

実空間法の特性について

西 田 晃^{†1}

計算機の能力の向上により、特に計算化学等の分野において、これまで主流であった基底関数を用いた計算処理を実空間上で行うことが可能となりつつある。本稿では、Schroedinger 方程式の数値解法における実空間法についてのサーベイを行うとともに、今後の応用の可能性について考察する。

On the Characteristics of the Real Space Method

AKIRA NISHIDA ^{†1}

Recent progress of computer power enables us the direct computation of the problems of quantum chemistry on the real space.

In this paper, we give the survey of the real space method as the numerical solution of the Schroedinger equation, and the related studies with a few applications.

1. 背 景

実空間法は、実空間における波動関数を差分法や有限要素法により直接計算する手法である^{2),7)}。波数空間上で高速フーリエ変換を用いる場合に問題となる周期的境界条件等の制約がなく、境界条件等を自由に設定することができる。また、これにより差分法等で有効な疎行列を対象とする反復解法等に関する知見を活かすことができる。

本稿では、量子力学の数値計算における手法の一つである実空間法の特性についてサーベイを行うとともに、今後の応用の可能性について考察する。

2. 実 空 間 法

物質に関して価電子とイオンの核からなるモデルを構成する擬ポテンシャル法は、計算機上に実装可能な手法として、固体物理学で用いられてきた^{1),2)}。核は原子核と内核電子からなり、複雑な全電子計算を避けることができる。擬ポテンシャル法の有効性は核から離れた価電子の波動関数の精度に依存しており、全電子計算と一致するような擬似的なポテンシャルを用いる^{2),6)}。擬ポテンシャルは、密度汎関数理論に基づいて決められる。密度汎関数法では、多体問題は一電子ハミルトニアンに帰着される。交換や相関の効果は、電荷密度にのみ依存する一電子ポテンシャルに包含される。

一体問題への帰着に際して、局所密度近似 (local density approximation, LDA) と呼ばれる手法も合わせて用いられることが多い⁵⁾。局所密度近似は、基底状態にある凝縮系の自己無撞着な擬ポテンシャルを計算するためには有効である。励起状態にある系を計算するために、さらに線型応答理論を用いる必要がある。この他に、電荷密度の勾配を考慮した手法 (generalized gradient approximation, GGA) などが提案されている²⁾。

孤立原子の場合については、Kohn, Sham らにより、密度汎関数理論に基づく擬ポテンシャルが計算されている^{4),5)}。一電子ハミルトニアンに対応する一電子 Schroedinger 方程式

$$\left(\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}[\vec{r}\rho(\vec{r})] \right) \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (1)$$

は、Kohn-Sham 方程式とも呼ばれる。ここで、 Z は原子の電子数、 V_H はクーロンポテンシャル、 V_{XC} は交換相関ポテンシャルとする。クーロンポテンシャルと交換相関ポテンシャルは、電荷密度から求めることができる。固有値、固有関数 ($E_n, \psi_n(\vec{r})$) は、原子の全電子エネルギーの計算に用いることができる。電荷密度は

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{occup}} |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

で与えられ、すべての占有状態の総和となる。これにより、クーロンポテンシャル

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e \rho(\vec{r}) \quad (3)$$

を計算する。

交換相関ポテンシャルは電荷密度の汎関数として定義され、交換相関エネルギーは、 ϵ_{xc} を交換相関エネルギー密度として、

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r \quad (4)$$

^{†1} 九州大学情報基盤研究開発センター
Research Institute for Information Technology, Kyushu University

と書くことができる．交換作用と相関作用は

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (5)$$

のように分けることが多く、

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{1/3} \quad (6)$$

で定義される電子ガスのパラメータから、一様な電子ガスの交換ポテンシャル

$$\epsilon_x(r_s) = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (7)$$

が求められる．また相関ポテンシャルはモンテカルロ法による計算結果から、

$$\epsilon_c(r_s) = -\frac{-0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334r_s}, r_s \geq 1 \quad (8)$$

また

$$\epsilon_c(r_s) = -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s r_s < 1 \quad (9)$$

などの近似が用いられることが多い．

交換相関エネルギーが得られれば、ポテンシャルエネルギーは

$$V_{xc}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[r_s]}{\delta r_s} \cdot \frac{\delta r_s}{\delta \rho} \quad (10)$$

から

$$V_{xc}[\vec{r}, r_s] = \epsilon_{xc}[\vec{r}, r_s] - \frac{r_s}{3} \left(\frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s} \right) \quad (11)$$

により求めることができる．一原子の場合、電荷密度は球対称であるので、1次元問題として解くことができ、クーロンポテンシャルと交換相関ポテンシャルが自己無撞着な場になるよう、反復法によって計算すればよい．

3次元の場合には、領域の設定が問題となり、問題は難しくなる．多電子原子の場合、内核電子が 0.01Å 以内の距離にあるのに対して、価電子は 1-5Å の距離にあることや、単純な基底で近似することが難しくなる．擬ポテンシャル近似はこの問題を解消するもので、様々な手法が提案されている²⁾．

凝縮系の電子状態を計算する場合、内核電子と価電子の原子核からの距離に関するスケールの違いを考慮して、価電子の電子状態のみを再現する平面波基底を用いることが多い．しかしながら、液体やガラスなどのように不規則な構造を持つ物質などでは、単純に平面波

基底を適用することができないことが知られている．少数の平面波基底で近似できる結晶に対しては平面波基底は有効であるが、畳み込みの計算に高速フーリエ変換が必要となり、並列計算を行う際には高い通信コストが問題となる．

3. 離散化

実空間法では、実空間格子を基底として用いることにより、精度を犠牲にすることなく、実用的な計算量で複雑な構造を持つ物質の電子状態を計算することができる．擬ポテンシャルのように変化の緩やかな波動関数であれば、差分法であっても実用的な精度で解くことができる．

各点が (x_i, y_i, z_i) で表現される格子間隔 h の直交格子上で Laplace 演算子を Taylor 展開し、 C_n を係数として

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \sum_{n=-N}^N \psi(x_i + nh, y_j, z_k) + O(h^{2N+2}) \quad (12)$$

と書くことにする．直交格子上で 1 電子 Schrodinger 方程式を局所密度近似によって解く場合、 V_{ion} をイオンが価電子に及ぼす擬ポテンシャルの非局所部分、 V_H をクーロンポテンシャル、 V_{xc} を交換相関ポテンシャルの局所密度表式として、離散化された方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \psi(x_i + n_1 h, y_j, z_k) + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \psi(x_i, y_j + n_2 h, z_k) \right. \quad (13)$$

$$\left. + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \psi(x_i, y_j, z_k + n_3 h) \right] \quad (14)$$

$$+ [V_{ion}(x_i, y_j, z_k) + V_H(x_i, y_j, z_k) + V_{xc}(x_i, y_j, z_k)] \psi(x_i, y_j, z_k) \quad (15)$$

$$= E\psi(x_i, y_j, z_k) \quad (16)$$

を解くことになり、格子点数が M なら M 次正方行列の固有値問題となる．

ここで自己無撞着な場を計算する必要があるが、このうち交換相関ポテンシャル V_{vc} については、電荷密度が計算されれば求めることができる．クーロンポテンシャルは線型方程式系を解く必要がある．各運動量によるイオンの擬ポテンシャルの非局在性については、 V_{loc} を局所イオン擬ポテンシャル、 $\Delta V_l = V_{loc} - V_l$ を l 個のイオン局所ポテンシャルとの差分、 u_{lm} を原子の擬ポテンシャルとして、局所密度近似により以下の電子状態計算を行う．

$$V_{\text{ion}}(x_i, y_j, z_k)\psi(x, y, z) \quad (17)$$

$$= V_{\text{loc}}(x_i, y_j, z_k)\psi(x, y, z) + \sum_{lm} G_{lm} u_{lm}(x, y, z)\Delta V_l(x, y, z) \quad (18)$$

ただし

$$G_{lm} = \frac{\int u_{lm}(x, y, z)\Delta V_l(x, y, z)\psi(x, y, z)dxdydz}{\int u_{lm}(x, y, z)\Delta V_l(x, y, z)u_{lm}(x, y, z)dxdydz} \quad (19)$$

ΔV_l の範囲は通常結合距離に比べて小さく、 V_{ion} の非局所性は G_{lm} 中の $\psi(x, y, z)$ によって反映される。 $\psi(x, y, z)$ を含む積分は、

$$\int u_{lm}(x, y, z)\Delta V_l(x, y, z)\psi(x, y, z)dxdydz \quad (20)$$

$$= \sum_{ijk} u_{lm}(x_i, y_j, z_k)\Delta V_l(x_i, y_j, z_k)\psi(x_i, y_j, z_k)h^3 \quad (21)$$

により計算される。

これによって得られる行列は実対称かつ疎となり、疎行列を対象とした反復解法などの手法が適用できる。また、演算子の適用をステンシル計算によって行うこともできる¹⁾。

1994年、Chelikowsky, Troullier, Saad らはこの方法を用いて Si_2 , C_2 , O_2 , CO などの2原子分子の電子状態を初めて実空間上で計算した³⁾。原子を含む領域、近似の次数 N 、格子間隔 h を決める必要があるが、領域については原子の影響が無視できる程度。すなわち、表面からの距離を Si については 6.8 a.u. (Bohr 半径。1 a.u. = 0.529Å.), C, O については 5.6 a.u. だけ確保するよう設定し、次数を $N = 1$ 、格子間隔 h を計算誤差が丸め誤差程度となるように取る。固有値と擬波動関数は擬ポテンシャルの積分値から求めることができるため、これと比較した結果、 $N = 6$ 以上では精度が改善しないことが確認された。格子間隔は、珪素については 0.75 a.u., 炭素、酸素については 0.4 a.u. とした。以上の結果、行列次数は平面波法と同程度となった。また得られた固有値の計算精度は平面波基底を用いた場合と同程度の 0.01 Ry (リュードベリ) 以内であり、結合距離、振動モードは数パーセントの誤差で実験値と一致した³⁾。

原子クラスタのように、まず構造を決定する必要がある場合には、局所的に最適な構造が複数あることから、問題が複雑となる。このような場合には、焼きなまし法などの手法を適用することができる。焼きなまし法を用いる場合は、原子を高温の領域内にランダムに配置し、温度を下げながら分子動力学法を適用する。また、光電子分光スペクトル、振動モード、分極、分光スペクトル、量子井戸構造などの計算にも応用されている²⁾。

4. まとめ

本稿では、現在研究を進めている実空間法の現状について、簡単な紹介を行った。1990年代以降、多くの応用が提案されており、計算機の実力の向上に伴い、今後更なる発展が期待される。会場ではいくつかの応用例について報告する予定である。

参考文献

- 1) T.L. Beck. Real-space mesh techniques in density-functional theory. *Rev. Mod. Phys.*, 72(4):1041–1080, 2000.
- 2) J.R. Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33(8), 2000. R33.
- 3) J.R. Chelikowsky, N. Troullier, and Y. Saad. Finite-difference-pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis. *Phys. Rev. Lett.*, 72(8):1240–1243, 1994.
- 4) P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- 5) W. Kohn and L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, 140(4):1133–1138, 1965.
- 6) N. Troullier and J.L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- 7) S.R. White, W. Wilkins, and M.P. Teter. Finite-element method for electronic structure. *Phys. Rev. B*, 39(9):5819–5833, 1989.