

CRK の分極相互作用と Ewald 法の扱い

森田 明弘、王 琳

平成 31 年 5 月 24 日

目次

1	分極相互作用と局所場	1
1.1	CRK モデルによる分極率と双極子モーメント	1
1.2	局所場の計算	3
1.3	Ewald 法での surface term	4
1.4	収束加速	5
1.4.1	DIIS の採用	5
1.4.2	不完全 LU 分解前処理	6
2	グラフェン導体の鏡像モデル	9
2.1	サイト電荷の表式	9
2.2	Ewald 法の適用	9
A	LU 分解	12

1 分極相互作用と局所場

界面での 2 次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を求める際には、界面全体の分極率テンソル A_{pq} と双極子モーメントベクトル M_r が必要である。そこで、以下に、適切な局所場補正因子を用いた CRK モデルにおける A と M の公式を導出する。

1.1 CRK モデルによる分極率と双極子モーメント

系の瞬間的な位置座標 $\{\mathbf{r}_{ai}\}$ が与えられれば、部分電荷 Q_{ai} と静電ポテンシャル V_{ai} が求められる。添字 ai は、 i 番分子の a 番サイトの量を示す。これらの自己無撞着条件は、外場 \mathbf{E}_0 のもとで、以下のように与えられる。

$$Q_{ai} = Q_{ai}^0 + \sum_b^{\text{site}} K_{abi} V_{bi}, \quad (1a)$$

$$V_{ai} = -\mathbf{r}_{ai} \cdot \mathbf{E}_0 + \sum_{j(\neq i)}^{\text{site}} \sum_b \frac{f_{ai,bj}}{r_{ai,bj}} Q_{bj}, \quad (1b)$$

ここで、 Q_{ai}^0 と K_{abi} は、内部座標 S_i の関数である。

式 (1) から、以下の式を得る。

$$\sum_j \sum_c^{\text{site}} \left(\delta_{ac} \delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj} K_{bcj}}{r_{ai,bj}} \right) V_{cj} = -\mathbf{r}_{ai} \cdot \mathbf{E}_0 + \sum_{j(\neq i)} \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj}}{r_{ai,bj}} Q_{bj}^0 \quad (2a)$$

$$\sum_j \sum_c^{\text{site}} \left(\delta_{ac} \delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{bi,cj} K_{abi}}{r_{bi,cj}} \right) Q_{cj} = Q_{ai}^0 - \sum_b^{\text{site}} K_{abi} (\mathbf{r}_{bi} \cdot \mathbf{E}_0) \quad (2b)$$

ここで、 G 、 G^T 、および V^0 を

$$[G]_{ai,cj} = \delta_{ac} \delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj} K_{bcj}}{r_{ai,bj}}, \quad (3a)$$

$$[G^T]_{ai,cj} = [G]_{cj,ai} = \delta_{ac} \delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{bi,cj} K_{abi}}{r_{bi,cj}}, \quad (3b)$$

$$V_{ai}^0 = \sum_{j(\neq i)} \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj}}{r_{ai,bj}} Q_{bj}^0, \quad (4)$$

として定義すれば、式 (2) は、 V_{ai} と Q_{ai} に対して次のように変形される。

$$V_{ai} = \sum_j \sum_c^{\text{site}} [G^{-1}]_{ai,cj} [V_{cj}^0 - \mathbf{r}_{cj} \cdot \mathbf{E}_0], \quad (5)$$

$$\begin{aligned} Q_{ai} &= \sum_j \sum_c^{\text{site}} [G^{T-1}]_{ai,cj} \left[Q_{cj}^0 - \sum_b^{\text{site}} K_{cbj} (\mathbf{r}_{bj} \cdot \mathbf{E}_0) \right] \\ &= \sum_j \sum_c^{\text{site}} [G^{-1}]_{cj,ai} \left[Q_{cj}^0 - \sum_b^{\text{site}} K_{cbj} (\mathbf{r}_{bj} \cdot \mathbf{E}_0) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 $[G^T]_{ai,cj} = [G]_{cj,ai}$ の関係を使った。結果として、界面を含む系全体の双極子モーメントは、

$$\mathbf{M} = \sum_i \sum_a^{\text{site}} Q_{ai} \mathbf{r}_{ai} \quad (7a)$$

$$= \sum_i \sum_j \sum_a^{\text{site}} \sum_c^{\text{site}} [G^{-1}]_{cj,ai} Q_{cj}^0 \mathbf{r}_{ai} \quad (\mathbf{E}_0 = 0) \quad (7b)$$

と定義できる。分極率テンソルは、系の双極子モーメント \mathbf{M} を外場 \mathbf{E}_0 に関して微分することによって定義できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{E}_0} = \sum_i \sum_a^{\text{site}} \frac{\partial Q_{ai}}{\partial \mathbf{E}_0} \mathbf{r}_{ai} \\ &= - \sum_i \sum_a^{\text{site}} \sum_b^{\text{site}} K_{ab,i} \mathbf{r}_{ai} \otimes \left[\sum_j \sum_c^{\text{site}} [G^{-1}]_{bi,cj} \mathbf{r}_{cj} \right] \quad (\mathbf{E}_0 = 0), \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 \otimes はテンソル積を表す。しかし、 $\chi^{(2)}$ の中に用いられる分極率テンソルは、可視-赤外光によって生成される和周波光に対する誘電相互作用を含める必要があり、和周波成分に対する局所場補正項を含む形で与えられる。

$$\mathbf{A}^{\text{eff}} = - \sum_i \sum_a^{\text{site}} \sum_b^{\text{site}} K_{abi} \left[\sum_{c'j'} [G^{-1}]_{ai,c'j'} \mathbf{r}_{c'j'} \right] \otimes \left[\sum_{cj} [G^{-1}]_{bi,cj} \mathbf{r}_{cj} \right]. \quad (9)$$

式 (7b), (9) に現れる [] 内の量を \mathbf{h} とする。

$$\mathbf{h}_{ai} \equiv \sum_{cj} [G^{-1}]_{ai,cj} \mathbf{r}_{cj} \quad \left(h_{ai}^p = \sum_{cj} [G^{-1}]_{ai,cj} r_{cj}^p \quad (p = x, y, z) \right) \quad (10)$$

以下、局所場の計算において \mathbf{h} を求めることになる。この \mathbf{h} が求められれば、式 (7b) 中の \mathbf{M} および式 (9) 中の \mathbf{A}^{eff} は

$$\mathbf{M} = \sum_{cj} Q_{cj}^0 \mathbf{h}_{cj}, \quad \mathbf{A}^{\text{eff}} = - \sum_i \sum_{a,b} K_{abi} \mathbf{h}_{ai} \otimes \mathbf{h}_{bi} \quad (11)$$

と求めることができる。

1.2 局所場の計算

局所場の計算にあたっては、電荷と電位の self-consistent 条件に準じて、単純な iteration 法を採用する。その理由としては、

1. 電荷と電位の self-consistent 計算と同じスキームで解くことができること、
2. 周期境界での Ewald 法の実装が容易であること、
3. また適当な収束加速の手法を用いることで、十分に計算効率も高いこと、

である。

電荷 Q_{ai} と電位 V_{ai} の self-consistent 条件 (1) と同様に、 \mathbf{h} とそれと対応する量 \mathbf{c} を定義する。

$$Q_{ai} \longleftrightarrow V_{ai} \quad (1)$$

$$\mathbf{c}_{ai} \longleftrightarrow \mathbf{h}_{ai} \quad (c_{ai}^p \longleftrightarrow h_{ai}^p) \quad (12)$$

そのとき、 \mathbf{c}_{ai} と \mathbf{h}_{ai} の関係が式 (1) にならって与えられる。(ただし、初期状態の source term が異なることに注意せよ。¹⁾)

$$\mathbf{c}_{ai} = \sum_b^{\text{site}} K_{abi} \mathbf{h}_{bi} \quad \left(c_{ai}^p = \sum_b^{\text{site}} K_{abi} h_{bi}^p \right) \quad (12a)$$

$$\mathbf{h}_{ai} = \mathbf{r}_{ai} + \sum_{j(\neq i)} \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj}}{r_{ai,bj}} \mathbf{c}_{bj} \quad \left(h_{ai}^p = r_{ai}^p + \sum_{j(\neq i)} \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{ai,bj}}{r_{ai,bj}} c_{bj}^p \right) \quad (12b)$$

である。この式は以下のように変形される。

$$\sum_{cj} [G]_{ai,cj} \mathbf{h}_{cj} = \mathbf{r}_{ai} \quad \left(\sum_{cj} [G]_{ai,cj} h_{cj}^p = r_{ai}^p \right) \quad (13a)$$

$$\sum_{cj} [G^T]_{ai,cj} \mathbf{c}_{cj} = \mathbf{c}_{ai}^0 = \sum_b K_{abi} \mathbf{r}_{bi} \quad \left(\sum_{cj} [G^T]_{ai,cj} c_{cj}^p = \sum_b K_{abi} r_{bi}^p \right) \quad (13b)$$

この式 (13a) の解が (10) を与えることは明らかである。

式 (12) の計算を、電荷 Q_{ai} と V_{ai} の計算 (1) と合わせて行うことで、Ewald 法を自然に取り込むことができる。

¹式 (1) と (12) を比較するとき、式 (1) ($Q_{ai} \leftrightarrow V_{ai}$) では iteration の初期状態が (1a) 中の Q_{ai}^0 で与えられるのに対して、式 (12) ($\mathbf{c}_{ai} \leftrightarrow \mathbf{h}_{ai}$) では初期状態が (12b) 中の \mathbf{r}_{ai} であるという違いがある。

1.3 Ewald 法での surface term

界面を含むスラブ配置で上の Ewald 法の計算を行う場合、surface term の境界条件が望ましい。これは (x, y) 方向の 2次元 Ewald とほぼ等価な結果を与える。そこで、Ewald 法の surface term の境界条件を与えて、Eq. (1) の Q_{ai} と Eq. (12) の \mathbf{c}_{ai} に対する surface term 境界条件の表式を与える。

$Q_{ai} - V_{ai}$ の場合: Surface term の境界条件は、Ewald 法における $\mathbf{G} = \mathbf{0}$ の扱いから生じる。今簡単のため、分子内サイトを一律に $Q_{ai} \rightarrow Q_i$, $V_{ai} \rightarrow V_i$ と一つの添え字 (i) で示すことにする。

Ewald 法の逆格子空間のエネルギーは

$$U^{\text{recip}} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{G}} \hat{\psi}_0(\mathbf{G}) \sum_i \sum_j Q_i Q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (14)$$

ただし、 $V = L^3$ はセルの体積、

$$\hat{\psi}_0(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j Q_i Q_j \exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) &= \left| \sum_i Q_i \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \\ &= \left| \sum_i Q_i \left\{ 1 - i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i + \frac{(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i)^2}{2} + \dots \right\} \right|^2 \end{aligned} \quad (16)$$

したがって、 $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ で残る項は、セル内の電気的中性条件を考慮して

$$U^{\text{recip}}(\mathbf{G} \approx \mathbf{0}) = \frac{2\pi}{V} \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \left| \mathbf{G} \cdot \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \approx \frac{2\pi}{V} \frac{|\mathbf{G} \cdot \mathbf{M}|^2}{|\mathbf{G}|^2} \quad (17)$$

ここで $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ の極限として、先に $G_x \rightarrow 0$, $G_y \rightarrow 0$ をとってから、次に $G_z \rightarrow 0$ をとる。

$$\begin{aligned} U^{\text{recip}}(\mathbf{G} \approx \mathbf{0}) &\rightarrow \frac{2\pi}{V} \frac{|G_z M_z|^2}{G_z^2} && (G_x \rightarrow 0, G_y \rightarrow 0) \\ &\rightarrow \frac{2\pi}{V} M_z^2 = U^{\text{surf}} && (G_z \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (18)$$

したがって、surface term 由来の電位 V_i^{surf} は

$$V_i^{\text{surf}} = \frac{\partial U^{\text{surf}}}{\partial Q_i} = \frac{4\pi}{V} z_i \left(\sum_j Q_j z_j \right) = -\frac{2\pi}{V} \sum_j Q_j (z_i - z_j)^2 + \text{const.} \quad (19)$$

$\mathbf{c}_{ai} - \mathbf{h}_{ai}$ の場合: この場合も上と基本的に同様であるが、Eq. (18) のエネルギー項 U^{surf} には効かないので、直接に Eq. (12b) の無限和を考えてみる。(以下の導出は、上の場合にも適用できる。)

Eq. (12b) 中の周期境界の無限和を実空間と逆空間に分けると、逆空間部分は

$$\mathbf{h}_i^{\text{recip}} = \sum_{\mathbf{n}} \sum_j \psi_0(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i + L\mathbf{n}|) \mathbf{c}_j \quad (20)$$

ただし、 $\psi_0(r)$ とその Fourier 変換 $\hat{\psi}_0(k)$ は、

$$\psi_0(r) = \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r}, \quad \hat{\psi}_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \quad (21)$$

Eq. (20) は逆格子ベクトル \mathbf{G} を用いて、以下のようになる。

$$\mathbf{h}_i^{\text{recip}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} \sum_j \mathbf{c}_j \hat{\psi}_0(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (22)$$

ここで $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ で残る項は、 $\sum_j \mathbf{c}_j = 0$ を考慮して、

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_i^{\text{recip}}(\mathbf{G} \approx \mathbf{0}) &= \frac{4\pi}{V} \sum_j \mathbf{c}_j \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right) \left\{ 1 - i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{(i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))^2}{2} + \dots \right\} \\ &\approx \frac{4\pi}{V} \sum_j \mathbf{c}_j \frac{1}{|\mathbf{G}|^2} \frac{-(\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))^2}{2} \end{aligned} \quad (23)$$

ただし \mathbf{G} の 1 次の項は、虚数となって消える。これはセルを x, y, z それぞれの軸で上下、左右に両方とも伸ばすことで、 $\lim_{G \rightarrow +0}$ と $\lim_{G \rightarrow -0}$ が一致する条件である。

ここで、Eq. (18) と同様に、 $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{0}$ の極限として、先に $G_x \rightarrow 0, G_y \rightarrow 0$ をとってから、次に $G_z \rightarrow 0$ をとる。

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_i^{\text{recip}}(\mathbf{G} \approx \mathbf{0}) &\rightarrow \frac{4\pi}{V} \sum_j \mathbf{c}_j \frac{1}{G_z^2} \frac{-(G_z(z_i - z_j))^2}{2} && (G_x \rightarrow 0, G_y \rightarrow 0) \\ &\rightarrow -\frac{2\pi}{V} \sum_j \mathbf{c}_j (z_i - z_j)^2 && (G_z \rightarrow 0) \end{aligned} \quad (24)$$

1.4 収束加速

The calculation of self-consistent field (SCF) is the most time consuming process in the current polarizable MD simulations. Therefore, how to accelerate the convergence of SCF is the key question in order to accelerate MD simulations. In this section, direct inversion of the iterative subspace (DIIS) method and precondition method, which are widely used in accelerating SCF calculations, are introduced. As the SCF algorithm of $Q \longleftrightarrow V$ (Eq. (1)) and $c \longleftrightarrow h$ (Eq. (12)) are essentially the same, here the algorithm of DIIS and precondition are introduced using $Q \longleftrightarrow V$ as an example.

1.4.1 DIIS の採用

In the SCF calculation of $Q \longleftrightarrow V$ (Eq. (1)), the calculating process is summarized in Figure 1. \mathbf{Q}_0 is the initial guess of partial charge vector. Tol is the tolerance in SCF calculation. $\Delta\mathbf{Q}_n$ is the residual vector defined by $\Delta\mathbf{Q}_n = \mathbf{Q}_{n+1} - \mathbf{Q}_n$. $\|\Delta\mathbf{Q}_n\|$ means the norm of residual vector. Currently, 2-norm is used in SCF calculation.

In the iteration of SCF calculation shown in Figure 1, \mathbf{Q}_{n+1} only depends on the vector in previous loop \mathbf{Q}_n . Instead of this treatment, DIIS method assumes that a good approximation to the final solution, \mathbf{Q}^* , can be obtained as a linear combination of the previous vectors:

$$\mathbf{Q}^* = \sum_{i=1}^m c_i \mathbf{Q}_{n-m+i} \quad (25)$$

where m denotes the number of previous vectors to be used. In this case, the residual vector can be calculated by

$$\Delta\mathbf{Q}^* = \sum_{i=1}^m c_i \Delta\mathbf{Q}_{n-m+i} \quad (26)$$

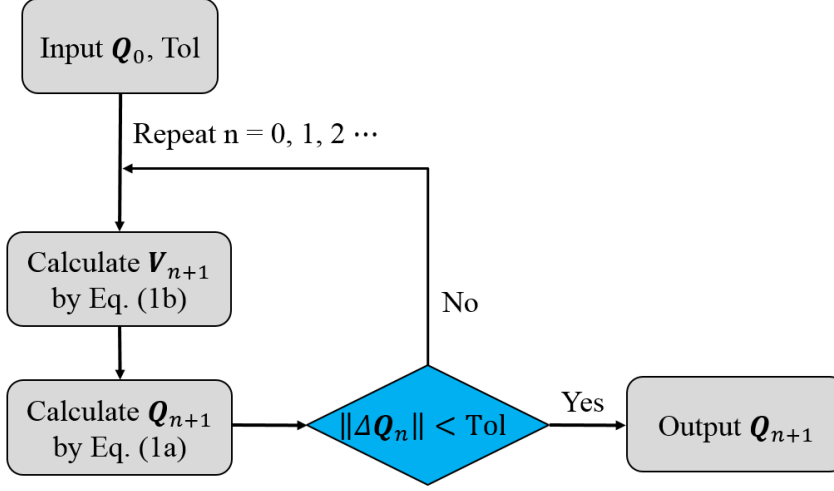


图 1: SCF calculating process of $Q \leftrightarrow V$.

The coefficients c_i are obtained by requiring that the residual vector, ΔQ^* , approximates to the zero vector in a least-squares sense. Meanwhile, the normalization condition, $\sum_i^m c_i = 1$, should also be satisfied. Finally, the least-squares procedure leads to the following linear equation:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \cdots & B_{1m} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & \cdots & B_{2m} & -1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{m1} & B_{m2} & \cdots & B_{mm} & -1 \\ -1 & -1 & \cdots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_m \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (27)$$

where B_{ij} is the overlap matrix calculated by

$$B_{jk} = \Delta Q_j \cdot \Delta Q_k \quad (28)$$

In DIIS, the partial charge vectors of previous m loops are saved in memory. In each loop, Eq. (27) is solved and the solution vector is predicted by Eq. (25). The parameter of m can be optimized to reduce the simulation time. Currently, $m = 4$ is used for default.

The calculating process of DIIS included SCF are shown in Figure 2. The code of DIIS related algorithm can be found in diis.f90.

1.4.2 不完全 LU 分解前处理

In the local field calculation, the purpose is to solve the linear equation of Eq. (2b). For simplicity, we suppose external field $E_0 = \mathbf{0}$ and write Eq. (2b) in the matrix format as follows:

$$G^T Q = Q^0 \quad (29)$$

When iteration methods are implemented to solve Eq. (29), the convergent speed is related to the condition number of matrix G^T . (For the definition of condition number, one can refer to

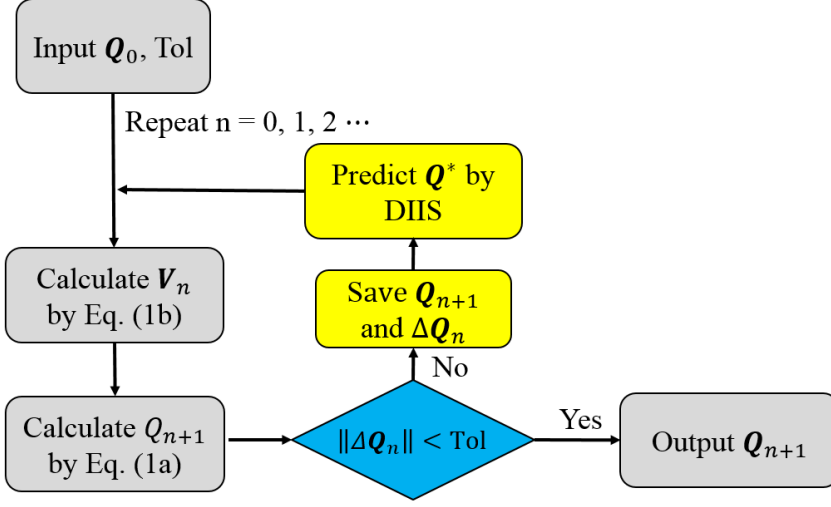


Fig 2: DIIS included SCF calculating process of $Q \longleftrightarrow V$.

Wikipedia.) For a large condition number, the problem is called ill-conditioned and the convergent speed of iteration is quite slow. This often happens when large molecules are involved in the systems. In order to accelerate SCF calculation of ill-conditioned problems, precondition method is implemented.

The idea of precondition is that instead of solving Eq. (29), the following equivalent linear equation is solved:

$$P^{-1}G^T Q = P^{-1}Q^0 \quad (30)$$

where P^{-1} is called preconditioner. It is clear that the solution of Eq. (30) is equal to that of Eq. (29). However, by choosing proper P^{-1} , the convergent speed of iteration could be largely improved. The ideal preconditioner is $P = G^T$, so that $P^{-1} = [G^T]^{-1}$. Then the linear equation can be directly solved without iteration. However, in the real situation, the exact calculating of G^T and its inverse are almost impossible. Therefore, the best way is to find a preconditioner, which satisfies: 1) $P^{-1} \simeq [G^T]^{-1}$ and 2) easy to be calculated.

In order to find such a preconditioner, we go back to the expression of G^T in Eq. (3b).

$$[G^T]_{ai,cj} = \delta_{ac}\delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{bi,cj}K_{abi}}{r_{bi,cj}} \quad (3b)$$

In the right hand of Eq. (3b), the second term denotes the local field corrections caused by surrounding molecules, which is evaluated by Ewald summation method under periodic boundary condition. Suppose the local field effect is mainly determined by the short range correlations, then P can be properly defined by

$$[P]_{ai,cj} = \delta_{ac}\delta_{ij} - \sum_b^{\text{site}} \frac{f_{bi,cj}K_{abi}}{r_{bi,cj}} \quad (\text{with } r_{bi,cj} < r_{cut}) \quad (31)$$

where r_{cut} denotes a cut-off distance in evaluating electrostatic interactions. Using such definition, P can be regarded as a proper approximation of G^T .

After the definition of P , the problem is how to effectively calculate and define the preconditioner P^{-1} . The calculation of matrix inverse is quite time consuming especially when the dimension of matrix is large. Therefore, instead of directly calculating the matrix inverse, we can approximately evaluate it by using more efficient way. Note that the calculation of P by Eq. (31) will result in a sparse matrix of P . Therefore, the inverse of P can be approximately calculated by the incompleted LU decomposition (ILU). The algorithm of LU decomposition is shown in Appendix. The ILU is similar with LU decomposition, however, the results of L and U matrix are also sparse matrix in ILU decomposition. The feature of sparse matrix of L and U contributes to the efficient solution of linear equations.

The iteration procedure of solving Eq. (30) is the same with ordinary SCF calculations. Note that P^{-1} is not calculated during MD simulations, instead, the results of L and U matrix are saved. Inside the SCF iteration, L and U matrix are directly used to solve the linear equations. (For details, see subroutine in conj.f90)

Several comments should be noticed when using precondition:

Overhead of computation: Although the precondition is able to accelerate the convergence of iterative solution, the precondition itself requires substantial computational time. Therefore, it depends on the target systems whether the precondition actually reduces the computational time. For small molecules, such as water, the use of precondition is proved to be worsen due to the large overhead. It should be used for systems containing large molecules, such as octanol.

Interval of iteration: P in Eq. (31) is a function of coordinates of atoms in systems, and used as an approximation of G^T . Therefore, during MD simulation, a P value calculated at a time step could be used over several following MD steps as long as the coordinates of atoms are considered to vary little. In MD simulations, P is calculated every n steps, where n is set to be 20 for default.

Cut-off distance: The cut-off distance r_{cut} in Eq. (31) is also an adjustable parameter. Using a large cut-off results in a longer computational time in calculating P while a faster convergence in the iterative solution of Eq. (30) (because P is close to G^T). Therefore, it should be optimized for target systems. Currently default value is set to be 5 Å.

2 グラフェン導体の鏡像モデル

2.1 サイト電荷の表式

グラフェンのような導体をサイトモデルで扱う際、サイト電荷のゆらぎ（分極）を CRK と類似の形で扱うことができる。(cite: Sprik) グラフェンサイト ($i = 1, \dots, n$) の電荷を Q_i 、外部電位を V_i^0 とするとき、サイト電荷 Q_i を決める条件は

- 電気的中性条件 $\sum_i Q_i = 0$
- 電位が一定 $V_1 = V_2 = \dots = V_N = -\lambda$
ただし、

$$V_i = \alpha Q_i + \sum_{j(\neq i)} \frac{f(r_{ij})Q_j}{r_{ij}} + V_i^0 \quad (32)$$

で、 r_{ij} はサイト i - j 間距離、 $f(r_{ij})$ は damping 関数である。とくに短距離での damping を想定する。第 1 項の αQ_i ($\alpha \geq 0$) は自己相互作用の形であるが、これは分極の reorganization energy とみなされる。

上の条件は行列形に書かれる。

$$\begin{pmatrix} \alpha & \frac{f(r_{12})}{r_{12}} & \dots & \frac{f(r_{1n})}{r_{1n}} & 1 \\ \frac{f(r_{21})}{r_{21}} & \alpha & \dots & \frac{f(r_{2n})}{r_{2n}} & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{f(r_{n1})}{r_{n1}} & \frac{f(r_{n2})}{r_{n2}} & \dots & \alpha & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ \vdots \\ Q_n \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -V_1^0 \\ -V_2^0 \\ \vdots \\ -V_n^0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

この行列は正定値の対称行列である。ここでの外部電位 $\{V_i^0\}$ はグラフェン周囲の部分電荷によって作られるものとみなされる。

グラフェン系の静電エネルギー U は、

$$U = \sum_i Q_i V_i^0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} Q_i Q_j \frac{f(r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i \alpha Q_i^2 \quad (34)$$

で与えられる。電気的中性の拘束条件のもとでの最小値は

$$\frac{\partial}{\partial Q_i} \left[U + \lambda \left(\sum_i Q_i \right) \right] = V_i^0 + \sum_{j(\neq i)} Q_j \frac{f(r_{ij})}{r_{ij}} + \alpha Q_i + \lambda = 0 \quad (35)$$

で、Eq. (32) と一致する。

2.2 Ewald 法の適用

この議論に Ewald 法を使う場合、Eq. (32) や (33) 中の $1/r_{ij}$ が置き換えられることになる。

$$\frac{f(r_{ij})}{r_{ij}} \longrightarrow \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{\text{real}} + \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{\text{recip}} \quad (36)$$

ただし、

$$\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{\text{real}} = \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} f(r_{ij}) \quad (37a)$$

$$\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{\text{recip}} = \frac{4\pi}{L_x L_y L_z} \sum_{\mathbf{G}(\neq 0)} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\alpha^2}\right)}{|\mathbf{G}|^2} \{\cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) + \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_i) \sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)\} \quad (37b)$$

となり、Ewald 計算を行った後では、Eq. (37a) も (37b) の計算も容易に行える。

サイト電荷の更新の手続き： グラフェンサイトの電荷を Q_i 、その他の液体サイトの電荷を q_j として区別する。添字 i はグラフェンサイト、添字 j は液体サイト、 k は両者で共通の添字とする。

1. 各サイト k 上の電位を、両サイトの区別なくまとめて Ewald 法によって求める。

$$V_k = \begin{cases} \sum_i \frac{f(r_{ki})}{r_{ki}} Q_i + \sum_j \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} q_j & (k \text{ が液体サイトのとき}) \\ \sum_i \frac{f(r_{ki})}{r_{ki}} Q_i + \sum_j \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} q_j + \alpha Q_k & (k \text{ がグラフェンサイトのとき}) \end{cases} \quad (38)$$

ここでの電位には Ewald を含めている。グラフェンサイトのときには、自己相互作用分も含めて与えた。

2. 液体サイト ($k = j$)

Eq. (38) の V_j をもとに、液体サイト上の電荷 q_j を CRK によって更新する。

$$q_j \rightarrow q_j^{\text{new}} = q_j^0 + \sum_{j'} K_{jj'} V_{j'} \quad (39)$$

ただし、 q_j^0 は孤立分子のサイト電荷で、ここでの CRK $K_{jj'}$ は、同じ分子内のサイト間でのみ値をもつとしている。

3. グラフェンサイト ($k = i$)

電荷の更新 $Q_i \rightarrow Q_i^{\text{new}} = Q_i + \Delta Q_i$ で、更新分 ΔQ_i は以下の式で与えられる。

$$\begin{pmatrix} \alpha & \frac{f(r_{12})}{r_{12}} & \dots & \frac{f(r_{1n})}{r_{1n}} & 1 \\ \frac{f(r_{21})}{r_{21}} & \alpha & \dots & \frac{f(r_{2n})}{r_{2n}} & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{f(r_{n1})}{r_{n1}} & \frac{f(r_{n2})}{r_{n2}} & \dots & \alpha & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta Q_1 \\ \Delta Q_2 \\ \vdots \\ \Delta Q_n \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -V_1 \\ -V_2 \\ \vdots \\ -V_n \\ 0 \end{pmatrix} \quad (40)$$

この Eq. (40) の行列の各要素 f/r は、Eq. (36), (37a), (37b) から求められる。右辺の V_i は Eq. (38) で与えられる。Eq. (40) の左辺の行列は対称の正定値で、共役勾配法で解ける。

※ Eq. (40) の導出： 更新前の電荷を Q_i^{old} , q_j^{old} とすると、Eq. (35) は

$$\begin{aligned} & \sum_i \frac{f(r_{ki})}{r_{ki}} (Q_i^{\text{old}} + \Delta Q_i) + \sum_j \frac{f(r_{kj})}{r_{kj}} q_j^{\text{old}} + \alpha(Q_k^{\text{old}} + \Delta Q_k) + \lambda = 0 \\ & = \sum_i \frac{f(r_{ki})}{r_{ki}} \Delta Q_i + V_k + \alpha \Delta Q_k + \lambda = 0 \end{aligned}$$

ただし、Eq. (38) 中の Q_i, q_j を $Q_i^{\text{old}}, q_j^{\text{old}}$ とおいて Eq. (38) の V_k を代入した。この最後の形は、Eq. (40) と同じである。

A LU分解

n 次の線形方程式 $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ を解くにあたって、行列 A を分解する。

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{U} \quad (41)$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{21} & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{31} & l_{32} & 1 & & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & \cdots & u_{1n} \\ 0 & u_{22} & u_{23} & \cdots & u_{2n} \\ 0 & 0 & u_{33} & & u_{3n} \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & u_{nn} \end{pmatrix}$$

LU分解の計算手順 1, 2, 3, 4, 5, 6, ...

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} & \cdots & a_{3n} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} & & a_{4n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & a_{n4} & & a_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{21} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{31} & l_{32} & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & l_{n4} & & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & u_{14} & \cdots & u_{1n} \\ 0 & u_{22} & u_{23} & u_{24} & \cdots & u_{2n} \\ 0 & 0 & u_{33} & u_{34} & \cdots & u_{3n} \\ 0 & 0 & 0 & u_{44} & & u_{4n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & & u_{nn} \end{pmatrix}$$

図 3: LU 分解の計算手順。1, 2, 3, 4, 5, 6, ... の順に求められる。

この Eq. (41) は、Figure 3 の順番で求めていくことができる。

1. $\rightarrow u_{11}, \dots, u_{1n}$

$$a_{11} = u_{11}, \quad a_{12} = u_{12}, \quad \cdots, \quad a_{1n} = u_{1n} \quad (42a)$$

2. $\rightarrow l_{21}, \dots, l_{n1}$

$$a_{21} = l_{21}u_{11}, \quad a_{31} = l_{31}u_{11}, \quad \cdots, \quad a_{n1} = l_{n1}u_{11} \quad (42b)$$

3. $\rightarrow u_{22}, \dots, u_{2n}$

$$a_{22} = l_{21}u_{12} + u_{22}, \quad a_{23} = l_{21}u_{13} + u_{22}, \quad \cdots, \quad a_{2n} = l_{21}u_{1n} + u_{2n} \quad (42c)$$

4. $\rightarrow l_{32}, \dots, l_{n2}$

$$a_{32} = l_{31}u_{12} + l_{32}u_{22}, \quad a_{33} = l_{31}u_{13} + l_{32}u_{23} + u_{33}, \quad \cdots, \quad a_{3n} = l_{31}u_{1n} + l_{32}u_{2n} + u_{3n} \quad (42d)$$

5. \vdots

一旦 Eq. (41) の L と U が求められたら、 $A\mathbf{x} = LU\mathbf{x} = \mathbf{b}$ は、次の 2 ステップで簡単に解かれる。

1. $L\mathbf{y} = \mathbf{b}$ — 前進代入

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{21} & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{31} & l_{32} & 1 & & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & \cdots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (43a)$$

2. $U\mathbf{x} = \mathbf{y}$ — 後退代入

$$\begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} & \cdots & u_{1n} \\ 0 & u_{22} & u_{23} & \cdots & u_{2n} \\ 0 & 0 & u_{33} & & u_{3n} \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & u_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (43b)$$