

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-09-03

粒子法を用いた実空間における電子状態計算

杉本, 宗一郎 / SUGIMOTO, Soichiro

(発行年 / Year)

2014-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2014-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(理学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2013 年度 修士論文

粒子法を用いた実空間における電子状態計算
Real-Space Electronic Structure Calculations
using Meshfree Particle Method

杉本 宗一郎
Soichiro Sugimoto

法政大学 情報科学研究科 情報科学専攻
学籍番号 : 12t0007

2014 年 3 月 4 日

指導教員
善甫 康成 教授

Abstract

This paper presents a meshfree particle method for real-space electronic structure calculations using symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH). In the presented method, the real-space is represented by a finite set of particles without using any mesh. The Schrödinger and Poisson equations are self-consistently solved in real-space electronic structure calculations based on the density functional theory. These equations are discretized using particles, which are distributed on the real-space as computation points. As numerical tests, SSPH is applied to the Poisson and Schrödinger equations which can be solved analytically. The results using SSPH are compared to those of the finite-difference method. As the applications of the presented method, we have analyzed the electrical characteristics of high electron mobility transistor (HEMT) and calculated the electronic structure of atoms such as H, He, and Li. The orbital energy eigenvalues are compared to those of the finite-difference method and the literature. The results calculated using SSPH are in good agreement with those of the finite-difference method. This means that SSPH has the powerful capability to practical electronic structure calculations.

目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	密度汎関数法に基づく電子状態計算	3
2.1	基礎方程式 (Schrödinger 方程式)	3
2.2	多電子系の基礎方程式	4
2.3	密度汎関数法	4
2.3.1	密度汎関数法における基礎方程式 (Kohn-Sham 方程式)	5
2.3.2	交換相関エネルギー	7
2.3.3	実空間における電子状態計算	8
第 3 章	粒子法を用いた方程式の離散化	9
3.1	Smoothed particle hydrodynamics (SPH) の原理	10
3.1.1	Kernel 近似	10
3.1.2	粒子近似	12
3.2	Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH)	12
3.2.1	1次元の場合	12
3.2.2	3次元の場合	14
3.3	SSPH を用いた Poisson 方程式の離散化	15
3.4	SSPH を用いた Schrödinger 方程式の離散化	16
3.5	離散化のための前処理	18
第 4 章	1次元空間における数値解析	19
4.1	調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析	19
第 5 章	高電子移動度トランジスタ (HEMT) のシミュレーション	21
5.1	HEMT について	21
5.2	ゲート電極直下の電子状態計算	22
5.3	シミュレーション結果	22
第 6 章	3次元空間における数値解析	25
6.1	Poisson 方程式の数値解析	25
6.2	調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析	27
第 7 章	原子の電子状態計算	29
7.1	計算条件	29
7.2	計算結果	30
7.3	考察	31
第 8 章	まとめ	35

謝辞	36
参考文献	36
発表文献	39

第1章 序論

電子と原子核は物質を構成する基本的な粒子であり、物質の構造や性質は電子の運動状態によって決定されている。電子状態を知ることによって、物質の力学的、熱的、電氣的、磁氣的、光学的性質などを理解することができる。電子状態を求める計算は物性物理学や材料科学の分野で重要な役割を担っており、ディスプレイの発光材料となる高分子の光学特性の解析や次世代トランジスタの材料として期待されているシリコンナノワイヤの電気特性の解析などに用いられている [1, 2]。現在最も広く使われている電子状態計算手法の一つが密度汎関数法である [3, 4]。

密度汎関数法に基づく電子状態計算において実空間法は広く用いられている。実空間法は大規模並列計算に適しているため、特に多数の原子を含む大規模な系の計算において利用される [2]。実空間法は、平面波やガウス基底のような基底関数を用いないため、物理的イメージが直感的に理解しやすく実装が容易であるという特徴がある。実空間法の最も単純な実装として、実空間格子と有限差分法を用いた方法がある [2, 5, 6]。規則的な空間格子は構造的な疎行列を生成するため効率的である。また、有限要素法を用いた実空間法の実装もある [6, 7]。

物質中の電子は原子核付近に局在しているため、電子の波動関数は原子核付近で比較的激しく変化し、原子核から離れるに従って減衰する。したがって、なるべく少ない格子点数で高精度な計算結果を得るには、原子核付近の空間分解能を上げることが必要である。これを実現する方法として、非一様な格子やメッシュを用いた有限差分法や有限要素法がある。複雑な形状に対しても格子やメッシュを構築すれば計算することは可能だが、これらの手法では格子点間の接続関係を考慮して格子やメッシュを構築する必要があるため、複雑形状に対する格子（メッシュ）構築そのものに困難さや時間的コストが存在する。

一方、粒子法は格子やメッシュを全く用いることなく有限個の粒子（計算点）のみを用いて偏微分方程式を離散化する手法である。粒子法では格子やメッシュの構築が不要であり、粒子（計算点）間の接続関係を与える必要がない。そのため、非一様な計算点の分布を用いて局所的に空間分解能を向上させることが容易になると期待される。解析対象の形状に合わせて粒子（計算点）を分布させるだけで良いため、複雑形状に合わせた計算点の生成においても高い柔軟性と効率化が期待される。

粒子法を電子状態計算へ応用する試みはほとんど行われていないが、粒子法以外のメッシュフリー法を電子状態計算へ応用する研究は行われている。Jun の研究 [8] では、Galerkin 法に基づく Reproducing kernel particle method (RKPM) を Kronig-Penney のモデル、Si, GaAs などの結晶性固体の電子状態計算に適用している。これは周期系における電子状態計算への応用例である。Nicomedes らの研究 [9] では、Meshless local petrov-galerkin (MLPG) method を 3次元調和振動子の Schrödinger 方程式、3次元井戸型ポテンシャルの Schrödinger 方程式、Kronig-Penney のモデルなどの解析的に解くことができる電子状態計算に適用している。しかしながら、分子の電子状態計算など非周期系の電子状態計算に対するメッシュフリー法（粒子法含む）の適用と検証は未だ十分に行われていないと考えられる。

代表的な粒子法の一つに Smoothed particle hydrodynamics (SPH) [10, 11, 12, 13] がある。SPH は宇宙物理学や電磁流体力学など様々な分野で流体の方程式を解くために利用されている手法である [14]。SPH は主に流体解析に応用されているが、SPH に基づいた手法を拡散方程式、波動方程式、Poisson 方程式、Maxwell 方程式などの流体以外の偏微分方程式に応用するという研究も行われている [15, 16, 17, 18]。しかしながら、粒子法を電子状態計算へ応用する試みはほとんど行われていない。

SPH では Kernel 関数を用いた積分表現によって空間に分布する関数を近似する。空間微分は Kernel 関数の微分を用いた積分表現によって近似される。しかし、SPH の Kernel 関数近似では、空間微分が一次以上の収束性を示さないことが知られている [15, 19].

SPH における Kernel 関数近似の修正法として、Reproducing kernel particle method (RKPM) [20], Corrective smoothed particle method (CSPM) [21], Modified smoothed particle hydrodynamics (MSPH) [22], Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH) [23, 24, 25] などが提案されている。移動最小二乗近似 (Moving Least Square Approximation: MLS 近似) を導入した MLSPH [26] も提案されている。

MSPH と SSPH では、高次の Taylor 展開を用いることによって、任意の階数の空間微分を任意の次数の精度で得ることを可能にしている。RKPM や MLS 近似を用いた手法においても、高次の項まで考慮することにより、任意の階数の空間微分を任意の次数の精度で得ることが可能である。しかし、高次の項まで考慮すると、MSPH と RKPM では Kernel 関数、MLS 近似では重み関数の高階微分が必要となる。SSPH の場合は、Kernel 関数の微分が必要ないため、Taylor 展開を高次の項まで考慮することが簡単である。SSPH は MSPH に比べて計算が簡単でありながらも MSPH と同等以上の計算精度を得ることができる [24].

Chelikowski ら [5] や Iwata ら [2] の研究において高次の有限差分法が用いられているように、実空間電子状態計算においては空間微分を高次精度で計算する必要がある。したがって、粒子法を用いた実空間電子状態計算では、高次精度の実現が簡単である SSPH を採用することが適切であると考えられる。

本研究の目的は、粒子法を用いた電子状態計算の方法論の確立と、実用的な電子状態計算への応用可能性を示すことである。本研究では、実空間における電子状態計算の空間離散化手法として粒子法の一つである SSPH を応用する方法を示し、実際の応用として密度汎関数法に基づく電子状態計算に SSPH を適用する。

本論文の構成は以下の通りである。第 2 章では、密度汎関数法に基づく電子状態計算について述べる。基礎方程式や実際の計算方法について説明する。第 3 章では、粒子法を用いた方程式の離散化について述べる。SPH と SSPH の基礎について説明した上で、SSPH を用いた Poisson 方程式と Schrödinger 方程式の離散化について示す。第 4 章では、1 次元空間における数値解析について述べる。1 次元調和振動子の Schrödinger 方程式に SSPH を適用した結果を示す。第 5 章では、高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor: HEMT) のデバイスシミュレーションについて述べる。HEMT のゲート電極直下における電子状態計算に SSPH を適用した結果から得られた HEMT の電気特性を示す。第 6 章では、3 次元空間における数値解析について述べる。解析的に解くことができる Poisson 方程式と 3 次元調和振動子の Schrödinger 方程式に SSPH を適用した結果を示す。第 7 章では、原子の電子状態計算について述べる。水素、ヘリウム、リチウムなどの軽い原子の電子状態計算に SSPH を適用した結果を示す。第 8 章では、本研究についてまとめるとともに今後の課題を述べる。

第2章 密度汎関数法に基づく電子状態計算

電子と原子核は物質（原子、分子、固体、液体など）を構成する基本的な粒子であり、物質の構造や性質は電子の運動状態によって決定されている。電子状態を知ることによって、物質の構造（原子の配列の仕方）や物質の力学的、熱的、電気的、磁氣的、光学的性質などを理解することができる。電子状態を求める計算は物性物理学や材料科学の分野で重要な役割を担っており、ディスプレイの発光材料となる高分子の光学特性の解析や次世代トランジスタの材料として期待されているシリコンナノワイヤの解析などに用いられている。現在最も広く使われている電子状態計算手法の一つが密度汎関数法である。

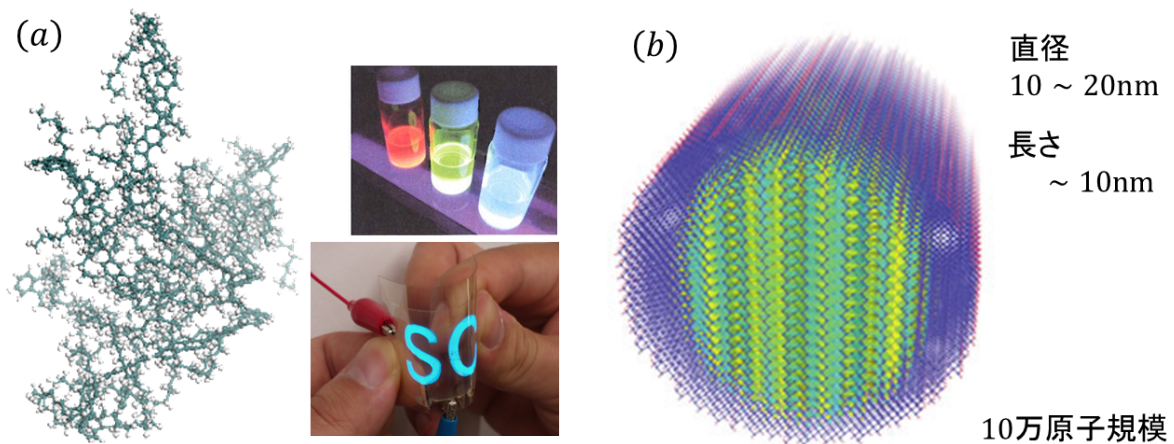


図 2.1: 電子状態計算の実際の応用例. (a) ディスプレイの発光材料となる高分子, (b) 次世代トランジスタ材料のシリコンナノワイヤなどの電子状態を計算して材料の光学的性質や電気的性質を予測する。

2.1 基礎方程式 (Schrödinger 方程式)

電子の運動状態は量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式によって記述される。Schrödinger 方程式の解である波動関数は、電子などの物質粒子の量子力学的な状態を記述する関数である。原子や分子内の電子のように決まったエネルギーを持ち限られた範囲で運動している粒子の定常状態の波動関数は、時間に依存しない Schrödinger 方程式によって決定される。時間に依存しない Schrödinger 方程式は次のような固有値方程式になっている。

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (2.1)$$

ここで、ハミルトニアン H は系のエネルギーを表す演算子、 ψ は波動関数、 ε は系のエネルギーである。粒子が一つの系を考えた場合、ハミルトニアンは一般に次のように表される。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

ここで、 $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ は系の運動エネルギー、 $V(\mathbf{r})$ は系のポテンシャルエネルギーを表す。 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ はディラック定数、 h はプランク定数、 m は粒子の質量である。

2.2 多電子系の基礎方程式

N 個の電子と電荷 Z_n を持つ K 個の原子核からなる系を考える．この系の時間に依存しない Schrödinger 方程式は次のように表される．

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{n=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n=1}^K \sum_{m=1, m \neq n}^K \frac{Z_n Z_m e^2}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \quad (2.4)$$

ここで、 H はハミルトニアン演算子、 Ψ は波動関数、 E は系の全エネルギー、 m_e は電子の質量、 M_n は原子核の質量、 \mathbf{r}_i は電子の位置、 \mathbf{R}_n は原子核の位置、 e は電荷素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である．ハミルトニアン H の第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子と原子核間のクーロン・ポテンシャルエネルギー、第 3 項は電子間のクーロン・ポテンシャルエネルギー、第 4 項は原子核の運動エネルギー、第 5 項は原子核間のクーロン・ポテンシャルエネルギーを表す演算子である．第 3 項と第 5 項の総和の前の $1/2$ は、相互作用を対で数えるべきところをそれぞれ電子もしくは原子核についての和として二重に数えているため必要である．

原子核が固定されているものと考えて電子系の Schrödinger 方程式を解く方法を、Born-Oppenheimer 近似と呼ぶ．これは、原子核の質量が電子の質量に比べて遥かに重く（陽子あるいは中性子の質量は電子の質量の約 1835 倍である）、その結果、原子核は電子よりも遥かに緩やかに動くためである．Born-Oppenheimer 近似を導入すると式 (2.4) の第 4 項と第 5 項を分離して、原子核と電子のハミルトニアンを分離することができる．電子に対するハミルトニアンは

$$H_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

となる．ハミルトニアン H_{elec} の第 1 項は電子の運動エネルギー、第 2 項は電子と原子核間のクーロン・ポテンシャルエネルギー、第 3 項は電子間のクーロン・ポテンシャルエネルギーを表す演算子である．

古典力学の場合でも相互作用している多粒子系の問題を解くことは、ごく限られた特殊な問題を除き、一般的には不可能である．量子力学においても事情は同じであって、厳密な解を求めることができる問題はほとんどないと言ってもよい．多粒子系の波動関数は普通の 3 次元空間の波ではなく $3N$ 次元空間の波を表しているので一般に複雑である．特に粒子間に相互作用があって、例えば反発力で互いに避け合っているというような相関があると、これを正しく取り入れることは不可能に近い．そこで多くの場合には、一粒子の運動を表す波動関数を組み合わせたものを使って多粒子系の波動関数を近似的に表す．

2.3 密度汎関数法

密度汎関数法は密度汎関数理論に基づく実際の電子状態計算手法である．密度汎関数理論は、複雑な N 電子の波動関数 Ψ とこれに伴う Schrödinger 方程式を、より簡単な電子密度とこれに関連する計算法に置き換えるというものである．密度汎関数理論は基底状態（最もエネルギーの低い定常状態）に関する理論であり、電子密度が与えられれば基底状態の波動関数や他の全ての電子的性質が定まることになる．W. Kohn と L. J. Sham は、相互作用のある多粒子系の問題を全多体効果を取り込んだ相互作用のない多粒子系の問題に置き換えるという提案を行い、密度汎関数理論に基づく具体的な電子状態計算への道を開いた．Kohn-Sham の方法では、対象とする多電子系を有効ポテンシャル中の相互作用のない粒子の集まりとみなし、排他律に従って一電子の状態を順次満たしていくことにより多電子状態を実現する．こうして、 N 電子系の基底状態を求める問題は、一電子の Schrödinger 方程式を自己無撞着 (Self-consistent) に解く問題へと帰着されることになる．現在では、密度汎関数法といえば Kohn-Sham 法のことを示す言葉となっている．

2.3.1 密度汎関数法における基礎方程式 (Kohn-Sham 方程式)

Kohn-Sham 法では, 多体効果を取り込んだ有効ポテンシャルが得られ, 一電子の状態に関する Schrödinger 方程式 (Kohn-Sham 方程式) が導かれる. Hartree 原子単位系を用いると Kohn-Sham 方程式は次のようになる.

$$H\psi_k = \varepsilon_k\psi_k \quad (2.6)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

ここで, H はハミルトニアン演算子, ψ_k は k 番目の状態を表す一電子波動関数 (軌道), ε_k は k 番目の軌道のエネルギーである. ハミルトニアン H における $-\frac{1}{2}\nabla^2$ は電子の運動エネルギー, V_{ext} は外部ポテンシャル, V_{H} はハートリー・ポテンシャル, V_{xc} は交換相関ポテンシャルを表す演算子である. V_{ext} は原子核や外部場との相互作用, V_{H} と V_{xc} は電子間相互作用に関するポテンシャルである. Hartree 原子単位系は $\hbar = m_e = e = 4\pi\varepsilon_0 = 1$ で表したものであり, 長さの単位は Bohr 半径 a_0 である.

Kohn-Sham 方程式を解いて得られる電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は次のように与えられる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_{\text{orbit}}} f_k |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

ここで, N_{orbit} は軌道数, f_k は k 番目の軌道における電子の占有数である.

ハートリー・ポテンシャルは次の Poisson 方程式を解くことによって求められる.

$$\nabla^2 V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

外部ポテンシャルは原子核や他の外部場によるポテンシャルである. 原子核によるクーロン・ポテンシャルのみと考えると次のようになる.

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{n=1}^K \frac{Z_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} \quad (2.10)$$

ここで, K は原子核の個数, Z_n は原子核の電荷, \mathbf{R}_n は原子核の位置である.

交換相関ポテンシャルは交換相関エネルギーの電子密度に関する汎関数微分として与えられる.

$$V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.11)$$

交換相関エネルギー $E_{\text{xc}}[\rho]$ は Kohn-Sham 法における重要な量であり, これは電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として与えられる.

Kohn-Sham 方程式を解いて得られる多電子系の全エネルギー E は次のように与えられる.

$$E = \sum_{k=1}^{N_{\text{orbit}}} \varepsilon_k - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] - \int V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

Kohn-Sham 方程式は, 電子密度から得られるポテンシャルと電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が無撞着であるという条件の下で解かなければならない. 実際の計算では, ポテンシャルと電子密度を順次変化させて Self-Consistent な解に計算が収束するまで反復を繰り返す (図.2.2).

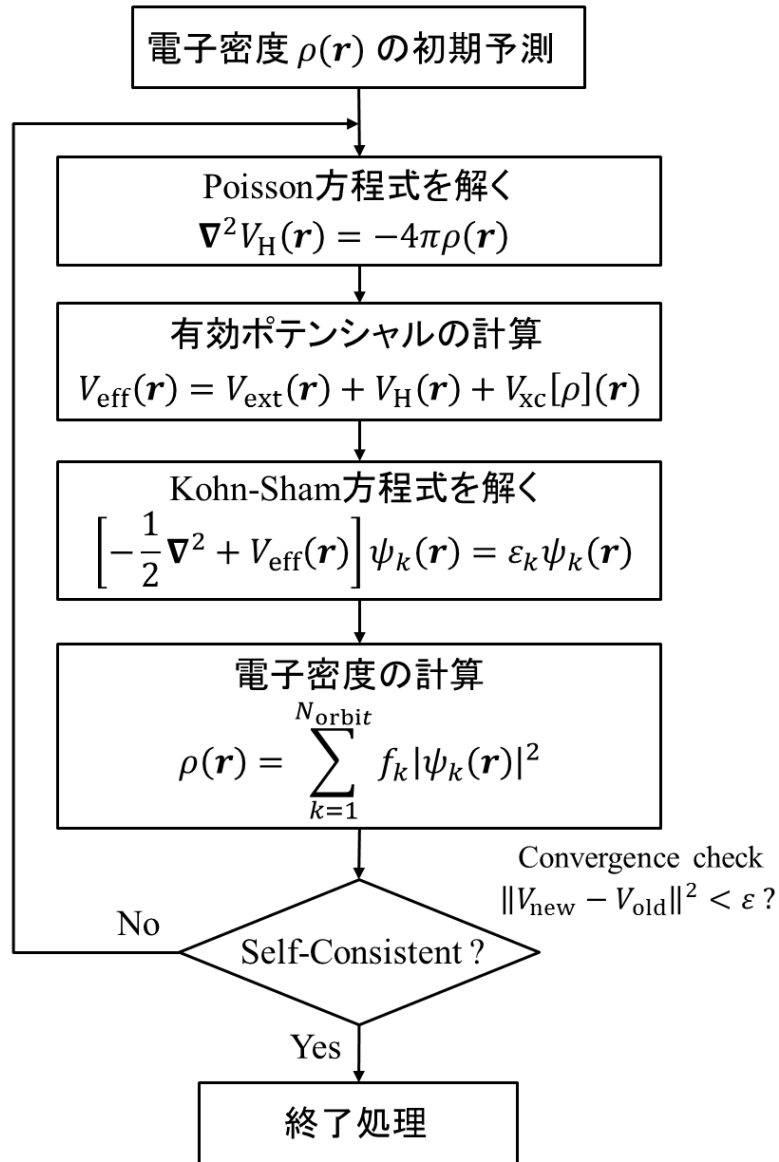


図 2.2: 密度汎関数法による電子状態計算の手順. Kohn-Sham 方程式は有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ と電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が無撞着であるという条件の下で解かなければならない. 実際の計算では, V_{eff} と ρ を順次変化させて Self-Consistent な解に計算が収束するまで反復を繰り返す.

2.3.2 交換相関エネルギー

交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ は Kohn-Sham 法における重要な量である。交換相関エネルギーを近似する汎関数は様々なものが提案されているが、ここでは Kohn と Sham が最初に提案した局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) という方法について説明する。LDA の交換相関エネルギーは

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

と表される。 $\varepsilon_{xc}[\rho]$ という関数は交換および相関の寄与に分けることができ、

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.14)$$

と書けるので、

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= E_x[\rho] + E_c[\rho] \\ &= \int \varepsilon_x[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \varepsilon_c[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.15)$$

と表される。ここで、 $E_x[\rho]$ と $E_c[\rho]$ はそれぞれ交換エネルギーと相関エネルギーである。

LDA における交換エネルギー密度は次のように与えられる。

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

相関エネルギーについては様々な汎関数が提案されている。Perdew-Zunger の相関エネルギー [27] の場合、相関エネルギー密度は次のように与えられる。

$$\varepsilon_c[\rho] = \varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s & (r_s < 1) \\ -0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & (r_s \geq 1) \end{cases} \quad (2.17)$$

ここで、

$$r_s(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.18)$$

である。 r_s は 1 つの電子を含む球の平均の半径を表すパラメータである。

交換相関ポテンシャルは式 (2.11) のように交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ の電子密度 ρ に関する汎関数微分として与えられるので、LDA で Perdew-Zunger の相関エネルギーを用いた場合の交換ポテンシャルと相関ポテンシャルは次のように表される。

$$V_x(\mathbf{r}) = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

$$V_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} \gamma (1 + \frac{7}{6}\beta_1\sqrt{r_s} + \frac{4}{3}\beta_2r_s) / (1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s)^2 & (r_s \geq 1) \\ A \ln r_s + B - \frac{A}{3} + \frac{2}{3}Cr_s \ln r_s + \frac{2D-C}{3}r_s & (r_s < 1) \end{cases} \quad (2.20)$$

相関ポテンシャルの各パラメータは $\beta_1 = 1.0529, \beta_2 = 0.3334, \gamma = -0.1423, A = 0.0311, B = -0.048, C = 0.0020, D = -0.0116$ である。式 (2.7) における交換相関ポテンシャルは

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

と与えられる。

2.3.3 実空間における電子状態計算

密度汎関数法に基づく電子状態計算において実空間法は広く用いられている。実空間法は Kohn-Sham 方程式を実空間で離散化して電子状態を計算する方法である。従来手法では、空間格子やメッシュを用いて空間の離散化を行う。方程式の離散化は有限差分法や有限要素法を用いて行われる。実空間法は物理的イメージが直感的に理解しやすく実装が容易であるという特徴がある。大規模並列計算にも適しているため、特に多数の原子を含む大規模な系の計算において利用される。

最も単純な実空間法の実装は、等間隔直交格子と有限差分法を用いて離散化する方法である。この方法を用いた電子状態計算のイメージを図 2.3 に示す。この方法では、波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ 、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 、有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ などの空間に分布する物理量を格子点上で計算する。運動エネルギーや Poisson 方程式のラプラシアン演算子は有限差分法で近似される。空間微分を高次精度で計算する必要があるため、一般には高次の差分法が用いられる [2, 5]。

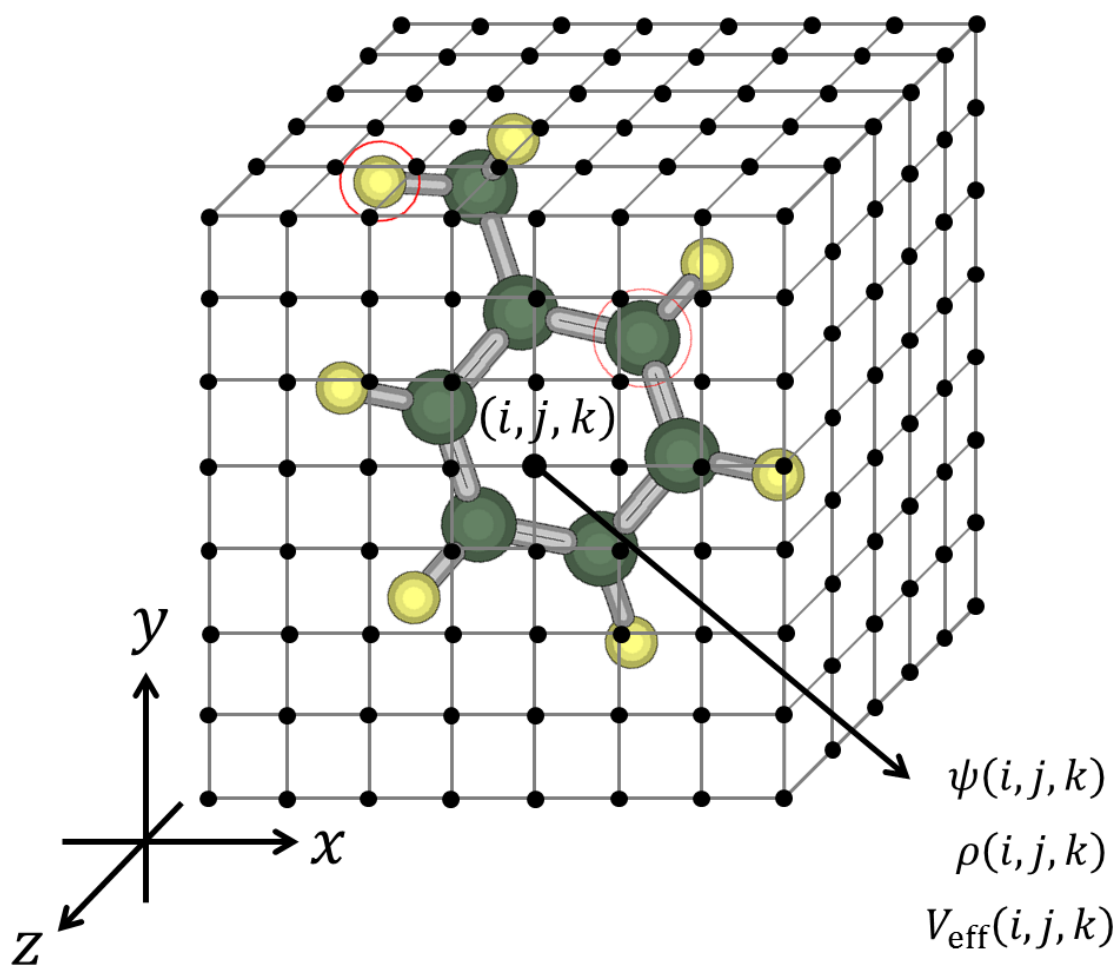


図 2.3: 直交格子と有限差分法を用いた実空間における電子状態計算のイメージ。物質（分子）を囲む直方体状に計算領域を確保し、直交格子を用いて空間を離散化する。波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ 、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 、有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ などの空間に分布する物理量を格子点上で計算する。

第3章 粒子法を用いた方程式の離散化

粒子法は解析対象を有限個の粒子（計算点）で表現することによって偏微分方程式を離散化する数値解析手法である。有限差分法や有限要素法と異なり，粒子法では格子やメッシュを使用せずに離散化を行う。主に流体解析の分野で使用されている計算手法であるが，流体以外の偏微分方程式に応用する研究も行われている。実空間の電子状態計算においては，実空間格子の格子点に代わる計算点として空間に粒子を分布させることで離散化を行う（図 3.1）。この方法では，波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ ，電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ ，有効ポテンシャル $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ などの空間に分布する物理量を粒子（計算点）上で計算する。

密度汎関数法に基づく電子状態計算では，一電子の Schrödinger 方程式である Kohn-Sham 方程式と Poisson 方程式を連立して解く必要がある。本章では，粒子法の一つである Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH) を用いて Schrödinger 方程式と Poisson 方程式を離散化する方法を示す。

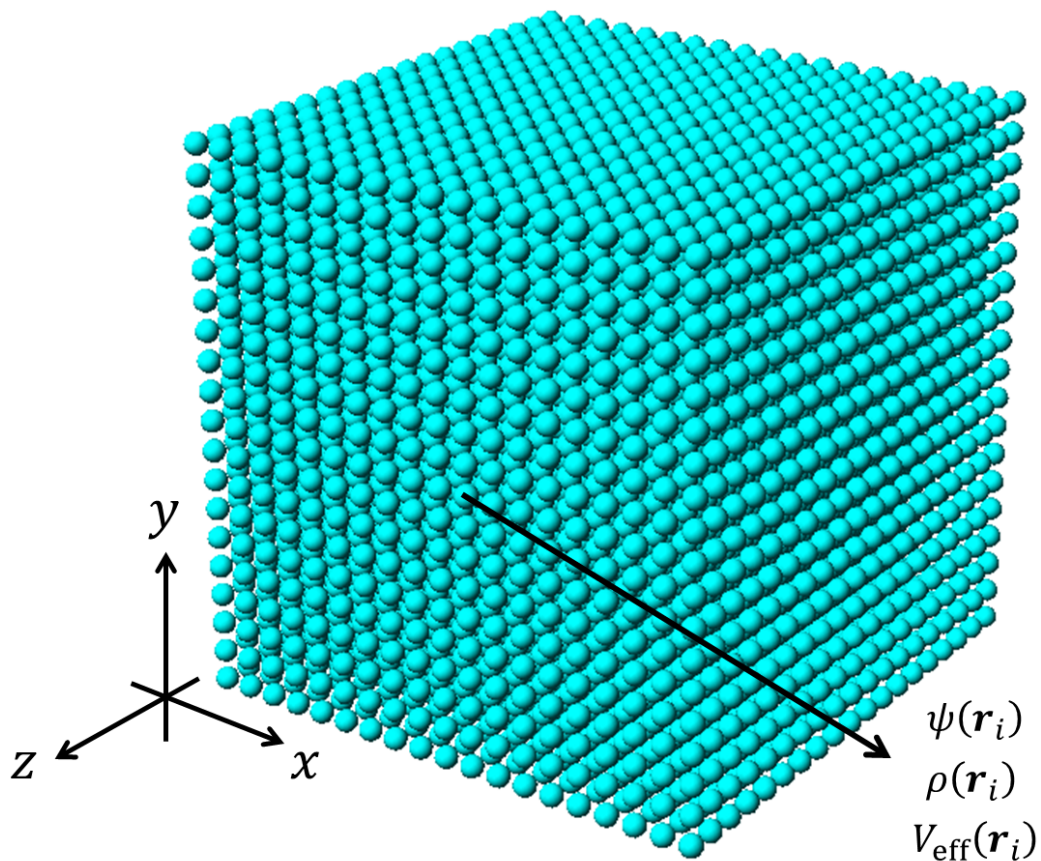


図 3.1: 3次元空間における粒子分布のイメージ。格子状に粒子を分布させた場合を示している。視覚的に捉えるために体積を持った球のように描画されているが，実際には粒子は単なる計算点であり，粒子を質点と見なした場合の空間位置座標における物理量を保持する。

3.1 Smoothed particle hydrodynamics (SPH) の原理

3.1.1 Kernel 近似

SPH では空間における任意の関数 $\psi(\mathbf{r})$ を積分表現で近似する。 $\psi(\mathbf{r})$ は Dirac の Delta 関数を用いると次のように表せる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.1)$$

ここで、 \mathbf{r} と \mathbf{r}' は位置ベクトル、 $d\mathbf{r}'$ は微小体積、 Ω は全空間を表す。 式 (3.1) における Delta 関数 $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を Kernel 関数と呼ばれる関数 $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)$ で置き換えると、 $\psi(\mathbf{r})$ を次のように近似できる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}' \quad (3.2)$$

ここで、 h は平滑化距離 (smoothing length) である。 平滑化距離は Kernel 関数が影響を及ぼす領域を定義する距離である。 SPH では、 式 (3.2) のように Kernel 関数を用いた積分表現で空間における任意の関数 $\psi(\mathbf{r})$ を近似する。

Kernel 関数はいくつかの条件を満たす必要がある。 1 つ目は規格化条件である。

$$\int_{\Omega} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}' = 1 \quad (3.3)$$

2 つ目は平滑化距離 h を 0 に近づける極限で Delta 関数となることである。

$$\lim_{h \rightarrow 0} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.4)$$

3 つ目はコンパクト条件である。

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \kappa h \text{ のとき, } W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) = 0 \quad (3.5)$$

ここで、 κ は定数である。 この条件を用いると、 全空間に及ぶ積分が局所化するので計算時間を短縮することができる。 コンパクト条件を考慮すると、 Ω はカーネル関数の影響領域と一致する。

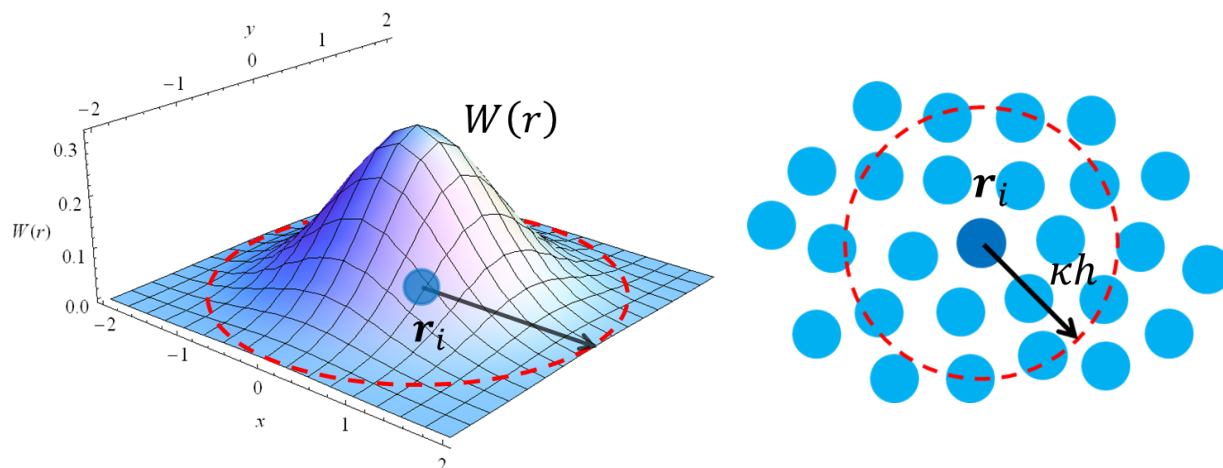


図 3.2: 2次元空間における Kernel 関数。 Kernel 関数は粒子の位置を中心に局在する関数である。 κh は Kernel 関数の影響半径であり、 κ は関数の形によって異なる。 Wendland kernel の場合は $\kappa = 2$ である。 Gaussian kernel の場合はコンパクト条件を厳密には満たさないが、 実際の計算では $\kappa = 3.5$ などに設定してカットオフを行う。

Delta 関数を近似した関数であるから, Kernel 関数には Gauss 関数などの局在関数がいられる (図 3.2). Gauss 関数の場合は次のようになる.

$$W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) = W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, h) = W(r, h) = \alpha \exp\left(-\frac{r^2}{h^2}\right) \quad (3.6)$$

ここで, α は規格化定数である. α は式 (3.3) の規格化条件より求められる.

$$\alpha = \begin{cases} \frac{1}{h\sqrt{\pi}} & (1 \text{ 次元}) \\ \frac{1}{h^2\pi} & (2 \text{ 次元}) \\ \frac{1}{h^3\pi^{\frac{3}{2}}} & (3 \text{ 次元}) \end{cases} \quad (3.7)$$

本研究では, 局在関数の一つである Wendland 関数 [28, 29] を Kernel 関数として採用する.

$$W(r, h) = \begin{cases} \alpha \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{h}\right)^5 \left(2 \left(\frac{r}{h}\right)^2 + \frac{5}{2} \frac{r}{h} + 1\right) & (0 \leq \frac{r}{h} \leq 2) \\ 0 & (\frac{r}{h} \geq 2) \end{cases} \quad (3.8)$$

規格化定数 α は次のようになる.

$$\alpha = \begin{cases} \frac{3}{4h} & (1 \text{ 次元}) \\ \frac{9}{5\pi h^2} & (2 \text{ 次元}) \\ \frac{45}{32\pi h^3} & (3 \text{ 次元}) \end{cases} \quad (3.9)$$

1次元空間における Gaussian kernel と Wendland kernel を図 3.3 に示す. 平滑化距離 h を同じ値に設定した場合, Wendland kernel の方が Gaussian kernel よりも Delta 関数に近い形であることが分かる. また, Wendland kernel は $r = 2h$ で 0 となるが, Gaussian kernel の場合はほとんど 0 ではあるが遠方でも有限の値を持つことが分かる.

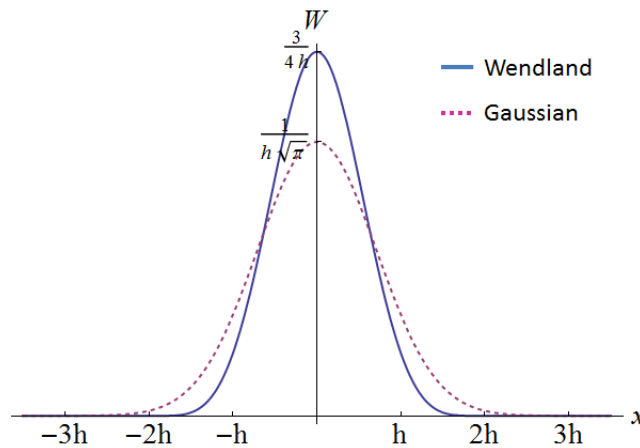


図 3.3 1次元空間における Gaussian kernel と Wendland kernel.

3.1.2 粒子近似

SPH では解析対象を有限個の粒子で表現することによって離散化を行う。したがって、粒子 j の位置における微小体積 $d\mathbf{r}'$ を有限の体積 ΔV_j で置き換えることによって、Kernel 近似式 (3.2) の積分表現は粒子についての総和の形に離散化される。

粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ を次のように定義する。

$$n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (3.10)$$

ここで、 j は粒子のインデックス、 N は粒子数である。Kernel 関数を用いると式 (3.10) は次のように近似できる。

$$n(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^N W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, h) \quad (3.11)$$

粒子 j の体積 ΔV_j は粒子数密度を用いて次のように表せる。

$$\Delta V_j = \frac{1}{n(\mathbf{r}_j)} \quad (3.12)$$

以上より、Kernel 近似式 (3.2) を次のように離散化できる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^N \psi(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (3.13)$$

式 (3.13) は、周りの粒子の関数値を Kernel 関数で重み付けした平均を使って位置 \mathbf{r} における関数値 $\psi(\mathbf{r})$ を近似することを表している。

3.2 Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH)

SSPH は Taylor 展開を用いることで SPH における Kernel 近似を修正する手法である。Kernel 近似式 (3.2) の右辺とそのモーメントに対して関数 $\psi(\mathbf{r}')$ の Taylor 展開を考え、それらの積分表現を粒子近似で離散化することによって連立方程式が導かれる。その連立方程式を解くことによって、粒子 i の位置 \mathbf{r}_i における関数の値 $\psi_i = \psi(x_i, y_i, z_i)$ とその微分値を得ることができる。全ての粒子について連立方程式を解くことで、各粒子の位置における関数の値とその微分値が得られる。

3.2.1 1次元の場合

SPH における Kernel 近似式 (3.2) の 1次元の場合を考えると次のようになる。

$$\psi(x) \approx \int_{\Omega} \psi(x') W(x - x', h) dx' \quad (3.14)$$

$\psi(x') W(x - x', h)$ の x_i 周りの k 次のモーメントは次のように表せる。

$$\int_{\Omega} (x - x_i)^k \psi(x) W(x_i - x, h) dx \quad (3.15)$$

ここで、 $k = 0, 1, 2, \dots$ である。また、積分変数を x' から x と書き直した。式 (3.15) における $\psi(x)$ について x_i の周りで Taylor 展開を考える。

$$\psi(x) = \psi(x_i) + (x - x_i) \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x_i} + \frac{1}{2} (x - x_i)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{x_i} + \frac{1}{3!} (x - x_i)^3 \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} \Big|_{x_i} + \dots \quad (3.16)$$

2 次の項までの Taylor 展開と $k = 0, 1, 2$ 次のモーメントを考えて、式 (3.16) を式 (3.15) に代入すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} \psi(x)W dx &= \psi(x_i) \int_{\Omega} W dx + \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)W dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)^2 W dx \\ \int_{\Omega} (x - x_i) \psi(x)W dx &= \psi(x_i) \int_{\Omega} (x - x_i)W dx + \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)^2 W dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)^3 W dx \\ \int_{\Omega} (x - x_i)^2 \psi(x)W dx &= \psi(x_i) \int_{\Omega} (x - x_i)^2 W dx + \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)^3 W dx + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \int_{\Omega} (x - x_i)^4 W dx\end{aligned}\quad (3.17)$$

ここで、 $W = W(x_i - x, h)$ である。式 (3.17) を整理すると次のような連立方程式が得られる。

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_i \\ \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x_i} \\ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix}\quad (3.18)$$

ここで、

$$K_{IJ} = \int_{\Omega} (x - x_i)^{I-1} (x - x_i)^{J-1} W(x_i - x, h) dx \quad (3.19)$$

$$T_I = \int_{\Omega} (x - x_i)^{I-1} \psi(x) W(x_i - x, h) dx \quad (3.20)$$

である。3.1.2 節と同様にして粒子近似によって式 (3.19) と (3.20) を離散化すると次のように表せる。

$$K_{IJ} = \sum_{j=1}^N (x_j - x_i)^{I-1} (x_j - x_i)^{J-1} W(x_i - x_j, h) \Delta V_j \quad (3.21)$$

$$T_I = \sum_{j=1}^N (x_j - x_i)^{I-1} \psi(x_j) W(x_i - x_j, h) \Delta V_j \quad (3.22)$$

ここで、 N は粒子数、 i, j は粒子のインデックス、 I, J は行列とベクトルの成分に関する添字である。

式 (3.18), (3.21), (3.22) の連立方程式を解くことによって、粒子 i の位置 \mathbf{r}_i における関数の値 $\psi_i = \psi(x_i)$ と一階、二階微分の値を得ることができる。全ての粒子 $i = 1, 2, \dots, N$ について連立方程式を解くことで、各粒子の位置における関数 ψ の値とその微分値が得られる。

Taylor 展開を高次の項まで考慮した場合も同様に表すことができる。 m 次の項までの Taylor 展開と $k = 0, 1, 2, \dots, m$ 次のモーメントを考えると、最終的に次の連立方程式が導かれる。

$$\mathbf{K} \mathbf{Q} = \mathbf{T} \quad (3.23)$$

行列 \mathbf{K} とベクトル \mathbf{T} の成分は次のように与えられる。

$$K_{IJ} = \sum_{j=1}^N (x_j - x_i)^{I-1} (x_j - x_i)^{J-1} W(x_i - x_j, h) \Delta V_j \quad (3.24)$$

$$T_I = \sum_{j=1}^N (x_j - x_i)^{I-1} \psi(x_j) W(x_i - x_j, h) \Delta V_j \quad (3.25)$$

行列 \mathbf{K} は Kernel 関数 W の x_i 周りのモーメントを成分とする行列であることが分かる。また、ベクトル \mathbf{Q} は次のように与えられる。

$$\mathbf{Q} = \left[\psi_i, \frac{\partial \psi_i}{\partial x}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2}, \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \psi_i}{\partial x^3}, \dots, \frac{1}{m!} \frac{\partial^m \psi_i}{\partial x^m} \right]^T \quad (3.26)$$

\mathbf{K} は $(m+1)$ 次正方行列、 \mathbf{T}, \mathbf{Q} は $(m+1)$ 次元ベクトルであり、 $I, J = 1, 2, \dots, m+1$ である。

3.2.2 3次元の場合

SPHにおける Kernel 近似式 (3.2) の 3次元の場合を考えると次のようになる。

$$\psi(\mathbf{r}) \approx \int_{\Omega} \psi(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h) d\mathbf{r}' \quad (3.27)$$

$\psi(\mathbf{r}') W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)$ の \mathbf{r}_i 周りの k 次のモーメントは次のように表せる。

$$\int_{\Omega} (x - x_i)^a (y - y_i)^b (z - z_i)^c \psi(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}, h) d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

ここで, a, b, c は $a + b + c = k$ となる 0 以上の整数であり, $k = 0, 1, 2, \dots$ である。また, 積分変数を \mathbf{r}' から \mathbf{r} と書き直した。3変数関数の場合, k 次のモーメントは $a + b + c = k$ となる a, b, c の組み合わせの数だけ存在することに注意する。式 (3.28) における $\psi(\mathbf{r})$ について \mathbf{r}_i の周りで Taylor 展開を考える。

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}_i) + [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot \nabla] \psi(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot \nabla]^2 \psi(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{3!} [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \cdot \nabla]^3 \psi(\mathbf{r}_i) + \dots \quad (3.29)$$

右辺第 2 項以降の $\psi(\mathbf{r}_i)$ については, $\psi(\mathbf{r})$ に左の微分演算子を作用させてから \mathbf{r}_i を代入することを表していることに注意する。

3次元の場合も 1次元の場合と同様にして連立方程式を導くことができる。 m 次の項までの Taylor 展開と $k = 0, 1, 2, \dots, m$ 次のモーメントを考えて, 式 (3.29) を式 (3.28) に代入して式を整理すると, 最終的に次の連立方程式が導かれる。

$$\mathbf{K}\mathbf{Q} = \mathbf{T} \quad (3.30)$$

行列 \mathbf{K} とベクトル \mathbf{T} の成分は次のように与えられる。

$$K_{IJ} = \sum_{j=1}^N P_I(x_j, y_j, z_j) P_J(x_j, y_j, z_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (3.31)$$

$$T_I = \sum_{j=1}^N P_I(x_j, y_j, z_j) \psi(\mathbf{r}_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (3.32)$$

ここで, N は粒子数, i, j は粒子のインデックス, I, J は行列とベクトルの成分に関する添字である。また, ベクトル \mathbf{P} と \mathbf{Q} は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(x, y, z) = & [1, (x - x_i), (y - y_i), (z - z_i), \\ & (x - x_i)^2, (y - y_i)^2, (z - z_i)^2, \\ & (x - x_i)(y - y_i), (y - y_i)(z - z_i), (z - z_i)(x - x_i), \\ & (x - x_i)^3, (y - y_i)^3, (z - z_i)^3, (x - x_i)(y - y_i)(z - z_i), \dots]^T \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} = & [\psi_i, \frac{\partial \psi_i}{\partial x}, \frac{\partial \psi_i}{\partial y}, \frac{\partial \psi_i}{\partial z}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z \partial x}, \\ & \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \psi_i}{\partial x^3}, \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \psi_i}{\partial y^3}, \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \psi_i}{\partial z^3}, \frac{\partial^3 \psi_i}{\partial x \partial y \partial z}, \dots]^T \end{aligned} \quad (3.34)$$

行列 \mathbf{K} は Kernel 関数 W の x_i 周りのモーメントを成分とする行列であることが分かる。 \mathbf{K} は M 次正方行列, $\mathbf{T}, \mathbf{Q}, \mathbf{P}$ は M 次元ベクトルであり, $I, J = 1, 2, \dots, M$ である。 M は Taylor 展開の項数に相当する。ここで言う Taylor 展開の項数は「 m 階偏微分可能で m 階偏導関数が連続な関数については m 階までの偏微分が交換可能である」ことに基づいて式を整理した場合の項数である。3変数関数 $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z)$ を m 次の項まで Taylor 展開すると, $M = \frac{1}{6}(m+1)(m+2)(m+3)$ である。例えば, 2 次の項まで Taylor 展開した場合は $M = 10$ である。

式 (3.30), (3.31), (3.32) の連立方程式を解くことによって, 粒子 i の位置 \mathbf{r}_i における関数の値 $\psi_i = \psi(\mathbf{r}_i)$ と一階, 二階, \dots, m 階微分の値を得ることができる。全ての粒子について連立方程式を解くことで, 各粒子の位置における関数 ψ の値とその微分値が得られる。

3.3 SSPH を用いた Poisson 方程式の離散化

次の Poisson 方程式の離散化を行う。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (3.35)$$

粒子 i の位置 \mathbf{r}_i における式 (3.35) を考えると、

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} = f(\mathbf{r}_i) \quad (3.36)$$

となる。

$$\mathbf{Q} = \left[\phi_i, \frac{\partial \phi_i}{\partial x}, \frac{\partial \phi_i}{\partial y}, \frac{\partial \phi_i}{\partial z}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z \partial x}, \dots \right]^T \quad (3.37)$$

とすると、式 (3.36) の左辺のラプラシアンは次のように表せる。

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} = [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{Q} \quad (3.38)$$

したがって、SSPH の連立方程式 (3.30) を考えると式 (3.38) は次のように表せる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} &= [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \\ &= [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_j) \mathbf{T}' \\ &= \sum_{j=1}^N \phi(\mathbf{r}_j) [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \end{aligned} \quad (3.39)$$

ここで、行列 \mathbf{K} の成分は式 (3.31) で与えられ、ベクトル \mathbf{T}' の成分は次のように与えられる。

$$T'_I = P_I(x_j, y_j, z_j) W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, h) \Delta V_j \quad (3.40)$$

さらに、

$$L_{ij} = [0, 0, 0, 0, 2, 2, 2, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \quad (3.41)$$

と置くと、式 (3.39) は

$$\frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial z^2} = \sum_{j=1}^N L_{ij} \phi(\mathbf{r}_j) \quad (3.42)$$

と表せる。式 (3.42) を全ての粒子 $i = 1, 2, \dots, N$ について考えると、SSPH を用いてラプラシアンを離散化することができる。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \approx \mathbf{L} \mathbf{v} \quad (3.43)$$

ここで、行列 \mathbf{L} の成分は式 (3.41) で与えられ、ベクトル \mathbf{v} は次のように与えられる。

$$\mathbf{v} = [\phi(\mathbf{r}_1), \phi(\mathbf{r}_2), \dots, \phi(\mathbf{r}_N)]^T \quad (3.44)$$

以上より、式 (3.35) の Poisson 方程式は次のような連立方程式の形に離散化できる。

$$\mathbf{L} \mathbf{v} = \mathbf{f} \quad (3.45)$$

ここで、ラプラシアンを表す行列 \mathbf{L} の成分は式 (3.41)、ベクトル \mathbf{v} は式 (3.44) で与えられ、ベクトル \mathbf{f} は次のように与えられる。

$$\mathbf{f} = [f(\mathbf{r}_1), f(\mathbf{r}_2), \dots, f(\mathbf{r}_N)]^T \quad (3.46)$$

SSPH を用いて Poisson 方程式を離散化すると係数行列 \mathbf{L} は一般に非対称行列となる。また、Kernel 関数 W は粒子の近傍でのみ値を持ち影響半径の外側では値が 0 となるため、係数行列 \mathbf{L} は疎行列となる。したがって、非対称な疎行列を係数行列とする連立方程式の反復解法として知られている BiCGSTAB 法 [30] などによって式 (3.45) を解析することができる。

3.4 SSPH を用いた Schrödinger 方程式の離散化

次の Schrödinger 方程式の離散化を行う。

$$H\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (3.47)$$

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

粒子 i の位置 \mathbf{r}_i における式 (3.47) を考えると,

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} \right] + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}_i) \quad (3.49)$$

となる。

$$\mathbf{Q} = \left[\psi_i, \frac{\partial \psi_i}{\partial x}, \frac{\partial \psi_i}{\partial y}, \frac{\partial \psi_i}{\partial z}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2}, \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z \partial x}, \dots \right]^T \quad (3.50)$$

とすると, 式 (3.49) の両辺に含まれている $\psi(\mathbf{r}_i)$ は次のように表せる。

$$\psi(\mathbf{r}_i) = [1, 0, \dots, 0] \mathbf{Q} \quad (3.51)$$

したがって, SSPH の連立方程式 (3.30) を考えると式 (3.51) は次のように表せる。

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_i) &= [1, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T} \\ &= [1, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \sum_{j=1}^N \psi(\mathbf{r}_j) \mathbf{T}' \\ &= \sum_{j=1}^N \psi(\mathbf{r}_j) [1, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \end{aligned} \quad (3.52)$$

ここで, 行列 \mathbf{K} の成分は式 (3.31) で与えられ, ベクトル \mathbf{T}' の成分は式 (3.40) で与えられる。さらに,

$$S_{ij} = [1, 0, \dots, 0] \mathbf{K}^{-1} \mathbf{T}' \quad (3.53)$$

と置くと, 式 (3.52) は

$$\psi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N S_{ij} \psi(\mathbf{r}_j) \quad (3.54)$$

と表せる。また, 式 (3.49) の左辺に含まれているラプラシアンは式 (3.42) より次のように表せる。

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} = \sum_{j=1}^N L_{ij} \psi(\mathbf{r}_j) \quad (3.55)$$

したがって, 式 (3.49) の左辺は

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} \right] + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)\psi(\mathbf{r}_i) &= -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N L_{ij} \psi(\mathbf{r}_j) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N S_{ij} \psi(\mathbf{r}_j) \\ &= \sum_{j=1}^N \left[-\frac{1}{2} L_{ij} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) S_{ij} \right] \psi(\mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (3.56)$$

と表せる。さらに,

$$H_{ij} = -\frac{1}{2} L_{ij} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) S_{ij} \quad (3.57)$$

と置くと,

$$-\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z^2} \right] + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j=1}^N H_{ij} \psi(\mathbf{r}_j) \quad (3.58)$$

と表せる. 式 (3.58) を全ての粒子 $i = 1, 2, \dots, N$ について考えると, SSPH を用いてハミルトニアン H を離散化することができる.

$$H\psi(\mathbf{r}) \approx \mathbf{H}\mathbf{u} \quad (3.59)$$

ここで, 行列 \mathbf{H} の成分は式 (3.57) で与えられ, ベクトル \mathbf{u} は次のように与えられる.

$$\mathbf{u} = \left[\psi(\mathbf{r}_1), \psi(\mathbf{r}_2), \dots, \psi(\mathbf{r}_N) \right]^T \quad (3.60)$$

また, 式 (3.47) の右辺は

$$\varepsilon\psi(\mathbf{r}) \approx \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{u} \quad (3.61)$$

と離散化することができる. ここで, 行列 \mathbf{S} の成分は式 (3.53) で与えられる..

以上より, 式 (3.47), (3.48) の Schrödinger 方程式は次のような一般化固有値問題の形に離散化できる.

$$\mathbf{H}\mathbf{u} = \varepsilon\mathbf{S}\mathbf{u} \quad (3.62)$$

ここで, ハミルトニアンを表す行列 \mathbf{H} の成分は式 (3.57), 行列 \mathbf{S} の成分は式 (3.53), ベクトル \mathbf{u} は式 (3.60) で与えられる.

SSPH を用いて Schrödinger 方程式を離散化すると係数行列 \mathbf{H}, \mathbf{S} は一般に非対称行列となる. また, Kernel 関数 W は粒子の近傍でのみ値を持ち影響半径の外側では値が 0 となるため, 係数行列 \mathbf{H}, \mathbf{S} は疎行列となる. したがって, 非対称な疎行列を係数行列とする一般固有値問題の反復解法として知られている Conjugate Residual (CR) 法 (Orthomin(1) 法とも呼ばれる) [32, 33] などによって解析することができる.

3.5 離散化のための前処理

SSPH を用いて Poisson 方程式と Schrödinger 方程式を離散化する方法は 3.3 節と 3.4 節に示した通りである。実際に離散化された方程式の数値解析を行う前に、前処理として以下の処理が必要である。

1. 粒子の生成

3次元空間の計算領域内に粒子（計算点）を分布させる。

2. 各粒子の平滑化距離 h の設定

本研究では、kd 木 (k -dimensional tree) による近傍粒子探索を用いることで平滑化距離を設定している。粒子 i の最近傍粒子を指定個数だけ探索し、Kernel 関数の影響半径内にそれらの粒子が全て含まれるように平滑化距離を設定する。一様な粒子分布の場合、境界付近の粒子以外はほとんど同じ平滑化距離を持つことになる。

各粒子の平滑化距離を直接設定する場合は近傍粒子探索は不要である。

3. 近傍粒子探索

本研究では kd 木による近傍粒子探索を行っている。粒子 i の影響半径内に存在する粒子を近傍粒子としてリストに登録する。全ての粒子について近傍粒子のリストを作成する。

4. 粒子数密度の計算

式 (3.11) を用いて各粒子の粒子数密度を計算する。影響半径外では Kernel 関数の値が 0 となるため、近傍粒子リストに登録されている粒子 j についてのみ Kernel 関数の値を計算してその総和を求める。

5. 行列の成分の計算

行列の成分を計算する。影響半径外では Kernel 関数の値が 0 となるため、近傍粒子リストに登録されている粒子 j のみを考慮して計算をすればよい。

第4章 1次元空間における数値解析

SSPH を用いて 1 次元調和振動子 Schrödinger 方程式を離散化して解き、解析解と数値解の誤差を評価する。また、有限差分法を用いて同じ方程式を離散化して解き、SSPH の結果と比較する。

4.1 調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析

1 次元調和振動子の Schrödinger 方程式を Hartree 原子単位系で表すと次のようになる。

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x) = \varepsilon \psi(x), \quad V(x) = \frac{1}{2} \omega^2 x^2. \quad (4.1)$$

この方程式は解析的に解くことができ、エネルギー固有値は

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega \quad (4.2)$$

となる [37]。ここで、 $n = 0, 1, 2, \dots$ である。計算領域を $-20 \leq x \leq 20$ として $\omega = 1$ の場合について数値解析を行った。有限差分法における格子点と SSPH における粒子の位置が同じになるように、粒子を等間隔に分布させた。計算点数 (粒子数, 格子点数) は、粒子 (格子) 間隔を Δx として $(40/\Delta x + 1)$ である。

最小固有値の相対誤差を図 4.1 に示す。相対誤差は

$$Error = \frac{|E - E_{\text{exact}}|}{|E_{\text{exact}}|} \quad (4.3)$$

と定義した。ここで、 E は数値解、 E_{exact} は解析解の固有値である。

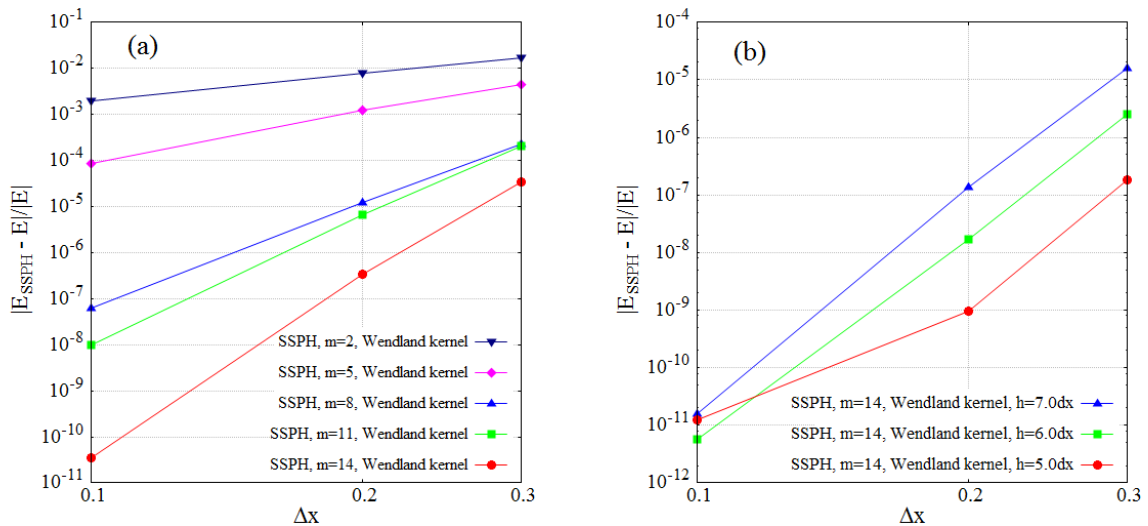


図 4.1: 最小固有値の相対誤差. (a) m 次の Taylor 展開に基づく SSPH の計算結果 ($m = 2, 5, 8, 11, 14$). (b) 14 次の Taylor 展開に基づく SSPH の計算結果. 平滑化距離が $h = 5.0\Delta x, 6.0\Delta x$, and $7.0\Delta x$ の場合を示している。

図 4.1 は SSPH における Taylor 展開を m 次の項まで考慮した場合の結果を示している。図 4.1(a) は $m = 2, 5, 8, 11, 14$ とした場合の結果を示している。平滑化距離 h は Taylor 展開の次数 m によって値を変えており、それぞれ $h = 1.5\Delta x, 3.2\Delta x, 4.5\Delta x, 6.0\Delta x$, and $7.5\Delta x$ とした。同じ粒子間隔であっても高次まで Taylor 展開した場合の方が誤差が小さくなっていることが分かる。Taylor 展開を高次の項まで考慮することによって収束性が向上していることが分かる。高次の Taylor 展開を考慮した SSPH を用いることで、電子状態計算に必要とされる高次精度の計算結果を得ることができる。

図 4.1(b) は異なる平滑化距離を用いた結果を示している。SSPH における Taylor 展開を 14 次まで考慮して、平滑化距離を $h = 5.0\Delta x, 6.0\Delta x$, and $7.0\Delta x$ とした場合の結果を示している。同じ粒子間隔のとき、平滑化距離が小さい場合の方が誤差が小さくなっていることが分かる。このことから、平滑化距離にはできるだけ小さい値を設定するのが望ましいと考えられる。しかし、平滑化距離が小さすぎると SSPH による近似が成立しなくなるので、適切な範囲内でできるだけ小さい値を設定する必要がある。

図 4.2 は Gaussian kernel と Wendland kernel を用いたときの固有値の誤差を示している。SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した。平滑化距離は $h = \Delta x$ とした。Wendland kernel を用いた場合、Gaussian kernel よりも誤差が小さくなっていることが分かる。また、Wendland kernel を用いた結果は 3 点差分法の結果と良く一致していることが分かる。

図 4.3 は高次差分法と SSPH による固有値の相対誤差を示している。SSPH の結果は Taylor 展開を 14 次の項まで考慮して平滑化距離を $h = 5.0\Delta x$ とした場合を示している。Taylor 展開を高次の項まで考慮することで、高次差分と同等以上の精度が得られることが分かる。

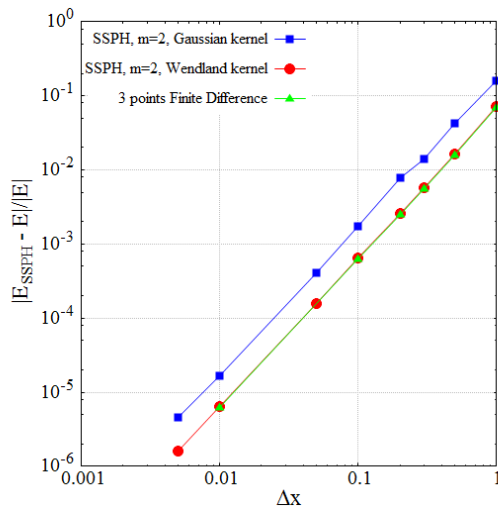


図 4.2: 最小固有値の相対誤差. SSPH と有限差分法の結果を比較している。SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した。SSPH の結果は Gaussian kernel と Wendland kernel の場合を比較している。

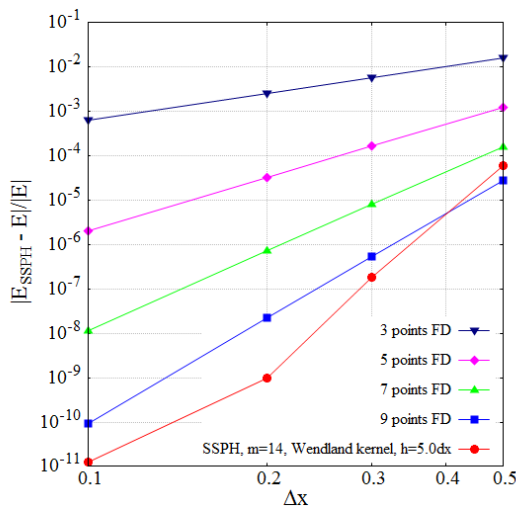


図 4.3: 固有値の相対誤差. SSPH と高次差分法の計算結果を比較している。高次差分法は 3,5,7,9 点差分の場合を示している。

第5章 高電子移動度トランジスタ (HEMT) のシミュレーション

1次元空間における電子状態計算の応用例として高電子移動度トランジスタ (High Electron Mobility Transistor: HEMT) のデバイスシミュレーションを行う。SSPHを用いてPoisson方程式とSchrödinger方程式を離散化して、HEMTのゲート電極直下における電子状態を計算する。電子状態計算の結果から得られたHEMTの電気特性をデバイスシミュレーションの結果として示す。

5.1 HEMTについて

HEMTは2種類の半導体を接合した界面（ヘテロ接合界面）で形成される2次元電子ガスを制御する電界効果型トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) である。電子の移動度が高いことが特徴であるためHEMTと呼ばれる。FETはその構造上低雑音でありHEMTの場合は高速で動作することから、HEMTは高周波用低雑音トランジスタとして広く利用されている。例えば、携帯電話やその基地局、GPSを利用したカーナビの受信機、自動車の衝突防止用のレーダー、広帯域無線アクセスシステムなどに利用されている。FETはゲート電極に電圧をかけることでソース-ドレイン間を走行する電子の量を制御するトランジスタである。これによりソース-ドレイン間を流れる電流を変化させることができる。

ゲート電圧に対して電子走行層を通過する電子の総量の変化を調べれば、FETの基本特性である電流-電圧特性 (I-V 特性) を調べることができる。I-V 特性は印加したゲート電圧とそれに伴って流れる電流の関係を示す。また、ゲート電圧に対する電流の変化量から相互コンダクタンス g_m 相当量が求められる。相互コンダクタンスは増幅率と言ってもよく、相互コンダクタンスが大きいと小さなゲート電圧の変化で大きな電流の変化を得ることができる。

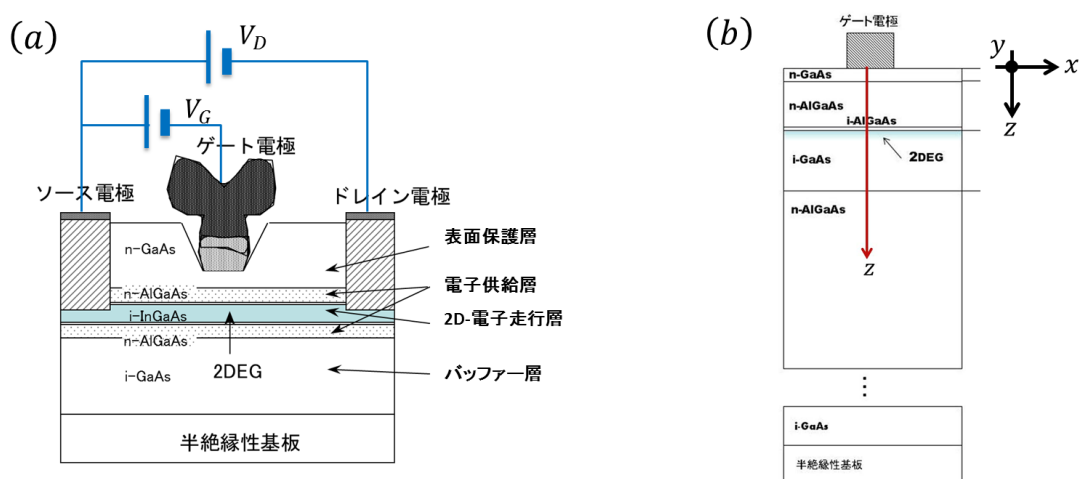


図 5.1: (a) 通信用の低消費電力携帯用 FET, (b) 単純な構造の HEMT. 図中の 2DEG は 2次元電子ガスのことであり、この部分が電子走行層である。

5.2 ゲート電極直下の電子状態計算

HEMT の電子走行層を通過する電子の総量の変化はゲート電極直下の電子状態を計算することで求められる。半導体の基板の構造を考えると、基板と平行な方向（図 5.1(b) における xy 平面の方向）については電子に対する束縛がないため、電子走行層の電子は xy 平面方向にほとんど自由に運動する。自由に動き回る電子の波動関数は平面波として表すことができる。 xy 方向の電子状態を平面波で表すと、電子のハミルトニアンは xy 方向を表す部分と z 方向を表す部分に分離することができ、最終的に 3 次元の Schrödinger 方程式から z 方向のみについての 1 次元の Schrödinger 方程式が導かれる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{\text{eff}}(z) \right] \psi(z) = E\psi(z) \quad (5.1)$$

ここで、 \hbar はディラック定数、 m_z^* は電子の z 方向の有効質量、 V_{eff} は有効ポテンシャルである。

密度汎関数法によって電子状態を計算することができるが、ここでは単純化のため、式 (2.7) における電子の多体効果を表すポテンシャル V_{xc} を考慮しない。また、式 (2.7) における外部ポテンシャルは表面 ($z = 0$) にのみ掛かるゲート電圧 V_G となる。したがって、式 (5.1) における有効ポテンシャルは $V_{\text{eff}}(z) = V_{\text{H}}(z) + V_G(z)$ となる。 $z \neq 0$ の場合は $V_G(z) = 0$ である。

ハートリー・ポテンシャル V_{H} は次の Poisson 方程式を解くことで求められる。

$$\frac{\partial^2 V_{\text{H}}}{\partial z^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon(z)} \quad (5.2)$$

ここで、 $\rho(z)$ は電子密度、 $\varepsilon(z)$ は誘電率を表す。誘電率は材料による違いを考慮する必要がある。

式 (5.1) と (5.2) を SSPH や有限差分法を用いて離散化して電子状態を計算する。SSPH の場合、前処理として 3.5 節に示した手順で方程式の離散化を行ったあと、図 2.2 に示した手順で電子状態計算を行う。電子状態計算の結果を用いて HEMT の電気特性を計算することができる。

5.3 シミュレーション結果

有効ポテンシャル V_{eff} の形状を図 5.2 に示す。図 5.2 のポテンシャルに基づいて計算された電子密度分布を図 5.3 に示す。電子が占有された状態について、その重みを室温での Boltzman 分布を仮定して計算を行った。電子密度は表面に掛かるゲート電圧 V_G によって変化する。この変化から算出されるのが I-V 特性である。I-V 特性を図 5.4 に示す。さらに、I-V 特性からゲート電圧 V_G に対する電流の変化量を計算した結果を図 5.5 に示す。これは相互コンダクタンス g_m 相当量である。いずれの結果を見ても、SSPH と有限差分法の計算結果は良く一致していることが分かる。

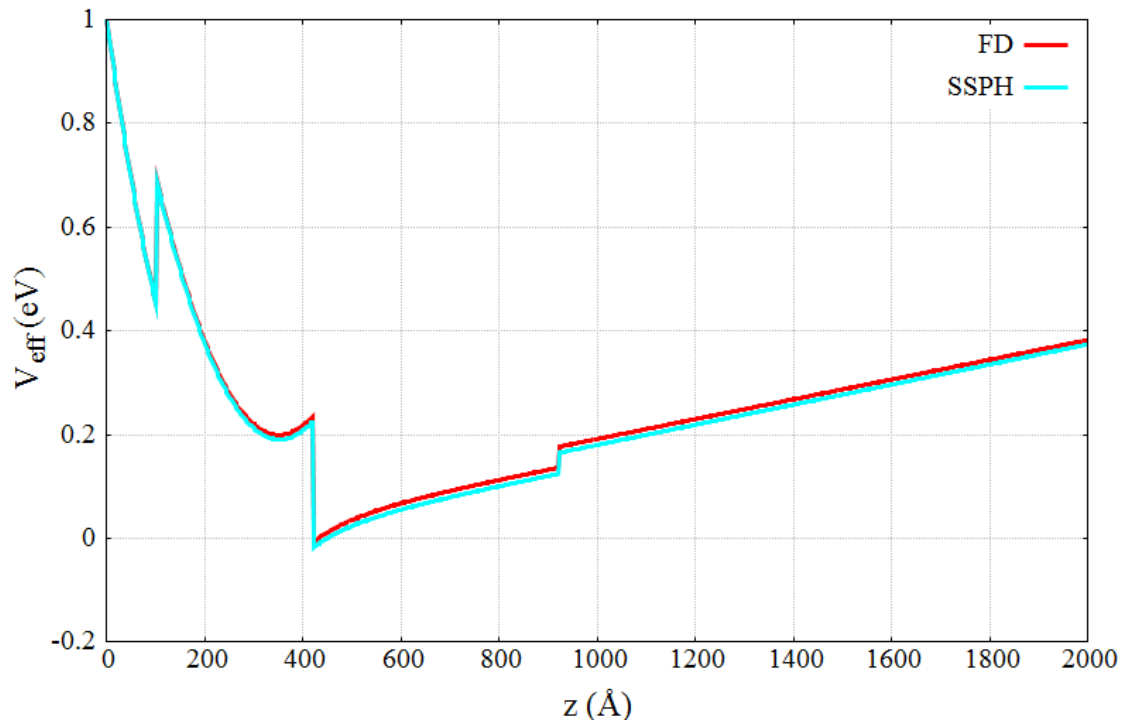


図 5.2 ポテンシャル形状

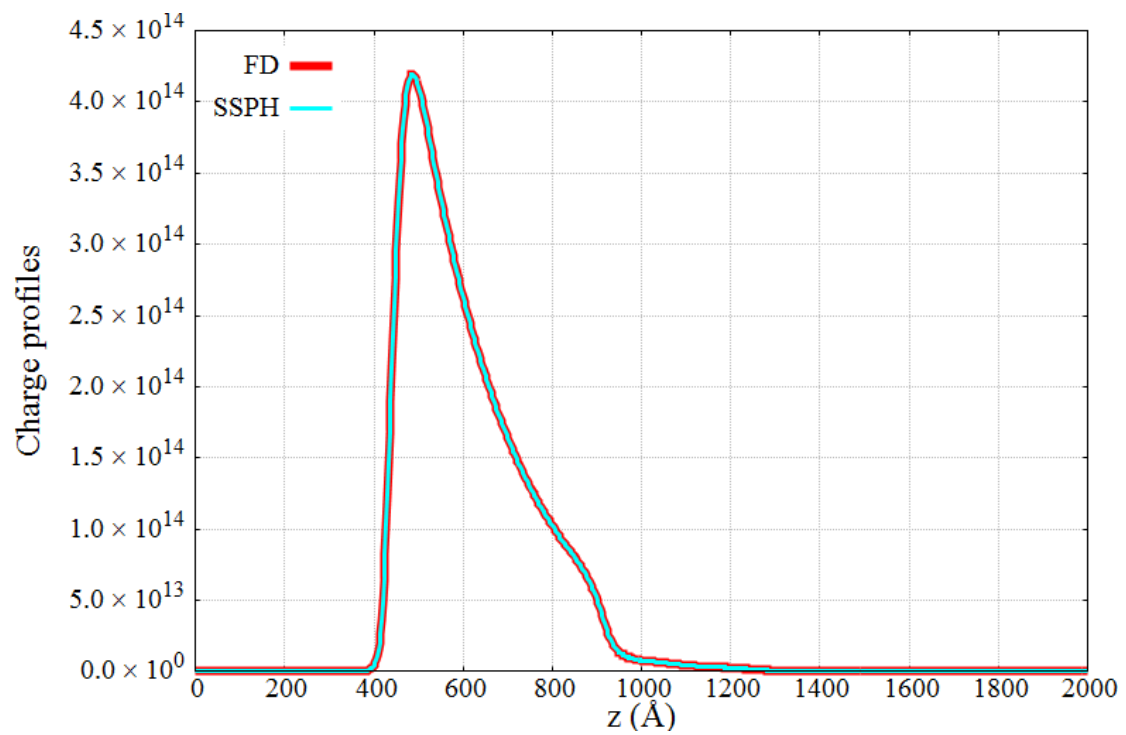


図 5.3 電子密度分布

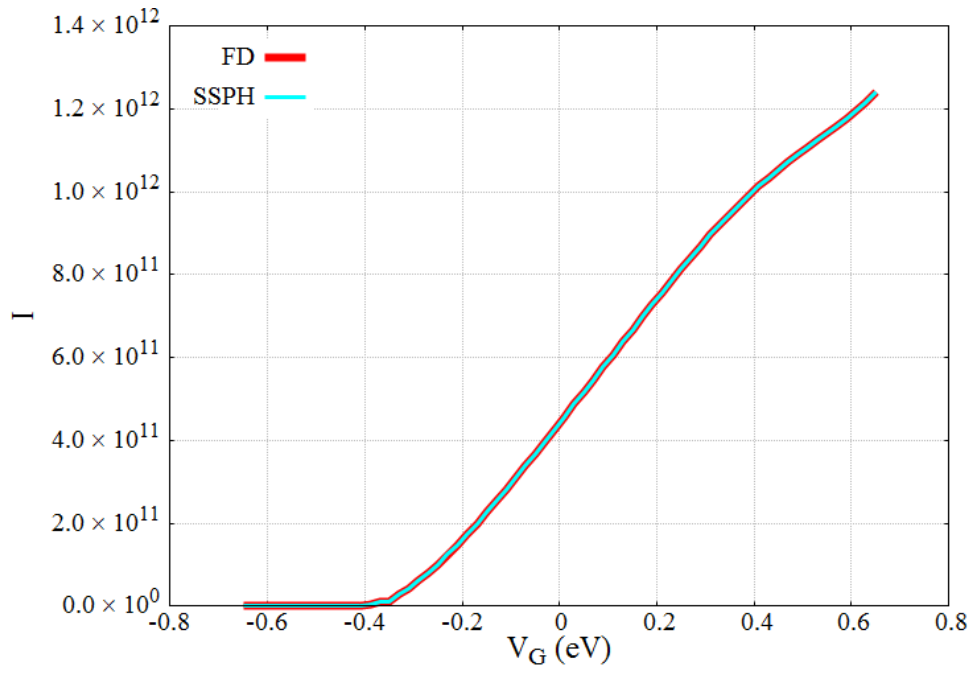


図 5.4 I-V 特性

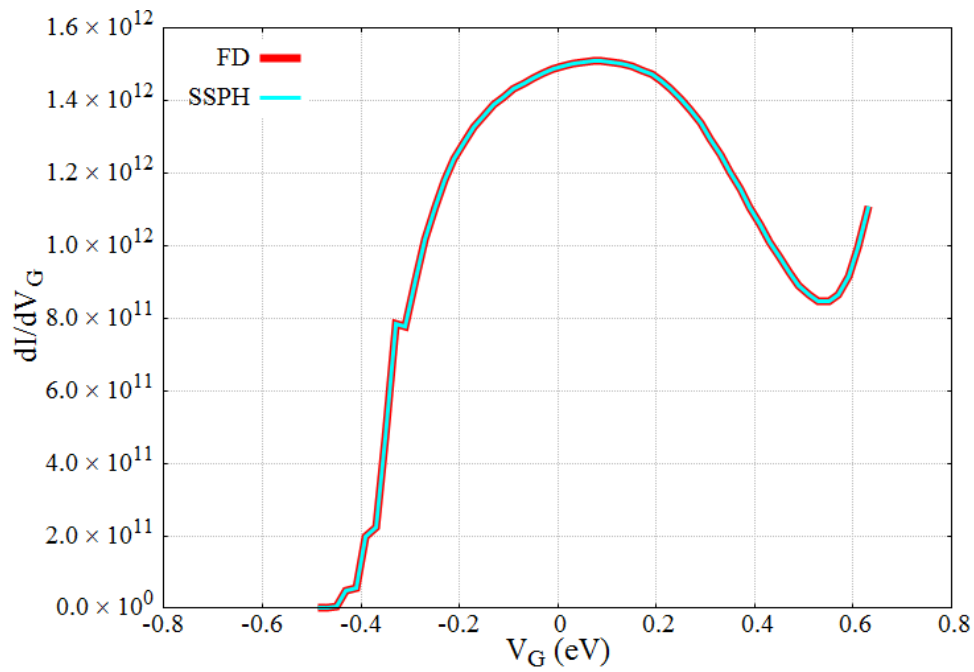


図 5.5 相互コンダクタンス g_m 相当量

第6章 3次元空間における数値解析

SSPH を用いて 3次元空間における Poisson 方程式と Schrödinger 方程式を離散化して解き、計算精度の評価を行う。いずれも解析的に解くことができる方程式を用いて解析解と数値解の誤差を評価する。また、有限差分法を用いて同じ方程式を離散化して解き、SSPH の結果と比較する。

6.1 Poisson 方程式の数値解析

次の Poisson 方程式を解析する。

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

$$f(\mathbf{r}) = f(r) = (4r^2 - 6)\exp(-r^2) \quad (6.2)$$

境界条件を $\phi(\mathbf{r}) = 0$ とすると、解析解は

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(r) = \exp(-r^2) \quad (6.3)$$

となる。ここで、 r は中心位置からの距離である。

計算領域を $0 \leq x, y, z \leq 7$ の立方体領域として数値解析を行った。計算領域の中心である $(x, y, z) = (3.5, 3.5, 3.5)$ を式 (6.3) における中心位置座標とした。有限差分法における格子点と SSPH における粒子 (計算点) の位置が同じになるように、粒子を格子状に分布させた (図 3.1)。計算点数 (粒子数, 格子点数) は、粒子 (格子) 間隔を Δ として $(7/\Delta + 1)^3$ である。SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した。

SSPH を用いて Poisson 方程式を離散化すると非対称行列を係数行列とする連立方程式となるため、非対称行列系の連立方程式の反復解法として知られている BiCGSTAB 法 [30] によって解析した。有限差分法を用いて Poisson 方程式を離散化した場合は係数行列が対称行列となるため、対称行列系の連立方程式の反復解法として知られている Conjugate Gradient 法 [31, 36] によって解析した。

式 (6.1), (6.2) の Poisson 方程式を数値解析した結果の最大絶対誤差を図 6.1 に示す。最大絶対誤差は

$$L_\infty = \max_i |\phi(\mathbf{r}_i) - \tilde{\phi}(\mathbf{r}_i)| \quad (6.4)$$

と定義した。ここで、 ϕ は数値解、 $\tilde{\phi}$ は解析解である。

図 6.1 は粒子及び格子点の間隔 Δ に対する最大絶対誤差を表している。空間に分布させる計算点 (粒子, 格子点) を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。SSPH と有限差分法の結果は良く一致しており、SSPH を用いて Poisson 方程式を離散化した場合、有限差分法と同程度の精度で計算結果を得られることが分かる。

$\Delta = 0.1$ とした場合の SSPH の計算結果と解析解の絶対誤差 $|\phi(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}(\mathbf{r})|$ を図 6.2 に示す。図 6.2 は $z = 0$ における xy 断面図であり、絶対誤差の値を色で表現している。中心位置である $(x, y, z) = (3.5, 3.5, 3.5)$ において、誤差が最大となっていることが分かる。中心から離れるに従って誤差が小さくなっていることが分かる。

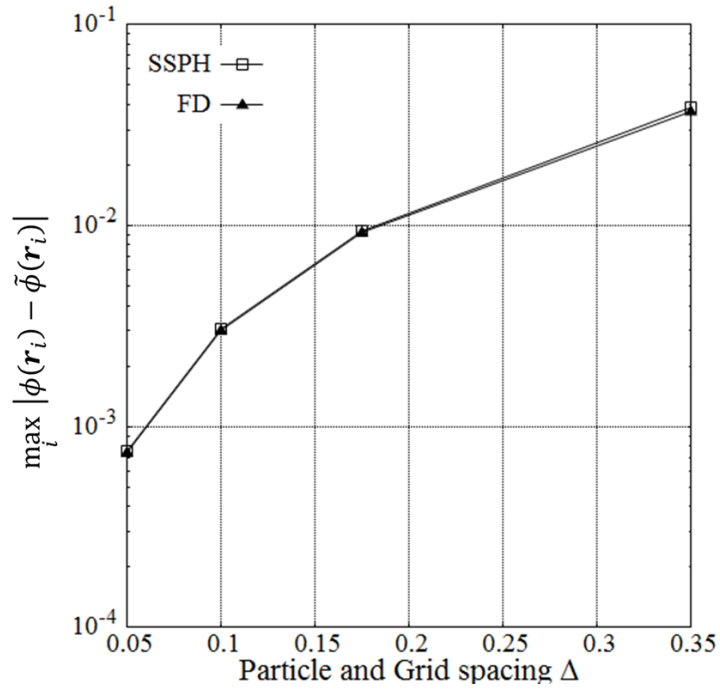


図 6.1: Poisson 方程式の数値解の最大絶対誤差. SSPH と有限差分法を用いた計算結果を示している. 空間に分布させる計算点 (粒子, 格子点) を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる.

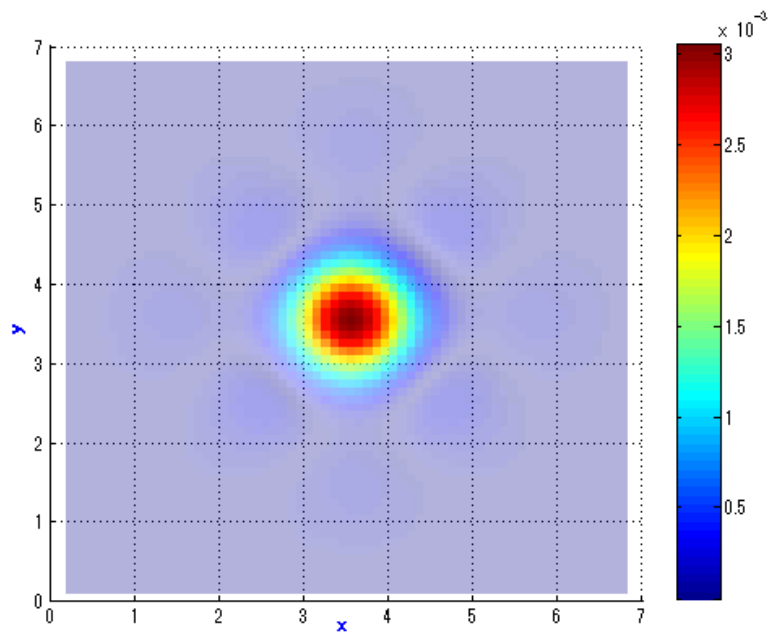


図 6.2: SSPH による数値解 ($\Delta = 0.1$) と解析解の絶対誤差 $|\phi(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}(\mathbf{r})|$. $z = 0$ における xy 断面図を示している.

6.2 調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析

3次元調和振動子の Schrödinger 方程式を Hartree 原子単位系で表すと次のようになる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2) \quad (6.6)$$

この方程式は解析的に解くことができ、エネルギー固有値は

$$E_n = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \omega_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \omega_2 + \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) \omega_3 \quad (6.7)$$

となる [37]. ここで、 $n = n_1 + n_2 + n_3$ である。 n_1, n_2, n_3 は 0 以上の整数である。 $n = 0$ の場合以外の状態は全て縮退しており、 $n = n_1 + n_2 + n_3$ となるような n_1, n_2, n_3 の組み合わせの数だけ縮退がある。

計算領域を $0 \leq x, y, z \leq 7$ の立方体領域として数値解析を行った。有限差分法における格子点と SSPH における粒子の位置が同じになるように、粒子を格子状に分布させた (図 3.1)。計算点数 (粒子数, 格子点数) は、粒子 (格子) 間隔を Δ として $(7/\Delta + 1)^3$ である。SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した。

SSPH を用いて Schrödinger 方程式を離散化すると非対称行列を係数行列とする一般固有値問題となるため、非対称行列系の一般固有値問題の反復解法として知られている Conjugate Residual 法 (Orthomin(1) 法とも呼ばれる) [32, 33] によって解析した。有限差分法を用いて Schrödinger 方程式を離散化した場合は対称行列を係数行列とする固有値問題となるため、Conjugate Gradient 法 [34] によって解析した。

波動関数の初期値を

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(-r^2) \quad (6.8)$$

として反復解法を適用した。ここで、 r は計算領域内でランダムに選んだ点からの距離である。複数の状態を求める場合は、状態ごとに異なる点となるように設定した。

$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 1$ として、固有値が小さい方から 5 つの状態について固有値と固有ベクトルを求めた。 $n = 0$ の場合、 $n = 1$ の場合 (縮退 3)、 $n = 2$ の場合が求められた。SSPH を用いて計算した固有値を表 6.1 に示す。有限差分法を用いて計算した固有値を表 6.2 に示す。解析解は式 (5.7) より $E_0 = 1.5, E_1 = 2.5, E_2 = 3.5$ である。数値解と解析解の固有値の相対誤差を図 6.3 に示す。相対誤差は

$$Error = \frac{|E - E_{\text{exact}}|}{|E_{\text{exact}}|} \quad (6.9)$$

と定義した。ここで、 E は数値解、 E_{exact} は解析解の固有値である。

図 6.3 は粒子及び格子の間隔 Δ に対する固有値の相対誤差を表している。空間に分布させる計算点 (粒子, 格子点) を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる。SSPH と有限差分法の結果を比較すると、SSPH の結果の方が誤差が大きいことが分かる。

SSPH による離散化の場合、ラプラシアン項だけでなく $\psi(\mathbf{r})$ 自体を Kernel 関数を用いて近似するため、0 次微分が誤差を含むことになる。この部分が原因で固有値の相対誤差が有限差分法よりも大きくなったと考えられる。また、SSPH の場合の解析に用いた Conjugate Residual 法は Conjugate Gradient 法よりも収束が遅いため、同じ最大反復回数では計算が十分に収束しなかったことも原因と考えられる。

表 6.1 SSPH を用いて計算した固有値

Δ	E_0	E_1	E_1	E_1	E_2
0.3500	1.4883	2.4729	2.4729	2.4729	3.4445
0.1750	1.4971	2.4936	2.4936	2.4936	3.4894
0.1000	1.4991	2.4982	2.4982	2.4982	3.4992

表 6.2 有限差分法を用いて計算した固有値

Δ	E_0	E_1	E_1	E_1	E_2
0.3500	1.5077	2.5447	2.5447	2.5447	3.5816
0.1750	1.4985	2.5011	2.5011	2.5011	3.5036
0.1000	1.4994	2.5003	2.5003	2.5003	3.5011

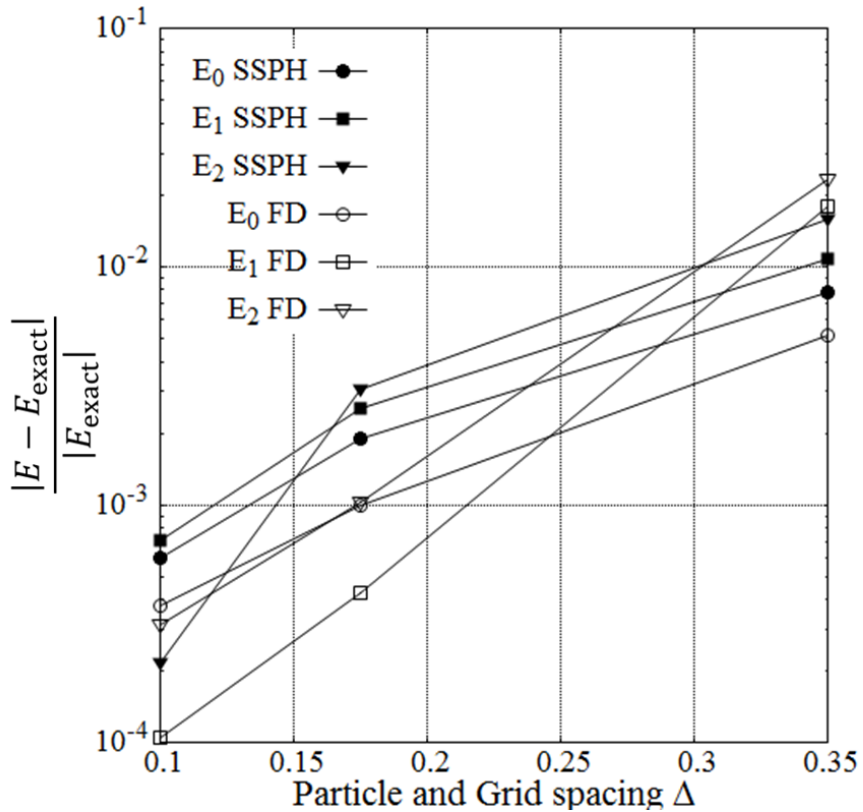


図 6.3: Schrödinger 方程式の固有値の相対誤差. SSPH と有限差分法を用いた計算結果を示している. 空間に分布させる計算点 (粒子, 格子点) を増加させて間隔 Δ を小さくするほど誤差が小さくなっていることが分かる.

第7章 原子の電子状態計算

密度汎関数法による電子状態計算の最も簡単な例として，原子の電子状態計算を行う．水素，ヘリウム，リチウムなどの軽い原子について電子状態を計算する．SSPH を用いて Poisson 方程式と Kohn-Sham 方程式を離散化して実空間で電子状態を計算する．各軌道の固有値を文献値 [35] 及び有限差分法を用いた計算結果と比較する．

7.1 計算条件

計算領域は $-8 \leq x, y, z \leq 8$ の立方体領域とし，粒子を格子状に等間隔に分布させた．有限差分法における格子点と SSPH における粒子の位置が同じとなる粒子分布とした．計算点数（粒子数，格子点数）は，粒子（格子）間隔を Δ として $(16/\Delta + 1)^3$ である．今回は粒子及び格子の間隔を $\Delta = 0.2$ としたため，計算点数は 531441 である．SSPH における Taylor 展開は 2 次の項まで考慮した．

前処理として 3.5 節に示した手順で方程式の離散化を行ったあと，図 2.2 に示した手順で電子状態計算を行う．SSPH を用いて離散化した場合は，Poisson 方程式を BiCGSTAB 法 [30]，Kohn-Sham 方程式を Conjugate Residual 法（Orthomin(1) 法とも呼ばれる）[32, 33] によって解析した．有限差分法を用いて離散化した場合は，Poisson 方程式と Kohn-Sham 方程式を Conjugate Gradient 法 [34] によって解析した．

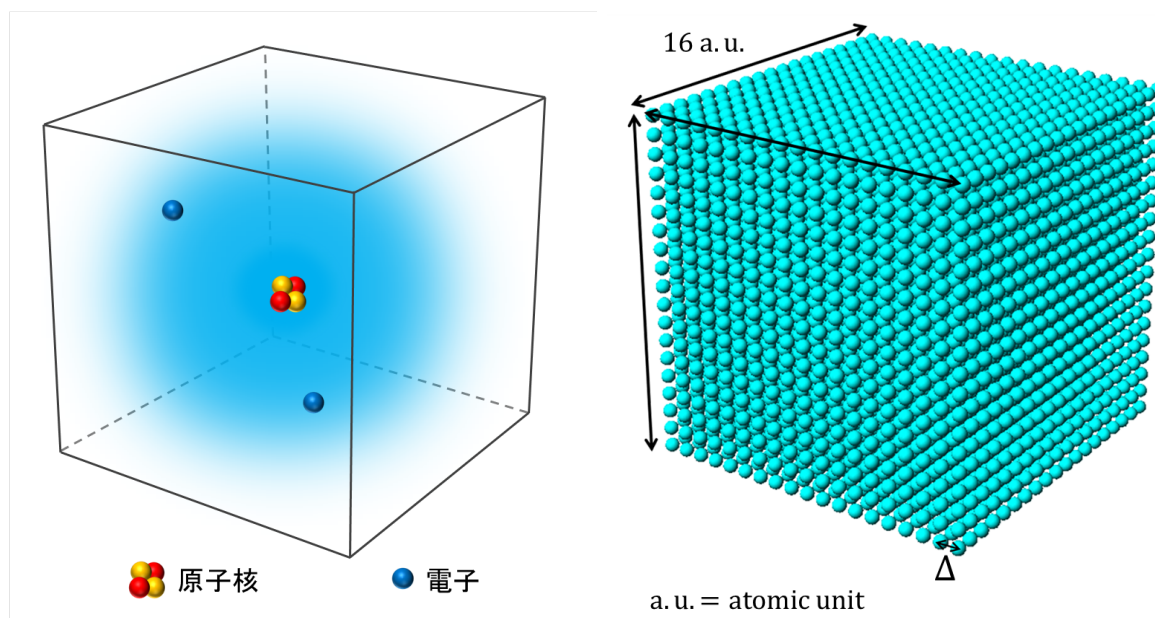


図 7.1: 原子の電子状態計算のイメージ．原子を囲む立方体状の計算領域に粒子（計算点）を分布させて離散化を行う．

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の初期予測は波動関数の初期値を次のように設定して、式 (2.8) より計算した。

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{r^2}{2}\right) \quad (7.1)$$

ここで、 r は中心位置からの距離である。中心位置は、1s 軌道の場合は原点 $(0, 0, 0)$ として、1s 軌道以外の場合は計算領域内でランダムに選んだ点とした。

電子の占有数と軌道数は次のように設定した。水素原子は電子が1つであるため、軌道数1, 占有数 $f_1 = 1$ とした。ヘリウム原子は電子が2つであるため、軌道数1, 占有数 $f_1 = 2$ とした。リチウム原子は電子が3つであるため、軌道数2, 占有数 $f_1 = 2, f_2 = 1$ とした。

ハートリー・ポテンシャル V_H の初期値及び Poisson 方程式 (2.9) の境界条件は次のように設定した。

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{N_{elec}}{r} \quad (7.2)$$

ここで、 N_{elec} は電子の数、 r は原子核からの距離である。原子核の位置は原点 $(0, 0, 0)$ とした。

外部ポテンシャルは原子核からのクーロン・ポテンシャルのみであるため、

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (7.3)$$

である。ここで、 Z は原子番号、 r は原子核からの距離である。

式 (7.2), (7.3) は計算点 (粒子, 格子点) が原子核と同じ位置にある場合、 $r = 0$ となりポテンシャルが発散する。そこで、今回は $r < 0.5\Delta$ となる計算点においては $r = 0.5\Delta$ の場合のポテンシャルを与えることで発散を回避した。

7.2 計算結果

SSPH を用いた電子状態計算によって得られた水素, ヘリウム, リチウム原子の各軌道の固有値を表 7.1 に示す。有限差分法を用いた場合については表 7.2 に示す。文献値 [35] を表 7.3 に示す。文献値 [35] に対する固有値の相対誤差を表 7.4 に示す。SSPH と有限差分法の結果は、どの固有値についても小数点以下2桁まで一致していることが分かる。また、SSPH と有限差分法の結果は、いずれも文献値よりも固有値が高くなっていることが分かる。文献値に対する固有値の相対誤差を比較すると、SSPH と有限差分法の結果はほとんど一致しているが、SSPH の方がやや誤差が大きくなっていることが分かる。これは、SSPH による離散化では0次微分に誤差が含まれることが原因と考えられる。また、いずれの結果も、ヘリウム, リチウムと重い原子になるに従って固有値の誤差が大きくなっていることが分かる。これは、重い原子ほど原子核付近において電子密度やクーロン・ポテンシャルの変化量が大きくなるためだと考えられる。また、リチウムより重い原子では固有値が一致しなかった。これは粒子間隔 $\Delta = 0.2$ では空間分解能が足りないためだと考えられる。

SSPH と有限差分法を用いた電子状態計算によって得られた水素, ヘリウム, リチウム原子のハートリー・ポテンシャルを図 7.5 に示す。動径方向の距離 r に対するハートリー・ポテンシャル V_H を Hartree 原子単位で示している。SSPH と有限差分法の結果は良く一致していることが分かる。 $r = 0$ 付近では変化量が大きくなっていることが分かる。原子核からある程度離れると V_H はそれぞれ $\frac{1}{r}, \frac{2}{r}, \frac{3}{r}$ の曲線に一致しており、遠方でも有限な値を持っていることが分かる。また、遠方ではポテンシャルの変化量は小さいことが分かる。

SSPH と有限差分法を用いた電子状態計算によって得られた水素, ヘリウム, リチウム原子の電子密度を図 7.6 に示す。原子の電子状態は球対称であるため xy 平面の断面図のみ示す。電子密度は原子核付近に局在しており、計算領域内のほとんどの範囲では0であることが分かる。いずれの原子も中心部分で最も電子密度が大きくなっていることが分かる。重い原子になるに従って中心部分の電子密度が大きくなり、電子が存在する平均的な半径が小さくなっていることが分かる。等高線の密度を見ると、重い原子ほど中心部分の電子密度の変化量が大きくなっていることが分かる。

7.3 考察

有限差分法との精度比較や簡単化のため格子状に粒子を配置して計算を行ったが、本研究で示した手法は粒子（計算点）の分布が規則的でないことを前提に定式化が行われているため、同じアルゴリズムを用いて一様でない粒子分布を用いた計算が実現可能であると考えられる。一様でない粒子分布を用いると空間の一部分に粒子を多く集めて空間分解能を上げることができるので、高精度な計算が必要な領域の分解能を上げて効率的な計算ができると考えられる。原子の電子状態計算を例にとると、原子核付近において電子密度やハートリー・ポテンシャルの変化量が大きいので、原子核付近に粒子（計算点）を細かく分布させて計算することで高精度な結果が得られると考えられる。ハートリー・ポテンシャルが遠方でも有限な値を持つため計算領域自体は十分に大きく確保する必要があるが、遠方ではポテンシャルの変化量が小さいため空間分解能はそれ程必要ないと考えられる。

表 7.1 SSPH を用いて計算した各軌道の固有値. (粒子間隔 $\Delta = 0.2$)

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2300	-
He	-0.5434	-
Li	-1.7218	-0.0942

表 7.2 有限差分法を用いて計算した各軌道の固有値. (格子間隔 $\Delta = 0.2$)

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2308	-
He	-0.5465	-
Li	-1.7282	-0.0965

表 7.3 Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations [35] による各軌道の固有値.

Atom	1s orbital	2s orbital
H	-0.2335	-
He	-0.5704	-
Li	-1.8786	-0.1055

表 7.4 文献値 [35] に対する SSPH と有限差分法の固有値の相対誤差.

Atom	SSPH	有限差分法
H	1.5×10^{-2}	1.2×10^{-2}
He	4.7×10^{-2}	4.2×10^{-2}
Li (1s orbital)	8.3×10^{-2}	8.0×10^{-2}
Li (2s orbital)	1.1×10^{-1}	8.5×10^{-2}

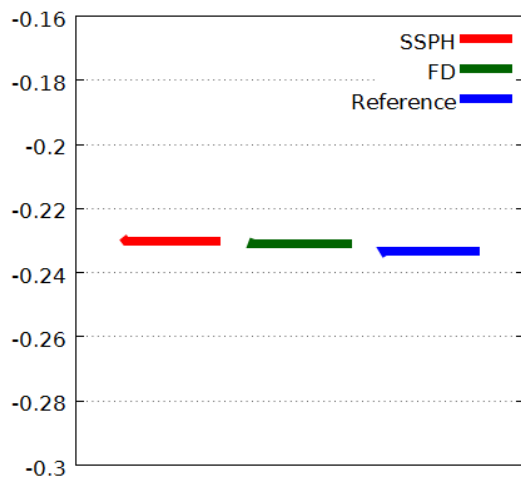


図 7.2 水素原子の 1s 軌道のエネルギー固有値

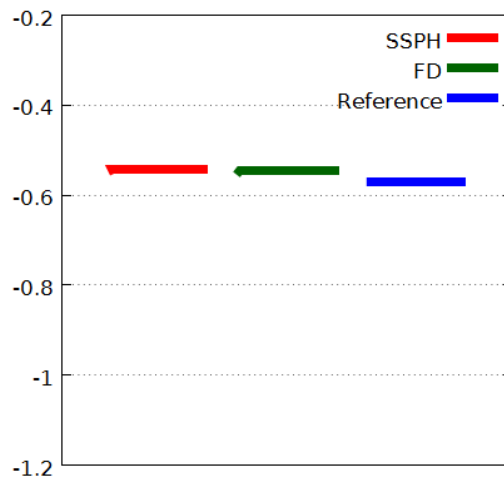


図 7.3 ヘリウム原子の 1s 軌道のエネルギー固有値

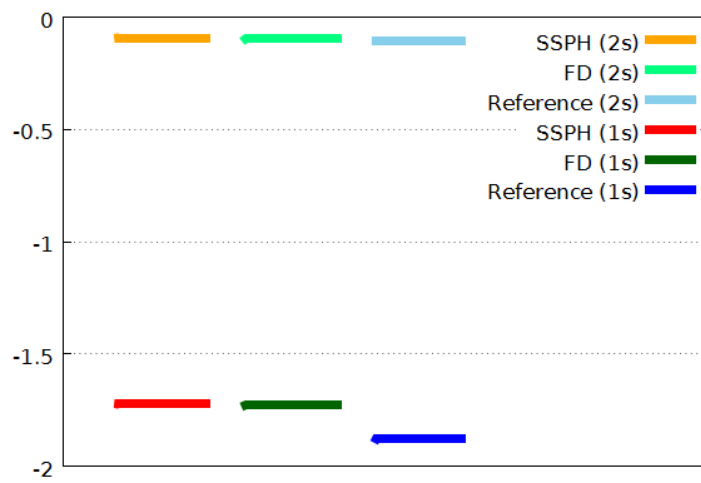


図 7.4 リチウム原子の 1s 及び 2s 軌道のエネルギー固有値

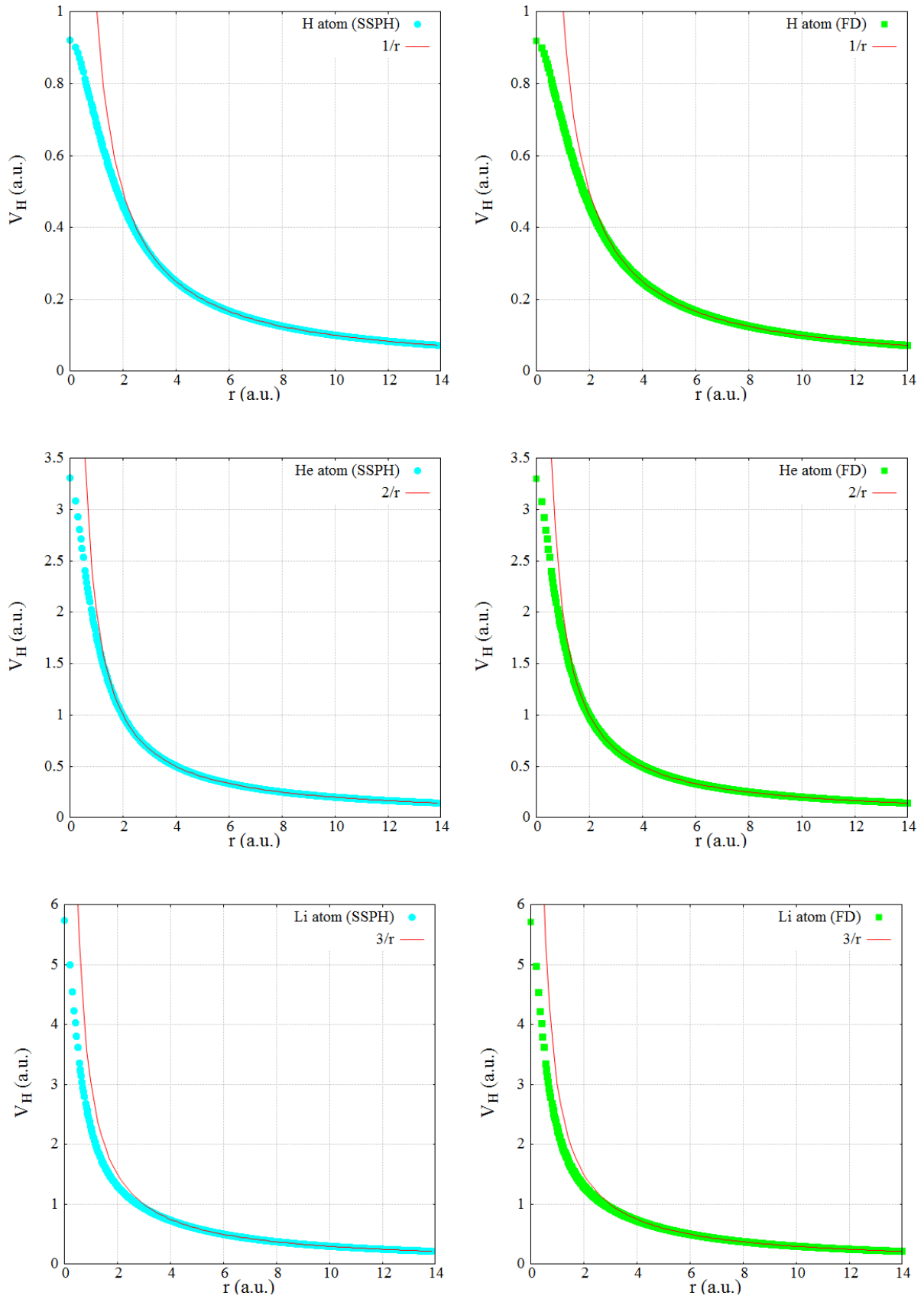


図 7.5: 水素原子, ヘリウム原子, リチウム原子のハートリー・ポテンシャル. 原子核からの距離 r に対するポテンシャルの値を示している. 原子核付近では変化が大きく, 遠方では変化が小さいことが分かる.

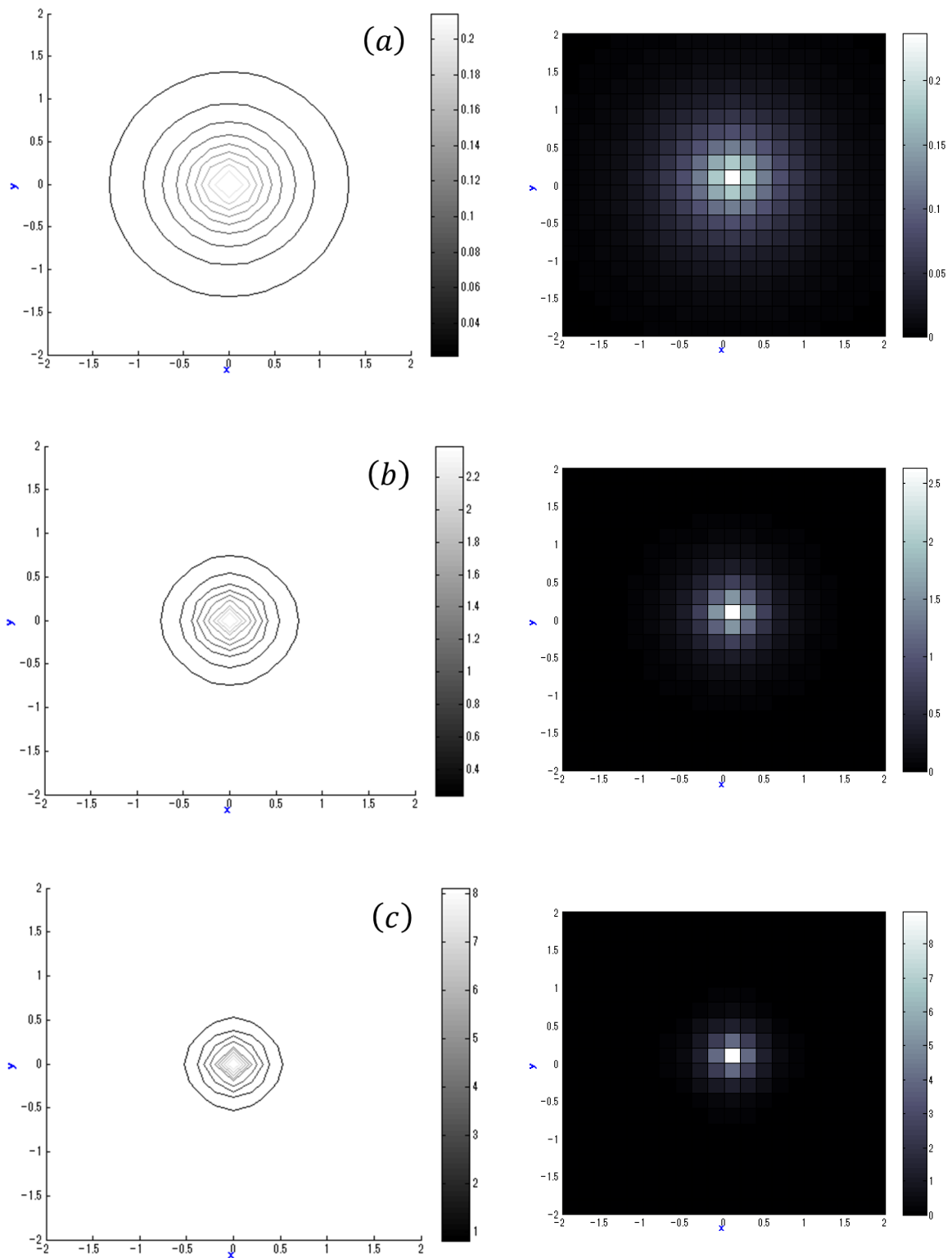


図 7.6: (a) 水素原子, (b) ヘリウム原子, (c) リチウム原子の電子密度. 電子密度の等高線とグレースケールを $z = 0$ における xy 平面方向の断面図で示している. 電子密度のグレースケール表現では, 白色部分において電子密度が最も高く, 黒色部分においては電子密度が 0 である. 原子核付近で電子密度が高いことが分かる. 等高線の密度を見ると, 原子核付近では電子密度の変化が大きいことが分かる.

第8章 まとめ

本研究では、実空間における電子状態計算の空間離散化手法として粒子法の一つである SSPH を応用する方法について示した。Poisson 方程式や調和振動子の Schrödinger 方程式の数値解析によって計算精度を確認した上で、密度汎関数法に基づく電子状態計算に SSPH を適用した。実際の応用として、HEMT の電気特性や原子の電子状態の解析を行った。これにより、実用的な電子状態計算への応用可能性を示した。

粒子法を用いて実空間の電子状態計算を行う場合、実空間格子の格子点に変わる計算点として、空間に粒子を分布させることで離散化を行う。密度汎関数法に基づく電子状態計算では一電子の状態に関する Schrödinger 方程式と Poisson 方程式を連立して解く必要があるため、SSPH を用いてこれらの方程式を離散化する方法について示した。

解析的に解くことができる偏微分方程式の数値解析によって SSPH の計算精度の評価を行った。Poisson 方程式の場合は有限差分法と良く一致した結果が得られた。Schrödinger 方程式の場合は、有限差分法における格子点と同じ位置に粒子（計算点）を配置したとき、SSPH の結果の方が有限差分法の結果よりも誤差が大きい結果となった。

実際の電子状態計算への応用例として、密度汎関数法に基づく原子の電子状態計算を行った。水素、ヘリウム、リチウム原子の電子状態を計算し、各軌道の固有値を文献値 [35] や有限差分法の結果と比較した。有限差分法における格子点と同じ位置に粒子（計算点）を配置したとき、SSPH と有限差分法の結果はほとんど一致したが SSPH の方が誤差が大きい結果となった。

SSPH を用いた計算では、Taylor 展開を高次の項まで考慮することで収束性が向上する。したがって、高次の Taylor 展開を考慮すれば、同じ位置に計算点を配置した場合であっても有限差分法より計算誤差を小さくすることができる。また、計算の収束性を有限差分法より向上させることもできる。

今後の展開として、高次の Taylor 展開を用いた高次精度を有する計算、非一様な粒子分布を用いて局所的に空間分解能を向上させた計算、分子の電子状態計算への応用などが考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり終始ご指導下さいました法政大学情報科学研究科の善甫康成教授に深く感謝申し上げます。法政大学情報科学部兼任講師の岩沢美佐子氏，別役潔氏には研究の進め方について助言を頂きました。電子状態計算や密度汎関数法に関しては，株式会社シミュラティオの猪俣健輔氏，善甫研究室の遠越光輝氏，加藤舞氏との議論が非常に役立ちました。有限差分法や疎行列の反復解法に関しては，善甫研究室OBの後藤裕介氏，石川皓一氏との議論が非常に役立ちました。原子の電子状態計算については，善甫研究室OBの久保貴裕氏との議論が非常に役立ちました。皆様には深く感謝致します。

参考文献

- [1] Y. Zempo, N. Akino, M. Ishida, M. Ishitobi, and Y. Kurita, “Optical properties in conjugated polymers,” *J. Phys. Cond. Matt.* **20** pp.64231, 2008.
- [2] J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, T. Boku, K. Shiraishi, S. Okada, K. Yabana, “A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory,” *J. Comput. Phys.* **229**, pp.2339-2363, 2010.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.* **136**, B864-B871, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.* **140**, A1133-A1138, 1965.
- [5] J. R. Chelikowski, N. Troullier, K. Wu, and Y. Saad, “Higher-order finite-difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules,” *Phys. Rev. B* **50**, pp.11355-11364, 1994.
- [6] T. L. Beck, “Real-space mesh techniques in density-functional theory,” *Rev. Mod. Phys.* **72**, pp.1041-1080, 2000.
- [7] E. Tsuchida and M. Tsukada, “Electronic-structure calculations based on the finite-element method”, *Phys. Rev. B* **52**, pp.5573-5578, 1995.
- [8] S. Jun, “Meshfree implementation for the real-space electronic-structure calculation of crystallike solids,” *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **59**, pp.1909-1923, 2004.
- [9] W. L. Nicomedes, R. C. Mesquita and F. J. S. Moreira, “Meshless local Petrov-Galerkin (MLPG) methods in quantum mechanics,” *COMPEL: The International Journal for Computation and Mathematics in Electrical and Electronic Engineering*, **30**, pp.1763-1776, 2011.
- [10] R. A. Gingold and J. J. Monaghan, “Smoothed particle hydrodynamics: theory and application to non-spherical stars,” *Mon. Not. Roy. Astr. Soc.* **181**, pp.375-389, 1977.
- [11] L. B. Lucy, “A numerical approach to the testing of the fission hypothesis,” *Astron. J.* **82**, pp.1013-1024, 1977.
- [12] J. J. Monaghan, “An introduction to SPH,” *Comput. Phys. Commun.* **48**, pp.89-96, 1988.
- [13] G. R. Liu and M. B. Liu, *Smoothed Particle Hydrodynamics: a meshfree particle method*, World Scientific, 2003.
- [14] D. J. Price, “Smoothed particle hydrodynamics and magnetohydrodynamics,” *J. Comput. Phys.* **231**, pp.759-794, 2012.
- [15] T. Stranex and S. Wheaton, “A new corrective scheme for SPH,” *Comput. Methods Appl. Mech. Engng.* **200**, pp.392-402, 2011.

- [16] P. Laguna, “Smoothed Particle Interpolation,” *Astrophys. J.* **439**, pp.814-821, 1995.
- [17] E. Toscano, G. Di Blasi and A. Tortorici, “The Poisson problem: A comparison between two approaches based on SPH method,” *Appl. Math. Comput.* **218**, pp.8906-8916, 2012.
- [18] G. Ala, E. Francomano, A. Tortorici, E. Toscano and F. Viola, “Smoothed Particle ElectroMagnetics: A mesh-free solver for transients,” *J. Comput. Appl. Math.* **191**, pp.194-205, 2006.
- [19] T. Belytschko, Y. Krongauz, J. Dolbow and C. Gerlach, “On the completeness of meshfree particle methods,” *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **43**, pp.785-819, 1998.
- [20] W. K. Liu, S. Jun, and Y. F. Zhang, “Reproducing kernel particle methods,” *Int. J. Numer. Meth. FL.* **20**, pp.1081-1106, 1995.
- [21] J. K. Chen, J. E. Beraun and C. J. Jih, “Completeness of corrective smoothed particle method for linear elastodynamics,” *Comput. Mech.* **24**, pp.273-285, 1999.
- [22] G. M. Zhang and R. C. Batra, “Modified smoothed particle hydrodynamics method and its application to transient problems,” *Comput. Mech.* **34**, pp.137-146, 2004.
- [23] R. C. Batra and G. M. Zhang, “SSPH basis functions for meshless methods, and comparison of solutions with strong and weak formulations,” *Comput. Mech.* **41**, pp.527-545, 2008.
- [24] G. M. Zhang and R. C. Batra, “Symmetric smoothed particle hydrodynamics (SSPH) method and its application to elastic problems,” *Comput. Mech.* **43**, pp.321-340, 2009.
- [25] C. L. Tsai, Y. L. Guan, R. C. Batra, D. C. Ohanehi, J. G. Dillard, E. Nicoli, D. A. Dillard, “Comparison of the performance of SSPH and MLS basis functions for two-dimensional linear elastostatics problems including quasistatic crack propagation,” *Comput. Mech.* **51**, pp.19-34, 2013.
- [26] G. A. Dilts, “Moving-least squares-particle hydrodynamics—I. Consistency and stability,” *Int. J. Numer. Meth. Engng.* **44**, pp.1115-1155, 1999.
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B* **23**, pp.5048-5079, 1981
- [28] H. Wendland, “Piecewise polynomial, positive definite and compactly supported radial functions of minimal degree,” *Adv. Comput. Math.* **4**, pp.389-396, 1995.
- [29] J. J. Monaghan and J. B. Kajtár, “SPH particle boundary forces for arbitrary boundaries,” *Comput Phys. Commun.* **180**, pp.1811-1820, 2009.
- [30] H. A. van der Vorst, “Bi-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems,” *SIAM J. Sci. and Stat. Comput.*, 13(2), pp.631-644, 1992.
- [31] R. Fletcher and C. M. Reeves, “Function minimization by conjugate gradients,” *Comp. J.* **7**, pp.149-154, 1964
- [32] 末富英一, 関本博, 多群中性子拡散方程式に現れる非対称行列系の一般固有値問題に対する ORTHOMIN(1) 法の適用, 情報処理学会論文誌, **30**, pp.661-667, 1989.
- [33] E. Suetomi and H. Sekimoto, “Conjugate gradient like methods and their application to eigenvalue problems for neutron diffusion equation,” *Ann. nucl. Energy.* **18**, pp.205-227, 1991.

- [34] W. W. Bradbury and R. Fletcher, “New Iterative Methods for Solution of the Eigenproblem,” *Numer. Math.* **9**, pp.259-267, 1966
- [35] S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, “Atomic Reference Data for Electronic Structure Calculations,” National Institute of Standards and Technology, see also <http://www.nist.gov/pml/data/dftdata/>, 2005.
- [36] 藤野 清次, 張 紹良, 反復法の数理 (応用数値計算ライブラリ), 朝倉書店, 1996
- [37] 後藤 憲一, 西山 敏之, 山本 邦夫, 望月 和子, 神吉 健, 興地 斐男, 詳解理論応用量子力学演習, 共立出版株式会社, 1982
- [38] R. M. Martin, 物質の電子状態 上, シュプリンガー・ジャパン, 2010
- [39] R. G. Parr and W. Yang, 原子・分子の密度汎関数法, 丸善出版, 2012
- [40] 小口 多美夫, バンド理論, 内田老鶴圃, 1999
- [41] J. M. Thijssen, 計算物理学, 丸善出版, 2003

発表文献

投稿論文

- [1] S. Sugimoto and Y. Zempo, “Smoothed Particle Method for Real-Space Electronic Structure Calculations,” J. Phys.: Conf. Ser., in press.

口頭発表

- [2] S. Sugimoto and Y. Zempo, “Application of Modified SPH to Quantum Mechanical Problems,” Proceedings of the 8th International SPHERIC Workshop, 2013.
- [3] 杉本宗一郎, 善甫康成, “量子力学問題への Modified SPH 法の応用,” 計算工学講演会論文集, 18, E-11-3, 2013.
- [4] 杉本宗一郎, 善甫康成, “粒子法による電子状態計算,” 日本コンピュータ化学会 2013 春季大会, 2013
- [5] 杉本宗一郎, 善甫康成, “粒子法による電子状態計算の高精度化,” 日本コンピュータ化学会 2013 秋季大会, 2013