

## 7. 原子間力の計算方法

### Method to calculate interatomic forces

物質の安定な構造は、すべての原子間の結合エネルギーを足し合わせた全エネルギーが最小になるような構造とみることができます。個々の原子が受ける力は、他のすべての原子との相互作用のポテンシャルを足し合わせたポテンシャルから計算できると考えられます。現実の物質は多くの原子からできているので、すべての原子間ポテンシャルを本当に計算するには膨大な計算回数を必要とします。ここでは計算回数を節約するための工夫として使われる**周期的境界条件** periodic boundary condition と**エバルト法** Ewald summation (Ewald method) について紹介します。

コンピュータを使った実数（浮動小数点数）の計算には必ず誤差が伴います。小さい誤差でも計算の回数が多ければそれが積み重なってしまいます。

周期的境界条件とエバルトの方法には「単なる計算のテクニック」と言う面があるのですが、これらを使わないと「計算に余計な時間がかかる」というより、むしろ「計算誤差が積み重なって正しい答えが得られなくなる」という面もあります。

#### 7-1 周期的境界条件

##### Periodic boundary condition

例えばたかだか 1000 個の原子からなる系 ( $N=1000$ ) を対象にする場合でも、原子間ポテンシャルをすべて評価するには約 50 万回 ( $N(N-1)/2=499500$ ) の計算が必要です。現実の物質はたとえば  $1\ \mu\text{m}$  角のグラファイト（密度  $2.25\ \text{g cm}^{-3}$ ）粒子であっても

$$2.25\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times(10^{-6}\ \mu\text{m})^3/(12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})\times(6.022\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})=1.13\times 10^{11}$$

一千億個くらいの原子を含んでいるので、このすべての原子の間のポテンシャルを計算するためには、

$$\frac{10^{11}\times 10^{11}}{2}\sim 5\times 10^{21}\ \text{回}$$

の計算が必要になります。

2020 年に理化学研究所に導入されたスーパーコンピュータ「富岳」は、415 P（ペタ =  $10^{15}$ ）FLOPS（1 秒間に 41 京 5000 兆回の浮動小数点数演算が可能）の計算速度を持つそうです。原子間力一対の計算をするのに浮動小数点演算が 36 演算必要だとして、1 秒に 1 京

1500 兆 =  $1.15 \times 10^{16}$  対の計算ができます。それでも、 $5 \times 10^{21}$  対の計算をするためには、約  $4.3 \times 10^5$  秒 ~ 5.0 日くらいの時間がかかります。分子動力学シミュレーションでは、最低でも 1000 回くらいのポテンシャル計算は必要なので、1  $\mu\text{m}$  角のグラファイト粒子のシミュレーションを完了するには 14 年くらいかかることになるでしょう。いくら速いコンピュータであっても、現実の物質のシミュレーションをするためには、何かの工夫をしなければなりません。

構造シミュレーションや分子動力学計算には周期的境界条件という境界条件を用いることが普通です。この方法では、物質の一部分の原子 ( $10^2$  から  $10^5$  個くらい) を取り出して基本セルと呼ばれる箱の中に配置します。基本セルの周囲には、基本セルとまったく同じもの (レプリカ) が周期的に配置されているとします。基本セルの形状としてはたとえば平行六面体を使います。図 7.1.1 に周期的境界条件の考え方を示します。

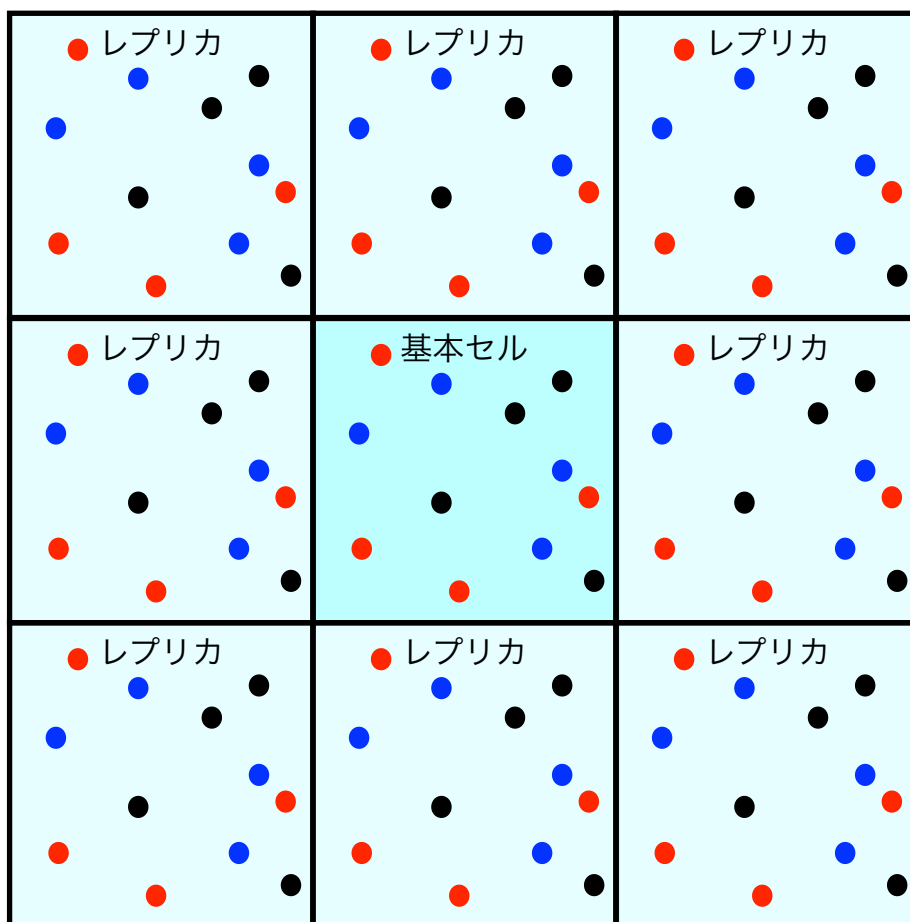


図 7.1.1 周期的境界条件の考え方

原子間ポテンシャルの計算は、「基本セル内の原子と基本セル内の原子」, 「基本セル内の原子とレプリカ内の原子」についておこないます。

周期性から「レプリカ内原子どうしの原子間ポテンシャル」の計算は、省略できることに注意してください。レプリカの中にある原子が他のレプリカの中にある原子から受けるポテンシャルは、全体を平行移動すれば基本セルの中にある原子がレプリカの中にある原子から受けるポテンシャルと同じことです。例えば、百万 ( $10^6$ ) 個の原子の間の相互作用をまともに計算するためには  $10^6 \times (10^6 - 1) \sim 10^{12}$  回の計算が必要ですが、1000 個ごとに周期的な位置にあると仮定すれば  $1000 \times (10^6 - 1) \sim 10^9$  回の計算で済みます。

ただし、周期的境界条件の導入は計算の便宜のためであり、実際のシミュレーションでは、それが常に問題になりうることは十分に注意してください。純物質の安定相は結晶の状態であり、「原子の平均位置」は本質的に周期的な構造を取ると考えても良いのですが、「原子の熱振動・量子力学的な揺らぎによる位置のずれ」には周期性がありません。基本セルを大きくしていった（そうすると計算に必要な時間も長くなるのですが）シミュレーションの結果を比較することは重要です。

## 7-2 エバルトの方法 Ewald method

### 7-2-1 エバルト法の基本的な考え方

#### Key concept of Ewald method

周期的境界条件を仮定できれば、クーロン力による静電的なポテンシャルを計算するために「**エバルト法**」(Ewald method) という方法を使えます。この方法には単に「計算時間や計算に必要なメモリを節約する」というだけでなく、「現実に利用できる計算システムを使う限り、エバルト法を使わなければ、3次元の現実的な物質の中のイオン間に働くクーロン相互作用を正しく計算することは、事実上不可能である」という意味があります。

イオンの間にはクーロン力による相互作用が働きます。電荷  $q_i$  を持ったイオンが位置  $\mathbf{R}_i$  にあるとすると、このイオンが他のすべてのイオン（電荷  $q_j$ , 位置  $\mathbf{R}_j$ ）から受けるクーロン力によるポテンシャルの和は

$$E_i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (7.2.1.1)$$

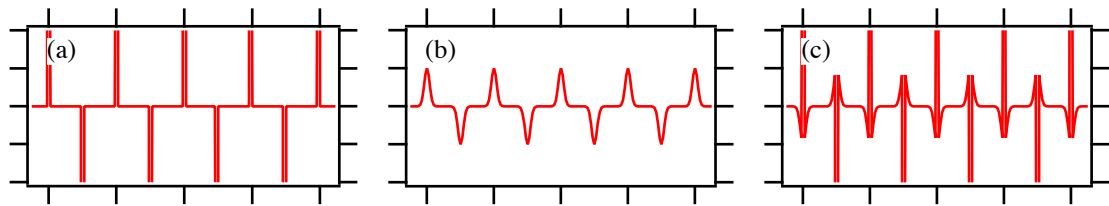
で表されます。すべてのイオン間に働くクーロンエネルギーを足し合わせると、

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N E_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} q_i \sum_{j=i+1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (7.2.1.2)$$

と表されます。このエネルギーは**マードルング・エネルギー** Madelung energy と呼ばれます。

電荷を持ったイオンの間に働くクーロンエネルギーは距離の逆数  $r^{-1}$  に比例するので、エネルギーが距離の  $-6$  乗  $r^{-6}$  に比例する分散力（ファンデルワールス力）などと比較すると、距離の増加によるポテンシャルの減衰が遅く、かなり遠くにあるイオンであっても影響を無視できません。距離の短い位置にある周辺イオンとの相互作用ポテンシャルの計算からはじめて、少しずつ遠い位置にあるイオンとの相互作用を加えていくような級数計算をする場合に、特定の距離で対象となるイオンの数は、距離の二乗に比例して増大します。クーロン・エネルギーを3次元の級数として表現した場合に、現実には存在するイオン結晶であっても、普通の計算方法では収束を期待する事もできません。

エバルト法の考え方は、「点電荷 (a)」がつくるポテンシャルをそのまま足し合わせる代わりに、「同じ電荷を空間的にぼやけさせた仮想的な電荷分布 (b)」が作るポテンシャルと、「点電荷とこの仮想的な電荷分布の差の電荷分布 (c)」が作るポテンシャルとを足し合わせたものとして計算するものです。この考え方を図示すると [Figure 7.2.1.1](#) のようになります。



**Figure 7.2.1.1** エバルト法の考え方。(a) 正電荷と負電荷を持つ点電荷が周期的に配列した電荷密度、(b) 同じ電荷を空間にぼやけさせて分布させたもの、(c) は (a) と (b) の差である。

[Figure 7.2.1.1](#) (b) の電荷分布が作るポテンシャルは、**フーリエ級数展開 Fourier series expansion** を使って**逆空間 reciprocal space** で計算します。関数が滑らかであれば、次数の低い（周期の長い）フーリエ項だけで良く近似する事ができます。

[Figure 7.2.1.1](#) (c) の電荷分布が作るポテンシャルの和は**実空間 real space** で計算しますが、狭い空間の中でプラスの電荷とマイナスの電荷が打ち消し合う電荷分布なので、少し離れた位置にあればクーロン相互作用の強さは急速に小さい値になり、級数の収束が速くなります。

**基本セル primitive cell (単位胞 unit cell)** の中に  $M$  個のイオンがあり、それぞれの電荷が  $q_j$ 、位置が  $\mathbf{R}_j (j = 1, 2, \dots, M)$  で表されるとします。このとき、基本セル内のイオン（原子）による電荷密度を、

$$\rho_{\text{cell}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^M q_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (7.2.1.2)$$

と書けます。ここで、 $\delta^3(\mathbf{r})$  の記号は三次元のデルタ関数を表すものとします。三次元のデルタ関数は、一次元のデルタ関数の積と同じで、 $\delta^3(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$  と表せます。一次元のデルタ関数は、任意の函数  $f(x)$  に対して、以下の関係：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (7.2.1.3)$$

が常に成立するという性質を持ちます。

基本並進ベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  で特徴づけられるような周期性が存在する場合に、レプリカまで含めてすべてのセルについて足し合わせた全電荷密度は、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \rho_{\text{cell}}(\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}) \quad (7.2.1.4)$$

と書けます。ただし、 $\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}$  は格子ベクトルで、任意の整数値  $\xi, \eta, \zeta$  に対して

$$\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c} \quad (7.2.1.5)$$

と表されるとします。

各点電荷密度  $\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta})$  に対して、「パラメータ  $\sigma$  で表されるような空間的な広がり」を持つ球対称な電荷密度分布を表す函数  $w\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}\right|, \sigma\right)$  を対応させます。

**エバルト法**では、点電荷を空間的にぼやけさせるための函数  $w(r, \sigma)$  として、広がりの幅（任意の方向に沿った密度分布の標準偏差）が  $\sigma$  で表されるような球対称の三次元ガウス型函数、**球面ガウス型函数 spherical Gaussian function**

$$w_{G^3}(r, \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.1.6)$$

を使います。そして、以下の式のように、点電荷による全電荷分布  $\rho(\mathbf{r})$

([Figure 7.2.1.1 \(a\)](#)) を、ぼやけさせた電荷分布  $\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma)$  ([Figure 7.2.1.1 \(b\)](#)) と差電荷分布  $\rho''_G(\mathbf{r}, \sigma)$  ([Figure 7.2.1.1 \(c\)](#)) の和として表します。この関係は以下の式 ([7.2.1.7](#))–([7.2.1.9](#)) のように表されます。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}) = \rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) + \rho''_G(\mathbf{r}, \sigma) \quad (7.2.1.7)$$

$$\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_{G^3}\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}\right|, \sigma\right) \quad (7.2.1.8)$$

$$\rho''_G(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \left[ \delta^3\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}\right|\right) - w_{G^3}\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}\right|, \sigma\right) \right] \quad (7.2.1.9)$$

## 7-2-2 逆空間での計算

### Calculation in reciprocal space

式(7.2.1.8)で定義される「ぼやけさせた電荷密度分布」 $\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma)$ が作る静電的なポテンシャルは「逆空間（波数空間）での和」として計算します（補足7.2.2.A）。特定のイオンが受けるポテンシャルを計算するためには，自分自身の電荷に由来する電荷分布の分は除外しなければいけないのですが，この分は後から補正することにします。

Figure 7.2.1.1 (b)で示したような「ぼやけさせた周期的な電荷密度」による静電ポテンシャルは，

$$V'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum \sum \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)}{\pi K_{hkl}^2 V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp\left[2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\right] \quad (7.2.2.1)$$

のように表されます。ここで  $V_{\text{cell}}$  は単位胞体積， $\mathbf{K}_{hkl}$  は**逆面間隔ベクトル** reciprocal interplanar distance vector（逆格子ベクトル reciprocal lattice vector）であり，**基本逆格子ベクトル** reciprocal lattice primitive vectors（逆格子ベクトル reciprocal lattice vectors） $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  と任意の整数値  $h, k, l$  とから，

$$\mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7.2.2.2)$$

のように表されるベクトルです。

## 7-2-3 自己ポテンシャル Self-potential

7-2-2節で扱った「ぼやけさせた電荷密度」のうち，位置  $\mathbf{R}_i$  にある電荷  $q_i$  について，自身の持つ電荷に由来する電荷密度に対応する部分は，

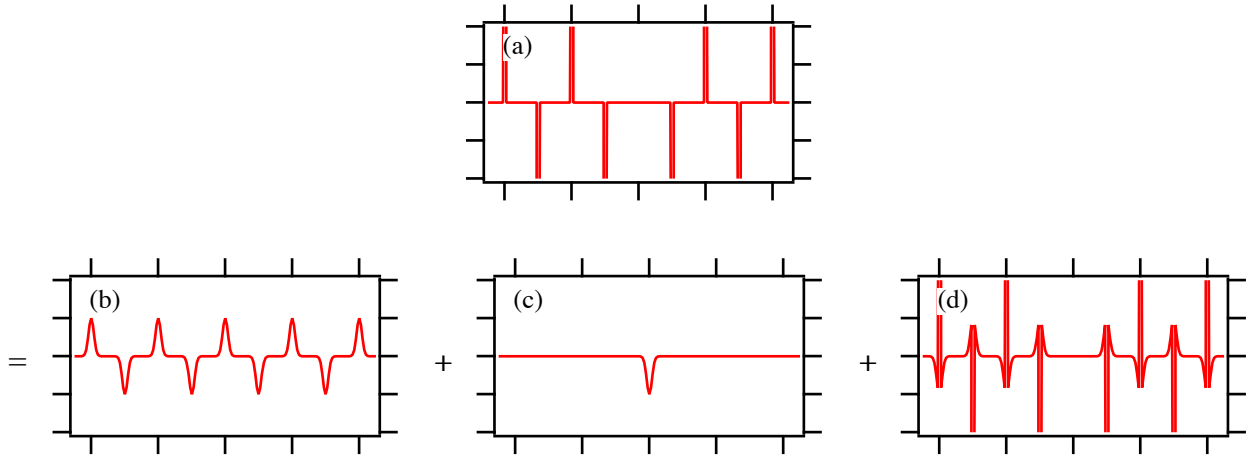
$$\rho'_{G,\text{self}}(\mathbf{r}, \sigma) = q_i w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_i \right|, \sigma \right) \quad (7.2.3.1)$$

と表されます。この自己電荷密度に対応するポテンシャルを表す式は比較的容易に解けて以下の解が得られます（補足7.2.3.A）。

$$V'_{G,\text{self}}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma} \quad (7.2.3.2)$$

このポテンシャルを**自己ポテンシャル** self-potential と呼びます。7-2-2節で導いた「ぼやけさせた周期的な電荷密度」のつくるポテンシャルから，この分を差し引きます。

このことを考慮すれば，実際のエバルト法の計算のしかたは Figure 7.2.3.1 のように表現することができます。



**Figure 7.2.3.1** エバルト法の実際の計算のしかた。(a) 自分以外の点電荷の周期配列による電荷密度；(b) 自分自身も含めてぼやかして空間に分布した周期的な電荷密度；(c) 自分自身の電荷をぼやかしてマイナス符号をつけた電荷密度；(d) (a) から (b) と (c) を差し引いた電荷密度。

#### 7-2-4 実空間での和

##### Sum in real space

[Figure 7.2.3.1](#) (d) で表される「全電荷分布とぼやかされた電荷分布の差電荷分布」から受けるポテンシャルを計算します。ここでは、自分自身の電荷に由来する電荷分布の分は、はじめから除外して考えます。つまり、式 [\(7.2.1.9\)](#)：

$$\rho_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \left[ \delta^3 \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right| \right) - w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \right] \quad (7.2.1.9)$$

のように表した差電荷分布のうち、自分自身以外の差電荷分布のみを考えて、

$$\begin{aligned} \rho_G''(\mathbf{r}, \sigma) &= \sum_{j \neq i}^M q_j \left[ \delta^3 \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j \right| \right) - w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j \right|, \sigma \right) \right] \\ &+ \sum_{(\xi, \eta, \zeta) \neq (0,0,0)} \sum_{j=1}^M q_j \left[ \delta^3 \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right| \right) - w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \right] \end{aligned} \quad (7.2.4.1)$$

あるいは、

$$\rho_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0, i)} q_j \left[ \delta^3 \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right| \right) - w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \right] \quad (7.2.4.2)$$

と表される差電荷密度について考えます。

式 [\(7.2.4.2\)](#) で表される差電荷密度  $\rho_G''(\mathbf{r}, \sigma)$  から単位電荷が受けるポテンシャルは、

$$V_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (7.2.4.3)$$

と書けます (補足 7.2.4.A)。ここで  $\operatorname{erfc}(x)$  は補誤差関数 (相補誤差関数)

complementary error function と呼ばれる特殊関数で、多くの数値計算システムで利用できます。この関数は以下の式 (7.2.16) で定義されます。

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (7.2.4.4)$$

Figure 7.2.4.1 に示すように、補誤差関数  $\operatorname{erfc}(x)$  は、 $x$  が大きくなると急激に減衰する関数なので、式 (7.2.4.3) の和の各項は  $\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}$  が大きくなれば急激に小さい値になります。

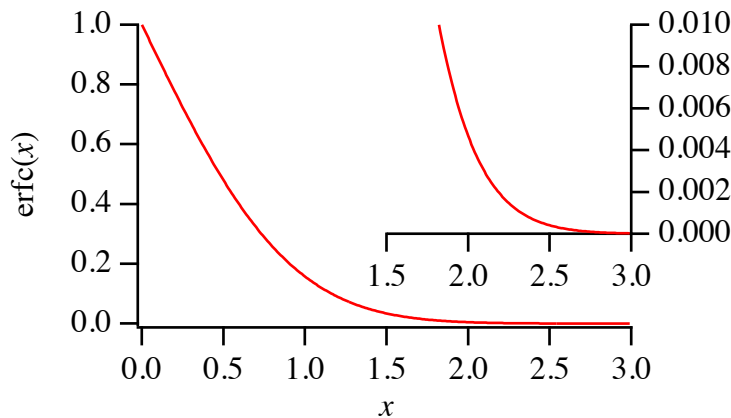


Figure 7.2.4.1 補誤差関数  $\operatorname{erfc}(x)$  のグラフ

## 7-2-5 エバルト法のまとめ

### Summary of Ewald method

イオン性結晶の中で、単位セルの中の位置  $\mathbf{R}_i$  にあるイオンが、他のすべてのイオンから受けるクーロンポテンシャル (電圧単位) は、式 (7.2.2.1), (7.2.3.3), (7.2.4.3) から、

$$V(\mathbf{R}_i) = V_G'(\mathbf{R}_i, \sigma) - V_{G,\text{self}}'(\mathbf{R}_i, \sigma) + V_G''(\mathbf{R}_i, \sigma) \quad (7.2.5.1)$$

$$V_G'(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum \sum \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \exp[2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] \quad (7.2.5.2)$$

$$V_{G,\text{self}}'(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma} \quad (7.2.5.3)$$

$$V_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \operatorname{erfc} \left( \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (7.2.5.4)$$

として計算されます。



エバルト法で使うぼやけの大きさ  $\sigma$  の選び方には、任意性があります。「基本セルの体積  $V_{\text{cell}} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$  に対して  $\sigma = \frac{V_{\text{cell}}^{1/3}}{\sqrt{2\pi}}$  とすればよい」と書かれる例もありますが、この値の選び方にはっきりとした根拠はありません。

ぼやけ  $\sigma$  の値を大きくすれば逆空間での強度図形が正弦波に近くなり、フーリエ級数が早く収束する一方で、実空間では正負の電荷の打ち消し合う部分空間が大きくなるので級数の和の収束は遅くなります。ぼやけ  $\sigma$  の値を小さくすれば実空間での級数の和は早く収束する一方で、逆空間での強度図形は正弦波と異なる形状になるのでフーリエ吸収の収束は遅くなります。

典型的な物質でのおよその最近接原子間距離 nearest neighbor interatomic distance に対応する  $2 \text{ \AA} = 0.2 \text{ nm}$  や、その半分程度の  $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$  などの値を選ぶことは、合理的で現実的な選択でしょう。

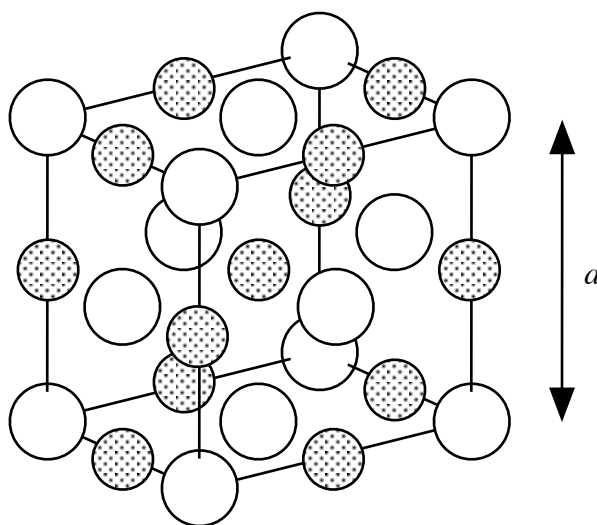
### 7-2-6 格子和の計算

#### Calculation of lattice sum

以下、エバルトの方法に実際にどれくらいの効果があるかをみてみます。

#### 【例1】塩化ナトリウム型（岩塩型 rock salt）構造

はじめに塩化ナトリウム結晶の中の一つのイオン ( $\text{Na}^+$  または  $\text{Cl}^-$ ) がクーロン力により安定化するエネルギーを調べてみます。



単位格子内には4個ずつカチオンとアニオンがあります。ここでは、それぞれ

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}, \quad \mathbf{R}_1 = 0.5 \mathbf{b} + 0.5 \mathbf{c}, \quad \mathbf{R}_2 = 0.5 \mathbf{a} + 0.5 \mathbf{c}, \quad \mathbf{R}_3 = 0.5 \mathbf{a} + 0.5 \mathbf{b}$$

$$\mathbf{R}_4 = 0.5 \mathbf{a}, \quad \mathbf{R}_5 = 0.5 \mathbf{b}, \quad \mathbf{R}_6 = 0.5 \mathbf{c}, \quad \mathbf{R}_7 = 0.5 \mathbf{a} + 0.5 \mathbf{b} + 0.5 \mathbf{c}$$

の位置にあるとします。

マーデルング・エネルギーを最近接イオンの間に働く静電エネルギーで割った値は**マーデルング定数 Madelung constant** と呼ばれ, NaCl 型構造の場合には  $\mu_{\text{NaCl}} = 1.747565$  という値をとることが知られています。

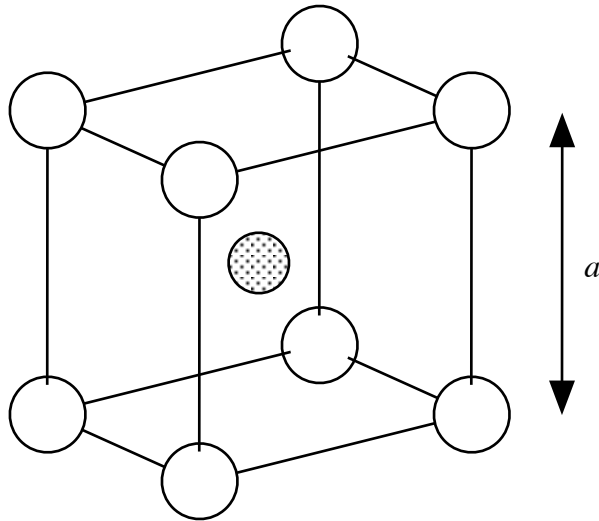
NaCl 型構造のマーデルング定数を単純な格子和で求めた結果と, エバルト法で計算した結果を下の表に示します。

$\max\{ h ,  k ,  l \}$ または $\max\{ \xi ,  \eta ,  \zeta \}$	単純な格子和	Ewald 法, $\sigma = 2.251 \text{ \AA}$		
		逆空間での和	実空間での和	合計
0	1.456 030	1.000 014	0.485 654	1.485 668
1	1.747 042	0.999 740	0.747 814	1.747 555
2	1.747 501	0.999 740	0.747 824	1.747 565
3	1.747 547		0.747 824	1.747 565
4	1.747 558			
5	1.747 562			
6	1.747 563			
7	1.747 564			
8	1.747 564			
9	1.747 564			
10	1.747 564			
11	1.747 564			
12	1.747 564			
13	1.747 565			
14	1.747 565			

単純な格子和では  $\max\{|\xi|, |\eta|, |\zeta|\} = 13$  ( $27 \times 27 \times 27$  超単位胞 supercell) でやっと小数点以下 6 桁目まで正しい結果が得られました。一方で, エバルト法では逆空間については  $\max\{|h|, |k|, |l|\} = 2$  ( $5 \times 5 \times 5$  超格子 super-lattice), 実空間では  $\max\{|\xi|, |\eta|, |\zeta|\} = 3$  ( $7 \times 7 \times 7$  超単位胞) で小数点以下 6 桁目まで正しい結果が得られています。ただし, ここで  $\sigma = V_{\text{cell}}^{1/3} / \sqrt{2\pi}$  とする提案に従って選択した  $\sigma = 2.251 \text{ \AA}$  という値は大きすぎて, 計算がやや非効率になっている可能性が高いとも言えます。

## 【例2】塩化セシウム型構造

つぎに塩化セシウム CsCl 結晶の一つのイオンがクーロン力により安定化するエネルギーを調べます。CsCl 型構造の場合にはマーデルング定数は  $\mu_{\text{CsCl}} = 1.762675$  という値をとることが知られています。



単位格子内には1個ずつカチオンとアニオンがあります。それぞれ

$$\mathbf{R}_0 = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{R}_1 = 0.5 \mathbf{a} + 0.5 \mathbf{b} + 0.5 \mathbf{c},$$

の位置にあるとします。

CsCl のマーデルング定数を単純な和で求めた結果と、エバルト法で計算した結果を表に示します。

$\max\{ h ,  k ,  l \}$ または $\max\{ \xi ,  \eta ,  \zeta \}$	単純な格子和	Ewald 法, $\sigma = 1.645 \text{ \AA}$		
		逆空間での和	実空間での和	合計
0	1.000 000	1.732 092	0.029 942	1.762 034
1	0.439 666	1.589 001	0.173 473	1.762 474
2	0.415 594	1.589 001	0.173 674	1.762 675
3	0.409 111		0.173 674	1.762 675
4	0.406 434			
5	0.405 077			
6	0.404 296			
7	0.403 806			
8	0.403 806			
9	0.403 478			
10	0.403 248			

NaCl 型の構造では普通の計算方法でもマーデルング・エネルギーを計算できたのですが、CsCl 型の構造ではエバルト法を使わないと近似的な値すら求められないことがわかります (補足 7.2.6.A)。

NaCl 型の単位構造は、局所的には八極モーメントまでゼロであるという特殊な構造なので、たまたま普通の計算方法 (単純な格子和) でもうまく行ったのです。CsCl 型の単位構造は四極モーメントまではゼロですが、八極モーメントがゼロでない値を取ることで格子和の収束の速さに大きな違いが現れます。普通の物質は NaCl 型構造のように特殊な構造をとらないので、エバルト法は 3次元の物質でクーロン相互作用を計算するために必須なものといえます。

#### (補足 7.2.2.A) ぼやけさせた周期的な電荷密度によるポテンシャルの計算 (↔)

真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とすれば、式 (7.2.1.8) で表される電荷密度  $\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma)$  :

$$\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \quad (7.2.1.8)$$

による静電ポテンシャル  $V'_G(\mathbf{r}, \sigma)$  は、以下のような式で与えられます。

$$\begin{aligned}
V_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_G(\mathbf{r}', \sigma)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dx dy dz \\
&= \int_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'\equiv\mathbf{r}''} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_G(\mathbf{r}+\mathbf{r}'', \sigma)}{4\pi\epsilon_0r''} dx'' dy'' dz''
\end{aligned} \tag{7.2.2.A.1}$$

式 (7.2.2.A.1) の変形には,  $\mathbf{r}'' = \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x-x' \\ y-y' \\ z-z' \end{pmatrix}$ ,  $r'' = |\mathbf{r}''| = \sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}$  などの関係を使っています。

静電ポテンシャル  $V_G(\mathbf{r}, \sigma)$  は電圧 (voltage) として表しています。位置  $\mathbf{r}$  にある電荷  $q_i$  のイオンがこの「ぼやけさせた電荷密度」から受けるポテンシャルは, エネルギーとしては  $q_i V_G(\mathbf{r}, \sigma)$  で表されます。

$V_G(\mathbf{r}, \sigma)$  を「単位電荷の受ける静電ポテンシャル」と言い換えることもできます。

電荷密度  $\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma)$  は周期的な函数 (Figure 7.2.1.1 (b)) なので, フーリエ Fourier 級数で展開する事ができます。式 (7.2.1.8) の「ぼやけさせた」電荷密度函数  $\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma)$  のフーリエ展開は,

$$\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \tag{7.2.2.A.2}$$

と表されます。ここで,  $\mathbf{K}_{hkl}$  は「逆格子ベクトル reciprocal lattice vector」と呼ばれ, **基本並進ベクトル primitive translation vectors** (単位胞ベクトル unit cell vectors)  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  に対して以下の関係:

$$\begin{aligned}
\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 1, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* &= 0, \\
\mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* &= 1, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= 0, \\
\mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 1,
\end{aligned} \tag{7.2.2.A.3}$$

を満たす「**基本逆格子ベクトル reciprocal lattice primitive vectors**」(あるいは「逆格子ベクトル reciprocal lattice vectors」「逆単位胞ベクトル reciprocal unit cell vectors」とも) と呼ばれる  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  (エースター, ビースター, シースター) の3つのベクトルと, 任意の整数値  $h, k, l$  とから,

$$\mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \tag{7.2.2.A.4}$$

と表されるベクトルです (補足 7.2.2.A.1)。

式 (7.2.2.A.2) 中の  $F'_{G,hkl}(\sigma)$  は**フーリエ係数 Fourier coefficient** と呼ばれ,  $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  とすれば,

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \iiint_{\text{cell}} \rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \tag{7.2.2.A.5}$$

の関係が成立します。式 (7.2.2.A.5) 中の  $V_{\text{cell}}$  は基本セルの体積であり, **単位胞体積 unit cell volume** とも呼ばれます。式 (7.2.2.A.5) 中の  $\iiint_{\text{cell}} \dots dx dy dz$  の記号は, 積分を基本セル内の空間全体にわたって行うことを意味します。

フーリエ係数の具体的な計算方法については後述します。

式 (7.2.2.A.1) に式 (7.2.2.A.2) を代入して

$$\begin{aligned}
V'_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp [2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}'')] }{4\pi \epsilon_0 r''} dx'' dy'' dz'' \\
&= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'')}{r''} dx'' dy'' dz''
\end{aligned} \tag{7.2.2.A.6}$$

と変形します。ここで、

$$\frac{1}{r''} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) dt \tag{7.2.2.A.7}$$

の関係をいれれば、式 (7.2.2.A.6) は、さらに以下のように書き直せます。

$$\begin{aligned}
V'_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \\
&\quad \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'') dx'' dy'' dz''
\end{aligned} \tag{7.2.2.A.8}$$

式 (7.2.2.A.6) と比べて式 (7.2.2.A.8) は積分記号が3つから4つに増えていることに注意してください。このことが**エバルト法 Ewald method**を「理解しにくいもの」にしているかもしれません。

**ガウス型関数 Gaussian function** (正規分布の確率密度関数 density function of normal distribution) の**フーリエ変換 Fourier transform** は、やはりガウス型関数で表されるという関係：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i k x} dx = \exp(-2\pi^2 k^2 \sigma^2) \tag{7.2.2.A.9}$$

があります。三次元の球対称ガウス型関数のフーリエ変換もガウス型関数になり、一般的に

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dx dy dz = (2\pi)^{3/2} \sigma^3 \exp(-2\pi^2 k^2 \sigma^2) \tag{7.2.2.A.10}$$

の関係が成立します (補足 7.2.2.A.1)。式 (7.2.2.A.8) を

$$\begin{aligned}
V'_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \\
&\quad \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{r''^2}{2\left(1/\sqrt{2}t\right)^2}\right] \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}'') dx'' dy'' dz''
\end{aligned} \tag{7.2.2.A.11}$$

と書き直してから式 (7.2.2.A.10) の関係をあてはめれば、

$$\begin{aligned}
V'_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp (2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \\
&\quad \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} (2\pi)^{3/2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}t}\right)^3 \exp\left[-2\pi^2 K_{hkl}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}t}\right)^2\right] dt
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) (2\pi) \int_0^{\infty} \frac{1}{t^3} \exp\left(-\frac{\pi^2 K_{hkl}^2}{t^2}\right) dt \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) \left[ \frac{1}{\pi K_{hkl}^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 K_{hkl}^2}{t^2}\right) \right]_0^{\infty} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r})}{\pi K_{hkl}^2} \tag{7.2.2.A.12}
\end{aligned}$$

となります。

式 (7.2.2.A.2) に現れたフーリエ係数  $F'_{G,hkl}(\sigma)$  の具体的な計算方法について考えます。式 (7.2.2.A.5) に示した関係：

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \iiint_{\text{cell}} \rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \tag{7.2.2.A.5}$$

に式 (7.2.1.8) で表される「ぼやけさせた電荷密度函数」

$$\rho'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \tag{7.2.1.8}$$

を当てはめて、

$$\begin{aligned}
F'_{G,hkl}(\sigma) &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \iiint_{\text{cell}} \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \\
&= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \iiint_{\text{cell}} w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \\
&= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \iiint_{\text{cell}} w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \right|, \sigma \right) \exp \left[ -2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{l}_{hkl}) \right] dx dy dz \tag{7.2.2.A.13}
\end{aligned}$$

とします。式 (7.2.2.A.13) の変形では  $\exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}) = 1$  の関係が成立することを使いました

(補足 7.2.A.1)。式 (7.2.2.A.13) の右辺は格子状に区切られた単位胞空間での積分を足し合わせた形になっているので、つなぎあわせれば全空間にわたる積分：

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_{G^3} \left( \left| \mathbf{r} - \mathbf{R}_j \right|, \sigma \right) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \tag{7.2.2.A.14}$$

と同じこととなります。式 (7.2.2.A.14) の積分変数  $\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  を  $\mathbf{r} + \mathbf{R}_j$  に置き換えて、

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_{G^3}(r, \sigma) \exp \left[ -2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \right] dx dy dz \tag{7.2.2.A.15}$$

と変形し、 $\mathbf{r}$  を含んでいない部分を積分の外に出せば、

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_j) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_{G3}(r, \sigma) \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r}) dx dy dz \quad (7.2.2.A.16)$$

という形式が導かれます。式 (7.2.A.16) 中の積分は「ぼやけさせるための函数」 $w_{G3}(r, \sigma)$  の逆フーリエ変換 inverse Fourier transform の形になっています。エバルト法では「ぼやけさせるための函数として式 (7.2.1.6) に示した球面ガウス型函数 spherical Gaussian function :

$$w_{G3}(r, \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.1.6)$$

を使います。この函数  $w_{G3}(r, \sigma)$  の三次元での逆フーリエ変換を  $\Omega_{G3}(\mathbf{K}_{hkl}, \sigma)$  と表せば、

$$\Omega_{G3}(\mathbf{K}_{hkl}, \sigma) = \exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right) \quad (7.2.2.A.17)$$

の関係が成立します (補足 7.2.2.A.1.1)。式 (7.2.A.16) と式 (7.2.A.17) から、フーリエ係数  $F'_{G,hkl}(\sigma)$  は

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_j) \exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right) \quad (7.2.A.18)$$

と書けます。式 (7.2.A.12) に式 (7.2.A.18) を代入して、

$$\begin{aligned} V'_G(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\exp(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{r})}{\pi K_{hkl}^2} \\ &\quad \times \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_j) \exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right)}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \exp\left[2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\right] \end{aligned} \quad (7.2.A.19)$$

と書けます。式 (7.2.A.19) の表現で  $h, k, l$  に関する和の各項には  $\frac{\exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right)}{K_{hkl}^2}$  のかかる形になってい

るので、この級数は逆格子ベクトルの長さ  $K_{hkl} = |\mathbf{K}_{hkl}|$  の値が大きくなれば急速に小さい値になり、 $K_{hkl}$  の値の小さい項 (あるいは  $h, k, l$  の絶対値の小さい項) だけで正確な値が得られることが期待できます。

式 (7.2.A.19) の表現では  $h, k, l$  に関する和の中で  $(h, k, l) = (0, 0, 0)$  の項は  $K_{hkl} = 0$  となることから、 $\frac{1}{K_{hkl}^2}$  が

無限大に発散してしまう形式になっていますが、この項 (term) $_{(h,k,l)=(0,0,0)}$  は

$$(\text{term})_{(h,k,l)=(0,0,0)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \frac{1}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \quad (7.2.A.20)$$

とも表され、単位胞の中では電気的中性の原理 electroneutrality principle :  $\sum_{j=1}^M q_j = 0$  が成立するとして、

$(h, k, l) = (0, 0, 0)$  の項は和から除外できると考えます。このことから、

$$V'_G(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum \sum \frac{\exp\left(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2\right)}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \exp\left[2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\right] \quad (7.2.A.21)$$



とすれば、<sup>ぼや</sup> 量けさせた周期的な電荷密度のつくる静電ポテンシャルを計算できると考えます。 (↔)

### (補足 7.2.2.A.1) 基本格子ベクトルと基本逆格子ベクトル (↔)

式 (7.2.2.A.3) に示した一連の関係：

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* &= 1, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* &= 0, \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* &= 1, & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* &= 0, \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* &= 0, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* &= 1, \end{aligned}$$

は、行列を使って

$$(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})(\mathbf{a}^* \ \mathbf{b}^* \ \mathbf{c}^*)^T = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}^T = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x^* & a_y^* & a_z^* \\ b_x^* & b_y^* & b_z^* \\ c_x^* & c_y^* & c_z^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

(7.2.2.A.1.1)

と表すこともできます。3つの基本逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  のつくる  $3 \times 3$  行列は、3つの基本格子ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  の作る  $3 \times 3$  行列の逆行列 inverse matrix の転置行列 transpose matrix (行と列を入れ替えてできる行列) に等しいという関係があります。基本格子ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  から基本逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  を計算するためには、以下の関係を使うことができます。

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* &= \begin{pmatrix} a_x^* \\ a_y^* \\ a_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V_{\text{cell}}}, & \mathbf{b}^* &= \begin{pmatrix} b_x^* \\ b_y^* \\ b_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V_{\text{cell}}}, & \mathbf{c}^* &= \begin{pmatrix} c_x^* \\ c_y^* \\ c_z^* \end{pmatrix} = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V_{\text{cell}}}, \\ \mathbf{b} \times \mathbf{c} &= \begin{pmatrix} b_y c_z - b_z c_y \\ b_z c_x - b_x c_z \\ b_x c_y - b_y c_x \end{pmatrix}, & \mathbf{c} \times \mathbf{a} &= \begin{pmatrix} c_y a_z - c_z a_y \\ c_z a_x - c_x a_z \\ c_x a_y - c_y a_x \end{pmatrix}, & \mathbf{a} \times \mathbf{b} &= \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

$$V_{\text{cell}} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (7.2.2.A.1.2)$$

ここで  $V_{\text{cell}}$  は基本セルの体積であり、**単位胞体積 unit cell volume** とも呼ばれます。

整数  $h, k, l$  に対して

$$\mathbf{K}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (7.2.2.A.1.3)$$

と定義される逆格子ベクトル  $\mathbf{K}_{hkl}$  と、整数  $\xi, \eta, \zeta$  に対して

$$\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\mathbf{a} + \eta\mathbf{b} + \zeta\mathbf{c} \quad (7.2.2.A.1.4)$$

と定義される格子ベクトル  $\mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}$  との内積は、基本格子ベクトル  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  と基本逆格子ベクトル  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  との間の直交性から

$$\mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} = h\xi + k\eta + l\zeta \quad (7.2.2.A.1.5)$$

となり、必ず整数値になります。また、

$$\exp\left(2\pi i \mathbf{K}_{hkl} \cdot \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}\right) = 1 \quad (7.2.2.A.1.6)$$

の関係は必ず成立します。 (↔)

(補足 7.2.2.A.1.1) ガウス型関数のフーリエ変換 (↔)

ガウス型関数 (正規分布の確率密度関数) :

$$f_G(x, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.2.A.1.1.1)$$

のフーリエ変換 Fourier transform と逆フーリエ変換 inverse Fourier transform はいずれも

$$\mathfrak{F}_G(k, \sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} f_G(x, \sigma) e^{\pm 2\pi i k x} dx = \exp\left(-2\pi^2 k^2 \sigma^2\right) \quad (7.2.2.A.1.1.2)$$

となり, ガウス型関数になります。

球面ガウス型関数 spherical Gaussian function :

$$f_{G3}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.2.A.1.1.3)$$

の三次元でのフーリエ変換 Fourier transform は

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{G3}(\mathbf{K}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_{G3}(\mathbf{r}, \sigma) e^{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}\sigma^3} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i (K_x x + K_y y + K_z z)} dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i K_x x} dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i K_y y} dy \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) e^{2\pi i K_z z} dz \\ &= \exp\left(-2\pi^2 K_x^2 \sigma^2\right) \exp\left(-2\pi^2 K_y^2 \sigma^2\right) \exp\left(-2\pi^2 K_z^2 \sigma^2\right) \\ &= \exp\left(-2\pi^2 K^2 \sigma^2\right) \end{aligned} \quad (7.2.2.A.1.1.4)$$

となります。 (↔)

(補足 7.2.3.A) 自己ポテンシャル (↔)

[7-2-2節](#)で扱った「ぼやけさせた電荷密度のうち, 位置  $\mathbf{R}_i$  にある電荷  $q_i$  が自分自身で持つ電荷密度に対応する部分は, 式 [\(7.2.12\)](#) に示すように

$$\rho'_{G,\text{self}}(\mathbf{r}, \sigma) = q_i w_{G3}\left(\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i\right|, \sigma\right) \quad (7.2.12)$$

と表されます。この電荷密度によるポテンシャルを表す式は, **直交座標系** orthogonal coordinate system (デカルト座標系 Cartesian coordinate system) から**球面座標系** spherical coordinate system への変換式 ([補足 7.2.3.A.1](#)) :

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (7.2.3.A.1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx dy dz = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} f(r \sin \theta \cos \phi, r \sin \theta \sin \phi, r \cos \theta) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \quad (7.2.3.A.2)$$

を用いれば、以下のように解くことができます。

$$\begin{aligned} V'_{G,\text{self}}(\mathbf{r}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_{G,\text{self}}(\mathbf{r}, \sigma)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} dx dy dz = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_{G3}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i, \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} dx dy dz \\ &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_{G3}(\mathbf{r}', \sigma)}{r'} dx' dy' dz' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{w_{G3}(r', \sigma)}{r'} r'^2 dr' \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} (2\pi) [-\cos \theta]_0^{\pi} \int_0^{\infty} r' w_{G3}(r', \sigma) dr' = \frac{q_i}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{r'}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r'^2}{2\sigma^2}\right) dr' \\ &= \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma^3} \int_0^{\infty} r' \exp\left(-\frac{r'^2}{2\sigma^2}\right) dr' = \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma^3} \left[ -\sigma^2 \exp\left(-\frac{r'^2}{2\sigma^2}\right) \right]_0^{\infty} \\ &= \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma} \end{aligned} \quad (7.2.3.A.3)$$

式 (7.2.3.A.3) で表される自己ポテンシャルの値は、位置  $\mathbf{r}$  によらず一定の値になることに注意してください。 (↔)

#### (補足 7.2.4.A) 差電荷密度によるポテンシャル (↔)

式 (7.2.4.2) で表される差電荷密度：

$$\rho''_{G}(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \delta^3(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|) - w_{G3}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|, \sigma) \right] \quad (7.2.4.2)$$

から単位電荷が受けるポテンシャルは、

$$\begin{aligned} V''_{G}(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho''_{G}(\mathbf{r}', \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dy' dz' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{\delta^3(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|) - w_{G3}(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|, \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] dx' dy' dz' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i))} \sum \sum \sum q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta^3(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|) - w_{G3}(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|, \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dy' dz' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_{G3}(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|, \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dy' dz' \right] \end{aligned} \quad (7.2.4.A.1)$$

となります。

ここで、

$$\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \equiv \mathbf{r}'' \Leftrightarrow \mathbf{r} = \mathbf{r}'' + \mathbf{R}_j + \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} \quad (7.2.4.A.2)$$

とすれば、

$$V_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_{G^3}(r'', \sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'' - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} dx'' dy'' dz'' \right] \quad (7.2.4.A.3)$$

と書き換えられます。

原点に中心を持つ球対称な電荷密度  $\rho(r)$  から距離  $R$  離れた位置で単位電荷が受ける静電的な（逆自乗則に従う）ポテンシャルは以下の式で表されます（[補足 7.2.4.A.1](#)）。

$$V(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0} \int_R^\infty r \rho(r) dr \quad (7.2.4.A.4)$$

「自分より内側の電荷密度」と「自分より外側の電荷密度」とに分けて表現されていることに注意してください。式 [\(7.2.4.A.4\)](#) の第1項「自分より内側」の分の積分は、電子密度を単純に積分する形になっています。

式 [\(7.2.4.A.4\)](#) の関係と直交座標と球面座標との関係（[補足 7.2.G](#)）から、式 [\(7.2.E.1\)](#) は、

$$V_G''(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} - \frac{4\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \int_0^{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} u^2 w_{G^3}(u, \sigma) du - 4\pi \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}^\infty u w_{G^3}(u, \sigma) du \right] \quad (7.2.4.A.5)$$

と書き直せます。

さらに式 [\(7.2.1.6\)](#) に示した**球面ガウス型関数** spherical Gaussian function :

$$w_{G^3}(r, \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.1.6)$$

の形式を式 [\(7.2.4.A.5\)](#) に代入すれば、

$$\begin{aligned} V_G''(\mathbf{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \int_0^{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \frac{u^2}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right. \\ &\quad \left. - 4\pi \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}^\infty \frac{u}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} - \frac{4\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \left\{ \left[ -\frac{u}{(2\pi)^{3/2} \sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) \right]_0^{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2\pi} \int_0^{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right\} - 4\pi \left[ \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) \right]_{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}^\infty \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left\{ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} \right. \\
&\quad - \frac{4\pi}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \left[ -\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}{(2\pi)^{3/2}\sigma} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{1}{4\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right] + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) \right\} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum q_j \left[ \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta}|} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) + -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) \right] \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{((\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i))} \sum \sum \sum \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{l}_{\xi\eta\zeta} - \mathbf{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \tag{7.2.4.A.6}
\end{aligned}$$

(↔)

#### (補足 7.2.4.A.1) 球対称な電荷密度による静電ポテンシャル (↔)

原点に中心を持つ球対称な電荷密度  $\rho(r)$  から、位置  $\mathbf{R}$  で単位電荷が受ける静電的な（逆自乗則に従う）ポテンシャル  $V(\mathbf{R})$  は、以下のように表されます。

$$V(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r)}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi \tag{7.2.4.A.1.1}$$

ここで、 $\mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \end{pmatrix}$  とすれば、

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{R}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi}{\sqrt{r^2 \sin^2\theta \cos^2\phi + r^2 \sin^2\theta \sin^2\phi + (R - r \cos\theta)^2}} \\
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta}{\sqrt{r^2 \sin^2\theta + (R - r \cos\theta)^2}} \tag{7.2.4.A.1.2}
\end{aligned}$$

となります。また

$$-\cos\theta \equiv t \tag{7.2.4.A.1.3}$$

とすれば

$$\begin{aligned}
\sin\theta d\theta &= dt \\
\theta : 0 &\rightarrow \pi \\
t : -1 &\rightarrow 1 \tag{7.2.4.A.1.4}
\end{aligned}$$

から

$$V(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{-1}^1 \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr dt}{\sqrt{r^2(1-t^2) + (R+rt)^2}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{dt \rho(r) r^2 dr}{\sqrt{r^2 - r^2 t^2 + R^2 + 2Rrt + r^2 t^2}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{dt \rho(r) r^2 dr}{\sqrt{r^2 + R^2 + 2Rrt}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \left[ \frac{\sqrt{r^2 + R^2 + 2Rrt}}{Rr} \right]_{-1}^1 \rho(r) r^2 dr \\
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \left( \frac{r+R}{Rr} - \frac{|r-R|}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr \\
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \left[ \int_0^R \left( \frac{r+R}{Rr} + \frac{r-R}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr + \int_R^\infty \left( \frac{r+R}{Rr} - \frac{r-R}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr \right] \\
&= \frac{1}{\epsilon_0} \left[ \int_0^R \frac{\rho(r) r^2 dr}{R} + \int_R^\infty \rho(r) r dr \right] \\
&= \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0} \int_R^\infty r \rho(r) dr \tag{7.2.4.A.1.5}
\end{aligned}$$

の関係が導かれます。球対称の対称性から、

$$V(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0} \int_R^\infty r \rho(r) dr \tag{7.2.4.A.1.6}$$

と書くこともできます。

かりに電荷密度  $\rho(r)$  が有限の半径  $R_0$  の内側 ( $r \leq R_0$ ) でのみ有限の値をとり、 $R_0 < r$  のときに  $\rho(r) = 0$  となるような場合には、

$$V(R) = \begin{cases} \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0} \int_R^{R_0} r \rho(r) dr & [0 < r < R_0] \\ \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} & [R_0 \leq r] \end{cases} \tag{7.2.4.A.1.7}$$

となります。ただし、 $q = 4\pi \int_0^{R_0} r^2 \rho(r) dr$  は半径  $R_0$  の球の内部にある総電荷を意味します。つまり、半径  $R_0$  の球の内側の構造がどのようなようになっていても、球対称な電荷密度であれば、外部からは「中心に点電荷  $q$  が存在する」のとまったく同じように見えることになります。

重力も逆自乗則が成り立つので、地球の中の密度分布が球対称とみなせるなら、地上にいる限り地球内部でどのように密度が分布しているかとは無関係に「地球の全質量が中心に集中している」のと同じ重力を受けます。 (↔)

### (補足 7.2.3.A.1) 球面座標での積分 (↔)

直交座標 (デカルト座標 Cartesian coordinate)  $(x, y, z)$  と球面座標 spherical coordinate (極座標 polar coordinate)  $(r, \theta, \phi)$  の間には [Figure 7.2.3.A.1.1](#) に示すように

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \tag{7.2.3.A.1.1}$$

の関係があります。

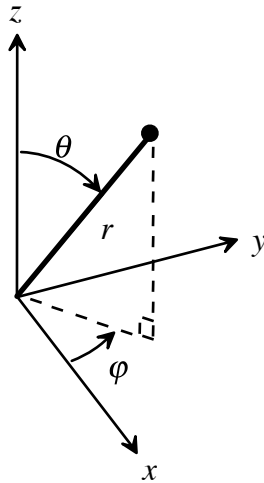


Figure 7.2.3.A.1.1 直交座標  $(x, y, z)$  と球面座標  $(r, \theta, \phi)$  の関係

直交座標で定義される三次元の函数  $f(x, y, z)$  の全空間にわたる積分は

$$V = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx dy dz \quad (7.2.3.A.1.2)$$

と表されます。

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial r} &= \sin \theta \cos \phi, & \frac{\partial x}{\partial \theta} &= r \cos \theta \cos \phi, & \frac{\partial x}{\partial \phi} &= -r \sin \theta \sin \phi, \\ \frac{\partial y}{\partial r} &= \sin \theta \sin \phi, & \frac{\partial y}{\partial \theta} &= r \cos \theta \sin \phi, & \frac{\partial y}{\partial \phi} &= r \sin \theta \cos \phi, \\ \frac{\partial z}{\partial r} &= \cos \theta, & \frac{\partial z}{\partial \theta} &= -r \sin \theta, & \frac{\partial z}{\partial \phi} &= 0, \end{aligned} \quad (7.2.3.A.1.3)$$

の関係から、ヤコビ行列 Jacobian matrix は

$$J(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} \partial x / \partial r & \partial x / \partial \theta & \partial x / \partial \phi \\ \partial y / \partial r & \partial y / \partial \theta & \partial y / \partial \phi \\ \partial z / \partial r & \partial z / \partial \theta & \partial z / \partial \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{pmatrix} \quad (7.2.3.A.1.4)$$

となります。ここで  $\sin \theta = S$ ,  $\cos \theta = C$ ,  $\sin \phi = s$ ,  $\cos \phi = c$  と省略した表現をとり、

$$J(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} Sc & rCc & -rSs \\ Ss & rCs & rSc \\ C & -rS & 0 \end{pmatrix} \quad (7.2.3.A.1.5)$$

と書き直します。ヤコビ行列式 Jacobian determinant は、

$$\begin{aligned} |J(r, \theta, \phi)| &= \begin{pmatrix} Sc \\ Ss \\ C \end{pmatrix} \cdot \left[ \begin{pmatrix} rCc \\ rCs \\ -rS \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -rSs \\ rSc \\ 0 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} Sc \\ Ss \\ C \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r^2 S^2 c \\ r^2 S^2 s \\ r^2 SCc^2 + r^2 SCs^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Sc \\ Ss \\ C \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} r^2 S^2 c \\ r^2 S^2 s \\ r^2 SC \end{pmatrix} \\ &= r^2 S^3 c^2 + r^2 S^3 s^2 + r^2 SC^2 = r^2 S^3 + r^2 SC^2 = r^2 S \\ &= r^2 \sin \theta \end{aligned} \quad (7.2.3.A.1.6)$$

となり、

$$dx dy dz = |J(r, \theta, \phi)| dr d\theta d\phi \quad (7.2.3.A.1.7)$$

から

$$dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (7.2.3.A.1.8)$$

の関係を導くことができます。

球対称を持つ関数  $\rho(r)$  の場合に半径  $R$  の球の内側の空間での積分は、

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^R \rho(r) r^2 dr = 2\pi [-\cos \theta]_0^\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr \\ &= 4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (7.2.3.A.1.9)$$

となり、半径  $R$  の球の外側の空間での積分は、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_R^\infty \rho(r) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi \int_R^\infty \rho(r) r^2 dr$$

のように表されます。 (↔)

### (補足 7.2.6.A) 塩化セシウム型構造の格子和計算 (↔)

塩化セシウム型構造で単純な格子和計算がうまくいかないのは、結晶学的には単純立方格子の対称性を持つ単位胞の境界で電気的中性が成り立っていないからであり、単位胞を菱面体 rhombohedral 格子にとりなおせば計算がうまくいくとも言われます。そのような方法が Evjen の方法と呼ばれることがあります (Krishnan & Roy, 1952)。 (↔)

## 参考文献

Krishnan, K. S. & Roy, S. K. (1952). "Evjen's method of evaluating the Madelung constant," *Phys. Rev.*, **87**, 581. [doi: [10.1103/PhysRev.87.581](https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.581)]

Kittel, C. "Introduction to Solid State Physics"; 宇野良清ら訳 (1978) 「第5版 キittel 固体物理学入門 (上)」 pp.83–88 (丸善)

Ziman, J. M. "Principles of the Theory of Solids"; 山下次郎・長谷川彰訳 (1976) 「第2版 固体物性論の基礎」 pp. 34–39 (丸善) [ISBN: 978-4-621-02097-8]