

光電子強度分布計算ソフト SPADExp

田中 宏明 （東京大学 物性研究所/理学系研究科物理学専攻）

2023 年 8 月 18 日

目次

第 1 章	計算理論	5
1.1	Hartree-Fock-Slater 方程式	6
1.2	原子ポテンシャルの計算	10
1.3	動径波動関数のための特殊関数論	17
1.4	Kohn-Sham 系の非占有状態計算	33
1.5	光電子強度計算	42
第 2 章	ソフトウェア	47
2.1	OpenMX/ADPACK における原子軌道・擬原子軌道	48
2.2	GUI_tools ディレクトリ	51
2.3	OpenMX_tools ディレクトリ	54
2.4	SPADExp_GUI ディレクトリ	56
2.5	Main_program ディレクトリ	58
参考文献		67

第 1 章

計算理論

1.1 Hartree-Fock-Slater 方程式

原子ポテンシャルによる補正を加えた平面波で終状態を表現するためには、自己無撞着な原子ポテンシャルを求める必要がある。ここでは、Hartree-Fock-Slater 方程式（HFS 方程式）により原子ポテンシャルを求める方法を説明する。

1.1.1 原子単位系

以下の議論は、次の4つの物理定数を省略した**原子単位系**で行う。

- 電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
- Bohr 半径 $a_0 = 0.5292$ Å
- 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C
- Dirac 定数 $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J·s

SI 単位系における値は文献 [1] よりとった。この結果、エネルギーの単位は $E_h = 27.2114$ eV、波数の単位は $1/a_0 = 1.890$ Å⁻¹ となる。文献 [2] ではエネルギーの単位に Ryberg ($E_h/2$) を用いているので、係数が2倍ずれている場合がある。

1.1.2 自由電子ガスにおける交換相関項

HFS 方程式では、交換相関項を局所密度近似（local density approximation, LDA）によって表す。そこで、実空間個数密度 n の自由電子ガスにおける交換相関項を求める。

十分大きい体積 V の3次元空間において、自由電子ガスの波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と固有エネルギー $E(\mathbf{k})$ は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 \quad (1.1)$$

の関係になる。Fermi 波数を k_F で表すと、波数空間の個数密度は $1/(2\pi)^3$ であることから

$$n = 2 \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.2)$$

の関係になる。 k_F について解くと、

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (1.3)$$

である。

$|\mathbf{k}| < k_F$ を電子が占有しているときの交換相関エネルギーを、Hartree-Fock 近似で求める。片方のスピンのみについて計算する。

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) \quad (1.4)$$

$$= -\frac{1}{2V^2} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (1.5)$$

$\mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ を新たな積分変数として、

$$= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_3 \frac{1}{|\mathbf{r}_3|} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_3} \quad (1.6)$$

$\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i$ の方向を主軸にとる極座標表示に直すと、

$$= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j} \int_0^\infty r_3^2 dr_3 \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{r_3} e^{iK r_3 \cos \theta} \quad (K = |\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|) \quad (1.7)$$

$$= -\sum_{i,j} \frac{\pi}{iKV} \int_0^\infty (e^{iK r_3} - e^{-iK r_3}) dr_3 \quad (1.8)$$

収束因子 $e^{-\eta r}$ を付けて積分し、

$$= -\sum_{i,j} \frac{2\pi}{K^2 V} \quad (1.9)$$

を得る。次に \mathbf{k}_i を固定し \mathbf{k}_j について和を取ると、

$$E_{\text{xc}} = -\frac{2\pi}{V} \sum_i \int_{|\mathbf{k}_j| < k_F} d^3 \mathbf{k}_j \frac{1}{K^2} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.10)$$

\mathbf{k}_i の方向を主軸にとる極座標表示に直すと、

$$= -\frac{1}{4\pi^2} \sum_i \int_0^{k_F} k_j^2 dk_j \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos \theta} \quad (k_i = |\mathbf{k}_i|, k_j = |\mathbf{k}_j|) \quad (1.11)$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{1}{k_i} \int_0^{k_F} dk_j k_j (\log |k_i + k_j| - \log |k_i - k_j|) \quad (1.12)$$

ここで、

$$\int_0^b x \log |x + a| dx = \left[\frac{1}{2} x^2 \log |x + a| - \frac{1}{4} x^2 + \frac{a}{2} x - \frac{a^2}{2} \log |x + a| \right]_0^b \quad (1.13)$$

$$= \frac{b^2 - a^2}{2} \log |b + a| - \frac{1}{4} b^2 + \frac{ab}{2} + \frac{a^2}{2} \log |a| \quad (1.14)$$

であることを用いると

$$E_{\text{xc}} = -\frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{1}{k_i} \left[\frac{k_F^2 - k_i^2}{1} (\log |k_F + k_i| - \log |k_F - k_i|) + k_F k_i \right] \quad (1.15)$$

$$= -\frac{k_F}{2\pi} \sum_i \left(1 + \frac{k_F^2 - k_i^2}{2k_F k_i} \log \left| \frac{k_i + k_F}{k_i - k_F} \right| \right) \quad (1.16)$$

となる。最後に \mathbf{k}_i について和を取ると、

$$E_{\text{xc}} = -2k_F \int_0^{k_F} k_i^2 dk_i \left(1 + \frac{k_F^2 - k_i^2}{2k_F k_i} \log \left| \frac{k_i + k_F}{k_i - k_F} \right| \right) \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1.17)$$

$$= -\frac{k_F^4 V}{12\pi^3} + \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_F} dk_i k_i (k_i^2 - k_F^2) (\log |k_i + k_F| - \log |k_i - k_F|) \quad (1.18)$$

ここで、

$$\int_0^b x(x^2 - a^2) \log |x + a| dx = \left[\left(\frac{1}{4} x^4 - \frac{a^2}{2} x^2 \right) \log |x + a| - \frac{1}{16} x^4 + \frac{a}{12} x^3 + \frac{a^2}{8} x^2 - \frac{a^3}{4} x + \frac{a^4}{4} \log |x + a| \right]_0^b \quad (1.19)$$

$$= \frac{(b^2 - a^2)^2}{4} \log |b + a| + \frac{1}{48} (-3b^4 + 4ab^3 + 6a^2b^2 - 12a^3b) - \frac{a^4}{4} \log |a| \quad (1.20)$$

を利用し、

$$E_{\text{xc}} = -\frac{k_F^4 V}{12\pi^3} - \frac{k_F^4 V}{24\pi^3} = -\frac{k_F^4 V}{8\pi^3} \quad (1.21)$$

もう一方のスピンについてもエネルギーの値は同じであるから、1 電子あたりの交換相関エネルギーは

$$e_{xc} = 2E_{xc} \times \frac{1}{nV} = -\frac{3k_F}{4\pi} \quad (1.22)$$

である。エネルギーの計算では二重カウントを避けるために半分にしているので、ポテンシャルはこの倍となる。すなわち、

$$V_{xc} = 2e_{xc} = -3 \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (1.23)$$

が LDA における交換相関ポテンシャルである。

1.1.3 HFS 方程式

HFS 方程式は、角度方向を平均化した Hartree-Fock 方程式である。ポテンシャルが球対称になることから、波動関数は動径関数と球面調和関数に分けることができる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.24)$$

このとき、 $P_{nl}(r)$ に対する HFS 方程式は以下のようになる。

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \quad (1.25)$$

ポテンシャル $V(r)$ は、原子核由来、Hartree 項、Fock 項の和であり、

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \sigma(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\sigma(r')}{r'} dr' - 3 \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (1.26)$$

$$\sigma(r) = \sum_{nl} w_{nl} (P_{nl}(r))^2 \quad (1.27)$$

$$\rho(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2} \quad (1.28)$$

となる。 w_{nl} は軌道の占有数、 Z は原子番号であり、入力パラメータとして与えられる。 $\sigma(r)$ は角度方向を積分した個数密度、 $\rho(r)$ は単位体積あたりの個数密度である。原子ポテンシャル $V(r)$ が自己無撞着になった時が、求める原子ポテンシャルである。

1.1.4 Thomas-Fermi ポテンシャル

HFS 方程式を自己無撞着に解く場合、ポテンシャルの初期値は Thomas-Fermi ポテンシャル [22] で与えられる。原点に電荷 Z の原子核をおき、 Z 個の電子が原子核を囲んでいる状態を考える。原子核と電子によるポテンシャルを $V(r)$ 、電子密度を $\rho(r)$ で表す。また、自由電子ガスと同じような電子密度と Fermi 波数 $k_F(r)$ の関係式 $\rho(r) = k_F(r)^3 / 3\pi^2$ が成り立つとする。

Fermi 準位はポテンシャルと Fermi 波数によって決まるが空間分布なく一様であるはずなので、

$$E_F = \frac{1}{2} k_F(r)^2 + V(r) = \text{const.} = 0 \quad (1.29)$$

が成り立つ。 k_F を $\rho(r)$ で表し、ポテンシャル $V(r)$ は電場 $\phi(r)$ を用いて $-\phi(r)$ と表せるので、

$$E_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 \rho(r))^{2/3} - \phi(r) \quad (1.30)$$

であり、電場に対する Poisson 方程式

$$\Delta\phi(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\rho(r) \text{ は電子の個数密度であることに注意}) \quad (1.31)$$

と連立させて

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} (\phi(r) + E_F) = \frac{4}{3\pi} (2(\phi(r) + E_F))^{3/2} \quad (1.32)$$

を得る。

新たな関数 $f(r)$ を

$$f(r) = \frac{r}{Z} (\phi(r) + E_F) \quad (1.33)$$

で定めると、 $r \rightarrow 0$ では $\phi(r) \rightarrow Z/r$ が支配的なので $f(r) \rightarrow 1$ 、 $r \rightarrow \infty$ では電子密度、ポテンシャルともにゼロになるので $f(r) \rightarrow 0$ の境界条件を持つ。代入して整理すると、

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} f(r) = \frac{4}{3\pi} r^{-3/2} Z^{1/2} (2f(r))^{3/2} \quad (1.34)$$

$$\iff \frac{d^2}{dr^2} f(r) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{1}{r^{1/2}} f(r)^{3/2} \quad (1.35)$$

$r = \mu x$ の変数変換によって係数が簡単になるとすると、 $g(x) = f(r) = f(\mu x)$ として

$$\frac{1}{\mu^2} \frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{1}{(\mu x)^{1/2}} g(x)^{3/2} \quad (1.36)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{\mu^{3/2}}{x^{1/2}} g(x)^{3/2} \quad \therefore \mu = \left(\frac{3\pi}{2^{7/2} Z^{1/2}} \right)^{2/3} = \frac{1}{2Z^{1/3}} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \quad (1.37)$$

このスケーリングにより、解くべき方程式は

$$\frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{g(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (1.38)$$

となり、Thomas-Fermi ポテンシャルは

$$V(r) = -\frac{Z}{r} g(r/\mu), \quad V(\mu x) = -\frac{Z}{\mu x} g(x) \quad (1.39)$$

で求められる。

1.2 原子ポテンシャルの計算

Hartree-Fock-Slater 方程式 (HFS 方程式) により原子ポテンシャルを数値計算する手順を説明する。

1.2.1 微分方程式の数値計算

1 階微分方程式への帰着

以下の議論で出てくる微分方程式は、すべて

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x) = F(f(x), x) \quad (1.40)$$

の形であり、 $x \geq 0$ の範囲で解かれる。さらに、 $F(f(x), x) = -a(x) \cdot f(x)$ の形で表せるものも多い^{*1}。このとき、 $f'(x) = \frac{d}{dx} f(x)$ を用いて

$$\frac{d}{dx} \begin{pmatrix} f(x) \\ f'(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f'(x) \\ F(f(x), x) \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

のような連立 1 階微分方程式に変形することができる。

Euler 法

Euler 法は x_i での値のみを用いて x_{i+1} での値を計算する方法である。 $x \geq 0$ の範囲で $0 = x_0 < x_1 < \dots < x_i < x_{i+1} < \dots$ を満たす点列 x_i ($i = 0, 1, \dots$) をとる。このとき、点の間隔 $x_{i+1} - x_i$ は必ずしも一定である必要はない。また、 $x_0 = 0$ における初期値 $f(0)$, $f'(0)$ は与えられているとする。 x_{i+1} における $f(x_{i+1})$ および $f'(x_{i+1})$ の値は、 x_i での値から次のように求められる。

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) \quad (1.42)$$

$$f'(x_{i+1}) = f'(x_i) + F(f(x_i), x_i)(x_{i+1} - x_i) \quad (1.43)$$

Euler 法はステップ幅に比例する誤差を生じる 1 次の方法である [4] ため計算精度は後述の方法に劣るが、等間隔グリッドである必要がないため汎用性は高い。

4 次 Runge-Kutta 法

4 次 Runge-Kutta 法の一般形は以下のように表される。縦ベクトル $\mathbf{y}(x)$ に関する 1 次微分方程式

$$\frac{d}{dx} \mathbf{y}(x) = \mathbf{f}(\mathbf{y}(x), x) \quad (1.44)$$

があり、点列 x_i を幅 h で等間隔にとるとき、

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{f}(\mathbf{y}(x_i), x_i) \quad (1.45)$$

$$\mathbf{k}_2 = \mathbf{f}(\mathbf{y}(x_i) + h\mathbf{k}_1/2, x_i + h/2) \quad (1.46)$$

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{f}(\mathbf{y}(x_i) + h\mathbf{k}_2/2, x_i + h/2) \quad (1.47)$$

$$\mathbf{k}_4 = \mathbf{f}(\mathbf{y}(x_i) + h\mathbf{k}_3, x_i + h) \quad (1.48)$$

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + h \left[\frac{1}{6}\mathbf{k}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{k}_2 + \frac{1}{3}\mathbf{k}_3 + \frac{1}{6}\mathbf{k}_4 \right] \quad (1.49)$$

によって \mathbf{y}_{i+1} を求める。 $\mathbf{f}(\mathbf{y}(x), x)$ は $\mathbf{y}(x)$ と同じ次元の縦ベクトルを返す関数である。この方法は、誤差が刻み幅 h の 4 次比例する [4] ため、刻み幅を小さくしたときの精度向上が効率的である。

^{*1} 負符号は Numerov 法の表式に合わせて付けた。

4 次 Runge-Kutta 法を今の場合に当てはめると、

$$k_1 = f'(x_i) \quad k'_1 = F(f(x_i), x_i) \quad (1.50)$$

$$k_2 = f'(x_i) + hk'_1/2 \quad k'_2 = F(f(x_i) + hk_1/2, x_i + h/2) \quad (1.51)$$

$$k_3 = f'(x_i) + hk'_2/2 \quad k'_3 = F(f(x_i) + hk_2/2, x_i + h/2) \quad (1.52)$$

$$k_4 = f'(x_i) + hk'_3 \quad k'_4 = F(f(x_i) + hk_3, x_i + h) \quad (1.53)$$

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + h \left[\frac{1}{6}k_1 + \frac{1}{3}k_2 + \frac{1}{3}k_3 + \frac{1}{6}k_4 \right] \quad f'(x_{i+1}) = f'(x_i) + h \left[\frac{1}{6}k'_1 + \frac{1}{3}k'_2 + \frac{1}{3}k'_3 + \frac{1}{6}k'_4 \right] \quad (1.54)$$

となる。

Numerov 法

Numerov 法は、 $F(f(x), x) = -a(x) \cdot f(x)$ となっている場合のみ使うことのできる手法である。連立形式は使わず、以下のような式で値を計算する。

$$f(x_{i+1}) = \frac{2(1 - 5h^2a(x_i)/12)f(x_i) - (1 + h^2a(x_{i-1})/12)f(x_{i-1})}{1 + h^2a(x_{i+1})/12} \quad (1.55)$$

h は点列の間隔であり、一定値である必要がある。

上の式は以下のように導かれる [4]。陰的 Störmer 法の公式

$$f(x_{i+1}) - 2f(x_i) + f(x_{i-1}) = \frac{h^2}{12} \left(F(f(x_{i+1}), x_{i+1}) + 10F(f(x_i), x_i) + F(f(x_{i-1}), x_{i-1}) \right) + O(h^6) \quad (1.56)$$

の右辺に現れる $F(f(x), x)$ を $-a(x) \cdot f(x)$ で置き換え、左辺に $f(x_{i+1})$ を集めて整理することで式 (1.55) となる。

実際の数値計算における点列の取り方

本プログラムでは、点列をいくつかのブロックに分け、各ブロック内で等間隔に並ぶようにとる。既定値は表 1.1 の通りである。

表 1.1 既定の点列の取り方。

最初の点	最後の点	間隔	間隔の個数	最初の点の座標	最後の点の座標
0	40	0.0025	40	0	0.1
40	80	0.005	40	0.1	0.3
80	120	0.01	40	0.3	0.7
120	160	0.02	40	0.7	1.5
160	200	0.04	40	1.5	3.1
200	240	0.08	40	3.1	6.3
240	280	0.16	40	6.3	12.7
280	320	0.32	40	12.7	25.5
320	360	0.64	40	25.5	51.1
360	400	1.28	40	51.1	102.3
400	440	2.56	40	102.3	204.7

1.2.2 Thomas-Fermi ポテンシャルの計算

Thomas-Fermi ポテンシャルを求めるための微分方程式は

$$\frac{d}{dx^2}g(x) = F(g(x), x) = \frac{g(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (1.57)$$

である。Numerov 法は使えない形式であり、Euler 法または 4 次 Runge-Kutta 法によって解くことができる。ただし、間隔が等間隔でないブロック間については、4 次 Runge-Kutta 法は使えないため Euler 法で行う。

境界条件により $g(0) = 1$ であるが、 $g'(0)$ の値は定まらない。もう一つの境界条件 $g(x) \rightarrow 0$ を満たす適切な $g'(0)$ ($x \rightarrow \infty$) を探す必要がある。また、数値計算の過程で $g(x_i) < 0$ となった場合、2 分の 3 乗ができなため $g(x_{i+1})$ およびそれ以降の計算はできなくなる。

実際の計算では、点列の最後 x_N で $g(x_N)$ が閾値以下になる $g'(0)$ を 2 分法によって探す。初期値 $g'(0) = g'$ を用いて計算した $g(x_N)$ を $g(x_N; g')$ で表す。ただし、計算の途中で $g(x_i) < 0$ となった場合は数値計算を終了し、 $g(x_N; g') = g(x_i)$ とする。以下の手順で計算は実行される。

1. g'_0 および g'_1 を、 $g(x_N; g'_0) < 0 < g(x_N; g'_1)$ となるように探す。
2. $g'_2 = (g'_0 + g'_1)/2$ をとり、 $g(x_N; g'_2)$ を計算する。
3. $g(x_N; g'_2) < 0$ であれば、 g'_0 の値を g'_2 で置き換える。 $g(x_N; g'_2) > 0$ で閾値以上であれば、 g'_1 の値を g'_2 で置き換える。 $g(x_N; g'_2) > 0$ で閾値以下であれば、このときの $g(x_i)$ が求める Thomas-Fermi ポテンシャルである。
4. $g(x_N; g'_2) > 0$ で閾値以下の場合以外は、2. に戻って再度計算を行う。

数値計算により得られた $g(x)$ は図 1.1 の通りである。先行研究 [3] と同様の結果が得られている。

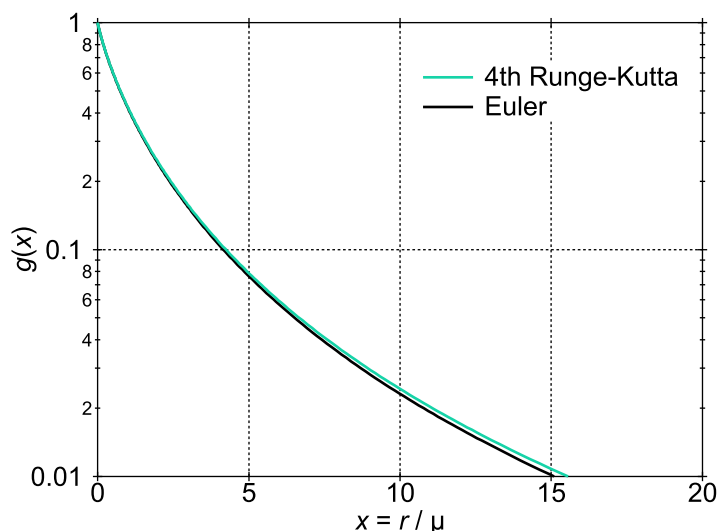


図 1.1 Thomas-Fermi ポテンシャル関数 $g(x)$ 。

1.2.3 球対称ポテンシャルにおける Schrödinger 方程式

計算手順

HFS 方程式ではポテンシャル $V(r)$ は球対称であり、動径方向の Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \quad (1.58)$$

となる。Thomas-Fermi スケーリング $r = \mu x$ を適用して整理すると、 $P_{nl}(r) = p_{nl}(x)$, $V(r) = v(x)$ として

$$\frac{d^2}{dx^2} p_{nl}(x) = \left[\frac{l(l+1)}{x^2} + 2\mu^2(v(x) - E_{nl}) \right] p_{nl}(x) \quad (1.59)$$

となる。点列 x_i におけるポテンシャル $v(x_i)$ が与えられている状況を考えるので、Euler 法または Numerov 法で計算ができる。4 次 Runge-Kutta 法は $x_i + h/2$ での値も必要となるため使用できない。 n および l は与えられており、節が $n - l - 1$ 個ある解とその時の E_{nl} を探す。原点で正則な束縛解は、 $p_{nl}(0) = 0$ および $p_{nl}(x) \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) を満たす。後者は、計算範囲の最後の点 x_N に対し $p_{nl}(x_N) = 0$ の条件で近似される。

原点での境界条件 $p_{nl}(0) = 0$ および $p'_{nl}(0)$ に対する適当な初期条件から $p_{nl}(x_i)$ を求めていく手順は Thomas-Fermi ポテンシャルの時と同様である。しかし、 x が大きいところでの数値誤差が大きく、二分法によって $p_{nl}(x_N) = 0$ を満たす固有値 E_{nl} を探すのは難しい。そこで、 E_{nl} の試行値が与えられたとき波動関数 $p_{nl}(x_i)$ は以下のように計算する。

1. 式 (1.59) の右辺にある関数 $l(l+1)/x^2 + 2\mu^2(v(x) - E_{nl})$ は、 $x \rightarrow \infty$ で $-E_{nl} > 0$ となる。そこで、最後に関数の値が負から正に変わる点を x_0 とすると、 E_{nl} が適切な固有値のとき $x > x_0$ の範囲で $p_{nl}(x)$ は単調増加し節を持たない。
2. 計算範囲を、 $0 \leq x < x_0 \times \text{const.}$ で定める。定数 const. は 8 程度が適切であり、用意していた点列の最後が $x_0 \times \text{const.}$ より小さければ前者を境界値とする。
3. $0 \leq x \leq x_0$ の範囲は $x = 0$ から外側に解き、 $p_{nl}^{\text{out}}(x_i)$ を得る。 $x_0 \leq x$ の範囲は境界から内側に解き、 $p_{nl}^{\text{in}}(x_i)$ を得る。それぞれの計算において、1 階微分の初期値は適当に与える。
4. 節の個数は $0 \leq x \leq x_0$ の範囲にあるもののみを数える。
5. 式 (1.59) は線型微分方程式であるから、解の定数倍もまた解である。 $p_{nl}^{\text{out}}(x_i)$ と $p_{nl}^{\text{in}}(x_i)$ が $x = x_0$ で連続になるようスケールを合わせることができ、このときに 1 階微分も連続になっていれば適切な解を得られたことになる。関数が連続になるようスケールを合わせたときに 1 階微分も連続になるかどうかは、対数微分 $\frac{1}{p_{nl}(x)} \frac{d}{dx} p_{nl}(x) = \frac{d}{dx} \log(p_{nl}(x))$ が一致するかを調べればよい。
6. 対数微分が一致しない場合、次節の方法により固有エネルギーの誤差 ΔE を推定できる。

はじめに手順 1.-4. を行い、節の個数が $n - l - 1$ 個になる範囲で最大の E_{nl} を求める^{*2}。節の個数を調べることで E_{nl} の値をある程度推定できたら、次は手順 1.-6. を全て行い、固有エネルギーの推定値を変化させていく。これを $|\Delta E|$ が閾値以下になるまで続けられ、最終的に得られた E_{nl} が固有値となり、 $p_{nl}(x_i)$ を規格化すれば波動関数が得られる。

対数微分の差から固有エネルギーの誤差を推定する方法

式 (1.59) を少し変形し、微分方程式

$$\frac{d^2}{dx^2} p(x) + (V(x) - \varepsilon) p(x) = 0 \quad (1.60)$$

^{*2} 境界条件および節の個数の条件を満たす E_{nl} からわずかでも大きくなると、節が 1 つ増えるため。

および境界条件 $p(0) = 0$, $p(x) \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) を満たす解 $p(x)$ および固有値 ε を求める状況を考える。境界条件を満たすが $x = x_0$ で不連続または微分可能でない解 $q(x) = p(x) + \Delta p(x)$ と固有値 $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ が得られたときに $\Delta\varepsilon$ を推定する。

$q(x)$ および $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ は $x = x_0$ 以外で式 (1.60) を満たすので、代入して差の1次をとると

$$\frac{d^2}{dx^2} \Delta p(x) + (V(x) - \varepsilon) \Delta p(x) - \Delta\varepsilon \cdot p(x) = 0 \quad (1.61)$$

$p(x)$ をかけて積分すると、

$$\int_0^{x_0} \left[p(x) \frac{d^2}{dx^2} \Delta p(x) + (V(x) - \varepsilon) p(x) \Delta p(x) - \Delta\varepsilon \cdot p(x)^2 \right] dx = 0 \quad (1.62)$$

$$\iff \int_0^{x_0} \left[p(x) \frac{d^2}{dx^2} \Delta p(x) - \Delta p(x) \frac{d^2}{dx^2} p(x) \right] dx = \Delta\varepsilon \int_0^{x_0} p(x)^2 dx \quad (\because \text{式 (1.60) を } (V(x) - \varepsilon)p(x) \text{ に適用}) \quad (1.63)$$

$$\iff \left[p(x) \frac{d}{dx} \Delta p(x) - \Delta p(x) \frac{d}{dx} p(x) \right]_0^{x_0} = \Delta\varepsilon \int_0^{x_0} p(x)^2 dx \quad (1.64)$$

$$\iff \left[p(x)^2 \Delta \left(\frac{1}{p(x)} \frac{d}{dx} p(x) \right) \right]_0^{x_0} = \Delta\varepsilon \int_0^{x_0} p(x)^2 dx \quad (1.65)$$

$$\iff p(x_0)^2 \Delta \left(\frac{1}{p(x_0)} \frac{d}{dx} p(x_0) \right) = \Delta\varepsilon \int_0^{x_0} p(x)^2 dx \quad (\because p(0) = 0) \quad (1.66)$$

を得る。積分範囲 $[x_0, \infty]$ についても負符号が付く以外は同様。 $q(x)$ を用いて差分表記を書き直すと、

$$p(x_0)^2 \left[\frac{1}{q(x_0 - 0)} \frac{d}{dx} q(x_0 - 0) - \frac{1}{p(x_0)} \frac{d}{dx} p(x_0) \right] = \Delta\varepsilon \int_0^{x_0} p(x)^2 dx \quad (1.67)$$

$$-p(x_0)^2 \left[\frac{1}{q(x_0 + 0)} \frac{d}{dx} q(x_0 + 0) - \frac{1}{p(x_0)} \frac{d}{dx} p(x_0) \right] = \Delta\varepsilon \int_{x_0}^{\infty} p(x)^2 dx \quad (1.68)$$

$p(x)$ は求められないので $q(x)$ で代用し、左辺第2項が消えるように整理することで

$$\Delta\varepsilon = \frac{\frac{1}{q(x_0 - 0)} \frac{d}{dx} q(x_0 - 0) - \frac{1}{q(x_0 + 0)} \frac{d}{dx} q(x_0 + 0)}{\frac{1}{q(x_0 - 0)^2} \int_0^{x_0} q(x)^2 dx + \frac{1}{q(x_0 + 0)^2} \int_{x_0}^{\infty} q(x)^2 dx} \quad (1.69)$$

を得る。式を見てわかるように、数値計算で得られた $p_{nl}^{\text{out}}(x_i)$ および $p_{nl}^{\text{in}}(x_i)$ をスケーリングせずに $q(x)$ として使用できる。

Thomas-Fermi ポテンシャルを用いた計算例

Thomas-Fermi ポテンシャルを用い、固有エネルギー E_{nl} の Z 依存性を調べると図 1.2 のようになった。この結果は先行研究 [3] とよく一致している。

1.2.4 自己無撞着な原子ポテンシャルの計算

ポテンシャルの修正

HFS 方程式におけるポテンシャル $V(r)$ は、前に述べた通り

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \sigma(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\sigma(r')}{r'} dr' - 3 \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (1.70)$$

$$\sigma(r) = \sum_{nl} w_{nl} (P_{nl}(r))^2 \quad (1.71)$$

$$\rho(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2} \quad (1.72)$$

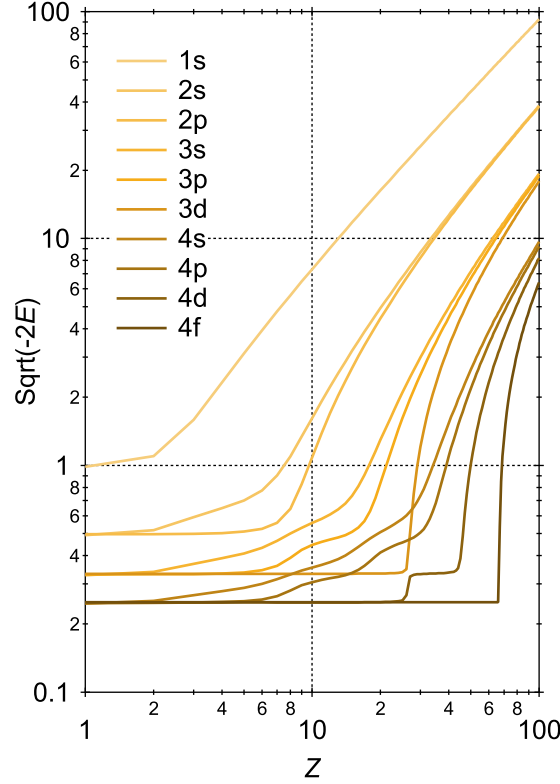


図 1.2 Thomas-Fermi ポテンシャルにおける固有エネルギー。先行研究 [3] は Rydberg 単位系であり、それに合わせるため縦軸は $\sqrt{-E}$ ではなく $\sqrt{-2E}$ にしている。

である。実際の計算においては、 $r = \mu x$ によるスケーリングを行い、

$$V(x_i) = -\frac{Z}{\mu x_i} + \frac{1}{x_i} \sum_{j=0}^{i-1} \sigma(x_j)(x_{j+1} - x_j) + \sum_{j=i}^{N-1} \frac{\sigma(x_j)}{x_j}(x_{j+1} - x_j) - 3 \left(\frac{3\rho(x_i)}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (1.73)$$

$$\sigma(x_i) = \sum_{nl} w_{nl} (P_{nl}(x_i))^2 \quad (1.74)$$

$$\rho(x_i) = \frac{\sigma(x_i)}{4\pi(\mu x_i)^2} \quad (1.75)$$

を用いる。さらに、 $x \rightarrow \infty$ での振る舞いは $V(x_i) \sim -1/\mu x_i$ になるべきであるため、

$$V_{\text{modified}}(x_i) = \begin{cases} V(x_i) & V(x_i) < -\frac{1}{\mu x_i} \\ -\frac{1}{\mu x_i} & V(x_i) > -\frac{1}{\mu x_i} \end{cases} \quad (1.76)$$

の修正を挟む。修正後のポテンシャル $V_{\text{modified}}(x_i)$ を用いて、動径方向の Schrödinger 方程式 (1.59) を解く。

SCF 収束

j 回目の入力ポテンシャル $V^{(j)}(x_i)$, $V_{\text{modified}}^{(j)}(x_i)$ を用いて j 回目の計算を行ったのち、 $j+1$ 回目の計算に用いる入力ポテンシャルは単純混合法によって定める。 j 回目の計算で求めた波動関数によって得られたポテンシャルを $V(x_i)$, $V_{\text{modified}}(x_i)$ とすると、

$$V^{(j+1)}(x_i) = (1-A)V(x_i) + A \cdot V^{(j)}(x_i), \quad V_{\text{modified}}^{(j+1)}(x_i) = (1-A)V_{\text{modified}}(x_i) + A \cdot V_{\text{modified}}^{(j)}(x_i) \quad (1.77)$$

である。混合比 A は 0 から 1 の間であり、0.5 に設定すると適切に収束した。

収束の判定は、以下に示すパラメータ α , β を用いる。

$$\alpha_j = \max_i \left| \frac{V^{(j)}(x_i) - V^{(j+1)}(x_i)}{V^{(j)}(x_i)} \right| \quad (1.78)$$

$$\beta_j = \max_i \left| \mu x_i V^{(j)}(x_i) - \mu x_i V^{(j+1)}(x_i) \right| \quad (1.79)$$

両方が閾値以下になったときに収束と定める。

計算例

炭素原子の場合、 $Z = 6$ 、占有数は $w_{10} = 2$, $w_{20} = 2$, $w_{21} = 2$ となる。実際に計算を行った結果が図 1.3 である。先行研究 [2] の結果とよく一致している。

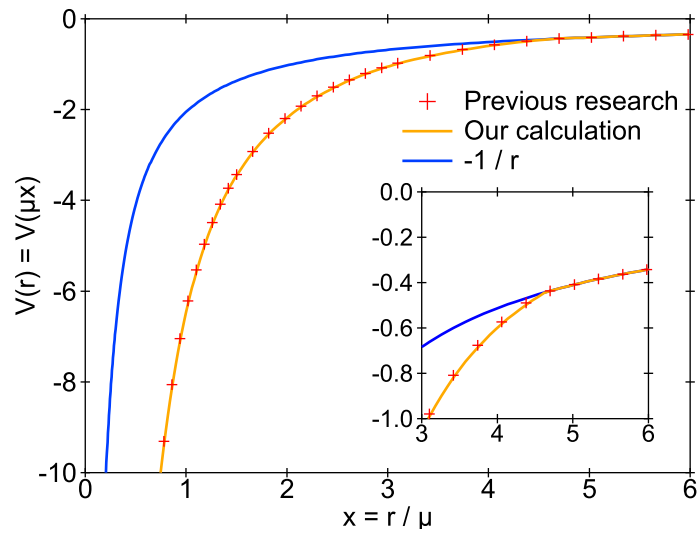


図 1.3 炭素原子における自己無撞着なポテンシャル。インセットは、 $V(x) = -1/\mu x$ への修正が加わる部分付近の拡大図である。

1.3 動径波動関数のための特殊関数論

方向依存性がなく距離 r にのみ依存するポテンシャル $V(r)$ 中での波動関数を解析するために必要な特殊関数について、その性質を述べる。

1.3.1 ガンマ関数

定義

ガンマ関数は階乗 $n!$ の自然な拡張であり、以下の式で定義される。

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (1.80)$$

性質

まず、 $x = 1$ のとき

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1 \quad (1.81)$$

である。次に、部分積分により

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt \quad (1.82)$$

$$= \left[-e^{-t} t^{x-1} \right]_0^{\infty} + (x-1) \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-2} dt = (x-1) \Gamma(x-1) \quad (1.83)$$

が得られる。式 (1.81) と式 (1.83) から、 x が正整数 n の場合

$$\Gamma(n) = (n-1)(n-2) \cdot 1 \cdot \Gamma(1) = (n-1)! \quad (1.84)$$

となる。

次に、 x が半整数の場合を考える。

$$\Gamma(1/2) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{-1/2} dt \quad (1.85)$$

$$= 2 \int_0^{\infty} e^{-u^2} du \quad (t = u^2, \quad dt = 2u du) \quad (1.86)$$

$$= \sqrt{\pi} \quad (1.87)$$

であることから、

$$\Gamma(n+1/2) = (n-1/2)(n-3/2) \cdot 1/2 \cdot \Gamma(1/2) \quad (1.88)$$

$$= \frac{(2n-1)!}{(n-1)! \cdot 2^{n-1}} \sqrt{\pi} \quad (1.89)$$

$$= \frac{(2n-1)!}{(n-1)! \cdot 2^{2n-1}} \sqrt{\pi} \quad (n \geq 1) \quad (1.90)$$

である。 $n = 0$ の場合も含めた表式にするには、分母と分子に $2n$ を掛けて

$$\Gamma(n+1/2) = \frac{(2n)!}{n! \cdot 2^{2n}} \sqrt{\pi} \quad (1.91)$$

とすればよい。

x が 0 および負の整数でなければ式 (1.80) は発散しないので、ガンマ関数の定義域を複素数空間に拡張することができる。このとき、

$$\Gamma(z^*) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z^*-1} dt = \left[\int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt \right]^* = \Gamma(z)^* \quad (1.92)$$

が成り立つ。

1.3.2 Bessel 関数・球 Bessel 関数

$V(r) = 0$ のときの Schrödinger 方程式の解は球 Bessel 関数に帰着する。さらに変換を施すことで、球 Bessel 関数を Bessel 関数を用いて表すことができる。

球 Bessel 関数から Bessel 関数への変換

$V(r) = 0$ の動径方向 Schrödinger 方程式を $x = kr$ によって変数変換することで、球 Bessel 関数に帰着できる。球 Bessel 関数の満たす微分方程式は、

$$\left[x^2 \frac{d^2}{dx^2} + 2x \frac{d}{dx} + (x^2 - l(l+1)) \right] j_l(x) = 0 \quad (1.93)$$

これを、Bessel 微分方程式

$$\left[x^2 \frac{d^2}{dx^2} + x \frac{d}{dx} + (x^2 - \nu^2) \right] J_\nu(x) = 0 \quad (1.94)$$

に変換することを考える。 $j_l(x) = x^{-1/2} f(x)$ とおくと

$$\frac{d}{dx} j_l(x) = x^{-1/2} \frac{df(x)}{dx} - \frac{1}{2} x^{-3/2} f(x) \quad (1.95)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} j_l(x) = x^{-1/2} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} - x^{-3/2} \frac{df(x)}{dx} + \frac{3}{4} x^{-5/2} f(x) \quad (1.96)$$

となり、代入して整理すると

$$\left[x^2 \frac{d^2}{dx^2} + x \frac{d}{dx} + (x^2 - (l+1/2)^2) \right] f(x) = 0 \quad (1.97)$$

を得る。ここから、球 Bessel 関数 $j_l(x)$ を Bessel 関数 $J_\nu(x)$ で表すと

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \quad (1.98)$$

となることが分かる。係数 $\sqrt{\pi/2}$ は後の便宜のために付けた。

Bessel 関数の級数展開

Bessel 関数 $J_\nu(x)$ を、級数展開により求める。以下、いくつかの議論は ν が半整数 $l+1/2$ であることを想定して行う。

まず、Bessel 関数を

$$J_\nu(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j x^{c+j}, \quad a_0 \neq 0 \quad (1.99)$$

で級数展開する。

$$\frac{d}{dx} J_\nu(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j (c+j) x^{c+j-1} \quad (1.100)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} J_\nu(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j (c+j)(c+j-1) x^{c+j-2} \quad (1.101)$$

となることから、代入して整理すると

$$\sum_{j=0}^{\infty} a_j \left[((c+j)^2 - \nu^2) x^{c+j} + x^{c+j+2} \right] = 0 \quad (1.102)$$

を得る。 x^{c+j} の項を取り出すと、

$$j = 0, 1: a_j((c+j)^2 - \nu^2) = 0 \quad (1.103)$$

$$j \geq 2: a_j((c+j)^2 - \nu^2) + a_{j-2} = 0 \iff a_j = \frac{-1}{(c+j)^2 - \nu^2} a_{j-2} \quad ((c+j)^2 - \nu^2 \neq 0 \text{ のとき}) \quad (1.104)$$

となる。 $a_0 \neq 0$ の条件から、 $c = \pm \nu$ であることが分かる。

次に $j = 1$ の式を考えると、 $(c+j)^2 - \nu^2 = \pm 2\nu + 1$ であることから、 $\nu = \pm 1/2$ の場合以外は $a_1 = 0$ が必要である。従って、式 (1.104) より帰納的に j が奇数の項は全て消えることが分かる。 $\nu = \pm 1/2$ の場合についても、 $a_1 = 0$ としても一般性を失わないことが以下のようにして分かる。まず $\nu = 1/2$ のとき、 $c = -\nu = -1/2$ の解が非零の a_1 を持てる。 $X(x, y) = -1/(x^2 - y^2)$ とすると ($x = c + j$, $y = \nu$ に相当)、解は

$$c = \nu = 1/2: J_\nu(x) = a_0 x^{1/2} + X(5/2, 1/2) a_0 x^{5/2} + X(9/2, 1/2) X(5/2, 1/2) a_0 x^{9/2} + \dots \quad (1.105)$$

$$c = -\nu = -1/2: J_\nu(x) = a_0 x^{-1/2} + X(3/2, 1/2) a_0 x^{3/2} + X(7/2, 1/2) X(3/2, 1/2) a_0 x^{7/2} \dots \\ + a_1 x^{1/2} + X(5/2, 1/2) a_1 x^{5/2} + X(9/2, 1/2) X(5/2, 1/2) a_1 x^{9/2} + \dots \quad (1.106)$$

と表される。しかし、式 (1.106) の a_1 に由来する項は式 (1.105) の定数倍であることから差し引くことができ、 $a_1 = 0$ として考えることができる。 $\nu = -1/2$ のときも同様。

以上より、 a_j は $j = 2k$ ($k = 0, 1, \dots$) となる偶数のときに非零の値を取る。 ν が半整数のとき、式 (1.104) の分母がゼロとなる $j = \mp 2\nu$ の条件は満たされない。^{*3} 従って、 a_{2k} は a_0 から帰納的に求めることができる。まず $c = \nu$ のとき、

$$X(c+j, \nu) = -\frac{1}{(\nu+j)^2 - \nu^2} = \frac{-1}{j(2\nu+j)} \quad (1.107)$$

であり、漸化式 (1.104) を用いて計算すると、

$$a_{2k} = \frac{-1}{4k(\nu+k)} a_{2k-2} \quad (1.108)$$

$$= \frac{-1}{4k(k+j)} \frac{-1}{4(k-1)(\nu+k-1)} a_{2k-4} \quad (1.109)$$

$$= \dots = \frac{(-1)^k}{2^{2k} k! \cdot (\nu+k) \dots (\nu+1)} a_0 \quad (1.110)$$

となる。ここで式 (1.83) を用いると

$$(\nu+k) \dots (\nu+1) = \frac{\Gamma(\nu+k+1)}{\Gamma(\nu+1)} \quad (1.111)$$

となることから、

$$a_{2k} = \frac{(-1)^k \Gamma(\nu+1)}{2^{2k} k! \cdot \Gamma(\nu+k+1)} a_0 \quad (1.112)$$

^{*3} ν が正整数で $c = -\nu$ のとき、式 (1.104) の $j = 2\nu$ を考えると $a_{2\nu-2} = 0$ となる。漸化式を戻っていくと $a_0, \dots, a_{2\nu-2} = 0$ となり、最初に非零となるのは $a_{2\nu}$ である。この場合、 $c = \nu$ と実質同じ解のみが得られる。

であり、さらに

$$a_0 = \frac{1}{2^\nu \Gamma(\nu + 1)} \quad (1.113)$$

とすることで

$$a_{2k} = \frac{(-1)^k}{2^{2k+\nu} k! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \quad (1.114)$$

となる。

$c = -\nu$ のときは、

$$X(c + j, \nu) = \frac{-1}{j(-2\nu + j)} \quad (1.115)$$

となり、

$$a_{2k} = \frac{(-1)^k}{2^{2k-\nu} k! \cdot \Gamma(-\nu + k + 1)} \quad (a_0 = 1/(2^{-\nu} \Gamma(-\nu + 1))) \quad (1.116)$$

である。

以上をまとめると、Bessel 方程式のふたつの解は

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k} \quad (1.117)$$

および $J_{-\nu}(x)$ である。

Neumann 関数

ν が整数でないとき、 $J_\nu(x)$ と $J_{-\nu}(x)$ は Bessel 方程式の線型独立な 2 つの解となる。ただ、 $J_{-\nu}(x)$ の代わりに

$$Y_\nu(x) = \frac{1}{\sin(\nu\pi)} (\cos(\nu\pi) J_\nu(x) - J_{-\nu}(x)) \quad (1.118)$$

で定義される Neumann 関数がよく用いられる。もっとも、 $\nu = l + 1/2$ の半整数のときは

$$Y_{l+1/2}(x) = (-1)^{l+1} J_{-(l+1/2)}(x) \quad (1.119)$$

なので $J_{-(l+1/2)}(x)$ と符号の違いしかない。 $y_l(x) = \sqrt{\pi/2x} \cdot Y_{l+1/2}(x)$ は球 Neumann 関数と呼ばれ、 $x = 0$ で発散する解である。

Bessel 関数の満たす漸化式

$J_\nu(x)$ は、

$$\frac{d}{dx} (x^{-\nu} J_\nu(x)) = -x^{-\nu} J_{\nu+1}(x) \quad (1.120)$$

の漸化式を満たす。実際、級数展開を代入すると

$$\frac{d}{dx} (x^{-\nu} J_\nu(x)) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \frac{2kx^{2k-1}}{2^{2k+\nu}} \quad (1.121)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k-1)! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \frac{x^{2k-1}}{2^{2k+\nu-1}} \quad (k=0 \text{ の項はゼロ}) \quad (1.122)$$

$$= \sum_{K=0}^{\infty} \frac{-(-1)^K}{K! \cdot \Gamma(\nu + K + 2)} \frac{x^{2K+1}}{2^{2K+\nu+1}} \quad (K = k - 1) \quad (1.123)$$

$$= -x^{-\nu} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{(-1)^K}{K! \cdot \Gamma(\nu + K + 2)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2K+\nu+1} \quad (1.124)$$

$$= -x^{-\nu} J_{\nu+1}(x) \quad (1.125)$$

となっている。

また、

$$\frac{d}{dx} \left(x^\nu J_\nu(x) \right) = x^\nu J_{\nu-1}(x) \quad (1.126)$$

の漸化式も満たす。級数展開を代入すると

$$\frac{d}{dx} \left(x^\nu J_\nu(x) \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(\nu + k + 1)} \frac{(2k + 2\nu)x^{2k+2\nu-1}}{2^{2k+\nu}} \quad (1.127)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k-1)! \cdot \Gamma(\nu + k)} \frac{x^{2k+2\nu-1}}{2^{2k+\nu-1}} \quad (\because \Gamma(\nu + k + 1) = (\nu + k)\Gamma(\nu + k)) \quad (1.128)$$

$$= x^\nu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(\nu + k)} \left(\frac{x}{2} \right)^{2k+\nu-1} \quad (1.129)$$

$$= x^\nu J_{\nu-1}(x) \quad (1.130)$$

となる。

球 Bessel 関数・球 Neumann 関数の表式

前節の漸化式および、 $\nu = 1/2$ での Bessel 関数

$$J_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{x}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(k + 1 + 1/2)} \left(\frac{x}{2} \right)^{2k} \quad (1.131)$$

$$= \sqrt{\frac{x}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k (k+1)! \cdot 2^{2k+2}}{k! \cdot (2k+2)! \cdot \sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{2} \right)^{2k} \quad (\because (1.91)) \quad (1.132)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k+1)!} x^{2k+1} = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin x \quad (1.133)$$

から、 ν が正の半整数のときの Bessel 関数は

$$J_{l+1/2}(x) = -x^{l-1/2} \frac{d}{dx} \left(x^{-(l-1/2)} J_{l-1/2}(x) \right) \quad (1.134)$$

$$= -x^{l-1/2} \frac{d}{dx} \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x^{-(l-3/2)} J_{l-3/2}(x) \right) \right) \quad (1.135)$$

$$= (-1)^l x^{l+1/2} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l x^{-1/2} J_{1/2}(x) \quad (1.136)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} (-1)^l x^{l+1/2} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \quad (1.137)$$

であり、球 Bessel 関数は

$$j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \quad (1.138)$$

と表すことができる。

球 Bessel 関数の具体的な表式は以下のようになる。

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \quad (1.139)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \quad (1.140)$$

$$j_2(x) = \frac{(3 - x^2) \sin x - 3x \cos x}{x^3} \quad (1.141)$$

$$j_3(x) = \frac{(15 - 6x^2) \sin x + (x^3 - 15x) \cos x}{x^4} \quad (1.142)$$

$$j_4(x) = \frac{(x^4 - 45x^2 + 105) \sin x + (10x^3 - 105x) \cos x}{x^5} \quad (1.143)$$

また、 $\nu = -1/2$ での Bessel 関数

$$J_{-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2}{x}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! \cdot \Gamma(k + 1/2)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k} \quad (1.144)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{x}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k k! \cdot 2^{2k}}{k! \cdot (2k)! \cdot \sqrt{\pi}} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k} \quad (\because (1.91)) \quad (1.145)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(2k)!} x^{2k} = \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos x \quad (1.146)$$

から、 ν が負の半整数のときの Bessel 関数は

$$J_{-l-1/2}(x) = x^{l-1/2} \frac{d}{dx} \left(x^{-l+1/2} J_{-l+1/2}(x) \right) \quad (1.147)$$

$$= x^{l-1/2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x^{-l+3/2} J_{-l+3/2}(x) \right) \right) \quad (1.148)$$

$$= x^{l+1/2} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l x^{-1/2} J_{-1/2}(x) \quad (1.149)$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} x^{l+1/2} \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \quad (1.150)$$

であり、球 Neumann 関数は

$$y_l(x) = (-1)^{l+1} x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \quad (1.151)$$

と表される。

漸近形

$x \rightarrow 0$ の漸近形は、級数展開で x の最低次の項が一番支配的になるので、

$$J_\nu(x) \sim \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \frac{1}{\Gamma(\nu + 1)} \quad (1.152)$$

である。ここから、球 Bessel 関数の漸近形は

$$j_l(x) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \left(\frac{x}{2}\right)^{l+1/2} \frac{1}{\Gamma(l + 1 + 1/2)} \quad (1.153)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2x}} \left(\frac{x}{2}\right)^{l+1/2} \frac{(l + 1)! \cdot 2^{2l+2}}{(2l + 2)! \cdot \sqrt{\pi}} \quad (\because (1.91)) \quad (1.154)$$

$$= \frac{2^l l!}{(2l + 1)!} x^l \quad (1.155)$$

と求められる。

$x \rightarrow \infty$ の漸近形は、前節の表式で三角関数を微分し続けた項が一番支配的になるので

$$j_l(x) \sim (-1)^l \frac{1}{x} \frac{d^l}{dx^l} \sin x \quad (1.156)$$

$$= \frac{1}{x} \frac{(-1)^l}{2i} \left(i^l \operatorname{cis}(x) - (-i)^l \operatorname{cis}(-x) \right) \quad (1.157)$$

$$= \frac{1}{x} \frac{\operatorname{cis}(x - l\pi/2) - \operatorname{cis}(-(x - l\pi/2))}{2i} \quad (1.158)$$

$$= \frac{\sin(x - l\pi/2)}{x} \quad (1.159)$$

であり、球 Neumann 関数の場合は

$$y_l(x) \sim (-1)^{l+1} \frac{1}{x} \frac{d^l}{dx^l} \cos x \quad (1.160)$$

$$= \frac{1}{x} \frac{(-1)^{l+1}}{2} \left(i^l \operatorname{cis}(x) + (-i)^l \operatorname{cis}(-x) \right) \quad (1.161)$$

$$= \frac{-1}{x} \frac{\operatorname{cis}(x - l\pi/2) + \operatorname{cis}(-(x - l\pi/2))}{2} \quad (1.162)$$

$$= -\frac{\cos(x - l\pi/2)}{x} \quad (1.163)$$

である。 $\operatorname{cis}(x) = e^{ix} = \cos x + i \sin x$ である。

1.3.3 Coulomb 波動関数

Coulomb 波動関数は、Coulomb ポテンシャル $V(r) = -1/r$ が存在するときの Schrödinger 方程式の解である。

合流型超幾何級数への変換

Coulomb ポテンシャル下における動径方向の Schrödinger 方程式を、 $E = k^2/2$ および $r = x/k$ の変数変換によって整理すると

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + 1 + \frac{2}{kx} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] f(x) = 0 \quad (1.164)$$

を得る。

まず、これを Whittaker 関数

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} + \frac{\kappa}{z} + \frac{1/4 - \mu^2}{z^2} \right] g(z) = 0 \quad (1.165)$$

に変換することを考える。 $x = z/2i$ を用いると、

$$(1.164) \iff \left[-4 \frac{d^2}{dz^2} + 1 + \frac{4i}{kz} + \frac{4l(l+1)}{z^2} \right] f(z/2i) = 0 \quad (1.166)$$

$$\iff \left[\frac{d^2}{dz^2} - \frac{1}{4} - \frac{i}{kz} + \frac{1/4 - (l+1/2)^2}{z^2} \right] f(z/2i) = 0 \quad (1.167)$$

となるので、

$$g(z) = f(x) = f(z/2i), \quad \kappa = -\frac{i}{k}, \quad \mu = l + \frac{1}{2} \quad (1.168)$$

の対応関係が得られる。

次に、Whittaker 関数を合流型超幾何級数

$$\left[z \frac{d^2}{dz^2} + (b-z) \frac{d}{dz} - a \right] h(z) = 0 \quad (1.169)$$

に変換する。 $g(z) = e^{-z/2} z^{\mu+1/2} h(z)$ を代入すると、

$$\frac{d}{dz} g(z) = -\frac{1}{2} e^{-z/2} z^{\mu+1/2} h(z) + (\mu + 1/2) e^{-z/2} z^{\mu-1/2} h(z) + e^{-z/2} z^{\mu+1/2} \frac{dh(z)}{dz} \quad (1.170)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dz^2} g(z) &= \frac{1}{4} e^{-z/2} z^{\mu+1/2} h(z) + (\mu^2 - 1/4) e^{-z/2} z^{\mu-3/2} h(z) + e^{-z/2} z^{\mu+1/2} \frac{d^2 h(z)}{dz^2} \\ &\quad + 2 \left[-\frac{\mu + 1/2}{2} e^{-z/2} z^{\mu-1/2} h(z) - \frac{1}{2} e^{-z/2} z^{\mu+1/2} \frac{dh(z)}{dz} + (\mu + 1/2) e^{-z/2} z^{\mu-1/2} \frac{dh(z)}{dz} \right] \end{aligned} \quad (1.171)$$

より

$$(1.165) \iff \left[\frac{d^2}{dz^2} + \left(-1 + \frac{2\mu + 1}{z} \right) \frac{d}{dz} + \frac{\kappa - (\mu + 1/2)}{z} \right] h(z) = 0 \quad (1.172)$$

$$\iff \left[z \frac{d^2}{dz^2} + (2\mu + 1 - z) \frac{d}{dz} - (\mu - \kappa + 1/2) \right] h(z) = 0 \quad (1.173)$$

となる。これから、

$$b = 2\mu + 1 = 2(l + 1), \quad a = \mu - \kappa + \frac{1}{2} = l + 1 + \frac{i}{k} \quad (1.174)$$

の対応関係となる。

合流型超幾何級数の正則解、非正則解はそれぞれ $M(a, b, z)$ および $U(a, b, z)$ で表される。

$$M(a, b, z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s}{(b)_s s!} z^s \quad (1.175)$$

ここで、

$$(a)_s = a(a+1) \cdots (a+s-1), \quad (a)_0 = 1 \quad (1.176)$$

は Pochhammer 記号である。 $U(a, b, z)$ は a と b の値により表式が変わる。今の場合は、

$$\begin{aligned} U(a, n+1, z) &= \frac{(-1)^{n+1}}{n! \Gamma(a-n)} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(n+1)_k k!} z^k (\log z + \psi(a+k) - \psi(1+k) - \psi(n+k+1)) \\ &\quad + \frac{1}{\Gamma(a)} \sum_{k=1}^n \frac{(k-1)!(1-a+k)_{n-k}}{(n-k)!} z^{-k}, \quad n = 0, 1, \dots, a \neq 0, -1, \dots \end{aligned} \quad (1.177)$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\Gamma(x)} \frac{d\Gamma(x)}{dx} \quad (1.178)$$

であり、 $\psi(x)$ はディガンマ関数と呼ばれる。

漸近形に基づく規格化

$M(a, b, z)$, $U(a, b, z)$ の $z \rightarrow \infty$ における漸近形は、

$$\begin{aligned} M(a, b, z) &\sim \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-b} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(1-a)_s (b-a)_s}{s!} z^{-s} \\ &\quad + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} e^{i\pi a} z^{-a} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s (a-b+1)_s}{s!} (-z)^{-s}, \quad -\frac{\pi}{2} + \delta \leq \arg z \leq \frac{3\pi}{2} - \delta \end{aligned} \quad (1.179)$$

$$U(a, b, z) \sim z^{-a} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(a)_s (a-b+1)_s}{s!} (-z)^{-s}, \quad |\arg z| \leq \frac{3\pi}{2} - \delta \quad (1.180)$$

である。 $z = 2ix$ であり $x \geq 0$ を考えるので、 z の偏角は $\frac{\pi}{2}$ でとることになる。

それぞれの漸近形について、 x の最高次の項のみを取り出す。まず $M(a, b, z)$ については、第 1 項の最高次は z^{a-b} 、第 2 項は z^{-a} であり、

$$z^{a-b} = (2ix)^{-(l+1)+i/k} \quad (1.181)$$

$$= (2x)^{-(l+1)+i/k} \times \exp\left(\frac{\pi i}{2} \cdot (-(l+1) + i/k)\right) \quad (1.182)$$

$$= (2x)^{-(l+1)} e^{-\pi/2k} \text{cis} \left[\frac{\log(2x)}{k} - \frac{\pi(l+1)}{2} \right] \quad (1.183)$$

$$z^{-a} = (2ix)^{-(l+1)-i/k} \quad (1.184)$$

$$= (2x)^{-(l+1)-i/k} \times \exp\left(\frac{\pi i}{2} \cdot (-(l+1) - i/k)\right) \quad (1.185)$$

$$= (2x)^{-(l+1)} e^{\pi/2k} \text{cis} \left[-\frac{\log(2x)}{k} - \frac{\pi(l+1)}{2} \right] \quad (1.186)$$

となるので同じオーダーである。この両者を考慮し、Whittaker 関数から合流型超幾何級数への変換で出てきた $e^{-z/2} z^{\mu+1/2}$ も掛けると

$$e^{-ix} (2ix)^{l+1} \left[\frac{\Gamma(2(l+1))}{\Gamma(l+1+i/k)} e^{2ix} (2x)^{-(l+1)} e^{-\pi/2k} \text{cis} \left(\frac{\log(2x)}{k} - \frac{\pi(l+1)}{2} \right) \right. \\ \left. + \frac{\Gamma(2(l+1))}{\Gamma(l+1-i/k)} e^{i\pi(l+1+i/k)} (2x)^{-(l+1)} e^{\pi/2k} \text{cis} \left(-\frac{\log(2x)}{k} - \frac{\pi(l+1)}{2} \right) \right] \quad (1.187)$$

$$= i^{l+1} (2l+1)! e^{-\pi/2k} \left[\frac{e^{ix}}{\Gamma(l+1+i/k)} \text{cis} \left(\frac{\log(2x)}{k} - \frac{\pi(l+1)}{2} \right) \right. \\ \left. + \frac{e^{-ix}}{\Gamma(l+1-i/k)} \text{cis} \left(-\frac{\log(2x)}{k} + \frac{\pi(l+1)}{2} \right) \right] \quad (1.188)$$

$$= \frac{(-i)i^{l+1} (2l+1)! e^{-\pi/2k}}{|\Gamma(l+1+i/k)|} \left[\text{cis} \left(x + \frac{\log(2x)}{k} - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i/k) \right) - \text{c.c.} \right] \quad (1.189)$$

$$= \frac{2 \cdot i^{l+1} (2l+1)! e^{-\pi/2k}}{|\Gamma(l+1+i/k)|} \sin \left(x + \frac{\log(2x)}{k} - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i/k) \right) \quad (1.190)$$

となる。式変形には式 (1.92) を利用し、c.c. は第 1 項の複素共役を表す。 $f(kr)/r$ の漸近形が球 Bessel 関数の漸近形 $j_l(kr) \rightarrow \sin(kr - l\pi/2)/kr$ と対応するようにすると、 $f(x)$ は

$$f_1(x) = \frac{|\Gamma(l+1+i/k)| \cdot e^{\pi/2k}}{2k \cdot (2l+1)!} e^{-ix} (2x)^{l+1} M(l+1+i/k, 2l+2, 2ix) \quad (1.191)$$

$$f_1(kr) \rightarrow \frac{1}{k} \sin \left(kr + \frac{\log(2kr)}{k} - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i/k) \right) \quad (1.192)$$

と規格化することになる。

$U(a, b, z)$ については、最高次のみとった漸近形が z^{-a} になることから、

$$e^{-ix} (2ix)^{l+1} (2ix)^{-(l+1)-i/k} = e^{\pi/2k} \text{cis}(-x - \log(2x)/k) \quad (1.193)$$

が漸近形として得られ。さらに、 $f(x)$ との適当な線型結合によって

$$f_2(kr) \rightarrow \frac{1}{k} \cos \left(kr + \frac{\log(2kr)}{k} - \frac{l\pi}{2} + \arg \Gamma(l+1-i/k) \right) \quad (1.194)$$

を漸近形として持つ解の存在が分かる。

$f_1(x)$ の $x \rightarrow 0$ での振る舞いを調べる。 $M(a, b, z) \rightarrow 1$ となることから、

$$f_1(x) \rightarrow \frac{|\Gamma(l+1+i/k)| \cdot e^{\pi/2k}}{2k \cdot (2l+1)!} (2x)^{l+1} \quad (1.195)$$

である。すなわち、1 階微分が正になるよう符号を定めればよい。

実関数であること

$f_1(x)$ から実数係数を取り除いた

$$f_0(x) = e^{-ix}(2x)^{l+1}M(l+1+i/k, 2l+2, 2ix) \quad (1.196)$$

について、これが実関数であることを示す。

まず、 $M(a, b, z)$ の表式 (1.175) から

$$M(a, b, z)^* = M(a^*, b^*, z^*) \quad (1.197)$$

である。さらに、合流型超幾何級数の微分方程式から導ける関係式

$$M(a, b, z) = e^z M(b-a, b, -x) \quad (1.198)$$

も用いると、

$$f_0^*(x) = e^{ix}(2x)^{l+1}M(l+1-i/k, 2l+2, -2ix) \quad (1.199)$$

$$= e^{ix}(2x)^{l+1}e^{-2ix}M(l+1+i/k, 2l+2, 2ix) \quad (1.200)$$

$$= e^{-ix}(2x)^{l+1}M(l+1+i/k, 2l+2, 2ix) = f_0(x) \quad (1.201)$$

となることから、 $f_0(x)$ は実関数である。

1.3.4 球面調和関数

球面調和関数は、角運動量の固有状態を表す。

球座標と直交座標の変換

位置ベクトル \mathbf{r} を球座標と直交座標で表すと

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.202)$$

距離 r に関する偏微分を用いた表式

$$f(r + \Delta r, \theta, \varphi) - f(r, \theta, \varphi) = \Delta r \frac{\partial}{\partial r} f(\mathbf{r}) \quad (1.203)$$

を直交座標で表そうとすると、

$$f(r + \Delta r, \theta, \varphi) - f(r, \theta, \varphi) = f(x + \Delta r \sin \theta \cos \varphi, y + \Delta r \sin \theta \sin \varphi, z + \Delta r \cos \theta) - f(x, y, z) \quad (1.204)$$

$$= \Delta r \left[\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \right] f(\mathbf{r}) \quad (1.205)$$

となるので、

$$\frac{\partial}{\partial r} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.206)$$

の関係がある。同様にして、

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z} \quad (1.207)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} \quad (1.208)$$

の関係と、これらの逆変換

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (1.209)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (1.210)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (1.211)$$

が得られる。これらを用いることで、以下の関係式を示すことができる。

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\mathbf{L}^2}{r^2}, \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\mathbf{r} \times \nabla \quad (1.212)$$

$$L_z = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (1.213)$$

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y = e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad (1.214)$$

球面調和関数の導出

\mathbf{L}^2 および L_z の固有状態

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.215)$$

$$L_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.216)$$

を求める。まず、式 (1.213) と式 (1.216) から球面調和関数を

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (1.217)$$

$$L_z \Phi(\varphi) = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi(\varphi) = m \Phi(\varphi) \quad (1.218)$$

と変数分離できる。規格化は、

$$\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \times 1 \quad (1.219)$$

のように、 θ, φ に関する積分がそれぞれ 1 になるようにする。 φ に関する微分方程式は簡単に解くことができ、

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (1.220)$$

となる。 $1/\sqrt{2\pi}$ は規格化のためつけた。

次に $\Theta(\theta)$ を求める。昇降演算子の性質から、 $m = l$ のとき

$$L_+ \left(\Theta_l(\theta) \Phi_l(\varphi) \right) = 0 \quad (1.221)$$

$$\iff \left[\frac{\partial}{\partial \theta} - l \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right] \Theta_l(\theta) = 0 \quad (1.222)$$

となるので、これを解いて

$$\Theta_l(\theta) = (-1)^l \sqrt{\frac{(2l+1)!}{2}} \frac{1}{2^l l!} \sin^l \theta \quad (1.223)$$

となる。関数の規格化は、

$$I_l = \int_0^\pi \sin^{2l+1} \theta d\theta = 2l \int_0^\pi (1 - \sin^2 \theta) \sin^{2l-1} \theta d\theta = 2l(I_{l-1} - I_l) \quad (1.224)$$

$$\therefore I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} \quad (1.225)$$

および $I_0 = 2$ より、

$$I_l = \frac{2l}{2l+1} \frac{2l-2}{2l-1} \cdots \frac{2}{3} I_0 = \frac{2 \cdot (2^l l!)^2}{(2l+1)!} \quad (1.226)$$

であることから行われ、 $(-1)^l$ は後の便宜のためにつけた。

$\Theta_{lm}(\theta)$ が求まったら、昇降演算子の性質

$$L_- Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{lm-1}(\theta, \varphi) \quad (1.227)$$

によって Θ_{lm} を求められる。

$$L_- \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} - m \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_{m-1}(\varphi) \quad (1.228)$$

より

$$\Theta_{lm-1}(\theta) = -\frac{1}{\sqrt{(l+m)(l-m+1)}} \left(\frac{d}{d\theta} + m \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) \Theta_{lm}(\theta) \quad (1.229)$$

ここで、 $x = \cos \theta$ で変数変換することを考えると、 $dx = -\sin \theta d\theta$ であることから

$$\sin^{1-m} \theta \frac{d}{dx} [\sin^m \theta \cdot f(\theta)] = \sin \theta \frac{d}{dx} f(\theta) - m \cos \theta \frac{d\theta}{dx} f(\theta) = - \left(\frac{d}{d\theta} + m \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right) f(\theta) \quad (1.230)$$

が成り立つ。これを代入して

$$\Theta_{lm-1}(\theta) = \frac{\sin^{1-m} \theta}{\sqrt{(l+m)(l-m+1)}} \frac{d}{dx} [\sin^m \theta \cdot \Theta_{lm}(\theta)] \quad (1.231)$$

であり、繰り返して用いることで

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(l+m)!}{(2l)!(l-m)!}} \frac{1}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{dx} \right)^{l-m} \sin^l \theta \cdot \Theta_{ll}(\theta) \quad (1.232)$$

$$= (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{2^l l!}} \frac{1}{\sin^m \theta} \left(\frac{d}{dx} \right)^{l-m} \sin^{2l} \theta \quad (1.233)$$

を得る。前と同様の議論から、

$$\Theta_{lm+1}(\theta) = -\frac{\sin^{1+m} \theta}{\sqrt{(l-m)(l+m+1)}} \frac{d}{dx} [\sin^{-m} \theta \cdot \Theta_{lm}(\theta)] \quad (1.234)$$

も導出できる。

特に $m = 0$ のとき、

$$\Theta_{l0}(\theta) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{1}{2^l l!}} \left(\frac{d}{dx} \right)^l \sin^{2l} \theta = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(\cos \theta) \quad (1.235)$$

となる。ここで、

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l \quad (1.236)$$

は Legendre 多項式の Roudrigues 公式による表現である。 Θ_{l0} に昇降演算子を作用させることで Θ_{lm} を求めることにすると、 $m \geq 0$ として

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x) \quad (1.237)$$

$$\Theta_{l-m}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \sin^m \theta \left(\frac{d}{dx} \right)^m P_l(x) = (-1)^m \Theta_{lm}(\theta) \quad (1.238)$$

となる。

具体的な表式

まず、Legendre 多項式の具体的な表式は以下のようになる。

$$P_0(x) = 1 \quad (1.239)$$

$$P_1(x) = x \quad (1.240)$$

$$P_2(x) = \frac{3}{2}x^2 - \frac{1}{2} \quad (1.241)$$

$$P_3(x) = \frac{5}{2}x^3 - \frac{3}{2}x \quad (1.242)$$

$$P_4(x) = \frac{35}{8}x^4 - \frac{15}{4}x^2 + \frac{3}{8} \quad (1.243)$$

$\Theta_{ll}(\theta)$ に昇降演算子を作用させていき、 $\Theta_{lm}(\theta)$ の具体的な表式が得られる。 $\Theta_{l-m}(\theta)$ は $(-1)^m \Theta_{lm}(\theta)$ で求められるため省略した。

$$\Theta_{00}(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.244)$$

$$\Theta_{11}(\theta) = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \quad (1.245)$$

$$\Theta_{10}(\theta) = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta \quad (1.246)$$

$$\Theta_{22}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta \quad (1.247)$$

$$\Theta_{21}(\theta) = -\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta \quad (1.248)$$

$$\Theta_{20}(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.249)$$

$$\Theta_{33}(\theta) = -\frac{\sqrt{70}}{8} \sin^3 \theta \quad (1.250)$$

$$\Theta_{32}(\theta) = \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta \quad (1.251)$$

$$\Theta_{31}(\theta) = -\frac{\sqrt{42}}{8} (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta \quad (1.252)$$

$$\Theta_{30}(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{7}{2}} (5 \cos^2 \theta - 3) \cos \theta \quad (1.253)$$

$$\Theta_{44}(\theta) = \frac{3\sqrt{35}}{16} \sin^4 \theta \quad (1.254)$$

$$\Theta_{43}(\theta) = -\frac{3\sqrt{70}}{8} \sin^3 \theta \cos \theta \quad (1.255)$$

$$\Theta_{42}(\theta) = \frac{3\sqrt{5}}{8} (7 \cos^2 \theta - 1) \sin^2 \theta \quad (1.256)$$

$$\Theta_{41}(\theta) = -\frac{3\sqrt{10}}{8} (7 \cos^2 \theta - 3) \sin \theta \cos \theta \quad (1.257)$$

$$\Theta_{40}(\theta) = \frac{3\sqrt{2}}{16} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (1.258)$$

1.3.5 球面調和関数の加法定理

2つの極座標方位 (θ, φ) および (θ'', φ'') について、その成す角を ω とする。このとき、

$$P_l(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\theta'', \varphi'') Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.259)$$

が成り立つことを示す。証明は文献 [7] に基づく。

まず、式 (1.235) を変形して

$$P_l(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \Theta_{l0}(\theta') \Phi_0(\varphi') = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_{l0}(\theta', \varphi') \quad (1.260)$$

が得られる。ここで、 (θ', φ') は (θ'', φ'') 方向を極とする極座標方位である。すなわち、 $P_l(\cos \omega)$ は角運動量の固有状態であるから、 (θ, φ) 方向に対する球面調和関数で展開できるはずである。この係数を E_{lm} とおき、

$$P_l(\cos \omega) = \sum_m E_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.261)$$

が成り立つ。

(θ'', φ'') 方向を極 (z 方向) とする直交座標は、例えば

$$\mathbf{e}_x'' = (\cos \theta'' \cos \varphi'', \cos \theta'' \sin \varphi'', -\sin \theta'') \quad (1.262)$$

$$\mathbf{e}_y'' = (-\sin \varphi'', \cos \varphi'', 0) \quad (1.263)$$

$$\mathbf{e}_z'' = (\sin \theta'' \cos \varphi'', \sin \theta'' \sin \varphi'', \cos \theta'') \quad (1.264)$$

と定めることができる。それぞれの間の変換は

$$x = \cos \theta'' \cos \varphi'' x'' - \sin \varphi'' y'' + \sin \theta'' \cos \varphi'' z'' \quad (1.265)$$

$$y = \cos \theta'' \sin \varphi'' x'' + \cos \varphi'' y'' + \sin \theta'' \sin \varphi'' z'' \quad (1.266)$$

$$z = -\sin \theta'' x'' + \cos \theta'' z'' \quad (1.267)$$

$$x'' = \cos \theta'' \cos \varphi'' x + \cos \theta'' \sin \varphi'' y - \sin \theta'' z \quad (1.268)$$

$$y'' = -\sin \varphi'' x + \cos \varphi'' y \quad (1.269)$$

$$z'' = \sin \theta'' \cos \varphi'' x + \sin \theta'' \sin \varphi'' y + \cos \theta'' z \quad (1.270)$$

で与えられる。このとき、関数 $f(x, y, z)$ に角運動量演算子 $L_{z''}$ を作用させることを考えると、

$$L_{z''} f(x, y, z) = -i \left(x'' \frac{\partial}{\partial y''} - y'' \frac{\partial}{\partial x''} \right) f(x, y, z) \quad (1.271)$$

$$= -i \left(\begin{aligned} &(\cos \theta'' \cos \varphi'' x + \cos \theta'' \sin \varphi'' y - \sin \theta'' z) \left(-\sin \varphi'' \frac{\partial}{\partial x} + \cos \varphi'' \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &- (-\sin \varphi'' x + \cos \varphi'' y) \left(\cos \theta'' \cos \varphi'' \frac{\partial}{\partial x} + \cos \theta'' \sin \varphi'' \frac{\partial}{\partial y} - \sin \theta'' \frac{\partial}{\partial z} \right) \end{aligned} \right) f(x, y, z) \quad (1.272)$$

$$= \left[\cos \theta'' L_z + \sin \theta'' \cos \varphi'' L_x + \sin \theta'' \sin \varphi'' L_y \right] f(x, y, z) \quad (1.273)$$

$$= \left[\cos \theta'' L_z + \frac{1}{2} \sin \theta'' e^{-i\varphi''} L_+ + \frac{1}{2} \sin \theta'' e^{i\varphi''} L_- \right] f(x, y, z) \quad (1.274)$$

を得る。これを $P_l(\cos \omega) \sim Y_{l0}(\theta', \varphi')$ に作用させ、 Y_{lm} の項を取り出すと

$$m \cos \theta'' E_{lm} + \frac{1}{2} \sin \theta'' e^{-i\varphi''} \sqrt{(l-m+1)(l+m)} E_{lm-1} + \frac{1}{2} \sin \theta'' e^{i\varphi''} \sqrt{(l+m+1)(l-m)} E_{lm+1} = 0 \quad (1.275)$$

が成り立つことが分かる。

一方で、式 (1.214) を変形すると

$$e^{-i\varphi}L_+ + e^{i\varphi}L_- + 2\frac{\cos\theta}{\sin\theta}L_z = 0 \quad (1.276)$$

が得られる。これを $Y_{lm}(\theta'', \varphi'')$ に作用させて整理すると

$$\begin{aligned} m \cos\theta'' Y_{lm}(\theta'', \varphi'') + \frac{1}{2} \sin\theta'' e^{-i\varphi''} \sqrt{(l-m)(l+m+1)} Y_{lm+1}(\theta'', \varphi'') \\ + \frac{1}{2} \sin\theta'' e^{i\varphi''} \sqrt{(l+m)(l-m+1)} Y_{lm-1}(\theta'', \varphi'') = 0 \end{aligned} \quad (1.277)$$

となる。これは式 (1.275) の複素共役とうまく対応するので、 $E_{lm} = c \times Y_{lm}^*(\theta'', \varphi'')$ が解となる。 c は定数である。

最後に、 $\theta'' = 0$ の場合を考える。まず、 $Y_{lm}(0, \varphi)$ が非零の値を取る条件を調べる。式 (1.233) において、 $l-m$ 回の $x(=\cos\theta)$ の微分が $\sin^{2l}\theta = (1-x^2)^l$ に作用している。 $1-x^2$ の項のうち微分されないものが少なくとも m 個あるので、これが $\sin^{2m}\theta$ になり、分母に $\sin^m\theta$ があることを考えても $m=0$ でなければ $\theta=0$ で非零となる項は出てこない。 Θ_{l-m} は Θ_{lm} と高々符号の違いしかないので同様。従って、 $m=0$ が必要となる。このとき、 $(1-x^2)^l$ を l 回微分することになるが、すべての項を微分しないと $1-x^2$ の項が残る $\theta=0$ ($x=1$) でゼロとなる。このことも加味すると、

$$\Theta_{l0}(0) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{1}{2^l l!} \cdot l! \cdot (-2)^l = \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \quad (1.278)$$

が非零の項である。これを式 (1.260) に代入すると、

$$\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \Theta_{l0}(\theta') \frac{1}{\sqrt{2\pi}} = c \sqrt{\frac{2l+1}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \Theta_{l0}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \quad \therefore c = \frac{4\pi}{2l+1} \quad (1.279)$$

が得られ、目的の式が導出できた。

1.3.6 部分波展開

平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ は球 Bessel 関数と球面調和関数によって展開できる。

まず、 \mathbf{k} が z 軸に平行の場合は

$$e^{ikr \cos\theta} = \sum_l i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta) \quad (1.280)$$

となる。これは次のようにして導かれる。

平面波 $e^{ikr \cos\theta}$ はポテンシャルのない Schrödinger 方程式の解 ($E = k^2/2$) である。他方、 $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ も同じ固有値を持つ解であり、これは完全系を成す。従って、平面波はこれらの線型結合で表されるはずであり、 φ 依存性から $m=0$ のみ考えればよいので

$$e^{ikr \cos\theta} = \sum_l c_l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \quad (1.281)$$

とおく。球ベッセル関数の $r \rightarrow 0$ における漸近形 (1.155) から、 $j_l(kr)$ は r の l 次項となる。対応する $P_l(x)$ の l 次項は、式 (1.236) より

$$\frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l x^{2l} = \frac{(2l)!}{2^l (l!)^2} x^l \quad (1.282)$$

である。以上より、 $(kr \cos\theta)^l$ の項を比較すると

$$\frac{1}{l!} (ikr \cos\theta)^l = c_l \frac{2^l l! (kr)^l}{(2l+1)!} \frac{(2l)! \cdot \cos^l \theta}{2^l (l!)^2} = \frac{c_l}{(2l+1)l!} (kr \cos\theta)^l \quad \therefore c_l = i^l (2l+1) \quad (1.283)$$

となる。

次に、 \mathbf{k} が任意の方向を向いている場合を考える。 \mathbf{r} および \mathbf{k} の方向を (θ, φ) および (θ_k, φ_k) で表し、 \mathbf{r} と \mathbf{k} の成す角を ω で表すと、

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ikr \cos \omega} = \sum_l i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \omega) \quad (1.284)$$

である。さらに、球面調和関数の加法定理

$$P_l(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.285)$$

を用いると

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.286)$$

を得る。

1.4 Kohn-Sham 系の非占有状態計算

OpenMX の Kohn-Sham 系における非占有状態の波動関数を計算する。

1.4.1 Schrödinger 方程式

結合エネルギーと励起エネルギーから光電子状態のエネルギー $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}|\mathbf{k}|^2$ は決まっている。真空準位をゼロエネルギーとする。面内波数 \mathbf{k}_{\parallel} も指定されているので、真空中での波動関数は

$$\psi_{\text{vac}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \theta} \quad (1.287)$$

$$\mathbf{k} = (\mathbf{k}_{\parallel}, k_z) \quad (k_z > 0) \quad (1.288)$$

$$|\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{k}_{\parallel}|^2 + k_z^2 \quad (1.289)$$

と定まる。位相 θ に関する自由度はある。

結晶中 ($0 < z < z_0$) での波動関数 $\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r})$ は、以下の条件を満たすように計算される。

- 同じ固有エネルギー E_{kin} を持つ。
- Bloch 波数空間で一致する面内波数 \mathbf{k}_{\parallel} を持つ。結晶中波動関数に k_z はない。
- 真空側の端で平面波 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \theta}$ に接続する。

コリニアスピンまたはスピンを無視した系において、 $\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r})$ に対する Schrödinger 方程式は

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{nonloc}} \right] \psi_{\text{sol}}(\mathbf{r}) = E_{\text{kin}} \psi_{\text{sol}}(\mathbf{r}) \quad (1.290)$$

となる。 $V(\mathbf{r})$ はポテンシャルの空間分布であり、アップスピン・ダウンスピンについて個別に Gaussian Cube 形式で得られる。 \hat{V}_{nonloc} は擬ポテンシャルの非局所部分であり、分離型

$$\hat{V}_{\text{nonloc}} = \sum_{plm} \lambda_{pl} |\beta_{pl} Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm} \beta_{pl}| \quad (1.291)$$

のように書かれる。 λ_{pl} は定数、 $|\beta_{pl}\rangle$ は動径部分であり、それぞれ擬ポテンシャルファイルから得られる。

1.4.2 分離型擬ポテンシャル

OpenMX の擬ポテンシャルは相対論効果を取り入れており、擬ポテンシャルは軌道角運動量 \mathbf{L} だけではなくスピン角運動量 \mathbf{S} にも依存する。実際、分離型擬ポテンシャルは合成角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ の固有値 $j = l \pm \frac{1}{2}$ を用いている。多重度 p と軌道角運動量 l を固定して考えると、分離型ポテンシャルは

$$\hat{V}_{\text{nonloc}, pl} = \sum_j^{l \pm 1/2} \lambda_{pj} |\beta_{pj} \Phi_j\rangle \langle \Phi_j \beta_{pj}| \quad (1.292)$$

となる。 $|\Phi_j\rangle$ は球面調和関数 $|Y_{lm}\rangle$ とスピン波動関数 $|\sigma\rangle$ を合成して得られる \mathbf{J} の固有状態である。これを軌道成分とスピン成分に分けるには、

$$\hat{V}_{\text{nonloc},pl} = \hat{V}_{\text{nonloc},pl}^{\text{orb}} + \hat{V}_{\text{nonloc},pl}^{\text{spin}} \quad (1.293)$$

$$\hat{V}_{\text{nonloc},pl}^{\text{orb}} = \lambda_{pl} |\beta_{pl} Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm} \beta_{pl}| \quad (1.294)$$

$$\hat{V}_{\text{nonloc},pl}^{\text{spin}} = \lambda_{pl}^{\text{spin}} |\beta_{pl}^{\text{spin}} Y_{lm}\rangle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \langle Y_{lm} \beta_{pl}^{\text{spin}}| \quad (1.295)$$

$$\lambda_{pl} = \frac{1}{2l+1} \left[(l+1) \lambda_{p,l+1/2} + l \lambda_{p,l-1/2} \right] \quad (1.296)$$

$$\beta_{pl}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[(l+1) \beta_{p,l+1/2} + l \beta_{p,l-1/2} \right] \quad (1.297)$$

$$\lambda_{pl}^{\text{spin}} = \frac{2}{2l+1} \left[\lambda_{p,l+1/2} - \lambda_{p,l-1/2} \right] \quad (1.298)$$

$$\beta_{pl}(r) = \frac{2}{2l+1} \left[\beta_{p,l+1/2} - \beta_{p,l-1/2} \right] \quad (1.299)$$

とすればよい。実際、 $j = l \pm \frac{1}{2}$ の固有状態については $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ がそれぞれ $\frac{l}{2}, -\frac{l+1}{2}$ になるため、対応する j 成分のみが残るようになっている。ノンコリニアスピン以外の場合は、 $\hat{V}_{\text{nonloc},pl}^{\text{spin}}$ を無視することになる。

1.4.3 非局所項のない領域の波動関数

非局所項は擬ポテンシャルのカットオフ内でのみ有限のため、スラブ領域の大半は局所ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ のみが効いている。そのため、まずは局所ポテンシャルのみが存在する系で波動関数を計算し、その後非局所項の影響する範囲を議論する。

Fourier 級数展開

面内方向に関する周期性から、波動関数を Fourier 級数展開し

$$\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_{\parallel}} \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (1.300)$$

とする。 \mathbf{g}_{\parallel} は面内の逆格子ベクトルである。また、 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z)$ である。終端面 $z = z_0$ における境界条件は、

$$\psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z_0) = 0 \quad (\mathbf{g}_{\parallel} \neq \mathbf{0}) \quad (1.301)$$

$$\left. \frac{d\psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}}{dz} \right|_{z=z_0} = 0 \quad (\mathbf{g}_{\parallel} \neq \mathbf{0}) \quad (1.302)$$

$$\psi_{\mathbf{0}}(z_0) = e^{ik_z z_0} \quad (1.303)$$

$$\left. \frac{d\psi_{\mathbf{0}}}{dz} \right|_{z=z_0} = ik_z e^{ik_z z_0} \quad (1.304)$$

となる。非局所項を除いた Schrödinger 方程式 (1.290) に代入し、

$$\sum_{\mathbf{g}_{\parallel}} \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}|^2 \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} - \frac{1}{2} \frac{d^2 \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z)}{dz^2} e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} + (V(\mathbf{r}) - E_{\text{kin}}) \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \right] = 0 \quad (1.305)$$

$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}$ で割って整理すると、

$$\sum_{\mathbf{g}_{\parallel}} \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z)}{dz^2} e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} + \left(\frac{1}{2} |\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}|^2 + V(\mathbf{r}) - E_{\text{kin}} \right) \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(z) e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \right] = 0 \quad (1.306)$$

さらに、ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ も面内周期性があることから、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}_{//}}(z) e^{i\mathbf{g}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}} \quad (1.307)$$

$$V_{\mathbf{g}_{//}}(z) = \frac{1}{S} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}} d^2\mathbf{r}_{//}} \quad (1.308)$$

と Fourier 級数展開できる。 S は面内周期の面積である。これも代入し、 $e^{i\mathbf{g}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}}$ に関する項のみ取り出すと

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi_{\mathbf{g}_{//}}(z)}{dz^2} + \left[\frac{1}{2} |\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}|^2 - E_{\text{kin}} \right] \psi_{\mathbf{g}_{//}}(z) + \sum_{\mathbf{g}'_{//}} V_{\mathbf{g}'_{//}}(z) \psi_{\mathbf{g}_{//} - \mathbf{g}'_{//}}(z) = 0 \quad (1.309)$$

を得る。Numerov 法に合わせて整理すると、 $\Psi_{//}(z) = (\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z))$ を縦ベクトルとして

$$\frac{d^2 \Psi_{//}(z)}{dz^2} = - \left[(2E_{\text{kin}} - |\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}|^2) I - 2V_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}(z) \right] \Psi_{//}(z) \quad (1.310)$$

のようになる。 I は単位行列、 $V_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}(z)$ は $V_{\mathbf{g}_{//1} - \mathbf{g}_{//2}}(z)$ を要素とする行列である。

Numerov 法で解く場合、 $|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}|^2/2 < E_{\text{kin}}$ となるように $\mathbf{g}_{//}$ を制限する必要がある。これを満たさない $\mathbf{g}_{//}$ では、真空中での解が波ではなく指数関数になることから不安定である。

バルク接続による解法

まず、最表層以外でのポテンシャルが十分周期的であるため、周期境界条件におけるバルクの非占有状態を計算する。ポテンシャルと波動関数は z 方向にも Fourier 級数展開し、

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.311)$$

$$\psi^{\text{bulk}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = (\mathbf{k}_{//}, k_z - i\kappa_z), \quad \mathbf{g} = (\mathbf{g}_{//}, g_z) \quad (1.312)$$

とする。ここで、Bloch 波数の z 成分 $k_z - i\kappa_z$ は固有値が E_{kin} になるように定める。Schrödinger 方程式に代入して整理すると、

$$|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2 \psi_{\mathbf{g}} + 2 \sum_{\mathbf{g}'} V_{\mathbf{g}'} \psi_{\mathbf{g} - \mathbf{g}'} = 2E_{\text{kin}} \psi_{\mathbf{g}} \quad (|\mathbf{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (1.313)$$

を得る。従って、行列 $H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2}$ を

$$H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2} = \text{diag}(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2) + 2V_{\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2} \quad (1.314)$$

で定める。虚部 $-i\kappa_z$ があるため、 $H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2}$ はエルミートではなく、固有値は実数とは限らない。

バルクの固有状態を計算できたら、これをスラブ上に配置する。線形結合係数はこの後求めるため、仮に a_m とおく。バルク領域の終端を $z = z_b$ で表すと、この領域の波動関数は

$$\psi_{\text{in}}(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \psi_m^{\text{bulk}}(\mathbf{r} - z_b) \quad (1.315)$$

$$= \sum_{m\mathbf{g}} a_m \psi_{m\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}_m + \mathbf{g}) \cdot (\mathbf{r} - z_b)} \quad (1.316)$$

$$= \sum_{\mathbf{g}_{//}} \left[\sum_{g_z m} a_m \psi_{m\mathbf{g}} e^{i(k_{mz} + g_z) \cdot (z - z_b)} e^{\kappa_{mz}(z - z_b)} \right] e^{i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}) \cdot \mathbf{r}_{//}} \quad (1.317)$$

と表せる。前節の表式に合わせれば、

$$\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z) = \sum_{g_z m} a_m \psi_{m\mathbf{g}} e^{i(k_{mz} + g_z) \cdot (z - z_b)} e^{\kappa_{mz}(z - z_b)} \quad (1.318)$$

$$\Psi_{//}(z) = B_m(z) \times \mathbf{a} \quad (1.319)$$

と整理できる。 $\Psi(z) = \{\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z)\}$ と $\mathbf{a} = (a_m)$ はそれぞれ $\#\mathbf{g}_{//}$ 次元・ $\#m$ 次元の縦ベクトル、 $B_m(z)$ は $\#\mathbf{g}_{//} \times \#m$ 行列である。

バルク領域の終端は $z = z_b$ であるから、 $z_0 < z_b$ を満たす最大の格子点 z_0 をとる。また、終端の格子点を $z = z_1$ とする。縦ベクトル $\Psi = \{\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 + hi)\}$ における 2 階微分は、

$$\frac{d^2\Psi}{dz} = \begin{pmatrix} A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 - h)/h^2 \\ 0 \\ \delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.320)$$

$$A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} = \frac{\delta_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}}{h^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & 1 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & 1 & -2 & 1 \\ & & & 1 & -2 \end{pmatrix} \quad (1.321)$$

と表されるため、微分方程式は

$$\begin{pmatrix} A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} + M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 - h)/h^2 \\ 0 \\ -\delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.322)$$

$$M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} = \delta_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} (2E_{\text{kin}} - |\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//1}|^2)I - 2V_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}(z_0 + hi) \quad (1.323)$$

と整理できる。

$A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} + M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}$ に対する逆行列を H^{-1} で表し、上端・下端・その間の 3 箇所ブロック分けする。

$$H^{-1} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LR}}^{-1} \\ H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CR}}^{-1} \\ H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1} \end{pmatrix} \quad (1.324)$$

実際には逆行列は求めず、四隅の値が含まれる縦ベクトルが解になるような連立方程式のみを解く。この過程で LU 分解が得られるので、最後の Ψ の計算にこれを用いる。ここから、 $\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0)$ および $\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_1)$ を並べた縦ベクトルを得るには

$$\begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LL}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -g_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 - h)/h^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LR}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.325)$$

$$\begin{pmatrix} g_{\mathbf{g}_{//}}(z_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 - h)/h^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.326)$$

となる。これが、それぞれ $(B(z_0) \times \mathbf{a})$ および $(\delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z z_1})$ に一致すればよいので、

$$\begin{bmatrix} h^2 B(z_0) + H_{\text{LL}}^{-1} B(z_0 - h) \end{bmatrix} \mathbf{a} = -H_{\text{LR}}^{-1} \begin{pmatrix} \delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)} \end{pmatrix} \quad (1.327)$$

$$\begin{bmatrix} H_{\text{RL}}^{-1} B(z_0 - h) \end{bmatrix} \mathbf{a} = -H_{\text{RR}}^{-1} \begin{pmatrix} \delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z(z_1+h)} \end{pmatrix} - h^2 \begin{pmatrix} \delta_{\mathbf{g}_{//}\mathbf{0}} e^{ik_z z_1} \end{pmatrix} \quad (1.328)$$

を解けばよい。ただし、 \mathbf{a} の次元 $\#n$ に対し条件式の次元 $2\#\mathbf{g}_{//}$ が大きいため、最小ノルムとなる \mathbf{a} の値を近似解として用いる。得られた \mathbf{a} の値から $\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0 - h) = B(z_0 - h) \times \mathbf{a}$ を計算し、連立方程式を解いて Ψ を求める。

バルクの固有状態探索

固有エネルギーが E_{kin} となるような波数の z 成分 (k_z, κ_z) の分布を議論する。まず、 $\kappa_z = 0$ の場合ハミルトニアン $H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2}$ がエルミートなので固有値は全て実数となる。連続的なバンド分散を定義できるので、 E_{kin} をまたぐようなバンドおよび k_z の値を探し、二分法や線形補間で精密な位置を決定すればよい。

$\kappa_z \neq 0$ の場合、ハミルトニアンがエルミートではなくなるため固有値は実数ではなくなる。そのため、バンドインデックスを適切に定義することができず、実軸上と同じような探索はできない。実数固有値を持つケースとして、 $k_z = 0$ の虚軸上がある。自由電子あるいは定数ポテンシャルの場合、固有状態は \mathbf{g} のうち 1 点のみが 1 となるものであり、固有値は $|\mathbf{k} + \mathbf{g}|^2/2 = (|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}|^2 + (g_z + k_z - i\kappa_z)^2)/2$ である。これが実数となるのは $\kappa_z = 0$ の実軸上と、 $k_z = 0$ の虚軸上になる。後者は $g_z = 0$ の解のみが実数固有値であり、 $(|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}|^2 - \kappa_z^2)/2$ であるから虚軸上はホールバンドとなる。定数ポテンシャルとの差を摂動的に入れていくと、固有エネルギーの変化は実数であるから、固有値が E_{kin} となる波数点は虚軸上を動く。もう一つの場合は、nearly-free electron の混成ギャップ中に E_{kin} がくる場合である。混成ギャップ付近のモデルハミルトニアン

$$H(k) = \begin{pmatrix} ak & t \\ t & -ak \end{pmatrix} \quad (1.329)$$

を考えると、固有値方程式は

$$E^2 = (ak)^2 + t^2 \quad (1.330)$$

であるから、 k が実軸上と虚軸上にあるときに固有値は実数である。実軸上のバンドはギャップ $2t$ を隔てており、その間をつなぐようなバンドが虚軸上に現れる。混成ギャップは $k_z = 0$ および $k_z = \pm\pi/c$ によく現れるほか、任意の k_z にも現れうる。前者は $k_z = 0$ 軸および $k_z = \pi/c$ 軸について実固有値のバンド分散を求めることで探索し、後者は混成ギャップを生じている位置周辺の複素数平面内で探索する。複素数平面 (k_z, κ_z) を適当に離散化し、マスの 4 隅において $H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2} - E_{\text{kin}}$ の行列式を計算する。行列式の値を順にたどったときにゼロを囲んでいれば、そのマス内に行列式がゼロとなる、すなわち $H_{\mathbf{g}_1\mathbf{g}_2}$ が固有値 E_{kin} を持つ波数点がある。マスに対して二分法を適用し、波数点の存在する可能性がある領域が十分狭くなったところで探索を終了する。

連立方程式による解法

Numerov 法は $|\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}|^2/2 > E_{\text{kin}}$ のとき数値不安定性が大きくなる。これを回避するため、 $\psi_{\parallel}(z)$ の要素全てを並べた縦ベクトルに対する連立方程式として解く。さらに、 $z = 0$ 側の境界条件を変数とし、 $z = z_0$ 側の接続条件に対する連立方程式に帰着させて解く。

z 方向の刻み幅を h とし、要素数を N とする。すなわち $z_0 = (N - 1)h$ である。また、 \mathbf{g}_{\parallel} の個数を g とする。縦ベクトル Ψ は、要素数 Ng であり、

$$\Psi_{\mathbf{g}_{\parallel}i} = \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(hi) \quad (1.331)$$

である。

縦ベクトル Ψ における 2 階微分は、

$$\frac{d^2\Psi(z)}{dz^2} = \begin{pmatrix} A_{\mathbf{g}_{\parallel}1\mathbf{g}_{\parallel}2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{\parallel}}(-h)/h^2 \\ 0 \\ \delta_{\mathbf{g}_{\parallel}0}e^{ik_z(z_0+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.332)$$

$$A_{\mathbf{g}_{\parallel}1\mathbf{g}_{\parallel}2} = \frac{\delta_{\mathbf{g}_{\parallel}1\mathbf{g}_{\parallel}2}}{h^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & 1 & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{pmatrix} \quad (1.333)$$

と表されるため、微分方程式は

$$\begin{pmatrix} A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} + M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{\mathbf{g}_{//}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_{\mathbf{g}_{//}}(-h)/h^2 \\ 0 \\ -\delta_{\mathbf{g}_{//}} \mathbf{0} e^{ik_z(z_0+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.334)$$

$$M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} = \delta_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} (2E_{\text{kin}} - |\mathbf{k} + \mathbf{g}_{//}|^2)I - 2V_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}(hi) \quad (1.335)$$

と整理できる。右辺が上端 $z = z_0 + h$ および下端 $z = -h$ での境界条件に対応する。

$A_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}} + M_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}}$ に対する逆行列を H^{-1} で表し、上端・下端・その間の3箇所ブロック分けする。

$$H^{-1} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{LR}}^{-1} \\ H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{CR}}^{-1} \\ H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RC}}^{-1} & H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1} \end{pmatrix} \quad (1.336)$$

実際には逆行列は求めず、 $H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1}$ と $H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1}$ が含まれる縦ベクトルが解になるような連立方程式のみを解く。この過程で LU 分解が得られるので、最後の $\psi_{\mathbf{g}_{//}}$ の計算にこれを用いる。ここから、 $\psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0)$ を並べた縦ベクトルを得るには

$$\begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{//}}(z_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\psi_{\mathbf{g}_{//}}(-h)/h^2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\delta_{\mathbf{g}_{//}} \mathbf{0} e^{ik_z(z_0+h)}/h^2 \end{pmatrix} \quad (1.337)$$

となる。これが $\begin{pmatrix} \delta_{\mathbf{g}_{//}} \mathbf{0} e^{ik_z z_0} \end{pmatrix}$ に一致すればよいので、

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RL}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{//}}(-h) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\mathbf{g}_{//1}\mathbf{g}_{//2}\text{RR}}^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\delta_{\mathbf{g}_{//}} \mathbf{0} e^{ik_z(z_0+h)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\delta_{\mathbf{g}_{//}} \mathbf{0} e^{ik_z z_0} h^2 \end{pmatrix} \quad (1.338)$$

を解く。ただし、 $|\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}|^2/2 > E_{\text{kin}}$ を満たす $\mathbf{g}_{//}$ については波動関数が真空中で存在できないため、これについては $\psi_{\mathbf{g}_{//}}(-h) = 0$ と設定する。残った変数に対し連立方程式の次元が大きいため、二乗ノルムが最小となる条件を近似解とする。得られた $\begin{pmatrix} \psi_{\mathbf{g}_{//}}(-h) \end{pmatrix}$ を用いて解 $\psi_{\mathbf{g}_{//}}$ を計算する。

1.4.4 非局所項のある領域の波動関数

Lebedev 積分

非局所項領域では球対称なポテンシャルが想定されるため、球面に対する積分

$$I = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi f(\theta, \varphi) \quad (1.339)$$

を求める工程がある。これは Lebedev 積分によって高精度に求めることができ、

$$I = 4\pi \sum_i^N w_i f(\mathbf{r}_i) \quad (1.340)$$

のようにサンプリング点を重みづけしながら和をとる。サンプリング点の数 N は精度に影響し、最大で $N = 5810$ まで重みづけ係数が計算されている [25]。

Schrödinger 方程式

非局所項がある領域は原子中心にかなり近いので、局所項も原子中心に関し球対称であると期待される。このとき、Schrödinger 方程式 (1.290) のハミルトニアンは球対称になるため、解は球面調和関数で書き表せる。

$$\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} \frac{P_{lm}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.341)$$

動径方向の Schrödinger 方程式は、

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) + \sum_p \lambda_{pl} |\beta_{pl}\rangle \langle \beta_{pl}| \right] P_{lm}(r) = E_{\text{kin}} P_{lm}(r) \quad (1.342)$$

のようになる。 $V(r)$ は局所ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ を角度方向に平均したものである。境界条件は、 $P_{lm}(0) = 0$ および非局所項のカットオフ $r = r_c^{*4}$ における波動関数の一致であり、 $\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r})$ を $r = r_c$ において球面調和関数と面積分して

$$P_{lm}(r_c) = r_c \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \psi_{\text{sol}}(r_c, \theta, \varphi) \quad (1.343)$$

が得られる。後者の条件については、例えば $P_{lm}(r_c) = \text{const.}$ として解 $P_l(r)^{*5}$ を計算し、後で終端の値が一致するように定数倍すればよい。始状態が $l = 3$ までしか含まないため、終状態は $l = 4$ まで計算すれば十分である。

$P_{lm}^{\text{loc}}(r_c)$ を実際に計算する式を導く。

$$P_{lm}^{\text{loc}}(r_c) = r_c \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \psi_{\text{sol}}(\mathbf{r}) \quad (1.344)$$

極座標中心が τ_i に移動していることに注意して、 $\psi_{\text{sol}}(\mathbf{r})$ の表式を代入すると、

$$P_{lm}^{\text{loc}}(r_c) = r_c \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}}(z) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{r}_{//} + \tau_i)} \quad (1.345)$$

部分波展開の表式

$$e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l'm'} i^{l'} j_{l'}(kr) Y_{l'm'}^*((\mathbf{k} + \hat{\mathbf{G}})) Y_{l'm'}(\theta, \varphi), \quad k = |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \quad (1.346)$$

を代入すると、 $m = m'$ のみが残る、

$$P_{lm}^{\text{loc}}(r_c) = 4\pi r_c \sum_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\tau_i} i^{l'} j_{l'}(kr_c) Y_{l'm}^*((\mathbf{k} + \hat{\mathbf{G}})) \int_0^\pi \sin \theta f_{\mathbf{G}}(\tau_z + r_c \cos \theta) \Theta_{l'm}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) d\theta \quad (1.347)$$

となる。

$l = 4$ までの $P_{lm}^{\text{loc}}(r_c)$ で波動関数 $\psi_{\text{sol}}(r_c, \theta, \varphi)$ を十分に表せているかは、ノルム比 N を計算することで求められる。

$$N = N_1/N_2 \quad (1.348)$$

$$N_1 = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_{l'm'} Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) \frac{P_{l'm'}^{\text{loc}}(r_c)}{r_c} \cdot \sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{P_{lm}^{\text{loc}}(r_c)}{r_c} \quad (1.349)$$

$$N_2 = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sum_{\mathbf{G}'} f_{\mathbf{G}'}^*(z) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}') \cdot (\mathbf{r}_{//} + \tau_i)} \cdot \sum_{\mathbf{G}} f_{\mathbf{G}}(z) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot (\mathbf{r}_{//} + \tau_i)} \quad (1.350)$$

N_1 は球面調和関数の直交性から $l' = l$, $m' = m$ のみが残る、

$$N_1 = \sum_{lm} \frac{|P_{lm}^{\text{loc}}(r_c)|^2}{r_c^2} \quad (1.351)$$

*4 カットオフの位置は p の値によって異なる可能性がある。すべての l において一番長いカットオフの値を共通して用いる。

*5 この境界条件では m 依存性がないため、添字 m を落として $P_l(r)$ と表している。

となる。 N_2 は部分波展開によって整理することができて、

$$N_2 = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'l'l'm} 16\pi^2 i^{l-l'} j_{l'}(k'r) j_l(kr) Y_{l'm}((\mathbf{k} + \hat{\mathbf{G}}')) Y_{l'm}^*((\mathbf{k} + \hat{\mathbf{G}})) e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\boldsymbol{\tau}_i} \int_0^\pi \sin\theta f_{\mathbf{G}'}^*(\tau_z + r \cos\theta) f_{\mathbf{G}}(\tau_z + r \cos\theta) \Theta_{l'm}(\theta) \Theta_{l'm}(\theta) d\theta \quad (1.352)$$

$$k' = |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|, k = |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \quad (1.353)$$

から計算できる。

連立方程式による解法

まず、ポテンシャル項が対数格子 $r = e^x$ を用いているため、それに合わせて Schrödinger 方程式を変換する。関数 $f(r) = f(e^x)$ を x で微分することを考えると、

$$\frac{d}{dx} f(e^x) = \frac{d}{dr} f(r) \Big|_{r=e^x} \cdot e^x \quad (1.354)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} f(e^x) = \frac{d^2}{dr^2} f(r) \Big|_{r=e^x} \cdot e^{2x} + \frac{d}{dr} f(r) \Big|_{r=e^x} \cdot e^x \quad (1.355)$$

これらの式から、

$$\frac{d^2}{dr^2} f(r) \Big|_{r=e^x} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{d^2}{dx^2} f(e^x) - \frac{d}{dx} f(e^x) \right] \quad (1.356)$$

が得られる。これを式 (1.342) に代入すると、

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - \frac{d}{dx} - \left(l(l+1) + 2r^2(V(r) - E_{\text{kin}}) \right) - 2r^2 \sum_p \lambda_{pl} |\beta_{pl}\rangle \langle \beta_{pl}| \right] P_l(r) = 0 \quad (1.357)$$

となる。式 (1.342) にある $l(l+1)/r^2$ の項は r が 0 に近いところで発散的になり不安定であるが、それを取り除くことができた。また、この時点で波数ベクトル \mathbf{k} に対する依存性はなく、運動エネルギー E_{kin} にのみ依存する。OpenMX 中のデータでは、射影演算子 $|\beta_{pl}\rangle$ は極座標積分の r^2 を含まない形式で保存されている。 $P_l(r) = r R_l(r)$ は r をひとつ含む形式なので、射影積分をする前に $|\beta_{pl}\rangle$ に r を掛けておく必要がある。

左辺の演算子を行列表示し連立方程式として解く。対数格子における波動関数は縦ベクトル $\Psi_i = P_l(r_i)$ ($i = 0, \dots, N-1$) であり、境界条件 $P_l(0) = 0$ を使うことができる。線型方程式であり振幅

に対する自由度があるため、 $P_l(r_N) = 1$ と仮定してよい。このとき、

$$\frac{d^2}{dx^2} P_l(r) = \frac{1}{\Delta x^2} \begin{pmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & & \ddots & & \\ & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_l(r_0) \\ P_l(r_1) \\ \vdots \\ P_{lm}(r_{N-2}) \\ P_{lm}(r_{N-1}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1/\Delta x^2 \end{pmatrix} \quad (1.358)$$

$$\frac{d}{dx} P_{lm}(r) = \frac{1}{2\Delta x} \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & \\ -1 & 0 & 1 & & \\ & & \ddots & & \\ & & & -1 & 0 & 1 \\ & & & & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_l(r_0) \\ P_l(r_1) \\ \vdots \\ P_l(r_{N-2}) \\ P_l(r_{N-1}) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1/\Delta x \end{pmatrix} \quad (1.359)$$

$$\left(l(l+1) + 2r^2(V(r) - E_{\text{kin}}) \right) P_l(r) = \text{diag} \left(l(l+1) + 2r_i^2(V(r_i) - E_{\text{kin}}) \right) \begin{pmatrix} P_l(r_0) \\ P_l(r_1) \\ \vdots \\ P_l(r_{N-2}) \\ P_l(r_{N-1}) \end{pmatrix} \quad (1.360)$$

$$2r^2 \sum_p \lambda_{pl} |\beta_{pl}\rangle \langle \beta_{pl}| P_l(r) = \sum_p \begin{pmatrix} 2r_0^2 \lambda_{pl} \beta_{pl,0} \\ \vdots \\ 2r_{N-1}^2 \lambda_{pl} \beta_{pl,N-1} \end{pmatrix} (\beta_{pl,0} \Delta r_0 \dots \beta_{pl,N-1} \Delta r_{N-1}) \begin{pmatrix} P_l(r_0) \\ P_l(r_1) \\ \vdots \\ P_l(r_{N-2}) \\ P_l(r_{N-1}) \end{pmatrix} \quad (1.361)$$

$$\Delta x = x_i - x_{i-1} = \log r_i - \log r_{i-1} \quad (1.362)$$

$$\Delta r_i = r_i - r_{i-1} \quad (r_{-1} = 0) \quad (1.363)$$

となるので、連立方程式の形に整理して解けばよい。

1.5 光電子強度計算

1 電子近似と双極子近似に基づき、光電子励起の行列要素を計算する手法を説明する。

1.5.1 概要

光電子励起過程において、光照射による摂動ハミルトニアン $\delta H(t)$

$$\delta H(t) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(t) \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (1.364)$$

$$= \frac{A_0}{2}(\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{e} e^{i\mathbf{k}^L \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{e} e^{i\mathbf{k}^L \cdot \mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) e^{-i\omega t} \quad (1.365)$$

$$= \delta H e^{-i\omega t}, \quad (1.366)$$

のように書かれる。 $\hat{\mathbf{p}}$ は運動量演算子、 $\mathbf{A}(t)$ は光のベクトルポテンシャル \mathbf{e} は偏光を表す単位ベクトル、 \mathbf{k}^L は光の波数ベクトル、 ω は光の振動数である。以後、摂動項の時間依存しない部分を δH で表す（式 (1.366) を参照）。Fermi の黄金律を使い、摂動による励起確率は

$$p(|\psi^I\rangle \rightarrow |\psi^F\rangle) = 2\pi\delta(E^F - E^I - \omega) \left| \langle \psi^F | \delta H | \psi^I \rangle \right|^2, \quad (1.367)$$

で表される。 $|\psi^I\rangle$ と E^I は始状態の波動関数と固有エネルギー、 $|\psi^F\rangle$ と E^F は終状態のそれであり、 δ 関数がエネルギー保存則を表す。従って、始状態・終状態・光による摂動項を求めれば行列要素は計算できる。

1.5.2 始状態

始状態は Bloch 波数ベクトル \mathbf{k} およびバンドインデックス μ で指定され、OpenMX においては擬原子軌道の線型結合 (LCAO) で表される。

$$\psi_{\mu}^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}} \sum_{i\alpha\sigma} c_{\mu,i\alpha}^{\sigma(\mathbf{k})} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_i - \mathbf{R}_n) |\sigma\rangle \quad (1.368)$$

上式において、 \mathbf{R}_n は格子ベクトル、 i は原子のインデックス、 $\alpha = (plm)$ は縮重インデックス（主量子数 p 、方位量子数 l 、磁気量子数 m を統合した軌道インデックス、 σ (\uparrow または \downarrow) はスピン、 $\phi(\mathbf{r})$ は擬原子軌道、 $\boldsymbol{\tau}_i$ は原子位置を表す。Bloch 波数ベクトル \mathbf{k} は拡張ゾーン形式でとる。虚数単位 i とインデックス i はローマン体とイタリック体で区別する。 $c_{\mu,i\alpha}^{\sigma(\mathbf{k})}$ は波動関数を表す LCAO 係数であり、OpenMX から直接得ることができる。擬原子軌道の詳細は 2.1 節を参照。

1.5.3 終状態

光電子波動関数は粗くいえば平面波であるが、固体結晶の中ではいくつかの修正が加わる。

はじめに、3 ステップモデルに沿った議論 [18] を紹介する。3 ステップモデルでは、波動関数は固体結晶中であっても 1 つの波数ベクトル \mathbf{k} を持つことが仮定され、その範囲内でエネルギーや波動関数の形状を修正する。まず、終状態のエネルギーは $\frac{1}{2}|\mathbf{k}|^2 - V_0$ になる。 V_0 は物質の内部ポテンシャルと呼ばれるパラメータである。この分散関係は、ある光エネルギーによって光電子励起が起きる波数ベクトル \mathbf{k} の範囲を定める際に必要となる。次に、原子ポテンシャルによって単純な平面波から平面波と内向波の和に書き換えられる [23]。詳細な形式については行列要素を計算する際に議論する。最後に、終状態の波動関数は固体結晶内で急激に減衰する。これは ARPES 測定の実験的感度 [20] を反映したものである。

3 ステップモデルを用いない場合、波動関数はその運動エネルギーと Schrödinger 方程式によって決定される。真空中では、平面波が厳密に固有状態となり、そのエネルギーは $\frac{1}{2}|\mathbf{k}|^2$ である。波数ベクトルのうち、面

内成分は始状態と逆格子ベクトルぶんの差のみ許容される。この条件とエネルギー保存則だけでは波動関数に含まれる波数ベクトルを一意に定めることはできないが、真空中で波数ベクトル \mathbf{k} の平面波となるような終状態波動関数を用いた行列要素が運動量ベクトル $\hbar\mathbf{k}$ で飛んでいく光電子波束の振幅を決定することが分かっている [24] ため、このような状態を真空中の波動関数として用いる。固体中の波動関数は、この真空中の波動関数に接続されるように決定し、最後に表面敏感性に由来する減衰を加える。

1.5.4 摂動項

前で述べた通り、摂動項は式 (1.365) のように表される。始状態は局在した原子軌道の線型結合で表されるため、 $e^{i\mathbf{k}^L \cdot \mathbf{r}}$ の項を $e^{i\mathbf{k}^L \cdot (\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n)}$ で近似することができる。 $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ は i 番目の原子位置である。光の運動量 ($\hbar\mathbf{k}^L$) が光電子の運動量 $\hbar\mathbf{k}$ に比べ小さいことから、この定数項は無視される。この双極子近似と関係式 $\hat{\mathbf{p}} = \frac{d}{dt}\hat{\mathbf{r}}$ により、励起確率を

$$p(|\psi^I\rangle \rightarrow |\psi^F\rangle) = 2\pi\delta(E^F - E^I - \omega)(A_0\omega)^2 \left| \langle \psi^F | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | \psi^I \rangle \right|^2. \quad (1.369)$$

のように書き表すことができる。 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}$ の項は $rY_{1j}(\theta, \varphi)$ の線型結合によって $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e} = \sum_{j=-1}^1 e_j r Y_{1j}(\theta, \varphi)$ のように表すことができる。 e_j は偏光と進行方向によって決まる係数である。

以下、双極子演算子 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}$ の行列要素を計算する際は、 \mathbf{r} は各原子位置を原点とする位置演算子とする。これにより $\boldsymbol{\tau}_i \cdot \mathbf{e}$ の項を無視するが、行列要素が単位格子における原点の選択に依存しなくなるというメリットがある。

1.5.5 行列要素の計算 (3 ステップモデルの場合)

始状態が位置 $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ に局在する原子軌道の和であることから、各軌道について行列要素を計算しその和と取ることにする。 \mathbf{R}_n に関する和が運動量保存則を与え、始状態と終状態の波数ベクトルは逆格子ベクトルぶんだけ異なっているときに非零の行列要素が得られる。拡張ゾーン形式では、これらの波数ベクトルが完全に一致する場合のみを考えることにしてよい。

ここで、終状態における原子ポテンシャルの効果を議論する。位置 $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ にある原子に対する終状態を考えることにし、極座標の原点を $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ に設定する。インデックス $\alpha = (plm)$ で表される原子軌道は

$$\phi_{\alpha in}^{(\mathbf{k})I}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{P_{ipl}^I(r)}{r} \quad (1.370)$$

である。平面波 (原子ポテンシャルを無視した終状態) の波動関数は、部分波展開により

$$\psi_{in}^{(\mathbf{k})F}(\mathbf{r}) = 4\pi e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n)} \sum_{l'm'} i^{l'} Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) j_{l'}(kr). \quad (1.371)$$

となる。 $\hat{\mathbf{k}}$ は波数ベクトル \mathbf{k} の方向 θ, φ を表し、 $j_l(x)$ は球 Bessel 関数、 k は $|\mathbf{k}|$ である。ポテンシャル $V_{at}(r)$ が入るとき、修正された終状態は平面波と内向波の和になり、

$$\psi_{in}^{(\mathbf{k})F}(\mathbf{r}) = 4\pi e^{i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n)} \sum_{l'm'} i^{l'} e^{-i\delta_{il'}} Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \frac{P_{il'}^F(r)}{r}. \quad (1.372)$$

と表される。この導出は以下の通り。価電子の遮蔽効果により、 $V_{at}(r)$ は $r = 0$ 付近に局在した関数であると仮定することができる。従って、 r_0 より大きい r では $V_{at}(r) = 0$ となるような r_0 を定めることができ、 r_0 より外の動径波動関数は以下のような漸近形を持つ。

$$P_{il'}^F(r) \rightarrow \frac{1}{k} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_{il'}) \quad (1.373)$$

$\delta_{il'}$ を削除した漸近形は、 $rj_{l'}(kr)$ ($V_{\text{at}}(r)$ が無いときの解) の漸近形と一致する。 $V_{\text{at}}(r)$ を用いた Schrödinger 方程式が $P_{il'}^{\text{F}}(r)$ を与え、 r が大きいところでの $P_{il'}^{\text{F}}(r)$ の振る舞い (1.373) から位相項 $\delta_{il'}$ が決まる。 $e^{-i\delta_{il'}}$ を掛けることで外向波が出ないようにしている。

始状態・終状態・摂動項の積分は球面調和関数の積分と動径部分の積分に分けることができる。球面調和関数部分は $Y_{l'm'}^* Y_{1j} Y_{lm}$ の積分であり、 $l' = l \pm 1$ および $m' = m + j$ が成り立つとき非零になる [21]。

$$\int Y_{l+1,m}^* Y_{1,0} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+3)(2l+1)}} \quad (1.374)$$

$$\int Y_{l-1,m}^* Y_{1,0} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}} \quad (1.375)$$

$$\int Y_{l+1,m+1}^* Y_{1,1} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+m+2)(l+m+1)}{2(2l+3)(2l+1)}} \quad (1.376)$$

$$\int Y_{l-1,m+1}^* Y_{1,1} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m)(l-m-1)}{2(2l-1)(2l+1)}} \quad (1.377)$$

$$\int Y_{l+1,m-1}^* Y_{1,-1} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-m+2)(l-m+1)}{2(2l+3)(2l+1)}} \quad (1.378)$$

$$\int Y_{l-1,m-1}^* Y_{1,-1} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\varphi = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l+m)(l+m-1)}{2(2l-1)(2l+1)}} \quad (1.379)$$

この積分は Gaunt 係数 [6] と関連しており、以後 $g(l', m+j; l, m)$ で表す。動径部分は数値計算で求める。

この積分値を $\tau_i, \mathbf{R}_n, \alpha$ について和をとり、最終的に以下の表式を得る。

$$\langle \psi_{\sigma}^{(\mathbf{k})\text{F}} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | \psi_{\mu}^{(\mathbf{k})\text{I}} \rangle = 4\pi\sqrt{N} \sum_{i\alpha} \sum_{l'} \sum_{j=-1}^{l+1} (-i)^{l'} Y_{l',m+j}(\hat{\mathbf{k}}) e^{i(\delta_{il'} - \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_i)} e_j c_{\mu,i\alpha}^{\sigma(\mathbf{k})} g(l', m+j; l, m) \int_0^{\infty} r P_{il'}^{\text{F}}(r) P_{ipl}^{\text{I}}(r) dr \quad (1.380)$$

頭の $4\pi\sqrt{N}$ を無視し、この行列要素のノルムを光電子強度分布として用いる。終状態はスピン縮退しているため、行列要素の計算はそれぞれのスピンについて分けて行うことができる。

遮蔽された原子ポテンシャル $V_{\text{at}}(r)$ を求めることが困難であるため、1.2 節で議論したような 1 原子が孤立しているときのポテンシャルを用いて実際の計算は行われる。1 原子では無限遠で $-1/r$ となるため、1.3.3 節の議論から漸近形は

$$P_{il}(r) \rightarrow \frac{1}{k} \sin(kr - l\pi/2 + \log(2kr)/k + \delta_{il}) \quad (1.381)$$

と変わる。Coulomb 波動関数の漸近形と位相項 δ_{il} のみが異なっている。

1.5.6 行列要素の計算 (3 ステップモデルでない場合)

行列要素の計算は、各軌道 $\phi_{i\alpha}$ を中心とする極座標系に変換して行う。

非局所項のない領域

位置 $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ 、軌道 $\alpha = (plm)$ で表される原子軌道は

$$\phi_{\alpha in}^{(\mathbf{k})\text{I}} = e^{i\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{k}} Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{P_{ipl}^{\text{I}}(r)}{r} \quad (1.382)$$

である。非局所項のない領域 ($r > r_c$) における終状態は、原点を $\boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n$ に動かして

$$\psi_{\text{loc}}^{(\mathbf{k})\text{F}} = \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}}(r \cos \theta + \tau_z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}) \cdot (\mathbf{r} + \boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{R}_n)} \quad (1.383)$$

となる。 $\mathbf{g}_{//} \cdot \mathbf{R}_n = 2m\pi$ となることから、 n に関する和は定数倍である。従って、行列要素は

$$\langle \psi^F | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | \phi_{\alpha in}^I \rangle = \sqrt{N} \sum_{\mathbf{g}_{//j}} e_j e^{-i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\tau_i} \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r^2 \sin \theta e^{-i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\mathbf{r}_{//}} \psi_{\mathbf{g}_{//}}^*(r \cos \theta + \tau_z) Y_{1j}(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) P_{ipl}^I(r) \quad (1.384)$$

である。平面波 $e^{i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\mathbf{r}_{//}}$ を部分波展開すると

$$e^{i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\mathbf{r}_{//}} = 4\pi \sum_{l'm'} i^{l'} j_{l'}(kr) Y_{l'm'}^*((\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\theta, \varphi), \quad k = |\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//}| \quad (1.385)$$

となることから、 φ に関する積分は $m' = m + j$ の時のみ非零となる。定数項 $4\pi\sqrt{N}$ を無視して、

$$\langle \psi^F | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | \phi_{\alpha in}^I \rangle = \sum_{\mathbf{g}_{//j}l'} \frac{(-i)^{l'}}{\sqrt{2\pi}} e_j e^{-i(\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\tau_i} Y_{l'm'}((\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//})\hat{\mathbf{r}}) \int_{r_c}^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta r^2 j_{l'}(kr) P_{ipl}^I(r) \psi_{\mathbf{g}_{//}}^*(r \cos \theta + \tau_z) \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{1j}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) \sin \theta \quad (1.386)$$

を得る。カットオフの外では擬原子軌道が原子軌道と一致するので前者を用いる。

$\mathbf{k}_{//} + \mathbf{g}_{//} = \mathbf{0}$ のとき、部分波展開は

$$1 = 4\pi j_0(0 \times r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad j_0(0) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1 \quad (1.387)$$

となればよいので、

$$j_l(0) = \delta_{l0} \quad (1.388)$$

のようにゼロでの値を定義する。こうすれば、 Y_{lm} も $l = m = 0$ の値 $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ のみが使われるので、 $r = 0$ で方位角が未定義となっても問題ない。

1.5.7 非局所項のある領域

非局所項のある領域 ($r < r_c$) における終状態は、原子位置を中心とする極座標で

$$\psi_{\text{nonloc}}^{(\mathbf{k})F} = \sum_{lm} P_{lm}^{\text{loc}}(r_c) Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{P_l^{\text{nonloc}}(r)}{r} \quad (1.389)$$

となる。 $P_l^{\text{nonloc}}(r)$ は 1.4 節で求めた終状態動径波動関数で、 $P_l^{\text{nonloc}}(r_c) = 1$ と規格化しておく。始状態は

$$\phi_{\alpha in}^{(\mathbf{k})I} = Y_{lm}(\theta, \varphi) \frac{P_{ipl}^I(r)}{r} \quad (1.390)$$

であるから、行列要素は

$$\langle \psi_{\text{nonloc}}^{(\mathbf{k})F} | \mathbf{r} \cdot \mathbf{e} | \phi_{\alpha in}^{(\mathbf{k})I} \rangle = \sum_{l'} \sum_{j=-1}^{l+1} P_{l',m+j}^{\text{loc}*}(r_c) e_j g(l', m+j; l, m) \int_0^{r_c} r P_l^{\text{nonloc}}(r) P_{ipl}^I(r) dr \quad (1.391)$$

のように計算できる。非局所項のない領域で行列要素を 4π で割っているため、こちらも 4π で割って合わせる必要がある。

第2章

ソフトウェア

2.1 OpenMX/ADPACK における原子軌道・擬原子軌道

OpenMX[9] は局在基底を用いた第一原理計算ソフトウェアであり、用いる擬ポテンシャルは ADPACK[10] によって生成される。ADPACK を用い、全電子ポテンシャルにおける原子軌道と擬ポテンシャルにおける擬原子軌道の対応関係を得る方法を説明する。なお、擬ポテンシャルの役割および性質は文献 [11] を参照のこと。

2.1.1 ADPACK の改変

ADPACK では、`calc.type` の値によって全電子計算 (ALL)、擬ポテンシャル計算 (VPS)、擬原子軌道計算 (PAO) などを行うことができる。ADPACK に表 2.1 のような改変を施し、原子軌道と擬原子軌道を非占有状態まで求められるようにした。改変したソースコードは本リポジトリ内で公開している。

表 2.1 ADPACK の改変箇所。

ファイル名	行番号	改変内容
<code>adpack.h</code>	24-25	定数 <code>ASIZE11</code> , <code>ASIZE12</code> の値を大きくした。
<code>adpack.h</code>	38	原子軌道計算における最大主量子数 <code>max.N</code> を追加した。
<code>adpack.h</code>	185	関数定義 <code>All_Electron_NSCF</code> を追加した。
<code>readfile.c</code>	123	<code>max.N</code> を入力ファイルの <code>max.N</code> から読み取る操作を追加した。
<code>adpack.c</code>	145-146	全電子計算において非占有軌道までを計算する操作を追加した。
<code>All_Electron.c</code>	42-48, 655-659	全電子計算 (<code>Calc.Type=0</code>) の場合に、関数 <code>All_Electron</code> 内では擬原子軌道計算 (<code>Calc.Type=2</code>) のための全電子計算と全く同一の振る舞いをするようにフラグの入れ替えを行った。
<code>All_Electron_NSCF.c</code>	全て	<code>All_Electron.c</code> を複製して <code>All_Electron_NSCF.c</code> を作成し、1.2.3 節の方法によって原子軌道を非占有状態まで求めるように改変した。
<code>Output.c</code>	743-781	関数 <code>Output_AllBases</code> における原子軌道の出力方法を、関数 <code>Output_PAOBases2</code> 内 ll. 927-944 と同様にした。
<code>makefile</code>	29	OBJS に <code>All_Electron_NSCF.o</code> を追加した。

2.1.2 軌道の比較

ここでは、擬原子軌道として `C6.0.pao`、擬ポテンシャルとして `C_CA19.vps` を例に用いる。それぞれのファイルは OpenMX の入力として用いているほか、冒頭の計算パラメータを取り出すことで入力ファイルとしても用いることができる。この入力ファイルを一部修正することで、原子軌道計算・擬原子軌道計算を行った。

なお、炭素原子の場合、内殻ポテンシャルに取り込まれるのは $1s$ 軌道のみである。従って、 p 軌道・ d 軌道などは擬ポテンシャル化による影響はない。

原子軌道と擬原子軌道の比較 (擬ポテンシャル入力)

擬ポテンシャルファイル `C_CA19.vps` にある入力パラメータを用いて、全電子ポテンシャルにおける波動関数 (原子軌道) と擬ポテンシャルにおける波動関数 (擬原子軌道) を計算する。 $2s$ 軌道に関する結果が図 2.1 である。擬ポテンシャルでは $1s$ 軌道がポテンシャルに取り込まれているため、 $2s$ 軌道が節のない最低固有値

状態となっている。

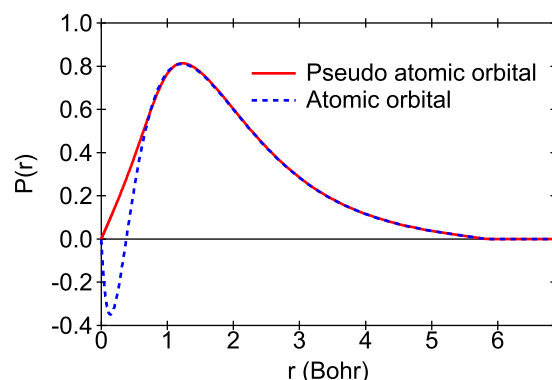


図 2.1 擬ポテンシャルファイルを入力に用いた、炭素原子の $2s$ 原子軌道と擬原子軌道。

擬原子軌道の最適化（擬原子軌道入力）

計算により得られた擬原子軌道は 1 原子に対するものであり、原子同士が結合した固体や分子とは異なっている。そこで、OpenMX ではこの擬原子軌道を線型結合により最適化し、固体や分子内の結合状態を少ない基底で表せるようにしている [12]。この様子は、OpenMX から提供されている擬原子軌道ファイル C6.0.pao に保存されている擬原子軌道（最適化後）と、ファイルに残っている入力パラメータから擬原子軌道を再計算したもの（最適化前）を比べることで確認することができる（図 2.2）。線型結合係数も C6.0.pao 内のデータから得ることができ [13]、また新たに計算した最適化前の擬原子軌道と内積をとって線型結合係数を求めてもほぼ同じ値が得られる。

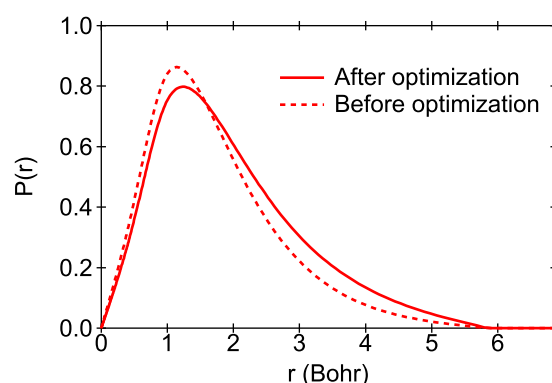


図 2.2 擬原子軌道ファイルを入力に用いた、最適化前と最適化後の炭素原子 $2s$ 擬原子軌道。

さらに、擬原子軌道を求めるために用いた原子は、擬ポテンシャルの計算に用いた原子と異なる状態である可能性があることに注意が必要である。例えば炭素原子の場合、擬原子軌道のための全電子計算では $1s$ 軌道の占有数が 2.0 ではなく 1.5 になっており、結果として得られる $2s$ 軌道も少し異なっている（図 2.3）。

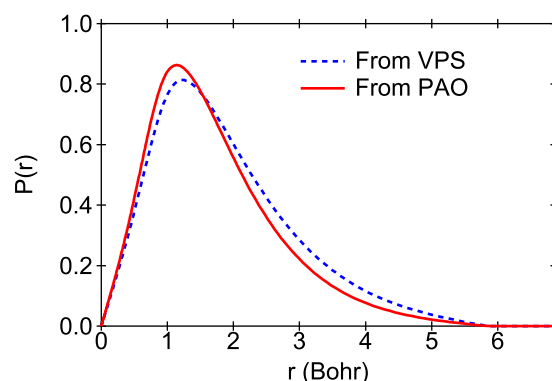


図 2.3 擬原子軌道ファイル・擬ポテンシャルファイルを入力に用いた、炭素原子 $2s$ 擬原子軌道。

最適化された擬原子軌道、対応する原子軌道

これまでの結果から、OpenMX で用いられている擬原子軌道は最適化されており、擬ポテンシャルに対応した解である擬原子軌道の線型結合で表されることが分かった。さらに、擬ポテンシャル計算の過程で行われる全電子計算を踏まえると、擬原子軌道（最適化前）と対応する原子軌道の対応関係を得ることもできる。ここから、最適化された擬原子軌道に対応する原子軌道を、擬原子軌道についての線型結合係数を流用することで求めることができる。炭素 $2s$ 軌道に対する結果が図 2.4 である。図中の縦線は擬ポテンシャル計算のカットオフである 1.3 Bohr の位置に引いてあり、カットオフより外では擬原子軌道と原子軌道が一致していることを確認できる。

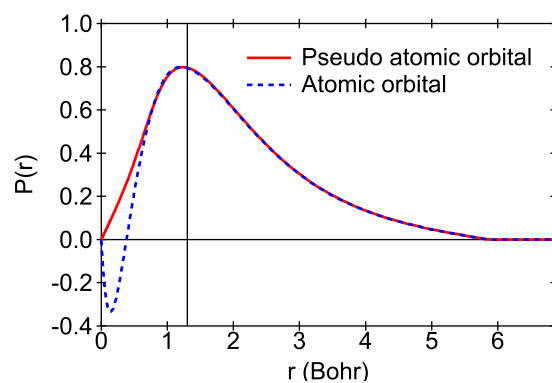


図 2.4 炭素原子 $2s$ の最適化された擬原子軌道と、対応する原子軌道。

2.2 GUI_tools ディレクトリ

本パッケージの GUI_tools ディレクトリに含まれるツールを説明する。これらは実際の光電子強度計算には使われないが、データを可視化する際に有用である。

2.2.1 概要

以下で述べるツールは Python 3.7 で作成しており、表 2.2 に挙げたライブラリを使用している。

表 2.2 使用する Python ライブラリ。バージョンは動作確認を行った開発環境のものである。

ライブラリ名	バージョン
PyQt5	5.15.2
pyqtgraph	0.12.3
h5py	3.2.0
numpy	1.20.1
scipy	1.7.1

各ディレクトリには設定のテンプレートファイル Config_example.py がある。これを Config.py にコピーすることで、プログラムを正常に起動できる。Config.py は Git の管理外であり、環境に合わせて適切に編集できる。

2.2.2 OpenMX_viewer

OpenMX で使われるデータファイルには、<keyword で始まり keyword>で終わるデータブロック形式がよく用いられている。これを読み取り、グラフ表示することができる。

図 2.5 は C6.0.pao に含まれる擬原子軌道のグラフである。擬原子軌道のような距離 r の関数の場合、1 列目は $x = \log(r)$ 、2 列目は r 、3 列目以降が関数の値となっている [14]。

2.2.3 OpenMX_orbitals

2.1 節で説明した流れに沿って、最適化された擬原子軌道に対応する原子軌道を求めるプログラムである。OpenMX で配布されている擬ポテンシャル・擬原子軌道ファイルにはそれぞれ ADPACK 用の入力パラメータも含まれているため、その部分を利用して以下 3 種類の計算を行う。

1. 擬ポテンシャルファイルの入力を用いた擬原子軌道計算
2. 擬ポテンシャルファイルの入力を用いた原子軌道計算
3. 擬原子軌道ファイルの入力を用いた擬原子軌道（最適化前）計算

実行前に、Config.py において workingDirectory (OpenMX の擬ポテンシャル・擬原子軌道が入っているディレクトリ)、adpack (改変版 ADPACK へのパス) を正しく設定する必要がある。ADPACK での計算には C コンパイラが必要であるため、OpenMX_orbitals.py も同じ環境で実行する必要がある。ただし、ADPACK での計算を一度行くとその後の計算は Python 内で行うため、データを引き継げば他の環境で作業を続けることもできる。

図 2.6 は C6.0.pao・C_PBE19.vps を使用した実行例である。計算内容は Analysis type で指定でき、今は最適化前後の擬原子軌道である。中央の表は、左下のグラフに表示する軌道を選択する。今は s0 (2s 軌

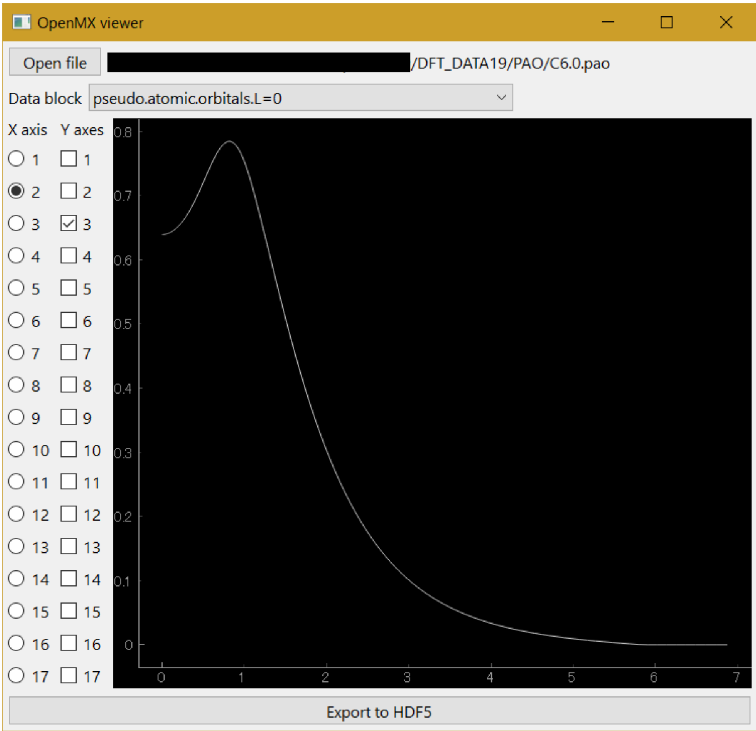


図 2.5 OpenMX_viewer.py の実行例。

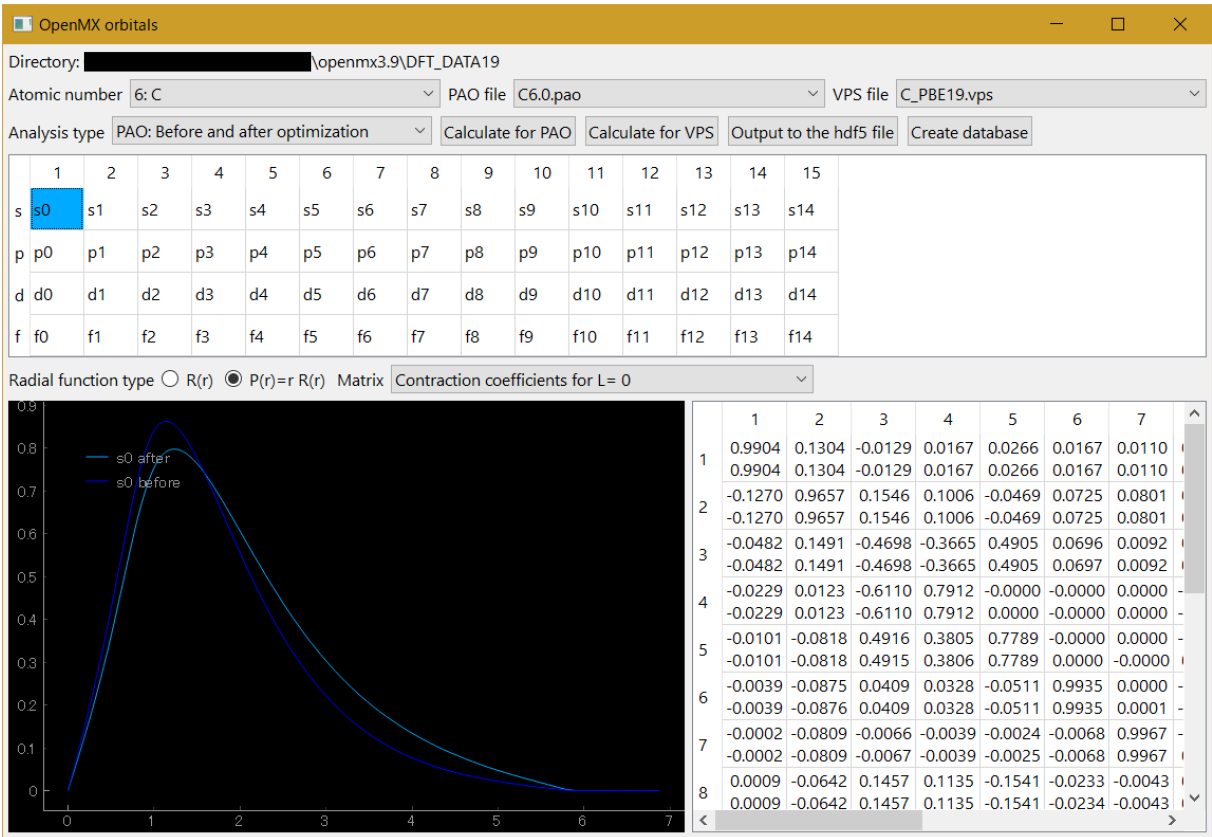


図 2.6 OpenMX_orbitals.py の実行例。炭素原子における最適化前後の擬原子軌道を表示している。

道)が表示されている。右下の表は、軌道の線型結合係数やノルムを表示させることができる。今は s 軌道 ($l = 0$) における縮約係数を、C6.0.pao に含まれる `Contraction.coefficients` のデータブロックから求めたものと、最適化前後の軌道同士の内積から求めたものを上下に表示している。

OpenMX で配布されているデータを直接利用すると不具合の出る箇所がいくつかあり、それらについては Docs/DFT_DATA19_mod.md にまとめている。

2.2.4 OpenMX_band

OpenMX から得られたバンド分散・LCAO 係数を表示することができる。Main.GUI/SPADExp_GUI.py を作成する過程で得られたプログラムであり、後者を使うべきである。

2.3 OpenMX_tools ディレクトリ

本パッケージの OpenMX_tools ディレクトリに含まれるツールを説明する。これらは、OpenMX の入出力に関わるプログラムである。

2.3.1 コンパイル

プログラムは make コマンドを用いて C++ コンパイラでコンパイルされる。コンパイルの前に、HDF5[15] をインストールしておくことが必要である。HDF5 をインストールする際は、configure コマンドにおいて `--enable-cxx` オプションが必要である。

Makefile.example を参考に Makefile を作成し、HDF5 をインストールしたパスを記入することでコンパイルできるようになる。

2.3.2 preproc.o

preproc.o は、OpenMX で LCAO 係数を計算する入力ファイルを作成するためのプログラムである。

> preproc.o (input file) (output file)

のように、入力ファイル・出力ファイルのパスを引数にとる。

入力ファイルは、OpenMX の入力ファイルに加え、表 2.3 にあるキーワードについて値を設定したものである。キーワードは全て必須である。minN・maxN は preproc.o では読み取らないが postproc.o で必須となる。なお、num.HOMOs および num.LUMOs について値に 0 を設定しておく方がよい。波数空間の指定に用いられる数値 3 つは、逆格子ベクトルを基底にとった分率座標である。基底となる逆格子ベクトルは、Band.KPath.UnitCell または Atom.UnitVectors の逆格子である。両方が入力ファイルにある場合、バンド分散の指定と同様に前者が優先される。

表 2.3 preproc.o で読み取られるキーワード。

キーワード	値	説明
SPAExp.dimension	数値 1 または 2	計算する波数空間の次元
SPAExp.curved	真偽値	計算する面（軸）が曲面（曲線）か平面（直線）か
SPAExp.origin	数値 3 つ	計算する波数空間の原点
<SPAExp.range SPAExp.range>	数値 5 つ、整数 1 つ 次元と同じ行数だけ	波数空間領域の指定 最初の数値 3 つはベクトル 次の数値 2 つは範囲 最後の整数は分割数
SPAExp.minN	整数	バンド分散・LCAO を出力するバンドの最小インデックス
SPAExp.maxN	整数	バンド分散・LCAO を出力するバンドの最大インデックス

出力ファイルは、入力ファイルのコピーに加え、MO.fileout・MO.Nkpoint・MO.kpoint のキーワードが表 2.3 の入力に合わせて設定されている。表 2.3 のキーワードも残っているが、OpenMX は不要なキーワードを読み飛ばすため実行に支障はない。

origin および range による波数空間の指定は次の手順で行われる。簡単のため dimension は 1 とし、逆格子ベクトルの基底を \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) で表す。

1. `origin` の値 o_1, o_2, o_3 から、原点 $\mathbf{o} = \sum_i o_i \mathbf{a}_i$ を得る。
2. `range` の値 (前半 3 つ) x_1, x_2, x_3 から、方向ベクトル $\mathbf{x} = \sum_i x_i \mathbf{a}_i$ を得る。
3. \mathbf{o} と \mathbf{x} が直交することを確認する。
4. `range` の値 (後半 3 つ) p_1, p_2, n から、間隔 $d = (p_2 - p_1)/(n - 1)$ を得る。
5. i 番目の波数点は、`curved` が偽 (平面/直線) の場合

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{o} + (p_1 + i \times d)\mathbf{x} \quad (2.1)$$

で、`curved` が真 (曲面/曲線) の場合

$$\mathbf{v}_i = r \cdot \mathbf{o} + (p_1 + i \times d)\mathbf{x} \quad (2.2)$$

で得られる。係数 r は $|\mathbf{v}_i| = |\mathbf{o}|$ を満たすように定める。

2.3.3 postproc.o

`postproc.o` は、OpenMX の出力ファイルを読み込んで HDF5 ファイルに出力するプログラムである。

> `postproc.o` (input file)

のように、OpenMX の実行に用いた入力ファイル (`preproc.o` の出力ファイル) のパスを引数にとる。

入力ファイルや OpenMX の出力ファイル `System.Name.out` から、バンド分散、LCAO 係数、単位格子等を読み取る。LCAO 係数は文献 [16] のようなリスト形式であり、並び順を決めるループは外側から原子ラベル、方位量子数、主量子数、磁気量子数である。正確には、OpenMX で使われる基底は磁気量子数 m の固有状態ではなく、磁気量子数 $\pm m$ の固有状態を線形結合して実関数にしたものである。順序については OpenMX 内の `source/Band_DFT_MO.c` を参照。

2.4 SPADExp_GUI ディレクトリ

本パッケージの SPADExp_GUI ディレクトリに含まれるツールを説明する。光電子強度分布計算を Python 上で行うプログラム SPADExp_GUI.py と、出力ファイルのビューワー SPADExp_Viewer.py である。

なお、C++ 版の方が高速に計算を行えるため、2次元波数空間の場合、大規模系の場合は C++ 版で計算することを推奨する。また、C++ 版では実行可能な、修正された平面波による行列要素計算、表面に対する重み付け計算は実行できない。

2.4.1 SPADExp_GUI

postproc.o で出力された HDF5 ファイルを読み込み、光電子強度分布を計算する。実行の前に、Config.py において PA0_and_A0 に本パッケージに含まれる PA0_and_A0_after_opt.hdf5 のパスを設定する。また、elements_file に VESTA[17] に含まれる elements.ini のパスを設定する。

図 2.4.1 が実際の実行例である。左下には単位格子が表示され、Boundaries を変更すると原子配列を表示する繰り返し数を変えることができる。pen_pol の色で示した直線は、偏向を決定する角度 (Θ , Φ) を表している。pen_kx・pen_ky の色で示した直線は、指定した波数空間の方向ベクトルを表す。

中央がバンド分散または光電子強度分布である。強度のカラーマップにするため、各バンドを dE で定まる幅のガウス分布にしている。2D (dimension が 1) の場合、緑十字のカーソルが表示される。カーソルの交点の位置における LCAO 係数または軌道形状が右側に表示される。左右キーで波数点の移動、上下キーでバンドインデックスの移動ができる。3D (dimension が 2) の場合、左右が kx の移動、上下が ky の移動、Page Up/Page Dn が等エネルギー面の移動、home/end がバンドインデックスの移動である。

2.4.2 SPADExp_Viewer

SPADExp.o または SPADExp_GUI.py から出力された HDF5 ファイルを読み込み、光電子強度分布を表示する。図 2.4.2 が実行例である。3D の場合のカーソル操作は SPADExp_GUI.py と同様である。重み付けした強度分布計算の場合、Enable weighting にチェックを入れて単位格子を描画すると、原子の表示が重みに応じた透明度になる。

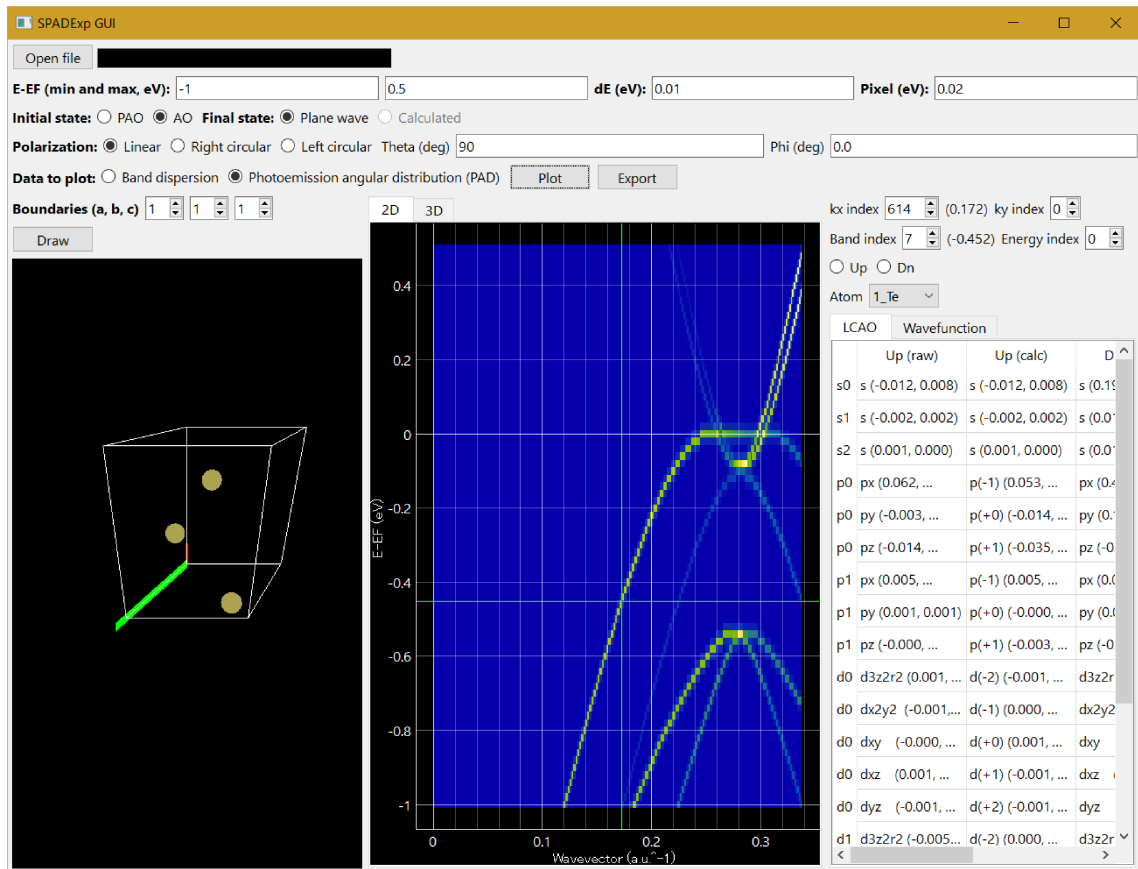


図 2.7 SPADExp_GUI.py の実行例。

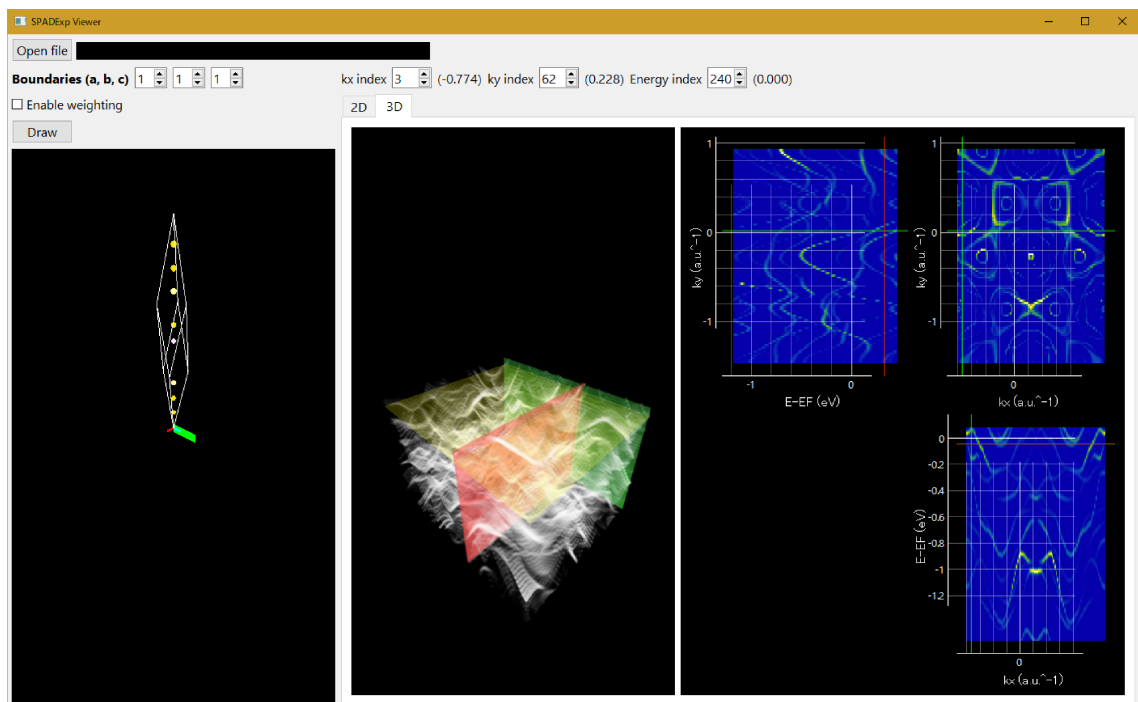


図 2.8 SPADExp_Viewer.py の実行例。

2.5 Main_program ディレクトリ

本パッケージの Main_program ディレクトリに含まれるツールを説明する。原子ポテンシャルの計算や光電子強度分布計算を行うことができる。

2.5.1 コンパイル

OpenMX_tools ディレクトリと同様、Makefile.example を参考に Makefile を作成し make コマンドによるコンパイルを行う。HDF5 の他、Intel MKL 等から OpenMP 並列化・BLAS のライブラリをインストールしておく必要がある。

2.5.2 概要

コンパイルが成功すると、実行ファイル SPADExp.o が生成される。標準入力に設定ファイルを読み込ませることで計算を実行することができる。

> SPADExp.o < input.dat

設定ファイルはテキストファイルであり、Quantum ESPRESSO の入力ファイルと似た形式である。`&block_name` の行で始まり/の行で終わるブロックがいくつか並んだ形式である。ブロック内は各行にキーワードと値を空白区切りで並べる。!または#から始まる行、空白行は無視される。ブロックの順番は任意であるが、同名ブロックは複数存在してはいけない。

キーワード・値ともに case-sensitive である。値は以下の型を持つ。

整数値 1

実数値 1.5 または 1.0e-2

真偽値 TRUE True true または FALSE False false

文字列 /path/to/file など

2.5.3 &Control ブロック

&Control ブロックは計算の種類、入出力ファイルを設定する。表 2.4 がキーワードの一覧である。既定値がないキーワードは基本的に入力必須であり、入力がないと計算が実行されない。

表 2.4 &Control ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Calculation	文字列	計算の種類	なし
Log_file	文字列	ログファイルへのパス 未設定の場合、ログが残らないだけで計算は実行される	なし
Console_log	真偽値	コンソールにログを出力するかどうか	True
Output_file	文字列	出力ファイルへのパス	なし

2.5.4 Thomas-Fermi ポテンシャルの計算

Calculation を Thomas-Fermi にすることで、Thomas-Fermi ポテンシャル $g(x)$ の計算が行われる。解くべき微分方程式は

$$\frac{d}{dx^2}g(x) = \frac{g(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (2.3)$$

である。詳細な計算アルゴリズムは 1.2 節を参照。

キーワードは &Thomas-Fermi ブロックで指定される。表 2.5 がキーワードの一覧である。テストモードでは、指定された $g'(0)$ について $g(x)$ を計算し出力する。本番モードでは、指定された下端と上端を初期値に用いて二分法で $g(x) \rightarrow 0$ ($x \rightarrow \infty$) を満たす解を探索し出力する。Initial_diff_min および Initial_diff_max の値は、4 次 Runge-Kutta 法において上手く解が探せるように設定されている。

表 2.5 &Thomas-Fermi ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Calculation_test	真偽値	テストモードか本番モードか	False (本番モード)
Initial_diff_offset	実数値	[テストモード] $g'(0)$ の初期値	なし
Initial_diff_delta	実数値	[テストモード] $g'(0)$ を変化させる刻み幅	なし
Initial_diff_size	整数値	[テストモード] $g'(0)$ をテストするデータ点数	なし
Initial_diff_min	実数値	[本番モード] $g'(0)$ の下端初期値	-1.49
Initial_diff_max	実数値	[本番モード] $g'(0)$ の上端初期値	-1.51
Threshold	実数値	収束閾値	1e-5
微分方程式の数値解法			
Solution	文字列	RK1 (Euler 法)	RK4
		RK4 (4 次 Runge-Kutta 法)	

Thomas-Fermi ポテンシャルの計算では、 $g(x_i)$ の値を計算するための点列 x_i を &Radial-grid ブロックで指定できる。&Radial-grid の行にブロック内の行数を記入する。ブロック内の各行には、刻み幅（実数値）と点数（整数値）を記入する。参考文献 [2] に基づき、既定値は以下の通りである。

```
&Radial_grid 11
0.0025 40
0.005 40
0.01 40
0.02 40
0.04 40
0.08 40
0.16 40
0.32 40
0.64 40
1.28 40
2.56 40
/
```

2.5.5 原子波動関数の計算

Calculation を Atomic-wfn にすることで、球対称な原子ポテンシャルにおける波動関数の動径部分を計算することができる。詳細な計算アルゴリズムは 1.2 節を参照。

キーワードは &Atomic-wfn ブロックで指定される他、&Radial-grid ブロックが点列 x_i の指定に使われる。表 2.6 がキーワードの一覧である。主量子数について、n_min・n_max で複数の値を指定するか n で単一の値を指定するかの 2 通りがあり、併用はできない。方位量子数、原子番号についても同様。

ポテンシャルは、H-like (水素様原子) の場合 $V(x) = -Z/\mu x$ 、Thomas-Fermi の場合 $g(x)$ をファイルから読み込んで $V(x) = -Z/\mu x \cdot g(x)$ 、file の場合 $V(x)$ をファイルから読み込んでそのまま使う。 μ は Thomas-Fermi スケーリング係数である。

各原子番号について、固有エネルギーの値が出力される。

表 2.6 &Atomic-wfn ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
n_min	整数値	主量子数 n の最小値	なし
n_max	整数値	主量子数 n の最大値	なし
n	整数値	主量子数 n の値	なし
l_min	整数値	方位量子数 l の最小値	なし
l_max	整数値	方位量子数 l の最大値	なし
l	整数値	方位量子数 l の値	なし
Z_min	整数値	原子番号 Z の最小値	なし
Z_max	整数値	原子番号 Z の最大値	なし
Z	整数値	原子番号 Z の値	なし
Potential	文字列	ポテンシャルの種類	なし
		H-like (水素様原子)	
		Thomas-Fermi (Thomas-Fermi ポテンシャル)	
Potential_file	文字列	file (入力ファイル通り)	なし
		ポテンシャルのファイル	
Solution	文字列	微分方程式の数値解法	Numerov
		RK1 (Euler 法)	
		Numerov (Numerov 法)	
Bisubsection_step	実数値	二分法の初期ステップサイズ	1e-3
E_threshold	実数値	エネルギー収束閾値	1e-5
Radius_factor	実数値	x の計算範囲を定める係数	8.0

2.5.6 自己無撞着原子ポテンシャルの計算

Calculation を SCF-atom にすることで、自己無撞着な原子ポテンシャルを計算することができる。詳細な計算アルゴリズムは 1.2 節を参照。

キーワードは &SCF-atom ブロック、&Atomic-wfn ブロック、&Occupation ブロック、&Radial-grid ブロックが使われる。&Atomic-wfn ブロックの中で使われるキーワードは表 2.7 の通り。入力されたポテンシャルは、自己無撞着計算の初期値になる。

表 2.7 自己無撞着原子ポテンシャル計算で使われる &Atomic-wfn ブロックのキーワード。

キーワード	備考
Z	Z_min・Z_max は使用不可
Potential	入力値によらず Thomas-Fermi になる
Potential_file	
Solution	
Bisubsection_step	
Radius_factor	

&SCF-atom ブロックのキーワードは表 2.8 の通り。

表 2.8 &SCF-atom ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Mix_weight	実数値	自己無撞着計算の混合比	0.5
Criterion.a	実数値	パラメータ α の収束閾値	0.001
Criterion.b	実数値	パラメータ β の収束閾値	0.001

&Occupation ブロックは、各軌道の占有数を階段状に記述する。例えば炭素原子の場合、 $1s \cdot 2s \cdot 2p$ 軌道に 2 つずつ電子があるため

```
&Occupation 2
```

```
2
```

```
2 2
```

```
/
```

のようになる。

出力ファイルは、自己無撞着ポテンシャルや原子番号を格納した HDF5 ファイルとなる。

2.5.7 原子ポテンシャルによる励起状態波動関数と位相差の計算

Calculation を Phase-shift にすることで、原子ポテンシャルがあるときの励起状態と位相差の計算をすることができる。

キーワードは &Phase-shift ブロック、&Atomic-wfn ブロック、&Radial-grid ブロック、&Excitation-energy ブロック、&Orbital ブロックが使われる。&Atomic-wfn ブロックで使われるキーワードは表 2.9 の通り。Potential_file は自己無撞着計算で得られた HDF5 ファイルか、それらを結合したデータベースファイルを設定する。未設定の場合、水素原子ポテンシャル $V(x) = -1/\mu x$ を用いるため、Coulomb 波動関数とその位相項 $\arg \Gamma(l+1-i/k)$ を求められる。

表 2.9 位相差計算で使われる &Atomic-wfn ブロックのキーワード。

キーワード	備考
Z	Z_min・Z_max は使用不可
Potential_file	
Solution	

&Phase-shift ブロックのキーワードは表 2.10 の通り。

表 2.10 &Phase-shift ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Skip_points	整数値	波動関数の極値となる点のうち、原子位置に近い点のため無視する点の数	2
Calc_points	整数値	波動関数の極値となる点のうち、位相差計算に使う点の数	5

&Orbital ブロックは、基底状態の方位量子数と結合エネルギーを設定する。例えば、

```
&Orbital 1
2p 6.0
/
```

の場合 2p 軌道が結合エネルギー 6 eV のところにあることを表す。&Excitation-energy ブロックはこの電子状態を励起するエネルギーを設定し、

```
&Excitation-energy 1
21.2
/
```

は He 放電管に相当する 21.2 eV での励起を表す。

&Radial-grid ブロックについては、既定値だと原子位置から離れた領域のデータ点が粗くなってしまうため位相差計算に相応しくない。計算例では

```
&Radial-grid
0.0025 40
0.005 40
0.01 40000
/
```

のようにしている。

各軌道から方位量子数が ± 1 された励起状態での波動関数が出力される。出力ファイル冒頭には、極値をとる x の値から求めた位相差がコメントで記録されている。

2.5.8 光電子強度計算

Calculation を PAD にすることで、光電子強度計算を行うことができる。詳しい計算アルゴリズムは 1.5 節を参照。

&PAD ブロックがキーワードに使われる。一覧は表 2.11・2.12 の通り。dE で幅を指定するガウス分布は、スラブ計算などで離散化されてしまったバンド分散を滑らかにつなげることを目的としている。Final_state_step は、全ての波数点について原子ポテンシャル補正を計算すると計算量が膨大になってしまうため、波数ベクトルの長さを離散化させて計算量を減らすために用いている。Final_state が Calc のとき、&Radial-grid ブロック、&Atomic-wfn ブロックから Potential_file と Solution、&Phase-shift ブロックの値も使われる。

Final_state における FP_PA0・FP_A0 は、1.4 節で説明した Kohn-Sham 系の非占有状態である。Ignore_nonlocal が false かつ Final_state が FP_A0 のときは、非局所項を加味した原子核付近の動径波動関数に対し、擬原子軌道で展開したのち原子軌道で置き換える。ただし、擬原子軌道での展開はもとの動径波動関数をよく再現するわけではないため、この変換の妥当性は定かではない。

Extend を設定する際は、計算した領域の最初の点と最後の点が逆格子ベクトルぶんだけ離れて一致しており、これらが重なるように領域をコピーしていくことで周期ゾーン形式の波数空間を作れるようになっていなければならない。従って、preproc.o で curved を true に設定した場合は Extend は使えない。光電子強度計算では周期性のチェックは行っていない。1次元の場合、使われるのは2つ目の値（右）と4つ目の値（左）となる。

重み付けは、次のように行われる。位置 \mathbf{r}_i にいる原子について、Weighting_axis で定まる単位ベクトル \mathbf{v} との内積をとり重み付け用の距離 z_i を求める。Weighting-origin の値を z_0 、Weighting-width の値を λ とすると、 $\lambda > 0$ の場合

$$W_{\text{Rect}}(z_i) = \begin{cases} 1 & z_0 < z_i < z_0 + \lambda \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.4)$$

$$W_{\text{Exp}}(z_i) = \begin{cases} 0 & z_i < z_0 \\ \exp\left(-\frac{z_i - z_0}{\lambda}\right) & z_i > z_0 \end{cases} \quad (2.5)$$

$$W_{\text{Tri}}(z_i) = \begin{cases} 1 - \frac{z_i - z_0}{\lambda} & z_0 < z_i < z_0 + \lambda \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.6)$$

$$W_{\text{Sqrt}}(z_i) = \begin{cases} \sqrt{1 - \frac{z_i - z_0}{\lambda}} & z_0 < z_i < z_0 + \lambda \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.7)$$

$\lambda < 0$ の場合

$$W_{\text{Rect}}(z_i) = \begin{cases} 1 & z_0 - |\lambda| < z_i < z_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.8)$$

$$W_{\text{Exp}}(z_i) = \begin{cases} 0 & z_i > z_0 \\ \exp\left(\frac{z - z_0}{|\lambda|}\right) & z_i < z_0 \end{cases} \quad (2.9)$$

$$W_{\text{Tri}}(z_i) = \begin{cases} 1 + \frac{z_i - z_0}{|\lambda|} & z_0 - |\lambda| < z_i < z_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.10)$$

$$W_{\text{Sqrt}}(z_i) = \begin{cases} \sqrt{1 + \frac{z_i - z_0}{|\lambda|}} & z_0 - |\lambda| < z_i < z_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.11)$$

となる (図 2.9)。

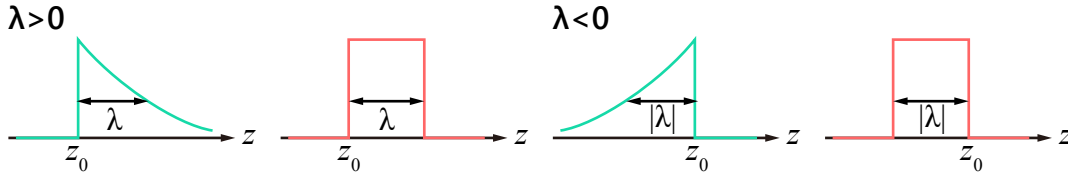


図 2.9 重みづけ関数の概形。

偏光を指定する角度 Θ , Φ は図 2.10 のようになっている。それぞれの場合において、 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}$ の項は表 2.13 のようになる。

第一原理終状態計算において $\mathbf{g}_{//}$ に制限がない場合、 $|\mathbf{g}_{//}| < \sqrt{2\hbar\nu} \times \text{FPFS_kRange}$ を満たすものがすべて使われる。

第一原理終状態計算は、入力ファイルの指定により以下のように定められる。

- FPFS_Numerov が True の場合、 $\mathbf{g}_{//}$ を制限した Numerov 法
- FPFS_Numerov が False かつ FPFS_bulk が未設定の場合、連立方程式による解法
- FPFS_Numerov が False かつ FPFS_bulk が設定されている場合、バルク接続による解法

Interpolate_wfn が True の場合、始状態を表す動径波動関数のグリッド幅は第一原理計算における z 方向 (面直方向) の刻み幅に Interpolate_wfn_coef を掛けたものになる。元の動径波動関数は原点付近を細かくとる対数格子であり、行列要素を計算する目的においては細かすぎるため、補間によって計算コストを減らすことが有効である。

出力ファイルは、指定したエネルギー領域で計算された光電子強度分布や単位格子の情報を格納した HDF5 ファイルである。

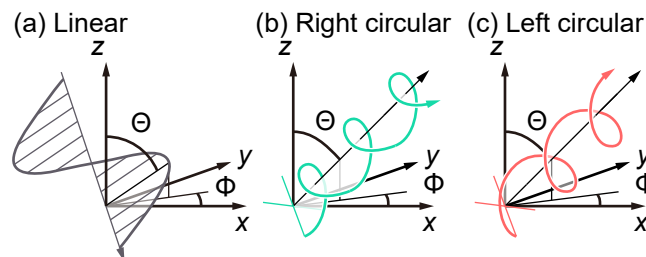


図 2.10 直線偏光・右円偏光・左円偏光の概形と角度 Θ , Φ の定義。

表 2.11 &PAD ブロックのキーワードと値。

キーワード	型	説明	既定値
Input_file	文字列	postproc.o で得られたファイルへのパス	なし
E_min	実数値	強度分布を求めるエネルギー範囲の下端	なし
E_max	実数値	強度分布を求めるエネルギー範囲の上端	なし
E_pixel	実数値	エネルギー方向の刻み幅	なし
dE	実数値	Gauss 分布の幅	なし
Initial_state	文字列	始状態 AO (原子軌道) または PAO (擬原子軌道)	なし
終状態			
PW (平面波)			
Final_state	文字列	Calc (原子ポテンシャル補正有り平面波) FP_PAO (第一原理終状態・擬原子軌道) FP_AO (第一原理終状態・原子軌道)	なし
Final_state_step	実数値	原子ポテンシャル補正を求める波数ベクトルの離散幅	0.01
入射偏光			
Polarization	文字列	Linear (直線) LCircular (左円) RCircular (右円)	なし
Theta	実数値	偏光を指定する角度 Θ [degree]	なし
Phi	実数値	偏光を指定する角度 Φ [degree]	なし
Atomic_orbitals_file	文字列	原子軌道・擬原子軌道のデータベースファイル	なし
Extend	整数値 4 つ	上・右・下・左に計算範囲を拡張する大きさ	全てゼロ
Weighting	真偽値	原子位置に基づく重み付けを行うか	False
Weighting_axis	実数値 3 つ	重み付けに用いる実空間軸の直交座標	なし
重み付け関数の形			
Weighting_shape	文字列	Rect (矩形) Exp (指数) Tri (三角) Sqrt (平方根)	なし
Weighting_origin	実数値	重み計算における原点の位置	なし
Weighting_width	実数値	矩形関数の幅あるいは指数関数の時定数	なし
Include_neg_depth	真偽値	表面からの距離が負となる真空側波動関数を強度計算に含めるか	True
Use_angstrom	真偽値	Weighting_origin・Weighting_width の単位に Å を使うか Bohr を使うか	True
Ignore_core	真偽値	非局所項のある領域を強度計算から除くか	False
出力データ			
Output_data	文字列	PAD (光電子強度分布) Band (行列要素を 1 にした強度分布)	PAD

表 2.12 &PAD ブロックのキーワード（第一原理終状態関係）と値。

キーワード	型	説明	既定値
Excitation_energy	実数値	励起エネルギー [eV]	なし
FPFS_energy_step	実数値	終状態を計算するエネルギーステップ [eV]	0.01
FPFS_kRange	実数値	$\mathbf{g}_{//}$ の範囲を決める係数	2.0
FPFS_Numerov	真偽値	$\mathbf{g}_{//}$ を制限し Numerov 法で解く	False
FPFS_bulk	実数 2 つ、整数 1 つ	バルク領域の下端、上端、層数	なし
VPS_file	文字列	擬ポテンシャルのデータベースファイル	なし
Ignore_nonlocal	真偽値	非局所項を無視するか	False
Interpolate_wfn	真偽値	動径波動関数を補間で粗くするか	True
Interpolate_wfn_coef	実数値	補間幅を決める係数	0.5
FPFS_nonloc_offset	実数値	非局所項のカットオフ位置を 外側に動かすオフセット	0.0
Calc_all_nonloc	真偽値	非局所項のある領域の動径波動関数を すべての原子に対し計算するか	True
FPFS_file	文字列	第一原理終状態波動関数の出力先	なし

表 2.13 直線偏光・円偏光における $\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}$ 項。

Polarization	\mathbf{e}	$\mathbf{r} \cdot \mathbf{e}$
Linear	$\begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} & -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sin \theta e^{-i\varphi} \cdot rY_{1,1} \\ & +\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cos \theta \cdot rY_{1,0} \\ & +\sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sin \theta e^{i\varphi} \cdot rY_{1,-1} \end{aligned}$
Right circular	$\begin{pmatrix} -\cos \theta \cos \varphi \\ -\cos \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ -\cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (1 + \cos \theta) e^{-i\varphi} \cdot rY_{1,1} \\ & +\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sin \theta \cdot rY_{1,0} \\ & +\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (1 - \cos \theta) e^{i\varphi} \cdot Y_{1,-1} \end{aligned}$
Left circular	$\begin{pmatrix} -\cos \theta \cos \varphi \\ -\cos \theta \sin \varphi \\ \sin \theta \end{pmatrix} - i \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ -\cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (-1 + \cos \theta) e^{-i\varphi} \cdot rY_{1,1} \\ & +\sqrt{\frac{4\pi}{3}} \sin \theta \cdot rY_{1,0} \\ & -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (1 + \cos \theta) e^{i\varphi} \cdot Y_{1,-1} \end{aligned}$

参考文献

- [1] <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>
- [2] Herman and Skillman “Atomic Structure Calculations” , 1963.
- [3] R. Latter, Phys. Rev. **99**, 510 (1955).
- [4] E. Heirer, S.P. Nørsett, and G. Wanner, 三井 斌友 監訳, “Solving Ordinary Differential Equations I” (常微分方程式の数値解法 I) , Springer, 1993.
- [5] 西森 秀稔, 「物理数学 II」、丸善出版、2015。
- [6] NIST Digital Library of Mathematical Functions, <https://dlmf.nist.gov> .
- [7] E. U. Condon and G. H. Shortley, “The Theory of Atomic Spectra”, Cambridge Univ. Press, 1999.
- [8] 猪木 慶治、川合 光, 「量子力学 II」、講談社、2007。
- [9] <http://www.openmx-square.org/>
- [10] http://www.openmx-square.org/adpack_man2.2/
- [11] R. M. Martin 著, 寺倉 清之, 寺倉 郁子, 善甫 康成 訳, 『物質の電子状態』, 丸善出版, 2012.
- [12] T. Ozaki, Phys. Rev. B **67**, 155108 (2003).
- [13] http://www.openmx-square.org/video_lec/OrderN-Part2.pdf, pp.4-20.
- [14] http://www.openmx-square.org/adpack_man2.2_jp/node22.html
- [15] <https://www.hdfgroup.org/downloads/hdf5/>
- [16] http://www.openmx-square.org/openmx_man3.8jp/node93.html
- [17] <https://jp-minerals.org/vesta/jp/>
- [18] J. A. Sobota, Y. He, and Z. X. Shen, Rev. Mod. Phys. **93**, 025006 (2022).
- [19] T. Matsushita *et al.*, Phys. Rev. B **56**, 7687 (1997).
- [20] S. Moser, J. Electron Spectrosc. **214**, 29 (2017).
- [21] J. Stöhr, and H. C. Siegmann, “Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics”, Springer, 2007.
- [22] N. H. March, Advances in Physics **6**, 1 (1957).
- [23] G. Breit and H. A. Bethe, Phys. Rev. **93**, 888 (1954).
- [24] H. Tanaka, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **21**, 139 (2023).
- [25] https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/cpp_src/sphere_lebedev_rule/sphere_lebedev_rule.html