

電場効果ドーブC60の構造と電子状態の第一原理的研究

著者	千田 忠彦
著者別名	Chida Tadahiko
内容記述	筑波大学博士（工学）学位論文・平成16年3月25日 授与（甲第3404号）
発行年	2004
URL	http://hdl.handle.net/2241/6342

第2章 計算手法

この章では、まず電子状態計算の基礎となる密度汎関数理論について述べる。続いて、この理論に基づき、実際に計算を実行する方法を説明する。最後に、本研究で用いたモデルと計算条件について述べる。

2.1 密度汎関数理論

物質の性質はその物質を構成している原子の性質とその配置によって決定している。さらに、原子の性質は原子核の周囲に分布している電子の状態により決まっている。したがって、物質の性質を知るためにはその物質の電子状態を知ることが不可欠である。この物質の電子状態を Planck 定数 h 、素電荷 e 、電子の質量 m の3つの基本定数のみによって行う計算は第一原理計算と呼ばれる。物質の電子状態は Schrödinger 方程式を解くことによって求められるが、これが厳密に解けるのは原子核に1つ電子が束縛された水素原子の場合のみである。水素原子以外の物質では電子同士の相互作用のために厳密に解くことはできない。そこで、高精度でありなるべく簡単な近似が必要となる。多電子系の電子状態を扱う上で最も有力な方法は、一電子近似と呼ばれる描像に基づいている。この近似は多電子系の個々の電子が、原子核と自分以外の電子によって作られる有効一電子ポテンシャルを感じて運動するというものである。一電子近似において、その計算精度は有効一電子ポテンシャルの作り方に依存しており、現在最も信頼性が高いと考えられている方法は密度汎関数理論を基礎としている。密度汎関数理論から導出される Kohn-Sham 方程式は電子間の交換・相関相互作用を形式的には厳密に含んでいる。そのため、この方法は相関相互作用を無視している Hartree-Fock 法よりも良い結果を与える。本研究では第一原理計算を行うための基礎としてこの密度汎関数理論を用いることとし、以下をその説明にあてる。なお、単位として Hartree 原子系 ($e = 1, m = 1, \hbar = 1$) を用いる。

1964年に Hohenberg と Kohn によって展開された密度汎関数理論を固体に適用すると以下のようなになる [33]。原子核が作るポテンシャル $v_n(\mathbf{r})$ のもとで、互いに相互作用している多電子系を考える。ただし、便宜上その基底状態は縮退がないものとする。このとき、この多電子系の基底状態は電子密度によって一意的に定まる。基底状態のエネルギー E は、電子密度の汎関数として次のように書くことができる。

$$E[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] + E_{ne}[\rho_e] + E_{nn}, \quad (2.1)$$

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_e^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

ここで、 $\sigma(=\uparrow, \downarrow)$ は電子のスピンを表す。 $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は $v_n(\mathbf{r})$ に依存しない電子密度の汎関数である。また、 E_{ne} は原子核と電子のクーロン相互作用エネルギー、 E_{nn} は原子核間のクー

ロン相互作用エネルギーを表し、それぞれ次のように書ける.

$$E_{ne}[\rho_e] = \int_{\Omega} dr v_n(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

$$v_n(\mathbf{r}) = - \sum_{au} \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|}, \quad (2.4)$$

$$E_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{au} \sum_{a'u'} \frac{Z_a Z_{a'}}{|\mathbf{d}_a + \mathbf{R}_u - \mathbf{d}_{a'} - \mathbf{R}_{u'}|}. \quad (2.5)$$

ここで, Ω は積分を固体全体で行うことを意味する. Z_a, \mathbf{d}_a はそれぞれ, a 番目の原子の核電荷, 単位胞内での位置ベクトルを表す. さらに, \mathbf{R}_u は u 番目の単位胞の位置ベクトルである. 式 (2.5) では, 原子核の自己相互作用は和から除いてあるものとする. ここで示したエネルギー $E[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は正しい電子密度 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ に対して最小値をとる.

$\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ を求めるには, $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ の表式を与えなければならない. そこで, まず $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ を次の形に書く.

$$F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = T_s[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] + E_{ee}[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow], \quad (2.6)$$

$$E_{ee}[\rho_e] = \frac{1}{2} \int_{\Omega} dr v_e(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

$$v_e(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} dr' \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.8)$$

ここで, 式 (2.6) の右辺第 1 項 $T_s[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は電子密度が $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ であるような電子間相互作用のない仮想的な系の運動エネルギーであり, 第 2 項 $E_{ee}[\rho_e]$ は古典的な電子間クローン相互作用エネルギーで式 (2.7) で表される. 第 3 項 $E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ から第 1 項と第 2 項を取り去った残りによって定義される交換・相関相互作用エネルギーと呼ばれる項である. 式 (2.6) は未知の汎関数 $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ から主に効いてくると思われる既知の量を抜き出したに過ぎず, 未知の部分は全て $E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ に押し込まれている.

また, 電子数が保存するという条件から

$$\int_{\Omega} dr \rho_e(\mathbf{r}) = N_e \quad (2.9)$$

が得られる. ここで, N_e は総電子数である. したがって, この条件の下で $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ を変化させ, その変化に対して式 (2.1) が極値をとるように $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ を決める必要がある. この手続き (条件つき変分問題) は, 式 (2.1) と式 (2.9) を直接用いて Lagrange の未定定数法により行うことができる. しかし, 我々はこれを有効一電子ポテンシャルを導入することにより, 一電子問題 (電子間相互作用のない問題) に関係づけて解くことにする.

式 (2.6) で導入された $T_s[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は, 電子密度が $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ であるような電子間相互作用のない系の運動エネルギーであった. 今, その系において電子密度 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ を再現するような有効一電子ポテンシャルを $v^\sigma(\mathbf{r})$ とする. このとき, 系の各電子は一電子 Schrödinger 方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^\sigma(\mathbf{r})\right] \psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma \psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

に従う。一電子波動関数 $\psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r})$ によって表される状態の占有数を $f_{n\mathbf{k}}^\sigma$ (0 または 1) とすると電子密度は

$$\rho_e^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}}^\sigma |\psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

と表される。ここで、 n はバンド指数、 \mathbf{k} は波数ベクトルである。 \mathbf{k} の和は第 1 Brillouin 域で行う。この \mathbf{k} の総数は固体全体の単位胞数 N に等しい。また、分子を扱う場合は \mathbf{k} は 1 点で計算することになる。式 (2.10) と式 (2.11) より、式 (2.6) の $T_s[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は、

$$T_s[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma - \sum_{\sigma} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v^\sigma(\mathbf{r}) \rho_e^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

と書け、式 (2.1) の基底状態のエネルギーは

$$\begin{aligned} E[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] &= \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma - \sum_{\sigma} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v^\sigma(\mathbf{r}) \rho_e^\sigma(\mathbf{r}) \\ &\quad + E_{ee}[\rho_e] + E_{ne}[\rho_e] + E_{nn} + E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] \end{aligned} \quad (2.13)$$

となる。そこで、この式において $E[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ が最小となるような $v^\sigma(\mathbf{r})$ を定める。 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ は式 (2.10) を通して $v^\sigma(\mathbf{r})$ に依存しているため、 $v^\sigma(\mathbf{r})$ を $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ の関数と見なして、 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ について変分しても等価である。実際に $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ についての変分を行うと

$$\delta E[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = \int_{\Omega} d\mathbf{r} [v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]}{\delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r})} - v^\sigma(\mathbf{r})] \delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

となり、 $\delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ は任意であるので

$$v^\sigma(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

となる。ここで右辺第 3 項は交換・相関ポテンシャルと呼ばれ交換・相関ポテンシャル

$$v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]}{\delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.16)$$

で定義される。式 (2.10), (2.11), (2.15) は、1965 年に Kohn と Sham によって導出され、Kohn-Sham 方程式と呼ばれる [34]。この方程式は一般の固有値問題とは異なり、有効一電子ポテンシャル $v^\sigma(\mathbf{r})$ の中に方程式の解そのものが含まれており、これらが矛盾しないようにセルフコンシステントな計算を行わなければならない。

2.2 局所スピン密度近似

実際に Kohn-Sham 方程式を解くためには、式 (2.6) の $E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ に具体的な表式を与えないといけない。しかし、定義より $E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は $F[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ の中の未知の部分をもとめたエネルギーであり、正確な表式は明らかではない。そのため、本研究では局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA) と呼ばれる近似を用いる。これは、空間的

に電子密度 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ が変動している場合にも、その変動が緩やかであって、局所的にはその点の電子密度を持った一様電子ガスと見なすと近似するものである。一様電子ガスとは、系を中性に保つための正電荷の均一なバックグラウンドの中を電子が相互作用しながら運動しているという、いわゆる jellium モデルである。実際の系では、 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ の空間変化は緩やかではないが、その場合においても局所スピン密度近似はがなり信頼度の高い結果を与えることが知られている [35]。この近似の下で、 $E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}) \\ &= E_x[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] + E_c[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow], \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$E_x[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_e^{\sigma}(\mathbf{r})^{\frac{3}{4}}, \quad (2.18)$$

$$E_c[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow] = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_c(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}), \quad (2.19)$$

と表される。ここで、 $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ は密度 $\rho_e(\mathbf{r})$ の一様電子ガスの一電子当たりの交換・相関相互作用エネルギー密度である。また、 $E_x[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ と $E_c[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]$ は交換相互作用エネルギーと相関相互作用エネルギーであり、 $\epsilon_c(\mathbf{r})$ は相関エネルギー密度である。この近似を用いると式 (2.16) は次のように交換ポテンシャル $v_x^\sigma(\mathbf{r})$ と相関ポテンシャル $v_c^\sigma(\mathbf{r})$ の和で表され、

$$v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]}{\delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r})} = v_x^\sigma(\mathbf{r}) + v_c^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

$$v_x^\sigma(\mathbf{r}) = -2 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_e^\sigma(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.21)$$

$$v_c^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[\rho_e^\uparrow, \rho_e^\downarrow]}{\delta \rho_e^\sigma(\mathbf{r})}, \quad (2.22)$$

となる。

$\epsilon_c(\mathbf{r})$ と $v_c^\sigma(\mathbf{r})$ の表式としてはいくつかの提案があるが、本研究では Ceperly と Alder による電子ガスについての量子モンテカルロ計算の結果を解析的に表現した Perdew と Zunger によって提案されたものを用いる [36, 37]。以下にその表式を示す。まず、一電子の占める半径 r_s とスピン偏極率 ζ を次式で定義する。

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi \rho_e(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.23)$$

$$\zeta = \frac{\rho_e^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_e^\downarrow(\mathbf{r})}{\rho_e(\mathbf{r})}. \quad (2.24)$$

これらを用いて、 $\epsilon_c(\mathbf{r})$ と $v_c^\sigma(\mathbf{r})$ は

$$\epsilon_c(\mathbf{r}) = \epsilon_c^U(r_s) + f(\zeta)[\epsilon_c^P(r_s) - \epsilon_c^U(r_s)], \quad (2.25)$$

$$v_c^\sigma(\mathbf{r}) = v_c^U(r_s) + f(\zeta)[v_c^P(r_s) - v_c^U(r_s)] \quad (2.26)$$

$$+ [\epsilon_c^P(r_s) - \epsilon_c^U(r_s)][\text{sgn}(\sigma) - \zeta] \frac{df}{d\zeta},$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} - 2}{2^{\frac{4}{3}} - 2}, \quad (2.27)$$

$$(2.28)$$

と書くことができる. ここで $\text{sgn}(\sigma)$ は上向きスピン ($\sigma = \uparrow$) に対しては $+1$, 下向きスピン ($\sigma = \downarrow$) に対しては -1 の値を取るものとする. $\epsilon_c^i(r_s)$ ($i = U, P$) と $v_c^i(r_s)$ ($i = U, P$) は $r_s \geq 1$ に対して

$$\epsilon_c^i(r_s) = \frac{\gamma_i}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s}, \quad (2.29)$$

$$v_c^i(r_s) = \epsilon_c^i(r_s) \frac{1 + \frac{7}{6} \beta_1^i \sqrt{r_s} + \frac{4}{3} \beta_2^i r_s}{1 + \beta_1^i \sqrt{r_s} + \beta_2^i r_s}, \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \gamma_U &= -0.1423, & \gamma_P &= -0.0843, \\ \beta_1^U &= 1.0529, & \beta_1^P &= 1.3981, \\ \beta_2^U &= 0.3334, & \beta_2^P &= 0.2611, \end{aligned} \quad (2.31)$$

$r_s < 1$ に対して

$$\epsilon_c^i(r_s) = A_i \ln r_s + B_i + C_i r_s \ln r_s + D_i r_s \quad (2.32)$$

$$v_c^i(r_s) = A_i \ln r_s + (B_i - \frac{1}{3} A_i) + \frac{2}{3} C_i r_s \ln r_s + \frac{1}{3} (2D_i - C_i) r_s \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} A_U &= 0.0311, & A_P &= 0.01555, \\ B_U &= -0.048, & B_P &= -0.0269, \\ C_U &= 0.0020, & C_P &= 0.0007, \\ D_U &= -0.0116, & D_P &= -0.0048, \end{aligned} \quad (2.34)$$

となる.

2.3 LCAO 法

本研究では, LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 法を用いて式 (2.10) で表される Kohn-Sham 方程式を解く [38]. LCAO 法では, 以下のように $\psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r})$ を原子軌道の一次結合で構成される Bloch 和で展開する.

$$\psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_p C_{pn\mathbf{k}}^\sigma \chi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

$$\chi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_u \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_u) \chi_p(\mathbf{r} - \mathbf{d}_p - \mathbf{R}_u). \quad (2.36)$$

ここで, $\chi_p(\mathbf{r} - \mathbf{d}_p - \mathbf{R}_u)$ は \mathbf{R}_u に位置する単位胞内の p 番目の原子軌道であり, \mathbf{d}_p はその原子軌道が属している原子の単位胞内での位置ベクトルである. 本研究では, 原子の Kohn-Sham 方程式をセルフコンシステントに解くことで数値的に得られる $\chi_p(\mathbf{r})$ を原子軌道として用いる. このように基底関数を原子軌道とする利点は, 固体の電子状態と孤立原子の電子状態を同じ基底関数を用いて記述できる点にある. その結果, LSDA の範囲で凝集エネルギーを正確に計算できる.

また, 本研究では中性原子の原子軌道に加えて正に帯電した原子の原子軌道も基底関数として用いた. これは double-basis 法と呼ばれる. 正に帯電した原子の波動関数は, 中性

原子の波動関数に比べ原子核近傍に局在しており、この空間的広がり異なる2種類の波動関数を基底にとることにより、固体中での波動関数が収縮する効果を取り入れることができる。

Kohn-Sham 方程式 (2.10) は $\psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r})$ を基底関数で展開することで、一般化固有値問題に帰着する。式 (2.10) に式 (2.35) を代入し、左から $\chi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r})^*$ をかけて積分すると

$$\sum_p H_{pq\mathbf{k}}^\sigma C_{qn\mathbf{k}}^\sigma = \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma \sum_q S_{pq\mathbf{k}}^\sigma C_{qn\mathbf{k}}^\sigma \quad (2.37)$$

となる。ここでハミルトニアン行列とオーバーラップ行列の行列要素は次の2式で表される。

$$H_{pq\mathbf{k}}^\sigma = \int_\omega d\mathbf{r} \chi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^\sigma(\mathbf{r}) \right] \chi_{q\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

$$S_{pq\mathbf{k}}^\sigma = \int_\omega d\mathbf{r} \chi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r})^* \chi_{q\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

ここで、 ω は積分を単位胞内で行うことを意味する。

式 (2.38) や (2.39) のような3次元数値積分はクーロン特異性が存在するためにそれぞれの原子の中心から積分点を分布させ、原子核付近は十分な精度をもってサンプリングを行う必要がある。そこで、以下の示すように3次元積分 I をそれぞれの原子周りの個別積分 I_a の和として与える [39-44]。

$$\begin{aligned} I &= \int_\omega d\mathbf{r} F(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int_\Omega d\mathbf{r} F(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{au} \int_\Omega d\mathbf{r} w_{au}(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) \\ &= \sum_a \int_\Omega d\mathbf{r} w_{a0}(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) = \sum_a I_a, \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$I_a = \int_\Omega d\mathbf{r} F_a(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

$$F_a(\mathbf{r}) = w_{a0}(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

$$\sum_{au} w_{au}(\mathbf{r}) = 1. \quad (2.43)$$

ここで、 $F(\mathbf{r})$ は固体と同じ周期性を持った被積分関数である。また、 $w_{au}(\mathbf{r})$ は u 番目の単位胞内の a 番目の原子に対する重み関数である ($w_{a0}(\mathbf{r})$ は注目する0番目の単位胞内の a 番目の原子に対する重み関数を意味する)。この重み関数としては、ウィグナー・ザイツセル $\{\Omega_{au}\}$ を与えるポロノイ多面体型の定義関数、

$$w_{au}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \in \Omega_{au} \\ 0 & \mathbf{r} \notin \Omega_{au} \end{cases}, \quad (2.44)$$

を用いることが考えられる。しかし、この方法は、原子位置が動いた場合、セルの形状が変化し分割が煩雑になったり、積分値が滑らかに変化しなかったりすることが欠点である。そこで、我々はセルの定義関数をファジーセル法と呼ばれる方法で与え積分の計算を行う [43]。この方法での重み関数は、任意の空間点 \mathbf{r} における重み関数の和が1に等しいという条件 (2.43) を見たし、かつ隣の領域との境界が滑らかに区切られるように作られる。

我々が用いる重み関数は

$$w_{au}(\mathbf{r}) = \frac{\exp\left(\frac{1}{5r_{au}}\right) - 1 - \frac{1}{5r_{au}}}{\sum_{a'u'} \left\{ \exp\left(\frac{1}{5r_{a'u'}}\right) - 1 - \frac{1}{5r_{a'u'}} \right\}}, \quad (2.45)$$

$$r_{au} = |\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|, \quad (2.46)$$

である. 式 (2.41) の 1 中心 3 次元積分は, 注目している単位胞の a 番目の原子位置を中心にした積分

$$I_a = \int \int \int dr d\theta d\phi F_a(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta \quad (2.47)$$

で表すことによって, 原点におけるクーロン特異性をなくすることができる. この積分の動径方向に対しては以下の変数変換を行い Gauss-Chebyshev 求積法を適用する.

$$r = R_0 - \frac{1}{\beta} \log \left[\{1 + \exp(\beta R_0)\}^{1-a} - 1 \right], \quad (2.48)$$

$$a = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x, \quad (2.49)$$

$$x = -\cos(\pi z). \quad (2.50)$$

ここで, R_0 と β は原子周りの積分点分布を制御するパラメータである. また, 角度方向の積分には球面 Gauss 積分法を用いる [45–48].

以上の積分法を用いて式 (2.38) と (2.39) の各行列要素が求まれば, 式 (2.37) の一般化固有値問題を解くことによって, $\varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma$ と $C_{pn\mathbf{k}}^\sigma$ が得られる. さらに, (n, \mathbf{k}, σ) で指定される各状態に対して $\varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma$ が小さい方から順に電子を詰めていけば占有数 $f_{n\mathbf{k}}^\sigma$ (0 または 1) が決まる. $C_{pn\mathbf{k}}^\sigma$ を式 (2.35) に代入すれば各状態の波動関数が得られ, 式 (2.11) より電子密度 $\rho_e^\sigma(\mathbf{r})$ が求まる.

2.4 Full-Potential 法

静電ポテンシャル $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ は, 原子核電荷と電子密度から決定され, 原子核のポテンシャル $v_n(\mathbf{r})$ と電子のポテンシャル $v_e(\mathbf{r})$ の和で表すことができる.

$$v_{\text{es}}(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}). \quad (2.51)$$

ここで各ポテンシャルを求めるとき, 原子核のポテンシャルは球対称であるために良い精度で計算できる. しかし分子や固体内では, 原子間の結合などのために原子まわりの電子分布は球対称からずれている. このため, 電子のポテンシャルは複雑である. そこで我々は静電ポテンシャルを計算する際に, 精度よく計算できる球対称電荷の重ね合わせからの寄与 $v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r})$ と残りの電荷密度からの寄与 $v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ に分けて考える.

$$v_{\text{es}}(\mathbf{r}) = v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) + v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}). \quad (2.52)$$

球対称からずれた電荷密度分布を考慮して静電ポテンシャルを計算する方法は Full-Potential 法と呼ばれ, 以下でそれを説明する.

まず, 球対称部分からの寄与を考える. 球対称電子密度の重ね合わせは次のように構成される.

$$\rho_e^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} \rho_{ea}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u), \quad (2.53)$$

$$\rho_{ea}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_{p \in a} f_p |\chi_p(\mathbf{r})|^2. \quad (2.54)$$

ここで, f_p は a 番目の原子に属する p 番目の原子軌道の平均化した占有数である. ただし, $\rho_{ea}^{\text{sup}}(\mathbf{r})$ が球対称となるように平均操作を施して用いる. 本研究では, f_p は Mulliken 解析を用いて次のように定義する.

$$f_p = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} \sum_q C_{pn\mathbf{k}}^{\sigma*} S_{pq\mathbf{k}} C_{qn\mathbf{k}}^{\sigma}. \quad (2.55)$$

それぞれの球対称電子密度 $\rho_{ea}^{\text{sup}}(\mathbf{r})$ による静電ポテンシャルはその中心からの距離を r とし,

$$v_{ea}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \int_0^r dr' \rho_{ea}^{\text{sup}}(r') 4\pi r'^2 + \int_r^\infty dr' \frac{\rho_{ea}^{\text{sup}}(r')}{r'} 4\pi r'^2 \quad (2.56)$$

と計算できる. これに, 原子核のポテンシャル

$$v_{na}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_a}{r}, \quad (2.57)$$

を加えれば, 球対称電荷の重ね合わせによる静電ポテンシャルは

$$v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u), \quad (2.58)$$

$$v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) = v_{na}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) + v_{ea}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) \quad (2.59)$$

と表される.

次に, 残りの球対称からずれた部分の寄与を考える. この残りの部分の電子密度は

$$\rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) - \rho_e^{\text{sup}}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

で定義される. これはファジーセル法を用いて各原子に分割できる.

$$\rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} \rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u), \quad (2.61)$$

$$\rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = w_{a0}(\mathbf{r}) \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

このようにすると Poisson 方程式も各原子に対するものに分解される.

$$\Delta v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

$$v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} v_{\text{esa}}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u), \quad (2.64)$$

$$\Delta v_{\text{esa}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = -4\pi \rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r}). \quad (2.65)$$

さらに $\rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ と $v_{esa}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ を球面調和関数を用いて

$$\rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \rho_{alm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.66)$$

$$\rho_{alm}(r) = \int d\Omega Y_{lm}(\theta, \phi) \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}), \quad (2.67)$$

$$v_{esa}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{1}{r} U_{alm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.68)$$

と展開し, 式 (2.65) に代入すれば $U_{alm}(r)$ についての微分方程式

$$\frac{d^2 U_{alm}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)U_{alm}(r)}{r^2} = -4\pi r \rho_{alm}(r) \quad (2.69)$$

が得られる [41, 49]. この微分方程式を種々の lm について, 境界条件

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_{alm}(r) = \begin{cases} \sqrt{4\pi} q_a^{\text{res}} & l = m = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (2.70)$$

$$U_{alm}(r)|_{r=0} = 0, \quad (2.71)$$

の下で解くことにより, $U_{alm}(r)$ が求まる. ここで q_a は a 番目の原子に属する総電荷

$$q_a^{\text{res}} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r}), \quad (2.72)$$

である. $U_{alm}(r)$ を式 (2.68) に代入すれば, 式 (2.64) より $v_{es}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ が求まる.

式 (2.58) と (2.64) では, 各原子についての和が含まれている. しかし, ポテンシャルには長距離クーロンポテンシャルが含まれているので, この和の収束は非常に遅い. そこで本研究では, 2.7 節に示す Ewald 法を用いて収束を早める.

2.5 全エネルギー計算

次に全エネルギーを計算する方法を示す. 単位胞あたりの全エネルギー E_t は次のように書くことができる.

$$E_t = E_k + E_{\text{es}} + E_{\text{xc}}. \quad (2.73)$$

ここで, E_k は運動エネルギー, E_{es} は静電エネルギー, E_{xc} は交換・相関エネルギーである (それぞれ, 単位胞あたりのエネルギーである). これらの表式を与える前に以下の点に注意する必要がある. 電子密度 $\rho_e(\mathbf{r})$ を原子に分配する際の任意性のため, 分配の仕方によって固体表面の電荷分布が異なる. そのため, 電子の感じるポテンシャルも異なり, 固体中の一電子エネルギーの真空準位からの深さが異なる. そのため, 一電子エネルギー準位はその相対値のみが意味を持つことになる [50, 51]. これは, $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ の計算で用いる Ewald 法に現れる格子和が条件収束級数であることによる. したがって, エネルギーの表式は $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ の一定値の変化に依存しないものでなければならない.

まず, 運動エネルギー E_k は次のように書ける.

$$\begin{aligned}
E_k &= \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma - \frac{1}{N} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v_{\text{es}}(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}) - \frac{1}{N} \sum_{\sigma} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_e^{\sigma}(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma - \sum_a \int_{\Omega} d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \{ \rho_{\text{ea}}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) + \rho_{\text{ea}}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) \} \\
&\quad - \sum_{\sigma} \int_{\omega} d\mathbf{r} v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_e^{\sigma}(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{2.74}$$

ここで, $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ と $v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ の周期性を用いた. 前にも述べたように, Ω は固体全体で, ω は単位胞内で積分を行うことを意味する. $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ の一定値のずれによって第1項と第2項は変化するが, これらは完全に打ち消し合うので E_k の値は変わらない. 次に静電エネルギー E_{es} の表式を与える.

$$\begin{aligned}
E_{\text{es}} &= \frac{1}{2N} \int_{\Omega}' d\mathbf{r} v_{\text{es}}(\mathbf{r}) \{ \rho_e(\mathbf{r}) - \rho_n(\mathbf{r}) \} \\
&= \frac{1}{2} \sum_a \int_{\Omega}' d\mathbf{r} v_{\text{es}}(\mathbf{r}) \{ \rho_{\text{ea}}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) + \rho_{\text{ea}}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) - \rho_{\text{na}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) \}.
\end{aligned} \tag{2.75}$$

ここで $\rho_n(\mathbf{r})$ は原子核の電荷を表し,

$$\rho_n(\mathbf{r}) = \sum_{au} \rho_{\text{na}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u), \tag{2.76}$$

$$\rho_{\text{na}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) = Z_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a), \tag{2.77}$$

と書ける. 式 (2.75) の E_{es} は, 電気的中性の条件より $v_{\text{es}}(\mathbf{r})$ の一定値のずれに影響を受けない. また, 積分記号の ' は原子核の自己相互作用を除くことを意味する. 最後に, 交換・相関エネルギー E_{xc} は

$$\begin{aligned}
E_{\text{xc}} &= \frac{1}{N} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r}) \\
&= \int_{\omega} d\mathbf{r} \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \rho_e(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.78}$$

となる. 2.2 節で述べたように交換・相関エネルギー密度 $\epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ の表式としては, Perdew と Zunger が提案したものをを用いる.

上式で表される全エネルギー E_t は, 次のように二つの部分に分けることで効率的に計算できる [52, 53]. 二つの部分のうち一つは球対称電荷密度の重ね合わせで構成される部分, もう一つはその残りの部分である. 重ね合わせで構成される部分の全エネルギー E_t^{sup} は

$$E_t^{\text{sup}} = \frac{1}{N} \sum_{n\mathbf{k}\sigma} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma - \frac{1}{2} \sum_a \int_{\Omega}' d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) \{ \rho_{\text{ea}}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) + \rho_{\text{na}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) \} \tag{2.79}$$

で与えられる。この部分は、球対称性を用いることで3次元数値積分を回避することができ、精度良く計算ができる。残りの部分の部分 E_t^{res} は

$$E_t^{\text{res}} = - \int_{\omega} d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int_{\omega} d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}} - \sum_{\sigma} \int_{\omega} d\mathbf{r} v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_e^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.80)$$

と表される。ここで

$$\int d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) [\rho_e^{\text{sup}}(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) \rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r}) \quad (2.81)$$

の関係式を用いて、左辺の項を使わずに E_t^{res} を表している。これは、 $v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ の精度があまり良くないためである。凝集エネルギーは固体の E_t から孤立原子のエネルギーを引くことで計算できる。このとき、同じ積分点を用いて計算することで E_t^{res} の数値的な誤差をさらに減らすことができる [54]。

2.6 力の計算

クラスターや固体などの多自由度系では、その安定構造を求めるためには多次元座標での全エネルギーを扱わなければならない。しかし、全エネルギーが下がる方向に原子を移動し、最小となる全原子の座標を探すことは能率が良くない。そのため、全エネルギーだけでなく原子に働く力も計算することが多い。原子に働く力、正確には原子核に働く力は、全エネルギーの原子核の座標 \mathbf{R}_{μ} についての微分

$$\mathbf{F}_{\mu} = - \frac{dE_t}{d\mathbf{R}_{\mu}} \quad (2.82)$$

により与えられる。この全エネルギーの微分を求めるとき、Hellman-Feynman の定理と呼ばれる関係式

$$\frac{d\langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle}{d\lambda} = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (2.83)$$

を利用する [55]。しかし、この関係式が成立するのは波動関数 Ψ が厳密にハミルトニアン H の固有関数であるとき、つまり

$$H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = E_t(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (2.84)$$

が成り立つときであることに注意しなければならない。 μ 番目の原子核に働く力は $\lambda = \mathbf{R}_{\mu}$ として

$$\mathbf{F}_{\mu} = -Z_{\mu} \sum_{\nu} Z_{\nu} \left(\frac{\mathbf{R}_{\mu\nu}}{R_{\mu\nu}^3} \right) + Z_{\mu} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho_e(r) \left(\frac{\mathbf{r}_{\mu}}{r_{\mu}^3} \right) \quad (2.85)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{R}_{\mu\nu} = \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}$ 、 $\mathbf{r}_{\mu} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}$ である。右辺第1項は他の原子核によるクーロン斥力、第2項は周りの電子によるクーロン引力を表している。

実際には、式(2.85)を用いて計算しても、正しい力とはかけ離れた力が得られることが多い。これは多くの場合、Kohn-Sham 方程式が厳密に解けていなく、Hellman-Feynman の定理が成り立たないためである。そこで、全エネルギー E_t の微分 (2.82) を Hellman-Feynman の定理を使わず、直接微分したより一般的な表式を用いる。 E_t を直接微分すると、式(2.85)に加えて、補正項 (Pulay 力と呼ばれる)

$$F'_\mu = - \sum_{n\mathbf{k}\sigma} f_{n\mathbf{k}}^\sigma \int_\omega d\mathbf{r} \frac{\partial \psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\mu} \left[-\frac{1}{2} \Delta + v^\sigma(\mathbf{r}) - \varepsilon_{n\mathbf{k}}^\sigma \right] \psi_{n\mathbf{k}}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.86)$$

が導かれる [56]。この式の被積分関数は、Kohn-Sham 方程式が厳密に解けていれば零である。また、平面波のように原子座標に依存しない基底で波動関数が展開されている場合もこの項は常に零である。しかし、LCAO 法のように原子軌道で展開する場合には、Kohn-Sham 方程式が厳密に解けていない限りこの補正項を考慮する必要がある。

2.7 2次元 Ewald 法

この節では、長距離クーロンポテンシャルを効率よく計算する方法を説明する。静電ポテンシャルを与える式(2.58)と(2.64)には、全ての原子についての和が含まれている。しかし、ポテンシャルには長距離クーロンポテンシャルが含まれているので、この和の収束は非常に遅い。通常、この和の収束を早めるには、Ewald 法が用いられる。本研究では、2.8節で述べるように2次元周期系のモデルを扱うので、2次元周期系に対する Ewald 法を説明する [57–59]。以下で述べるように、2次元周期系に対する表式は、3次元周期系に対するものと異なる。

まず、球対称電荷の重ね合わせによる静電ポテンシャルを次のように書き直す。

$$\begin{aligned} v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) &= \sum_{au}^{\text{in}} v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) + \sum_{au}^{\text{out}} v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) \\ &= \sum_{au}^{\text{in}} v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) + \sum_{au}^{\text{out}} \frac{q_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|} \end{aligned} \quad (2.87)$$

ここで \sum_{au}^{in} は、空間点 \mathbf{r} から近い位置にある原子 (\mathbf{r} まで伸びている原子軌道を持つ原子) についての和を表し、 \sum_{au}^{out} はそれより遠い位置にある原子 (これらの原子の原子軌道は \mathbf{r} に達していない) についての和を表している。遠い位置にある原子に属する電子の作るポテンシャルは、点電荷が作るポテンシャルと同じなので、その原子のポテンシャルは有効電荷

$$q_a = Z_a - \sum_{p \in a} f_p. \quad (2.88)$$

を用いて表している。ここで、 f_p は式(2.55)で与えられる。この $v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r})$ はさらに次のように書くことができる。

$$v_{\text{es}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = v_{\text{S}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) + v_{\text{L}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}), \quad (2.89)$$

$$v_{\text{S}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_{au}^{\text{in}} v_{au}^{\text{sup}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) - \sum_{au}^{\text{in}} \frac{q_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|}, \quad (2.90)$$

$$v_{\text{L}}^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} \frac{q_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|}. \quad (2.91)$$

式 (2.90) の第 1 項は式 (2.56) を用いて計算しなくてはならない。また第 2 項は直接, 和を計算する。しかし, この第 1 項と第 2 項で和を取る単位胞数は, 通常数十程度である。これに対して, 式 (2.91) の和は全ての単位胞についての和を表しており, これに Ewald 法を適用する。式 (2.91) は次のように表すことができる。

$$v_L^{\text{sup}}(\mathbf{r}) = \sum_a q_a M(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a), \quad (2.92)$$

$$M(\mathbf{r}) = \sum_u \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|}. \quad (2.93)$$

格子和 $M(\mathbf{r})$ はガウス積分の公式

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{1}{|\alpha|} \quad (2.94)$$

を用いると,

$$M(\mathbf{r}) = \int_0^\infty d\rho \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_u \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|^2 \rho^2) \quad (2.95)$$

と変形される。ここで周期関数,

$$F(\mathbf{r}, \rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_u \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|^2 \rho^2) \quad (2.96)$$

を定義し, さらに積分を 2 つの領域に分解すると,

$$M(\mathbf{r}) = \int_G^\infty d\rho F(\mathbf{r}, \rho) + \int_0^G d\rho F(\mathbf{r}, \rho) \quad (2.97)$$

となる。この式の第 1 項は公式

$$\int_\alpha^\infty dx e^{-\frac{x^2}{\beta}} = \sqrt{\pi\beta} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\beta}}\right) \quad (2.98)$$

を用いて,

$$\int_G^\infty d\rho F(\mathbf{r}, \rho) = \sum_u \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|} \operatorname{erfc}(G|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|) \quad (2.99)$$

と表すことができる。次に, 式 (2.97) の第 2 項を計算するため $F(\mathbf{r}, \rho)$ を以下のように展開する。

$$F(\mathbf{r}, \rho) = \sum_{\mathbf{g}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z F_{\mathbf{g}k_z}(\rho) e^{i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D} + k_z z)}, \quad (2.100)$$

$$F_{\mathbf{g}k_z}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}S} \int_S d\mathbf{r}_{2D} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D} + k_z z)} F(\mathbf{r}, \rho). \quad (2.101)$$

ここでは x, y 軸を 2 次元周期系の面内にとることとし, $\mathbf{r}_{2D} = (x, y)$ とする。 S は 2 次元周期系全体の面積を表す。また, \mathbf{g} は 2 次元格子の逆格子ベクトルを表す。 $F_{\mathbf{g}k_z}$ を計算すると

$$F_{\mathbf{g}k_z}(\rho) = \frac{1}{S_{\text{cell}}\rho^3} e^{-\frac{1}{4\rho^2}(g^2 + k_z^2)} \quad (2.102)$$

となる. ここで S_{cell} は 2次元格子の単位胞の面積である. また, g は \mathbf{g} ベクトルの大きさ $|\mathbf{g}|$ を表す. これを用いて, 式 (2.97) の第 2 項を計算する. ただし, 以下のように $g \neq 0$ と $g = 0$ を別々に計算する.

$$\begin{aligned}
& \int_0^G d\rho F(\mathbf{r}, \rho) \\
&= \sum'_g \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z e^{i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D} + k_z z)} \int_0^G d\rho F_{gk_z}(\rho) + \int_0^G d\rho \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z e^{ik_z z} F_{0k_z}(\rho) \\
&= \frac{2}{S_{\text{cell}}} \sum'_g e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z e^{ik_z z} \frac{1}{g^2 + k_z^2} e^{-\frac{1}{4G^2}(g^2 + k_z^2)} + \frac{2\sqrt{\pi}}{S_{\text{cell}}} \int_0^G d\rho \frac{1}{\rho^2} e^{-\rho^2 z^2} \\
&= \frac{\pi}{S_{\text{cell}}} \sum'_g \frac{1}{g} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D}} \left(e^{gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2G} + Gz\right) + e^{-gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2G} - Gz\right) \right) \\
&\quad - \frac{2\pi}{S_{\text{cell}}} \left(z \operatorname{erf}(Gz) + \frac{1}{\sqrt{\pi}G} e^{-G^2 z^2} \right) + C. \tag{2.103}
\end{aligned}$$

ここで, 次の公式を使った.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikz} \frac{1}{g^2 + k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} = \frac{\pi}{2g} e^{\frac{g^2}{4\alpha^2}} \left(e^{gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\alpha} + \alpha z\right) + e^{-gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2\alpha} - \alpha z\right) \right), \tag{2.104}$$

$$\int_u^{\infty} dx \frac{1}{x^2} e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{1}{u} e^{-\alpha^2 u^2} - \sqrt{\pi} |\alpha| + \sqrt{\pi} |\alpha| \operatorname{erf}(u|\alpha|), \tag{2.105}$$

$$\int_0^{\infty} dx \frac{1}{x^2} e^{-\alpha^2 x^2} = -\sqrt{\pi} |\alpha| + C, \tag{2.106}$$

$$C = \sqrt{\pi} + \int_0^{\infty} dx \frac{1}{x^2} e^{-x^2}. \tag{2.107}$$

以上をまとめると, 格子和 $M(\mathbf{r})$ は

$$\begin{aligned}
M(\mathbf{r}) &= \sum_u \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|} \operatorname{erfc}(G|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|) \\
&\quad + \frac{\pi}{S_{\text{cell}}} \sum'_g \frac{1}{g} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_{2D}} \left(e^{gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2G} + Gz\right) + e^{-gz} \operatorname{erfc}\left(\frac{g}{2G} - Gz\right) \right) \\
&\quad - \frac{2\pi}{S_{\text{cell}}} \left(z \operatorname{erf}(Gz) + \frac{1}{\sqrt{\pi}G} e^{-G^2 z^2} \right). \tag{2.108}
\end{aligned}$$

となる. ただし, 式 (2.103) の定数項 C は電気中性条件より, $v_L^{\text{sup}}(\mathbf{r})$ に寄与しないので無視した. この式では, 和を取るべき関数に補足誤差関数がかかっているのと和の収束は非常に速い. また, G は \mathbf{R}_u の級数と g の級数の速さを調節するパラメータになっており, どちらも同じ速さで収束するように選ばば良い.

次に, 球対称からずれた電子密度 $\rho_e^{\text{res}}(\mathbf{r})$ からの構成される静電ポテンシャル $v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ を考える. ある原子周りの電子密度 $\rho_{\text{ea}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ が作る静電ポテンシャルは, その原子から十分離れた点においては多重極展開を用いて表すことができる. したがって, 式 (2.87) と同様に, $v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ を以下のように 2 つの部分に分ける.

$$v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{au}^{\text{in}} v_{au}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) + \sum_{au}^{\text{out}} \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{alm} \frac{Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|^{l+1}}. \tag{2.109}$$

ここで, q_{alm} は次式で定義される多極子モーメントである.

$$q_{alm} = \int_{\Omega} d\mathbf{r} Y_{lm}(\mathbf{r}) r^l \rho_{ea}^{\text{res}}(\mathbf{r}). \quad (2.110)$$

式(2.109)は式(2.89)と同様に次のように書き直せる.

$$v_{\text{es}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = v_{\text{S}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) + v_{\text{L}}^{\text{res}}(\mathbf{r}), \quad (2.111)$$

$$v_{\text{S}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{au}^{\text{in}} v_{au}^{\text{res}}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u) - \sum_{au}^{\text{in}} \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{alm} \frac{Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|^{l+1}}, \quad (2.112)$$

$$v_{\text{L}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_{au} \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{alm} \frac{Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_a - \mathbf{R}_u|^{l+1}}. \quad (2.113)$$

式(2.112)では直接, 和を取る. ただし第1項は, 2.4節で述べたように Poisson 方程式を解くことで計算される. これに対して, 式(2.113)では Ewald 法を用いて和を計算する. 式(2.113)は次のように表すことができる.

$$v_{\text{L}}^{\text{res}}(\mathbf{r}) = \sum_a \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{alm} M_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_a) \quad (2.114)$$

$$M_{lm}(\mathbf{r}) = \sum_u \frac{Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_u)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|^{l+1}} = D_{lm} M(\mathbf{r}) \quad (2.115)$$

$$D_{lm} = \sum_{ijk} d_{ijk,lm} \frac{\partial^{i+j+k}}{\partial x^i \partial y^j \partial z^k}. \quad (2.116)$$

ここで, $d_{ijk,lm}$ は $l = i + j + k$ の場合にのみ, 零でない値を取る係数である. $l = 3$ までの D_{lm} の表式を付録 A に示す. この D_{lm} を式(2.108)の $M(\mathbf{r})$ に作用させれば, 収束のはやい $M_{lm}(\mathbf{r})$ の表式を得ることができる. したがって, それを用いて $v_{\text{L}}^{\text{res}}(\mathbf{r})$ を効率良く計算することができる.

最後に, 3次元周期系での Ewald 法の表式との違いについて述べる. 3次元周期系でも式(2.99)までの変形は同じであるが, 式(2.100)と(2.101)に対応する $F(\mathbf{r}, \rho)$ の展開が2次元周期系とは異なり, 次のようになる.

$$F(\mathbf{r}, \rho) = \sum_{\mathbf{g}} F_{\mathbf{g}}^{3\text{D}}(\rho) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.117)$$

$$F_{\mathbf{g}}^{3\text{D}}(\rho) = \frac{1}{V} \int_{\Omega} d\mathbf{r} F(\mathbf{r}, \rho) e^{-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.118)$$

ここで, V は3次元周期系全体の体積, \mathbf{g} は3次元格子の逆格子ベクトルとする. 式(2.118)の $F(\mathbf{r}, \rho)$ に式(2.96)を代入し, 2次元周期系と同様に計算をすれば, 3次元周期系で格子和は

$$M^{3\text{D}}(\mathbf{r}) = \sum_u \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|} \text{erfc}(G|\mathbf{r} - \mathbf{R}_u|) + \frac{4\pi}{V_{\text{cell}}} \sum'_{\mathbf{g}} \frac{1}{g^2} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{4G^2}{g^2}} \quad (2.119)$$

となる. ここで, V_{cell} は単位胞の体積を表す. この $M^{3\text{D}}(\mathbf{r})$ を $M(\mathbf{r})$ の代わりに用いれば, 3次元周期系での長距離クーロンポテンシャルを計算することができる. 2次元周期系での格子和(2.108)と比較すると, 式(2.108)では $g = 0$ からの寄与として z に依存する項(第3項)が出てくるが式(2.119)ではこれに対応するものがない. また, R_u の和と取るべき関数の形は同じであるが, g の和を取るべき関数の形は異なっている.

2.8 計算モデル

この節では、電場効果ドーピング C_{60} の電子状態計算を行う際に用いるモデルを説明する。実際の C_{60} -FET においては、 C_{60} にドーピングされたキャリアは絶縁膜に接した C_{60} 表面付近に存在している。これは、ゲート電極に存在する逆符号電荷によるクーロン力のためである。言い換えれば、ゲート電極の作る電場によって C_{60} 表面にキャリアが誘起されている。したがって、このゲート電極の作る電場を取り入れられるモデルを用いる必要がある。

外部電場に相当するポテンシャルを静電ポテンシャル $v_{es}(r)$ に加えて電子状態計算を行うことも考えられるが、本研究では図 2.1(a) に示すように、ゲート電極そのものを構造として含んだモデルを用いて計算を行う。 C_{60} 表面は fcc 構造の (111) 面であり、さらにキャリアは単分子層にのみ存在すると仮定する。したがって、 C_{60} 側としては $C_{60}(111)$ 層を 1 層のみを用いる。 $C_{60}(111)$ 層は、図 2.2 に示す三角格子を取る。この三角格子の格子定数 $a(=|a_1|=|a_2|)$ は 10.0\AA である。この値は fcc 構造の C_{60} 固体の格子定数 14.2\AA から見積もった値である。さらに、 C_{60} 分子の配向は図 2.3 に示したものを取ると仮定する。この配向は、fcc 構造で C_{60} 分子が基準方位を取るとした時のものである (後の説明のために上端六角形を構成する C 原子に番号をつけてある)。電極層は C_{60} 層から z 方向に 100\AA 離れた位置に置く。この電極層は後に説明するように電子 (ホール) 溜めとして使われるだけなので、実際に存在する物質を使う必要がない。そこで、 C_{60} 側と同じ三角格子の各格子点に軽元素を 1 つ置いた人工的な電極層を用いる (実際の計算で採用した原子は、2.9 節で述べる)。したがって、この 2 次元周期系モデルでの単位胞は C_{60} 分子と電極原子を各 1 個含む。

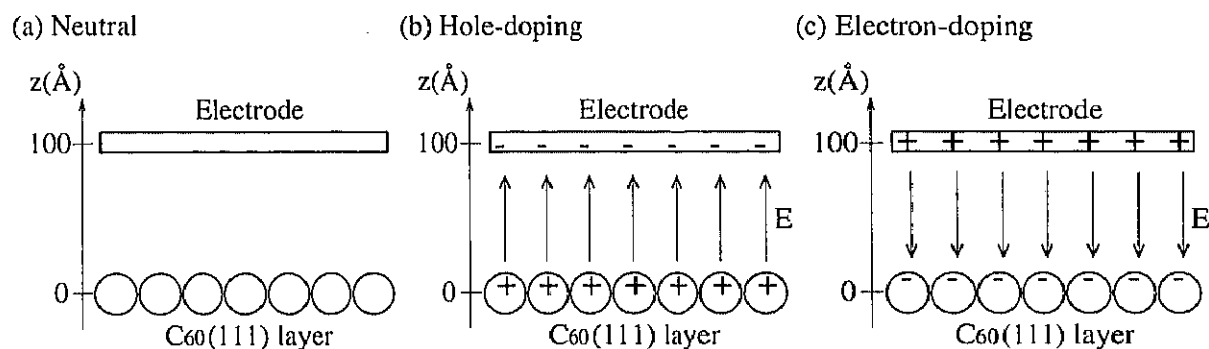


図 2.1: 電場効果ドーピング C_{60} の電子状態を計算するためのモデル。

このモデルを用いると、電場効果ドーピング C_{60} の電子状態は図 2.1(b), (c) に示した状況下で計算できる。これらは、帯電した平行板コンデンサーと見ることができ、ホールドーピング C_{60} を計算する状況 (b) は、 C_{60} から電子を取り出しそれを電極に置くことで得られる。その結果、 C_{60} 側は正に、電極側は負に帯電する。また、 C_{60} にドーピングされるキャリアの濃度は移す電子数を変えることで調整できる。ただし、この状態は図 2.1(a) よりエネルギーが高い状態なので、セルフコンシステントな計算をする際には帯電した状態が常に実現されるように C_{60} と電極の電子の占有数を人為的に維持する必要がある。 C_{60} と電極は 100\AA も

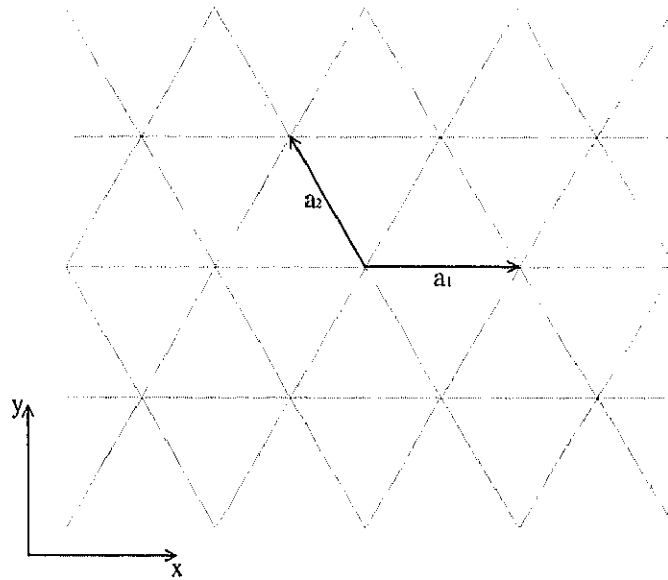


図 2.2: 三角格子と基本並進ベクトル.

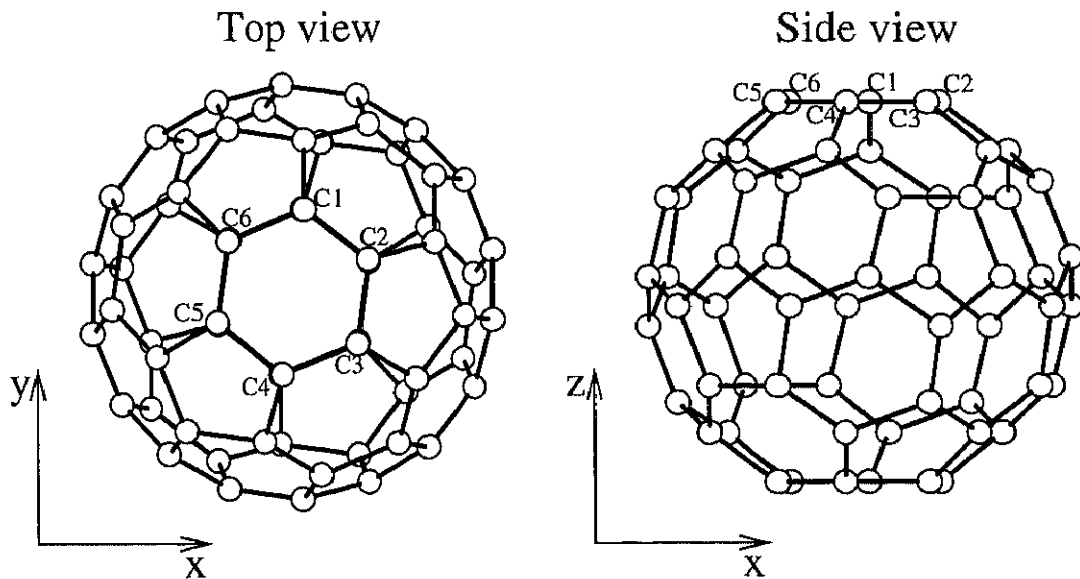


図 2.3: 計算で仮定した C_{60} 分子の配向.

離れているので、それらの間には重なり積分や飛び移り積分がない。つまり、Kohn-Sham 方程式を解いて得られた固有状態は C_{60} に属するものと電極に属するものに分けることができる。したがって、 C_{60} と電極の電子の占有数はそれぞれ独立して決められ、図のような帯電した状態を人為的に維持しながらセルフコンシステントな計算を行うことができる。ホールドープ C_{60} に対して、電子ドープ C_{60} は図 2.1(c) の状況で計算される。これは、図 2.1(b) に置いて電荷の符号を逆転させただけである。すなわち、今度は電極から電子を取り出しそれを C_{60} に置いて帯電させた状態を計算すれば良い。以上の状況で計算を行えば、ゲート電極が作る電場とキャリアがドープされた効果の両方を取り入れた電子状態計算ができる。

ここで、 C_{60} と電極間に生じる電場について述べておく。 C_{60} や電極の近くでは、複雑な電荷密度分布のために一様な電場ではない。しかし、 C_{60} や電極から十分離れた位置ではマイクロな電荷密度分布が見えなくなるので一様な電場となっているはずである。本研究では、 $z = 50 \text{ \AA}$ の位置で静電ポテンシャルを計算することで、十分に一様と見なせる電場が得られることを確認した。この一様な電場 E は、 C_{60} にドーピングされた単位胞当たりのキャリア数を Q とすると、

$$E = 4\pi \times \frac{Q}{S_{\text{cell}}}. \quad (2.120)$$

と表される。ここで S_{cell} は単位胞の面積である。 S_{cell} として $C_{60}(111)$ での値 86.6 \AA^2 を代入すると電場の大きさは $|Q| \times 209 \text{ MV/cm}$ (2.09 V/\AA) となる。

2.9 計算条件

この節では、実際に電子状態計算、構造最適化を行う際の計算条件を示す。本研究では、スピン分極は考慮しなかった。電極層の原子としては表 2.1 に示すものを採用した。この表では計算の収束が良くなるように、帯電させた時に閉殻電子構造となる原子を選んである。LCAO 法における基底関数系は表 2.2 に示したものをを用いた。セルフコンシステントな計算を行う際の k の積分は Brillouin 域内の 6 点で行った。状態密度を求める際の k のサンプリングは 441 点で行った。Ewald 法におけるパラメータ G の値は 0.19 \AA^{-1} とし、格子和を取る実格子点と逆格子点の数はそれぞれ 25 点とした。静電ポテンシャルの計算では、 $l = 3$ までの項を考慮した。また、構造最適化では電極原子の座標と C_{60} 分子の重心座標は固定し、さらに C_{60} 分子の構造が 3 回対称性を保つように制限を加えた。電子状態計算は全エネルギーの変化が 10^{-3} eV/atom 以下、構造最適化は各原子に働く力が 0.5 eV/\AA 以下になるまで行った。

表 2.1: 電極として用いた原子。 Q は単位胞当たりのキャリア数を表し、この値が正の場合はホール、負の場合は電子の数を表す。

Q	原子
+3	N
+2	O
+1	H
-1	Li
-2	Be
-3	B

表 2.2: 計算に用いた基底関数系.

原子	原子軌道
H	$1s; 1s\ 2p\ (\text{He}^{2+})$
Li	$1s\ 2s; 2p\ (1+); 2s\ (2+); 2p\ 3d\ (3+)$
Be	$1s\ 2s; 2p\ (1+); 2s\ (2+); 2p\ 3d\ (3+)$
B	$1s\ 2s\ 2p; 2s\ 2p\ (2+); 3d\ (3+)$
C	$1s\ 2s\ 2p; 2s\ 2p\ (2+); 3d\ (4+)$
N	$1s\ 2s\ 2p; 2s\ 2p\ (2+); 3d\ (5+)$
O	$1s\ 2s\ 2p; 2s\ 2p\ (2+); 3d\ (6+)$