

シリコンの第1原理局所擬ポテンシャルの開発

青 木 優

- I. はじめに
- II. Orbital-Free第1原理分子動力学法
- III. 第1原理局所擬ポテンシャルの開発
- IV. 第1原理局所擬ポテンシャルの評価
- V. まとめ

I. はじめに

近年、密度汎関数理論に基づいた第1原理計算による研究手法は、その理論だけでなく計算手法や計算機の進歩と共に、物性研究に於いて益々その地位を確立しつつある。それを裏付けるのが、密度汎関数理論を考案したW. Kohnの1998年ノーベル化学賞受賞である。1964年に密度汎関数理論が登場した当時は、現在に比べて計算機も遅く、興味のある複雑な系を扱うことは不可能であった。しかし、その後数十年の間に計算機は急速に進歩を遂げ、現在では表面科学やナノ・テクノロジーなどの大きな系を扱う分野に於いても、その有用性が認められるようになった。それが、W. Kohnのノーベル化学賞受賞に繋がった。

昔から多電子系の問題を正確に解くことは物理学の重要な課題の一つであるが、密度汎関数理論が登場する以前には、ごくわずかな場合を除いては困難であった。なぜならば、多電子系のSchrödinger方程式をHartree-Fock法¹⁾で解く際には基底関数の数の4乗に比例して演算回数が増えるため、固体や液体などの大規模系を扱うことが非常に困難だからである。しかしW. Kohn等²⁾の密度汎関数理論によって、計算機による大規模系研究への扉が開かれた。この理論では、系の全エネルギーを電子密度の汎関数として表すことによってHartree-Fock法よりも演算回数を減らすことができる為、近年、研究者達に広く受け入れられている。またこの理論では、多電子系のSchrödinger方程式をKohn-Sham (KS) 方程式³⁾と呼ばれる1粒子Schrödinger方程式に置き換えて、有効ポテンシャルと電子密度がセルフ・コンシステントになるように非線形最適化問題を解く。KS方程式の解き方には、LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法⁴⁾、FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave) 法⁵⁾、FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital)法⁶⁾、擬ポテンシャル法⁷⁾などの様々な方法が考案されており、対象に応じて様々な手法を選ぶことができる。そこで、筆者もこれらの手法を用いて金属ガラス等の研究⁸⁾を行なっている。しかし、これらの方法ではKS方程式を解く際に基底関数を導入して固有値問題と

1) 例えば、次の文献を参照のこと。A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Tokyo, Macmillan, 1982.

2) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.* vol.136, 1964, pp.864-871; W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev. A* vol.140, 1965, pp.1133-1138.

3) W. Kohn et al. "Self-Consistent Equations".

4) 里子允敏、大西裕平『密度汎関数法とその応用 一分子・クラスターの電子状態一』、講談社、1994年。

5) H. Krakauer, M. Posternak and A. J. Freeman, "Linearized augmented plane-wave method for the electronic band structure of thin films", *Phys. Rev. B* vol.19, 1979, pp.1706-1719; E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, "Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule", *Phys. Rev. B* vol.24, 1981, pp.864-875; M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, "Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces", *Phys. Rev. B* vol.26, 1982, pp.4571-4578.

して解く為、行列の対角化が必要となる。計算機で行列の対角化を行なうには、基底関数の数をMとすると、メモリは M^2 に比例した容量が必要であり、演算は M^3 に比例した回数が必要である。基底関数の数Mは原子数に比例して増加するので、様々な系を研究するには更に新しい計算手法の開発が必要となる。そのため、この手法は主に静的物性研究に用いられ、分子動力学シミュレーションによる動的物性研究には用いられていない。

そのような問題を解決したのが、R. CarとM. Parrinello⁹⁾による第1原理分子動力学法 (Car-Parrinello法) である。この方法では、まず電子の質量は原子核の質量に比べて著しく軽いのでBorn-Oppenheimer (BO) 近似を用いて電子系と原子核系を分離する。電子系に対してはKS方程式を適用して系の全エネルギーを求める。原子系に対しては、第1原理的に求められる原子に働く力を用いてニュートン方程式を解き、分子動力学シミュレーションをおこなう。ここまでは他の方法も同じであるが、Car-Parrinello法ではKS方程式を解く際に行列の対角化を行わず、電子の質量を仮想的に大きく設定し、シミュレーティッド・アニーリング法によって解く。また、分子動力学シミュレーションと電子状態の最適化を同じ時間スケールでおこなうことが可能である。これにより少容量メモリの計算機でも第一原理計算が行なわれるようになり、それまで動的物性研究には実験から得られたパラメータを用いた経験的分子動力学法が主流であったのが、現在では第1原理分子動力学法がそれに取って変わりつつある。しかし、第1原理分子動力学法で大規模系をシミュレートするためには、多くの計算時間が必要になる問題があり、更なる計算手法や計算機の進歩が不可欠であった。

そのような状況下で、M. Pearson等¹⁰⁾によってOrbital-Free第1原理分子動力学法が開発され、更に大きな系を扱うことが可能となった。この方法では、Car-Parrinello法同様BO近似を用いているが、電子の波動関数を用いることなく電子系の全エネルギーを電子密度の汎関数として陽に表現するところが異なっているだけで、大まかな計算手順は同じである。電子の運動エネルギーの汎関数型には未だ改良の余地があり、これが計算精度を左右してしまうが、電子密度のみで全エネルギーを表現することは、密度汎関数理論が本来目指していた方法と言える。また、計算時間と計算機のメモリ容量を格段に節約できるので、金属ガラス¹¹⁾、金属液体¹²⁾、格子欠陥¹³⁾、金属クラス

6) O. K. Andersen, "Linear methods in band theory", *Phys. Rev. B* vol.12, 1975, pp.3060-3083; H. L. Skriver, *The LMTO method in Solid State Sciences* vol.41, Berlin, Springer-Verlag, 1984; M. Methfessel, C. O. Rodriguez, and O. K. Andersen, "Fast full-potential calculations with a converged basis of atom-centered linear muffin-tin orbitals: Structural and dynamic properties of silicon", *Phys. Rev. B* vol.40, 1989, pp.2009-2012.

7) J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, "Momentum-space formalism for the total energy of solids", *J. Phys. C: Solid State Phys.* vol.12, 1979, pp.4409-4422.

8) M. Aoki, S. Ohnishi, H. Odaka, and K. Tsumuraya, "The most localized linear muffin-tin orbital study for electronic structures of amorphous metals", *Computer Aided Innovation of New Materials*, Amsterdam, North-Holland, 1991, pp.245-248.

9) R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory", *Phys. Rev. Lett.* vol.55, 1985, pp.2471-2474; D. K. Remler and P. A. Madden, "Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach", *Mol. Phys.* vol.70, 1990, pp.921-966.

10) M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional", *J. Phys. Condens. Matter*, vol.5, 1993, pp.3221-3240.

11) M. I. Aoki and K. Tsumuraya, "Ab initio molecular dynamics studies on volume stability of Voronoi polyhedra under pressures in a metal glass", *J. Chem. Phys.* vol.104, 1996, pp.6719-6723; M. I. Aoki and K. Tsumuraya, "Ab initio molecular-dynamics study of pressure-induced glass-to-crystal transitions in the sodium system", *Phys. Rev. B* vol.56, 1997, pp.2962-2968.

12) M. Foley, E. Smargiassi and P. A. Madden, "The dynamic structure of liquid sodium from ab initio simulation", *J. Phys. Condens. Matter*, vol.6, 1994, pp.5231-5241.

13) E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Free energies of point defects in sodium from first-principles molecular-dynamics simulations", *Phys. Rev. B* vol.51, 1995, pp.129-136; E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Free-energy calculations in solids from first-principles molecular dynamics: Vacancy formation in sodium", *Phys. Rev. B* vol.51, 1995, pp.117-128.

ター¹⁴⁾などの大きな系へ応用されている。

しかしながら、これまでのOrbital-Free第1原理分子動力学法を用いた研究は、殆ど軽金属に限られてきた。その理由は、電子の運動エネルギー汎関数が軽金属に適した理論から構築されているからである。しかし、シリコンや炭素などの共有結合物質の物性を上手く再現できないとは言い切れない。もしも共有結合物質の物性を上手く再現できるのであれば、ナノ・テクノロジー研究等の重要なツールとなるに違いない。そこで、前回の研究¹⁵⁾では、結晶シリコンの安定な格子定数と電子密度分布をCar-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法の両方で求め、Orbital-Free第1原理分子動力学法が共有結合物質の物性を再現できるかどうか評価した。またその際、電子の運動エネルギー汎関数をThomas-Fermi-von Weizsäcker (TFvW) 汎関数¹⁶⁾とPerrot汎関数¹⁷⁾の両方について比較した。その結果、結晶シリコンの全エネルギーと格子定数、及び電子密度分布については、Perrot汎関数を用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法は、Car-Parrinello法と同程度の精度で結晶シリコンに適用できることがわかった。一方、TFvW汎関数は、結晶シリコンの物性評価には適用できないことがわかった。

Perrot汎関数がシリコンに適用できるとなると、次の課題は擬ポテンシャルである。シリコンの擬ポテンシャルは、以前はJ. A. Appelbaum等¹⁸⁾による経験的局所擬ポテンシャル (A-H局所擬ポテンシャル) が用いられていたが、現在ではG. B. Bachelet等¹⁹⁾の開発した第1原理擬ポテンシャルを始め、様々な第1原理擬ポテンシャル²⁰⁾が用いられている。しかし、これらの第1原理擬ポテンシャルは全て非局所的な擬ポテンシャルであるため、Orbital-Free第1原理分子動力学法に用いることは不可能である。その為、前回の研究²¹⁾に於いてもA-H局所擬ポテンシャルを用いたわけである。しかし第1原理計算である以上、実験データを再現するように決められた経験的パラメータを用いるA-H局所擬ポテンシャルを用いるのは抵抗がある。そこで本研究では、第1原理的にシリコンの局所擬ポテンシャルを開発し、その評価をおこなう。

II. Orbital-Free第1原理分子動力学法

1. Orbital-Free第1原理分子動力学法の原理

密度汎関数法の精神は、系の基底状態の全エネルギーを電子密度の汎関数として表すことである。そのような意味では、電子の運動エネルギーをKS方程式を解いて求めるのではなく、電子密度の

¹⁴⁾ V. Shah, D. Nehete and D. G. Kanhere, "Ab initio molecular dynamics via density based energy functionals", *J. Phys. Condens. Matter* vol.6, 1994, pp.10773-10781; D. Nehete, V. Shah and D. G. Kanhere, "AIMD using density-based energy functionals: Application to ground-state geometries of some small clusters", *Phys. Rev. B* vol.53, 1996, pp.2126-2131.

¹⁵⁾ 青木優「Orbital-Free第1原理分子動力学法における電子の運動エネルギー汎関数の評価」、『環境と経営』(静岡産業大学)、第13巻第1号、2007年、65~76ページ。

¹⁶⁾ L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.* vol.23, 1927, pp.542-548; E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome", *Rend. Accad. Naz. Lincei* vol.6, 1927 pp.602-607; E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente", *Z. Phys.* vol.48, 1928, pp.73-79; C. F. von Weizsäcker, "Zur Theorie der Kernmassen", *Z. Phys.* vol.96, 1935, pp.431-458.

¹⁷⁾ F. Perrot, "Hydrogen-hydrogen interaction in an electron gas", *J. Phys. Condens. Matter*, vol.6, 1993, pp.431-446.

¹⁸⁾ J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, "Self-Consistent Pseudopotential for Si", *Phys. Rev. B* vol.8, 1973, pp.1777-1780.

¹⁹⁾ G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, "Pseudopotentials that work: Form H to Pu", *Phys. Rev. B* vol.26, 1982, pp.4199-4228.

²⁰⁾ D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Phys. Rev. B* vol.41, 1990, pp.7892-7895; N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations", *Phys. Rev. B* vol.43, 1991, pp.1993-2006.

²¹⁾ 青木優「電子の運動エネルギー汎関数の評価」。

みの汎関数として陽に表現できれば良いわけである。実際に、そのような汎関数はいくつか考案されており、詳しくは後で説明する。このように、系の全エネルギーを電子密度の汎関数として陽に表現する密度汎関数理論をOrbital-Free密度汎関数理論という。

M. Pearson等²²⁾はCar-Parrinello法を応用し、Orbital-Free密度汎関数理論に基づいて、系の全エネルギーの最小化と各原子位置の時間発展を同時に求めるOrbital-Free第1原理分子動力学法²³⁾を開発した。

この方法では系のラグランジアンLを次のように表す。

$$L = \frac{1}{2}\mu \int d\mathbf{r} |\dot{\rho}(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \sum_i M_i |\dot{\mathbf{R}}_i|^2 - E_{\text{tot}}[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_i\}] - E_{\text{II}} + \Lambda \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \quad (1)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は電子密度、 μ は電子の仮想的な質量²⁴⁾、 M_i は原子核の質量、 \mathbf{R}_i はイオンの位置、 E_{tot} は電子系の全エネルギー、 E_{II} はイオン間の静電エネルギー、 Λ はラグランジュの未定定数、 N は電子数、ドットは時間に関する微分をあらわす。

このラグランジアンLから次の運動方程式を得る。

$$\mu \ddot{\rho}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \Lambda \quad (2)$$

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial \mathbf{R}_i} \quad (3)$$

Kohn-Sham理論では、多電子系のSchrödinger方程式を、ある有効ポテンシャル中の独立粒子に関するSchrödinger方程式に書き直している。その際に、電子系の全エネルギーは

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{ee}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] \quad (4)$$

と書ける。ここで、 T は電子の運動エネルギー、 E_{ee} は電子間の静電エネルギー、 E_{xc} は電子の交換相関エネルギー、 E_{ext} は電子と外場の相互作用エネルギーである。

2. 電子の運動エネルギー

M. Pearson等²⁵⁾は、(4)式における電子の運動エネルギー T にPerrot汎関数²⁶⁾

$$T_{\text{P}}[\rho] = T_{\text{TFvW}}[\rho] - T_{\text{lin}}[\rho] + T_{\text{HK}}[\rho] \quad (5)$$

を用いている。ここで、 $T_{\text{TFvW}}[\rho]$ はThomas-Fermi-von Weizsäcker (TFvW) 汎関数^{27), 28)}、 $T_{\text{lin}}[\rho]$ は線形化されたTFvWエネルギー汎関数、 $T_{\text{HK}}[\rho]$ はHohenberg等²⁹⁾によって得られた運動

22) M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional", *J. Phys. Condens. Matter* vol.5, 1993, pp.3221-3240.

23) 計算量が基底関数の数に比例することから、Order-N法の一つである。

24) シミュレーティッド・アニーリングを行なう為の仮想質量であり、実際の電子の質量と比べると、かなり重くなっている。

25) M. Pearson, E. Smargiassi, and P. A. Madden, "Ab initio molecular dynamics with an orbital-free density functional", *J. Phys. Condens. Matter* vol.5, 1993, pp.3221-3240.

26) F. Perrot, "Hydrogen-hydrogen interaction".

27) L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields"; E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome"; E. Fermi, "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente".

28) C. F. von Weizsäcker, "Zur Theorie der Kernmassen".

エネルギー汎関数であり、(5)式第1項の $T_{\text{TFvW}}[\rho]$ は次のように表される。

$$T_{\text{TFvW}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\rho] + T_{\text{vW}}[\rho] \quad (6)$$

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int_{\text{cell}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r}, \quad C_{\text{TF}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

$$T_{\text{vW}}[\rho] = \frac{1}{8} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})} d\vec{r} \quad (8)$$

である。ここで \vec{G} を逆格子ベクトルとして、電子密度を次のようにフーリエ級数で表す。

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} \exp(i\vec{G}\cdot\vec{r}) \quad (9)$$

すると、 $T_{\text{TFvW}}[\rho]$ はフーリエ空間で次のように表される。

$$T_{\text{TFvW}}[\rho] = \Omega \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* t_{\text{TFvW}}(\vec{G}) \quad (10)$$

ここで、 Ω はスーパーセルの体積、 $\rho_{\vec{G}}^*$ は $\rho_{\vec{G}}$ の複素共役、 $t_{\text{TFvW}}(\vec{G})$ はTFvWエネルギー密度汎関数

$$t_{\text{TFvW}}(\vec{r}) \equiv C_{\text{TF}} \rho(\vec{r})^{2/3} + \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^2} \quad (11)$$

のフーリエ係数である。

また(5)式第2項の $T_{\text{lin}}[\rho]$ は、次のように表される。

$$T_{\text{lin}}[\rho] = T_{\text{TFvW}}[\bar{\rho}] + \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* \rho_{\vec{G}} K_{\text{TFvW}}(\vec{G}) \quad (12)$$

$$K_{\text{TFvW}}(\vec{G}) = -\frac{1}{\chi_{\text{TFvW}}(\vec{G})} \quad (13)$$

$$\chi_{\text{TFvW}}(G) = -\frac{k_{\text{F}}}{\pi^2} \frac{1}{1+3\eta^2} \quad (14)$$

ここで、 $\bar{\rho}$ は平均電子密度、 $\eta = G/2k_{\text{F}}$ 、 k_{F} はフェルミ波数ベクトルである。

最後に(5)式第3項の $T_{\text{HK}}[\rho]$ は、次のように表される。

$$T_{\text{HK}}[\rho] = T_{\text{TF}}[\bar{\rho}] + \frac{\Omega}{2} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* \rho_{\vec{G}} K_0(\vec{G}) \quad (15)$$

$$K_0(\vec{G}) = -\frac{1}{\chi_0}, \quad \chi_0 = -\frac{k_{\text{F}}}{\pi^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right) \quad (16)$$

ここで、応答関数としてLindhard関数 χ_0 を用いている。

したがって、(5)式はフーリエ空間において、次のように表される。

29) P. Hohenberg et al., "Inhomogeneous Electron Gas".

$$T_P[\rho] = \Omega \sum_G \rho_G^* t_{TFvW}(\vec{G}) + \frac{\Omega}{2} \sum_G K_P(G) \rho_G^* \rho_G \quad (17)$$

$$K_P(G) = -\left(\frac{1}{\chi_0} + \frac{1}{\chi_{TFvW}}\right) \quad (18)$$

$T_{TFvW}[\rho]$ による第1原理計算では、金属結合におけるFriedel振動を再現しないという欠点がある。一方、 $T_{HK}[\rho]$ はFriedel振動を再現するが、負の電子密度を与えるという欠点がある。しかし、 $T_P[\rho]$ は正の電子密度を与え、Friedel振動も再現可能であることがわかっている。また、この汎関数は全てのG成分に対して正確な線形応答をし、更に第1原理分子動力学法の計算ステップ幅を古典的分子動力学法のそれと同程度に大きくとれるという利点もわかっている。M. Pearson等は現実の系に適用できるかどうか確かめる為、NaとAl結晶に対する格子定数、体積弾性率、空孔形成エネルギーなどを計算し、これらの計算結果が実験値と良く一致することを確認している。

3. 運動方程式のフーリエ表現

フーリエ空間では、(4)式の各エネルギーは次のように表される。

$$T_P = \Omega \sum_G \rho_G^* t_{TFvW}(\vec{G}) + \frac{\Omega}{2} \sum_G K_P(\vec{G}) \rho_G^* \rho_G \quad (19)$$

$$E_{ee} = \frac{\Omega}{2} \sum_{G \neq 0} \frac{4\pi}{G^2} \rho_G^* \rho_G \quad (20)$$

$$E_{xc} = \Omega \sum_G \rho_G^* \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \quad (21)$$

$$E_{ext} = \Omega \sum_{G \neq 0} \rho_G^* V_{ps}(\vec{G}) + N^{\text{ion}} \alpha_1 Z_v, \quad \alpha_1 = \frac{1}{\Omega} \int \left[V_{ps}^{\text{atom}}(\vec{r}) + \frac{Z_v}{r} \right] d\vec{r} \quad (22)$$

$$V_{ps}(\vec{G}) = S(\vec{G}) V_{ps}^{\text{atom}}(\vec{G}), \quad S(\vec{G}) = \frac{1}{N^{\text{ion}}} \sum_i \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{R}_i) \quad (23)$$

ここで、 $\varepsilon_{xc}(\vec{G})$ は交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ のフーリエ係数である。そして $V_{ps}^{\text{atom}}(\vec{r})$ は局所擬ポテンシャルであり、 $V_{ps}^{\text{atom}}(\vec{G})$ はそのフーリエ係数である。また、 $V_{ps}(\vec{G})$ は全てのイオンについての $V_{ps}^{\text{atom}}(\vec{r})$ を重ね合わせたポテンシャル $V_{ps}(\vec{r})$ のフーリエ係数、 Z_v は1原子当たりの価電子数、 N^{ion} はスーパーセル中のイオンの数、 $S(\vec{G})$ は構造因子である。系の電荷は中性なので、電子間の静電エネルギーとイオン間の静電エネルギーにおける $G=0$ の2つの正の発散項は、電子-イオン間の静電エネルギーにおける $G=0$ の負の発散項とキャンセルするようになっており、そのために(22)式の第2項が付加されている。

以上のことから、電子系の運動方程式は、フーリエ空間では次のように表される。

$$\begin{aligned} \mu \ddot{\rho}_G &= -\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta \rho_G} \\ &= -\frac{\delta T_{TFvW}}{\delta \rho_G} - K_P(\vec{G}) \rho_G - \frac{4\pi}{G^2} \rho_G - V_{xc}(\vec{G}) - V_{ps}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (24)$$

ここで、第1項は次の汎関数微分のフーリエ係数である。

$$\frac{\delta T_{\text{TFvW}}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_{\text{TF}} \rho(\vec{r})^{2/3} + \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\vec{r})}{\rho(\vec{r})} \quad (25)$$

そして、 $V_{\text{xc}}(\vec{G})$ は交換相関ポテンシャル $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ のフーリエ係数である。また(24)式を解く際には、有限温度の場合はVerletの蛙飛び法³⁰⁾用い、絶対零度の場合には最急降下法³¹⁾などが用いられる。その際、前処理³²⁾を行って逆格子ベクトル \vec{G} に依存した電子の仮想質量 μ_G を用いると、電子密度の収束を速めることができる。

次に、イオン系の運動方程式は、フーリエ空間では次のように表される。

$$\begin{aligned} M_i \ddot{\vec{R}}_i &= -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \vec{R}_i} - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial \vec{R}_i} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \int V_{\text{ps}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial \vec{R}_i} \\ &= i \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}}^* V_{\text{ps}}(\vec{G}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{R}_i) - \frac{\partial E_{\text{II}}}{\partial \vec{R}_i} \end{aligned} \quad (26)$$

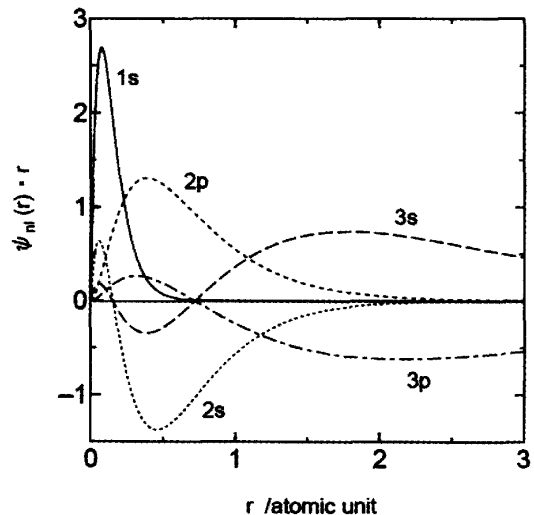
この運動方程式を解く際にも電子系と同様、Verletの蛙飛び法、または最急降下法などが用いられる。

III. 第1原理局所擬ポテンシャルの開発

物質の性質を調べるには、その物質を構成している原子間の結合に関わっている電子（価電子）の状態を調べれば良い。原子中の電子は、原子間結合に殆ど関わらない内殻電子とその結合に重要な役割を果たす最外殻電子³³⁾に分けられる。つまり、内殻電子は孤立原子のままであるとする近似（frozen-core近似）は、少ない計算量で精度の高い結果を与えることができる。

原子核付近では価電子の軌道関数は激しく変化する。例として、図1にシリコン原子中の電子の軌道関数を示す。結晶シリコン中で価電子となるのは、3s軌道の2個と3p軌道の2個の合計4個である。図1を見ると確かに原子核付近で激しく変化し、原子核から離れた所では緩やかに変化していることがわかる。原子間結合に関わっているのは、原子核から2 a.u.以上離れた所であるから、2 a.u.以内の軌道関数はノルムを保存したまま緩やかに変化する関数に置き換えてしまえば、フーリエ級数展開が容易となる。このような擬似的な軌道関数を擬原子軌道関数という。これによって、価電子が感じるポテンシャルも擬原子軌道関数を再現するような滑らかな形に置き換えることが可能となり、フーリエ級数展開が容易となる。このポテンシャルを擬ポテンシャルという。現在では、擬ポテンシャルと擬原子軌道関数はセルフ・コンシステントになるように非線形最適化問題を解いて求められる。

図1. シリコン原子中の電子の軌道関数



³⁰⁾ L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules" *Phys. Rev.* vol.159, 1967, pp.98-103.

³¹⁾ W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd edition, Cambridge, New York, 1992, pp.414.

³²⁾ M. Pearson et al., "Ab initio molecular dynamics".

³³⁾ 最外殻電子は、凝集系中で価電子となる。

擬ポテンシャルは、本来、非局所的な作用素³⁴⁾であり、様々なタイプの擬ポテンシャルが考案されている³⁵⁾。しかし、Orbital-Free第1原理分子動力学法では、波動関数を導入しない為、局所擬ポテンシャルを用いている。したがって、精度の高い局所擬ポテンシャルを用いるかどうか計算の精度を大きく左右する。しかし、これまでに考案されている局所擬ポテンシャルは、実験結果を良く再現するように経験的に求められたものが殆どであり、第1原理的に求められたものは殆どない。

シリコンの局所擬ポテンシャルについても、Appelbaum等³⁶⁾によってバンド計算結果を再現するように経験的に求められた次のA-H局所擬ポテンシャルが有名である。

$$V_{ps}^{atom}(\vec{r}) = V_c(r) + V_1(r) \quad (27)$$

$$V_c(r) = (v_1 + v_2 r^2) \exp(-\alpha r^2) \quad (28)$$

$$V_1(r) = -\frac{Z}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r) \quad (29)$$

ここで、 $v_1 = 3.042$, $v_2 = -1.372$, $\alpha = 0.6102$ である。

この局所擬ポテンシャルは、次のようにフーリエ級数展開した形で用いられる。

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{q}} V_{ps}^{atom}(\vec{r} - \mathbf{q} - \vec{\mathbf{R}}) = \sum_{\mathbf{G}} V_G^{PS}(\vec{\mathbf{G}}) \quad (30)$$

$$V_G^{PS} = \frac{S(\mathbf{G})}{\Omega_q} \left[-\frac{16\pi}{G^2} + \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \left(v_1 + \frac{3}{2} \frac{v_2}{\alpha} - \frac{v_2}{4\alpha^2} G^2 \right) \right] \exp\left(-\frac{G^2}{4\alpha}\right) \quad (31)$$

$$\alpha_1 Z_v = \frac{4\pi Z_v}{\Omega_q} \left(\frac{Z_v}{4\alpha} + \frac{\sqrt{\pi v_1}}{4\alpha^{3/2}} + \frac{3\sqrt{\pi v_2}}{8\alpha^{5/2}} \right) \quad (32)$$

ここで、 $\vec{\mathbf{R}}$ はスーパーセルの格子ベクトル、 \mathbf{q} はスーパーセル内のイオンの位置ベクトルであり、また $\Omega_q = \Omega / N^{ion}$ である。

しかし、これを用いた全エネルギー計算の結果は精度が悪く、問題がある。また第1原理計算である以上、局所擬ポテンシャルも第1原理的に求められる必要がある。この理由から、新しいシリコンの局所擬ポテンシャルを開発することにした。

本研究では、A-H局所擬ポテンシャル型の関数を用い、そのパラメータだけを第1原理的に非線形最適化問題を解いて求める。その際、A-H局所擬ポテンシャルのパラメータを初期値として、Powell法³⁷⁾を用いて解く。また目的関数は、次のC. W. Greeff等³⁸⁾が考案したものを用いる。

$$\|O\|^2 = \langle \phi | O^2 | \phi \rangle \quad (33)$$

$$O = \varepsilon |\tilde{\phi}\rangle \langle \tilde{\phi}| - \varepsilon |\phi\rangle \langle \phi| \quad (34)$$

ここで、 ϕ と ε は原子軌道関数とそのエネルギー固有値であり、 $\tilde{\phi}$ と ε は局所擬ポテンシャルを用い

34) W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, W. H. Freeman and Company, 1980.

35) G. B. Bachelet et al., "Pseudopotentials that work"; D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials"; N. Troullier et al., "Efficient pseudopotentials".

36) J. A. Appelbaum et al., "Self-Consistent Pseudopotential".

37) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran*, 2nd edition, Cambridge, New York, 1992, pp.409-411.

38) C. W. Greeff and W. A. Lester, Jr. "A soft Hartree-Fock pseudopotential for carbon with application to quantum Monte Carlo", *J. Chem. Phys.* vol.109, 1962, pp.1607-1612.

て得られる擬原子軌道関数とそのエネルギー固有値である。これを最小化するということは、 $\langle \hat{\phi} | \phi \rangle$ を最大化し、 $\bar{\epsilon} - \epsilon$ を最小化することになる。

ただし本研究では、(33)式をそのまま使用せずに、少し修正を加えた次の目的関数を最適化する。

$$F = \|O\|^2 - a \int_0^\infty \left[\frac{d}{dr} V_{ps}^{atom}(\tilde{r}) \right]^2 r^2 dr \quad (35)$$

(35)式第2項を新たに加えた理由は、局所擬ポテンシャルが滑らかになるようにするためである。係数 a は小さければ $F \approx \|O\|^2$ となり、求められた擬ポテンシャルは現実の物性をより正確に表すことになると考えられるが、その反面、フーリエ級数に展開した際に多くの平面波を必要とするため、擬ポテンシャルを用いる意味がなくなってしまう。そこで、今回は試行錯誤的に係数 a が、 5×10^{-4} 、 7.5×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} の場合について局所擬ポテンシャルを求めた。

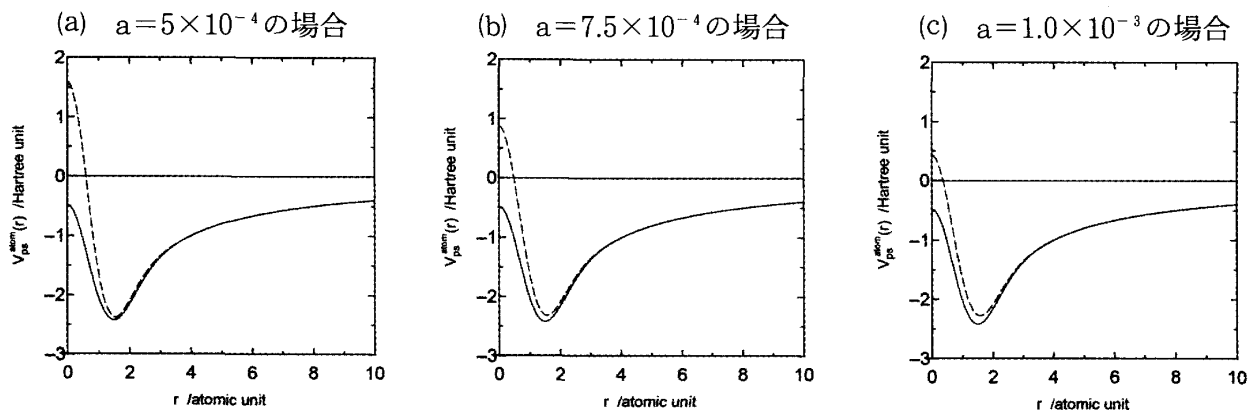
図2に最適化によって得られた擬ポテンシャルを示す。A-H局所擬ポテンシャルと今回求められた局所擬ポテンシャルを比較すると、係数 a がいずれの場合も、 $r=3.5a.u.$ 以上では、ほぼ一致している。また、図2(a)のように a の値が小さい場合は原子核付近で擬ポテンシャルが急激に変化し、(c)のように a の値が大きい場合は逆に緩やかに変化する。これは、(35)式第2項の影響を係数 a が調節している為である。

図3に擬原子軌道関数の動径成分を示す。本来であれば、ノルム保存型にするためにカットオフ距離 ($r_c \approx 2a.u.$) で、擬原子軌道関数は外側の原子軌道関数に接続するが、今回はそのようにせず、全ての範囲でSchrödinger方程式を解いている。擬原子軌道関数と原子軌道関数を比較すると、図3(a)のように a の値が小さい場合は擬原子軌道関数が原子軌道関数に近く、逆に図3(c)のように a の値が大きい場合は、わずかではあるが擬原子軌道関数が原子軌道関数から離れている。また、表1に示す原子軌道関数と擬原子軌道関数のエネルギー固有値の比較を見ると、セルフ・コンシステントな計算によって得られた擬原子軌道は、比較的、原子軌道を上手く再現していることがわかる。

表1. 原子軌道関数と擬原子軌道関数のエネルギー固有値の比較

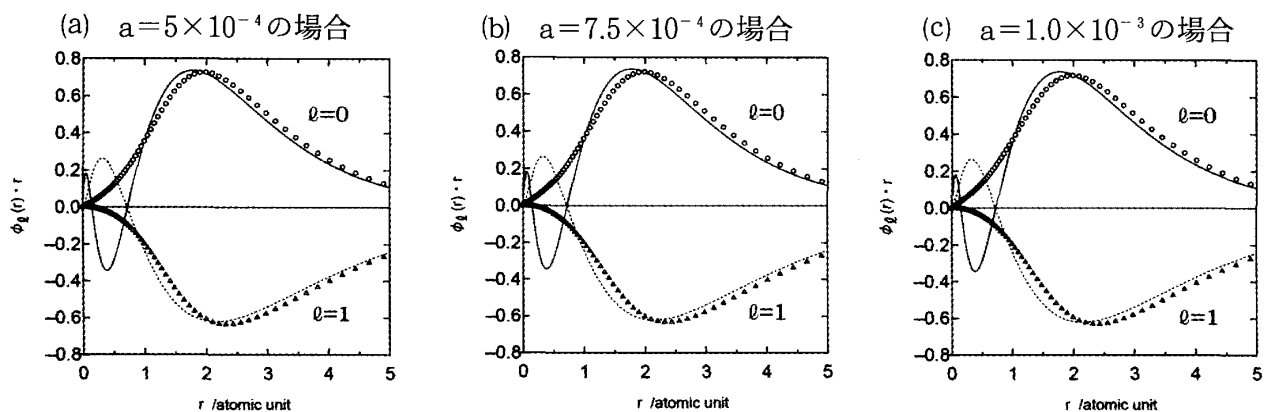
原子軌道	原子軌道関数の エネルギー固有値 (Ry)	擬原子軌道関数のエネルギー固有値 (Ry)		
		$a=5 \times 10^{-4}$	$a=7.5 \times 10^{-4}$	$a=1.0 \times 10^{-3}$
1s	-130.3684	—	—	—
2s	— 10.1490	—	—	—
2p	— 7.0289	—	—	—
3s	— 0.7972	-0.7987	-0.7968	-0.7950
3p	— 0.3075	-0.3211	-0.3201	-0.3192

図2. A-H型の局所擬ポテンシャル



(注) 実線はA-H局所擬ポテンシャル、破線は今回求めた局所擬ポテンシャルである。

図3. 擬原子軌道関数の動径成分



(注) 実線はシリコン原子の3s原子軌道関数、点線は3p原子軌道関数、白丸は3s擬原子軌道関数、白三角は3p擬原子軌道関数を表す。

IV. 第1原理局所擬ポテンシャルの評価

前章で求めた局所擬ポテンシャルの有効性を評価するために、その擬ポテンシャルを用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法で、結晶シリコンの全エネルギー計算³⁹⁾を行った。電子の運動エネルギー汎関数には、Perrot汎関数を用いた。精度の高い計算結果と比較する為、BHS非局所擬ポテンシャルを用いたCar-Parrinello法による計算を行った。

計算した系は、単純立方格子中に8個のシリコン原子が入ったダイヤモンド構造である。したがって、計算される全エネルギーも結晶シリコン原子8個分の値となる。電子の相関エネルギー密度汎関数は、D. M. Ceperley等⁴⁰⁾による量子モンテカルロ法の計算結果からJ. P. Perdew等⁴¹⁾が求めた内挿式を用いて計算している。また高速フーリエ変換のメッシュは、16×16×16とした。系の全エネルギーの最小化には最急降下法を用いた。またその際、収束は6桁で打ち切った。Car-Parrinello法とOrbital-Free第1原理分子動力学法における基底関数の数は、それぞれ437個、1213個とした。また、Car-Parrinello法における \vec{k} 点はMonkhorst等⁴²⁾による特殊点を用いた。

39) ここで言う全エネルギーとは、(電子系の全エネルギー E_{tot}) + (イオン間の静電エネルギー E_{II})である。

40) D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the Electron Gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.* vol.45, 1980, pp.566-569.

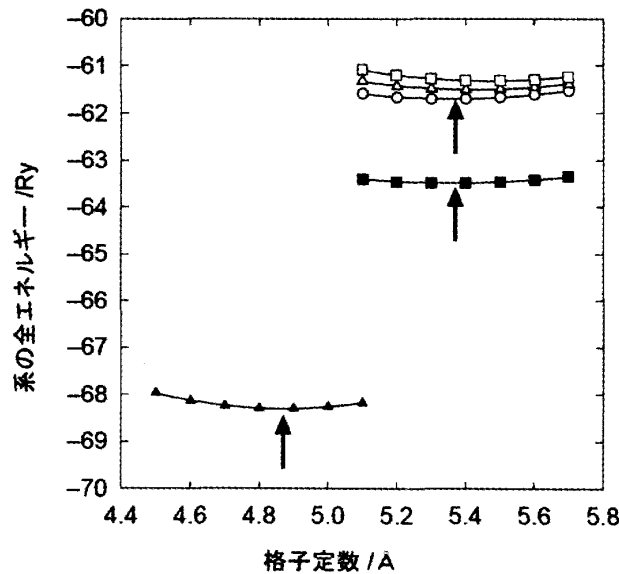
41) J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many electron systems", *Phys. Rev. B* vol.23, 1981, pp.5048-5079.

42) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* vol.13, 1976, pp.5188-5192.

安定な格子定数を求める為、格子定数を 0.1\AA ずつ変化させて系の全エネルギーを求めた。その結果を図4に示す。計算結果は2次関数でフィッティングしているが、その場合のピアソン積率相関係数は、全て0.99以上であり、2次関数で十分にフィッティングできていることがわかる。また、矢印はその2次関数の最小値を示し、最小値における格子定数と全エネルギー、及びBHS非局所擬ポテンシャルを用いた結果に対するそれらの値の誤差を表2に示す。BHS非局所擬ポテンシャルを用いた結果に対して、A-H局所擬ポテンシャルを用いた結果は、格子定数の誤差が約 -9.3% 、全エネルギーの誤差が約 -7.5% である。それに対し、今回求めたA-H型 ($a=5.0\times 10^{-4}$) の局所擬ポテンシャルの場合、格子定数の誤差が約 -0.1% 、全エネルギーの誤差が約 2.9% であり、A-H局所擬ポテンシャルと比較して、精度が改善されていることがわかる。また同じA-H型局所擬ポテンシャルの場合でも、(35)式の係数 a を大きくした結果は誤差が大きくなっている。これは、本来、係数 a を零に近づけるのが理想的であるが、フーリエ級数展開する際の収束を早める為に係数 a を調整していることに起因する。しかし、いずれにしてもA-H局所擬ポテンシャルを用いた場合と比較して、計算結果が改善されていることがわかる。

以上から、今回求めたA-H型の局所擬ポテンシャルは、これまでのA-H局所擬ポテンシャルと比較して、結晶シリコンの物性を良く再現し、物性研究に有効であることがわかる。また、A-H局所擬ポテンシャルは、実験結果を再現するように決められた経験的なパラメータを用いているが、今回開発したA-H型の局所擬ポテンシャルは、第1原理的に求められた局所擬ポテンシャルという意味では、第1原理計算に適したものと言える。

図4. 系の全エネルギーの格子定数依存性



(注) ▲はA-H局所擬ポテンシャルを用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法による結果、■はBHS非局所擬ポテンシャルを用いたCar-Parrinello法による結果、○, △, □は(35)式において、それぞれ $a=5\times 10^{-4}$, 7.5×10^{-4} , 1.0×10^{-3} として得られた擬ポテンシャルを用いたOrbital-Free第1原理分子動力学法による結果を示す。また実線は、計算結果を2次関数でフィッティングした結果であり、矢印は2次関数の最小値、つまり計算から得られた格子定数を示す。

表 2. 格子定数と全エネルギーの比較

計算に用いた 擬ポテンシャル	格子定数 (Å)	格子定数の 誤差	全エネルギー (Ry)	全エネルギーの 誤差
BHS	5.37	—	-63.52	—
A-H型 ($a=5.0 \times 10^{-4}$)	5.36	-0.1%	-61.70	2.9%
A-H型 ($a=7.5 \times 10^{-4}$)	5.42	1.0%	-61.48	3.2%
A-H型 ($a=1.0 \times 10^{-3}$)	5.46	1.7%	-61.25	3.6%
A-H	4.87	-9.3%	-68.31	-7.5%

(注) 誤差とは、BHS局所擬ポテンシャルに対する誤差である。

V. まとめ

1964年に誕生した密度汎関数理論は、この40年余りの間に理論が改良され、計算手法が発展してきた。そして計算機の進歩と共に、その実用性が次第に認められてきた。特にCar-Parrinello法の登場は、必要な計算機のメモリを格段に減らし、さらに第1原理分子動力学法という物性研究にとっては画期的なツールを提供し、静的物性だけではなく、安定構造の決定や動的物性の研究を可能とした。しかし、更に大きな系を扱うには、理論だけでなく計算手法や計算機の進歩が不可欠であった。

そのような状況で、M. Pearson等によるOrbital-Free第1原理分子動力学法が登場し、更に大きな系を扱うことができるようになった。しかし、Orbital-Free第1原理分子動力学法では局所擬ポテンシャルを用いるため、その精度が計算結果に大きく影響を与えてしまうという欠点がある。また、局所擬ポテンシャルは実験データを再現するように経験的に求められたものが多く、第1原理計算に使用するには抵抗がある。そこで、今回は第1原理的に求められたシリコンの局所擬ポテンシャルを開発し、その評価をおこなった。

結晶シリコンの全エネルギー、及び格子定数の計算による評価の結果、今回開発した局所擬ポテンシャルは、これまでのA-H局所擬ポテンシャルと比較して、結晶シリコンの静的物性を良く再現し、物性研究に有効であることがわかった。

今後の課題としては、結晶シリコンの静的な物性だけでなく、動的な物性の評価も必要である。また、Orbital-Free第1原理分子動力学法の今後の課題としては、更に精度の良い運動エネルギー汎関数の開発が挙げられる。

参考文献

- R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Berlin, Springer-Verlag, 1990.
- W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, W. H. Freeman and Company, 1980.
- C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 6th ed.*, New York, John Wiley & Sons, 1986.
- S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, New York, Plenum Press, 1983.
- R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York, Oxford University Press, 1989.
- A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Tokyo, Macmillan, 1982.