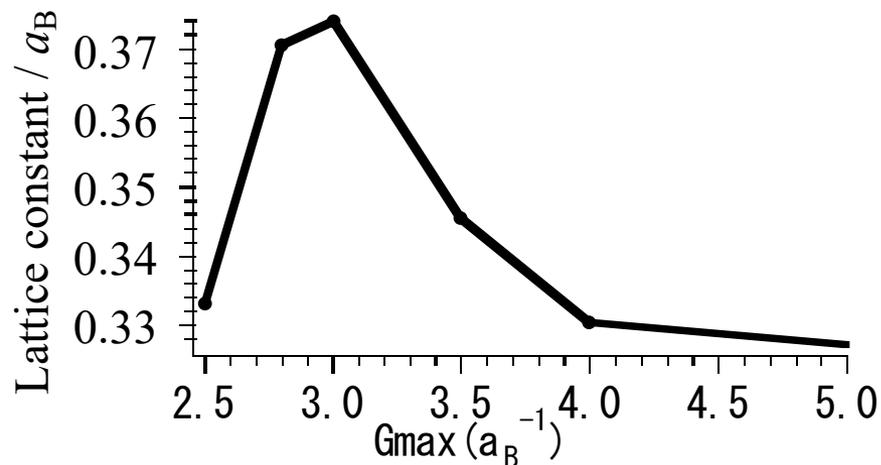
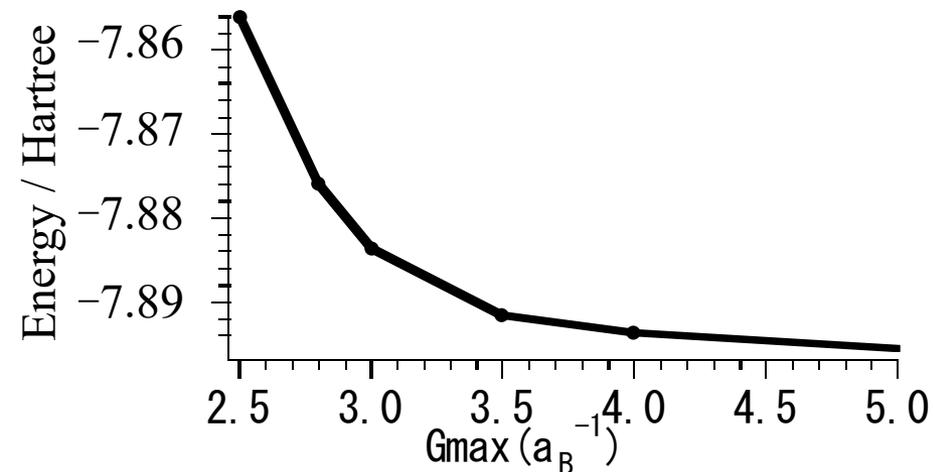
$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq G_{\max}} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}),$$

係数 c_{ik} は ψ_{ik} のフーリエ変換である。

$$c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int_{\Omega} \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \psi_{ik}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

$2\pi/G_{\max}$ は空間の分解能に対応し、これより小さいスケールでの変化は記述できないことになる。どのくらいの G_{\max} が必要であるかは、展開したい波動関数がどのくらい空間的に急峻に変化しているかに依存する。

カットオフ波数



$G_{\text{max}}=3.5a_B^{-1}$ で全エネルギーが0.1 eV、平衡格子定数が0.01Å程度の範囲で収束していることがわかる。一般に全エネルギーの絶対値よりも相対値の方が G_{max} に対する収束は早い。また、図で示されるように、全エネルギーは変分原理が成り立つため、 G_{max} を大きくしていくと単調に減少していく。カットオフ波数 G_{max} さえ増やしていけばシステムティックに基底関数のサイズを拡大することができる。

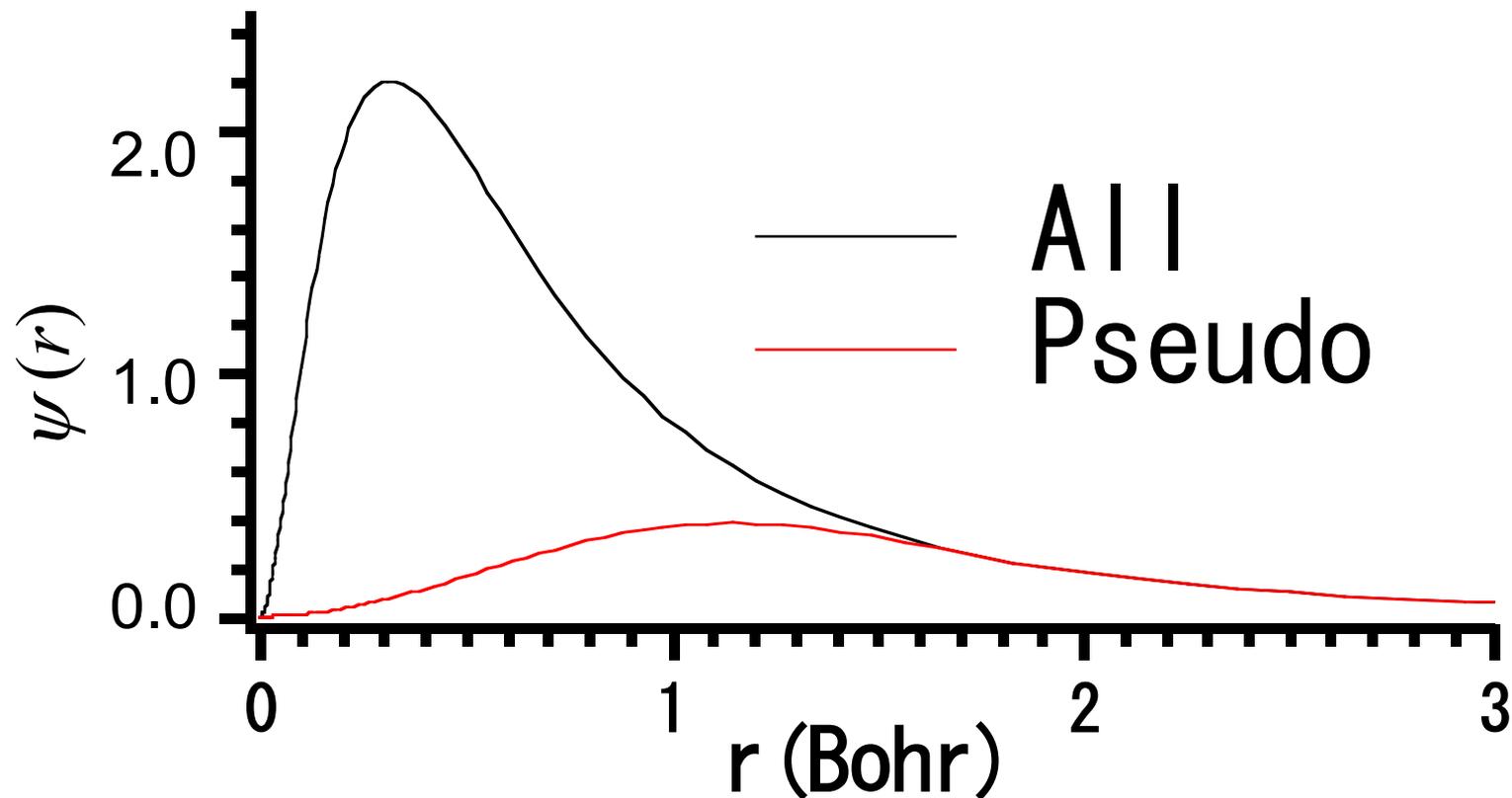
2.2.2 平面波基底の利点

- ・ カットオフ G_{\max} を増やすことによりシステマティックに基底関数のサイズを拡大できる。(Over Completenessの問題がない)
- ・ 全空間を同等の精度で展開可能。
(Basis Set Superposition Errorの問題がない)
- ・ 基底関数は原子の位置に依存しないので、原子に働く力はヘルマン-ファイマン定理が成り立ち、計算が容易になる。
- ・ FFTを用いることにより、高速な計算が可能。

2.2.3 ノルム保存擬ポテンシャルの問題

- ・ $O2p$, $Cu 3d$ などの状態はノードを持たない。
 - 波動関数が原子核付近で大きな振幅を持つ。
 - ノルム保存条件を満たすため、擬波動関数も原子核付近で大きな振幅を持つ必要がある。
 - 擬波動関数を平面波で展開するには大きなサイズの平面波基底が必要で計算が重くなる。

2.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル



- ・ ノルム保存条件をはずすことにより、非常に滑らかな擬波動関数にすることが可能。

→ **ウルトラソフト**

ウルトラソフト擬ポテンシャル

$$\int_0^{r_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \langle \psi_l | \psi_l \rangle_{r_c} = \langle \phi_l | S | \phi_l \rangle_{r_c}$$

$$= -\frac{1}{2} \left(r \phi_l(r) \right)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) \Big|_{r_c},$$

$$S = 1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|, \quad \langle \phi_l | \beta_m \rangle = \delta_{lm}.$$

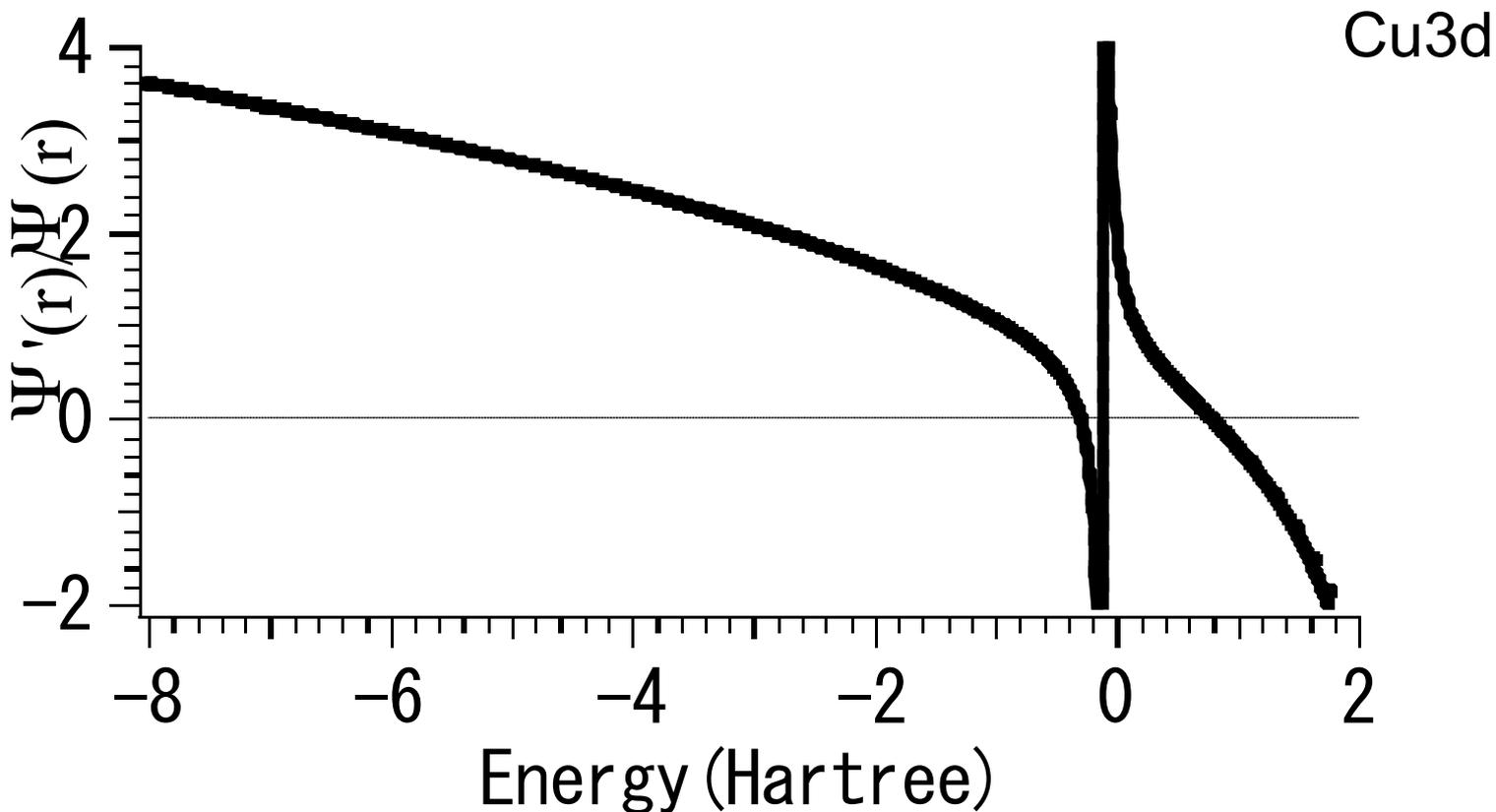
一般化ノルム保存条件

$$q_{nm} = \langle \psi_n | \psi_m \rangle_{r_c} - \langle \phi_n | \phi_m \rangle_{r_c}$$

$$H | \phi_l \rangle = \varepsilon_l S | \phi_l \rangle.$$

一般化固有値問題

ウルトラソフト擬ポテンシャル



多参照状態を用いることにより、より精度の
良い擬ポテンシャルとなる。

2.4 全エネルギー

$$E_T = E_K + E_H + E_{XC} + E_{loc} + E_{NL} + E_{EW},$$

$$E_K = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \psi_{i\mathbf{k}} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq G_{\max}} |c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2 \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2},$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \frac{4\pi}{2} \Omega_a \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{G}| \leq 2G_{\max}} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2},$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} |\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad \rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_a} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

全エネルギー

$$E_{\text{XC}} = \int \varepsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$E_{\text{loc}} = \int V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \Omega_a \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{G}| \leq 2G_{\text{max}}} V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{G}) \rho^*(\mathbf{G}),$$

$$E_{\text{NL}} = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \sum_{Inm} D_{nm}^{\text{ion}} \langle \psi_{i\mathbf{k}} | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle,$$

$$E_{\text{EW}} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

2.5 ヘルマン-ファインマン力

- 平面波基底を用いることにより、全エネルギーの原子座標に関する微分に対してヘルマン-ファインマンの定理が成り立ち、原子に働く力の計算が容易となる。

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_I &= -\frac{d}{d\mathbf{R}_I} E_T \\ &= -\sum_{ik} f_{ik} \left\langle \psi_{ik} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left(V_{\text{loc}}^{\text{ion}} + V_{\text{NL}} \right) \right| \psi_{ik} \right\rangle - \frac{d}{d\mathbf{R}_I} E_{\text{EW}}\end{aligned}$$

2.5 ヘルマン-ファインマン力

$$\mathbf{F}_I = -\frac{d}{d\mathbf{R}_I} E_T$$

$$= \sum_{i\mathbf{k}} \frac{df_{i\mathbf{k}}}{d\mathbf{R}_I} \langle \psi_{i\mathbf{k}} | -\frac{1}{2} \nabla^2 + | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle$$

$$E_T = E_K + E_H + E_{XC} + E_{loc} + E_{NL} + E_{EW},$$

$$E_K = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \psi_{i\mathbf{k}} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{i\mathbf{k}} \rangle = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq G_{\max}} |c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2 \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2},$$

$$E_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \frac{4\pi}{2} \Omega_a \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{G}| \leq 2G_{\max}} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{|\mathbf{G}|^2},$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} |\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad \rho(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_a} \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

2.6 擬ポテンシャル法の利点

- ・ 価電子の状態に関する限り、精度はフルポテンシャルの全電子計算にほぼ匹敵する。
- ・ 内殻電子を取り扱わず、計算が比較的軽い。
- ・ 絶対値の大きいエネルギーを持つ深い内殻電子を取り扱わないので、全エネルギーの有効桁数が少なくても良い。
- ・ 擬ポテンシャルおよび擬波動関数は滑らかで、平面波基底で容易に展開可。
- ・ 平面波基底によりヘルマン-ファイマンの定理が成り立ち、力の計算が容易。

計算の手順

1. 擬ポテンシャルの作成

孤立原子の全電子計算(球対称ポテンシャル)を行う。

原子波動関数から擬波動関数の作成する。

擬ポテンシャルの作成(動径Kohn-Sham方程式を逆に解く)する。

2. 物質(分子、固体)の計算

擬ポテンシャルを分子や固体中の構造で配置する。

試行電荷密度の作成。

Kohn-Shamハミルトニアン

自己無撞着計算

波動関数を平面波基底で展開し、展開係数をKohn-Sham方程式を解くことにより求める。

電荷密度の計算。

2.7 Kohn-Sham方程式の解法

4.7.1 直接対角化

Kohn-Sham方程式

$$H|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{i\mathbf{k}} S|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle,$$

は平面波基底を用いると

$$\sum_{\mathbf{G}'}^{|\mathbf{G}'| < G_{\max}} H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \sum_{\mathbf{G}'}^{|\mathbf{G}'| < G_{\max}} \varepsilon_{i\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}'},$$

と行列の一般化固有値方程式にかける。重なり積分のある一般化固有値方程式はCholeski法を用いて通常の固有値方程式に変換して解くことができる。平面波基底の数を N とすると $N \times N$ の行列を対角化するには N^3 程度の演算量が必要であり、行列を格納するために N^2 の大きさの配列が必要となる。計の大きさが大きくなってくると、計算量および必要な記憶容量が急激に大きくなり計算が困難になってくる。現在では次に述べる繰り返し法による対角化が通常用いられている。

2.7.2 繰り返し計算による対角化法

巨大な行列の固有値および固有ベクトルのうち、一部の固有値および固有ベクトルを求めたいときは、繰り返し計算による対角化法が有効となる。繰り返し計算による対角化法では、まず、試行ベクトル $|\phi_m^0\rangle$ に修正ベクトル $|\delta\phi_m^0\rangle$ を加えて $|\phi_m^1\rangle = |\phi_m^0\rangle + |\delta\phi_m^0\rangle$ と補正する操作を繰り返し行い、真の固有ベクトル $|\phi_m\rangle$ に収束させていく。修正ベクトルの計算方法は種々の方法があり、ここでは良く用いられる最急降下法とDavidsonによる方法を述べる。

最急降下法

試行ベクトル $|\phi_m^0\rangle$ のRayleigh商は次のように定義される。

$$\varepsilon_m^0 = \frac{\langle \phi_m^0 | H | \phi_m^0 \rangle}{\langle \phi_m^0 | S | \phi_m^0 \rangle}.$$

この量は $\langle \phi_m^0 |$ の変分に対して真の固有状態のところで極値を持つ。すなわち、

$$\langle \phi_m^0 | S | \phi_m^0 \rangle = 1,$$

と規格化されているとして、残差ベクトル

$$|R(\phi_m^0)\rangle \equiv \frac{\delta\varepsilon_m^0}{\delta\langle \phi_m^0 |} = (H - \varepsilon_m^0 S) |\phi_m^0\rangle,$$

は真の固有ベクトル $|\phi_m\rangle$ に対してゼロとなる。残差ベクトルは波動関数の自由度に関するRayleigh商の勾配と考えられるので、修正ベクトルを

2.7.2 繰り返し計算による対角化法

$$|\delta\phi_m^0\rangle = -\alpha |R_m^0\rangle,$$

とすると、修正されたベクトル $|\phi_m^1\rangle = |\phi_m^0\rangle + |\delta\phi_m^0\rangle$ の Rayleigh 商

$$\varepsilon_m^1 = \frac{\langle \phi_m^1 | H | \phi_m^1 \rangle}{\langle \phi_m^1 | S | \phi_m^1 \rangle}.$$

は $\varepsilon_m^1 < \varepsilon_m^0$ となり、Rayleigh 商は正しい固有値に一歩近づいたことになる。ここで、 α は ε_m^1 が最小になるようにとる。この作業を繰り返すことにより、最小の固有値およびその固有ベクトルが求まる。(次元探索最急降下法。)

Davidson 法。

最急降下方はシリコンなどのように比較的収束しやすい系に対しては有効であるが、遷移金属を含むような系に対しては多くの繰り返し計算が必要になり、効率が悪い。最急降下法では i 番目の修正ベクトル $|\delta\phi_m^i\rangle$ は i 番目の残差ベクトル $|R_m^i\rangle$ のみから作るが、過去の残差ベクトルの情報も取り入れて修正ベクトルを作ることにより、収束性は飛躍的に改善できる。

Davidson 法では $|\phi_m^0\rangle$ とその残差ベクトルを基底として 2×2 のハミルトニアンを対角化する。得られた固有値固有ベクトルの中で、小さいほうを新しい試行ベクトル $|\phi_m^1\rangle$ とし、残差ベクトル $|R(\phi_m^1)\rangle$ を求める。これを新たに基底に加えて 3×3 のハミルトニアンを対角化する。この操作を繰り返し行う。

2.8 Car-Parrinello法

1985年、CarとParrinelloは古典分子動力学法の手法を用いて電子系の最適化と原子配置の最適化を同時に行う方法を提案した。系のラグランジアンを

$$L = \sum_i^{\text{occ}} \mu \int |\dot{\varphi}_i(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2(t) - E_T[\{\varphi_i(\mathbf{r}, t)\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}]$$

とおく。ここで、 μ は電子系の自由度に対する仮想的な質量である。運動方程式は

$$\mu \ddot{\varphi}_i(\mathbf{r}, t) = -H\varphi_i(\mathbf{r}, t) + \sum_j \lambda_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}, t),$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_T[\{\varphi_i(\mathbf{r}, t)\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}].$$

となる。ここで、 λ は波動関数の規格直交性からくるラグランジュ未定乗数である。

STATE-Senri

(Simulation Tool for Atom TEchnology)

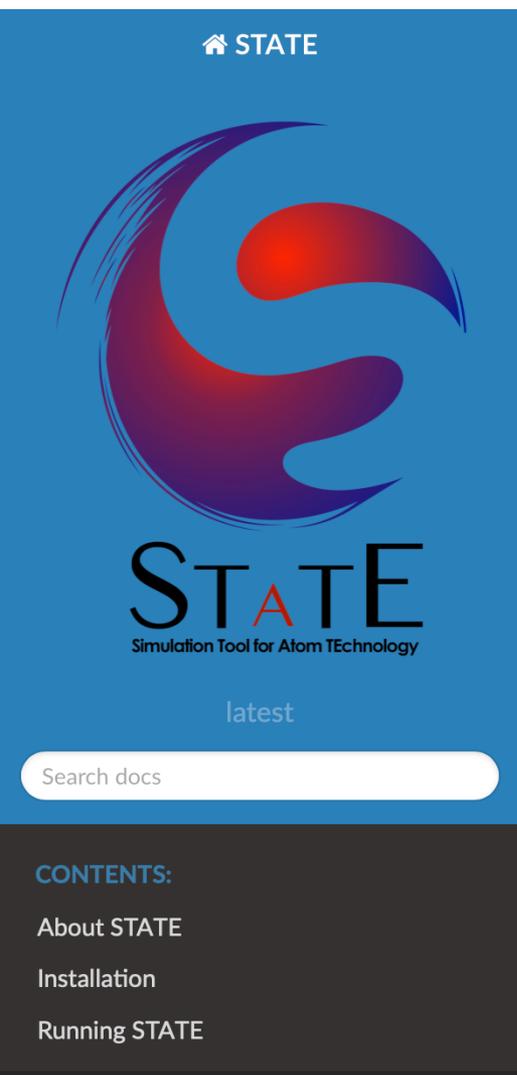
- Density Functional Theory
LDA、GGA、LDA+U
 - Ultrasoft pseudopotential
 - Plane wave basis set
 - Iterative diagonalization
Davidson法、RMM-DIIS法
 - Broyden charge density mixing
- Applied to wide range of materials

STATE-Senri

(Simulation Tool for Atom TEchnology)

- Structure Optimization
 - Quenched MD, GDIIS
- Finite Temperature Molecular Dynamics
- Reaction Path Search
 - Eigenvector following
 - Nudged Elastic Band Method
- Vibrational Spectra (IR, HREELS)、Electronic States (XPS, UPS)、STM Image calculations

第一原理電子状態プログラムSTATEの開発



STATE

Simulation Tool for Atom TEchnology

latest

Search docs

CONTENTS:

- About STATE
- Installation
- Running STATE

Docs » STATE documentation

STATE documenten

Contents:

- About STATE
- Installation
- Running STATE
- Examples
- Tutorial
- Manual
- Utility
- References
- Appendix

- 密度汎関数理論
- DFT-GGA, vdW-DF, GGA+U
- ウルトラソフト擬ポテンシャル
- 平面波基底
- ESM法による界面電場
- 反応経路最適化
- 自由エネルギー計算
- Fortran90 + MPI + OpenMP
- レプリカ, k点, バンド, G点, スレッド 5層で並列

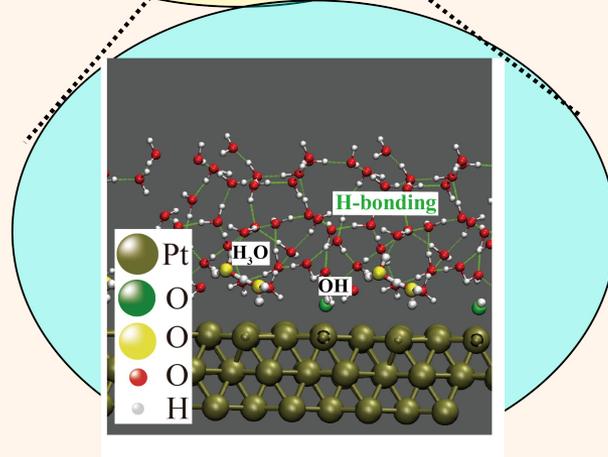
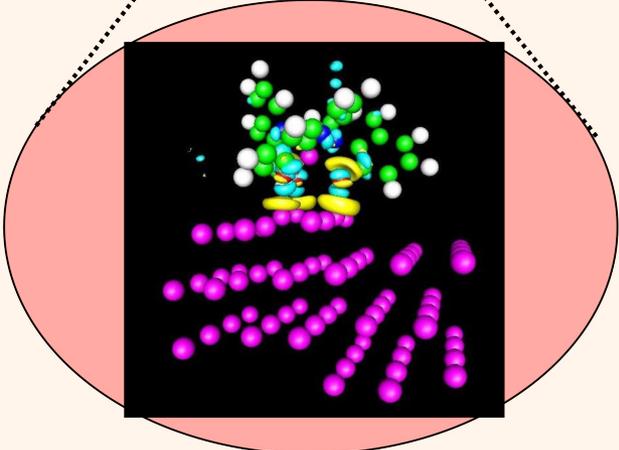
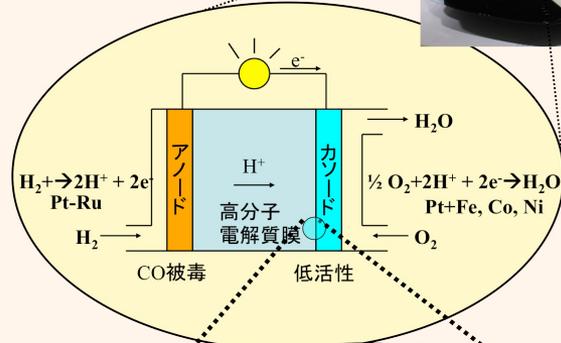
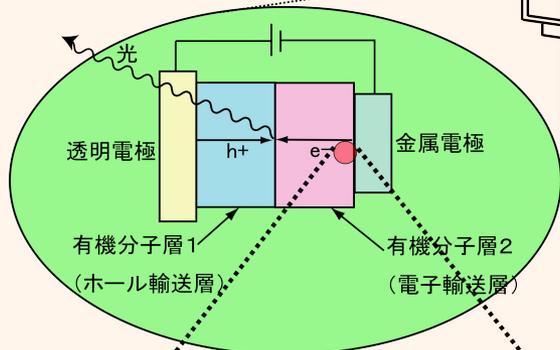
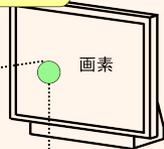
計算機マテリアルデザインワークショップ(CMD-WS)にて配布&チュートリアル

Important roles of Interfaces

Nano-scale Interface Determines the performances of Devices

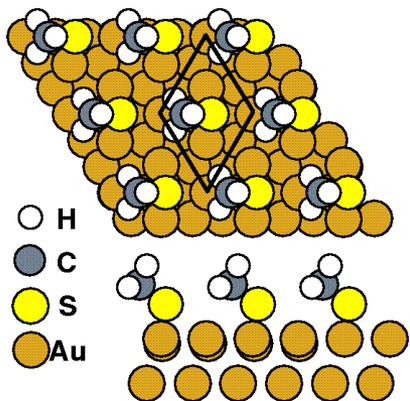
Organic Devices

Fuel Cells

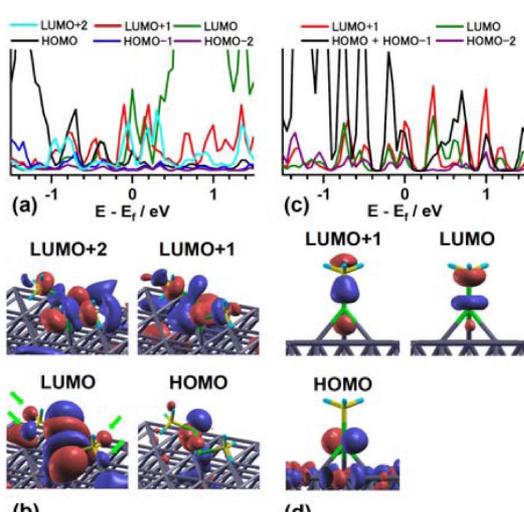


Quantum Simulations can clarify important factors determining the efficiency of reactions

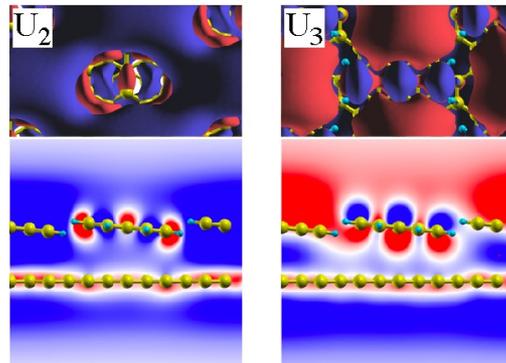
Organic/Metal Interfaces



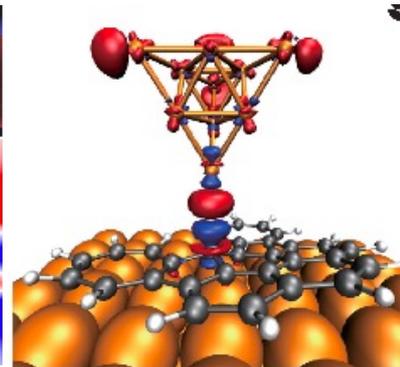
Thiol/Au surface
T. Hayashi *et al.*,
J. Chem. Phys.(2001)



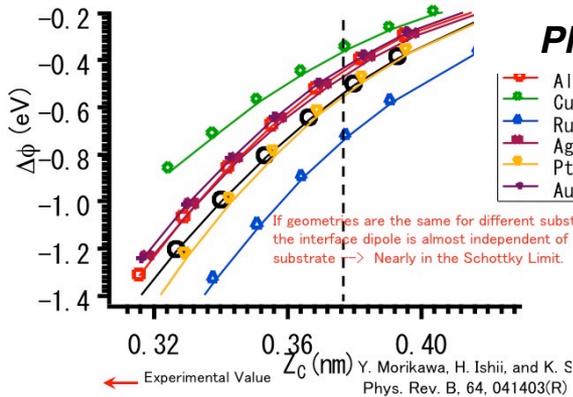
Thiol/Cu surface,
M. Ohara *et al.*,
Phys. Rev. Lett. (2008).



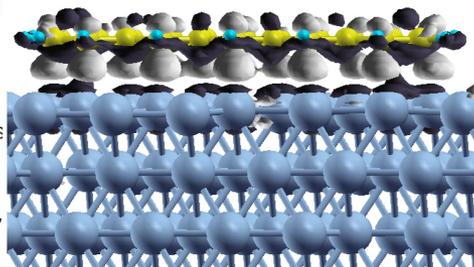
Naphthalene/Graphene IPS,
S.A. Wella *et al.*,
Phys. Rev. Mater. (2017).



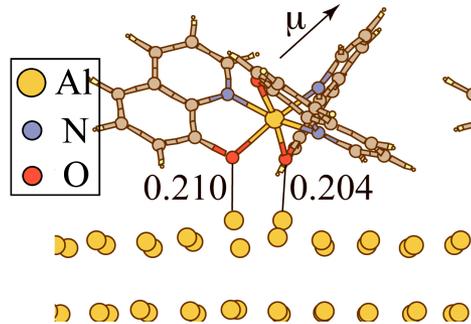
hDAPyr/Cu(001)
A. Shiotari *et al.*,
Nano Lett. (2020).



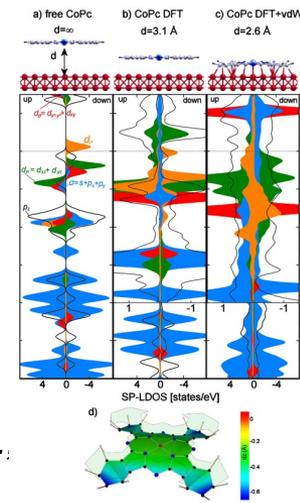
n-alkane/metal Y. Morikawa *et al.*
Phys. Rev. B (2004)



Pentacene/Metals, K. Toyoda *et al.*,
PRB (2007), **JCP** (2010), **JPCC**, (2011).

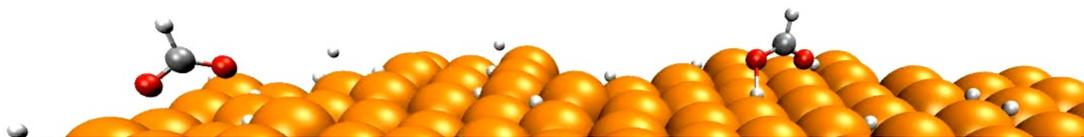


Alq₃/Metals, S. Yanagisawa *et al.*,
JCP (2008) **PRB** (2011).

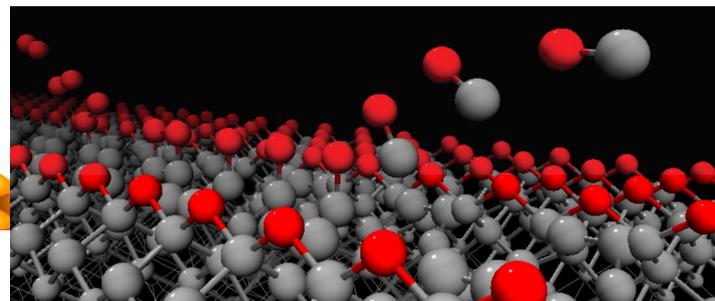


CoPc/Cu surface, J. Brede *et al.*,
Phys. Rev. Lett., (2010).

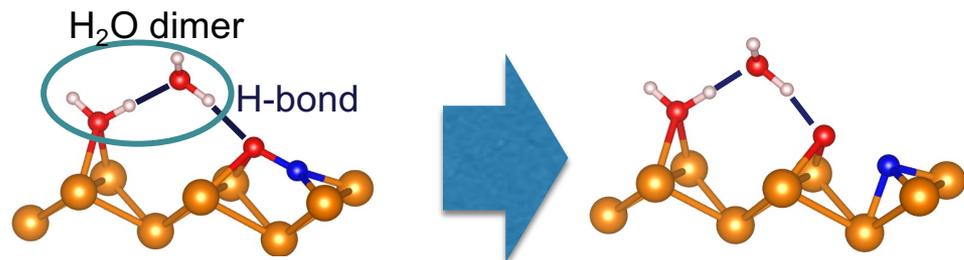
Heterogeneous Catalyst & Surface Reactions



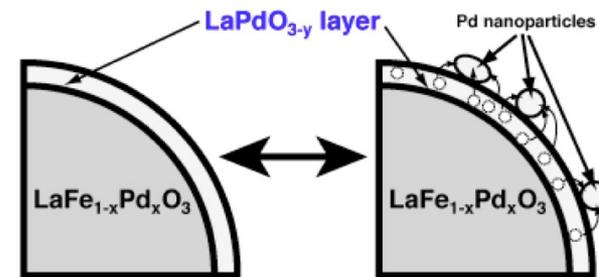
CO₂ hydrogenation on Cu surfaces
 Fahdzi Muttapien, *et al.*, **J. Chem. Phys.** (2014),
J. Chem. Phys. (2017), **Chem. Comm.** (2017),
Nature Chem. (2019).



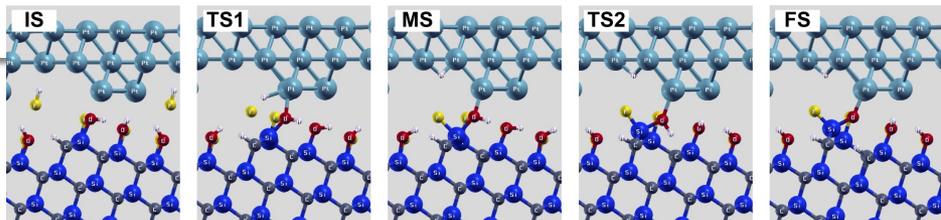
Oxidation of Diamond (100)
 J.I. Erinquez *et al.*, **Carbon** (2021).



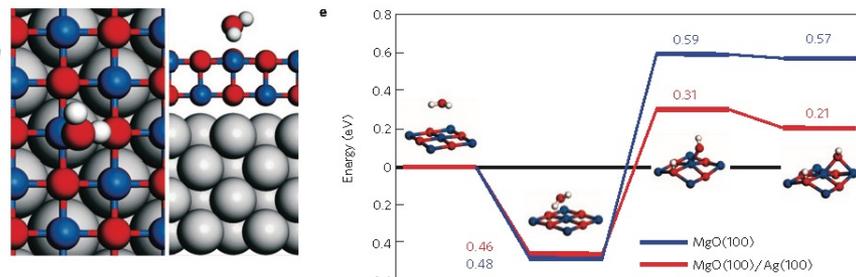
NO dissociation by H₂O
 Thanh Ngoc Pham *et al.*, **JPhysChemC**.(2018).



Oxidized state Reduced state
 Suppression of Pd Sintering
 I. Hamada *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.**, (2011).

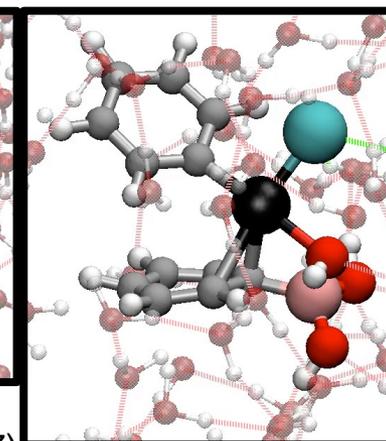
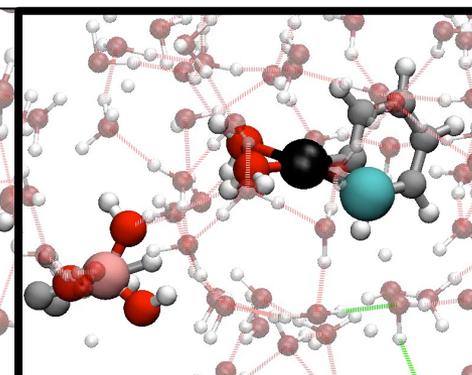
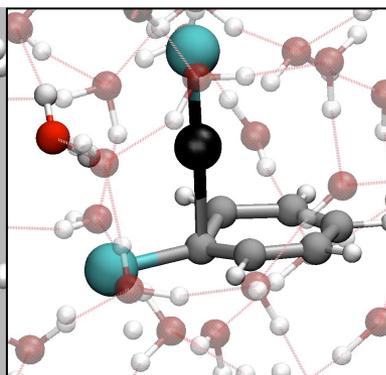
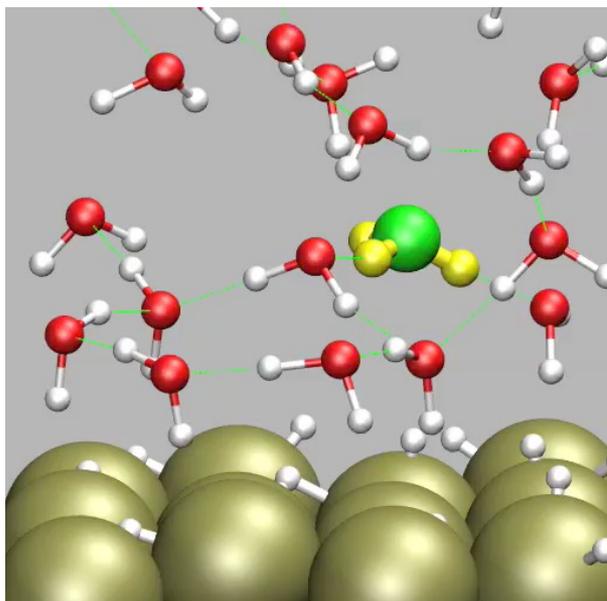


Etching of SiC by Pt catalyst
 Bui Van Pho *et al.*, **Appl. Phys. Lett.**, (2015)
J.J.Appl.Phys (2018).



H₂O dissociation on MgO/Ag
 H.-J. Shin *et al.*, **Nature Materials** (2010).

Chemical Reactions at Water/Solid Interfaces



Ligand-free Suzuki Cross-coupling

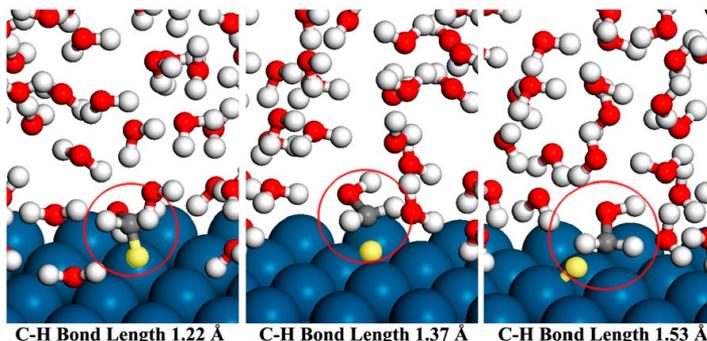
T. Hirakawa et al., *J. Chem. Phys. B* (2017)

T. Hirakawa et al., *J. Chem. Phys. C* (2017)

Hydrogen Evolution Reaction

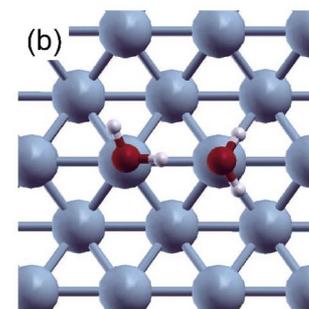
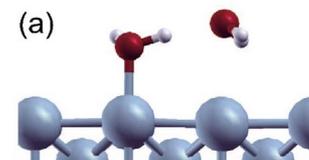
M. Otani et al., *J. Phys. Soc. Jpn* (2008).

PCCP (2008) *JPC* (2008)

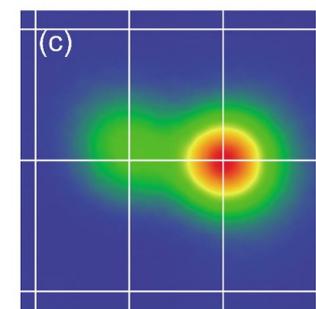


Methanol Oxidation on Pt Electrode

J. Herron et al., *PNAS USA* (2016).



high low

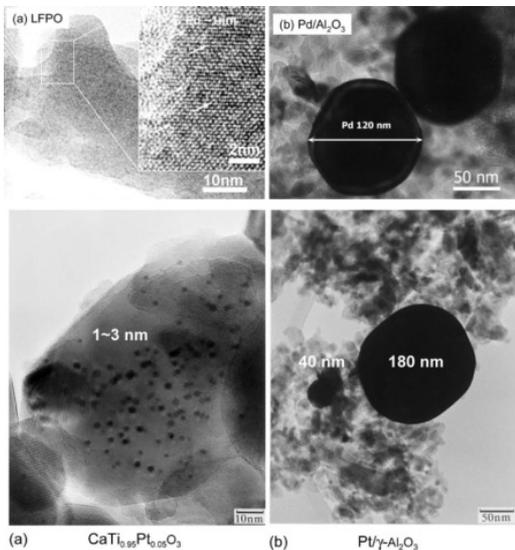


Water Dimer / Cu(110)

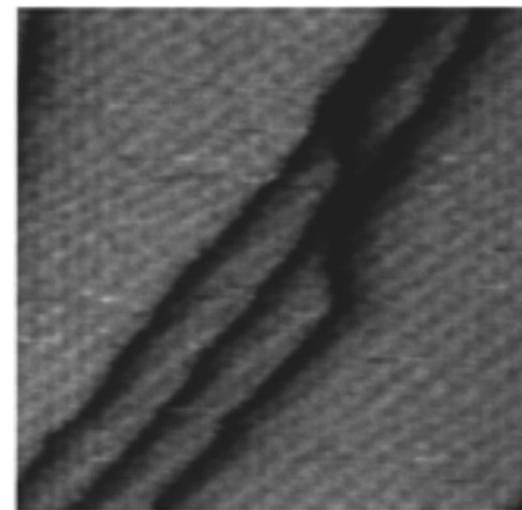
T. Kumagai et al., *Phys. Rev. Lett.*, (2008),

Phys. Rev. B (2009).

Real Surface VS Ideal Surface



Ultrahigh Vacuum,
STM, AFM, TEM



Real Surface (実用表面):

Composite, Complex

複合材料、複雑な構造、組成

Difficult to Understand

Ideal Surface (理想表面):

Atomically Flat & Pure

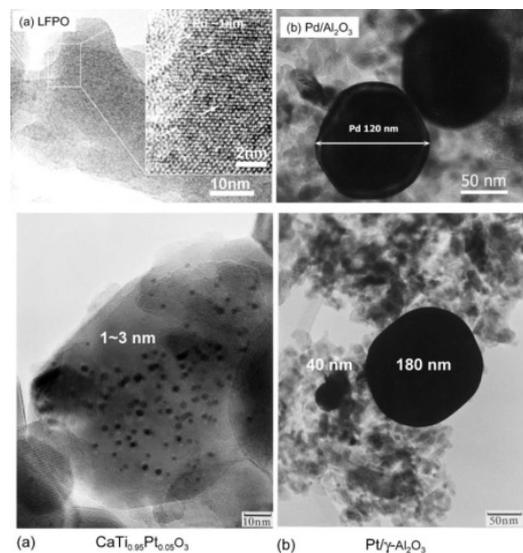
原子レベルで平坦、純粹組成

Clearly Understandable

Real and Ideal Surfaces are very different!

Pressure Gap

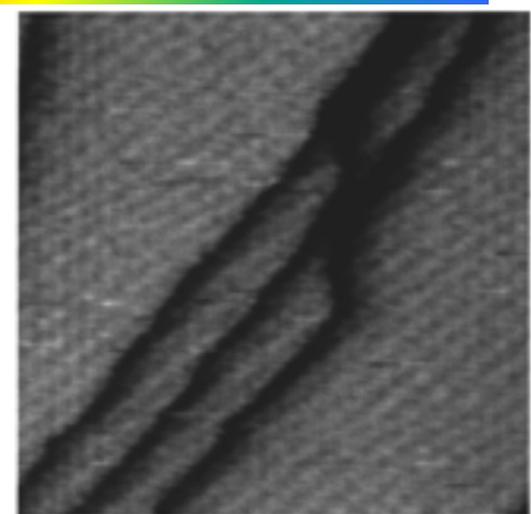
How to Bridge the Pressure Gap



Ultrahigh Vacuum,
STM, AFM, TEM, XPS



Ambient Pressure,
STM, AFM, TEM, XPS



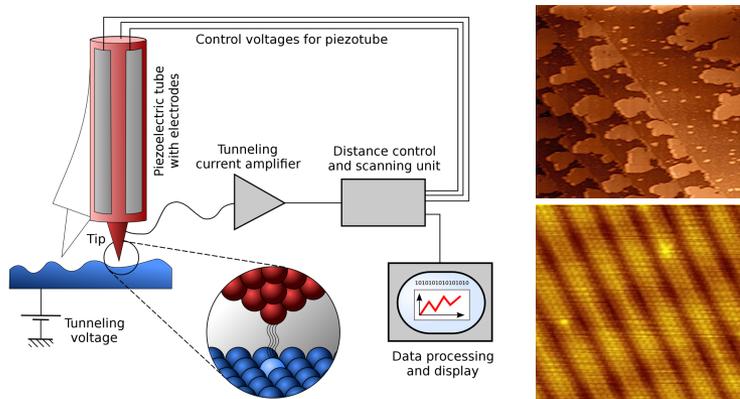
Difficult to Understand

Clearly Understandable

How to bridge the Pressure Gap Theoretically ?

Experimental Approach

➤ Scanning Tunneling Microscope (STM)

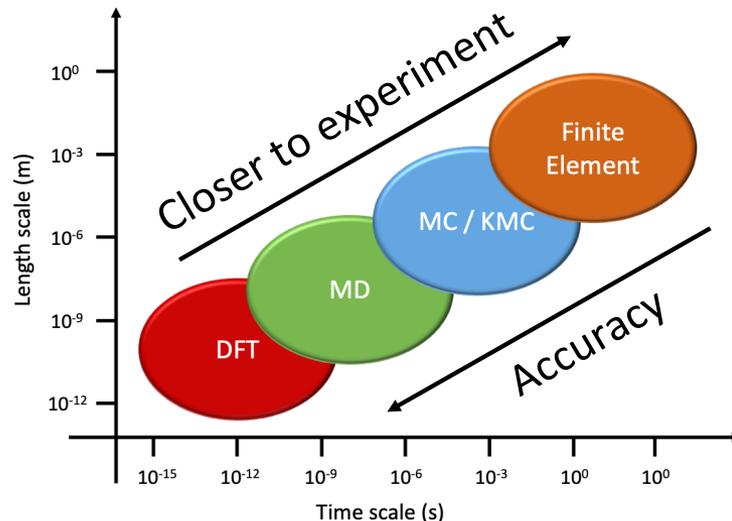


https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_tunneling_microscope

Experiment has difficulty to capture atomistic events

Computational Approach

➤ Single-scale simulations



There is a **trade-off** between scale and accuracy

Multi-scale Simulation

DFT Calculation

“Bridge”

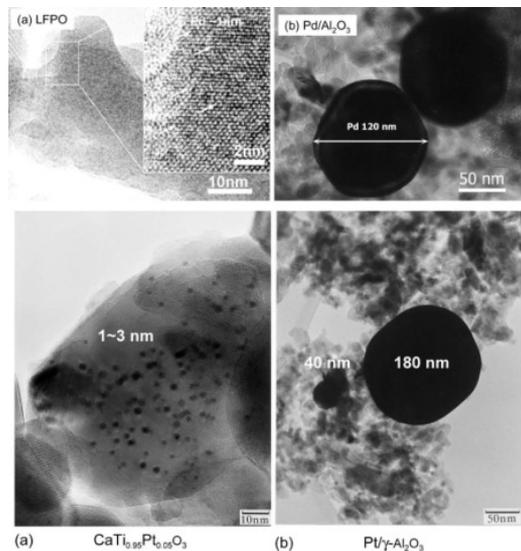
Molecular simulation

Machine learning force-field Molecular Dynamics

✓ Accurate for general chemical species

✓ Feasible for large system and long time scale

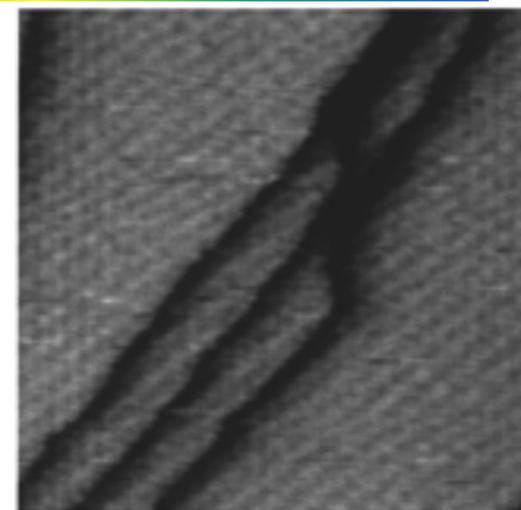
How to Bridge the Pressure Gap



Ultrahigh Vacuum,
STM, AFM, TEM, XPS



Ambient Pressure,
STM, AFM, TEM, XPS

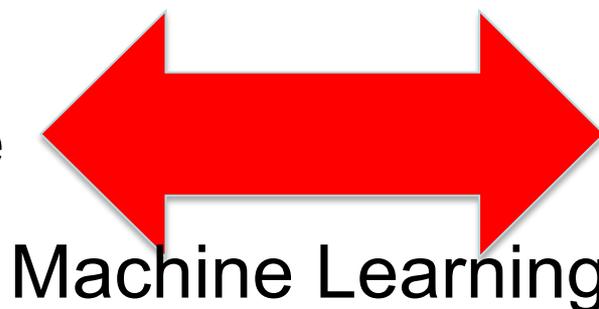


Difficult to Understand

Clearly Understandable

Macroscopic Scale

Atomic Scale



Machine Learning

3. PAW法

- 擬ポテンシャル法は物質の電子構造を効率よくかつ精度良く計算できる優れた方法であった。しかしながら、カットオフ半径 r_c 内の波動関数については大胆な変更を加えるために、正しく求めることができない。全空間で正しい波動関数を求める方法として、APW (Augmented Plane Wave)法およびPAW (Projector Augmented Wave)法が知られている。いずれの方法も、原子核よりある半径 r_c より外側については擬ポテンシャル法と同様に平面波基底を用いるが、 r_c より内側では球面調和関数と動径波動関数を用いた基底関数によって表現する。

3.1 PAW(Projector Augmented Wave)法

- ・ LAPW法は全空間で正確な波動関数を求めることができ、また、固有値方程式も線形化することにより、比較的容易に計算が可能になった。しかしながら、それでも空間を二つの領域に分けることによるわずらわしさは残る。
- ・ PAW法では全空間を平面波による擬波動関数であらわし、擬波動関数から真の波動関数に対応付ける写像を導入することにより、擬ポテンシャル法とLAPW法の両方の利点を併せ持った手法として1994年にBloechlによって開発された。

$|\Psi\rangle$: True wave function, $|\tilde{\Psi}\rangle$: Pseudo wave function

\hat{T} : Linear operator.

$$\text{for } r < r_c \quad |\Psi\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle,$$

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle,$$

$$\text{for } r > r_c \quad |\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle.$$

3.1 PAW(Projector Augmented Wave)法

$$\hat{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|,$$

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij},$$

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle,$$

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle.$$

- ・ PAW法は、擬ポテンシャル法と同様に、全空間で滑らかな擬波動関数を求めればよい。
- ・ しかし、擬ポテンシャル法とは異なり、いつでも線形演算子Tを擬波動関数に作用させることにより、全空間で正しい波動関数を求めることが可能である。

3.1 PAW(Projector Augmented Wave)法

擬波動関数に作用するハミルトニアンは以下のように定義する。

$$\tilde{H} \equiv \hat{T}^+ \hat{H} \hat{T}$$

そうすると、このハミルトニアンの行列要素は

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{ij} &\equiv \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{H} | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \langle \tilde{\phi}_i | \hat{T}^+ \hat{H} \hat{T} | \tilde{\phi}_j \rangle \\ &= \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = H_{ij} \end{aligned}$$

となり、全電子波動関数が作用するハミルトニアン \hat{H} と同じ行列要素になり、よって、同じ固有値 E 、固有ベクトル $\{c_i\}$ を持つ。



