

第一原理計算の諸条件：サンプル k 点， カットオフ・エネルギー，擬ポテンシャル

山 内 淳

慶應義塾大学理工学部 ☎ 223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1

(2006 年 11 月 14 日受理)

Conditions and Accuracy for the First-principles Calculation, Sampled k Points, Cutoff Energy, and Pseudopotentials

Jun YAMAUCHI

Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa 223-8522

(Received November 14, 2006)

Not only limited to the first-principles calculation, but also for all simulations using computers, it must be pointed out that the output results could be calculated even from the wrong input data or/and unphysical models. Therefore it is necessary to check the calculated results carefully. In this paper, the sampled k-point, cutoff energy, and pseudopotentials are briefly explained to understand the calculational conditions systematically. Then calculated examples are shown for some typical models.

1. 初 め に

この特集の趣旨は、第一原理計算を専門に行わない人が論文などに掲載されている計算結果の信頼性を見極める、また計算している系に馴染みのない計算の初学者が計算精度を確保するための道標を提供するということだそうである。

計算に馴染みのない人が密度汎関数法を使った表面系の論文を読むときに一番わかりにくいのは、計算方法や計算条件に関する部分であろう。イントロダクションの次には通常、計算方法の節が続き、例えば、そこには次のような記述が見られる：「…25 Ry のカットオフエネルギー (cut-off energy) を持つ平面波基底 (plane-wave basis) を用い、擬ポテンシャルとしては Vanderbilt の ultrasoft 型のもを用いた。系は裏面を水素終端したシリコン 6 層のスラブ模型 (slab model) として記述し、真空層の厚さは 15.0 Å とした。サンプル k 点 (sampled k-points) としては既約な (irreducible) 10 点を用い…」(太字の語は後に解説している)。本稿では上記の他、基

本的な計算条件、用語について解説を試みている。

実際に計算を始めるにあたってまず注意しなければならない点は、第一原理計算に限らず、計算機を使ったシミュレーションは、どんなに信頼性の低い計算条件、非現実的なモデルを使ってもほとんどの場合に結果が一応は出てきてしまうところである。それだけに計算の信頼性の評価、出てきた結果の吟味は非常に重要になってくる。

初めに断っておくが、計算精度というのは多分に相対的なものである。つまり、研究や開発に必要な知見を得るために必要な計算精度というものは、その時々で異なる。例えば、分子 A と B の内、Si 表面との吸着エネルギーが大きい方を選ばなければならないとする。この時、A と B の吸着エネルギーの差が 1 eV 程度であれば、0.1 eV の計算精度があれば十分であるが、差が 0.1 eV であれば、この精度では到底足りない。また計算したい物理量によって、ある種の計算条件に敏感であったり、鈍感であったりする。したがって、原則としては、計算条件を変えながら所望の物理量を計算しやすいテスト系を使って、計算して行き、必要な精度を出す計算条件を見付けなければならない。

本稿では、平面波を基底とする第一原理計算において計算精度を左右する重要な計算条件としてサンプルk点、カットオフ・エネルギー、擬ポテンシャルそれぞれについて、計算条件を系統的に理解するために必要な解説を行った後、具体的な計算例を見て行くことにする。

2. サンプルk点

もう1年以上前になるが、筆者はSi(001)-1×1のスラブモデルの真空層を抜いた4 Si原子層のモデルを使って、弾性定数のテスト計算をしていた¹⁾。スラブモデルというのは表面系を平面波基底で記述するためのモデルである。平面波を使うために3次元の周期的境界条件を課した大きなセル（スーパーセル）に、表面を模した板（slab）と真空を模した空間（空隙）（真空層と言う）を配置したものである（Fig. 1 (a) の右側参照）。十分厚い真空層を配置すればスラブ間の相互作用は分断され、スラブに沿う面内では周期的な表面系の計算ができるわけである。ここでの話ではその真空層を抜いているので、実はバルクの計算を奇妙なセルを使って行っていることになる。さて、計算をしてみると、負の Poisson 比を示す兆候を見付けた。Poisson 比というのは、物質をある方向に伸縮させたときに、その方向と垂直な方向に縮んだり、伸びたりする比のことで、大抵の物質では

ある方向に引き延ばすとそれと垂直な面内には縮むわけで、この時の Poisson 比を正としている。「Si のような身近な物質で負の Poisson 比が得られるとは大発見！」と0.5秒程は喜んだものの、その0.5秒後に思い直して、計算条件をチェックし直したところ、k点のメッシュが足りないためだと判明した。筆者が大発見をしそかったのは僅か1点、つまり1×1×1のサンプルk点メッシュを使っていたからであった。このようにk点の取り方は、物理量の計算に大きな影響を与える。Table 1 に様々なk点メッシュで計算した〈001〉方向に関するSiのPoisson比を示す。ここでは、〈001〉方向に引き延ばしにおいて、エネルギーが最小になる（001）面の伸縮比を求めることでPoisson比を計算している。筆者が大発見をし損なった1×1×1メッシュの場合には、想定した値の範囲では最小値が得られずPoisson比が計算できなかった。なお、このテスト計算では引き延ばし方向に後述のk点の取り方からいって必要以上のk点メッシュを取っているが、これはテストデータの作成し易さを優先したためである。

この節では、既に出て来たサンプルk点とはどういうものかについての解説を行い、賢いk点の取り方等の計算条件との関係について述べて行く。

2.1 サンプルk点の基本的性質と効率的サンプリング

既に何度も出てきている「サンプルk点」とは、Brillouin zone (BZ) 内積分につかうk点のことである。例えば、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を計算するためには、 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} W_{ik} |\psi_{ik}(\mathbf{r})|^2$ のように BZ 内の積分を実行しなければならない。ここで、 Ω 、 $\psi_{ik}(\mathbf{r})$ はユニットセルの体積、BZ 内の \mathbf{k} 点における i 番目のエネルギー準位の波動関数である。また W_{ik} は、重みで、この状態の電子が詰まっていればスピン自由度も含めて2となる。計算機上で積分を実行させるためには、上記の積分を離散的な和に直さなければならない。つまり $\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int d\mathbf{k} \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k$ とする。ここで N_k は離散的にサンプリングしたk点の数であり、この和に使われるk点をサンプルk点（sampled k-points）と呼ぶ。通常、サンプルk点は等間隔のメッシュ上に空間的になるべく均等になるように採られる。実際には、これら全てのk点を計算しなければ

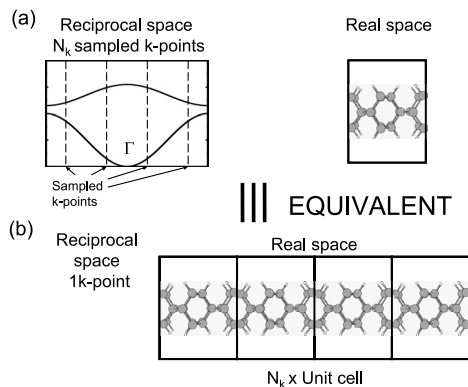


Fig. 1. The meaning of sampled k-points. (a) Unit cell with the periodic boundary condition using N_k sampled k-points. (b) N_k repeated unit cells in real space with periodic boundary condition. Both systems (a) and (b) are equivalent in respect of the electronic state calculation (in this case $N_k=4$).

Table 1. Dependence of Poisson ratio on sampled k-point meshes in Si bulk along 〈001〉 direction. Calculated unit cell is a Si(001)-1×1 without vacuum region. Experimental data is after Ref.2).

k-point mesh	1×1×1	2×2×2	4×4×4	8×8×8	Exp.
Poisson ratio	—	0.3253	0.2543	0.2809	0.279

ばならないわけではない。 \mathbf{k} を計算しておけば、時間反転対称性から $-\mathbf{k}$ は計算しなくて良く、空間的な対称操作 $\{\alpha|\boldsymbol{\tau}\}$ で系が不変なときには、 $\alpha\mathbf{k}$ の計算も節約できる。ここで、 $\{\alpha|\boldsymbol{\tau}\}\mathbf{r}=\alpha\mathbf{r}+\boldsymbol{\tau}$ で、 α は回転、反転操作、 $\boldsymbol{\tau}$ は並進ベクトルである。論文などで、全 BZ で N_k 点あるいは $N_1\times N_2\times N_3$ のメッシュを使い、既約な (irreducible) N_{irr} 点を使用したと書いてあるときには、全体で N_k 点に相当する計算を行っているが、対称性から実際に計算しているのは N_{irr} 点という意味である。

Fig. 2 に 2 次元長方形ユニットセルの第一 BZ 内に 2×2 のメッシュを取る例を 2 通り示す。この系には $x=0$ の面に対して鏡映対称 σ があるものとする。(a) では、A~D 点が sampled k 点となっているが、 σ により A は B に移り、時間反転対称性により、A は C、B は D に移るので、結局、1 点 (例えば A) のみを計算すれば良い。一方、(b) では E-G が sampled k 点であるが、 σ と時間反転対称操作いずれを使っても、各点は自分自身にしか移らないので、結局 4 点全てを計算しなければならない。(a)、(b) どちらも 2×2 のメッシュなので、積分精度は同じはずだが、計算労力は 4 倍も違う。

このように系の対称性を使って効率良く BZ 積分を行えるような sampled k 点の取り方をスペシャル k 点 (special k-points) の方法と呼ぶことがある。系統的なスペシャル k 点の求め方は Monkhorst と Pack により与えられた³⁾。任意の関数 $f(\mathbf{k})$ は、逆格子ベクトルに関する周期性を利用して、実格子ベクトル \mathbf{R} を用いて $f(\mathbf{k})=\sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{k}+\mathbf{R})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})$ のように Fourier 展開できる。同論文ではこの展開と対称性を利用した効率的なフェルミ面積分法も提案している。このため “Monkhorst and Pack method”

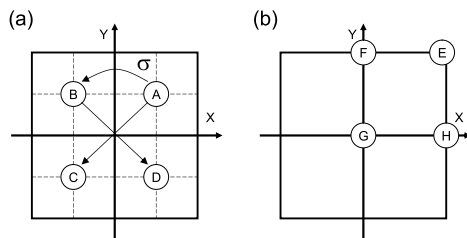


Fig. 2. Meshes for the k-point sampling of two dimensional rectangular lattice with the mirror symmetry σ in terms of the line $x=0$. Large square refers to the first Brillouin zone. (a) Points A-D are the sampled k-points. Using the mirror and the time reversal symmetries, we calculate the wavefunction only at the A point. (b) Points E-H are the sampled k-points. The above symmetries move a k-point into itself and we have to calculate the function at all the points (E-H). The numerical accuracy is the same for the mesh (a) and (b), because both meshes are 2×2 .

という場合には、スペシャル k 点の採用だけでなく、金属的な系の場合に Fourier 展開を利用した方法を使ってフェルミ面積分していることを指す場合もある。

ここでサンプル k 点の分割数と実空間でのユニットセルの関係について説明する。簡単のために 1 次元で考えると、BZ 全体で N_k 点の計算は、ユニットセルを実空間で N_k 倍に周期的に並べた系の (1 k 点) 計算に等価である⁴⁾。言い替えれば、 N_k 点の計算は、実空間で N_k 倍の系に周期的境界条件を課したクラスターモデル計算と等価になる (Fig. 1)。クラスターモデルについては、周期モデルとともに本特集の中井氏の記事に詳しいので参照されたい。これから次の重要な性質が得られる。

- ある方向に実空間で N 倍にした系の計算精度が、元の系と同等であるためには、同じ方向に対するサンプル k 点を $1/N$ にすれば良い。

なお、計算量に関しては、基本のユニットセルの 1 k 点計算を単位とすると、 N_k 点計算は N_k 倍、 N_k 倍の実空間計算は N_k^3 倍⁵⁾であるから、複数の k 点を使う計算の方が N_k^2 倍効率的になる。以上は 1 次元方向についてであるが、表面系なら 2 次元、バルクなら 3 次元として同様の議論が成立する。

2.2 エネルギーのサンプル k 点依存性 (具体例)

実際の計算例を Fig. 3 に示す。片側の表面を水素原子で終端した Si 8 原子層を含む Si(001)- 2×1 表面に酸素 1 原子を吸着させたスラブモデルをテスト系とした。酸素原子の配置は、対称ダイマーの中央に吸着させたモデル (bond center: bc) とダイマー列間の空隙に吸着させたモデル (void: vd) の 2 種類である。これらの原子配置は、

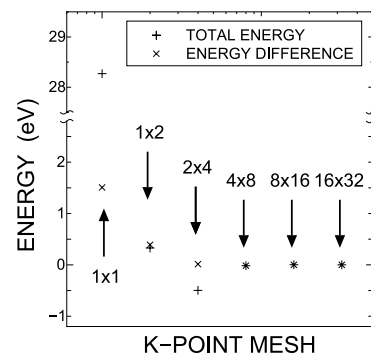


Fig. 3. Dependence of the total energy on the k-point mesh and its difference. The total energy calculations are done for an oxygen atom absorbed on Si 2×1 surface. Total energy of the system with an oxygen atom on the bond center of Si dimer (\times); total energy difference between the system with an oxygen atom on the bond center of Si dimer and that between the dimer rows ($+$). The origins of the energy are the calculated values with 16×32 mesh, respectively.

最下層 Si と H 原子のみ固定して、 2×4 の k 点メッシュの計算条件で原子配置について最適化を行ったものを採用している。図にはモデル bc の全エネルギー (+) とモデル bc と vd のエネルギー差 (×) を k 点メッシュの関数としてプロットした。それぞれのエネルギーは $16 \times 32 k$ メッシュを用いた計算値からのずれを eV 単位で示している。この図から 0.1 eV 程度の議論をするのに十分な k 点メッシュは、全エネルギーについては 4×8 以上、エネルギー差については 2×4 以上必要であることがわかる。前述の実空間と k 空間の関係から、例えば、実空間で 2×2 のセルを使う場合には、全エネルギーで 4×4 、エネルギー差で 2×2 の k 点メッシュが必要になると推測できる。

ここでは、全エネルギーの値そのものよりも、エネルギー差の方が k 点メッシュに関する収束性が良いことに注目して欲しい。これは同じ k 点メッシュを使っているために、エネルギー差を計算する場合には誤差が互いにキャンセルして結果として収束性が良くなっているのである。ここで同じ k 点メッシュとは、単にメッシュ間隔が同じと言うだけでは不十分で、 k 点の位置まで含めて完全に同じメッシュを指す。逆に、エネルギー差の議論であっても、表面の方位が異なるなどして、等価な k 点メッシュが取れない場合には、キャンセルが起こらないので、全エネルギーが収束するのに十分な k 点メッシュを採用する必要がある。また応力、Poisson 比等の弾性的性質の計算には全エネルギーを精度良く求める必要があるため、細かな k 点メッシュが必要になる。

ところで、 $1 k$ 点の計算で効率良く計算するにはどう取れば良いだろうか？ 真っ先に思い付くのは、恐らく Γ 点 1 点を取る計算であろう。ところが先の効率的な取り方を考慮すると、 Γ 点を外した点 k を取れば、時間反転対称性から $-k$ も計算したことになり効率が良さそうである。更に、エネルギーバンドは Γ 点や BZ 境界で極値を取ることが多いので、 Γ 点を外すことにより平均的なエネルギーをサンプリングすることが期待される。この期待は実際に正しい。Fig. 3 の 1×1 と 1×2 がちょうど、 Γ 点 1 点の計算と、 k 、 $-k$ の 2 点取ったことに対応しており、どちらも $1 k$ 点の計算であるが、 1×2 の方が格段に収束値に近い値を与えている。ただ、このような取り方をすると、注意しなければならないことがある。 k 点の取り方によっては、 k と $-k$ は、BZ を異方的にサンプリングするために、構造最適化をした場合に原子構造が歪むことがある。例えば、正方形の 2 次元 BZ で、 $(\pi/2a, \pi/2a, 0)$ 、 $(-\pi/2a, -\pi/2a, 0)$ や $(\pi/2a, 0, 0)$ 、 $(-\pi/2a, 0, 0)$ のような取り方をした場合である。ここで a は実空間での正方形ユニットセルの一辺の長さである。因

みに、Fig. 3 の 1×2 メッシュでは、実空間のユニットセルの各辺が $2:1$ の長さになっているので、BZ を等間隔かつ等方的にサンプリングしていることになるため問題ない。この歪みは計算するユニットセルが大きくなると BZ が小さくなるために減少するが、稀に最適化後に本来を持つべき対称性が低下することがあるので、構造判定には注意を要する。

3. カットオフ・エネルギー

カットオフ・エネルギーとは平面波基底の品質を表すパラメタである。ここで平面波基底とは、具体的には $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ という関数 (平面波) の集まりで表される基底のことである。 \mathbf{k} 、 \mathbf{G} 、 Ω はそれぞれサンプル k 点、逆格子ベクトル、ユニットセルの体積である。逆格子ベクトルは基本逆格子ベクトル \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 と整数 n_1 、 n_2 、 n_3 を用いて $\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ と表すことができる。このような逆格子は無限に取ることができるが、計算機で扱うためには有限の数に制限しなければならない。通常、波動関数を平面波基底で展開する場合には、波数ベクトル $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ が大きくなるに連れて展開係数が減少して行くので、 $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{\max}$ となるように波数ベクトルの小さい方から \mathbf{G} を集めて平面波基底とする。したがって、波数 q_{\max} が平面波基底の善し悪しを決める指標となる。平面波基底の質 (精度) を表すのに q_{\max} を使っても良いのだが、慣習上、波数 q_{\max} の平面波の運動エネルギー $\frac{\hbar^2 q_{\max}^2}{2m}$ を使っている。これがカットオフ・エネルギー (cutoff energy) である。

原子単位系 (atomic unit, a.u.) で q_{\max} を表すとカットオフ・エネルギーは q_{\max}^2 [Rydberg (Ry)] または $\frac{1}{2} q_{\max}^2$ [Hartree] と簡単に表されるので、この単位系が良く使われる。最近では eV 表示のものも見掛けるが、 $1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$ で換算すれば良い。さて、 $q_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min}$ と書き換えると、 λ_{\min} はその平面波基底で表現できる最小の構造の実空間での大きさの目安である。原子単位系での長さの単位は 0.529 \AA (1 Bohr) であるから、カットオフエネルギー 1 Ry の平面波基底では $0.529 \times 2\pi/\sqrt{1} = 3.3 \text{ \AA}$ の大きさの構造が表現できることになる。同様に 25 Ry なら 0.66 \AA となる。平面波基底の数は $|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq q_{\max}$ を満たす球内の逆格子点であるから、基底数は q_{\max} の 3 乗、カットオフ・エネルギーの $3/2$ 乗に比例する。

平面波基底をガウシアン等の局在基底と比較した利点は次のようなものである。

- 系統的に基底の精度を向上させることができる。LCAO のように角運動量依存を考慮することなく、1 つのパラメタ (カットオフ・エネルギー) を大きくすることで精度を上げられる。

- 原子位置等に依存しないため Pulay 補正が必要なく、力の計算が簡単にできる⁶⁾。
- 電場などによる波動関数の空間的変位を自然に表すことができる。例えば、 δ だけずれた関数を表現するためには $f(r+\delta)=f(r)+f'(r)\delta+\dots$ となるため基底の微分が必要になる。平面波基底では $(e^{ikx})' \propto e^{ikx}$ と微分が自分自身になるので、新たに基底を加える必要がない。

逆に平面波基底の深刻な欠点は、周期的な境界条件が必要であることと、空間全体に広がっている関数であることによる。表面系で馴染み深いスラブモデルを例にとると、周期境界条件の下で表面を表現するために、隣り合うスラブ表面から延びる波動関数が互いに十分離れて相互作用しないような厚さの真空層を挟まなければならない。この何も無いはずの真空層を覆うためにだけに、かなり多くの平面波基底が要求される。つまりきちんとした計算では、見えない所にもかなりの労力を注いでいるわけである。また、原子付近の波動関数はどうしても局在するので、多くの平面波基底が必要になる。特に原子核付近の急激に振動する状態を平面波を使って精度良く計算するのは現状ではほとんど不可能である。この欠点は擬ポテンシャルを使って解決することができる。

以上は、波動関数に関するカットオフエネルギーについてであるが、論文を読んでいると、電荷 (charge) に対するカットオフエネルギーを見掛けることがある。これは、波動関数を平面波で $\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k}+\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$ と展開したとして、波数のカットオフを $q_{\text{cutoff}} (\geq |\mathbf{k}+\mathbf{G}|)$ とすれば、この波動関数から作られる電荷は

$$\rho_k(\mathbf{r}) = |\psi_k(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}'}^* e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}}$$

であるから、電荷を記述する平面波波数のカットオフ q_{ch} は $\max |\mathbf{G}-\mathbf{G}'| \approx 2q_{\text{cutoff}}$ で与えられる。カットオフ・エネルギーはカットオフ波数の二乗に比例するので、 $E_{\text{ch}} = 4E_{\text{cutoff}}$ と取れば十分である。逆に、電荷のカットオフ・エネルギーをこれ以上取っても計算の無駄である。論文に特に記載がない場合には、電荷を記述するのに波動関数の4倍のカットオフ・エネルギーを採用していると考えて良い。ところが、後述のウルトラソフト擬ポテンシャルのように、電荷を構成するのに波動関数以外のものも使用する場合には、上記のように4倍では済まなくなる場合があり、電荷のカットオフ・エネルギーとして論文中に記載される。

4. 擬ポテンシャル

原子を構成する電子を、エネルギー的に深く原子核の側に局在して他の原子との相互作用にほとんど寄与しな

いコア (core) 電子と、浅く広がり他の原子との結合に寄与する価 (valence) 電子に分けてみる。他原子との結合配置によって価電子は様々な状態を取るが、コア電子は原子核の回りをほとんど動かずに同じ状態にいる。そこでコア電子は常に同じ状態にあるとして、価電子だけが変化すると近似しても良いだろう。更に節 (node) があると平面波での記述が難しいので、各角運動量ごとにエネルギーが最低の (原子の) 固有状態は節がなく、しかも元的全電子で計算した価電子の固有値と全く同じ固有値を与えるようなポテンシャルを考える。このような条件を満たすように作られたポテンシャルを擬ポテンシャルと呼ぶ。

4.1 擬ポテンシャルの構成

1970年代までは、解析的に計算できるモデルポテンシャルや、パラメタを実験値にあわせる経験的擬ポテンシャルが使われていたが、1979年に Hamann らにより⁷⁾ ノルム保存型擬ポテンシャルが提案されて、擬ポテンシャル法も経験的パラメタを使わない第一原理計算として認められるようになった。擬ポテンシャル作成の概略は次のようなものである。

- 全電子計算を行い、角運動量ごとに適当なエネルギー (参照エネルギー) で波動関数を求める。このエネルギーは価電子の固有値に取る場合が多い。
- カットオフ半径 (R_c) で波動関数の対数微分が、その外側で全電子の波動関数に一致するように擬波動関数を作成する。
- この擬波動関数を使って Schrödinger (Kohn-Sham) 方程式を逆に解き、擬ポテンシャルを求める。
- この時点での擬ポテンシャルには価電子の寄与 (Hartree 項, 交換相関項) が含まれているので、それを取り除く。これを unscreening と呼ぶ。

上記のように角運動量ごとに異なった擬ポテンシャルが作られるが、実は R_c よりも外側では、擬波動関数は全電子計算による真の波動関数に一致するから、ポテンシャルも全電子計算のポテンシャルと同一であり、角運動量には依存しない。そこで、擬ポテンシャル V^{ps} を次のように2つの部分に分けて取り扱う。

$$V^{ps} = V_{loc}^{ps} + V_{NL}^{ps}$$

ここで、 $V_{loc}^{ps}(\mathbf{r})$ は角運動量に依存しない部分で \mathbf{r} におけるポテンシャルの作用は \mathbf{r} だけで決まるため、局所 (local) 部分と呼ばれる。 V_{NL}^{ps} は、角運動量に依存し $V_{ps} = \sum_l |l\rangle v_l(r) \langle l|$ と書くことができる。更に、半径 R_c の球外では0となるように取る。ここで $|l\rangle \langle l|$ は角運動量 l 成分への射影演算子である。この射影演算子は、原子を中心とした角度部分 (球座標では (θ, ϕ)) の積分で表されるため、 \mathbf{r} における擬ポテンシャルの作用は \mathbf{r}

での値だけでは決めることができない。そのため V_{NL}^{ps} を非局所 (nonlocal) 部分と呼ぶ。通常、遠方で $1/r$ に比例して長く尾を引く V_{loc}^{ps} には解析的にフーリエ変換できる形にフィッティングしておき、残りを有限の範囲で数値積分できる V_{NL}^{ps} に割り当てて、効率的に計算できるようにしている。

ここで慣用的な言葉使いについて少々触れておく。

ある電子状態(原子)で作成された擬ポテンシャルが、別の環境、例えば、電子配置の異なる原子や、結晶中、に移行 (transfer) した場合に、新しい環境での全電子計算の結果をどのぐらい再現できるかという性質を transferability と呼ぶ。例えば、「ノルム保存型擬ポテンシャルは、経験的擬ポテンシャルに比べて格段に transferability が良い。」というような使い方をする。筆者は、大学院生のころ、この言葉に論文中で出食わしたものの暫く意味がわからなかった。ようやく意味がわかるようになったのは擬ポテンシャル関連の論文を何本も読んでからであった。

また、擬ポテンシャルが、少ないカットオフエネルギーで十分記述できるときにはソフトな擬ポテンシャルといわれ、逆に高いカットオフエネルギーが必要とされるときにはハードな擬ポテンシャルといわれる。

4.2 ノルム保存条件

ノルム保存型というのは、上記の R_c を半径とした球内の波動関数の二乗積分 (ノルム) が全電子のものと等しいという意味である。このノルムは関係式

$$-\frac{1}{2}r^2\psi^2(r,E)-\frac{\partial}{\partial E}\frac{\partial \ln \psi(r,E)}{\partial r}\bigg|_{r=R_c}=\int_0^{R_c}\psi(r,E)^2r^2dr$$

を通して対数微分のエネルギーによる微分と関係している。擬ポテンシャル近似をしたときの原子を半径 R_c の球状の散乱体と考えると、波動関数の対数微分は散乱の性質を決定する位相因子に対応する。つまり、作り方から明らかなように参照エネルギーでは全電子計算と擬ポテンシャル計算は半径 R_c の球外から見ている限り、全く同じに見える。しかしながら、これはあくまで参照エネルギーだけであり、それ以外のエネルギーでの一致を保証するものではない。ノルム保存条件は、参照エネルギーにおいて、エネルギーの一次微分まで全電子計算と一致することを保証してくれる。直感的には、ノルムが異なるということは、外から見たときの電荷量が違ってくることを意味しており、当然満足されなければならない条件といえるだろう。

ノルム保存型の擬ポテンシャルとして最も有名なものは Bachelet らによるもの⁸⁾で、著者のイニシャルを取って BHS 型と呼ばれている。BHS 型は、あまりソフトではなく、計算に多くの平面波基底を必要とすることが多

い。このため、大きな自由度を利用して、平面波基底を少なくするために、高周波のフーリエ成分を減らした Rappe らによる擬ポテンシャル⁹⁾、ポテンシャルの原点での二階微分が 0 である条件を課した Troullier-Martins 型¹⁰⁾等、ソフトな擬ポテンシャルの提案が盛んに行われた。

4.3 分離型と計算効率

バンド計算を行うためにはポテンシャルの行列要素を計算しなければならないが、局所部分については高速フーリエ変換を使って効率的に計算できるので、以下では専ら非局所部分について考察する。行列要素は $\langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | V^{ps} | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle$ と書け、平面波基底の数を N とすると $O(N^2)$ の計算量が必要となる。これは実はかなり大きな計算量で、1982 年に Kleinman と Bylander により次のような分離型 (separable) が提案されている¹¹⁾。 $V_{\mathbf{k}\mathbf{B}}^{ps} = \sum_l |\phi_l\rangle v_l^{ps} \langle \phi_l|$ ここで、 v_l^{ps} は定数で、 $\phi_l(\mathbf{r})$ は角度部分だけでなく動径部分まで含めた関数である。こうすると $\langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | V_{\mathbf{k}\mathbf{B}}^{ps} | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle = \sum_l \langle \mathbf{k}+\mathbf{G} | \phi_l \rangle v_l^{ps} \langle \phi_l | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle$ と $\langle \phi_l | \mathbf{k}+\mathbf{G}' \rangle$ の部分だけを計算すれば良いので計算量は $O(N)$ となり、 N が $10^2 \sim 10^4$ であることを考えると驚異的な計算の高速化が可能になる。一方で、擬ポテンシャル作成時に、参照原子系で節のない状態が最低固有値となるように設定したにもかかわらず、分離型にすることで、よりエネルギーの低い節のある状態 (ghost state) が生じる場合があると云った精度低下も報告されている¹²⁾。

4.4 ウルトラソフト擬ポテンシャル

少ない平面波基底で計算が可能であるためには、擬ポテンシャルから作られる擬波動関数が空間的に局在せず、に広がっている必要がある。同じことだが、ポテンシャルが実効的に浅ければ良い。この条件は、例えば、Na 原子から始まる第二列元素では、1s, 2s と 2p がコアに存在するためにその直交性から価電子である 3s と 3p がコアから反発を受けて空間的に広がるために満足される。一方で、Li から始まる第一列元素の 2p 軌道、Sc から始まる遷移金属の 3d 軌道のようにコアに同じ角運動量の状態がない軌道の場合は、このような反発がないために、どうしても空間的に局在してしまう。全電子計算による真の波動関数が空間的に局在する場合には、ノルム保存条件が有る限り擬波動関数のソフト化には限界がでてくる。そこでノルム保存条件を課さないウルトラソフト擬ポテンシャル (USPP) が Vanderbilt によって提案された¹³⁾。USPP は擬波動関数にはノルム保存条件を課さない。その代わりに電荷密度を構成するときに、ノルム保存条件を満足するように擬波動関数からの寄与だけでは足りない分を補ってやる。USPP のもう 1 つの特

微は参照エネルギーを複数取ることを可能にしたことである。これにより複数のエネルギーで波動関数の対数微分の値とエネルギーに関する一階微分とが一致することになり、固体の計算で必要になるエネルギーレンジでの全電子計算と擬ポテンシャル計算での対数微分の一致が格段に良くなり、分離型を採用したことによる精度低下を補うことができる。

4.5 擬ポテンシャルのカットオフエネルギー依存性 (具体例)

Fig. 4 に酸素の 2p 軌道の真の波動関数 (実線) とソフト擬ポテンシャルとして定評のある Troullier-Martins 型のノルム保存型擬波動関数 (点線), ウルトラソフト擬波動関数 (破線) を動径座標の関数として示す。カットオフ半径 (R_c) は全て 1.3 Bohr に取っている。この図から明らかなように酸素の 2p 軌道は擬波動関数にしてもノルム保存条件の下では大きな改善は見込めず、ノルム保存条件を外した USPP では空間的に格段になだらかな関数となっている。

Fig. 5 に、擬ポテンシャルの種類による酸素分子の全エネルギー (シンボルのみ) と解離エネルギー (シンボルと線) のカットオフエネルギー依存性を示す。ここでノルム保存型 (Troullier-Martins) (NC) とウルトラソフト型擬ポテンシャル (US) のどちらも全ての角運動量の擬波動関数に対して $R_c=1.3$ (Bohr) とした。図にはカットオフエネルギー 81 Rydberg での計算値からのずれをプロットしてある。全エネルギーに関しては左の座標軸、エネルギー差に関しては右の座標軸が対応するので注意して欲しい。

まず、酸素分子の 1 原子あたりのエネルギーについて

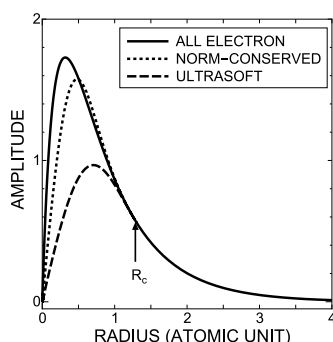


Fig. 4. Real- and Pseudo-wavefunction ($\psi(r)$) for oxygen 2p orbitals: all electron wavefunction (solid line); Troullier-Martins type norm-conserved pseudo-wavefunction (dotted line); ultrasoft pseudo-wavefunction (dashed line). The cut-off radius (R_c) is the same of 1.3 Bohr (0.69 Å) for both the pseudopotentials. The calculated state is O^+ , where an electron is removed.

NC (○) と US (●) を比較する。US は 30 Rydberg 程度ではほぼ収束しているのに対して、NC は収束に 64 Rydberg 以上を要しており、US の方が格段にソフトな擬ポテンシャルであることがわかる。物理量で意味があるのは、絶対値ではなくその差分なので、酸素分子が二原子に解離するときの解離エネルギーについて見てみよう。NC によるものが (□+破線) で、US によるものが (■+実線) である。例えば、0.1 eV 精度の議論をするためには、US で 30 Rydberg, NC で 64 Ryd 程度あれば良いことが図から判断できる。実は、 O_2 分子は、酸素原子間のボンドが短い (1.2 Å) ためにかかなり厳しいテストになっている。例えば、Si 表面への O 原子吸着であれば、Si-O のボンドが表現できれば良いのもっと条件が緩くなるはずである。k メッシュ依存性の時に使用したモデルを使って、bc と vd のエネルギー差をプロットしたのが (+と破線) である。予想通り O_2 の解離よりはカットオフエネルギーが少なくて済みそうである。

ここで示したのは、比較しやすいように作成条件を限定した擬ポテンシャルである。実際には、擬波動関数を調整してより低エネルギーで実験を良く再現するように工夫を凝らす。経験上、ウルトラソフト擬ポテンシャルにしたからと言って、Si 等のような本来ソフトな擬ポテンシャルよりソフトになることはない。大雑把な目安としては、ソフトになるように十分工夫した擬ポテンシャルを使えば 20~25 Rydberg 以上の cutoff energy であれ

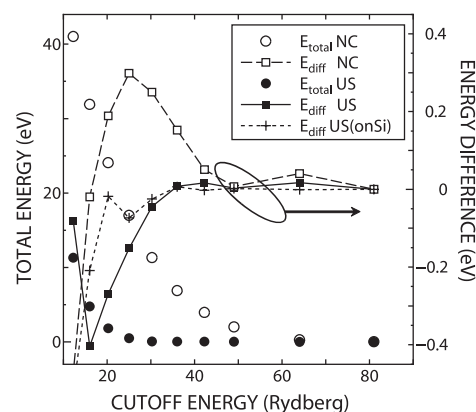


Fig. 5. Dependence of the total energy (symbols only) and the dissociation energy per atom for an O_2 molecule (symbols and lines) on cutoff energy. The scales for the total and the dissociation energy are the left and the right, respectively. The open and closed symbols refer to the results by a norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials (PPs), respectively. The cutoff radius is the same of 1.3 Bohr (0.69 Å) for both the PPs.

ばある程度信頼性の有る計算ができる。一方で、10 Rydberg 程度では通常の擬ポテンシャルでは記述できないし、収束するように無理にソフトに作れば、ある物理量はうまく表現できても、物理量によっては表現仕切れないものも出てくる。このため、きちんと物理量が再現できているか、カットオフエネルギーを上げたときの挙動はどうか、等の細心の注意が必要になる。これも経験によるが、活性化エネルギーを求めるのに必要な不安定な系の計算では余分にカットオフエネルギーが必要になる。これは電子状態の鞍点に相当するために、収束が不安定になるためと考えている。逆に、表面系に比べると、格子欠陥等のバルク結晶を扱う場合には、真空がない分だけカットオフエネルギーが低くて済むようである。

4.6 相対論的補正と部分コア補正

以上は擬ポテンシャルの基本的な考え方であるが、この他にも全電子計算の結果を再現するために色々な工夫がなされている。その中で良く見掛けるものを紹介しよう。

前述の擬ポテンシャルの作り方では、Schrödinger 方程式を解くと述べたが、原子番号が大きくなるにつれて、相対論的な効果が強くなるために Schrödinger 方程式では実験値を再現できなくなってくる。このため相対論的效果を scalar relativistic の補正を取り入れた計算を行って擬ポテンシャルを作成する必要がある。相対論的效果が効くのは原子核付近なので、原子核付近を滑らかな関数で置き換えた擬ポテンシャルを使った計算自体には通常の Schrödinger 方程式を適用することができる。具体的には、Si 程度まではこの補正はほとんど影響を与えず、Ge 程度になると格子定数等の物理量にはあまり効かないもののバンド構造が影響を受けるようになり、Au では格子定数等の物理量まで大きな影響を受けるようになる。

もう一つは部分コア補正 (partial core correction) と呼ばれるものである。これは擬ポテンシャルの作り方の最後の過程である unscreening に関係している。Unscreening 前のポテンシャルには、コア電子密度 $\rho_c(\mathbf{r})$ と価電子 $\rho_v(\mathbf{r})$ による Hartree 項 $V_H[\rho_v + \rho_c]$ と交換相関項 $V_{XC}[\rho_v + \rho_c]$ が含まれていた。ここから価電子の寄与分だけを引きさって擬ポテンシャルを作成し、実際に計算するときには新しい環境での電子密度 ρ_{new} による寄与を加えるわけである。つまり、交換相関項に関して書けば本来の計算では $V_{XC}[\rho_c + \rho_{new}]$ となる量を $V_{XC}[\rho_c + \rho_v] - V_{XC}[\rho_v] + V_{XC}[\rho_{new}]$ で置き換えているわけである。この置き換えは無条件で正しいであろうか？ Hartree 項の場合には、 $V_H[\rho_v + \rho_c] = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_v(\mathbf{r}') + \rho_c(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ と表すことができ、電子密度に対して線形なので上記の置き換えが

厳密に成り立つが、交換相関項は非線形なので一般には成り立たない。置き換えられるのは $\rho_c(\mathbf{r}) = 0$ もしくは $\rho_{new}(\mathbf{r}) = \rho_v(\mathbf{r})$ の場合である。言い替えれば、価電子とコア電子が重なり合う領域で、価電子と異なるような電子密度を計算しているときに置き換えが不正確になる。多くの場合に、この重なりはあまり大きくないか、価電子の密度と大きく変らない電子密度になる場合が多いので、上記のような置き換えで問題ない。しかしながら、アルカリ金属、遷移金属等では価電子とコア電子の重なりが大きく、上記の置き換えにより、格子定数が実験値よりかなり短くなるなど、深刻な影響を及ぼす。そこで、価電子だけでなく、価電子と重なる部分領域のコア電子密度を含めて unscreening し、この領域のコア電子密度の情報を擬ポテンシャルデータに含めて保存しておき、擬ポテンシャル計算する時に新たに計算した電子密度に保存しておいたコア電子密度を加えて、交換相関項を計算する。この補正が部分コア補正 (partial core correction) である。この補正により前記の実験値との不一致は改善される。

5. 終 り に

本稿では、第一原理計算の計算精度を理解するために、サンプル k 点、カットオフエネルギー、擬ポテンシャルについて概説した。計算精度と言うのは、研究等に必要とされる精度により決まるもので、固定的なものではないことを再度述べさせてもらおう。このような計算条件に気を配った計算では、本特集の小林氏の記事にも有るが、通常、実験値と比較して、大体エネルギー差で 0.1 eV 程度、格子定数 (力の精度に相当する) で 2~3%、体積弾性率並びに振動数等のエネルギーの二階微分に対応する量で ~10% 程度の精度が得られる。具体的な物理量の実験値との比較については、分子、典型的な物質について、本特集の吉本氏の記事を参照して欲しい。本特集の性格上、技術的な話に終止したが、理論全体に関する参考書をいくつかあげておく¹⁴⁾。最後に、本稿の執筆を奨めてくれた赤木和人 (東大院理) 氏に感謝致します。

文 献

- 1) J. Yamauchi: Proc. the 28th Int. Conf. on the Phys. of Semicond. (accepted).
- 2) J.J. Wortman and R.A. Evans: J. Appl. Phys. **36**, 153 (1965).
- 3) H.J. Monkhorst and J.D. Pack: Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- 4) Born-von Karman 境界条件の議論を N_k 個のユニットセルを周期的に並べた系に適用すれば良い。Born-von Karman 境界条件については、例えば以下の文

- 献に記述がある。Solid state physics by N.W. Ashcroft, N.D. Mermin.
- 5) 計算量は、バンド数、基底数、相互作用する原子数の積に比例し、これらは全て原子数（系の大きさ）に比例するために、3乗の依存性が生じる。
- 6) Pulay 補正に関しては例えば次の文献を参照。金森順次郎，寺倉清之“固体—構造と物性”第I部（岩波書店，1994）。
- 7) D.R. Hamann, M. Schlüter and C. Chang: Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- 8) G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter: Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- 9) A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras and J.D. Joannopoulos: Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- 10) N. Troullier and J.L. Martins: Solid State Commun. **74**, 613 (1990).
- 11) L. Kleinman and D.M. Bylander: Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- 12) X. Gonze, P. Käckell and M. Scheffler: Phys. Rev. B **41**, 12264 (1990).
- 13) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- 14) 6) の他に参考書として2冊あげておく。小口民美夫：“バンド理論 物質科学の基礎として” (内田老鶴圃，1999)；藤原毅夫：“固体電子構造—物質設計の基礎—” (朝倉書店，1999)。