

# 有効遮蔽媒質法(ESM法)による 物質表面での電位の正しい計算法

渡辺 尚貴<sup>i</sup>

## Correct Calculation of Electrostatic Potential around Surface of Materials by Effective Medium Screening Method.

Naoki WATANABE

電荷を帯びた物体がつくる静電場の計算はミクロの材料解析からマクロの構造解析に渡る広い分野での初等的かつ基本的な計算である。三次元空間の格子点での電荷分布が作る電位の代表的な計算法としてフーリエ変換を用いて計算する方法がある。しかしながらフーリエ変換は電位を系の周期の平面波で展開するため、電荷を帯びた物体が周期的に配置されたモデルでの場が計算される。このモデルは特に物質表面での電位を解析する目的には不都合である。本稿ではこの問題の解決するため近年に東京大学の杉野修准教授と産業技術総合研究所の大谷実博士が考案した有効遮蔽媒質法(ESM法)<sup>1)</sup>を詳細に紹介する。

(キーワード): スラブモデル, 表面界面, 第一原理電子状態計算, クーロンポテンシャル, フーリエ変換

### 1 表面系での電位の計算法の問題点

与えられた電荷分布から電位を計算する方法には大きく分けて2種類ある。1つは微分形式で与えられた Poisson(ポアソン)方程式の反復法による計算法であり、もう1つは積分形式で与えられた電位の式をフーリエ変換で計算する方法である。前者は反復法のため収束が遅くなる問題がある。後者は直接法であり、高速フーリエ変換を用いて少ない計算量で計算できる利点がある。そのため物質結晶内の電位の計算には後者のフーリエ変換が採用されている。

ところがフーリエ変換では電位を系のサイズで周期的な平面波で展開するため、電位は系の周期の周期関数となり、これは図1のように本来の単一の表面ではなく左側にも右側にも同じ表面が並ぶ周期的なスラブモデルを計算してしまう問題がある。

この問題を解決する有効遮蔽媒質<sup>1)</sup>(Effective Screening Medium法(略称 ESM法))が2000年代に東京大学物性研究所の杉野修准教授と当時その助手であった大谷実氏(現 産業技術総合研究所コンピュータショナルデザイン研究センター チームリーダー)

によって導出された。ESM法はフーリエ変換の利点を活かしつつ、電位を表面の垂直方向に平面波で展開せずに正しく計算する方法であり、これにより初めて表面系の電位、荷電粒子の電子やイオンの状態を正しく計算できるようになった。現在、この考案者らを筆頭に電池材料の表面での電位を正しく評価して、表面での原子・分子の挙動を理論的に解明する研究が行われている。本稿ではこの ESM法の理論をその数学的基礎から詳細に紹介する。

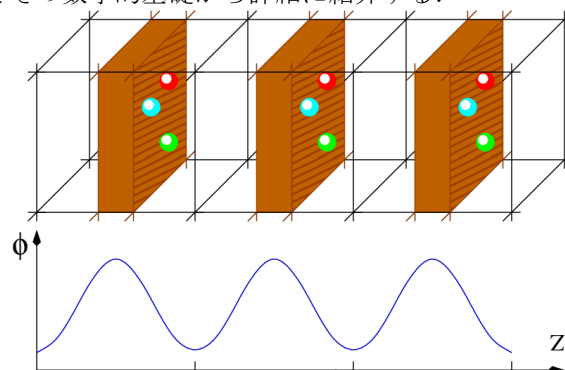


図1. 物質表面の従来の周期的スラブモデルでの電位計算の模式図(上段)。表面層1つで電位を計算したいが、このモデルで電位を計算すると左側と右側の表面層の電荷からの影響も受けた周期的な電位となる(下段)。

<sup>i</sup> サイエンスソリューション部デジタルエンジニアリングチーム シニアコンサルタント

## 2 従来の電位の計算法

本章では電荷密度が作る電位をフーリエ変換で計算する方法を数学的基礎に重点を置いて詳細に導出する。既知の読者でも次章の理論展開の理解のため本章でのおさらいを勧める。

### 2.1 実空間での積分での計算法

座標  $\mathbf{r}'$  に位置するひとつの点電荷  $Q$  が座標  $\mathbf{r}$  に作る電位  $\phi$  は次式で表される

$$\phi = \frac{Q}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \quad (1)$$

複数の点電荷がある場合はそれらの総和となる。この考えを進め、三次元空間に連続的に広がる電荷密度  $\rho(\mathbf{r}')$  が作る電位  $\phi(\mathbf{r})$  は総和を連続的な積分に置き換えて次式で表される。

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_{\infty} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}') \quad (2)$$

ここで積分範囲は電荷が存在する全範囲である。被積分関数  $1/r$  は電荷分布から電位分布を導くものであり、一般的にグリーン関数と呼ばれる。なお、本稿では式(2)のとおり重要な式には枠を付けて示す。

式(2)は電荷密度と場の関係を分かりやすく表現するが計算用には実用的ではない。なぜなら、空間を  $N^3$  点の格子点による格子で分割し、 $N^3$  点の電荷密度の値から  $N^3$  点の場の値を計算するには式(2)の積分の内側の因子を  $N^3 \times N^3 = N^6$  回の膨大な回数を計算するからである。

### 2.2 実空間での微分形式での計算法

計算用には実用的でない式(2)に代わる計算法は主に2種類あり、そのうちの1種は次式の微分形式の Poisson(ポアソン)方程式の解として計算される。

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

電位の微分を近似的に差分に置き換えて、格子点上での電位が微分方程式を満たすまで反復して解を探す。確立された計算法であるが反復計算の収束が遅いこともある。本稿ではこの計算法についてはこれ以上言及せず、もう1種の方法についてその進展を紹介する。

### 2.3 逆空間を経る積分形式での計算法

式(2)のもう1種の実用的な計算法であるフーリエ変換を用いる計算法を導出する。次章でのESM法の導出のためにも重要なので詳細に導出手順を示す。

まず、フーリエ変換についておさらいする。単位胞の体積を  $\Omega$  とし、これが周期的に並ぶ系での実空間の電荷密度  $\rho(\mathbf{r})$  に対して次式でフーリエ正変換を定義し、逆空間での電荷密度  $\rho(\mathbf{g})$  とする。

$$\rho(\mathbf{g}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (4)$$

この積分範囲は単位胞内の実空間とする。

同様に次式でフーリエ逆変換を定義する。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \rho(\mathbf{g}) e^{+i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (5)$$

ここで総和する逆空間の波数ベクトルはこの単位胞の周期に合う波数ベクトルのみである。

ここでは  $\rho(\mathbf{r})$  と  $\rho(\mathbf{g})$  の次元を揃えるためフーリエ正変換では体積  $\Omega$  で除算する。フーリエ逆変換では実空間の関数を  $+\mathbf{g}$  方向の平面に展開し、その展開係数を逆空間の関数とするため複素数の指数関数の符号を正にとり、正変換での符号を負にとる。この定義で逆空間の関数をフーリエ逆変換し、さらにフーリエ正変換すると元の逆空間の関数になることを確認する。式(5)の  $\rho(\mathbf{r})$  を式(4)に代入して次式のとおり展開する。

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{g}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}'} e^{+i\mathbf{g}'\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{g}') \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}'} \rho(\mathbf{g}') \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r} + i\mathbf{g}'\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{g}'} \rho(\mathbf{g}') \Omega \delta_{\mathbf{g},\mathbf{g}'} = \rho(\mathbf{g}) \end{aligned} \quad (6)$$

体積  $\Omega$  での除算が必要であることが分かる。

次に、式(2)の電荷密度  $\rho(\mathbf{r}')$  にフーリエ逆変換の式(5)を代入して展開する。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \int_{\infty} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \sum_{\mathbf{g}} \rho(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}'} \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \rho(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \int_{\infty} d\mathbf{r}' \frac{e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}' - i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \\ &= \sum_{\mathbf{g}} \rho(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \int_{\infty} d\mathbf{r}'' \frac{e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}''}}{|\mathbf{r}''|} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで二つの座標差を  $\mathbf{r}'' \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r}$  と表した。

ここでの関数  $1/r$  の無限の空間での積分を球面

積分に置き換える．球面の全方向に対して等方的な積分なので積分の結果はベクトル  $\mathbf{g}$  の方向に依らない．そこでベクトル  $\mathbf{g}$  の方向を  $z$  軸正方向に固定し、ベクトル  $\mathbf{r}$  とベクトル  $\mathbf{g}$  の成す角度を  $\theta$  とする．次式のとおり球面積分を行う．

$$\int_{\infty} \mathbf{dr} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\theta r^2 \sin\theta \frac{1}{r} e^{igr\cos\theta} \quad (8)$$

この計算を進めて次式を得る．

$$\begin{aligned} \int_{\infty} \mathbf{dr} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} &= \int_0^{\infty} dr \int_0^{\pi} d\theta 2\pi r \frac{1}{-igr} \frac{\partial}{\partial\theta} e^{igr\cos\theta} \\ &= \frac{2\pi}{g} \int_0^{\infty} dr \frac{1}{-i} \left[ e^{igr\cos\theta} \right]_0^{\pi} \\ &= \frac{2\pi}{g} \int_0^{\infty} dr \frac{e^{-igr} - e^{+igr}}{-i} \\ &= \frac{4\pi}{g} \int_0^{\infty} dr \sin gr \end{aligned} \quad (9)$$

ここでの積分には小細工を要する． $\sin$  関数の積分を複素指数関数の積分の虚部とし、指数関数に僅かな減衰因子を入れ、減衰因子のゼロ極限をとる．

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dr \sin gr &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Im \int_0^{\infty} dr e^{igr} e^{-\varepsilon r} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Im \left[ \frac{e^{(ig-\varepsilon)r}}{(ig-\varepsilon)} \right]_0^{\infty} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Im \frac{0-1}{ig-\varepsilon} = \Im \frac{i}{g} = \frac{1}{g} \end{aligned} \quad (10)$$

よって関数  $1/r$  の無限空間での積分は次式となる．

$$\int_{\infty} \mathbf{dr} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{g^2} \quad (11)$$

これを式(7)に戻して電位は次式となる．

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \frac{4\pi}{g^2} \rho(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (12)$$

これを次式の電位のフーリエ逆変換と比較する．

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \phi(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (13)$$

逆空間で電荷から電位を導く次式が導かれる．

$$\phi(\mathbf{g}) = \frac{4\pi}{g^2} \rho(\mathbf{g}) \quad (14)$$

この因子が逆空間で表現したグリーン関数である．式(14)は  $g=0$  で発散するが電氣的に中性な系では負電荷が作る電位の発散と正電荷が作る電位の発散

が相殺されるので発散は考慮しなくてよい．

以上をまとめて式(4)で電荷密度を逆空間にフーリエ変換し、式(13)で逆空間の電位を導き、式(14)でフーリエ逆変換して実空間の電位が得られる．

ここで計算量について確認しておく．三次元のフーリエ変換は高速フーリエ変換のアルゴリズムで  $N^3$  個の格子点に対して  $N^3 \log N$  のオーダーの演算数で計算できる．式(13)は  $N^3$  個の逆格子点に対して  $N^3$  オーダーの演算数で計算できる．よってすべて合わせても  $N^3 \log N$  のオーダーの演算数で計算できる．これは式(2)を直接計算する  $N^6$  のオーダーの演算数に比べてはるかに少なく、式(3)のように収束まで何度も計算する必要がなく、一回で確実に電位が得られる．このため、フーリエ変換を利用できる計算系ではこの計算法が採用されている．

数学的基礎をもう一つ確認する．式(11)の積分は実空間のグリーン関数を逆空間のグリーン関数に変換したが、この逆変換が逆空間での積分であることを確認する．次式のとおり球面積分で展開する．

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{g} \frac{4\pi}{g^2} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dg \int_0^{\pi} d\theta g^2 \sin\theta \frac{1}{g^2} e^{-igr\cos\theta} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dg \left[ \frac{e^{-igr\cos\theta}}{igr} \right]_0^{\pi} \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dg \frac{\sin(gr)}{gr} = \frac{2}{\pi} \frac{1}{r} \int_0^{\infty} dx \frac{\sin(x)}{x} \end{aligned} \quad (15)$$

ここでの積分には複素解析の留数定理を用いる．次式の複素指数関数の積分を考える．図2の複素平面内の周回経路を積分経路とする．これをA, B, C, Dの4区間に分けてそれぞれの積分を計算する．

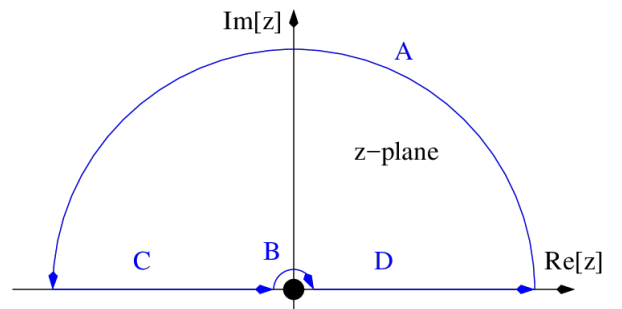


図2. 複素平面での積分経路とその区間分け．区間Aは上側無限の半円．区間Bは原点周りの微小の半円．区間Cは実軸負側．区間Dは実軸正側．

経路上と経路内部にこの関数は極を持たないため、この周回積分の値は0である。

$$\oint dz \frac{e^{iz}}{z} = 0 \quad (16)$$

この周回積分の値は各区間の積分値の和である。

$$\oint dz \frac{e^{iz}}{z} = \left[ \int_A dz + \int_B dz + \int_C dz + \int_D dz \right] \frac{e^{iz}}{z} \quad (17)$$

区間 A は複素平面上の無限半径の上側半円であり、区間 B は原点周りの微小半径の上側半円である。区間 C と区間 D は実軸上の正負無限遠から原点直前までの区間である。この複素数の値を極座標形式で  $z = re^{i\theta}$  と表して各区間の積分を展開する。

$$\begin{aligned} \int_A dz \frac{e^{iz}}{z} &= \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^\pi d\theta i r e^{i\theta} \frac{e^{i r e^{i\theta}}}{r e^{i\theta}} \\ &= \lim_{r \rightarrow \infty} \int_0^\pi d\theta i e^{i r \cos\theta - r \sin\theta} = 0 \\ \int_B dz \frac{e^{iz}}{z} &= \lim_{r \rightarrow 0} \int_\pi^0 d\theta i r e^{i\theta} \frac{e^{i r e^{i\theta}}}{r e^{i\theta}} \\ &= \int_\pi^0 d\theta i e^0 = -i\pi \end{aligned} \quad (18)$$

$$\int_C dz \frac{e^{iz}}{z} = \lim_{r \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-r} dx \frac{e^{ix}}{x}$$

$$\int_D dz \frac{e^{iz}}{z} = \lim_{r \rightarrow 0} \int_{+r}^{+\infty} dx \frac{e^{ix}}{x}$$

全区間をまとめて次式を得る。

$$\oint dz \frac{e^{iz}}{z} = \lim_{r \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-r} dx \frac{e^{ix}}{x} + \int_{+r}^{+\infty} dx \frac{e^{ix}}{x} - \pi i = 0 \quad (19)$$

両辺の虚部をとり複素指数関数を sin 関数にする。

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-r} dx \frac{\sin x}{x} + \int_{+r}^{+\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \pi \quad (20)$$

この積分の内側の関数は極限で収束し、2 項はつまり次式となる。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \pi \quad (21)$$

さらに、この関数が  $-x$  での値と  $+x$  での値が一致する偶関数なので実軸正側での積分値は次式となる。

$$\int_0^{+\infty} dx \frac{\sin x}{x} = \frac{\pi}{2} \quad (22)$$

逆変換は式(23)となり、元に戻ることを確認した。

$$\frac{1}{8\pi^3} \int dg \frac{4\pi}{g^2} e^{-ig \cdot r} = \frac{1}{r} \quad (23)$$

### 3 ESM 法による表面系の電位の計算法

前章で詳細に紹介したフーリエ変換を用いた電位の計算式(15)は電位を系の周期の平面波で展開するため周期関数となる。周期的に原子や電荷電子が分布する結晶系ではこれで問題が無いが、表面を系の中心に据える系ではこの表面が表面垂直方向にも周期的に並び、その電荷の影響のため電位を正しく計算できない。この影響を抑えるように表面垂直方向の系のサイズを長くして計算するが本質的な解決法ではない。この問題の解決法として近年東京大学の杉野修准教授と産業技術総合研究所の大谷実博士が考案した ESM 法<sup>1)</sup>を本章で詳細に紹介する。

#### 3.1 表面系の実・逆混在のグリーン関数

表面の垂直方向を Z 方向に取り、表面内方向を XY 面にする。XY 方向に系は周期的と仮定し、Z 方向に系は周期的でないとして仮定する。まずは電荷密度を XY 方向のみに平面波で展開して次式で表す。

$$\rho(\mathbf{r}_\parallel, z) = \sum_{\mathbf{g}_\parallel} \rho(\mathbf{g}_\parallel, z) e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel} \quad (24)$$

ここで  $\mathbf{r}_\parallel$  と  $\mathbf{g}_\parallel$  は XY 成分をまとめて表す記号である。式(2)に式(24)を代入して展開する。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{r}) &= \int_\infty dr'_\parallel \int_\infty dz' \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{r}'_\parallel - \mathbf{r}_\parallel|^2 + |z' - z|^2}} \\ &\quad \times \sum_{\mathbf{g}_\parallel} \rho(\mathbf{g}_\parallel, z') e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}'_\parallel} \end{aligned} \quad (25)$$

$$= \sum_{\mathbf{g}_\parallel} e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel} \int_\infty dz' \rho(\mathbf{g}_\parallel, z') \int_\infty dr''_\parallel \frac{e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}''_\parallel}}{\sqrt{|\mathbf{r}''_\parallel|^2 + |z''|^2}}$$

ここで座標差を  $\mathbf{r}''_\parallel \equiv \mathbf{r}'_\parallel - \mathbf{r}_\parallel$  と  $z'' \equiv z' - z$  で表した。

電位を XY 方向のみにフーリエ展開する。

$$\phi(\mathbf{r}_\parallel, z) = \sum_{\mathbf{g}_\parallel} \phi(\mathbf{g}_\parallel, z) e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel} \quad (26)$$

この比較からこの表現での電位は次式となる。

$$\phi(\mathbf{g}_\parallel, z) = \int_\infty dz' \rho(\mathbf{g}_\parallel, z') \int_\infty dr''_\parallel \frac{e^{i\mathbf{g}_\parallel \cdot \mathbf{r}''_\parallel}}{\sqrt{|\mathbf{r}''_\parallel|^2 + |z''|^2}} \quad (27)$$

ここでのグリーン関数  $1/r$  の XY 方向での二重積分の代数計算は困難なため、以下で紹介する別の方法でこの積分を導出する。

式(11)ではグリーン関数の XYZ での実変換を導いた。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{dr}_{\parallel} \int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{ig_z \cdot z}}{|r_{\parallel}^2 + z^2|} = \frac{4\pi}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} \equiv G(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \quad (28)$$

また、式(23)でXYZでの逆変換を導いた。

$$\frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{g}_{\parallel} \int dg_z G(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) e^{-i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel} - ig_z z} = G(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (29)$$

次式がZのみの逆変換であることがわかる。

$$\frac{1}{2\pi} \int dg_z e^{-ig_z z} G(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) = G(\mathbf{g}_{\parallel}, z) \quad (30)$$

XYZで実変換しZで逆変換するとXYの実変換となる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{g}_{\parallel}, z) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{dr}_{\parallel} \frac{e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}}{|r_{\parallel}^2 + z^2|} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dg_z e^{-ig_z z} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{dr}_{\parallel} \frac{e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{ig_z z}}{|r_{\parallel}^2 + z^2|} \quad (31) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dg_z e^{-ig_z z} \frac{4\pi}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} \end{aligned}$$

この積分には複素解析の留数定理を用いる。  $z > 0$  の場合は  $g_z$  の複素平面での図3のとおり、下半円での右回りの積分経路を考える。

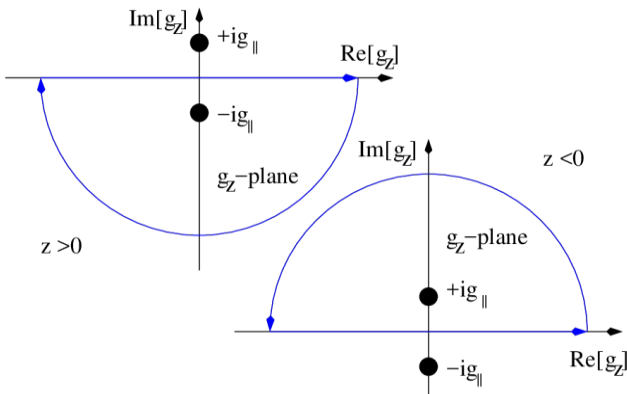


図3. 複素平面での積分経路. 左図の経路が  $z > 0$  の場合. 右図の経路が  $z < 0$  の場合

経路内に一次の極が含まれ、下無限半円上で積分は0に収束し、周回積分は留数定理により次式となる。

$$\begin{aligned} \oint dg_z \frac{e^{-ig_z z}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dg_z \frac{e^{-ig_z z}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} \\ &= -2\pi i \operatorname{Res}_{g_z = -ig_{\parallel}} \frac{e^{-ig_z z}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} \quad (32) \\ &= -2\pi i \lim_{g_z \rightarrow -ig_{\parallel}} (g_z + ig_{\parallel}) \frac{e^{-ig_z z}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} = \frac{\pi}{g_{\parallel}} e^{-ig_{\parallel} z} \end{aligned}$$

$z < 0$  の場合は上無限半円を考え、結果はほぼ同様であり、両者まとめて次式を得る。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dg_z \frac{e^{-ig_z z}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} = \frac{\pi}{g_{\parallel}} e^{-ig_{\parallel} |z|} \quad (33)$$

よってXY逆空間、Z実空間のグリーン関数を得る。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{dr}_{\parallel} \frac{e^{i\mathbf{g}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}}{|r_{\parallel}^2 + z^2|} = \frac{2\pi}{g_{\parallel}} e^{-ig_{\parallel} |z|} \quad (34)$$

このグリーン関数を用いて電位は次式となる。

$$\phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \int_{-\infty}^{\infty} dz' \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z') \frac{2\pi}{g_{\parallel}} e^{-ig_{\parallel} |z'-z|} \quad (35)$$

### 3.2 表面系の電位の計算式

電荷は表面近くに局在するので式(35)での  $z'$  の積分範囲は表面周辺の有限の範囲である。この範囲をスラブ範囲  $[-z_0 : +z_0]$  とする。有限の範囲に分布し、その境界での値が0である電荷密度の関数  $\rho(z')$  は周期関数ではないがこの範囲を周期とする波数ベクトル  $g_z$  を用いて次式で展開できる。

$$\rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z') = \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) e^{ig_z z'} \quad (36)$$

これを式(35)に代入して展開する。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) &= \int_{-z_0}^{+z_0} dz' \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) e^{ig_z z'} \frac{2\pi}{g_{\parallel}} e^{-ig_{\parallel} |z'-z|} \quad (37) \\ &= \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{2\pi}{g_{\parallel}} \int_{-z_0}^{+z_0} dz' e^{-ig_{\parallel} |z'-z|} e^{ig_z z'} \end{aligned}$$

ここでの積分は  $z$  と  $z_0$  の大小別に絶対値の扱いに注意して計算して以下の値を得る。

スラブ範囲内  $-z_0 \leq z \leq +z_0$  での積分値

$$\begin{aligned} \int_{-z_0}^{+z_0} dz' e^{-g_{\parallel} |z'-z| + ig_z z'} &= \frac{2g_{\parallel}}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} e^{ig_z z} \\ &- e^{-g_{\parallel} z - g_{\parallel} z_0} \frac{e^{-ig_z z_0}}{g_{\parallel} + ig_z} - e^{+g_{\parallel} z - g_{\parallel} z_0} \frac{e^{+ig_z z_0}}{g_{\parallel} - ig_z} \quad (38) \end{aligned}$$

スラブ範囲左外  $z < -z_0$  での積分値

$$\int_{-z_0}^{+z_0} dz' e^{-g_{\parallel} |z'-z| + ig_z z'} = e^{+g_{\parallel} z} \frac{2 \sinh(g_{\parallel} - ig_z) z_0}{g_{\parallel} - ig_z} \quad (39)$$

スラブ範囲右外  $+z_0 < z$  での積分値

$$\int_{-z_0}^{+z_0} dz' e^{-g_{\parallel} |z'-z| + ig_z z'} = e^{-g_{\parallel} z} \frac{2 \sinh(g_{\parallel} + ig_z) z_0}{g_{\parallel} + ig_z} \quad (40)$$

以上より, 系の内外での表面系の電位は次式となる.  
スラブ範囲内  $-z_0 \leq z \leq +z_0$  での電位

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = & \\ & + \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{4\pi}{g_{\parallel}^2 + g_z^2} e^{ig_z z} \\ & - \frac{2\pi}{g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel} z - g_{\parallel} z_0} \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{e^{-ig_z z_0}}{g_{\parallel} + ig_z} \\ & - \frac{2\pi}{g_{\parallel}} e^{+g_{\parallel} z - g_{\parallel} z_0} \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{e^{+ig_z z_0}}{g_{\parallel} - ig_z} \end{aligned} \quad (41)$$

スラブ範囲左外  $z < -z_0$  での電位

$$\phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \frac{4\pi}{g_{\parallel}} e^{+g_{\parallel} z} \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{\sinh(g_{\parallel} - ig_z) z_0}{g_{\parallel} - ig_z} \quad (42)$$

スラブ範囲右外  $+z_0 < z$  での電位

$$\phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \frac{4\pi}{g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel} z} \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{\sinh(g_{\parallel} + ig_z) z_0}{g_{\parallel} + ig_z} \quad (43)$$

式(4)と式(26)と合わせてこれらの式が ESM 法での電位の計算式である. なお,  $g_{\parallel} = 0$  と  $g_z = 0$  で発散するが, 電荷中性の場合に発散が相殺する成分と相殺されずに有限値が残る成分があり, その成分の値の導出が必要であるが, 本稿では省略する.

計算量は  $N^3$  個の格子点に対して  $N^3$  のオーダーの演算数の項が追加されるだけであるので FFT の計算量に比べて追加量は少ない.

### 3.3 外部電場下の表面系の電位の計算法

前節で導出した電位は図4上段に示した物質表面を含むスラブ領域を左右から真空で挟んだモデル Vacuum-Slab-Vacuum (VSV と略) での電位である.

ESM 法ではこれに加えて, 図4中段に示したスラブ領域の右側の界面から外を金属電極として電位を指定する Vacuum-Slab-Metal (VSM と略) のモデルや, 図4下段に示したスラブ領域の左右両側の界面から外を共に金属電極として両極間の電位差を指定する Metal-Slab-Metal (MSM と略) のモデルを扱え, 電極により制御された外部電場下での物質表面の電位を計算できる. 本節ではこの計算法を導出する.

金属電極ではスラブ領域の電荷によるクーロン力を受けて電荷が直ちに表面に集まり金属電極内での電位は一定に保たれる. この誘起された電荷がスラ

ブ領域に作る電位は電荷鏡像法により求められる.

電荷鏡像法では電極界面を鏡と見立ててスラブ領域内の電荷を鏡の対称の位置に逆符号の電荷をもつ鏡像電荷を置き, それを作る鏡像電位を元の真電荷が作る電位と重ね合わせる計算法である.

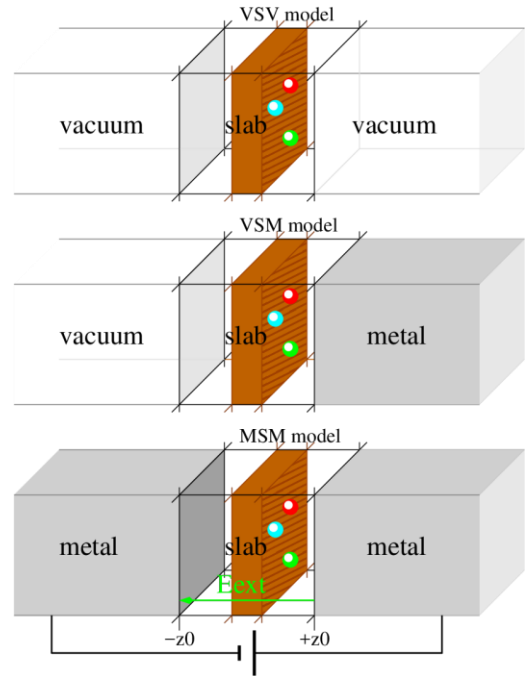


図4. ESM法で電位を計算する3種類の系のモデル. スラブの両側を真空とするVSVモデル(上段). スラブの片側を金属電極とするVSMモデル(中段). スラブの両側を電位差のある金属電極とするMSMモデル(下段).

次に, 図5中段に示したようにVSMモデルではスラブ領域内の座標  $z'$  の正電荷  $Q$  に対して電極内に写る鏡像電荷の座標  $z'_m$  と電荷は界面の座標  $z_0$  に関して対称となる次式で与えられる.

$$z'_m = -z' + 2z_0 \quad ; \quad -Q \quad (44)$$

図5下段に示したようにMSMモデルでは右側の電極内の鏡像電荷の鏡像が左側の電極内にも写る. さらにこの鏡像が右側の電極内にも写る. この多重反射により両電極に正負の鏡像電荷が無限に写る. これらの鏡像電荷の座標  $z'_m$  と電荷には4系列あり,  $m$  を1以上の整数としてそれぞれ次式で与えられる.

$$\begin{aligned} z'_m &= +z' - 4z_0 m & ; & +Q \\ z'_m &= -z' - 4z_0 m + 2z_0 & ; & -Q \\ z'_m &= +z' + 4z_0 m & ; & +Q \\ z'_m &= -z' + 4z_0 m - 2z_0 & ; & -Q \end{aligned} \quad (45)$$

これらの鏡像電荷がそれぞれスラブ領域内の座標  $z$  に作る鏡像電位の総和  $\phi_{\text{Mir}}(z)$  を考える。

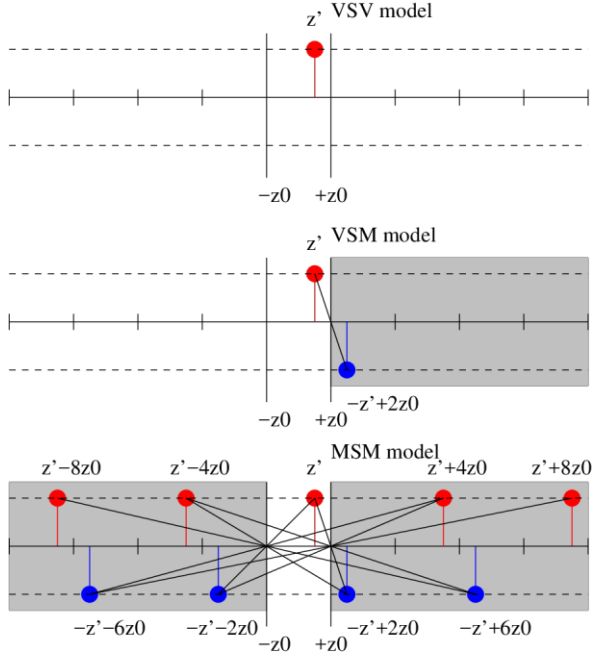


図5. 真電荷が金属電極内に作る鏡像電荷の配置図。VSVモデルでは鏡像電荷はない(上段)。VSMモデルでは右電極にひとつの鏡像電荷が写る(中段)。MSMモデルでは左右電極に無数の鏡像電荷が写る(下段)。

座標  $-z' + 2z_0$  にあるひとつの鏡像電荷が座標  $z$  の観測点に作る鏡像電位を考える。電位はこれらの座標差の絶対値に依存する。絶対値の次式の性質から、この電位は座標  $z'$  にある真電荷が座標  $-z + 2z_0$  の観測点に作る真電位と等価である。

$$|z - (-z' + 2z_0)| = |(-z + 2z_0) - z'| \quad (46)$$

よって鏡像電荷がスラブ領域内に作る鏡像電位を真電荷が電極領域に作る真電位として計算できる。

VSMモデルでの鏡像電位  $\phi_{\text{Mir}}^{\text{VSM}}(z)$  は真電荷の電位の関数  $\phi(z)$  の座標と符号を変えた次式である。

$$\phi_{\text{Mir}}^{\text{VSM}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = -\phi(\mathbf{g}_{\parallel}, -z + 2z_0) \quad (47)$$

ここで  $\phi(2z_0 - z)$  の座標がスラブ外のため式(41)ではなく式(43)を用いて次式となる。

$$\phi_{\text{Mir}}^{\text{VSM}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = -\frac{4\pi}{g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}(-z+2z_0)} \times \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{\sinh(g_{\parallel} + ig_z)z_0}{g_{\parallel} + ig_z} \quad (48)$$

MSMモデルでの鏡像電位  $\phi_{\text{Mir}}^{\text{MSM}}(z)$  は4系列の無数の鏡像電荷が作る鏡像電位の総和の次式である。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{M}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = & \\ & + \sum_{m=1} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, +z - 4z_0 m) \\ & - \sum_{m=1} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, -z - 4z_0 m + 2z_0) \\ & + \sum_{m=1} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, +z + 4z_0 m) \\ & - \sum_{m=1} \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, -z + 4z_0 m - 2z_0) \end{aligned} \quad (49)$$

座標はすべてスラブ外にあり左外の式(42)もしくは右外の式(43)を用いて電位を計算する。両式での座標  $z$  の依存性はそれぞれ因子  $e^{+g_{\parallel}z}$  と  $e^{-g_{\parallel}z}$  のみであるので式(49)の  $m$  での総和は次式のとおり無限等比級数の総和であり、総和は代数的に得られる。

$$\begin{aligned} \sum_{m=1} e^{+g_{\parallel}(+z-4z_0 m)} &= \frac{e^{+g_{\parallel}z}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \\ \sum_{m=1} e^{+g_{\parallel}(-z-4z_0 m+2z_0)} &= \frac{e^{-g_{\parallel}(z-2z_0)}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \\ \sum_{m=1} e^{-g_{\parallel}(+z+4z_0 m)} &= \frac{e^{-g_{\parallel}z}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \\ \sum_{m=1} e^{-g_{\parallel}(-z+4z_0 m-2z_0)} &= \frac{e^{+g_{\parallel}(z+2z_0)}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \end{aligned} \quad (50)$$

MSMモデルでの鏡像電位  $\phi_{\text{Mir}}^{\text{MSM}}(z)$  は次式となる。

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Mir}}^{\text{MSM}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = & \\ & + \frac{4\pi}{g_{\parallel}} \frac{e^{+g_{\parallel}z} - e^{-g_{\parallel}(z-2z_0)}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \\ & \times \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{\sinh(g_{\parallel} - ig_z)z_0}{g_{\parallel} - ig_z} \\ & + \frac{4\pi}{g_{\parallel}} \frac{e^{-g_{\parallel}z} - e^{+g_{\parallel}(z+2z_0)}}{1 - e^{-4g_{\parallel}z_0}} \\ & \times \sum_{g_z} \rho(\mathbf{g}_{\parallel}, g_z) \frac{\sinh(g_{\parallel} + ig_z)z_0}{g_{\parallel} + ig_z} \end{aligned} \quad (51)$$

鏡像電位に真電位と外部電場の電位を加えた次式で電極に挟まれた物質表面での正しい電位となる。

$$\phi_{\text{tot}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \phi(\mathbf{g}_{\parallel}, z) + \phi_{\text{Mir}}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) + E_{\text{ext}}z \quad (52)$$

本稿の最後に ESM 法を用いた簡単な計算事例として、系の中心の  $z = 0$  付近に集中した正電荷が作る電位分布を図 6 に示す。この図にまとめた 4 種類の電位分布はそれぞれ、スラブが周期的に並ぶモデル (SSS)、スラブの両側が真空中で挟まれたモデル (VSV)、スラブの右側に電極が位置するモデル (VSM)、スラブの両側が電位差のある電極で挟まれたモデル (MSM) での電位分布である。系の右端での電位が 0 となるようにそれぞれのモデルでの電位の基準点を定めた。

周期的なスラブモデル (SSS) ではスラブ部分で正電荷により電位が高くなり、左右で低くなるが、系の左右の境界での電位の値と傾きが共に一致し、周期的な電位分布となっている。

スラブが真空中に挟まれたモデル (VSV) ではスラブ部分の正電荷がその左右に作る電位分布は直線的に下がり、系の左右の境界での電位の値と傾きは互いに異なり周期的ではなく、このモデルの正しい電位分布となっている。

右側電極モデル (VSM) では右側電極の電位を 0V と設定した。スラブ部分の正電荷と右側の電極内部に生じる鏡像の負電荷の影響により、右側の電位分布は直線的に下がり、その傾きは VSV モデルの倍である。左側ではスラブの正電荷と鏡像の負電荷の影響が相殺され電位分布が一定であり、このモデルの正しい電位分布となっている。

最後に、左右電極モデル (MSM) では右側電極の電位を 0V、左側電極の電位を -27.2V とする電位差を設定した。左側電極の負電位の影響で VSV モデルより電位分布が下がるものの、スラブ部分の正電荷がその左右に作る電位分布は直線的に下がり、このモデルの正しい電位分布となっている。

以上、詳細にその導出法を紹介したとおり、ESM 法は真空や金属を媒質 (medium) として周期的なクーロン相互作用を有効 (effective) に遮蔽 (screening) して電位を正しく計算する。そのため、この計算法は有効遮蔽媒質法 (Effective Screening Medium)、略称 ESM 法と名付けられた。

ESM 法の考案により、電場下でも物質表面の電位を正しく評価できるようになったため、系の物質内部の電子のバンド特性、系全体のエネルギー、各原子に働く力、表面面方向に働く応力、さらに、線形応答理論と合わせれば原子のフォノン特性が計算可能であり、水溶液の分子の統計平均的な分布を導く

RISM (reference interaction site model) 理論と合わせて水溶液の影響下での物質表面のこれらの諸量も正しく計算する方法も考案されている<sup>2)</sup>。この ESM 法を用いて物質表面での電位が影響するさまざまな物理現象が本計算法の考案者らを中心に研究されており、今後の研究成果が期待されている。

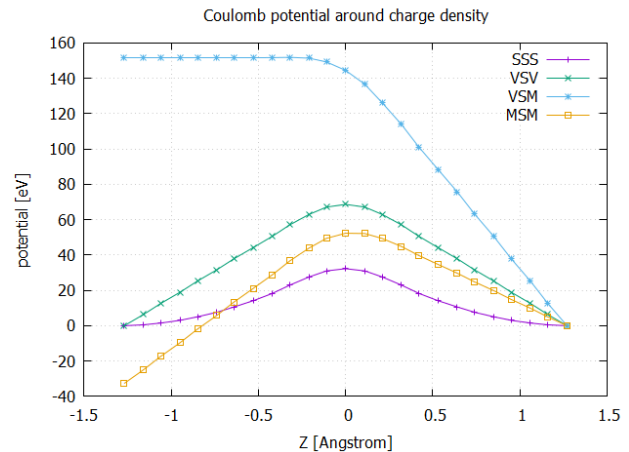


図 6. 系の中央付近の電荷分布が作る電位分布。

(SSS) スラブが周期的に並ぶモデルでの電位分布。左右の境界付近での電位分布の形状から電位分布が周期的であることがわかる。

(VSV) 両側真空のモデルでの電位分布。中央から左右に電位が直線的に下がることから電位分布が周期的ではなく、このモデルの正しい電位分布であることがわかる。

(VSM) 右側電極のモデルでの電位分布。右側では電荷と鏡像電荷により電位分布の変化が倍化されている。左側では電荷と鏡像電荷が遮蔽され電位分布の変化が無、このモデルの正しい電位分布であることがわかる。

(MSM) 電位差のある両側電極のモデルでの電位分布。左側電極に負電位を与えた。電位分布は (VSV) より全体的に左下がりであり、中央から左右に電位が直線的に下がることからこのモデルの正しい電位分布であることがわかる。

## 引用文献

- 1) Minoru Otani and Osamu Sugino: First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach. *Physical Review B* **73** (2006) 115407.
- 2) Satomichi Nishihara and Minoru Otani: Hybrid solvation models for bulk, interface, and membrane: Reference interaction site methods coupled with density functional theory. *Physical Review B* **96** (2017) 115429.