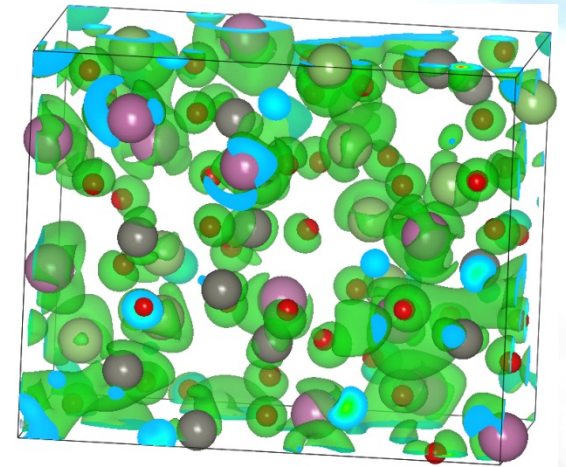
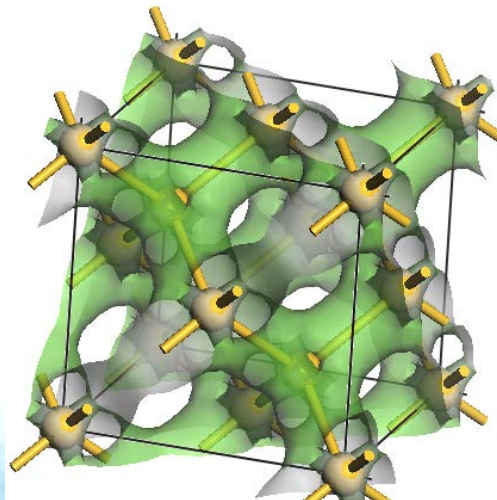
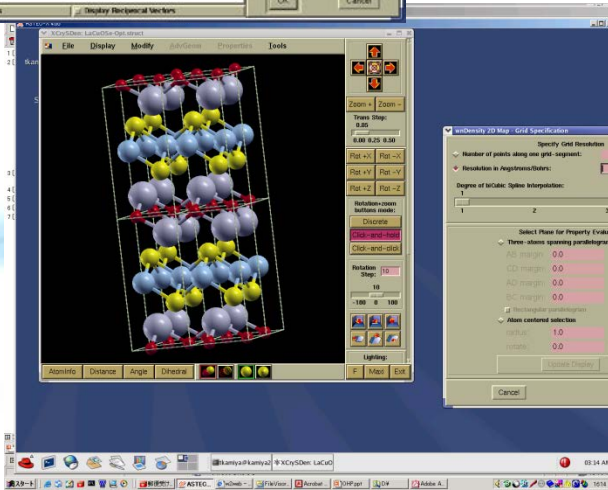
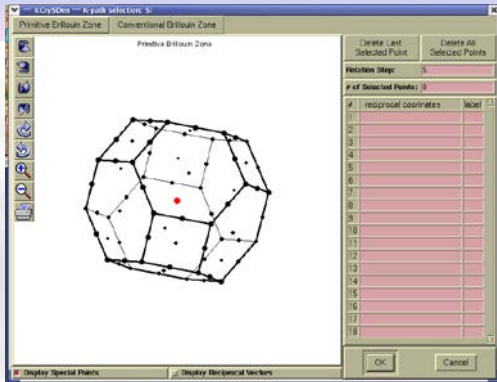


計算材料科学特論

神谷利夫



講義予定

神谷担当講義資料配布: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

- 6月12日 神谷1 (コンピュータの原理)
- 6月15日 神谷2 (数値微分・積分)
- 6月19日 神谷3 (常微分方程式、分子動力学法、補間、平滑化)
- 6月22日 神谷4 (平滑化、線形最小自乗、最適化、方程式の数値解)
- 6月26日 神谷5 (非線形最小自乗、Monte Carlo法、Fourier変換、行列)
- 6月29日 笹川1 (量子論おさらい1)
- 7月 3日 若井1 (微構造形成への応用、Monte Carlo法その1)
- 7月 6日 笹川2 (量子論おさらい2)
- 7月10日 若井2 (微構造形成への応用、Monte Carlo法その2)
- 7月13日 笹川3 (第一原理計算:基礎)
- 7月17日 若井3 (微構造形成への応用、Phase Field法)
- 7月20日 笹川4 (第一原理計算:応用1)
- 7月24日 若井4 (有限要素法その1)
- 7月27日 笹川5 (第一原理計算:応用2)
- 7月31日 若井5 (有限要素法その2)
- 8月 3日 期末試験

平滑化

平滑化 (Smoothing)

・移動平均

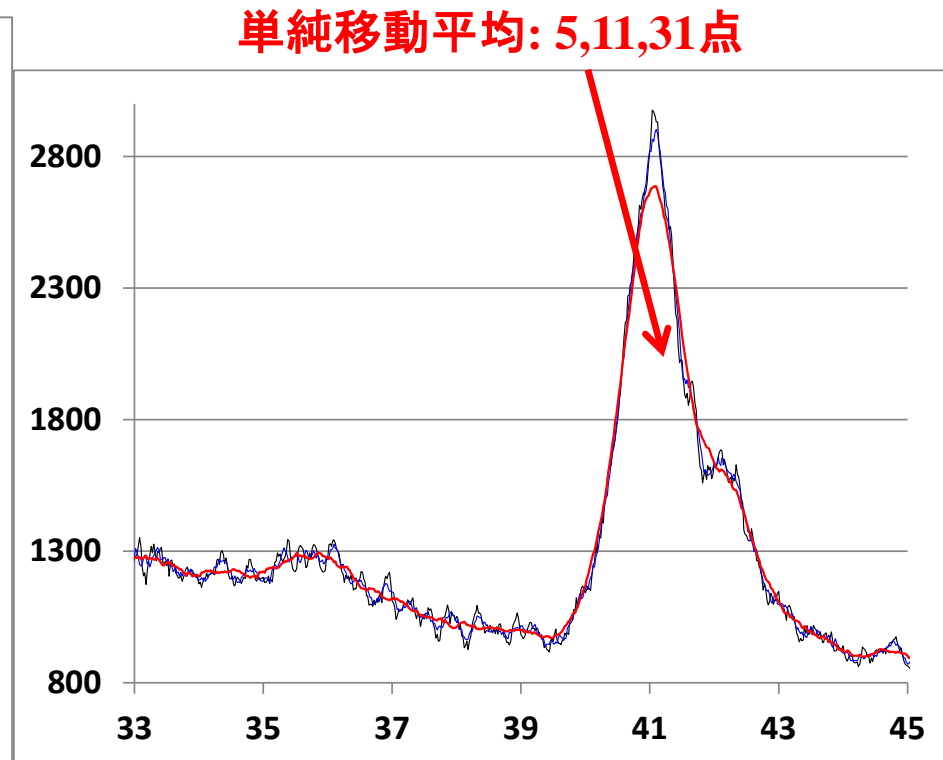
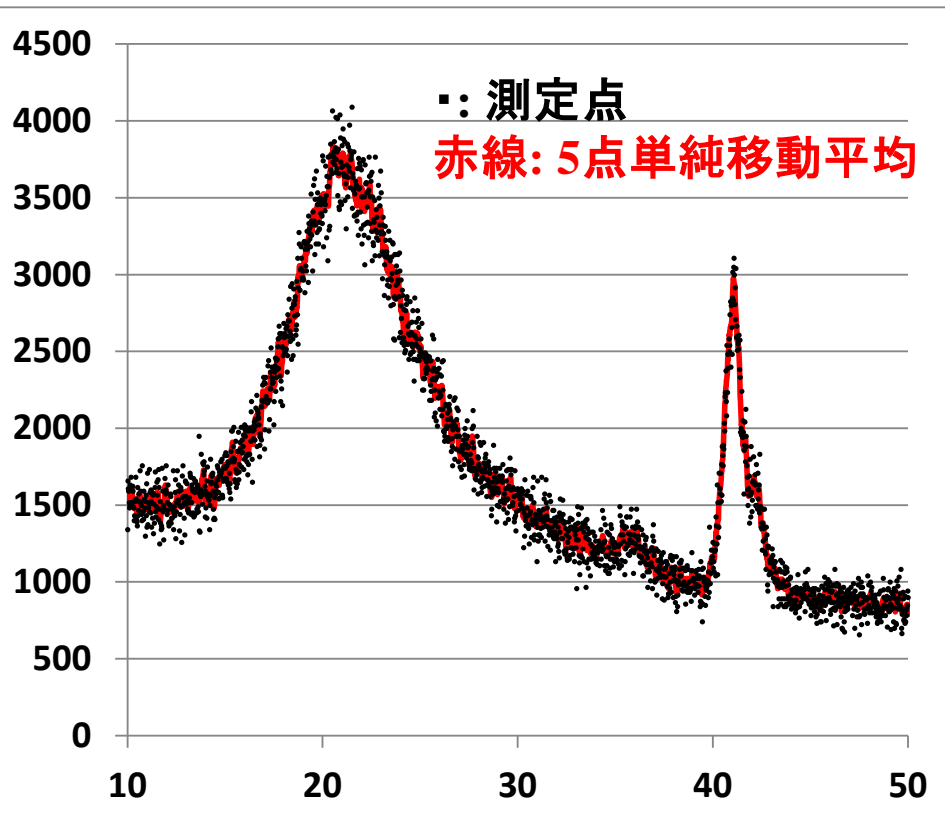
平均に使うデータ点数が多いほど平滑になる

単調関数でない場合にはスペクトル形状が歪む

ピークや谷を持つ場合、ピーク高さ、谷深さが大きく影響を受ける

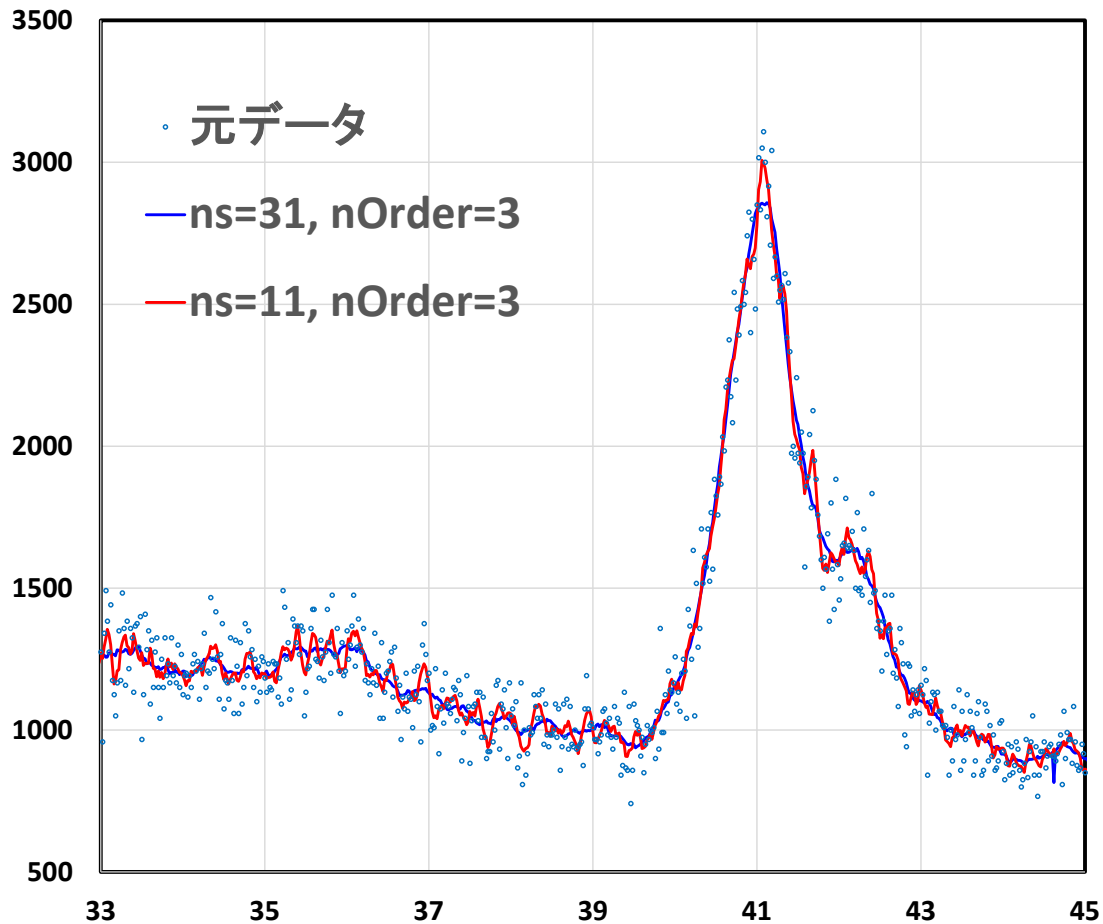
ピーク間隔より多い平滑点数をとるとピークが分離しなくなる

S/N比の悪いXRD回折図形



平滑化: 多項式適合法

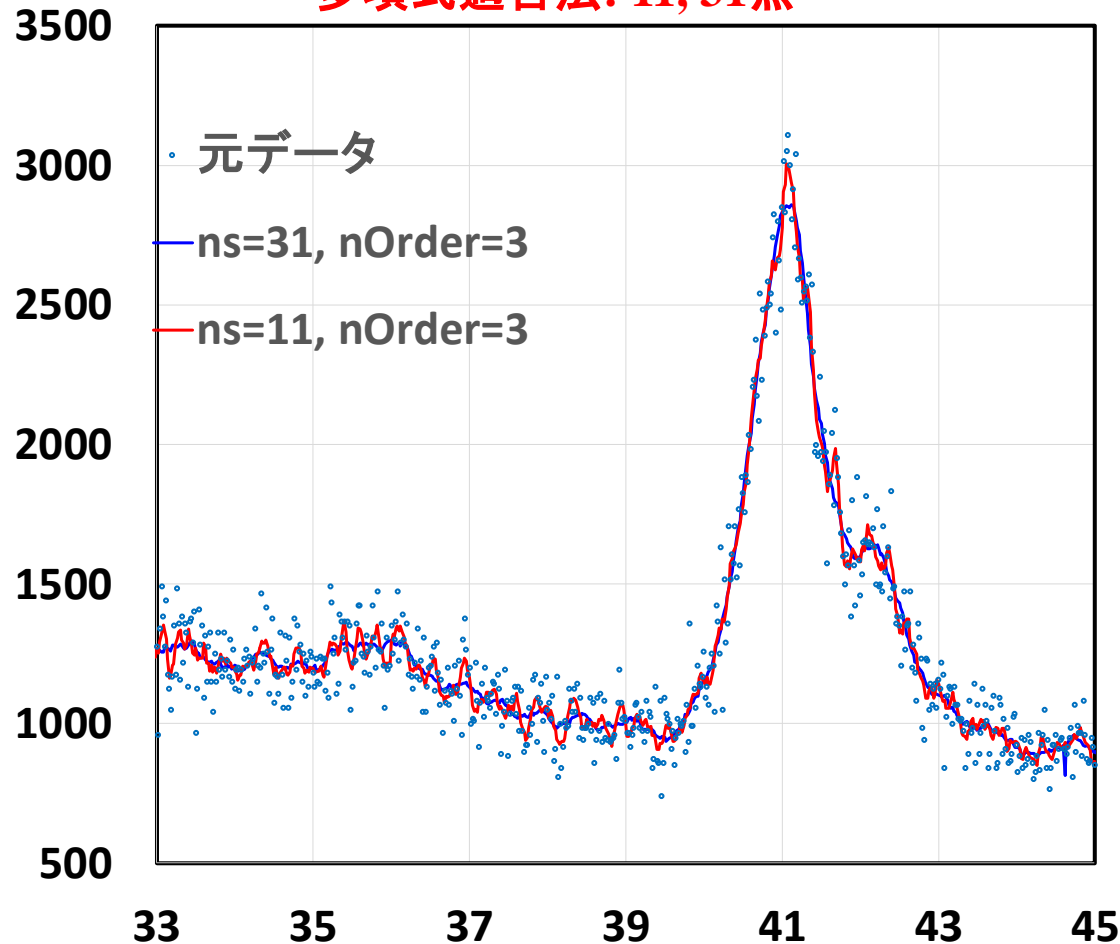
標本点周囲の n_s 点のデータに 次数 n_{order} の多項式を
最小自乗法で求め、標本点の値を内挿する



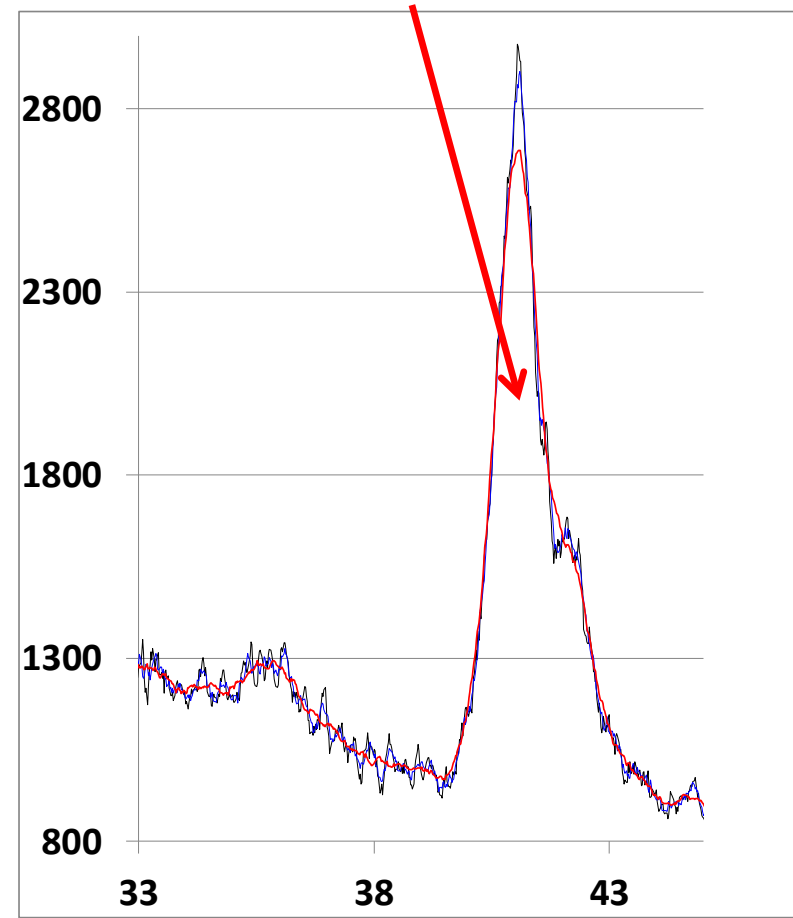
平滑化: 多項式適合法

標本点周囲の n_s 点のデータに 次数 n_{order} の多項式を
最小自乗法で求め、標本点の値を内挿する

多項式適合法: 11, 31点



単純移動平均: 5, 11, 31点



多項式適合法 (Savizky-Golay法) の重み

南茂夫, 科学計測のための波形データ処理, CQ出版社 (1986)

1次の場合は単純移動平均法

2,3次の場合は係数は同じになる

表5.1 2次・3次多項式適合による平滑化重み係数⁴⁾

離散点番号	25	23	21	19	17	15	13	11	9	7	5
-12	-253										
-11	-138										
-10	-33										
-09	62										
-08	147										
-07	222										
-06	287										
-05	342										
-04	387										
-03	422										
-02	447										
-01	462										
00	467										
01	462										
02	447										
03	422										
04	387										
05	342										
06	287										
07	222										
08	147										
09	62										
10	-33										
11	-138										
12	-253										
正規化定数	5175	805	3059	2261	323	1105	143	429	231	21	35

(2m+1)点を用いた2,3次多項式適合の重み

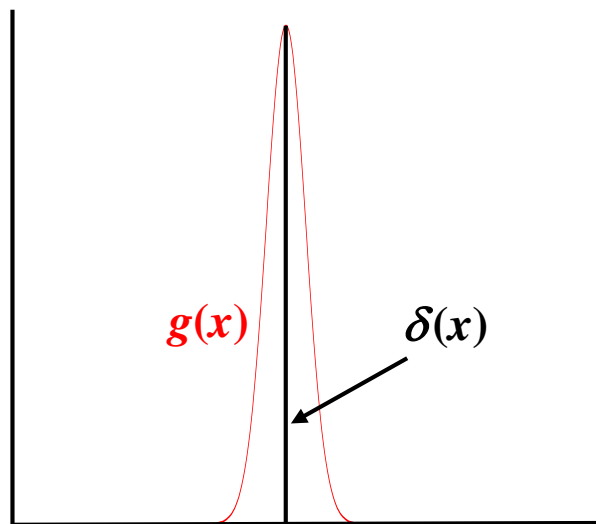
$$w_{23}(j) = \frac{1}{W_{23}} [3m(m+1) - 1 - 5j^2] \quad j = -m, \dots, -1, 0, 1, \dots, m$$

$$W_{23} = (4m^2 - 1)(2m + 3) / 3$$

畳み込み (Convolution)

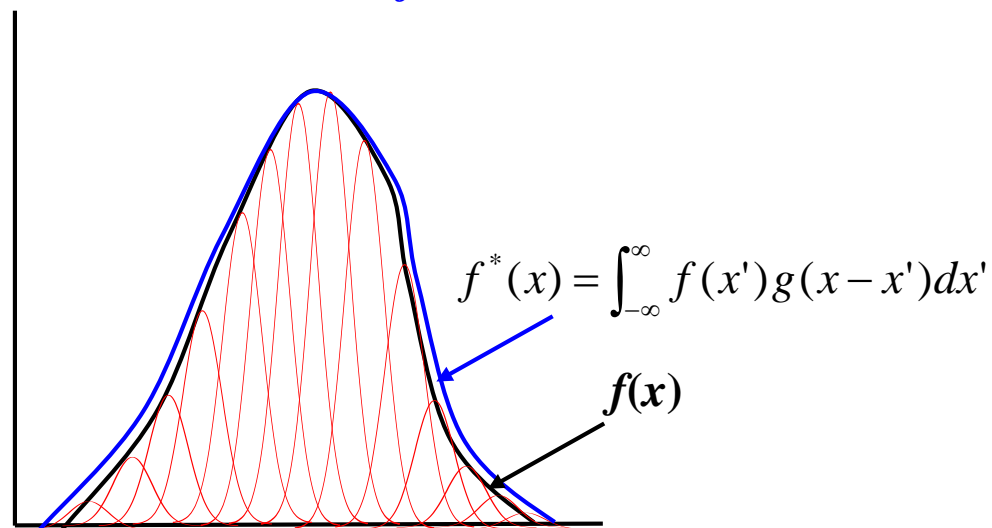
$$(f * g)(x) = f^*(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')dx'$$

試料本来のデータは線幅ゼロ (δ 関数) でも、
測定値は装置関数 $g(x)$ の広がりを持つ



$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)dx = 1$$

試料本来のデータは $f(x)$ でも、
測定されるのは装置関数 $g(x)$ の
畳み込みをした $f^*(x)$



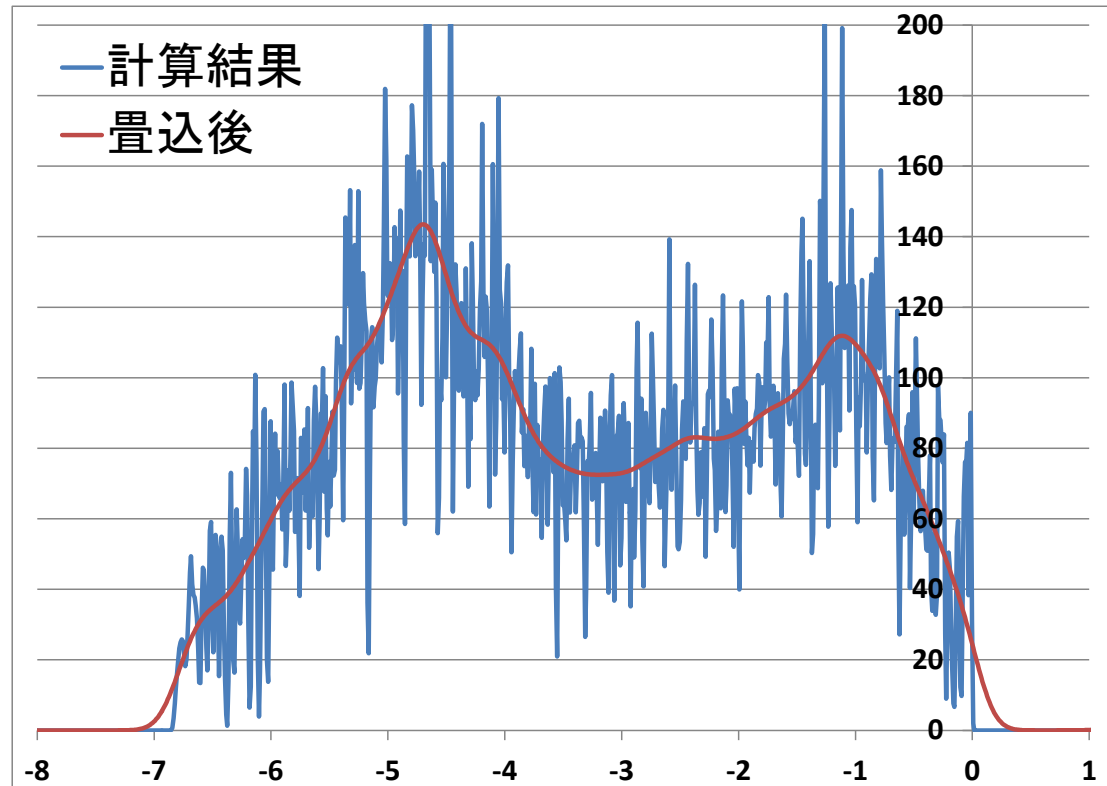
畳み込みによる平滑化 (smearing)

アモルファス InGaZnO_4 の密度汎関数計算で得た状態密度

計算結果: スパイクが多く、みにくい

それぞれのデータにGauss関数の広がりを持たせる

$$G(E) = \exp(-[(E - E_0)/w]^2) \quad (w = 0.2 \text{ eV})$$



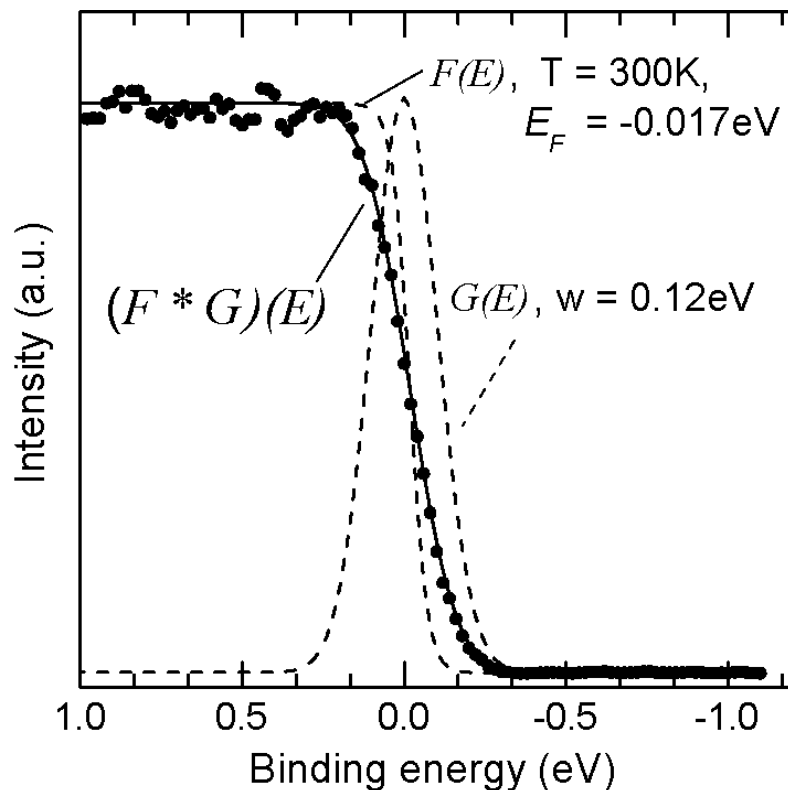
バンドギャップや

価電子帯端エネルギーを出す場合などは w 分の誤差が出る

畳み込み (Convolution)

$$(f * g)(x) = f^*(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')dx'$$

光電子分光スペクトルの例: AuのFermi端



試料本来のスペクトル

$$S(E)$$

装置関数:

$$G(E) = G_0 \exp(-[(E-E_0)/aw]^2)$$

Fermi-Dirac分布:

$$f(E) = 1/(1+\exp[(E-E_F)/k_B T])$$

測定されるスペクトル

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(E')G(E-E')f(E-E')dE'$$

Auのフェルミ端付近の $S(E)$ は一定であることを利用して $G(E)$ が求まる
 $w = 0.12 \text{ eV}$

$G(E)$ がわかると、他の実測スペクトルから逆畳み込みで $S(E)$ がわかる

逆畳み込み (Deconvolution)

$$(f * g)(x) = f * (x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')g(x-x')dx'$$

Fourier変換 $F^*(k) == \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x) \exp(ikx) dx$

Fourier逆変換 $f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(-ikx) dk$
 $g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(k') \exp(-ik'x) dk'$

$$\begin{aligned} F^*(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)g(x-x') \exp(ikx) dx dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left(\int_{-\infty}^{\infty} g(x-x') \exp(ikx) dx \right) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left(\int_{-\infty}^{\infty} g(x) \exp(ik(x+x')) dx \right) dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) G(k) \exp(ikx') dx' \\ &= F(k)G(k) \end{aligned}$$

**$F(k) = F^*(k) / G(k)$ を計算して逆フーリエ変換で $f(x)$ が得られる
=> ノイズなどの影響で精度が悪い**

逆畳み込み (Deconvolution)

南茂夫 編著、科学計測のための波形データ処理、CQ出版 (1986年)

$$f^*(x_i) = N^{-1} \sum_{j=1}^N f(x_j) g(x_i - x_j)$$

$$\begin{pmatrix} f^*_0 \\ f^*_1 \\ \vdots \\ f^*_{N-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_0 & g_{-1} & & g_{-(N-1)} \\ g_1 & g_0 & & \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ g_{N-1} & & \cdots & g_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix}$$

を解くことでDeconvolutionができる

* 直接逆行列を解くのではなく、繰り返し法 (Jacobi法など) で解く

試料本来のスペクトル $S(E)$ を得る場合など

* 装置関数が既知の場合: 直接 $S(E)$ がわかる

* 装置関数がわからない場合:

装置関数形状を仮定し、広がり幅 w を変えながら
スペクトルが最も鋭くなる w を決める

Fourier変換

いくつかの定義がある

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fourier変換} \\ \text{Fourier逆変換} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt \\ f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \end{array}$$

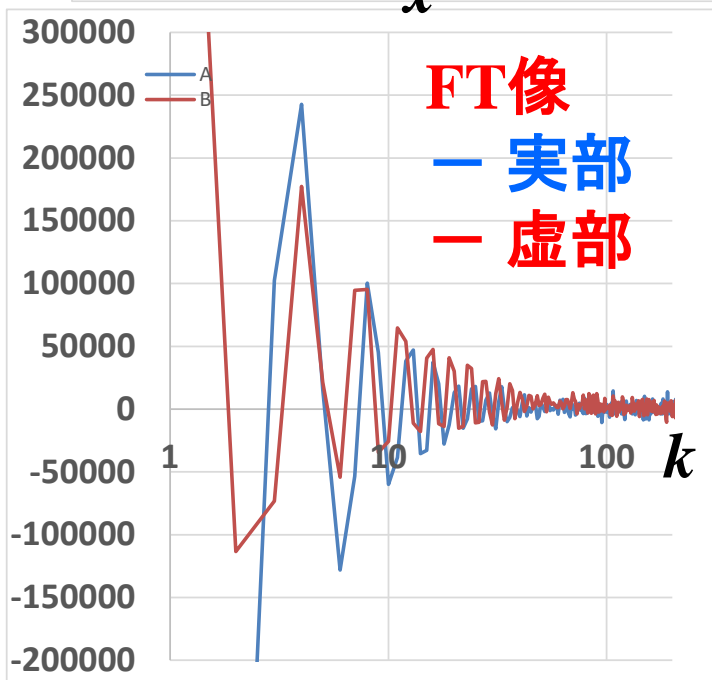
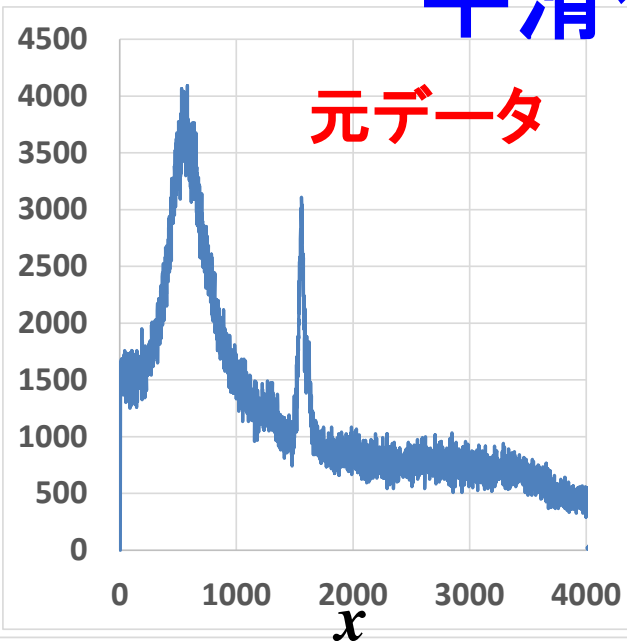
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fourier変換} \\ \text{Fourier逆変換} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i2\pi ft) dt \\ f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i2\pi ft) d\omega \end{array}$$

Fourier変換の特徴

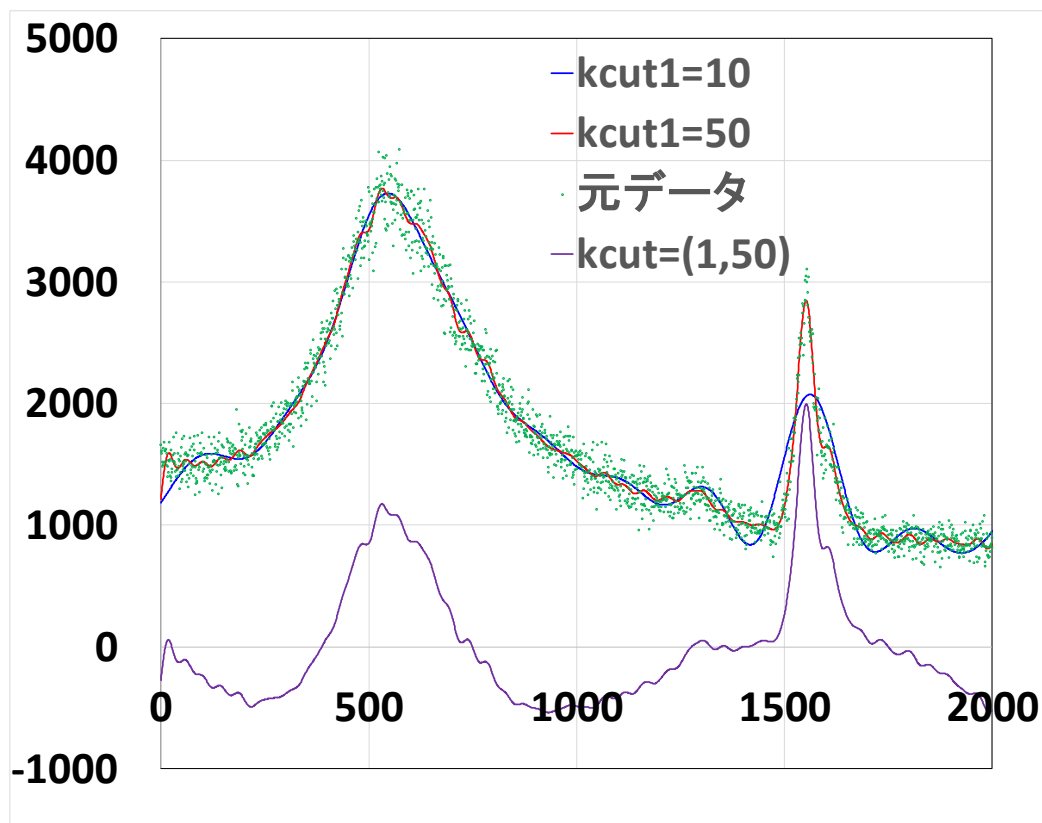
- ・時系列データを周波数データに変換
- ・空間系列データを波数(波長)データに変換
- ・元データの原点はFTデータの全空間に拡張される
- ・元の全空間データはFTデータの原点に還元される

Fourier変換したデータをFourier逆変換すると元のデータに戻る

平滑化: Fourier変換



FTデータの $[k_{\text{cut}0}, k_{\text{cut}1}]$ 外を削除して
逆FTにより平滑化



線形最小自乗法

多数の標本点の近似: 最小化問題

実験値 $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$ が $f(x) = a + bx$ で表されるとするときに、
実験値をもっともよく再現できる a, b はどのように決めるか

※誤差があるので $y_i = f(x_i) + \varepsilon_i$ となる

基本的な考え方

誤差の残差関数 S が最小 (最大) になるように a, b を決める

ミニマックス法: $S = \sum |f(x_i) - y_i|$

最小自乗法 : $S = \sum (f(x_i) - y_i)^2$

$$S = \sum (a + bx_i - y_i)^2$$

$$dS/da = 2\sum (a + bx_i - y_i) = 2an + 2b\sum x_i - 2\sum y_i = 0$$

$$dS/db = 2\sum x_i(a + bx_i - y_i) = 2a\sum x_i + 2b\sum x_i^2 - 2\sum x_i y_i = 0$$

$$\begin{pmatrix} n & \sum x_i \\ \sum x_i & \sum x_i^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_i \\ \sum x_i y_i \end{pmatrix}$$

$f(x) = a + bx + cx^2 + \dots$ などでも、1度の行列計算で解が得られる

ミニマックス近似:多項式

$\max_{a \leq x \leq b} |g(x) - f(x)|$ を最小にする

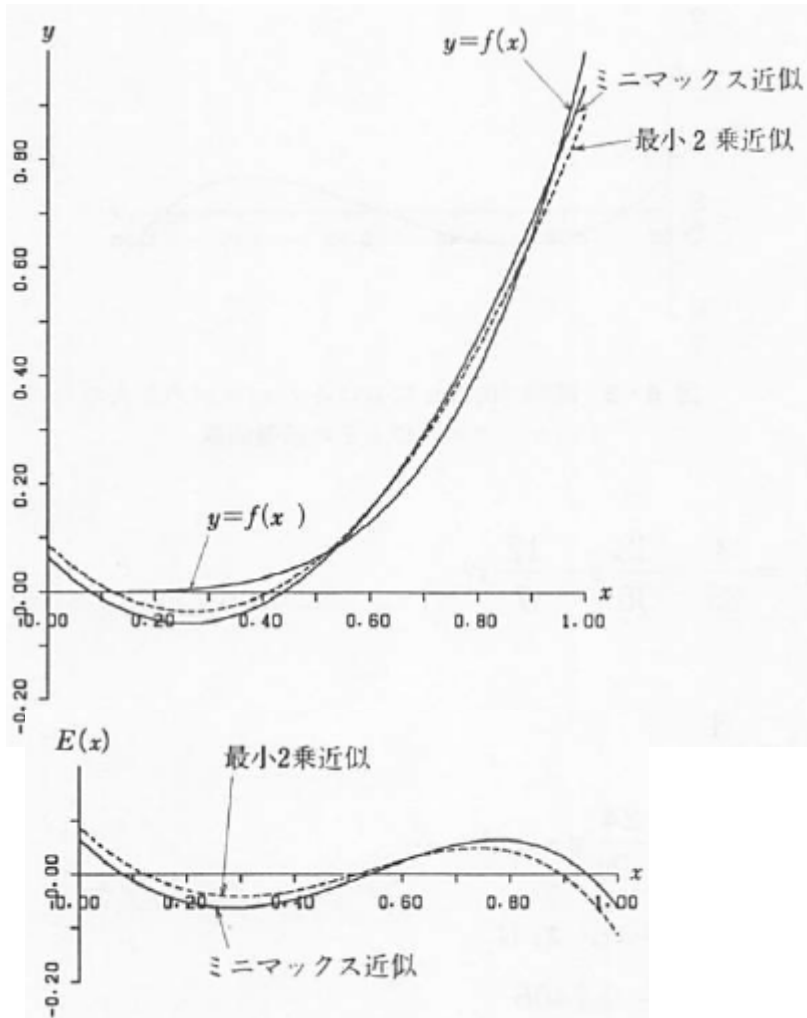


図 6・3 ミニマックス近似と最小2乗近似

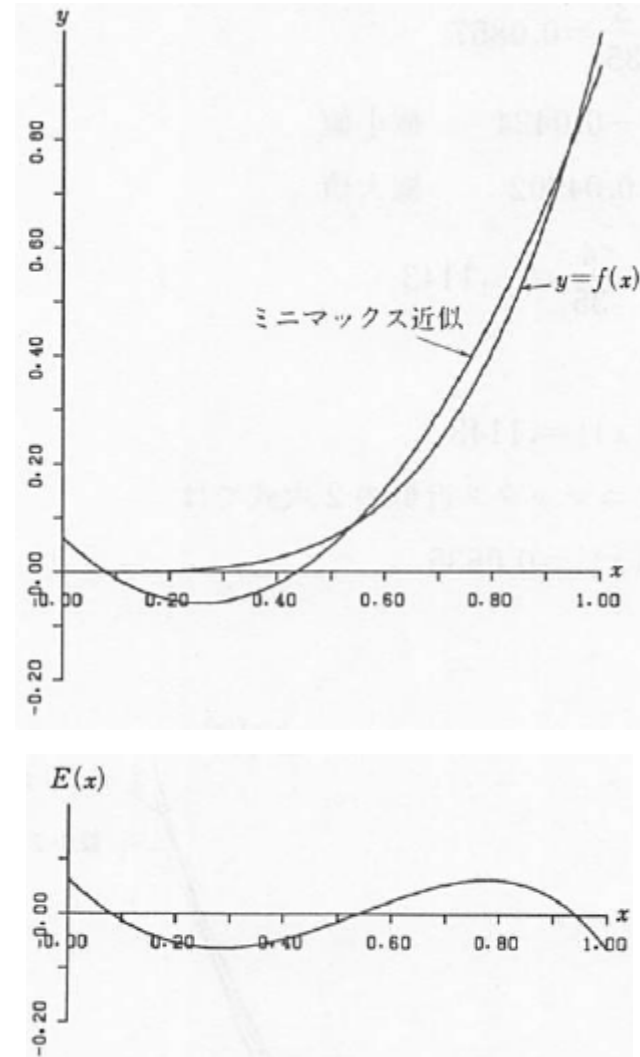


図 6・2 区間 $[0, 1]$ における $f(x)=x^2$ の2次のミニマックス近似とその誤差曲線

線形最小二乘法：多項式

$$f(x) = \sum_{k=0}^n a_k x^k \quad S = \sum_{i=1}^N \left(y_i - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right)^2 \quad \frac{dS}{da_l} = -2 \sum_{i=1}^N x_i^l \left(y_i - \sum_{k=0}^n a_k x_i^k \right) = 0$$

$$\sum_{k=0}^n \sum_{i=1}^N a_k x_i^{k+l} = \sum_{i=1}^N y_i x_i^l \quad (l = 0, 1, \dots, N)$$

$$\begin{pmatrix} n & \sum x_i & \sum x_i^2 & \cdots & \sum x_i^N \\ \sum x_i & \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & & \sum x_i^{N+1} \\ \sum x_i^2 & \sum x_i^3 & \sum x_i^4 & & \sum x_i^{N+2} \\ \vdots & & & \ddots & \\ \sum x_i^N & \sum x_i^{N+1} & \sum x_i^{N+2} & & \sum x_i^{2N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_i \\ \sum y_i x_i \\ \sum y_i x_i^2 \\ \vdots \\ \sum y_i x_i^N \end{pmatrix}$$

線形最小二乗法: 一般関数の場合

$$f(x) = \sum_{k=1}^n a_k f_k(x) \quad S = \sum_{i=1}^N \left(y_i - \sum_{k=1}^n a_k f_k(x_i) \right)^2$$
$$\frac{dS}{da_l} = -2 \sum_{i=1}^N f_l(x_i) \left(y_i - \sum_{k=1}^n a_k f_k(x_i) \right) = 0$$

$$\begin{pmatrix} \sum f_1(x_i)f_1(x_i) & \sum f_1(x_i)f_2(x_i) & \sum f_1(x_i)f_3(x_i) & \cdots & \sum f_1(x_i)f_N(x_i) \\ \sum f_2(x_i)f_1(x_i) & \sum f_2(x_i)f_2(x_i) & \sum f_2(x_i)f_3(x_i) & & \sum f_2(x_i)f_N(x_i) \\ \sum f_3(x_i)f_1(x_i) & \sum f_3(x_i)f_2(x_i) & \sum f_3(x_i)f_3(x_i) & & \sum f_3(x_i)f_N(x_i) \\ \vdots & & & \ddots & \\ \sum f_N(x_i)f_1(x_i) & \sum f_N(x_i)f_2(x_i) & \sum f_N(x_i)f_3(x_i) & & \sum f_N(x_i)f_N(x_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_i f_1(x_i) \\ \sum y_i f_2(x_i) \\ \sum y_i f_3(x_i) \\ \vdots \\ \sum y_i f_N(x_i) \end{pmatrix}$$

$f(x)$ が係数に関して線形であれば、1度の行列計算で最終解が得られる

例: $f(x) = a + b \log x + c/x$

$$f(x, y) = a + bxy + cy/x$$

線形最小自乗法の例: 三斜晶結晶の面間隔

$$d_{hkl}^{-2} = |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|^2$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{31}lh$$

$$S_{11} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a}^* = b^2 c^2 \sin^2 \alpha / V^2$$

$$S_{22} = c^2 a^2 \sin^2 \beta / V^2$$

$$S_{33} = c^2 a^2 \sin^2 \gamma / V^2$$

$$S_{12} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) / V^2$$

$$S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) / V^2$$

$$S_{31} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) / V^2$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

d_{hkl}^{-2} の形に直すと、 S_{ij} に対する線形最小自乗問題になる
得られた S_{ij} から逆格子定数 ($a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$) を計算
=> 格子定数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) を計算する

格子定数の測定

立方晶の場合 $d_{hkl} = \lambda/2 \cdot \sin \theta_{hkl} = a/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$
最小自乗法で a を決定すればいい。

1. 複数の回折線の回折角度 2θ を測定し、指数 hkl を同定する

$$d_{hkl} = \lambda/2 \cdot \sin \theta_{hkl}$$

$$|\mathbf{G}_{hkl}|^2 = \sum S_{ij} h_i h_j = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

2. 最小自乗法により6つの S_{ij} ($i, j=1, 2, 3, S_{ji}=S_{ij}=\mathbf{a}_j^* \cdot \mathbf{a}_i^*$) を決める

$$F = \sum_{h_1, h_2, h_3} \left(\frac{1}{d_{h_1 h_2 h_3}^2} - \sum_{i, j=1, 3} S_{ij} h_i h_j \right)^2 \text{ を最小にする } S_{ij} \text{ を求める}$$

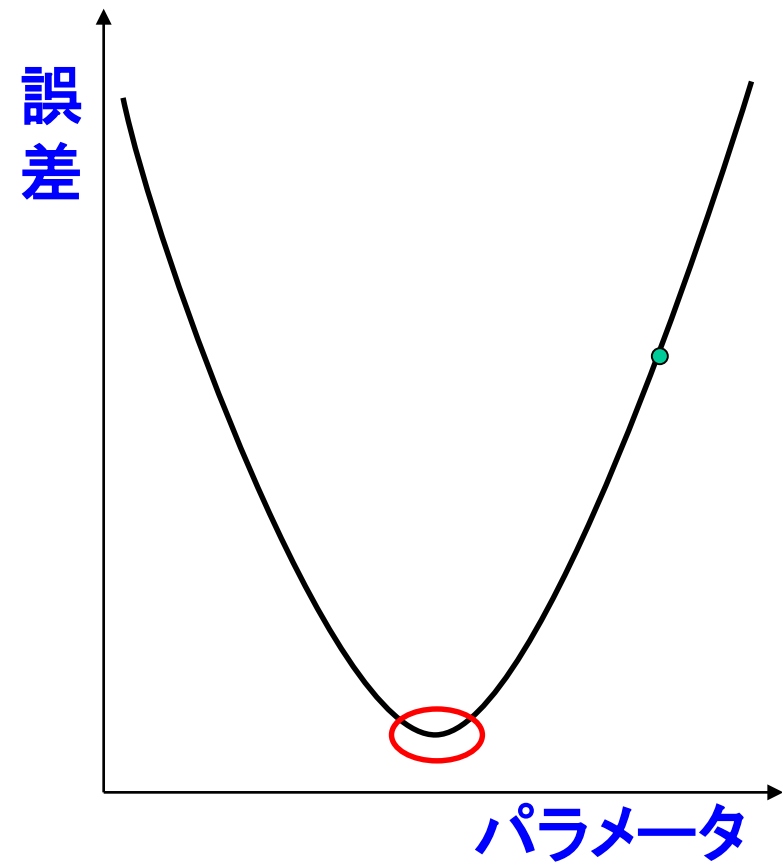
3. 6つの S_{ij} から逆格子パラメータ $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ を計算する

4. 逆格子パラメータから実格子パラメータ $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ を計算する

自己無撞着法

線形最小自乗法

- ・変数に関して
 - 一次 (線形) な関数へのフィッティング
- ・一度の行列計算で必ず最終解が得られる
- ・解は一組しかあり得ない



4次以上の多項式・ 超越方程式の解法

- ・一般に解析的に解けるケースは少ない
- ・コンピュータで数値計算しても、一サイクルの計算で解が出ることも少ない

⇒ 反復計算

簡単な自己無動着計算の例

簡単な例: $g(x) = 0$ の解を求める

$x = g(x) + x = f(x)$ と置き換えると、SCF計算で解ける

注意: 多くの場合、良い方法ではない

単純なやり方

初期値 x_0

第1 iteration: $x_1 = f(x_0)$

第2 iteration: $x_2 = f(x_1) \dots$

収束しにくい: 発散、振動

Mixing factor (混合係数) k_{mix} により収束を安定化

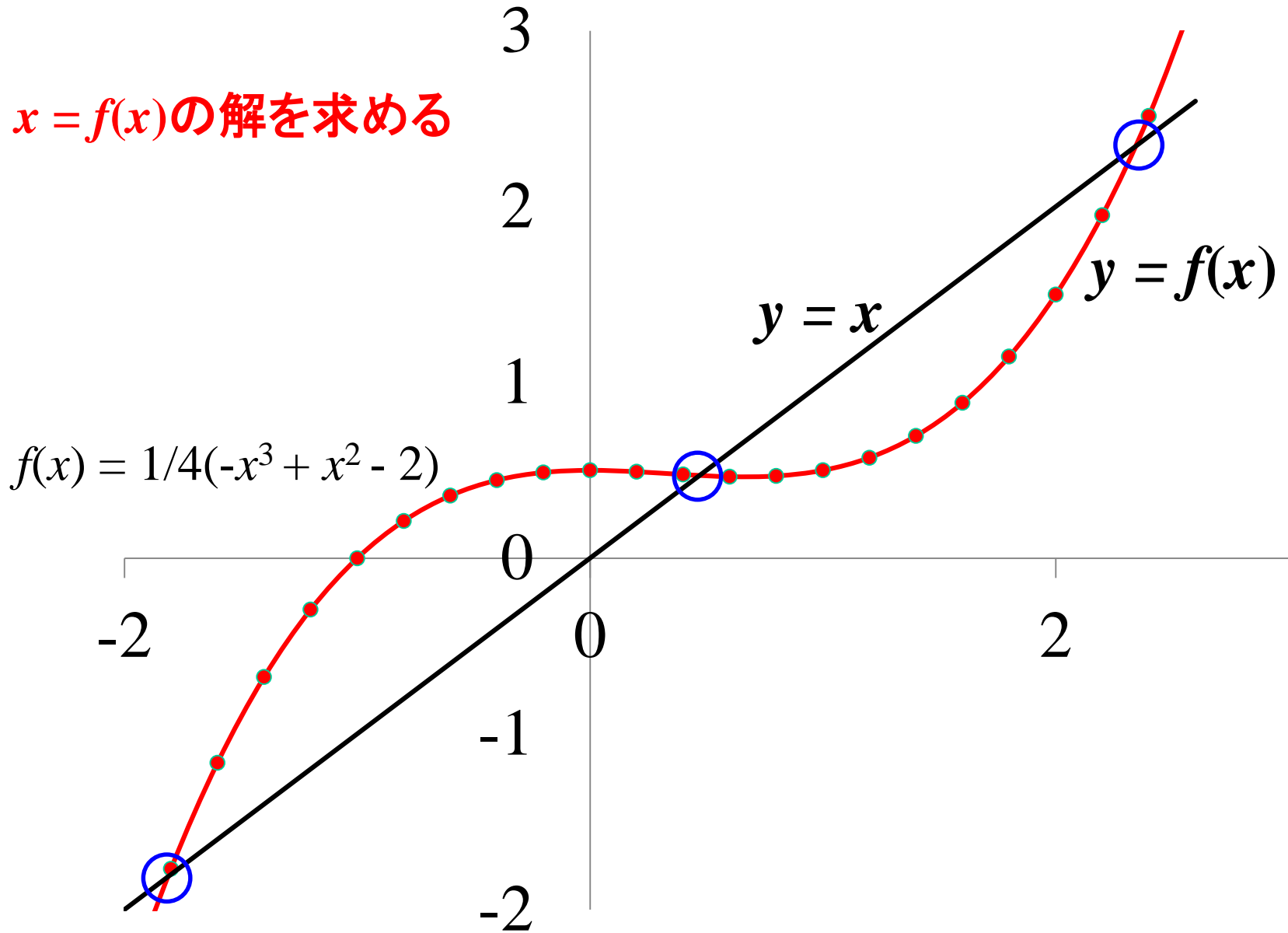
初期値 x_0

第1 iteration: $x_1 = f(x_0) \Rightarrow x_1' = (1 - k_{\text{mix}}) x_0 + k_{\text{mix}} x_1$

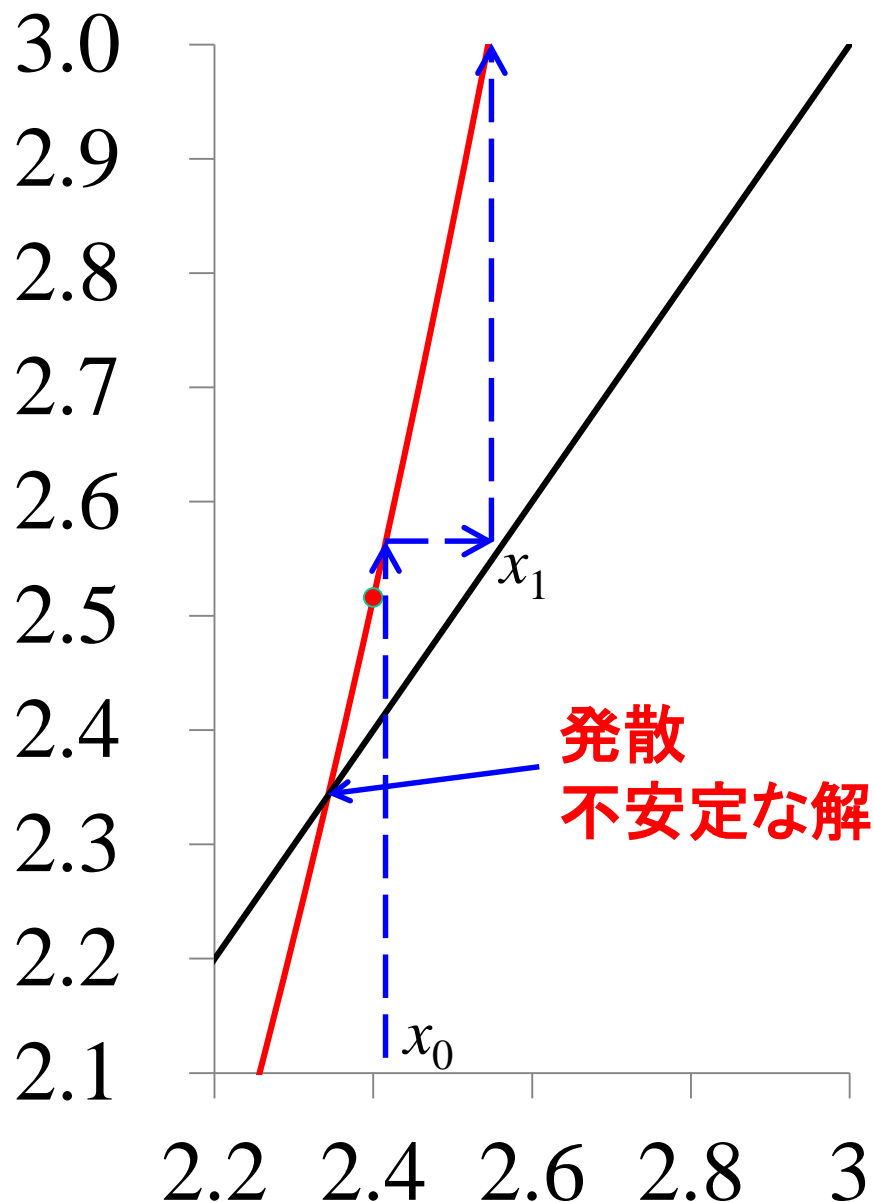
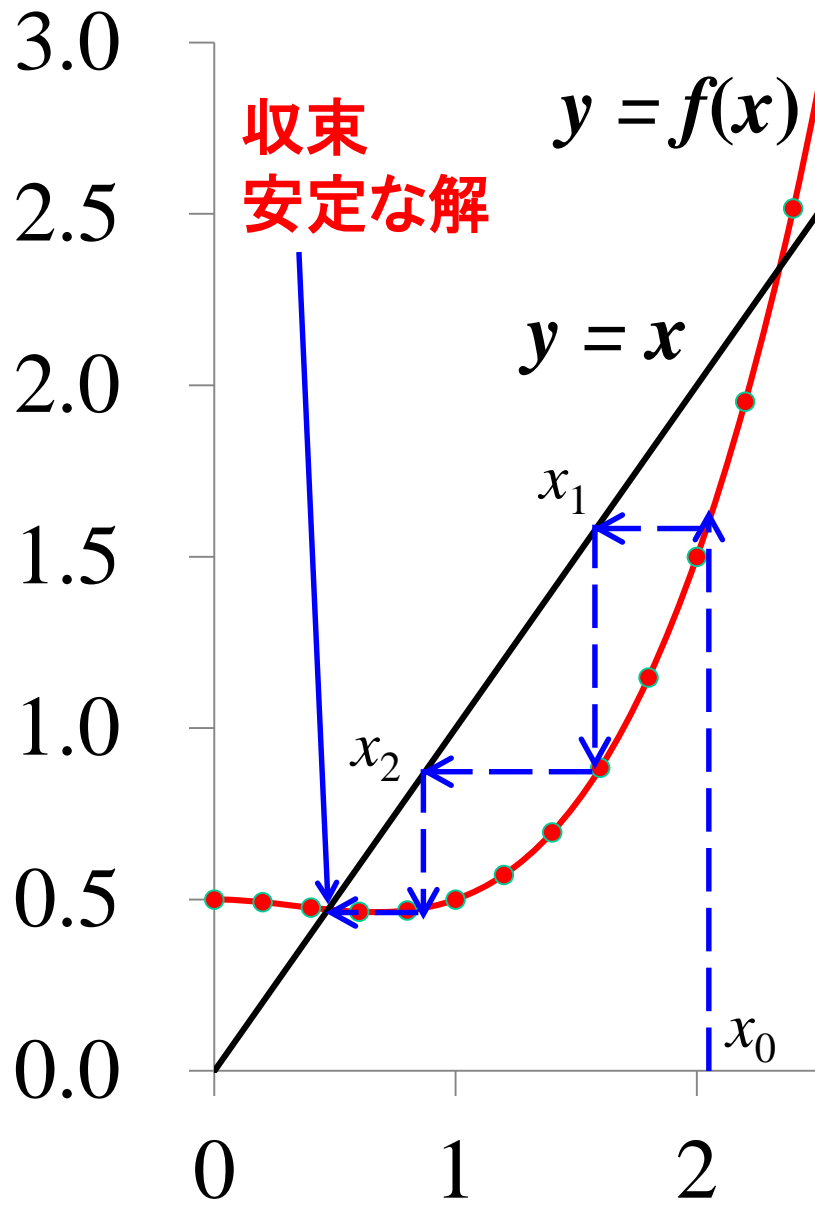
第2 iteration: $x_2 = f(x_1')$

簡単な自己無動着計算の例: 図解

$x = f(x)$ の解を求める



簡単な自己無動着計算の例: 収束過程



交点で $f'(x) < 1$ でなければいけない

SC計算の例: 直列抵抗のあるダイオード

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e}{nkT}(V - RI)\right) - 1 \right]$$

$$I_i = I_0 \left[\exp\left(\frac{e}{nkT}(V - RI_{i-1})\right) - 1 \right]$$

で、 $I_i = I_{i-1}$ になるまで繰り返す

- ・初期値として、たとえば、ダイオードと R に $V/2$ がかかっているとする
- ・不安定なSC計算のため、mixing factor k を調整する

i	I	Ical	error	I0=	1.E-12	A
0	2	-1E-12	2	n=	1	
1	1.8	-1E-12	1.8	T=	300	K
2	1.62	-1E-12	1.62	R=	1	ohm
3	1.458	-1E-12	1.458	V=	1	
4	1.3122	-1E-12	1.3122			
5	1.18098	-1E-12	1.18098	k=	0.1	
6	1.062882	-9.1E-13	1.06288			
7	0.956594	4.31E-12	0.95659			
8	0.860934	2.09E-10	0.86093			
9	0.774841	5.77E-09	0.77484			
10	0.697357	1.14E-07	0.69736			
11	0.627621	1.66E-06	0.62762			
12	0.564859	1.86E-05	0.56484			
13	0.508375	0.000163	0.50821			
14	0.457554	0.00115	0.4564			
15	0.411914	0.006655	0.40526			
16	0.371388	0.031631	0.33976			
17	0.337412	0.116849	0.22056			
18	0.315356	0.272927	0.04243			
19	0.311113	0.321305	0.01019			
20	0.312132	0.308953	0.00318			
21	0.311814	0.312754	0.00094			
22	0.311908	0.311626	0.00028			
23	0.31188	0.311965	8.5E-05			
24	0.311888	0.311863	2.5E-05			
25	0.311886	0.311893	7.6E-06			
26	0.311887	0.311884	2.3E-06			

第一原理計算:

自己無撞着 (SCF: self-consistent field) 計算

- ・一電子波動関数のハミルトニアンには電子密度として、波動関数が含まれている

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\rho_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m + V_{xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

- ・最初の計算では、電子密度 ρ_{ini} を何らかの方法で計算する必要がある:
原子の電子密度の和など



- ・計算して得られた波動関数 $\phi_m(\mathbf{r}_m)$ から求めた「電子密度 ρ_{fin} 」は、
波動関数を解く際に用いたものとは違う



ρ_{ini} と ρ_{fin} は一致しないと、物理的意味がない

- ・より整合性が高いだろうと考えられる電子密度 ρ_{new} を推定し、
同様の計算を行う

SCFサイクル

$\rho_{fin} = \rho_{ini}$ になるまで繰り返す

例: $\rho_{new} = \rho_{ini} + k_{mix}(\rho_{fin} + \rho_{ini})$

k_{mix} : **Mixing factor**

SCFサイクルでの計算が発散しないようにかける係数。

1に近い値を使うと発散しやすくなる。

2回以上までの電子密度を使い、推定精度を高める方法などがあるらしい
(Broydenの方法?)

VASPのSCF/構造緩和計算過程の例

```
tkamiya@csrv0:~/Work/LaCrAsO/SpinPolarized
ファイル(E) 編集(E) 表示(V) 端末(T) タブ(B) ヘルプ(H)
 1 F= -.24922201E+03 E0= -.24922201E+03 d E =-.249222E+03 mag= 17.6753
curvature: 0.00 expect dE= 0.000E+00 dE for cont linesearch 0.000E+00
trial: gam= 0.00000 g(F)= 0.620E+00 g(S)= 0.305E-01 ort = 0.000E+00 (trialstep = 0.100E+01)
)
search vector abs. value= 0.650E+00
bond charge predicted
  N      E      dE      d eps      ncg      rms      rms (c)
DAV: 1  -0.249256423264E+03 -0.24926E+03 -0.54781E+01 3528 0.200E+01 0.196E+00
DAV: 2  -0.249670978228E+03 -0.41455E+00 -0.52988E+00 4416 0.955E+00 0.161E+00
DAV: 3  -0.249672461360E+03 -0.14831E-02 -0.53814E-01 4640 0.336E+00 0.153E+00
DAV: 4  -0.249667045995E+03 0.54154E-02 -0.45192E-01 4632 0.183E+00 0.129E+00
DAV: 5  -0.249662986402E+03 0.40596E-02 -0.16171E-01 4664 0.134E+00 0.113E+00
DAV: 6  -0.249664501455E+03 -0.15151E-02 -0.86520E-02 4520 0.152E+00 0.943E-01
DAV: 7  -0.249658663938E+03 0.58375E-02 -0.36669E-02 4626 0.103E+00 0.315E-01
DAV: 8  -0.249657255947E+03 0.14080E-02 -0.11030E-02 4432 0.529E-01 0.406E-01
DAV: 9  -0.249656661683E+03 0.59426E-03 -0.64937E-03 3424 0.480E-01 0.219E-01
DAV: 10 -0.249654538004E+03 0.21237E-02 -0.11755E-03 2528 0.225E-01 0.151E-01
DAV: 11 -0.249654612437E+03 -0.74432E-04 -0.11566E-03 2520 0.213E-01
 2 F= -.24965461E+03 E0= -.24965461E+03 d E =-.432599E+00 mag= 18.2912
trial-energy change: -0.432599 1.order -0.416777 -0.650072 -0.183481
step: 1.3105(harm= 1.3932) dis= 0.06748 next Energy= -249.683568 (dE=-0.462E+00)
bond charge predicted
  N      E      dE      d eps      ncg      rms      rms (c)
DAV: 1  -0.249658788237E+03 -0.24966E+03 -0.53760E+00 3536 0.623E+00 0.599E-01
DAV: 2  -0.249698102900E+03 -0.39315E-01 -0.48908E-01 4528 0.303E+00 0.671E-01
```

自己無動着計算 (反復計算)

$f(x, \rho(x)) = 0$ の解を求める:

$\rho(x)$ がわかっていれば比較的簡単に解ける場合

1. $\rho(x)$ を仮定して $f(x, \rho(x)) = 0$ を解き、近似解 x_i を得る
2. x_i から $\rho(x_i)$ を計算し、 $f(x, \rho(x_i)) = 0$ を解き、近似解 x_{i+1} を得る
3. $|\rho(x_{i+1}) - \rho(x_i)|, |x_{i+1} - x_i|$ が必要な精度に達するまで、2. を繰り返す

自己無動着計算 (Self-consistent approach) と呼ぶ

x_{i+1} を直接 x_i に使うと発散しやすい

=> Mixing factor (混合係数) k_{mix} により収束を安定化

初期値 x_0

第1 iteration: $x_1 = f(x_0) \Rightarrow x_1' = (1 - k_{\text{mix}}) x_0 + k_{\text{mix}} x_1$

第2 iteration: $x_2 = f(x_1') \dots$

自己無撞着計算の問題

- ・収束しない解があり得る

$x = f(x)$ の解を求める場合、
交点で $f'(x) < 1$ でなければいけない
=> 式変形で回避できる可能性

- ・収束が不安定

mixing factorで改善できる可能性

多くの場合、Newton法など、他の方法を使った方が良い

- ・SC計算が有効な場合

初期値が最適解に近い

自己無撞着変数の方程式への影響が小さい

自己無撞着変数の収束特性が良く、予測できる場合

超越方程式の解法

Newton-Raphson法

$f(x) = 0$ の解を求める

$$f(x_0 + dx) = f(x_0) + dx f'(x_0) \sim 0$$

$$\Rightarrow x_1 = x_0 + dx = x_0 - f(x_0) / f'(x_0)$$

計算では $f'(x_0)$ を差分計算で置き換えられる

割線法 (セカント法、はさみうち法):

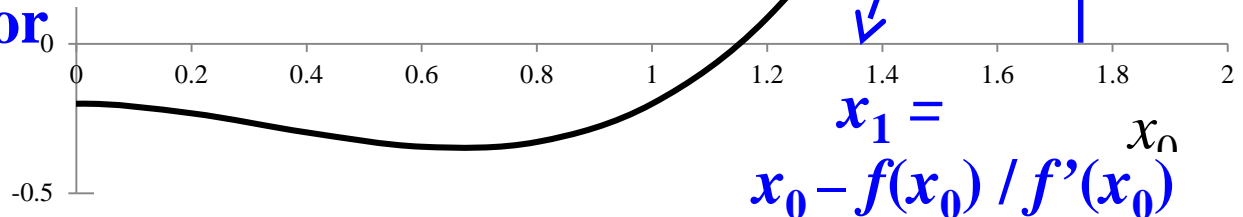
$$f'(x) = (f(x_n) - f(x_{n-1})) / (x_n - x_{n-1})$$

を使う。 $f(x)$ の計算回数が少なくなる

発散を抑える工夫で様々な派生がある

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k) / (f'(x_k) + \lambda)$$

λ : Dumping Factor



収束過程の比較

$f(x) = \exp(x) - 3x = 0$ (初期値 $x = 0$) 精確値 0.619061

Newton-Raphson (Dumping factor = 0)

1	0.5	
2	0.610059654958962	0.110059654958962
3	0.61899677974154	0.00893712478257794
4	0.619061283355313	6.4503613773092e-005
5	0.619061286735945	3.38063244722622e-009
6	0.619061286735945	-1.94296000199483e-016

Newton-Raphson (Dumping factor = 0.1)

1	0.476190476190476	
2	0.597901649246081	0.121711173055605
3	0.617090542717403	0.0191888934713221
4	0.618900291486661	0.00180974876925825
5	0.619048316423879	0.000148024937217564
6	0.619060243007723	1.19265838440254e-005
7	0.619061202754359	9.59746635487409e-007
8	0.619061279978579	7.72242198569211e-008
9	0.619061286192231	6.21365241490959e-009
10	0.619061286692197	4.99965669237101e-010
11	0.619061286732425	4.0228535713285e-011

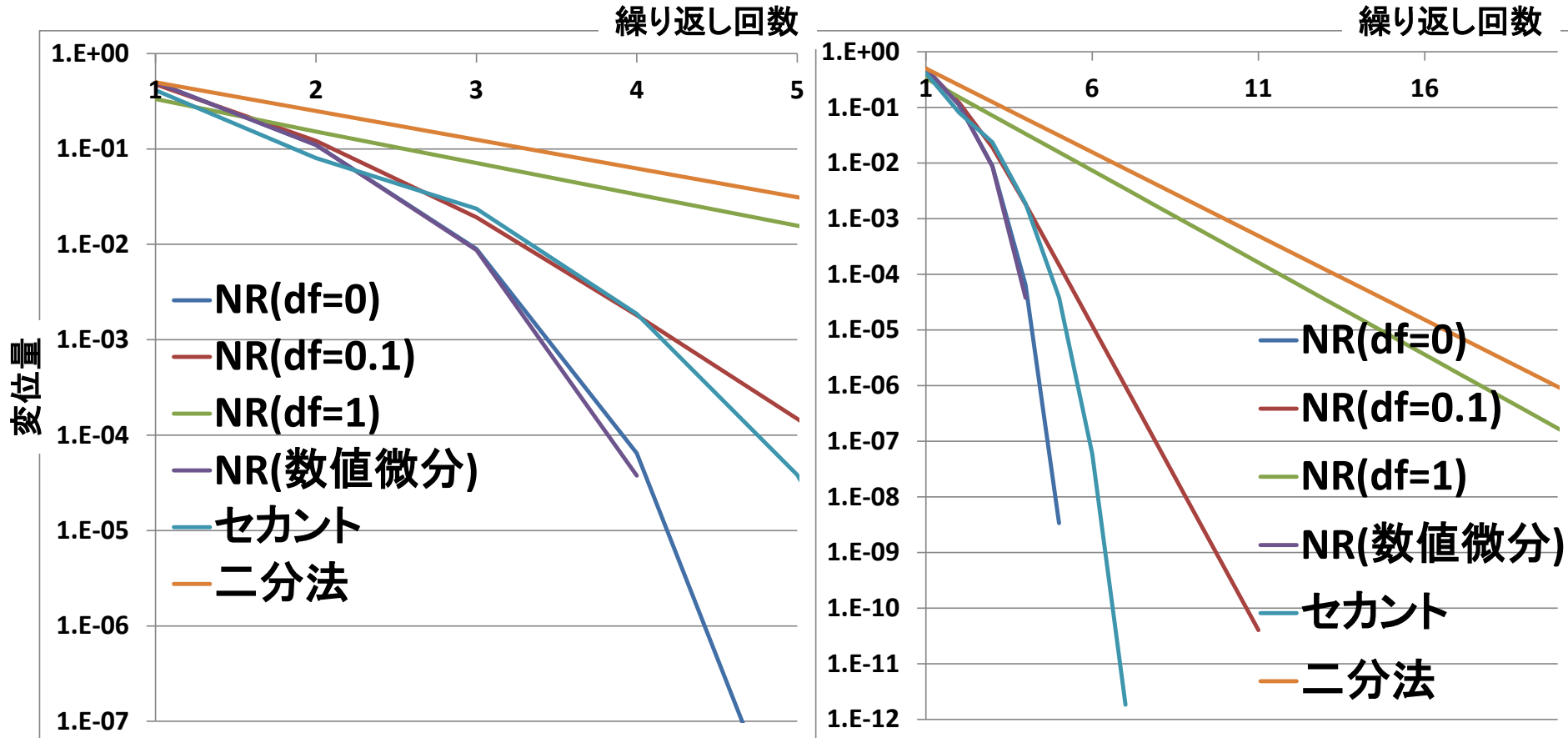
Newton-Raphson (Dumping factor = 1.0)

1	0.333333333333333	
2	0.485235618882813	0.15190228554948
3	0.556317491275292	0.0710818723924794
4	0.589692022113926	0.0333745308386341
5	0.605333177012923	0.0156411548989961
6	0.612649553494255	0.00731637648133212
7	0.616067929129785	0.00341837563553035
8	0.617664103982484	0.00159617485269905
9	0.618409199563502	0.00074509558101794
10	0.618756961315507	0.000347761752005284
11	0.618919262817103	0.000162301501596124
12	0.618995007056658	7.57442395542543e-005

収束過程の比較

$f(x) = \exp(x) - 3x = 0$ (初期値 $x = 0$)

精確値 0.619061



NR: Newton-Raphson法
df: Dumping Factor

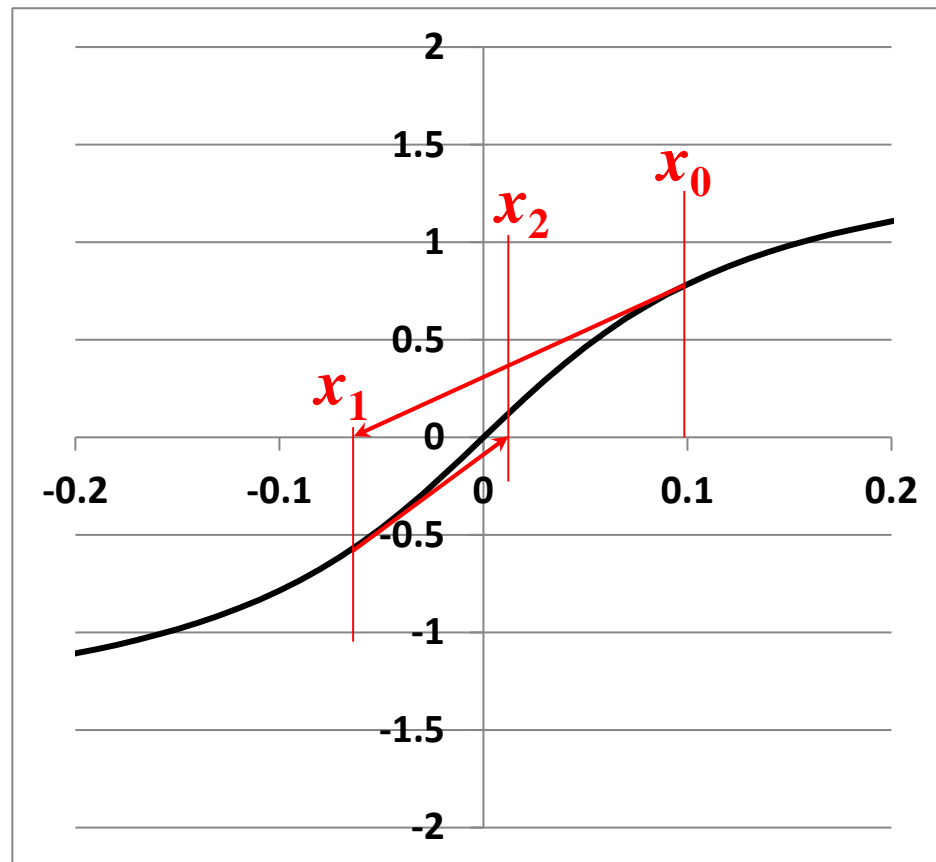
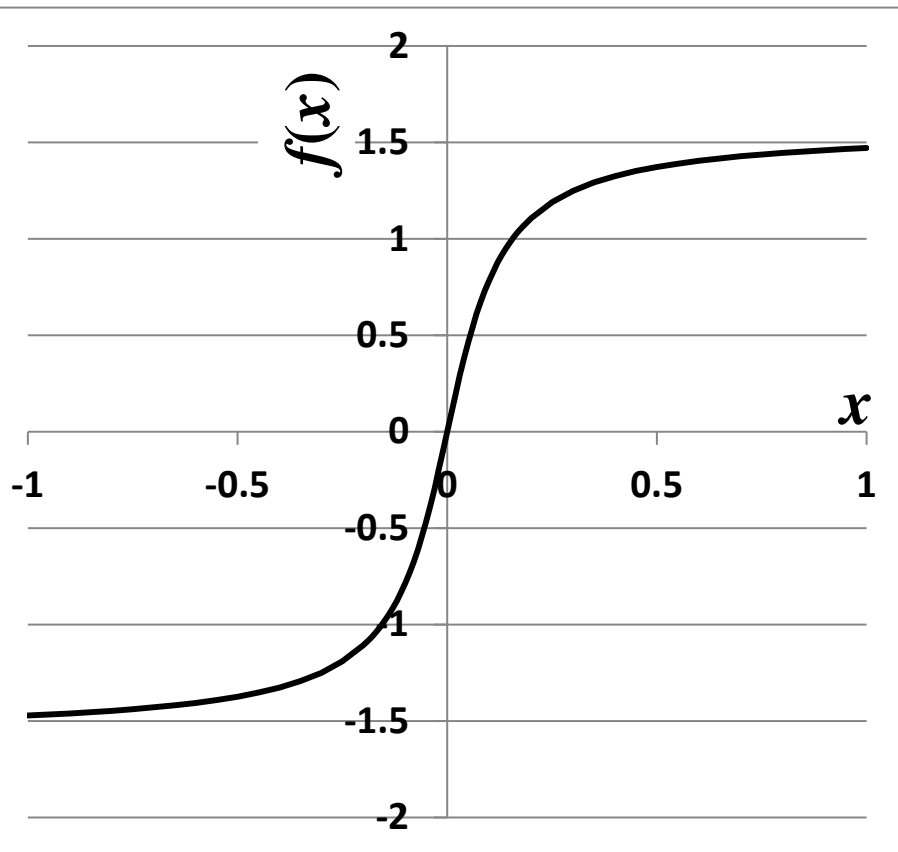
Newton法が難しい例

$$f(x) = \tan^{-1}(10x)$$

初期値 $x = 0.1$

収束する場合

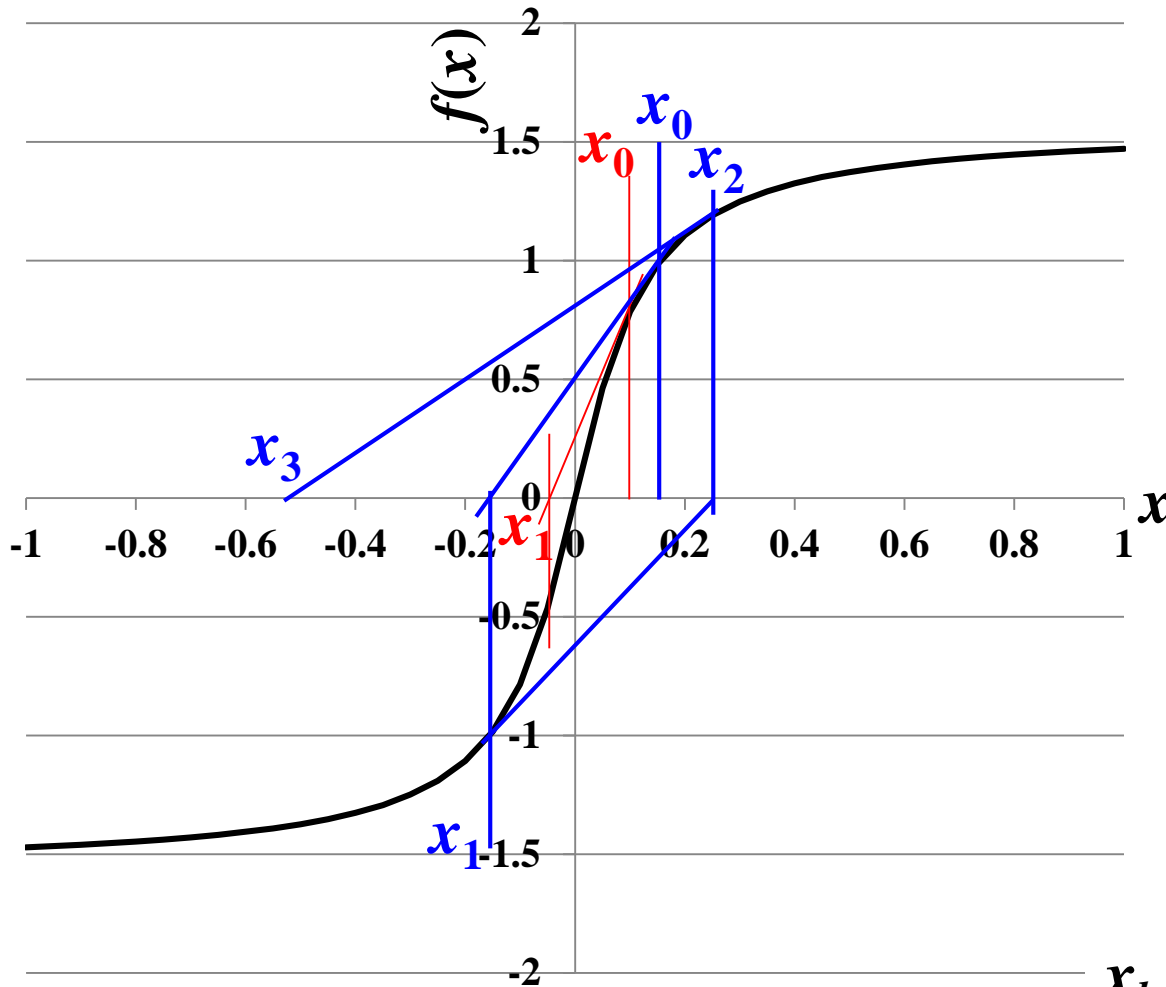
i	x	f(x)	df/dx	dx
0	0.1	0.7854	5	-0.1571
1	-0.05708	-0.5187	7.54257	0.06877
2	0.011686	0.11633	9.86527	-0.0118
3	-0.00011	-0.0011	9.99999	0.00011
4	1.15E-10	1.2E-09	10	-1E-10



Newton法が難しい例

$$f(x) = \tan^{-1}(10x)$$

初期値 $x = 0.15$



発散する場合 ($\lambda = 0$)

i	x	f(x)	df/dx	dx
0	0.15	0.98279	3.07692	-0.3194
1	-0.16941	-1.0375	2.58404	0.40152
2	0.232112	1.164	1.56553	-0.7435
3	-0.51141	-1.3777	0.36827	3.74095
4	3.229546	1.53984	0.00958	-160.76
5	-157.529	-1.5702	4E-06	389644
6	389486.7	1.5708	1.1E-12	-1E+12

ダンピングファクターで
収束を安定化 ($\lambda = 1$)

i	x	f(x)	df/dx	dx
0	0.15	0.98279	3.07692	-0.2411
1	-0.09106	-0.7387	5.46675	0.11422
2	0.023161	0.2276	9.49088	-0.0217
3	0.001466	0.01466	9.99785	-0.0013
4	0.000133	0.00133	9.99998	-0.0001
5	1.21E-05	0.00012	10	-1E-05
6	1.1E-06	1.1E-05	10	-1E-06
7	1E-07	1E-06	10	-9E-08
8	9.09E-09	9.1E-08	10	-8E-09
9	8.27E-10	8.3E-09	10	-8E-10

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k) / (f'(x_k) + \lambda)$$

λ : Damping Factor

熱平衡状態での計算手順

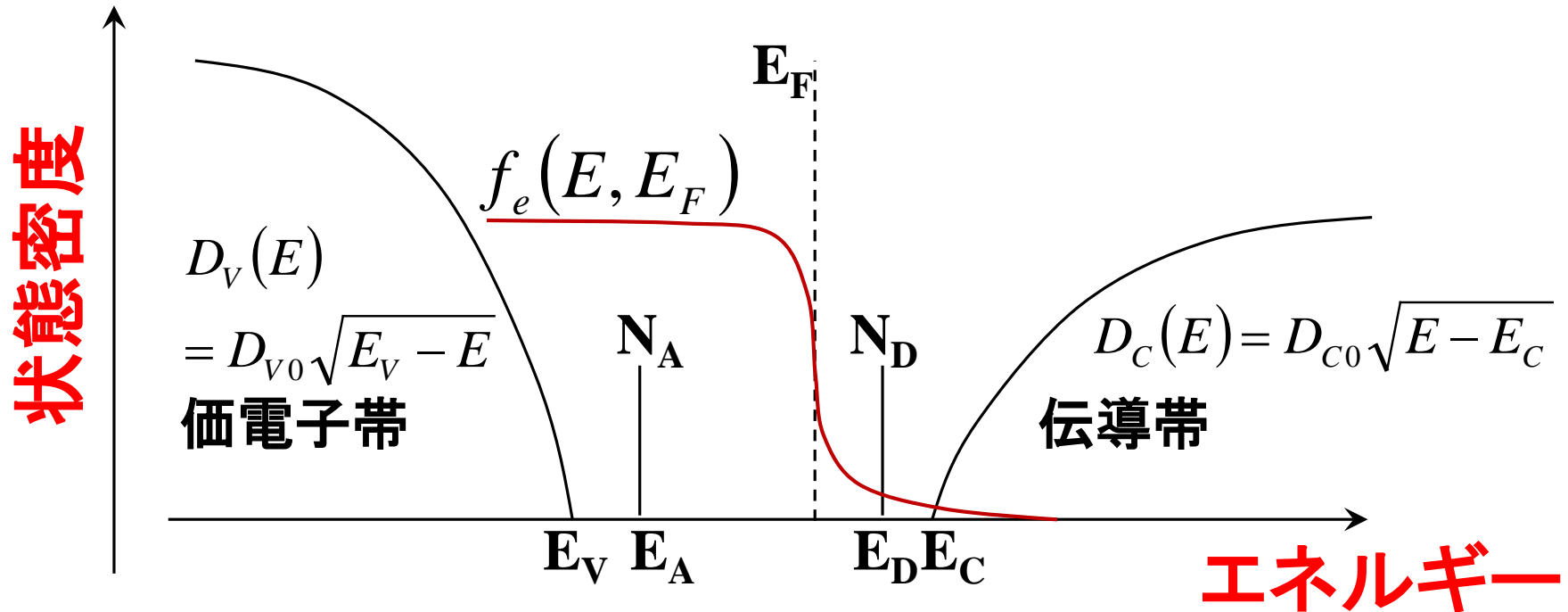
1. パラメータ(m_e^*)を決める
2. 関連する定数(N_c, D_{c0} など)を計算する
3. 状態密度 $D(E)$ を計算する
4. 0Kで中性の状態を考え、考えているエネルギー範囲での電子数 N_e を計算する (電荷中性条件)。
5. E_F が場所によらないとして、バンド図を描く。
CBM, VBMのエネルギー $E_{CBM}(x), E_{VBM}(x)$ が決めるべきパラメータ。
6. $E_{CBM}(x), E_{VBM}(x)$ から過剰電荷密度
$$\rho_e(x) = N_c \exp(-(E_{CBM}(x) - E_F)/k_B T)$$
$$\rho_h(x) = N_v \exp(-(E_F - E_{VBM}(x))/k_B T)$$
を計算する。

7. Poissonの方程式

$$d^2 E_{CBM}(x)/dx^2 = e(-\rho_e(x) + \rho_h(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)) / \epsilon$$

を満足するように、5, 6 を自己無撞着に解く。

半導体中のフェルミ準位を求める



電荷中性条件

$$E_g = E_C - E_V$$

$$N_{A^-} + N_e = N_{D^+} + N_h \quad \longrightarrow \quad E_F$$

$$N_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E, E_F) dE$$

$$N_{D^+} = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)]$$

フェルミ準位: 価電子帯、アクセプターを無視できる場合

$$f_e(E, E_F) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F) / k_B T]}$$

$$D_e(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_{de}^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E - E_C}$$

$$E_C - E_F, E_D - E_F, \gg k_B T$$

$$N_e = \int_{E_C}^{\infty} D(E) f_e(E) dE \sim N_C \exp(-(E_C - E_F) / k_B T)$$

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)] \sim N_D \exp((E_D - E_F) / k_B T)$$

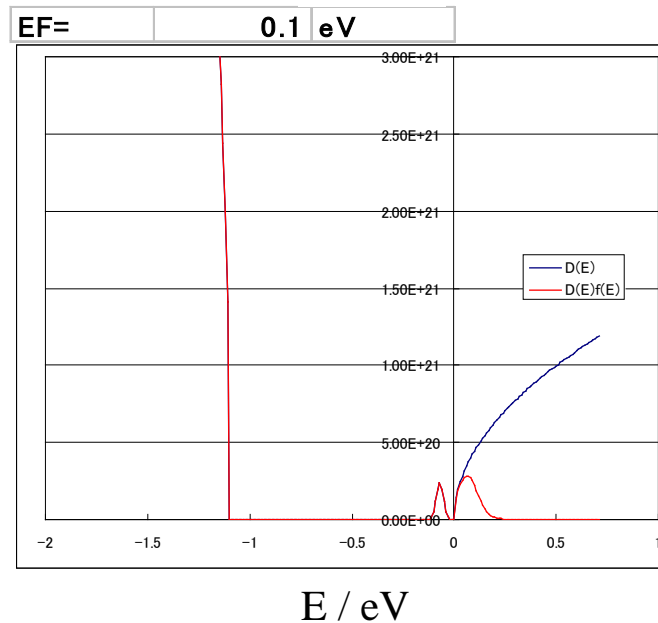
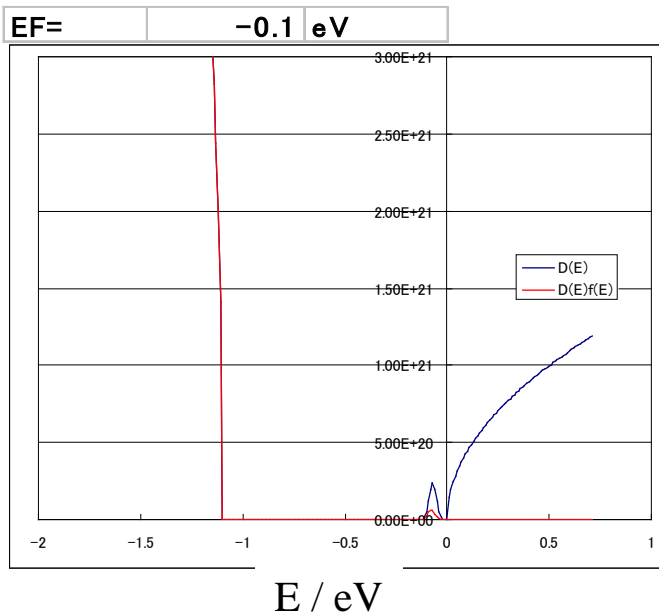
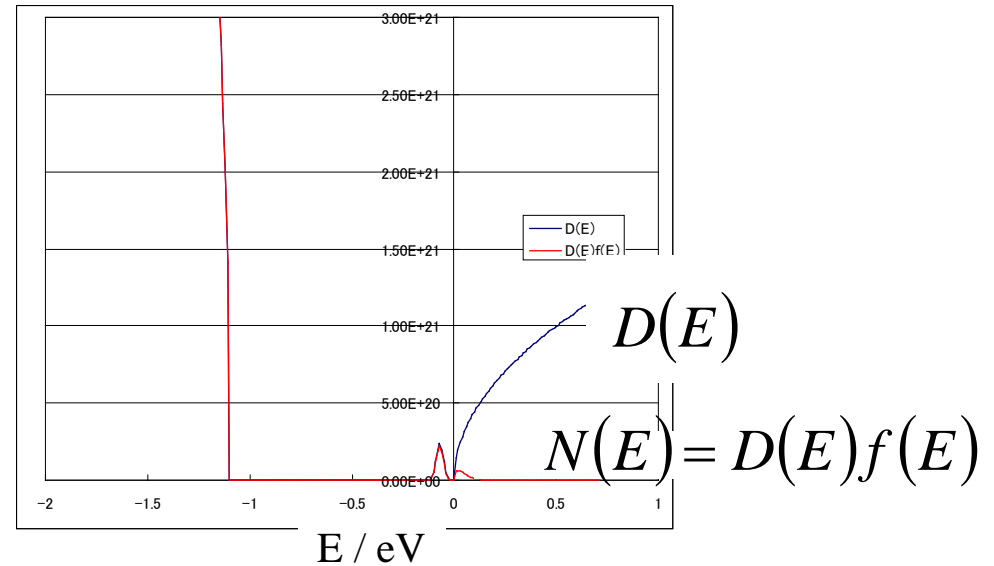
$$N_e = N_D^+$$

$$\exp(2E_F / k_B T) = N_D / N_C \exp((E_C + E_D) / k_B T)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \log(N_D / N_C)$$

どうやってフェルミ準位を求めるか？

T=	300 K
EF=	0 eV
Nc=	5.20E+18 cm ⁻³
Dc=	1.41E+21
Ec=	0 eV
Nv=	5196000000 cm ⁻³
Dv=	1.41E+22
Ev=	-1.1 eV
ED=	-7.00E-02 eV
ND=	1.00E+19 cm ⁻³
WD=	2.00E-02 eV
a2=	1.73E+03
AD=	2.35E+20



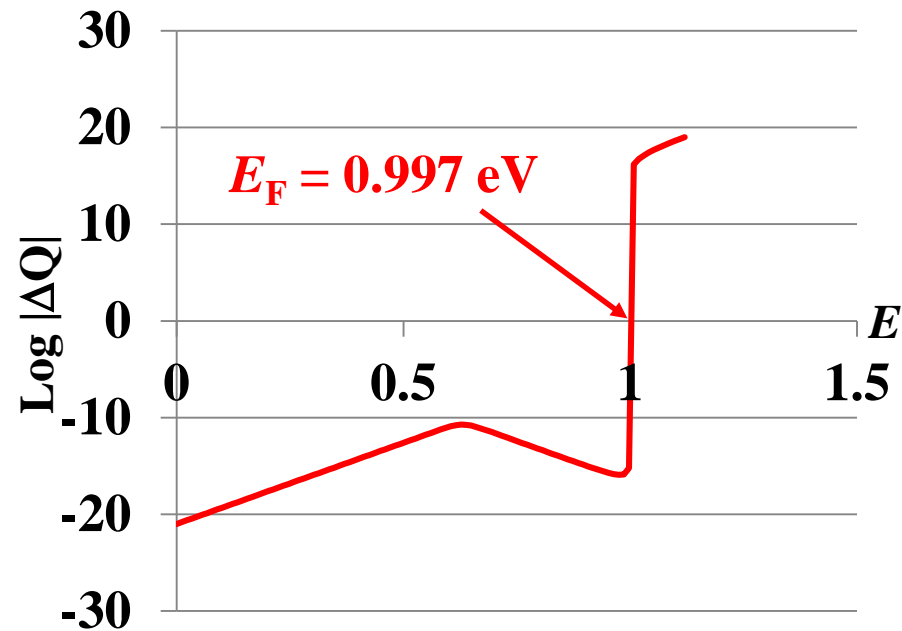
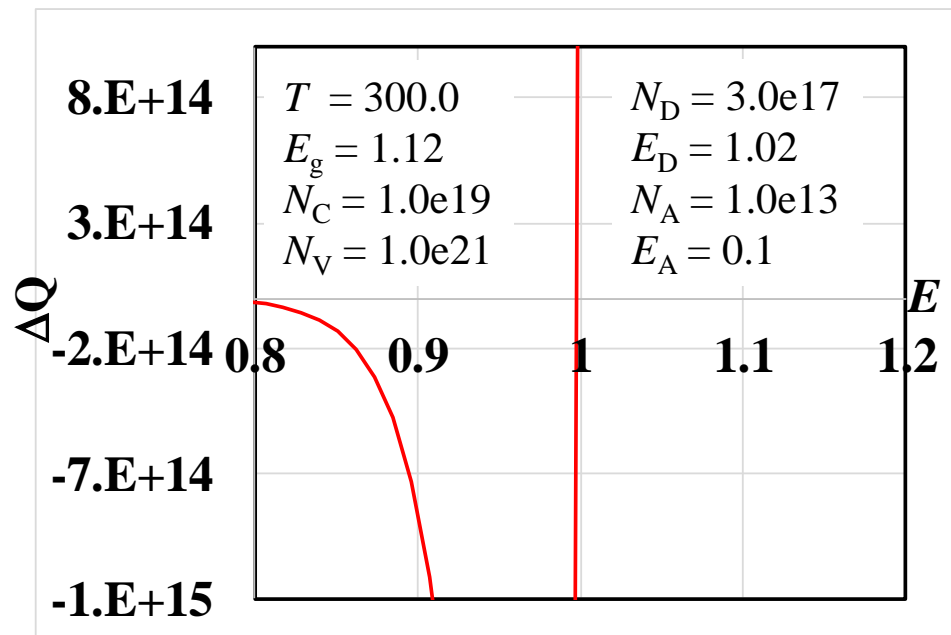
フェルミ準位の求め方: 図解

$$N_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E, E_F) dE \quad N_h = \int_{E_C}^{\infty} D_V(E) f_h(E, E_F) dE$$

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)] \quad N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$

$$f_h(E, E_F) = 1 - f_e(E, E_F)$$

$\Delta Q = (N_A^- + N_e) - (N_D^+ + N_h)$ を E_F に対してプロットし、ゼロ点を求める



単調関数方程式の解法: 二分(Bisection)法

単調関数 $f(x) = 0$ の解

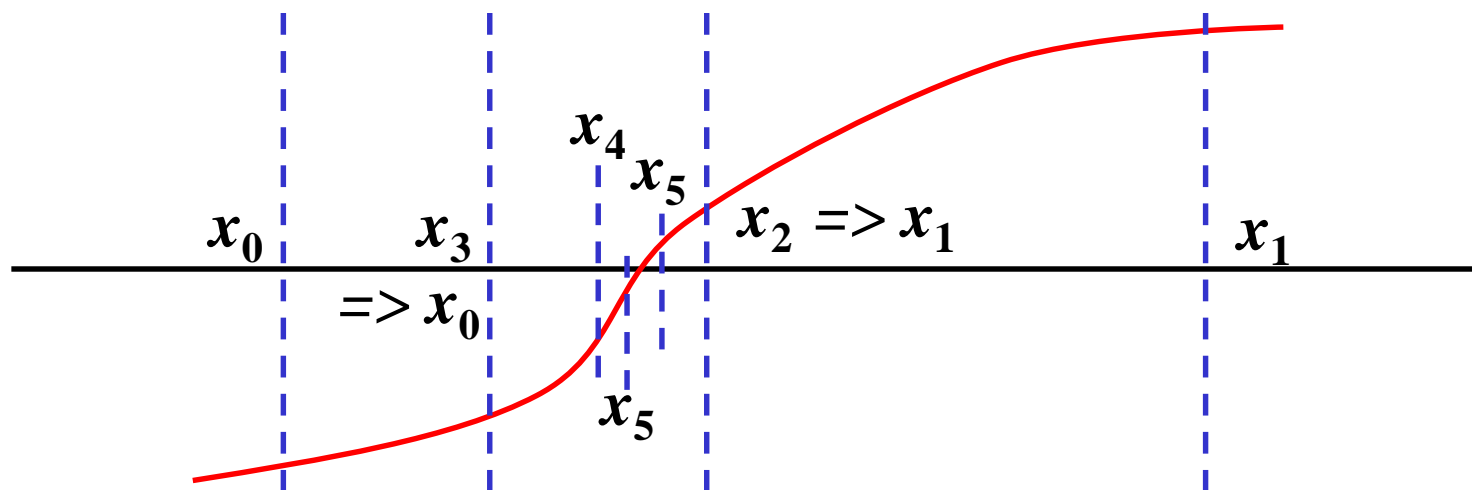
$f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$ (あるいは $f(x_0) > 0$ かつ $f(x_1) < 0$)

の区間 $[x_0, x_1]$ から反復的に解く

$f(x)$ が単調関数であれば、解 x はかならず $x_0 < x < x_1$

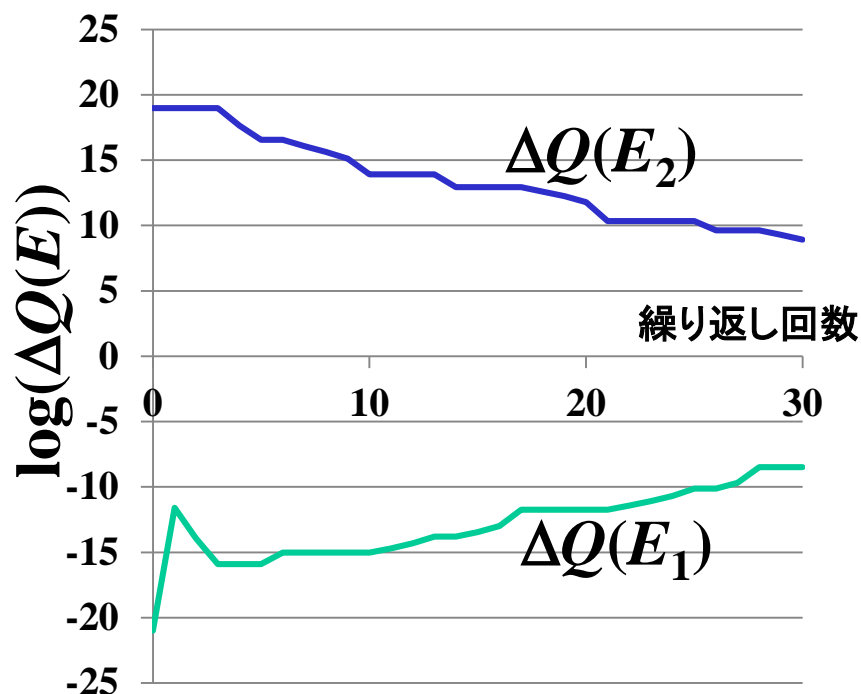
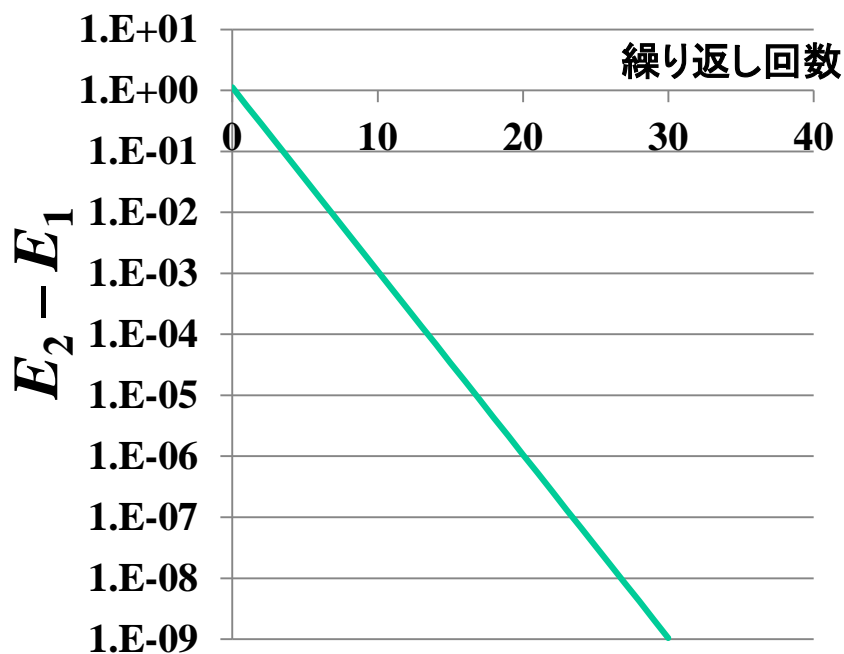
$f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$ の場合を考える ($f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$ で判断)。

1. $x_2 = (x_0 + x_1) / 2.0$
2. $f(x_2) > 0$ ($f(x_0) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_1 を x_2 で置き換える
 $f(x_2) < 0$ ($f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_0 を x_2 で置き換える
3. $|x_1 - x_0|, |f(x_1) - f(x_0)|$ が必要な精度以下になったら、
解を x_2 にして反復終了
4. 1. に戻って反復



フェルミ準位の求め方: 二分法の収束過程

$[E_1, E_2] = [E_V = 0, E_C = E_g]$ を初期値にし、
 $\Delta Q = (N_A^- + N_e) - (N_D^+ + N_h)$ のゼロ点を求める



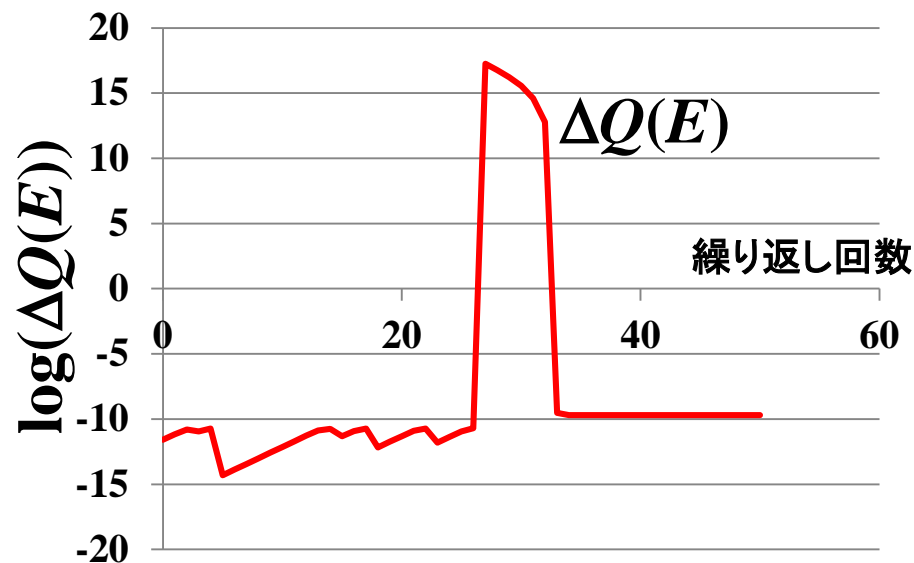
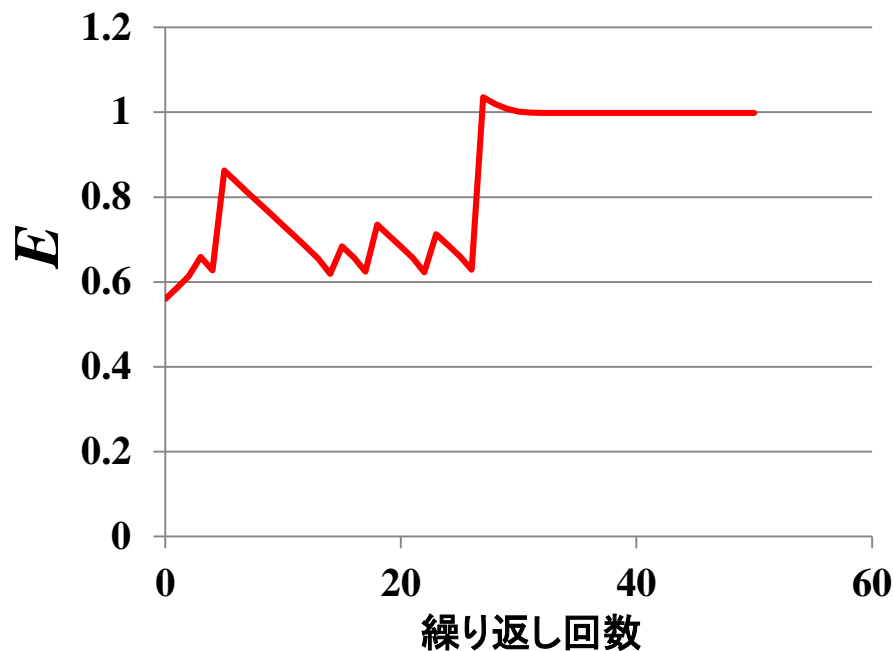
30回の繰り返し計算後

$$E_F = [0.9985173589, 0.9985173599]$$

$$dQ = [-3 \times 10^8, 8 \times 10^8]$$

フェルミ準位の求め方: Newton-Raphson法

$E_0 = (E_V + E_C) / 2.0$ を初期値にし、
 $\Delta Q = (N_{A^-} + N_e) - (N_{D^+} + N_h)$ のゼロ点を求める



30回の繰り返し計算後

$$E_F = 0.998517354556472$$

$$dQ = -5 \times 10^9$$