

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（エバルト-ベルトウの方法）という方法を使えます。後述しますが、この方法は単に「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、むしろ「この方法を使わないと3次元的な現実の物質の中のイオン間に働くクーロン相互作用を計算することが実際上非常に困難である」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 \vec{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 \vec{R}_j ）から受けるクーロン力によるポテンシャルの和は

$$E_i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (7.2.1)$$

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、

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

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極端に遅く、かなり遠くにあるイオンであっても影響が無視できません。計算に含める対象原子は距離の二乗に比例して増大するので、級数として表現した場合に、普通の計算方法では収束を期待する事さえできません。

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と見ることができます。この考え方を図示すると図 7.2.1 のようになります。

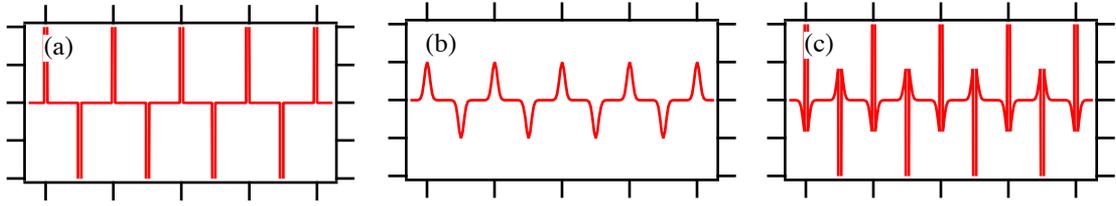


図 7.2.1 エバルト法の考え方。(a) 正電荷と負電荷を持つ点電荷が周期的に配列した電荷密度, (b) 同じ電荷を空間にぼやかして分布させたもの, (c) は (a) と (b) の差である。

図 (b) の電荷分布が作るポテンシャルは, フーリエ展開を使って逆空間で計算します。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。(c) の電荷分布が作るポテンシャルの和は実空間で計算しますが, プラスの電荷とマイナスの電荷がキャンセルするので, 少し離れた位置にあれば急速に小さい値になり, 収束が速くなります。

基本セルの中に M 個のイオンがあり, それぞれの電荷が q_j , 位置が $\vec{R}_j (j=1, 2, \dots, M)$ で表されるとします。このとき, 基本セル内のイオンによる電荷分布を,

$$\rho_{\text{Cell}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M q_j \delta^3(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (7.2.2)$$

と書けます。ここで, $\delta^3(\vec{r})$ は三次元のデルタ関数であり, 一次元のデルタ関数の積 $\delta^3(\vec{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ と同じ事です。なお, 一次元のデルタ関数は, 任意の関数 $f(x)$ に対して, 以下の関係

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0) \quad (7.2.3)$$

が常に成立するという性質を持っています。

基本並進ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 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分布は,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \rho_{\text{Cell}}(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta}) \\ &= \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \delta^3(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) \end{aligned} \quad (7.2.4)$$

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

$$\vec{l}_{\xi\eta\zeta} = \xi\vec{a} + \eta\vec{b} + \zeta\vec{c} \quad (7.2.5)$$

で与えられます。

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

エバルトの方法では、点電荷を空間的にぼやけさせるための関数 $w(r, \sigma)$ として、広がりの幅が σ で表されるような球対称の三次元ガウス型関数

$$w_G(r, \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (7.2.6)$$

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 $\rho(\vec{r})$ (図 7.2 の (a)) を、ぼやけさせた電荷分布 $\rho'_G(\vec{r}, \sigma)$ (図 7.2 の (b)) と差電荷分布 $\rho''_G(\vec{r}, \sigma)$ (図 7.2 の (c)) の和として表します。この関係を以下の式のように表すことができます。

$$\rho(\vec{r}) = \rho'_G(\vec{r}, \sigma) + \rho''_G(\vec{r}, \sigma) \quad (7.2.7)$$

$$\rho'_G(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \quad (7.2.8)$$

$$\rho''_G(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j \left[\delta^3(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] \quad (7.2.9)$$

7-2-2 逆空間での計算

Calculation in reciprocal space

式 (7.2.8) で定義される「ぼやけさせた電荷密度分布」 $\rho'_G(\vec{r}, \sigma)$ が作る静電的なポテンシャルについて考えます。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、自分自身が作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。ここでは、自分自身が作るポテンシャルの分も含めた周期的な電荷密度によるポテンシャルを計算します。

真空の誘電率を ϵ_0 とすれば、電荷分布 $\rho'_G(\vec{r}, \sigma)$ による静電ポテンシャル $V'_G(\vec{r}, \sigma)$ は、次の式で与えられます。

$$\begin{aligned} V'_G(\vec{r}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_G(\vec{r}', \sigma)}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz' \\ &= \int_{\vec{r}-\vec{r}'=\vec{r}''} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_G(\vec{r} + \vec{r}'', \sigma)}{4\pi\epsilon_0 r''} dx'' dy'' dz'' \end{aligned} \quad (7.2.10)$$

ここで、 $\vec{r}'' = \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x - x' \\ y - y' \\ z - z' \end{pmatrix}$ 、 $r'' = |\vec{r}''| = \sqrt{x''^2 + y''^2 + z''^2}$ などとしています。ここでは

静電ポテンシャル $V'_G(\vec{r}, \sigma)$ を電圧 (voltage) として表していることに注意してください。

位置 \vec{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 $q_i V'_G(\vec{r}, \sigma)$ で表されます。

電荷分布 $\rho'_G(\vec{r}, \sigma)$ は周期的な関数 (図 7.2(b) を見てください) なので, フーリエ Fourier 級数で展開する事ができます。式 (7.2.8) の「ぼやけさせた電荷分布」関数

$$\rho'_G(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\zeta\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma)$$

のフーリエ展開は,

$$\rho'_G(\vec{r}, \sigma) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \quad (7.2.11)$$

と表されます。ここで, \vec{K}_{hkl} は, 逆格子ベクトルと呼ばれます。基本並進ベクトル (単位格子ベクトル) $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ に対して以下の関係:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 1, \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0, \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0, \\ \vec{b} \cdot \vec{a}^* &= 0, \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0, \\ \vec{c} \cdot \vec{a}^* &= 0, \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0, \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \end{aligned} \quad (7.2.12)$$

を満たす「基本逆格子ベクトル」あるいは「単位逆格子ベクトル」 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ (エースター, ビースター, シースター) と呼ばれる 3 つのベクトルと任意の整数値 h, k, l から,

$$\vec{K}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

により定義されるベクトルです。式 (7.2.12) の一連の関係は, 行列を使って

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

と書き直す事もできます。つまり, 3 つの単位逆格子ベクトルのつくる 3×3 行列は, 3 つの単位格子ベクトルのつくる 3×3 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) であるという関係があります。以下の関係を使えば, 単位格子ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ から単位逆格子ベクトル $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ を計算する事ができます。

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

$$\vec{b} \times \vec{c} = \begin{pmatrix} b_y c_z - b_z c_y \\ b_z c_x - b_x c_z \\ b_x c_y - b_y c_x \end{pmatrix}, \quad \vec{c} \times \vec{a} = \begin{pmatrix} c_y a_z - c_z a_y \\ c_z a_x - c_x a_z \\ c_x a_y - c_y a_x \end{pmatrix}, \quad \vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix}$$

$$V_{\text{cell}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$$

式 (7.2.11) の $F'_{G,hkl}(\sigma)$ はフーリエ Fourier 係数と呼ばれるものであり、 $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$ とすれ

ば、

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \rho'_G(\vec{r}, \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz \quad (7.2.13)$$

という関係が成立します。ここで、 V_{cell} は基本セル (単位胞) の体積であり、

$\int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \dots dx dy dz$ の記号は、積分を基本セル内の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 (7.2.10) に式 (7.2.11) を代入して

$$\begin{aligned} V'_G(\vec{r}, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp[2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot (\vec{r} + \vec{r}'')] }{4\pi \epsilon_0 r''} dx'' dy'' dz'' \\ &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}'')}{r''} dx'' dy'' dz'' \end{aligned} \quad (7.2.14)$$

と変形できます。2番目の等式では和と積分を入れ替えていることに注意してください。

ここで、

$$\frac{1}{r''} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) dt \quad (7.2.15)$$

の関係を使えば、式 (7.2.14) は

$$\begin{aligned} V'_G(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) dt \right] \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}'') dx'' dy'' dz'' \\ &= \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \\ &\quad \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-r''^2 t^2) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}'') dx'' dy'' dz'' dt \end{aligned} \quad (7.2.16)$$

と書き直せます。3次元の球対称ガウス型関数のフーリエ変換は球対称ガウス型関数になり、一般的に

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \exp(2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}) dx dy dz = (2\pi)^{3/2} \sigma^3 \exp(-2\pi^2 k^2 \sigma^2) \quad (7.2.17)$$

の関係が成立するので、式 (7.2.16) を、

$$V'_G(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \\ \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{r''^2}{2(1/\sqrt{2t})^2}\right] \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}'') dx'' dy'' dz'' dt$$

と変形してから式 (7.2.17) の関係を当てはめれば、

$$V'_G(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \\ \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} (2\pi)^{3/2} \left(\frac{1}{\sqrt{2t}}\right)^3 \exp\left[-2\pi^2 K_{hkl}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2t}}\right)^2\right] dt \\ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) (2\pi) \int_0^{\infty} \frac{1}{t^3} \exp\left(-\frac{\pi^2 K_{hkl}^2}{t^2}\right) dt \\ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) \left[\frac{1}{\pi K_{hkl}^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 K_{hkl}^2}{t^2}\right) \right]_0^{\infty} \\ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \quad (7.2.18)$$

という関係が得られます。

ここで、式 (7.2.11) で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 (7.2.13) に式 (7.2.8) を代入すれば、

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^M q_j w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz$$

となります。和と積分の順序を入れ替えて、

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \sum_{\xi=-\infty}^{\infty} \sum_{\eta=-\infty}^{\infty} \sum_{\zeta=-\infty}^{\infty} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} \int_{\text{cell}} w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \exp[-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot (\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta})] dx dy dz$$

とします。二つ目の等式では $\exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{l}_{\xi\eta\zeta}) = 1$ の関係が常に成立する事を用いました。

この式は格子状に区切られた空間の積分を足し合わせた形になっているので、接続すれば全空間にわたる積分

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_G(|\vec{r} - \vec{R}_j|, \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}) dx dy dz \quad (7.2.19)$$

と同じ事になります。さらに積分変数を $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \vec{r}' + \vec{R}_j$ と置換して

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_G(r', \sigma) \exp[-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot (\vec{r}' + \vec{R}_j)] dx' dy' dz'$$

と変形し、 \vec{r}' を含んでいない部分を積分の外に出せば

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_G(r', \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r}') dx' dy' dz' \quad (7.2.20)$$

という形式が導かれます。この式の積分は「ぼやけさせるための関数」 $w_G(r, \sigma)$ の逆フーリエ変換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関数」として式(7.2.6)の球対称ガウス型関数：

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

を使います。この関数の逆フーリエ変換 $\Omega_G(K, \sigma)$ は、式(7.2.17)で示したように、やはり球対称ガウス型関数になるのですが、ここでは、もう少し詳しく導出過程を示します。

$$\begin{aligned} \Omega_G(K, \sigma) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} w_G(r, \sigma) \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}) dx dy dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-2\pi i K_x x) dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-2\pi i K_y y) dy \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \exp(-2\pi i K_z z) dz \\ &= \exp(-2\pi^2 K_x^2 \sigma^2) \exp(-2\pi^2 K_y^2 \sigma^2) \exp(-2\pi^2 K_z^2 \sigma^2) \\ &= \exp(-2\pi^2 K^2 \sigma^2) \end{aligned} \quad (7.2.21)$$

式(7.2.20)と(7.2.21)から、ぼやかした周期的な電荷密度の作るポテンシャルのフーリエ係数は、

$$\begin{aligned} F'_{G,hkl}(\sigma) &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \Omega_G(K_{hkl}, \sigma) \\ &= \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2) \end{aligned} \quad (7.2.22)$$

と表されます。式(7.2.18)：

$$V'_G(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2}$$

と式(7.2.22)：

$$F'_{G,hkl}(\sigma) = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)$$

とから,

$$\begin{aligned}
 V'_G(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{F'_{G,hkl}(\sigma) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \\
 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j)
 \end{aligned} \tag{7.2.23}$$

と書けます。各項に $\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2)$ が掛かっているため、逆格子ベクトル長 K_{hkl} の値が大きくなると急速に小さい値になり、 K_{hkl} の小さい項、あるいは h, k, l が小さい項だけでも正確な値が得られる事を期待できます。なお、式(7.2.23)の h, k, l に関する和について、 $(h, k, l) = (0, 0, 0)$ の時には形式的に $K_{hkl} = 0$ となり、 $\frac{1}{K_{hkl}^2}$ が発散してしまう形になっ

ていますが、単位格子内では電氣的な中性： $\sum_{j=1}^M q_j = 0$ が成立するので、 $(h, k, l) = (0, 0, 0)$

の項は和から除外できます。結局、

$$V'_G(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V_{\text{cell}}} \sum_{(h,k,l) \neq (0,0,0)} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-2\pi^2 K_{hkl}^2 \sigma^2) \exp(2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{r})}{\pi K_{hkl}^2} \sum_{j=1}^M q_j \exp(-2\pi i \vec{K}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) \tag{7.2.24}$$

という形式を用いれば、図7.2(b)で示したような「ぼやかした周期的な電荷分布」がつかえる静電ポテンシャルが計算できることとなります。

7-2-3 自己ポテンシャル

Self-potential

前節で扱った「ぼやかした電荷分布」のうち、位置 \vec{R}_i にある電荷 q_i が自分自身で持つ電荷分布に対応する部分は、

$$\rho'_G(\vec{r}, \sigma) = q_i w_G(|\vec{r} - \vec{R}_i|, \sigma) \tag{7.2.25}$$

という関数で表され、これに対応するポテンシャルは次式で与えられます。

$$\begin{aligned}
 V'_{G,\text{self}}(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho'_{G,\text{self}}(\vec{r}', \sigma)}{r'} dx' dy' dz' = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_G(r', \sigma)}{r'} dx' dy' dz' \\
 &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{w_G(r', \sigma)}{r'} r'^2 dr' \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{\infty} r' w_G(r', \sigma) dr' \\
 &= \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} (2\pi) [-\cos\theta]_0^{\pi} \int_0^{\infty} r' w_G(r', \sigma) dr' = \frac{q_i}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} r' w_G(r', \sigma) dr' \\
 &= \frac{q_i}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \int_0^{\infty} r' \exp\left(-\frac{r'^2}{2\sigma^2}\right) dr' = \frac{q_i}{\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \left[-\sigma^2 \exp\left(-\frac{r'^2}{2\sigma^2}\right) \right]_0^{\infty}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\sqrt{2}q_i}{\sqrt{\pi}\sigma} \quad (7.2.26)$$

このポテンシャルを自己ポテンシャル self-potential と呼びます。前節で導いた「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は、図 7.2.2 のように表現することができます。

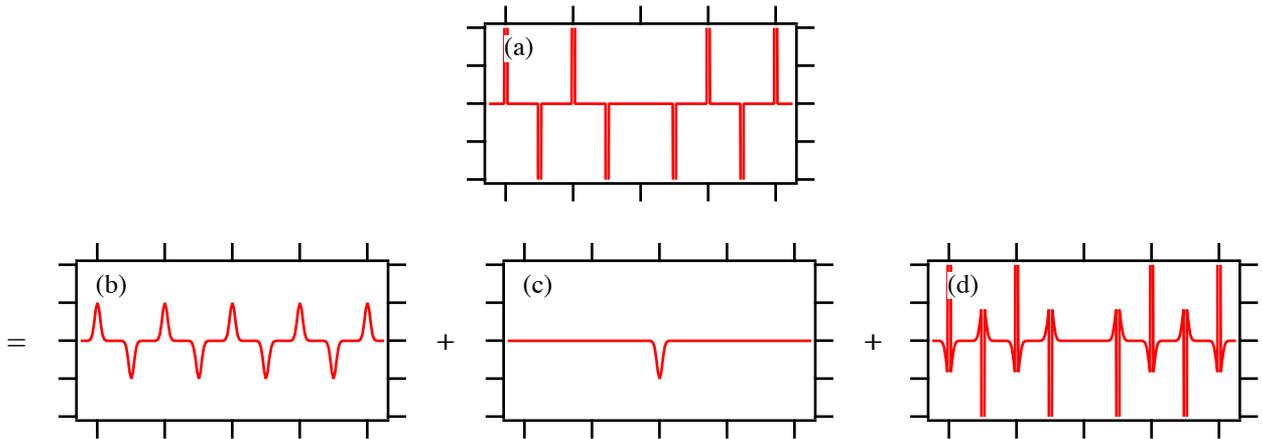


図 7.2.2 エバルト法の計算のしかた。(a) 自分以外の点電荷の配列による電荷密度；(b) 自分自身も含めて空間にぼやかして分布した周期的な電荷密度；(c) 自分自身の電荷をぼやかしてマイナス符号をつけた電荷密度；(d) (a) から (b) と (c) を差し引いた電荷密度。

7-2-4 実空間での和

Sum in real space

図 7.3(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、自分自身が作る電荷分布ははじめから除外して考えます。つまり、式 (7.2.9) で

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

と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、

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

あるいは、

$$\rho_G''(\vec{r}, \sigma) = \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} q_j \left[\delta^3(\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_G(|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] \quad (7.2.27)$$

と表される電荷分布について考えます。

単位電荷がこの差電荷分布から受けるポテンシャルは、

$$\begin{aligned}
V_G''(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_G''(\vec{r}', \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz' \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\delta^3(\vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_G(|\vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] dx' dy' dz' \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\delta^3(\vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j) - w_G(|\vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma) \right] dx' dy' dz' \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_G(|\vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|, \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dx' dy' dz' \right] \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_G(r'', \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} dx'' dy'' dz'' \right] \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \vec{r}' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j \equiv \vec{r}''
\end{aligned} \tag{7.2.28}$$

と書き換えられます。ここで、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \delta^3(\vec{r}) f(\vec{r}) dx dy dz = f(0)$$

の関係を使いました。

また、球対称の電荷分布 $\rho(r)$ から距離 R 離れた位置で単位電荷が受ける静電的なポテンシャルは、一般的に

$$V(R) = \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\epsilon_0 R} \int_R^\infty r \rho(r) dr \tag{7.2.29}$$

と表されます。このことは球面座標を使って、以下のような計算から導かれます。

$$\begin{aligned}
V(R) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r)}{|\vec{R} - \vec{r}|} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi}{\sqrt{r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + (R - r \cos\theta)^2}} \\
&\quad \uparrow \\
&\quad \vec{R} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ R \end{pmatrix} \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi}{\sqrt{r^2 \sin^2 \theta + (R - r \cos\theta)^2}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{\rho(r) r^2 dr \sin\theta d\theta}{\sqrt{r^2 \sin^2 \theta + (R - r \cos\theta)^2}} \\
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{-\cos\theta=1}^1 \int_0^\infty \frac{dt \rho(r) r^2 dr}{\sqrt{r^2 (1-t^2) + (R-rt)^2}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{dt \rho(r) r^2 dr}{\sqrt{r^2 - r^2 t^2 + R^2 - 2Rrt + r^2 t^2}} \\
&= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{dt \rho(r) r^2 dr}{\sqrt{r^2 + R^2 - 2Rrt}} = \frac{1}{2\epsilon_0} \int_0^\infty \left[-\frac{\sqrt{r^2 + R^2 - 2Rrt}}{Rr} \right]_{-1}^1 \rho(r) r^2 dr
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2\varepsilon_0} \int_0^\infty \left(-\frac{|r-R|}{Rr} + \frac{r+R}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr \\
&= \frac{1}{2\varepsilon_0} \left[\int_0^R \left(-\frac{-r+R}{Rr} + \frac{r+R}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr + \int_R^\infty \left(-\frac{r-R}{Rr} + \frac{r+R}{Rr} \right) \rho(r) r^2 dr \right] \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0} \left[\int_0^R \frac{\rho(r) r^2 dr}{R} + \int_R^\infty \rho(r) r dr \right] = \frac{1}{\varepsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_R^\infty r \rho(r) dr
\end{aligned}$$

なお、仮に電荷密度 $\rho(r)$ が有限の半径 R_0 の内側 ($r < R_0$) でのみ有限の値を取り、 $R_0 < r$ のときには $\rho(r) = 0$ となる場合には、

$$V(R) = \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_0 R} \int_0^R r^2 \rho(r) dr + \frac{1}{\varepsilon_0} \int_R^{R_0} r \rho(r) dr & [0 < r < R_0] \\ \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 R} & [R_0 \leq r] \end{cases}$$

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になっているても、球対称な電荷分布であれば、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ます。

式 (7.2.27) と (7.2.28) から、単位電荷が差電荷密度から受けるポテンシャルを

$$\begin{aligned}
V_G''(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{w_G(r'', \sigma)}{|\vec{r} - \vec{r}'' - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} dx'' dy'' dz'' \right] \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} u^2 w_G(u, \sigma) du \right. \\
&\quad \left. - 4\pi \int_{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}^{\infty} u w_G(u, \sigma) du \right]
\end{aligned}$$

と書き直せます。

さらに、式 (7.2.6) のガウス型分布の形式

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

を代入して、

$$\begin{aligned}
V_G''(\vec{r}, \sigma) &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0, 0, 0, i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \right. \\
&\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \int_0^{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \frac{u^2}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right. \\
&\quad \left. - 4\pi \int_{|\vec{r} - \vec{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}^{\infty} \frac{u}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -4\pi \int_{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}^{\infty} \frac{u}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \Bigg] \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \right. \\
&\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \left\{ \left[-\frac{u}{(2\pi)^{3/2} \sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) \right]_0^{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \right. \right. \\
&\quad \quad \left. \left. + \frac{1}{2\pi} \int_0^{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) du \right\} \right. \\
&\quad \left. - 4\pi \left[-\frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma} \exp\left(-\frac{u^2}{2\sigma^2}\right) \right]_{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}^{\infty} \right) \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi,\eta,\zeta,j) \neq (0,0,0,i)} \sum \sum \sum \sum q_j \left(\frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \right. \\
&\quad \left. - \frac{4\pi}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \left\{ -\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}{(2\pi)^{3/2} \sigma} \exp\left(-\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{1}{4\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right\} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{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 \sum q_j \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|^2}{2\sigma^2}\right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \operatorname{erf}\left(\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{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 \sum \frac{q_j}{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(\frac{|\vec{r}-\vec{l}_{\xi\eta\zeta}-\vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right) \tag{7.2.30}
\end{aligned}$$

と書けます。この変形には、以下の式で定義される誤差関数 $\operatorname{erf}(x)$ と誤差補関数 $\operatorname{erfc}(x)$ を用いています。

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$$

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$$

図 7.2.3 に示すように、誤差補関数 $\text{erfc}(x)$ は、 x が大きくなると急激に減衰する関数なので、式 (7.3.29) の和の各項は $\bar{l}_{\xi\eta\zeta}$ が大きくなると急激に小さい値になります。

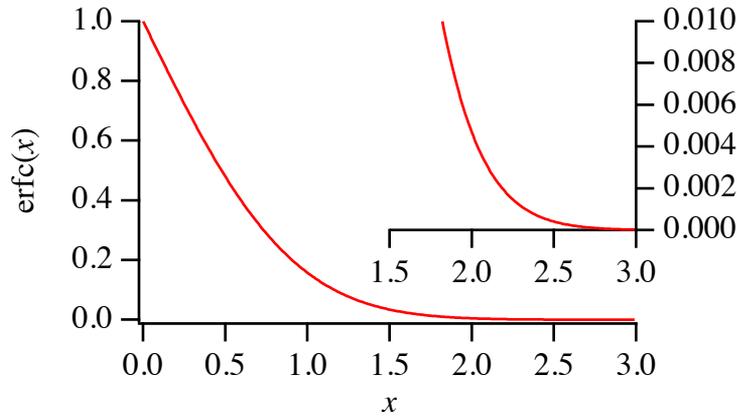


図 7.2.3 誤差補関数 $\text{erfc}(x)$ のグラフ

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 \vec{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 (7.2.24), (7.2.26), (7.2.30) から、

$$V(\vec{R}_i) = V'_G(\vec{R}_i, \sigma) - V'_{G, \text{self}}(\vec{R}_i, \sigma) + V''_G(\vec{R}_i, \sigma)$$

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

$$V'_{G, \text{self}}(\vec{r}, \sigma) = \frac{q_i}{(2\pi)^{3/2} \epsilon_0 \sigma} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{2} q_i}{\sqrt{\pi} \sigma}$$

$$V''_G(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(\xi, \eta, \zeta, j) \neq (0,0,0, i)} \sum \sum \sum \frac{q_j}{|\vec{r} - \bar{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|} \text{erfc}\left(\frac{|\vec{r} - \bar{l}_{\xi\eta\zeta} - \vec{R}_j|}{\sqrt{2}\sigma}\right)$$

と表されます。