

第一原理電子状態計算の基礎と応用

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の基礎と応用に関して講義を行う。固体における物質の凝集機構と電子状態から議論を始め、現実物質の物理・化学的性質の包括的な理解の枠組みを与える密度汎関数理論と線形応答理論の基本概念及びその定式化を解説する。また、密度汎関数理論の応用として、構造の安定性、反応座標解析、磁気特性、光との相互作用、内殻励起現象等に関して応用事例と共に議論する。第一原理計算プログラムOpenMXのチュートリアルも実施する。

講義スケジュール:

2021年8月開講 8回×80分

9月 3日(金)	第1回	13:00-14:20,	第2回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月10日(金)	第3回	13:00-14:20,	第4回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月17日(金)	第5回	13:00-14:20,	第6回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:10
9月24日(金)	第7回	13:00-14:20,	第8回	14:35-15:55,	実習	16:10-17:00

講義の進め方

質問はZoomのチャットやslackに書き込んで下さい。途中で質問時間を設け、そこで議論します。

講義中にランダムにこちらから質問することがあります。分からない場合には分からないと仰って頂いて結構です。

式変形を詳細に追うことはしませんが、計算ノートを公開しておりますので、そちらをご確認下さい。

毎回16:10-17:10の時間、OpenMXのhands-on講習会を実施します。ご自身のPC上で第一原理計算の習得することが出来ます。

時間外でも質問があればslackに書き込んで下さい。

想定する受講者

	導入	理論	解釈	OpenMXの 利用方法
● 理論系の大学院生	○	○	○	○
● DFT計算をツールとして 利用している研究者	○	△	○	○
● 実験系でこれから第一 原理計算を始めたいと 思っている方	○	△	○	○
● 計算手法の開発に参入 したい方	○	○	○	○
● 第一原理計算に興味の ある方	○	○	○	○

講師

講義及びSlackの質問への回答を担当

尾崎泰助（東京大学物性研究所）

Slackの質問への回答を担当

河村光晶（東京大学物性研究所）

福田将大（東京大学物性研究所）

参考文献 #1

Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Richard M. Martin, Cambridge University Press. **日本語訳あり**

固体 - 構造と物性、金森順次郎、米沢富美子、川村清、寺倉清之、岩波書店。

多体問題特論 - 第一原理からの多電子問題、高田康民、朝倉書店。

量子化学入門 (上・下)、米澤貞次郎等、化学同人。

遷移金属のバンド理論、小口多美夫、内田老鶴圃。

Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Robert G. Parr, Weitao Yang, Oxford University Press USA. **日本語訳あり**

Bonding and Structure of Molecules and Solids, David G. Pettifor, Oxford University Press. **日本語訳あり**

参考文献 #2

Quantum Theory of Many-Particle Systems, Alexander L. Fetter, John Dirk Walecka, Dover Publications. **日本語訳あり**

Solid State Physics, Giuseppe Grosso, Giuseppe Pastori Parravicini, Academic Press. **日本語訳あり**

Band Theory and Electronic Properties of Solids, John Singleton, Oxford Master Series in Physics. **日本語訳あり**

Magnetism in Condensed Matter, Stephen Blundell, Oxford Master Series in Physics.

Optical Properties of Solids, Mark Fox, Oxford Master Series in Physics.

講義の関連情報

WEB

https://t-ozaki.issp.u-tokyo.ac.jp/mpcoms2021_lectures.html

Slack

<https://w1630025098-wjz691248.slack.com/>

お願い

- Zoomのマイクと画像はオフにしてください。
発言される際にマイクをオンにしてください。
- Zoomのお名前はニックネームでなく、氏名に変更してください。

講義I

- 物質科学における計算科学
- 密度汎関数理論
- ビリアル定理の導出
- 水素分子の結合
- 簡単な分子の計算事例
- 遷移金属の凝集機構: Friedelモデル
- 軌道分解されたビリアル定理
- 遷移金属表面における凝集

物質科学における計算の役割

- 楕円のサイズが現状の研究状況を反映
- 今後は物質探索における計算の大きな役割を期待

材料の 分析評価

振動分光、磁気共鳴
幾何構造、安定性

理論的考察に 基づく機能創出

バンド構造のエンジニアリング
スピン流、トポロジカル絶縁体

物質探索

実験に先立つ新規結晶構造予測,
機能から構造へ(逆問題)

第一原理電子状態計算の目指すところ

1. Schrödinger (Dirac) 方程式を現実に即した系に対して可能な限り精密に解いて分子や固体の化学的・物理的性質を理論的に説明すること（第一原理計算）。
2. 望みの性質を持つ物質を実験に先立って、理論的に原子レベルから設計すること。
3. 設計した物質の合成方法やプロセス制御方法を理論的に提案すること。

分子・固体の支配方程式は何か？

シュレディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

運動エネルギー 外部ポテンシャル 電子間相互作用

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + \sum_i^{N_e} \sum_k^{N_c} \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$



Erwin Schrodinger
(1887-1961)

波動関数が有する性質

- (1) 不可弁別性
- (2) 反対称性 (パウリの排他律)
- (3) 規格直交性 (確率解釈)

第一原理計算手法の分類

波動関数理論

e.g., 配置間相互作用法 (CI)

$$\Psi = \sum_{I=1} C_I \left| \phi_{I1}(x_1) \phi_{I2}(x_2) \cdots \phi_{IN_e}(x_{N_e}) \right| \quad 0(e^N)$$

計算の複雑さ

特徴

高精度
基底・励起状態
高コスト

密度汎関数理論

$$E[\rho] \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f(\varepsilon_i) \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad 0(N^3)$$

中精度
基底状態
低コスト

量子モンテカルロ法

$$E = \frac{\langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\alpha \rangle}{\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle} \quad 0(N^3 \sim)$$

高精度
基底状態
高コスト
高並列性

多体グリーン関数法

$$G = G_0 + G_0 \Delta G_0 + G_0 \Delta G_0 \Delta G_0 + \cdots \quad 0(N^3 \sim)$$

中精度
基底・励起状態
高コスト

第一原理計算で用いられる原子単位

	a.u.	Expression	SI unit
Mass of electron	1	m	$9.109384 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Elementary charge	1	e	$1.602177 \times 10^{-19} \text{ C}$
Reduced Plank' s constant	1	$\hbar = h / 2\pi$	$1.054572 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Length	1	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / (me^2)$	$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$
Energy	1	$E_h = me^4 / (4\pi\epsilon_0\hbar)^2$	$4.359745 \times 10^{-18} \text{ J}$
Magnetic flux density	1	$\hbar / (ea_0^2)$	$2.350518 \times 10^5 \text{ T}$
Velocity	1	$\alpha c = (e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar c)) c$	$2.187691 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Coulomb force constant	1	$k_e = 1 / 4\pi\epsilon_0$	$8.987552 \times 10^9 \text{ kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{C}^{-2}$
Magnetic dipole moment	1	$e\hbar / m = 2e\hbar / (2m) = 2\mu_B$	$18.5480202 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$

密度汎関数理論(DFT)とは

- 全エネルギーは密度の汎関数として表現可能である。

Hohenberg-Kohn の定理

$$E[\rho] = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + T[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

- 量子力学的多体効果を交換相関エネルギーに含めることで、多体問題を見かけ上、一体問題として定式化できる。

Kohn-Sham Ansatz (仮説)

$$\hat{H}_{\text{KS}} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

水素分子における結合

H_2 は二つのプロトンと二つの電子からなる最も単純な分子である。

水素分子の結合メカニズムをビリアル定理を用いて理解する。

- ビリアル定理の導出
- 水素分子のDFT計算

Virial定理 #1

N個の電子とM個の原子核で構成される系を断熱近似の下で考える。

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$
$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)$$
$$\hat{U} = \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{n>n'}^M \frac{Z_n Z_{n'}}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} + \sum_{i,n}^{N,M} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{n'}|}$$

変数と基底状態の波動関数のスケーリングを考える。

$$\mathbf{r}_i = s^{-1} (s\mathbf{r}_i) = s^{-1} (\bar{\mathbf{r}}_i)$$
$$\mathbf{R}_n = s^{-1} (s\mathbf{R}_n) = s^{-1} (\bar{\mathbf{R}}_n)$$
$$\Psi_s = s^{3N/2} \Psi(\bar{\mathbf{r}}_1, \bar{\mathbf{r}}_2, \dots, \bar{\mathbf{r}}_N)$$

系のエネルギーはスケーリング係数sを含んだ形で書ける。

$$E(s) = s^2 T(s) + s U(s)$$

Virial定理 #2

全エネルギーは $s=1$ で最小化されているので、次式が得られる。

$$\frac{\partial E}{\partial s} = 2s T(s) + U(s) + \sum_{n,p} \left(s^2 \frac{\partial T(s)}{\partial \bar{R}_{np}} + s \frac{\partial U(s)}{\partial \bar{R}_{np}} \right) R_{np} = 0$$

微分を取った後に $s=1$ を代入し、0に等しいとする。

原子に働く力が次式で与えられることに注意して、

$$F_{np} = -\frac{\partial E}{\partial R_{np}} = s^{-1} \frac{\partial T}{\partial \bar{R}_{np}} + \frac{\partial U}{\partial \bar{R}_{np}}$$

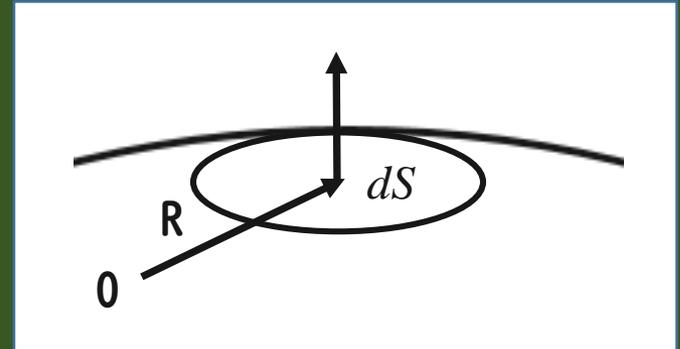
次のvirial定理が得られる。

$$2T + U = \sum_n \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{F}_n$$

Virial定理 #3

切断したバルク(最適化なし)において表面付近で原子間力はゼロでない。

$$\sum_{\{dS\}} \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{F}_n \simeq \mathbf{R} \cdot \left(\sum_{\{dS\}} \mathbf{F}_n \right) = \mathbf{R} \cdot (pd\mathbf{S})$$



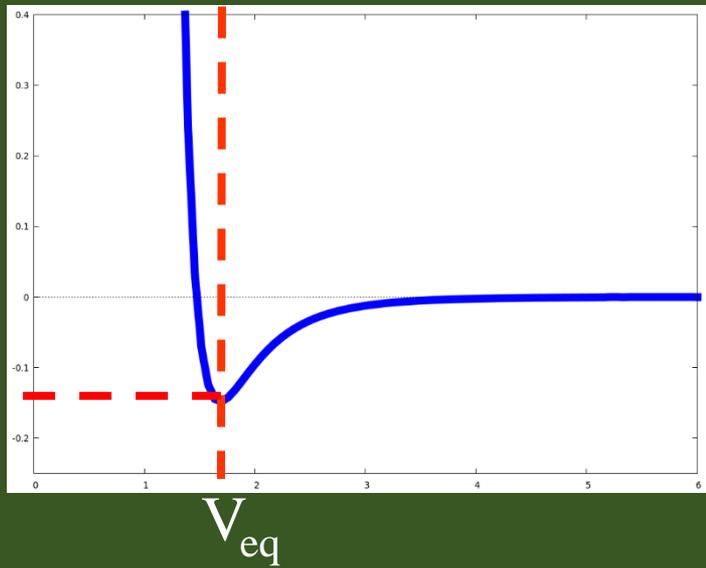
Gaussの定理を用いて、面積分を体積積分に直すと、

$$\sum_{\{S\}} \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{F}_n \simeq p \int_S \mathbf{R} \cdot d\mathbf{S} = p \int (\nabla \cdot \mathbf{R}) dr^3 = 3pV$$

ゆえにビリアル定理はバルクに対して次式で与えられる。

$$2T + U = 3pV$$

Virial定理による凝集エネルギーの解析



平衡状態と孤立原子状態では原子に働く力はゼロである。それゆえ、ビリアル定理から次式が得られる。

$$2T_{eq} + U_{eq} = 0 \quad 2T_{at} + U_{at} = 0$$

全エネルギーは運動エネルギー T とポテンシャルエネルギー U の和である。

$$E_{eq} = T_{eq} + U_{eq} = -T_{eq} = 1/2 U_{eq}$$

$$E_{at} = T_{at} + U_{at} = -T_{at} = 1/2 U_{at}$$

凝集エネルギーは次式で定義される。

$$E_{coh} = -(E_{eq} - E_{at}) = T_{eq} - T_{at} = \frac{1}{2}(U_{at} - U_{eq})$$

E_{coh} は正であるべき。ゆえに次の一般的な帰結が得られる。

$$T_{eq} > T_{at}, \quad U_{eq} < U_{at}$$

密度汎関数理論によるH₂分子の解析

H₂ は二つのプロトンと二つの電子からなる最も単純な分子である。ビリアル定理によれば結合の利得エネルギーは機構(a)で理解できるはずである。

DFT計算で確認できるだろうか？

運動エネルギー	ポテンシャルエネルギー
(a) 不安定化	安定化
(b) 安定化	不安定化
(c) 安定化	安定化

全エネルギー

$$E(R_{\infty}) = T(R_{\infty}) + V(R_{\infty})$$

$$E(R_{\text{eq}}) = T(R_{\text{eq}}) + V(R_{\text{eq}})$$

ビリアル定理

$$2T(R_{\infty}) + V(R_{\infty}) = 0$$

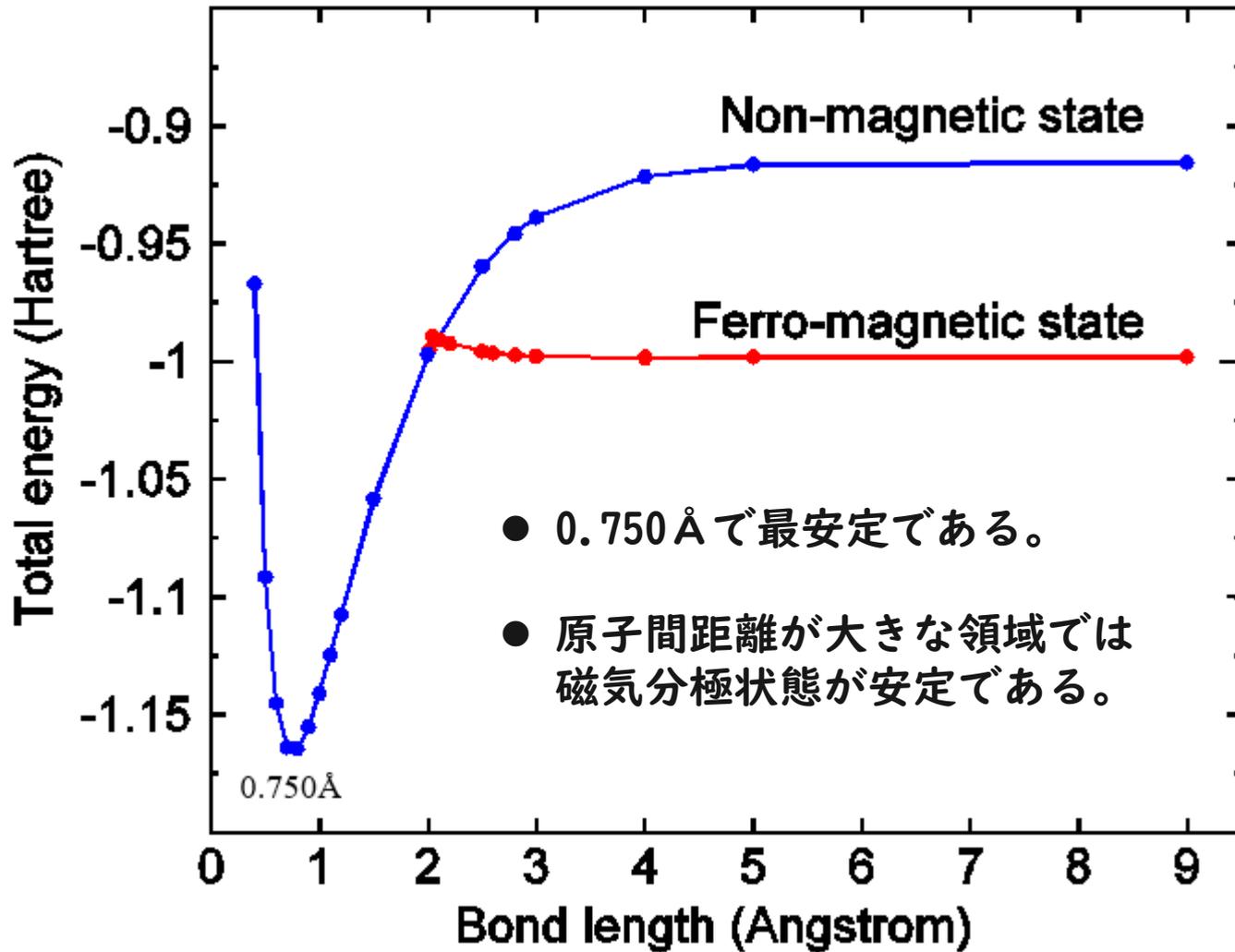
$$2T(R_{\text{eq}}) + V(R_{\text{eq}}) = 0$$

全エネルギーとビリアル定理の4つの式から凝集エネルギー D_{eq} は次式となる。

$$\begin{aligned} D_{\text{eq}} &= -\left(E(R_{\text{eq}}) - E(R_{\infty})\right) \\ &= T(R_{\text{eq}}) - T(R_{\infty}) \end{aligned}$$

凝集エネルギー D_{eq} が正であるためには、運動エネルギーが増加する必要がある。

H₂分子のエネルギー曲線



H₂分子の凝集エネルギー #1

状態	全エネルギー (Hartree)
H ₂	-1.16581
H (非スピン分極)	-0.45781
H (スピン分極)	-0.49914
Spin polarization energy	0.04133

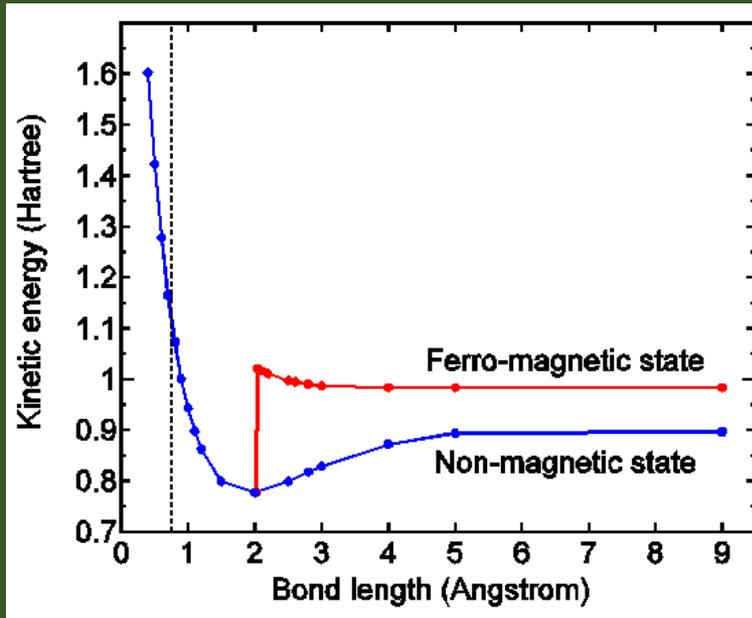
$$\begin{aligned}\text{凝集エネルギー} &= 2 \text{ H} - \text{H}_2 \\ &= 2 \times (-0.49914) - (-1.16581) \\ &= 0.1675 \text{ (Hartree)} \\ &= 4.56 \text{ (eV)}\end{aligned}$$

実験値 4.75 (eV)

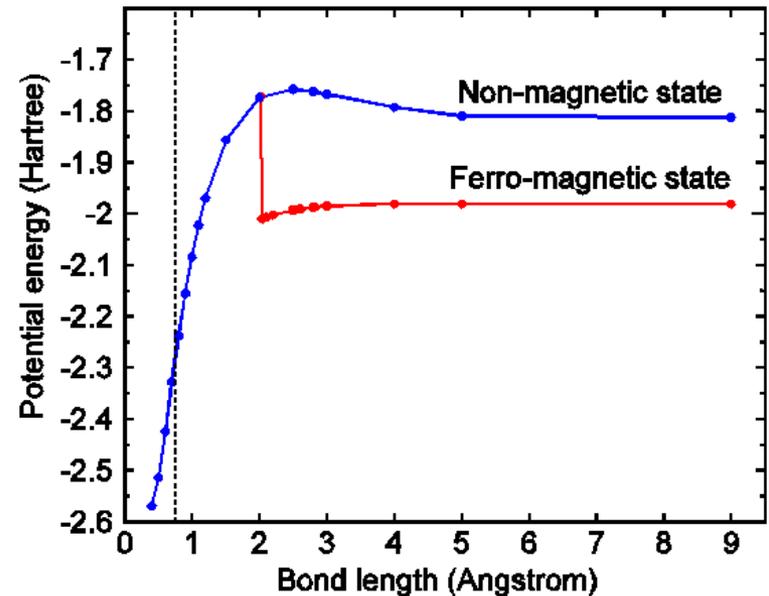
計算値は実験値を0.19eVほど過小評価しているが、一致は良いと言える。

H₂分子の凝集エネルギー #2

運動エネルギー



ポテンシャルエネルギー



$$\Delta E_{\text{kin}} = 1.11582 - 0.98309 = 0.13273 \text{ (Hartree)} = 3.612 \text{ (eV)}$$

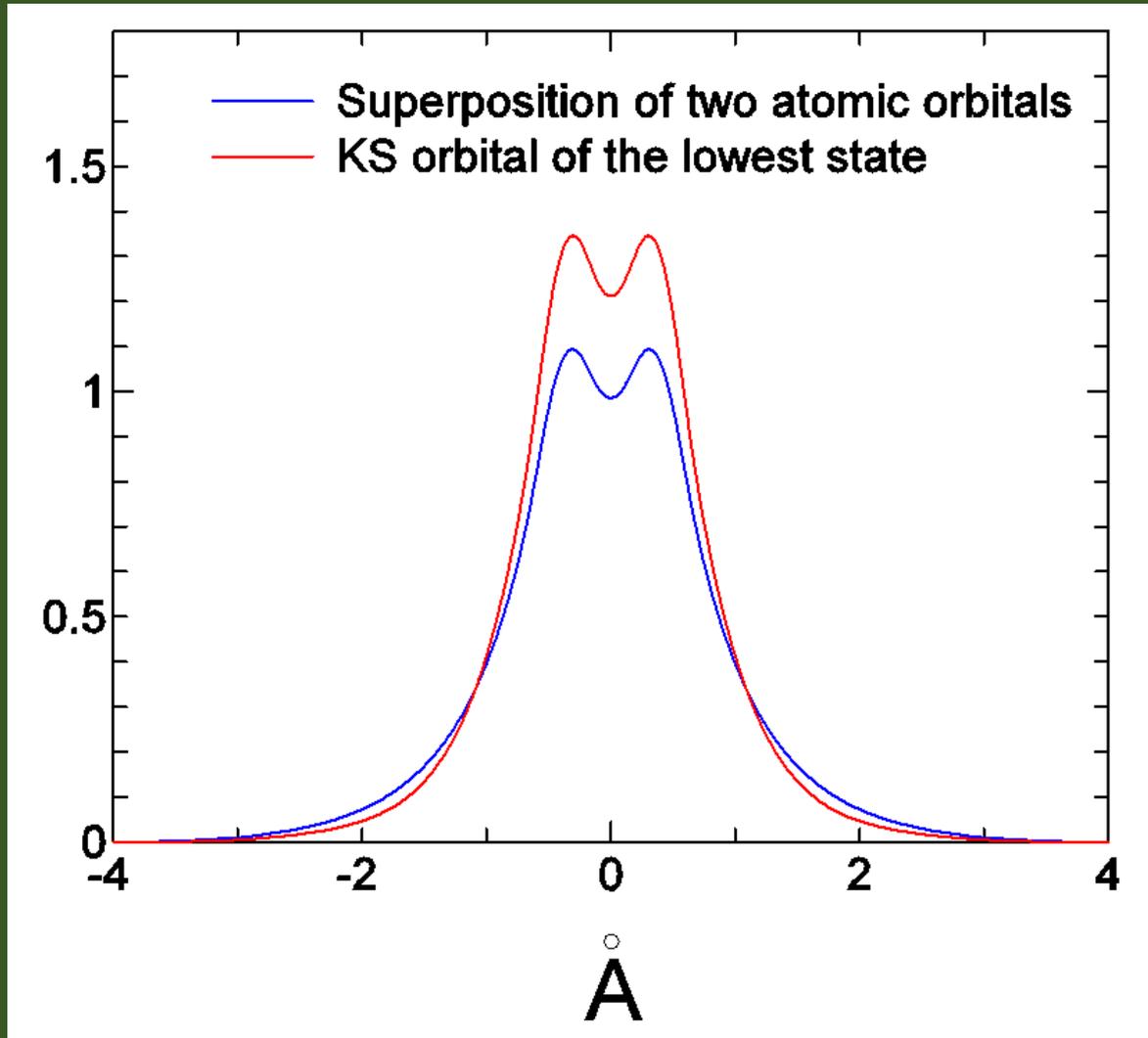
$$\Delta E_{\text{pot}} = -2.28163 - (-1.98139) = -0.30024 \text{ (Hartree)} = -8.170 \text{ (eV)}$$

$$\Delta E_{\text{tot}} = -4.56 \text{ (eV)}$$

凝集におけるエネルギー利得は確かにビリアル定理に従っている。

厳密に言えば、この議論は一部、修正されるべきである。Kohn-Sham法では相関エネルギー中に運動エネルギーの一部が含まれているためである。ただしその補正は小さく、上記の結論を変えるものではない。

H₂におけるKohn-Sham軌道の局在化

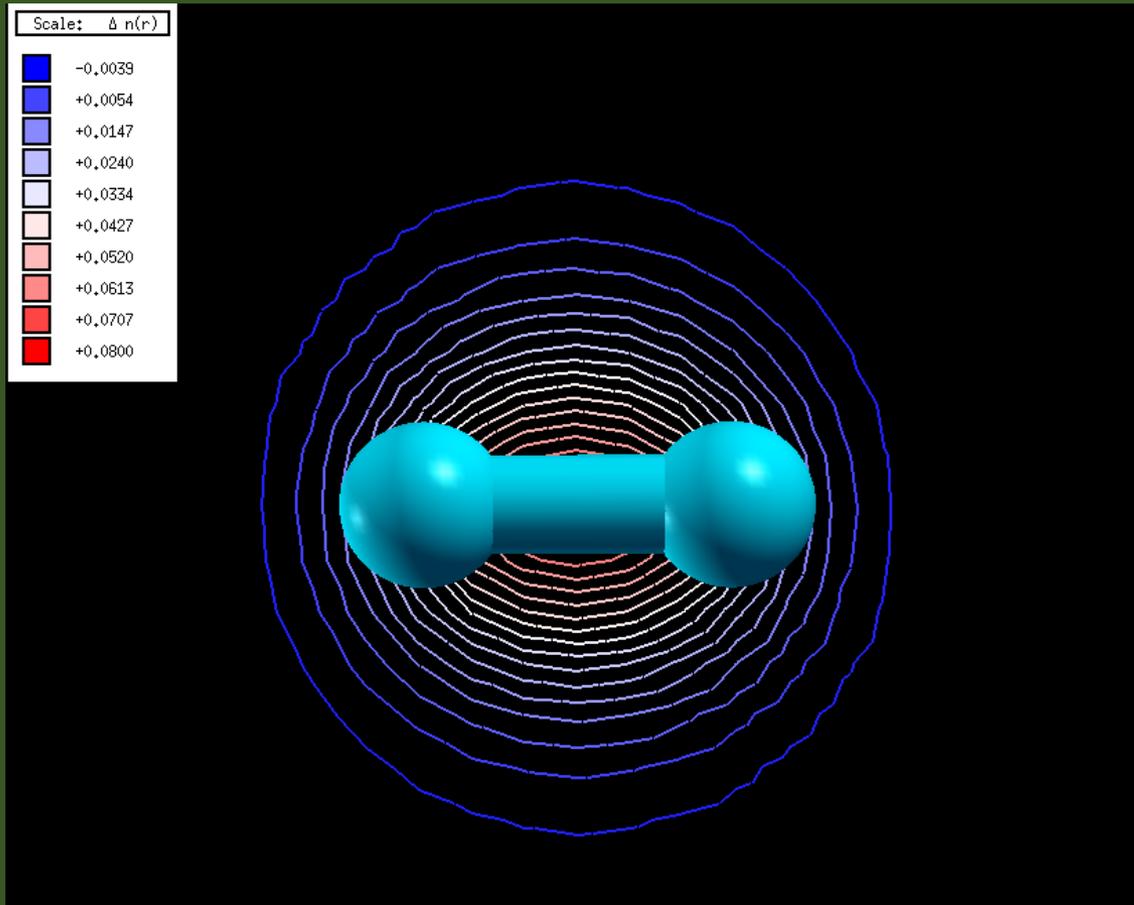


KS軌道は収縮し、結合領域に局在する。この結果、運動エネルギーが増加する。

結合領域では二つの核ポテンシャルの重ね合わせにより、より深い外部ポテンシャルが形成され、その結果、ポテンシャルエネルギーが大きく低下する。

⇒ エネルギー利得を生み出す。

差電子密度



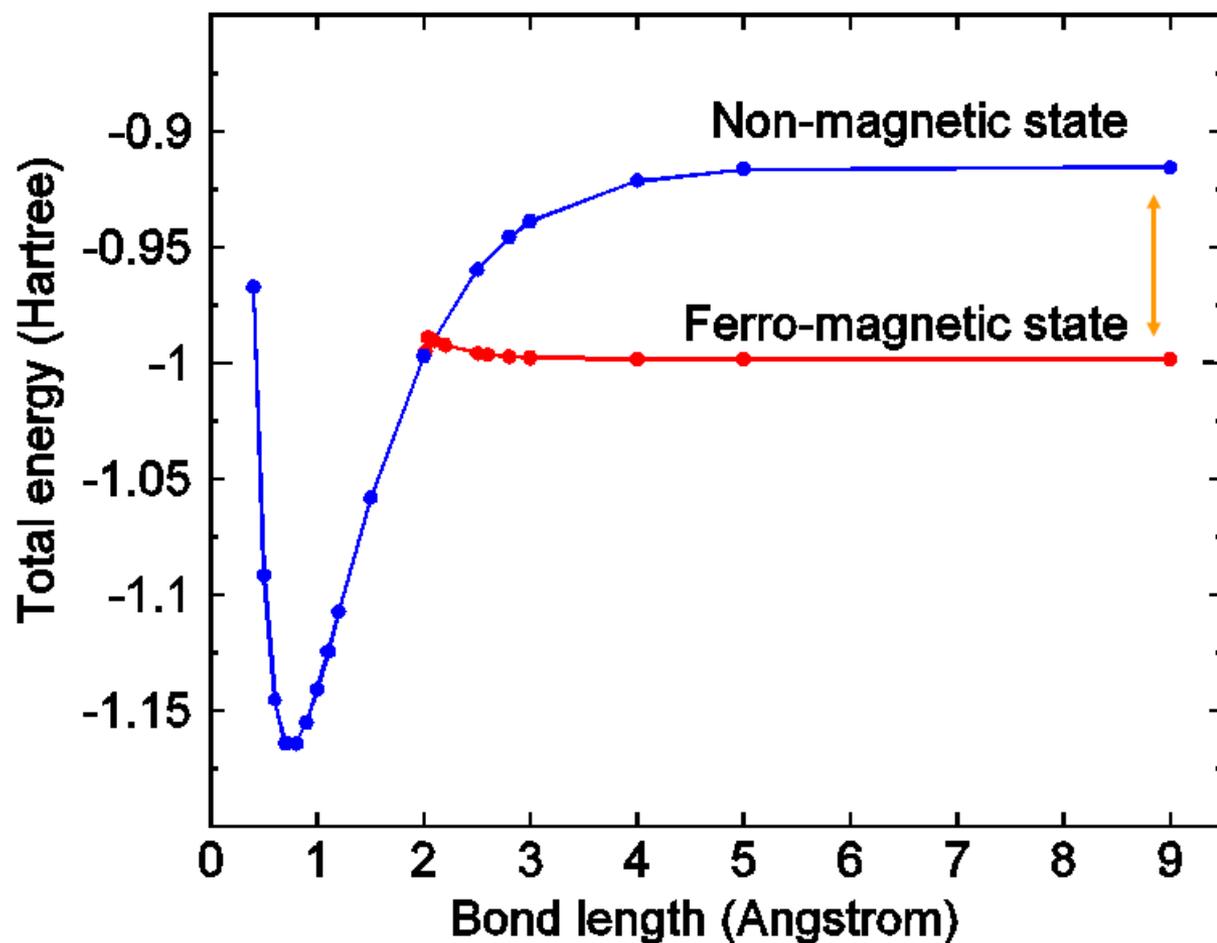
Red: 密度の増加
Blue: 密度の減少

確かに結合領域に電子密度の増加が見られる。

電子がポテンシャルの深い領域に局在することでエネルギーが低下する。

差電子密度 = (H₂分子の電子密度) - (二つの水素原子の電子密度の重ね合わせ)

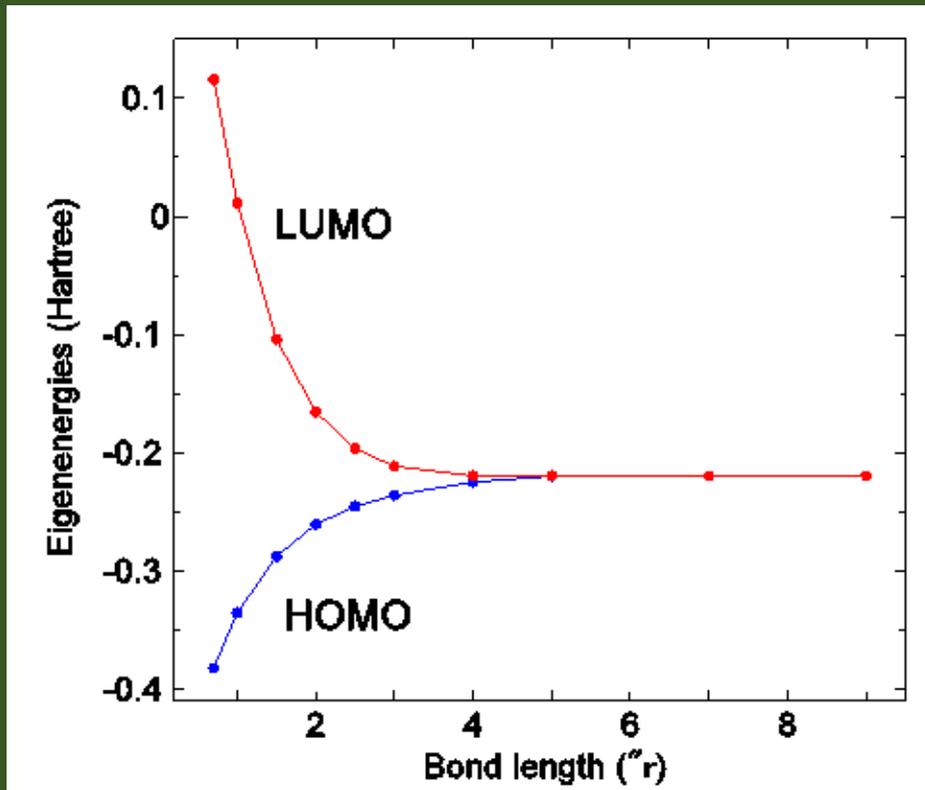
原子間距離が大きな領域での磁気分極



原子間距離が大きな領域では磁気分極状態が安定である。

これがなぜ生じるのか、考察する。

HOMOとLUMOの固有エネルギー



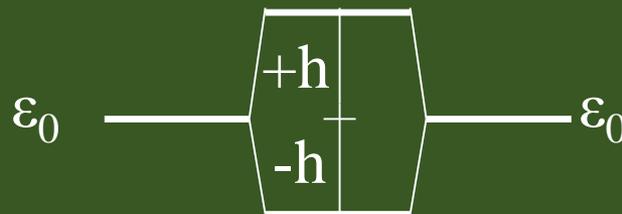
結合長の増大に伴い、
HOMO-LUMOギャップ
が小さくなる。

5 Å程度でほぼゼロ
になる。

単純な強結合モデルによれば

固有値

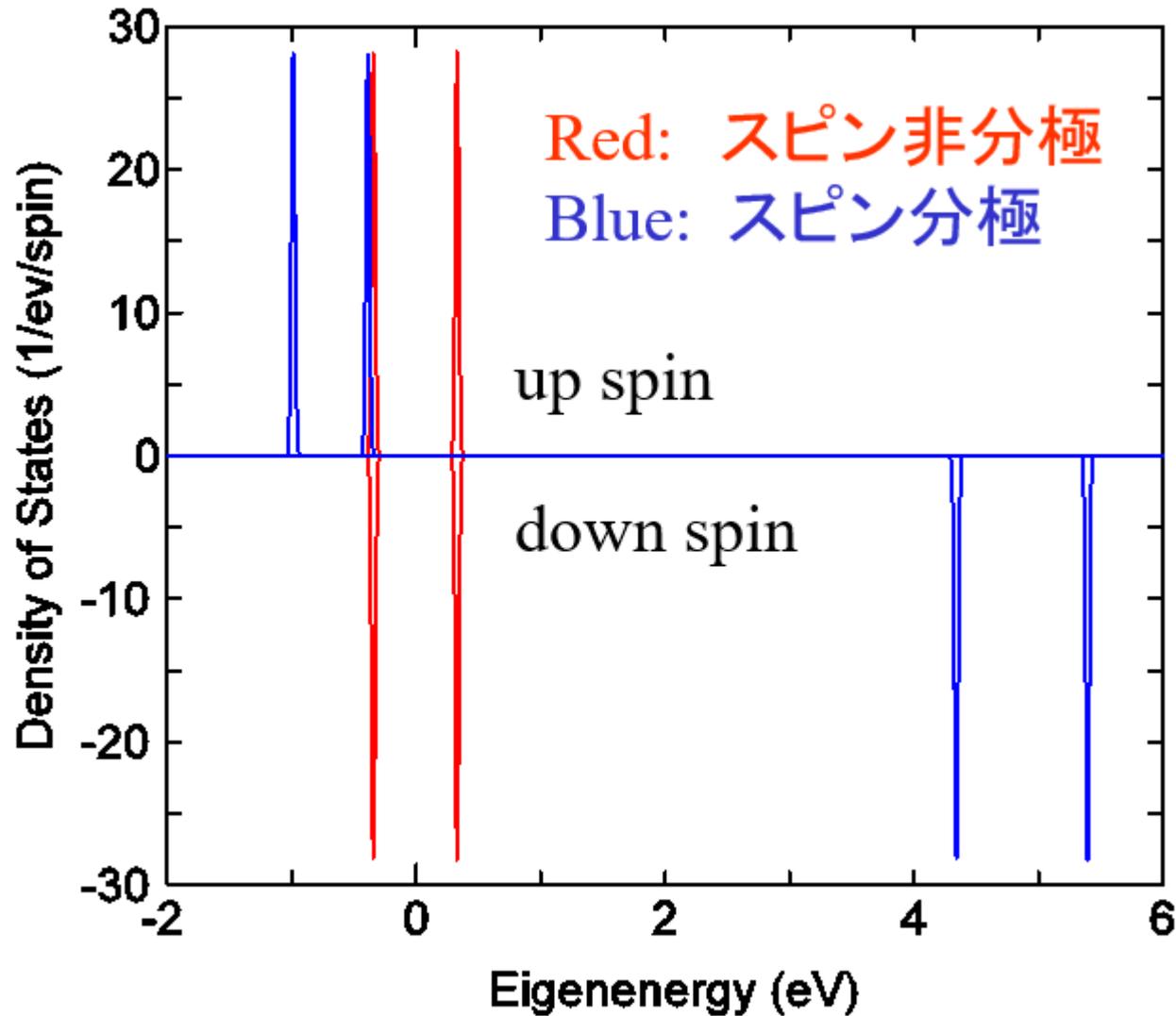
$$E = \varepsilon_0 \pm h$$



$$\phi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2$$

$$\phi_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2$$

H₂分子の状態密度 (r=3 Å)



スピン非分極計算ではupとdownスピンの固有状態は縮退している。

スピン分極計算ではupとdownスピンの状態で大きなエネルギー分裂が見られる。2電子はupスピンの状態のみに占有している。

Note: 化学ポテンシャルをゼロに設定。

二つのエネルギーの競合

3 Åほど離れたH₂分子において、スピン非分極とスピン分極状態のエネルギーの寄与は以下の様に与えられる。

	非分極	分極
E_{kin}	0.8231	0.9634
E_{pot}	-1.7306	-1.9148
E_{tot}	-0.9076	-0.9514

in Hartree

分極状態において運動エネルギーの増加はクーロンエネルギーと交換相関エネルギーの和であるポテンシャルエネルギーによって大きく補償されていることが分かる。

これはなぜ起こるのだろうか？

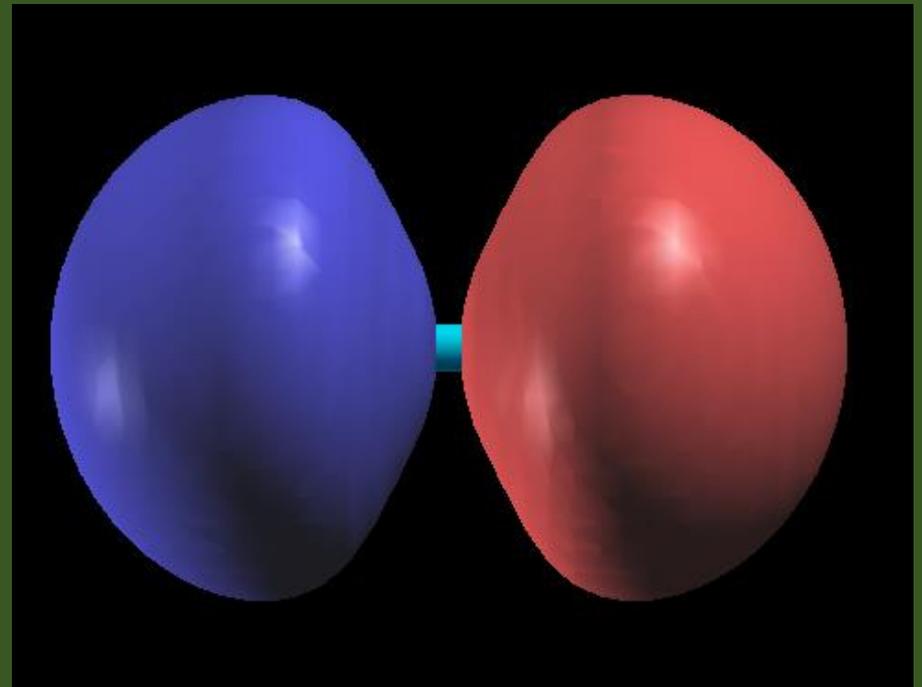
HOMO と LUMOの分子軌道

平衡ボンド長におけるHOMOとLUMOの等値面図

HOMO



LUMO



LUMOは一つのノードを持っている。したがってLUMOに電子が占有すれば運動エネルギーが大きくなることが分かる。

結合長が大きい時にスピン分極状態が安定な理由

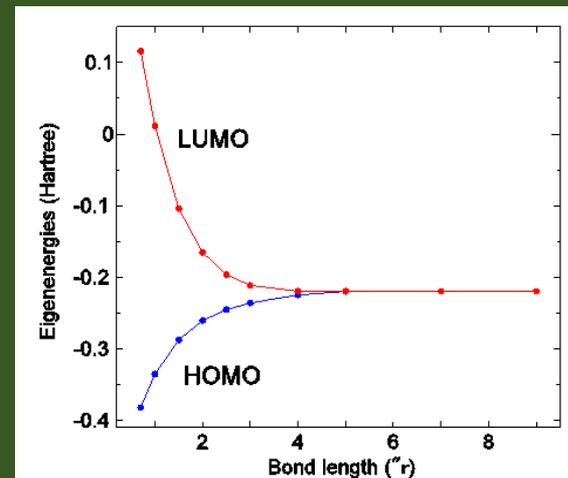
電子がHOMOからLUMOに昇位する際に運動エネルギーは増加する。なぜならLUMOは節を一つ持っているため。

しかし、昇位した電子はHOMOとは異なる軌道LUMOを独り占め出来る。HOMOに残った電子も然り。

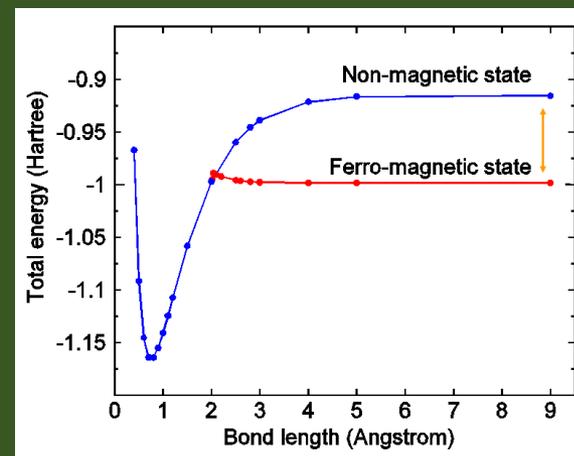
したがって電子はお互いに避けあうことが出来るので、ポテンシャルエネルギーは減少する。

全エネルギーは二つのエネルギーの和なので、安定性は両者の競合で決まる。およそ2.5Å付近でその境界値があることを計算は示している。

このメカニズムにより多くの磁気状態が理解できる。例えば、遷移金属のStoner条件やジグザググラフェンナノリボンのエッジ状態など。



	NM	FM
E_{kin}	0.8231	0.9634
E_{pot}	-1.7306	-1.9148
E_{tot}	-0.9076	-0.9514



さらなるエネルギー分解

電子が互いに避けあうことでポテンシャルエネルギーが減少する、という説明には、電子間距離が増えたことでの電子どうしのクーロン相互作用の減少のみによるものでしょうか？ 電子が互いに避けあうことで各電子にはたらく原子核引力の遮蔽のような効果が弱まり、原子核引力の増大によるポテンシャルエネルギーの減少もありそうに思えるのですが... こちらの誤解か、存在しても無視できる程度の変化なのでしょうか？

in Hartree

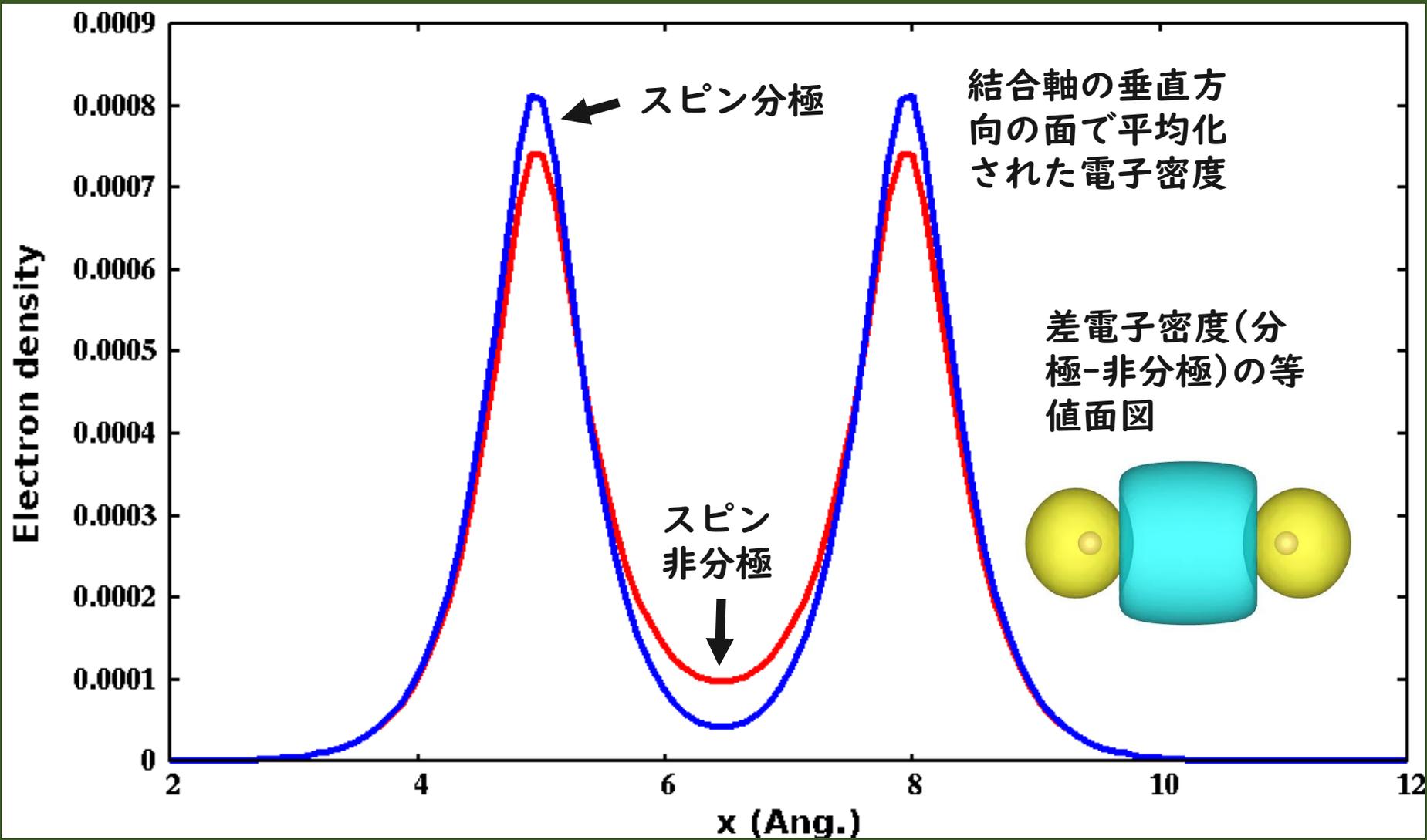
	非分極	分極
E_{kin}	0.8291	0.9873
E_{pot}	-1.7682	-1.9855
E_{xc}	-0.4958	-0.6179
$E_{coulomb}$	-1.2724	-1.3676
$E_{na} + E_{nl}$	-0.6891	-0.7842
E_{hart}	-0.7596	-0.7597
E_{c-c}	0.1764	0.1764
E_{tot}	-0.9390	-0.9982

エネルギーをさらに分解した結果が左表。

E_{xc} に加えて $E_{na} + E_{nl}$ の低下が大きく、原子核との相互作用で利得が生じている。

$r=3.0 \text{ \AA}$ で計算、擬ポテンシャル等の計算条件が異なるため数値(前のスライド中)が異なっていることに注意

電子密度の比較：非分極 vs. 分極



良く知られた言及との矛盾について

疑問：しばしば結晶格子やπ共役系では電子が遍歴的になり運動エネルギーが低下することで、安定化すると述べられるがビリアル定理と矛盾するように思える。なぜか？

同じことがLoedin論文の脚注に述べられている。

Per-Olov Loewdin, J. Mol. Spect. 3, 46 (1959).の脚注1

¹ Dr. George Hall has kindly pointed out to me that this theorem strongly contradicts the so-called Hellman picture of molecular and solid-state binding (10). According to this picture, which is based on the idea that the fulfilment of the uncertainty principle plays a dominating rôle, the main cause of binding is the *reduction* of the kinetic energy and the better use of the attractive potential which appears when each electron of the atoms involved has the opportunity of spreading out into adjacent atoms, as these approach—unless such a spreading is limited by Pauli's exclusion principle, as in saturated atoms. Unfortunately, this simple and striking picture does not seem to be in agreement with the virial theorem.

ビリアルの関係は定理なので、
動かしがたい事実である。

$$E_{eq} = T_{eq} + U_{eq} = -T_{eq} = 1/2U_{eq}$$

解釈としては「運動エネルギーを増加させることで、ポテンシャルエネルギーを稼ぎ、結果として飛び移り積分を大きくさせている」と考えるのが妥当だと思われる。

いくつかの電子状態の解析事例

電子状態の解析に親しむために、簡単な分子系のDFT計算を議論しよう。

- メタン分子
- ベンゼン分子
- H₂O分子
- H₂Oダイマー

軌道混成と分子の形

sp₃ hybridized orbitals

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\chi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\chi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}\chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\chi_{p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\chi_{p_y}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_z}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}\chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_z}$$

sp₂ hybridized orbitals

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\chi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\chi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_y}$$

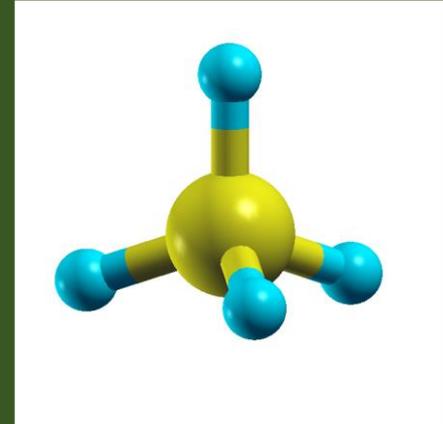
$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_y}$$

sp hybridized orbitals

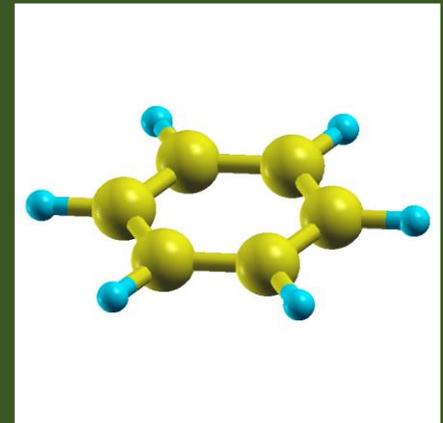
$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_s + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_s - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{p_x}$$

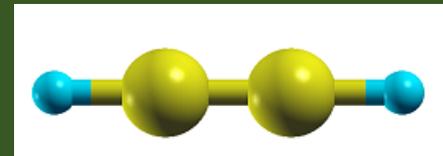
Methane



Benzene

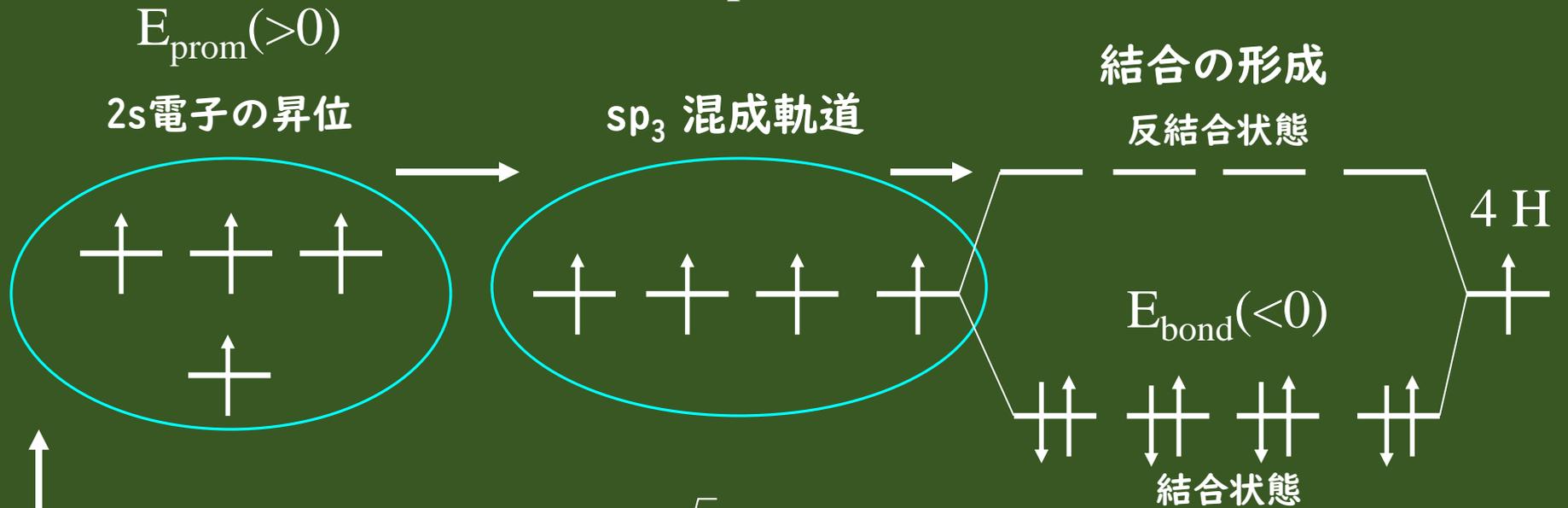


Acetylene

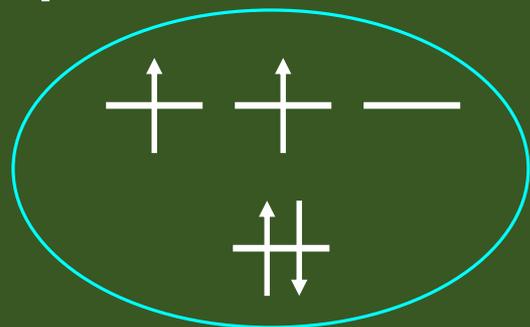


メタン分子における教科書的な混成描像

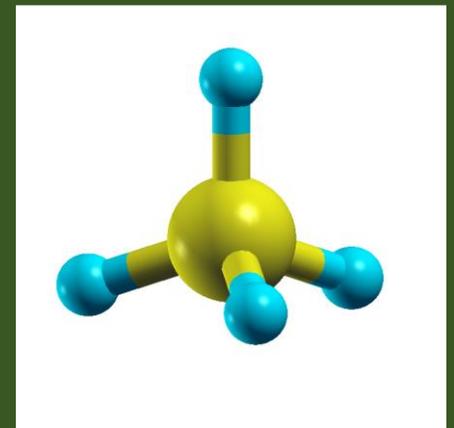
条件: $E_{\text{prom}} + E_{\text{bond}} < 0$



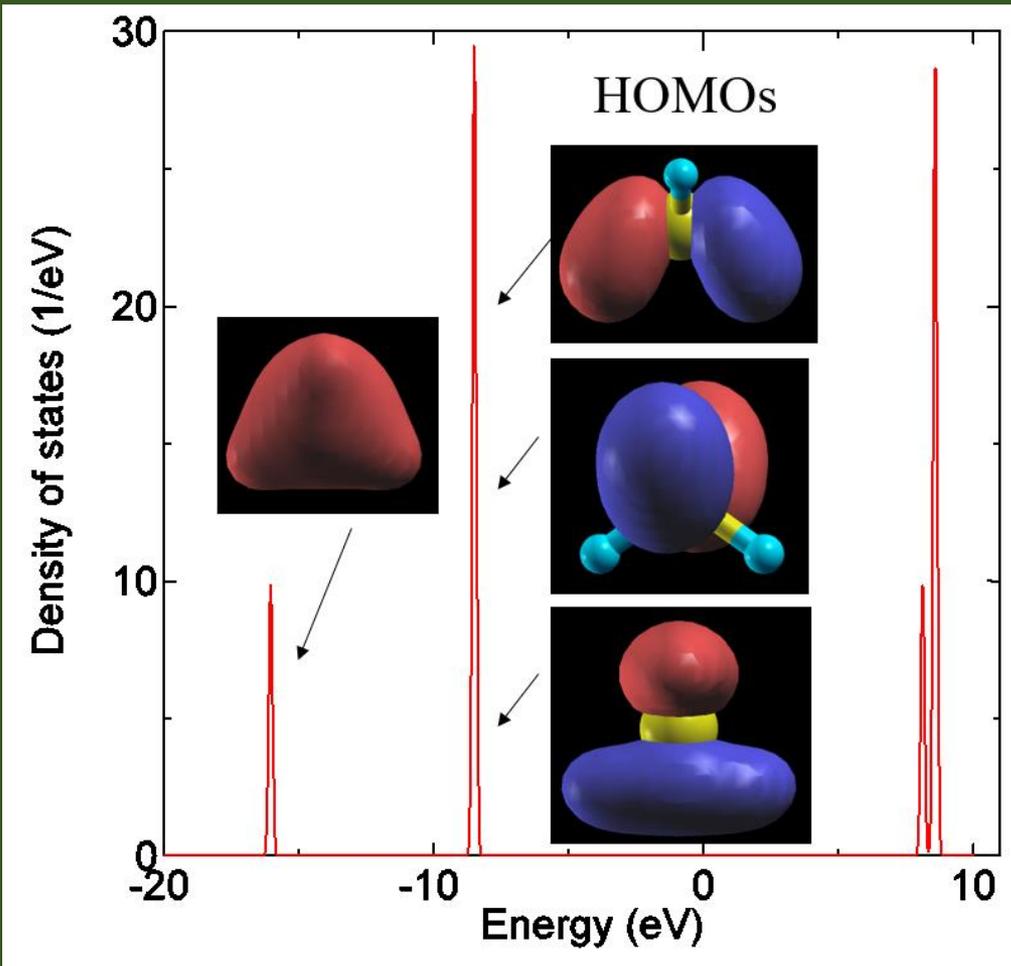
C原子の基底状態



$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2} \chi_s + \frac{\sqrt{3}}{2} \chi_{p_x} \\ \phi_2 &= \frac{1}{2} \chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \chi_{p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}} \chi_{p_y} \\ \phi_3 &= \frac{1}{2} \chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_{p_y} + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{p_z} \\ \phi_4 &= \frac{1}{2} \chi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}} \chi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}} \chi_{p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{p_z} \end{aligned}$$



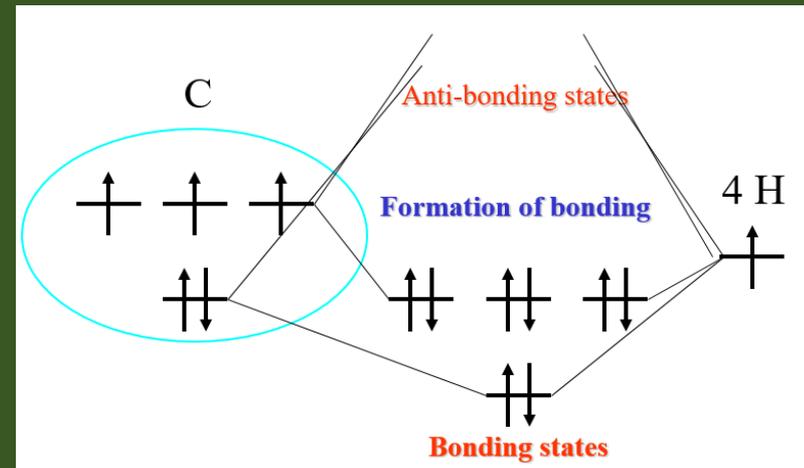
メタン分子の状態密度



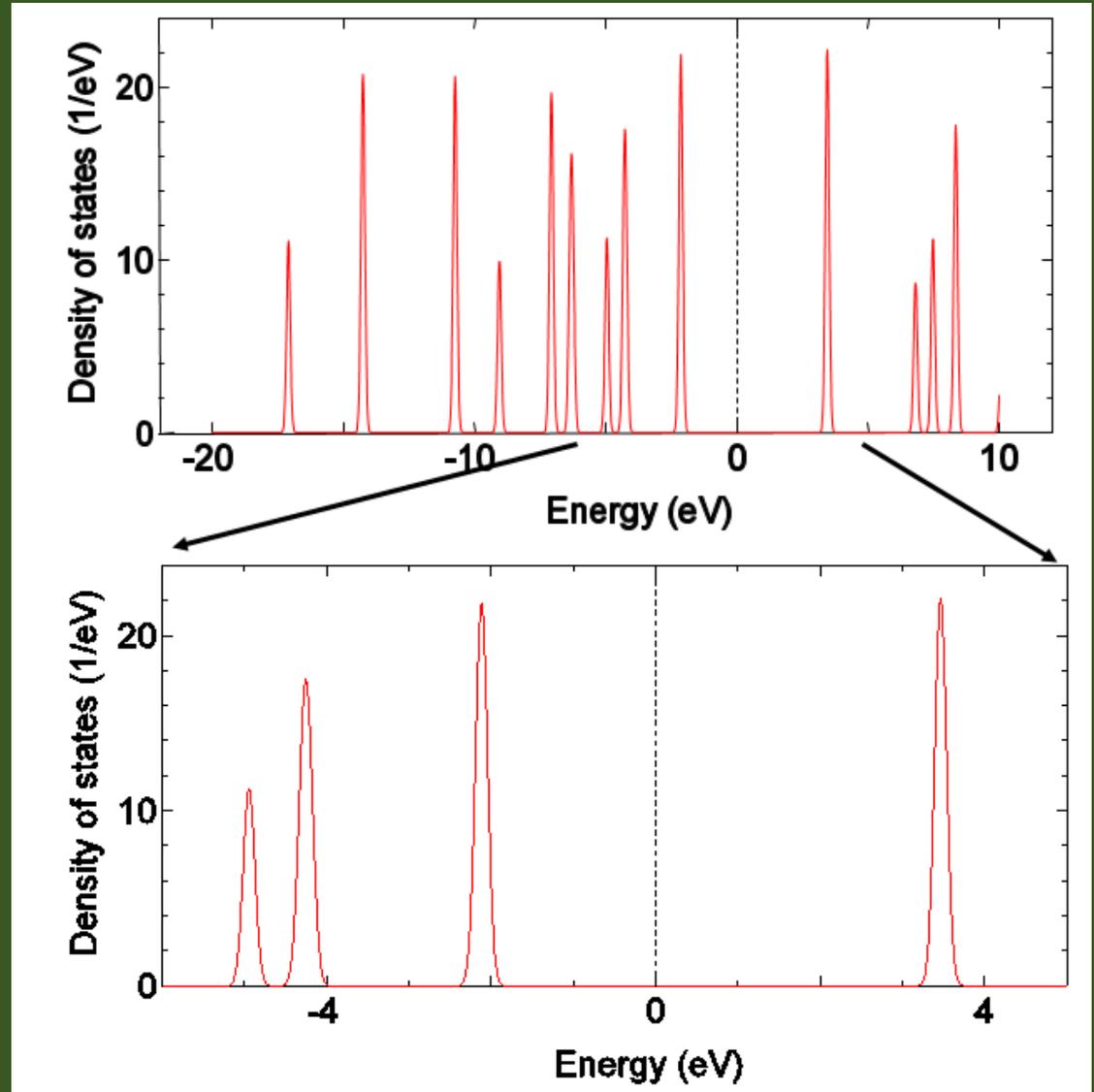
状態密度からは sp_3 混成軌道を形成している様子は見て取れない。

混成軌道を形成しているというより、むしろC原子の s , p_x , p_y , p_z 軌道のそれぞれがH原子の s 軌道と結合軌道を形成していると解釈の方が自然である。

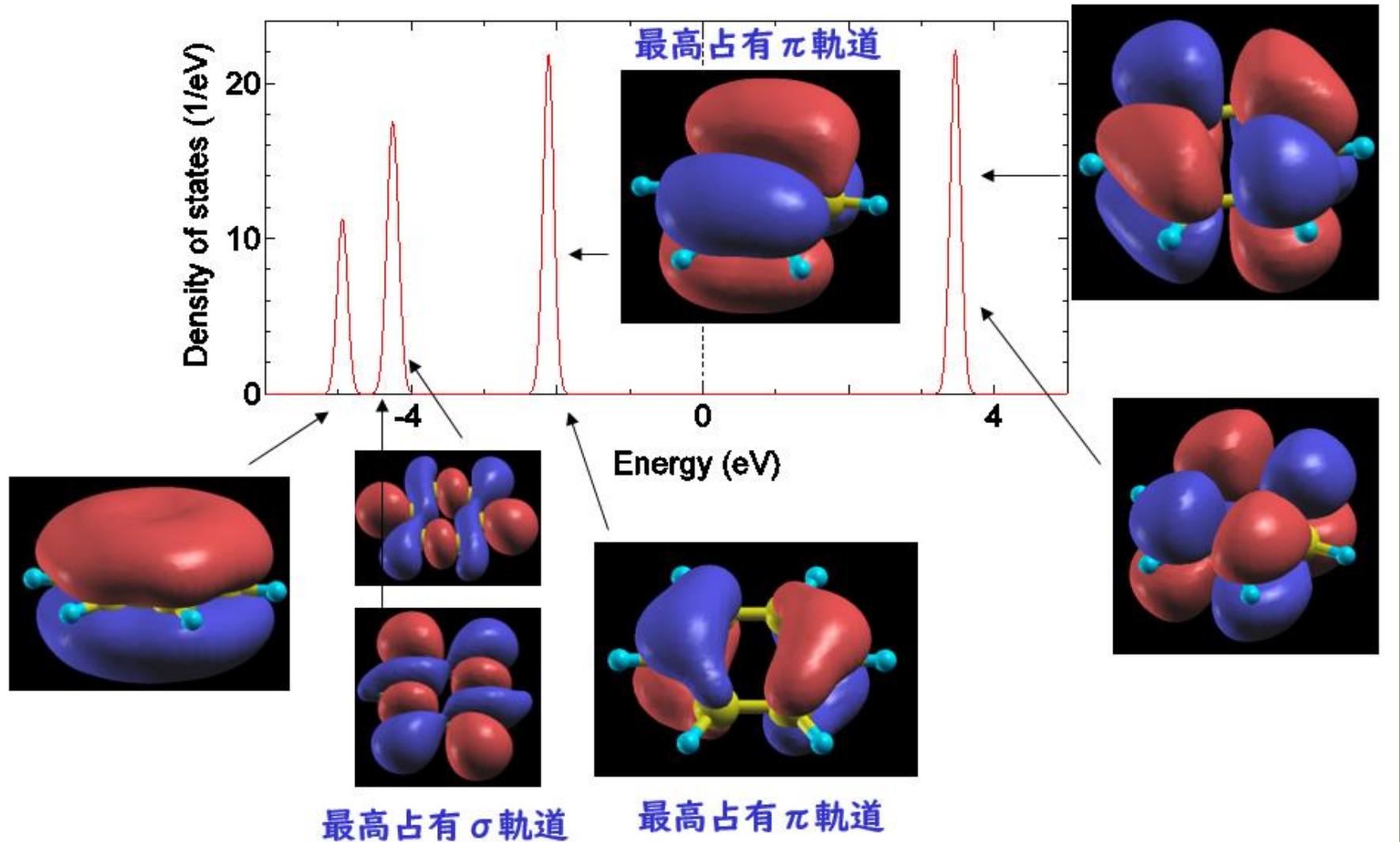
DFT計算からの描像



ベンゼン分子の状態密度



ベンゼン分子の分子軌道

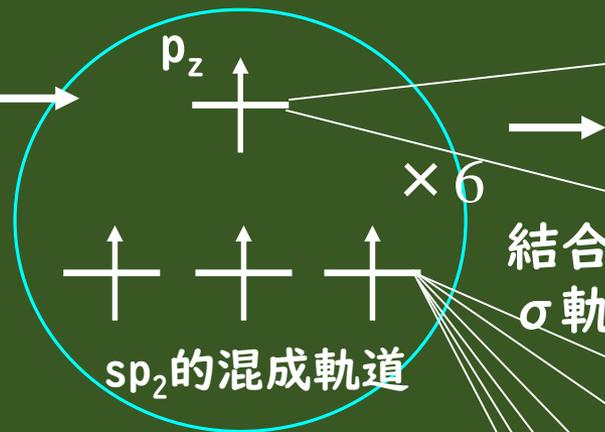
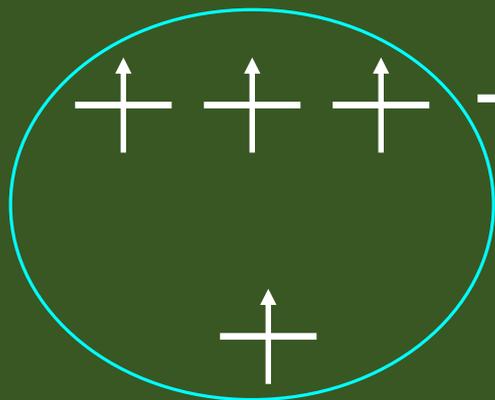


ベンゼン分子の結合



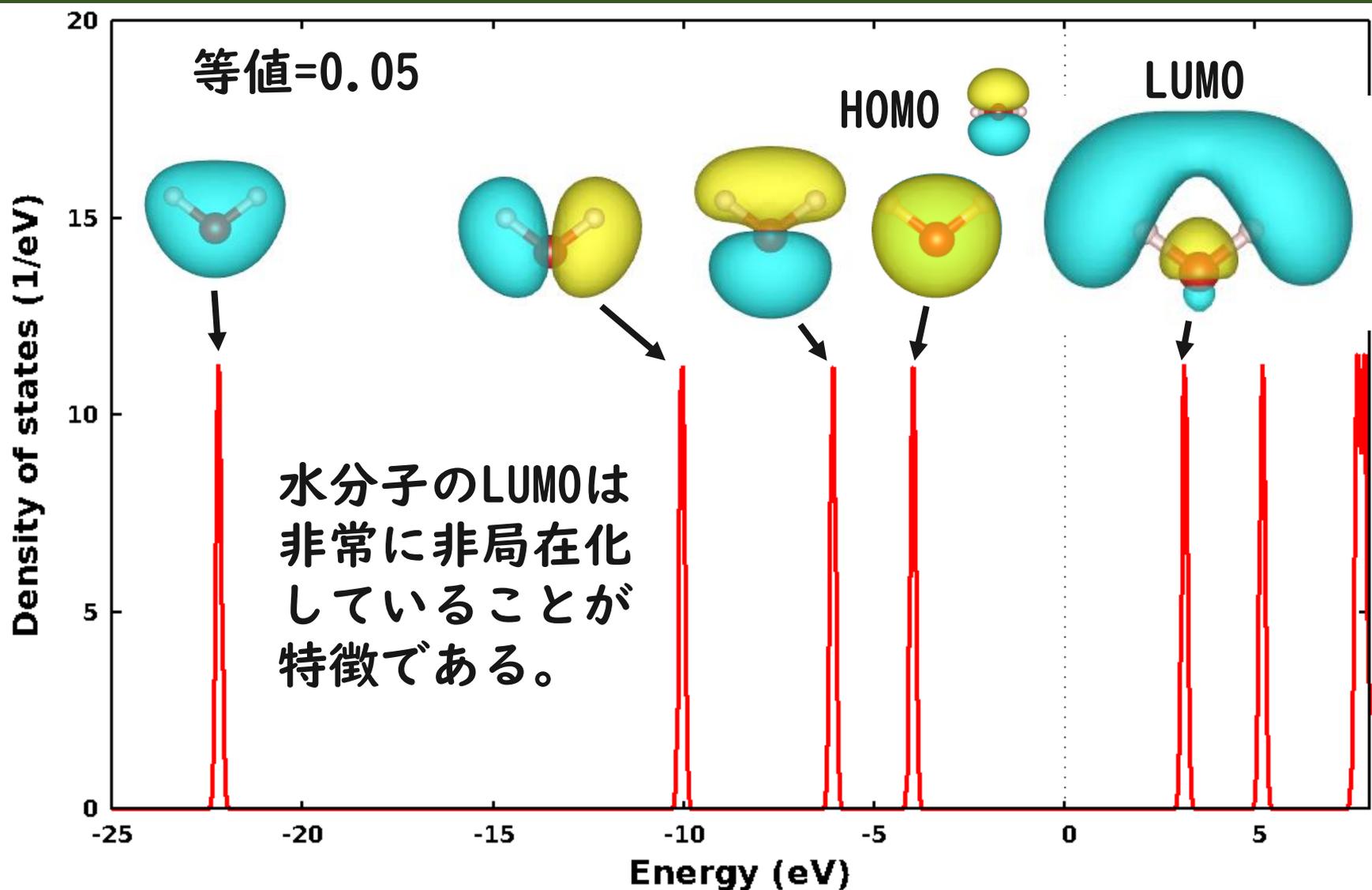
炭素原子×2

2s電子の昇位

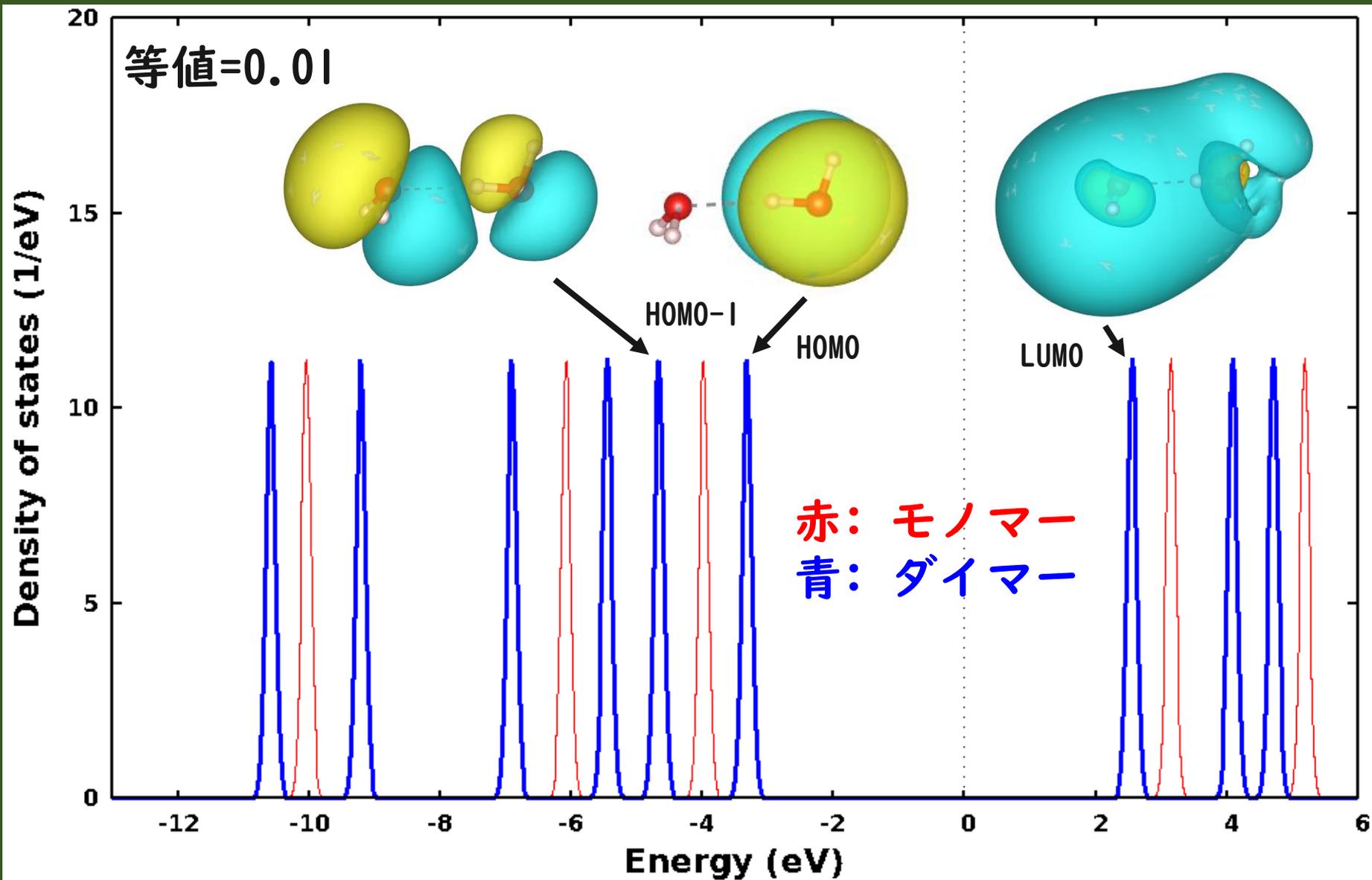


その σ 結合は $s+p_x+p_y$ 軌道から構成されている。HOMOとLUMOは炭素原子の p_z 軌道から構成された π 軌道であり、HOMO-1は二重縮退した結合性 σ 軌道である。

H₂O分子の状態密度と分子軌道



H₂Oダイマーの状態密度と分子軌道

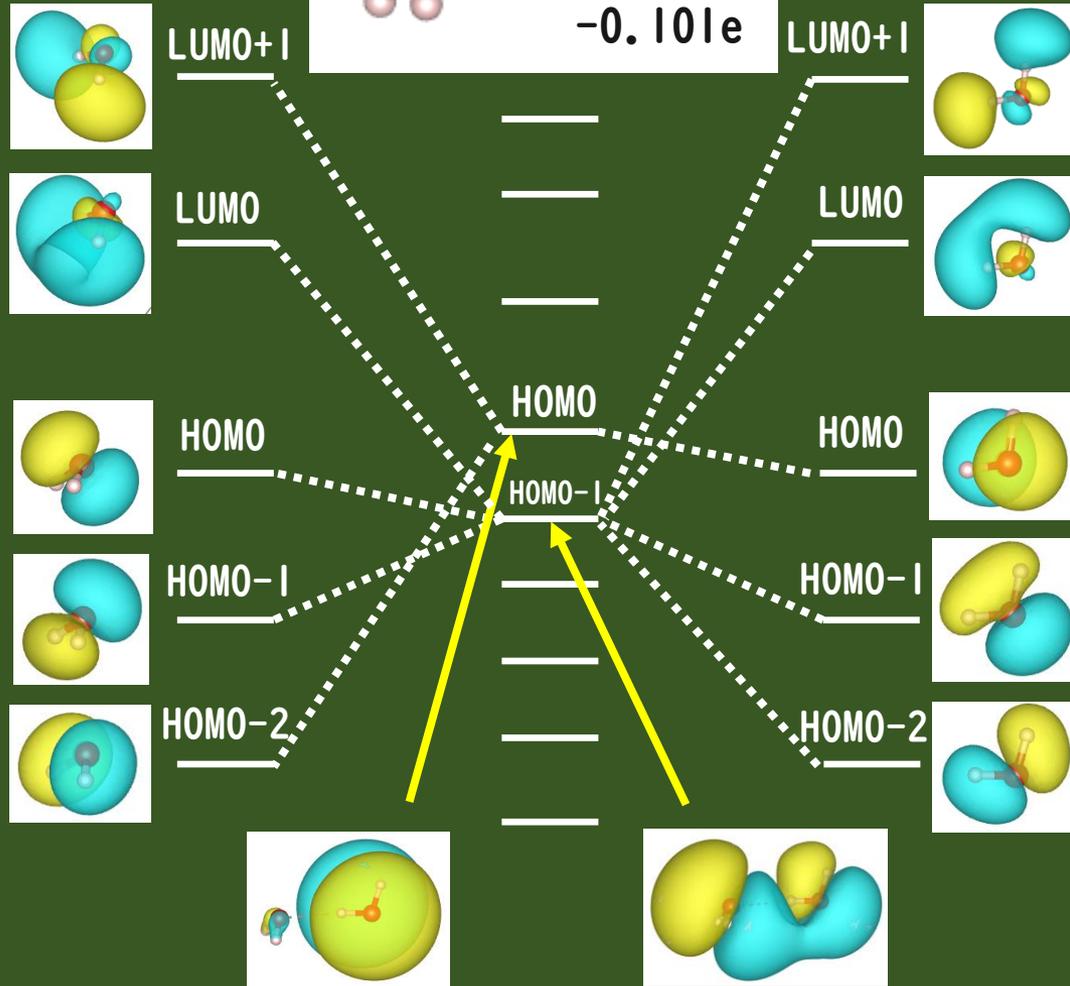


H₂Oダイマーにおける水素結合

相互作用エネルギー
計算: 5.48 kcal/mol
実験: 5.44 kcal/mol

0.101e

-0.101e



波動関数の対称性により相互作用には制約がある。

H₂OダイマーのHOMOは右分子のHOMO、左分子のHOMO-2、LUMO+1から構成。

H₂OダイマーのHOMO-1は左分子のHOMO、HOMO-1、LUMO、右分子のHOMO-1、HOMO-2、LUMO、LUMO+1から構成。

右分子のLUMO、LUMO+1は非局在化した水素原子付近の波動関数を介して左分子に強く相互作用しており、左から右分子へ電荷移動(0.1e程度)が生じる。

質問時間

単元素固体の凝集エネルギー

From Kittel's text book

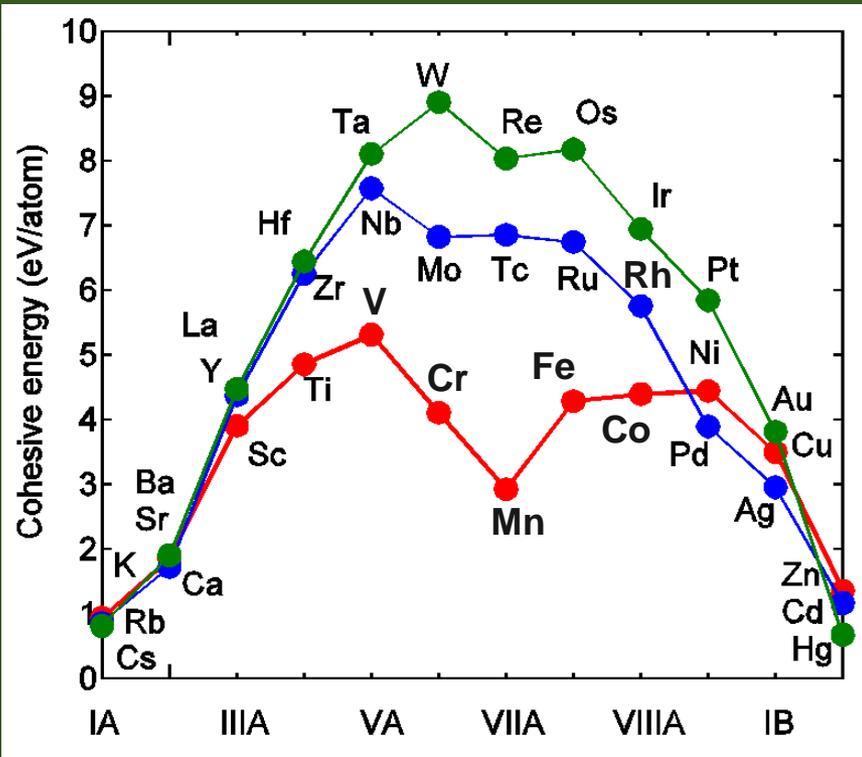
Table 1 Cohesive energies

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL report 3720 Rev.

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
158.	320.											561	711.	474.	251.	81.0	1.92
1.63	3.32											5.81	7.37	4.92	2.60	0.84	0.020
37.7	76.5											134	170.	113.4	60.03	19.37	0.46
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
107.	145.											327.	446.	331.	275.	135.	7.74
1.113	1.51											3.39	4.63	3.43	2.85	1.40	0.080
25.67	34.7											78.1	106.7	79.16	65.75	32.2	1.85
		kJ/mol															
		eV/atom															
		kcal/mol															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
90.1	178.	376	468.	512.	395.	282.	413.	424.	428.	336.	130	271.	372.	285.3	237	118.	11.2
0.934	1.84	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44	3.49	1.35	2.81	3.85	2.96	2.46	1.22	0.116
21.54	42.5	89.9	111.8	122.4	94.5	67.4	98.7	101.3	102.4	80.4	31.04	64.8	88.8	68.2	56.7	28.18	2.68
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
82.2	166.	422.	603.	730.	658	661.	650.	554.	376.	284.	112.	243.	303.	265.	211	107.	15.9
0.852	1.72	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	6.75	3.89	2.95	1.16	2.52	3.14	2.75	2.19	1.11	0.16
19.64	39.7	100.8	144.2	174.5	157.2	158.	155.4	132.5	89.8	68.0	26.73	58.1	72.4	63.4	50.34	25.62	3.80
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
77.6	183.	431.	621.	782.	859.	775.	788.	670.	564.	368.	65.	182	196.	210.	144.		19.5
0.804	1.90	4.47	6.44	8.10	8.90	8.03	8.17	6.94	5.84	3.81	0.67	1.88	2.03	2.18	1.50		0.202
18.54	43.7	103.1	148.4	186.9	205.2	185.2	188.4	160.1	134.7	87.96	15.5	43.4	46.78	50.2	34.5		4.66
Fr	Ra	Ac															
	160.	410.	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
	1.66	4.25	417.	357.	328.		206.	179.	400.	391.	294.	302.	317.	233.	154.	428.	
	38.2	98.	4.32	3.70	3.40		2.14	1.86	4.14	4.05	3.04	3.14	3.29	2.42	1.60	4.43	
			99.7	85.3	78.5		49.3	42.8	95.5	93.4	70.2	72.3	75.8	55.8	37.1	102.2	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			598.		536.	456	347.	264.	385								
			6.20		5.55	4.73	3.60	2.73	3.99								
			142.9		128.	109.	83.0	63.	92.1								

遷移金属の凝集エネルギー

凝集エネルギー (eV/atom)



結晶構造

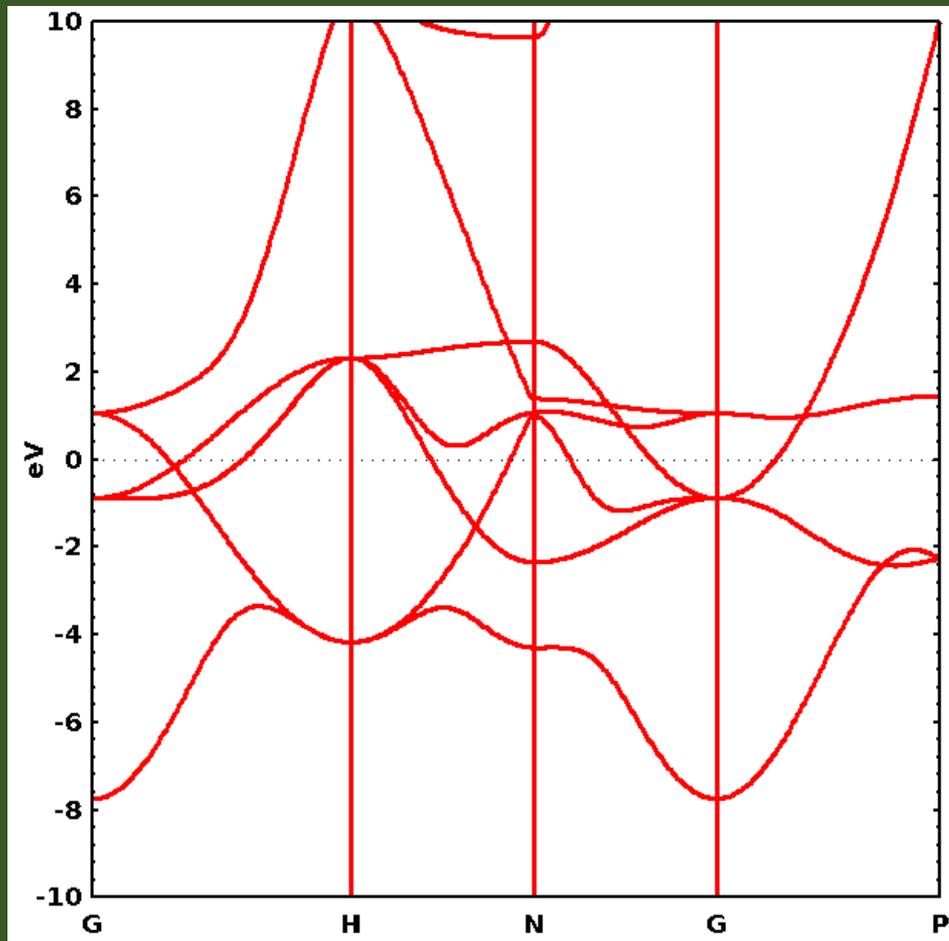
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	IIB
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
6	55 Cs	56 Ba	LA	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	BCC	FCC	HCP		BCC	HCP		FCC		HCP		

- 凝集エネルギーの大きさは原子あたり数eV程度であり、 $3d < 4d < 5d$ の順番で大きくなる。

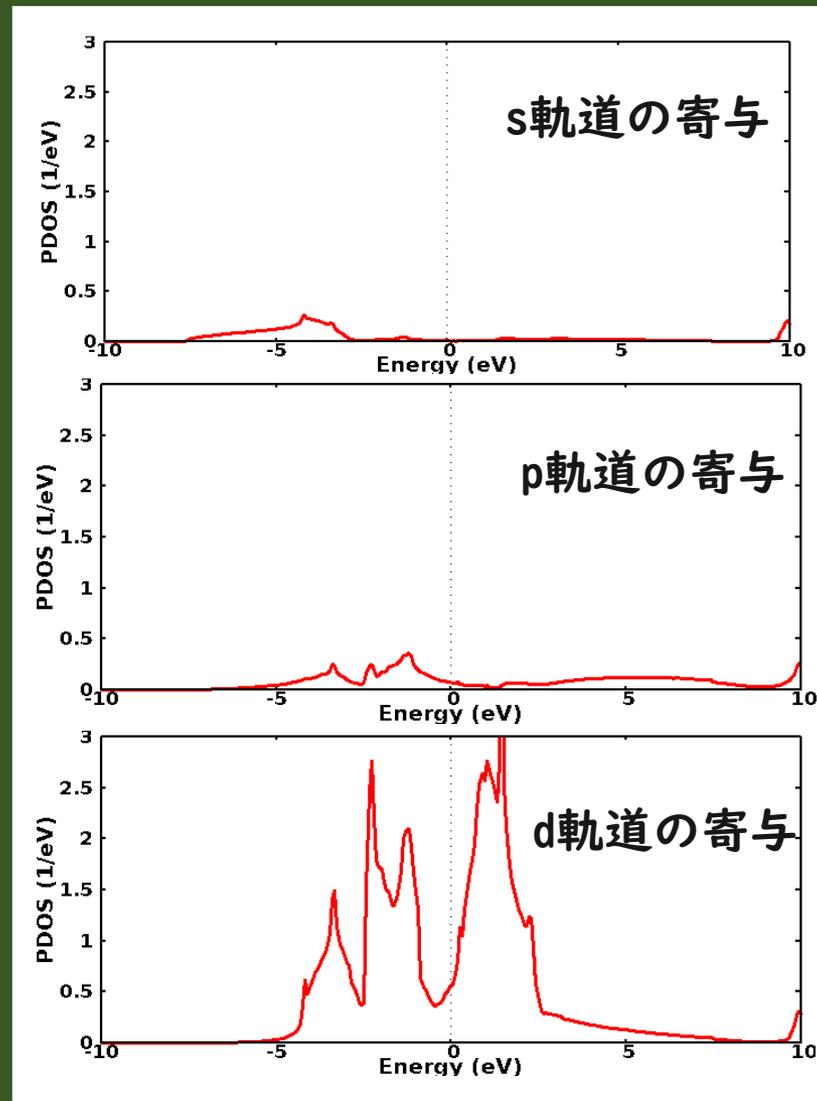
- 3d, 4d, 5d遷移金属の凝集エネルギーは $n_d=4\sim 5$ 付近にピークを持った放物線状で変化する。(Cr, Mnの異常性は磁気構造の特異性に由来する)

- その結晶構造は基本的にd電子数 n_d の増加に伴い、HCP, BCC, HCP, FCCと変化する。

bcc Crのバンド構造と状態密度



フェルミエネルギー近傍はd軌道の寄与が大きい。



Friedelモデル #1

Friedelモデルでは遷移金属の凝集エネルギーをd電子のバンドエネルギーのみで近似する。

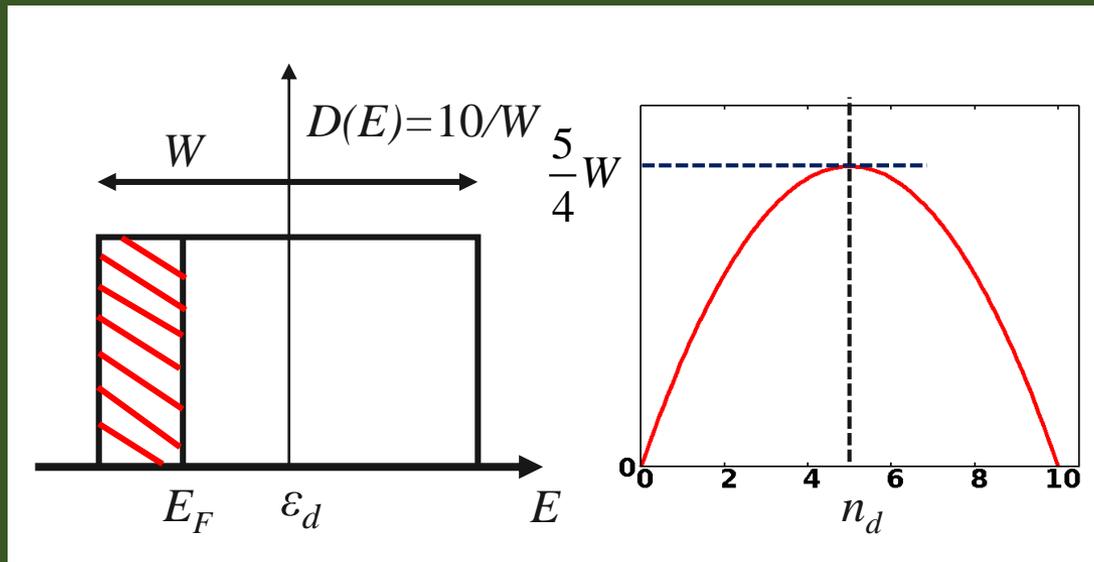
下記に示す矩形のDOSを仮定してバンドエネルギーを計算する。

凝集エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{coh} = \varepsilon_d n_d - \sum_n^{occ.} \varepsilon_n^{(solid)}$$

$$\sum_n^{occ.} \varepsilon_n^{(solid)} = \int^{E_F} D(E) E dE$$

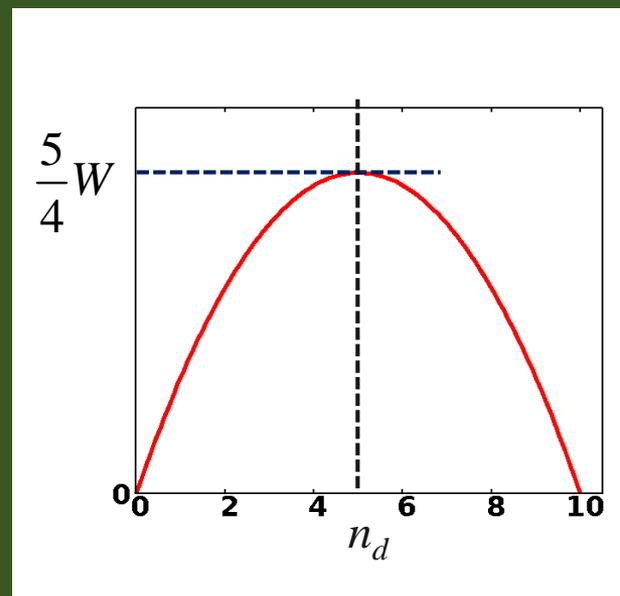
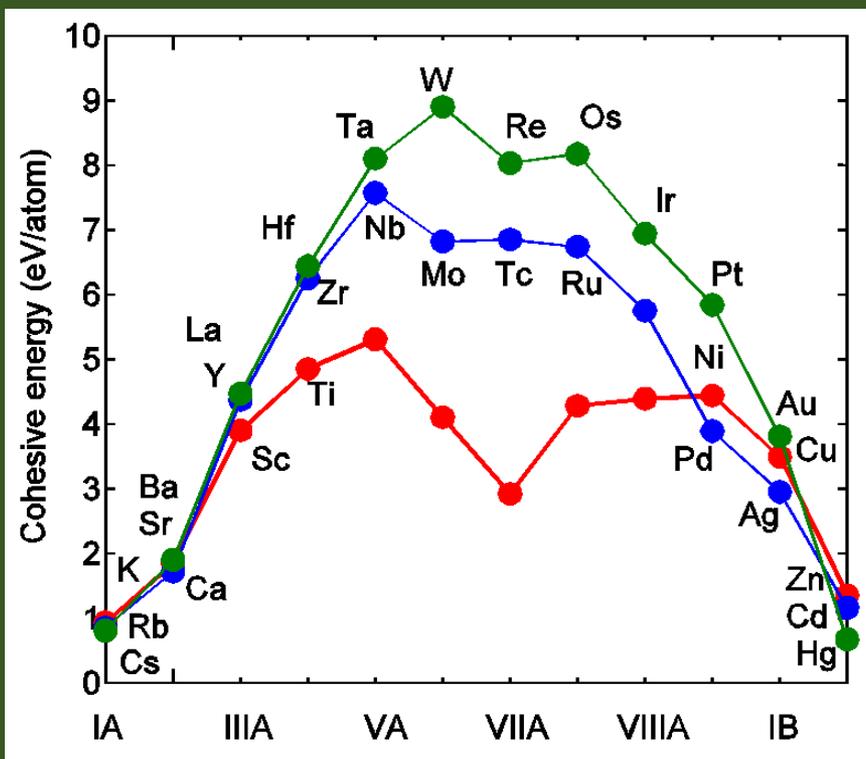
$$E_{coh} = \frac{W}{20} n_d (10 - n_d)$$



Friedelモデル #2

$$E_{coh} = \frac{W}{20} n_d (10 - n_d)$$

Friedelモデルは実験傾向を良く再現している。



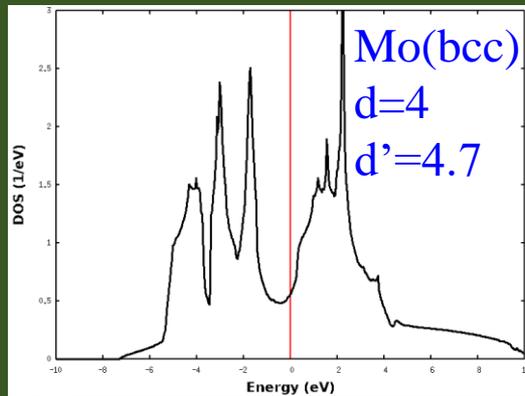
W
 3d ~ 5 eV
 4d ~ 7 eV
 5d ~ 10 eV

バンド幅 W の違いはd軌道の空間的な拡がりの違いから生じる。

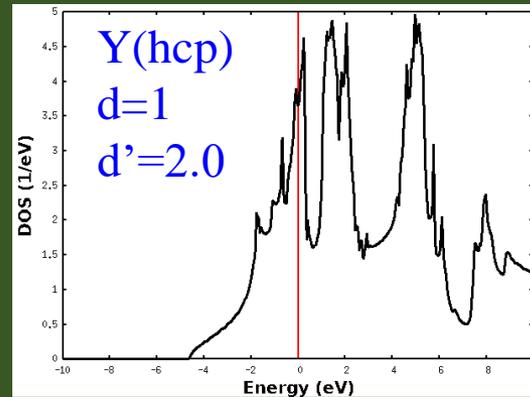
Friedelモデルの拡張 #1

三つの遷移金属の状態密度

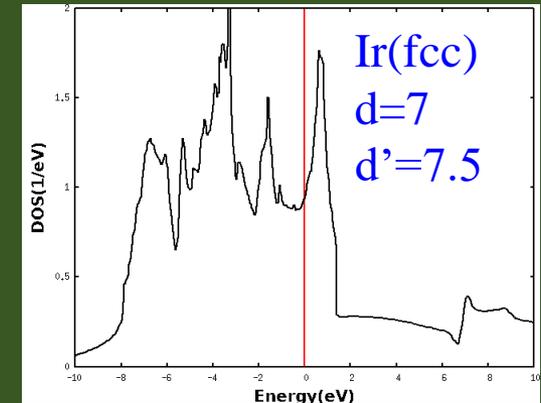
BCC



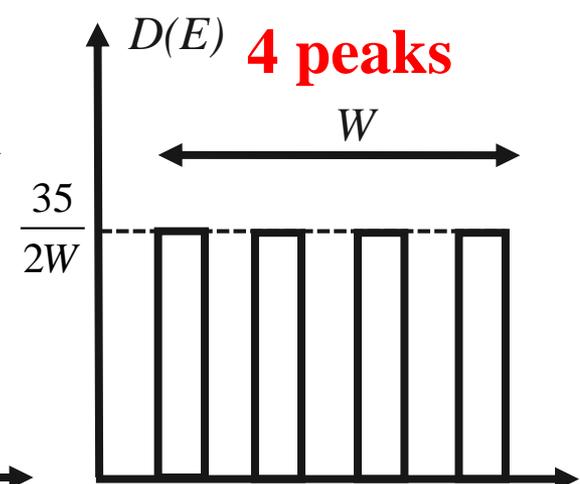
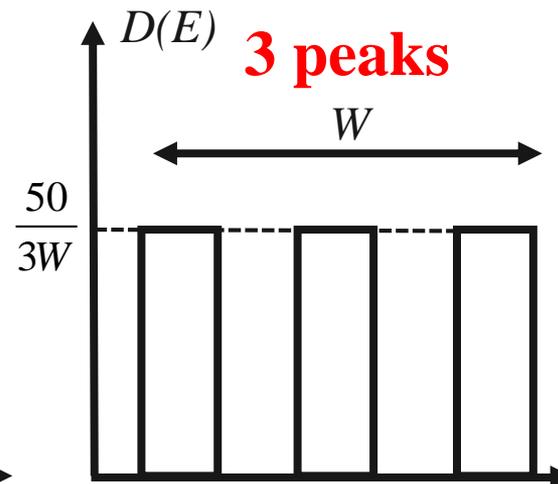
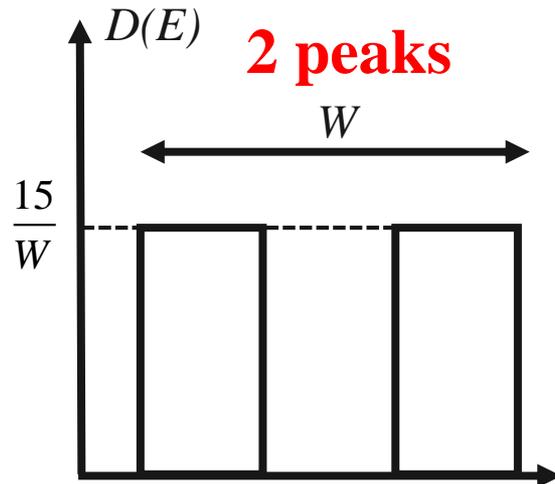
HCP



FCC



dバンドのPDOSを以下の矩形型でモデル化する。



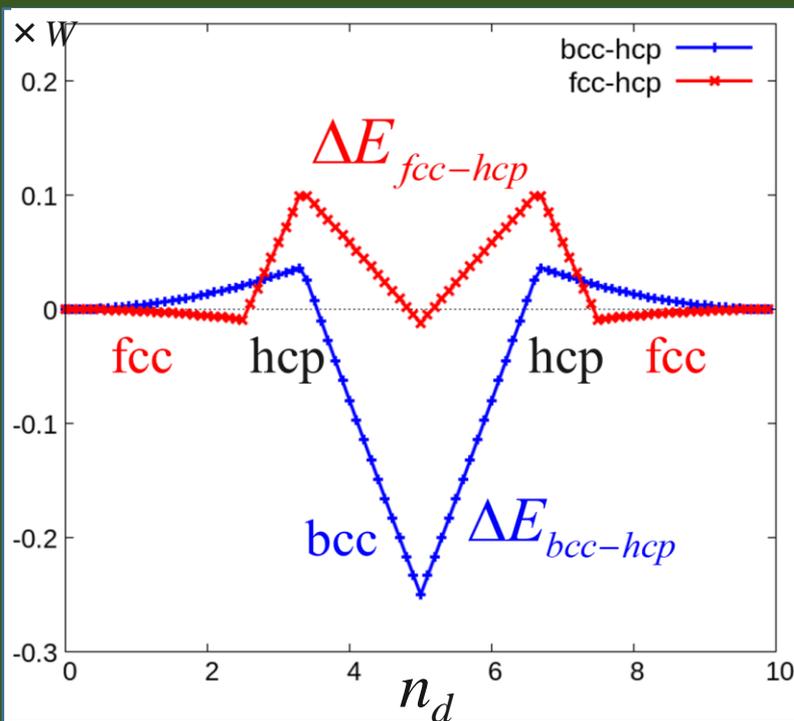
Friedelモデルの拡張 #2

矩形型PDOSを用いて、二つの構造のエネルギー差は次式で見積もられる。

$$\Delta E_{ij} = \int^{E_F^{(i)}} D^{(i)}(E) E dE - \int^{E_F^{(j)}} D^{(j)}(E) E dE$$

hcpのエネルギーを基準にとる。

$$\Delta E_{fcc-hcp} = E^{(fcc)} - E^{(hcp)} \quad \Delta E_{bcc-hcp} = E^{(bcc)} - E^{(hcp)}$$



結晶構造(実験)

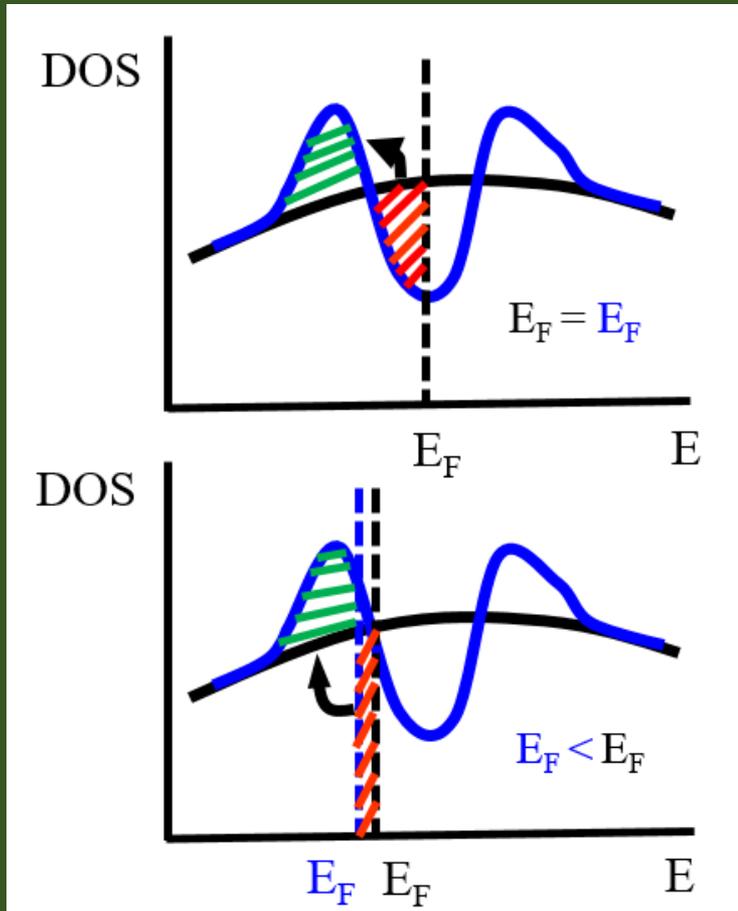
K <small>5K</small> bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.51 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61
Rb <small>5K</small> bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09
Cs <small>5K</small> bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08

ほぼ実験の結晶構造を再現している。

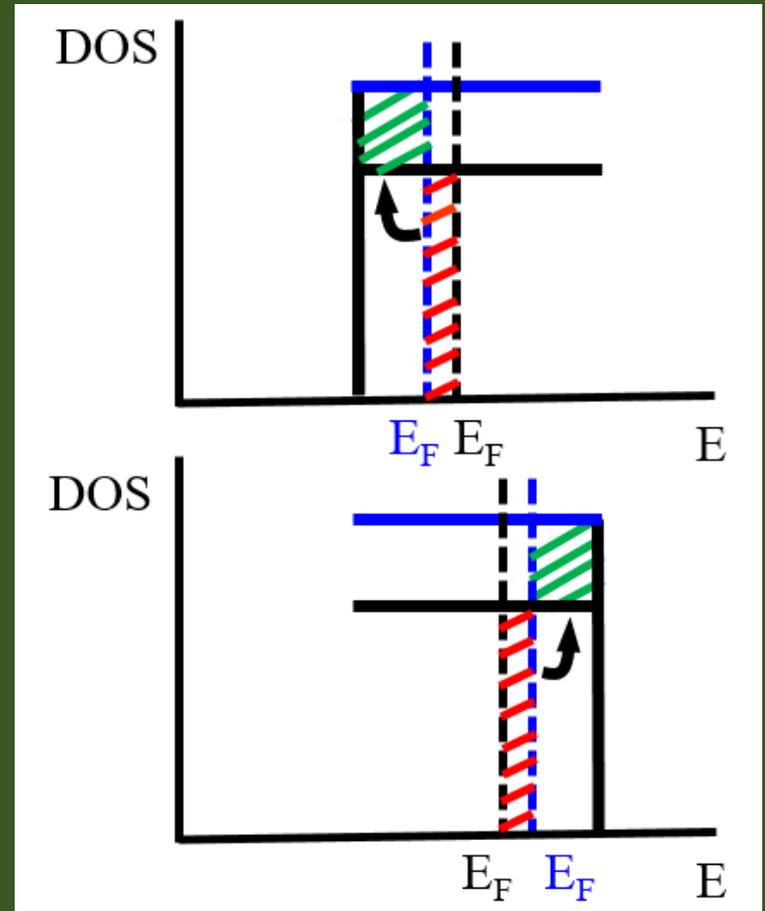
エネルギー利得の機構

ディップ構造があると赤い領域の電子が、低エネルギーの緑の領域に移動。エネルギー利得が生じる。BCCとHCPの安定化機構。

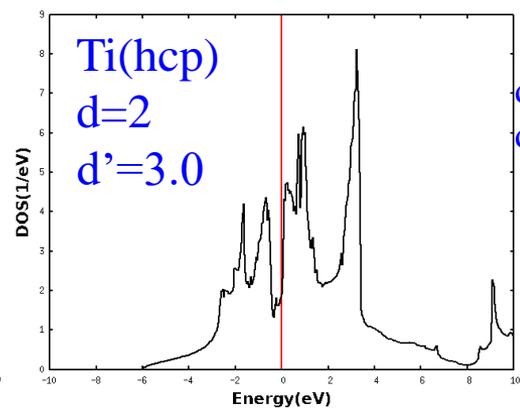
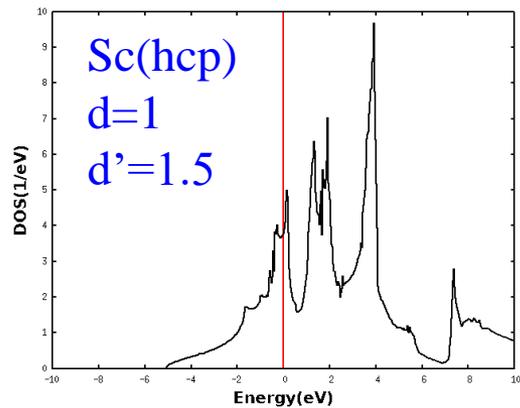
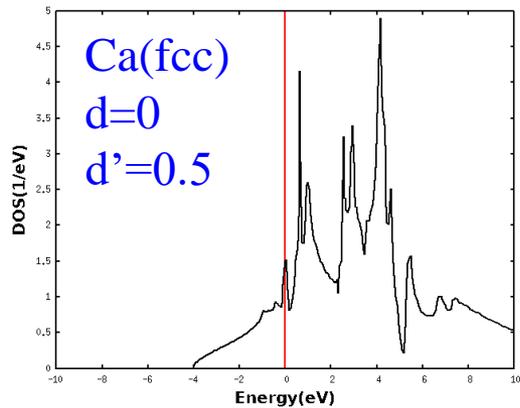
下限付近でDOSが大きくなると電子が赤から緑の領域に移動。上限ではホールが赤から緑の領域に移動。エネルギー利得が生じる。FCCの安定化機構。



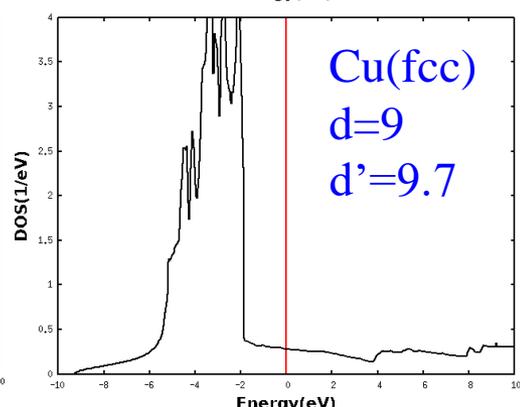
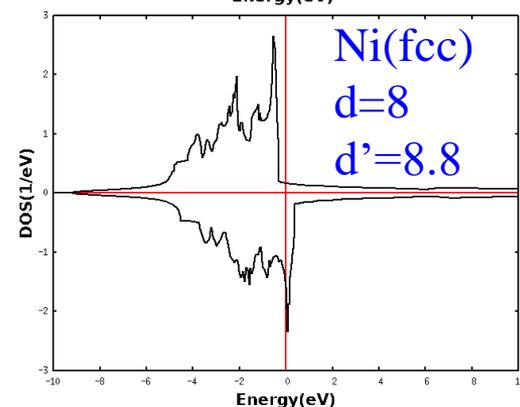
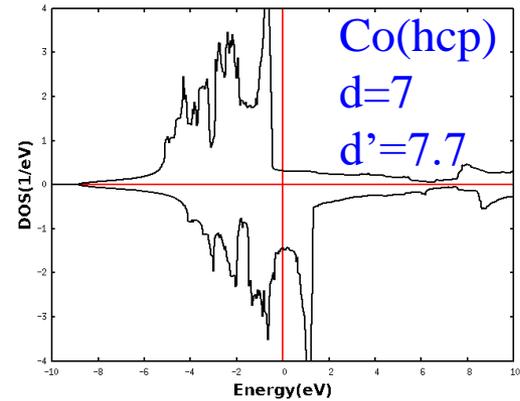
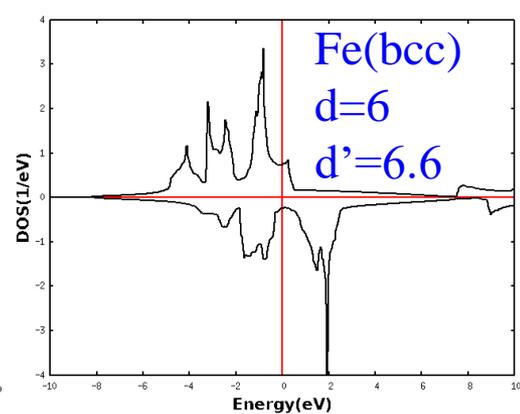
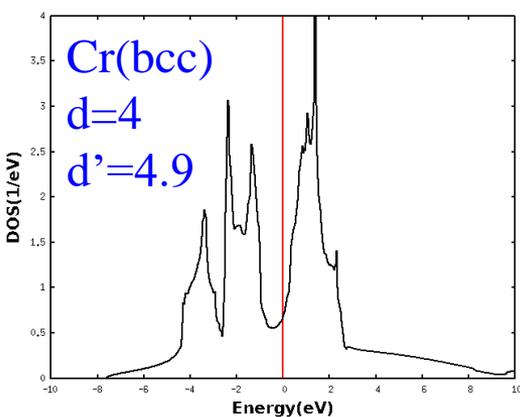
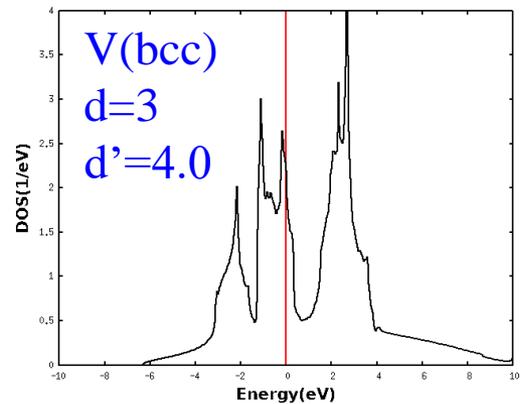
赤と緑の領域の面積は同じであると注意。



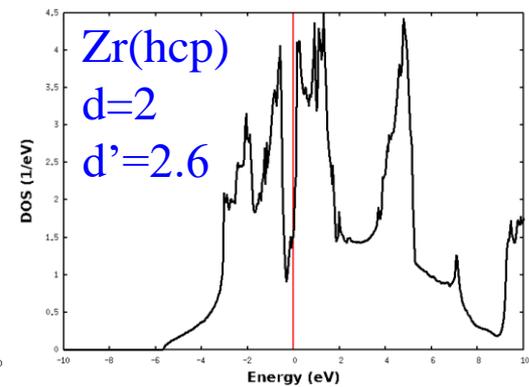
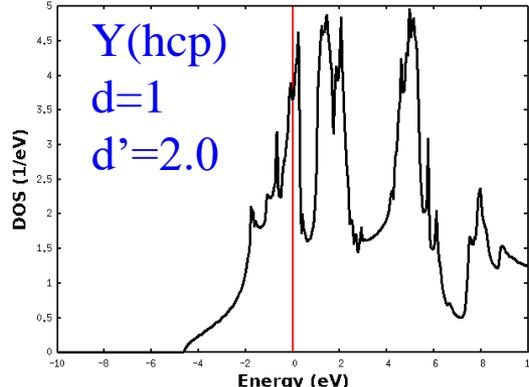
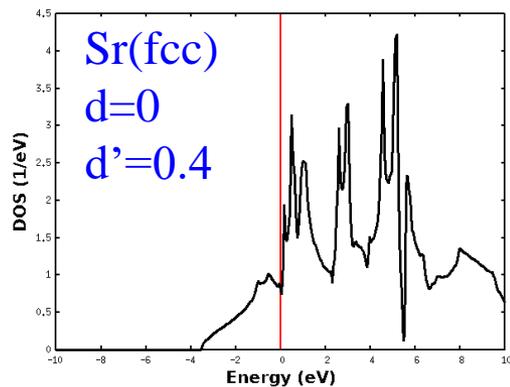
3d遷移金属の状態密度



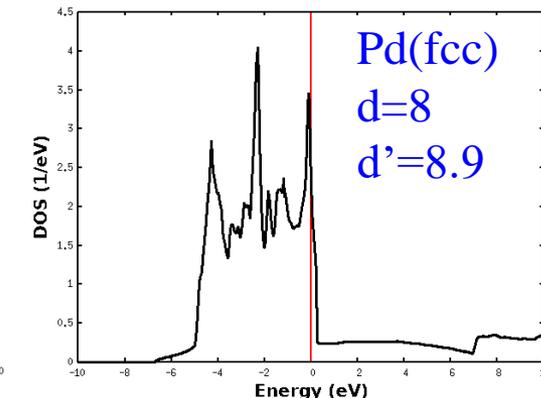
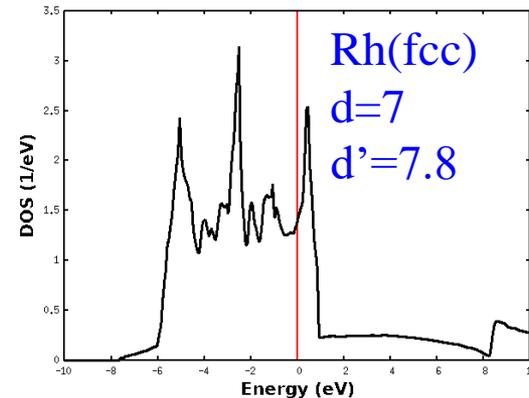
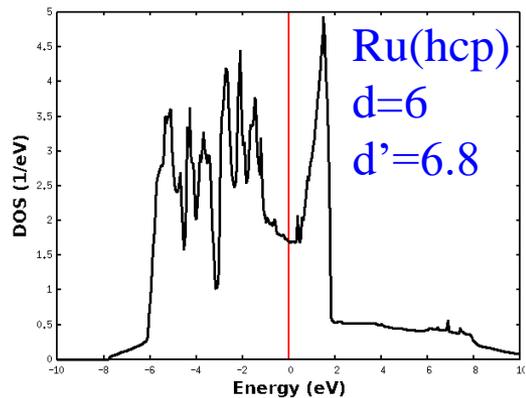
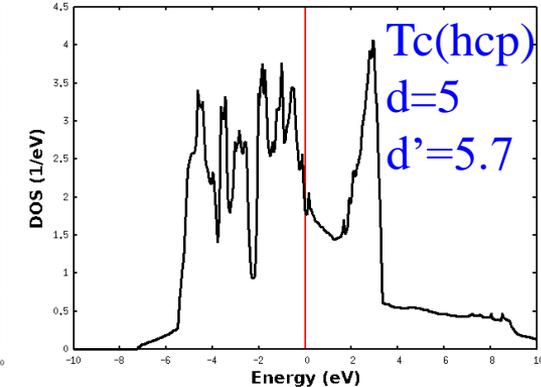
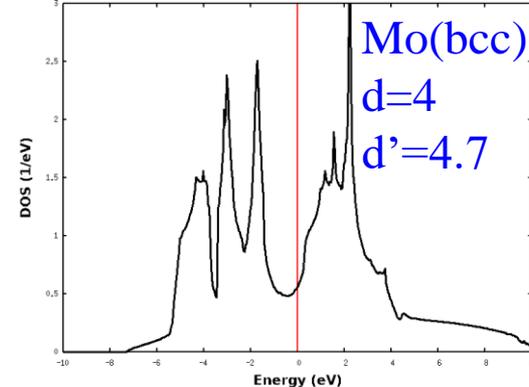
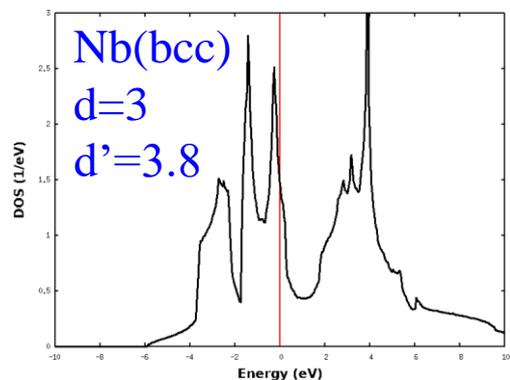
d (名目値)
 d' (計算値)



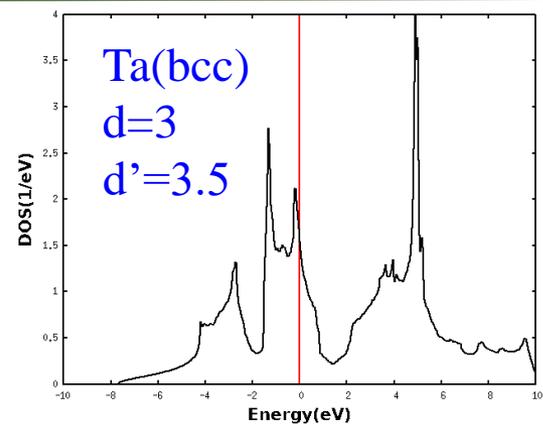
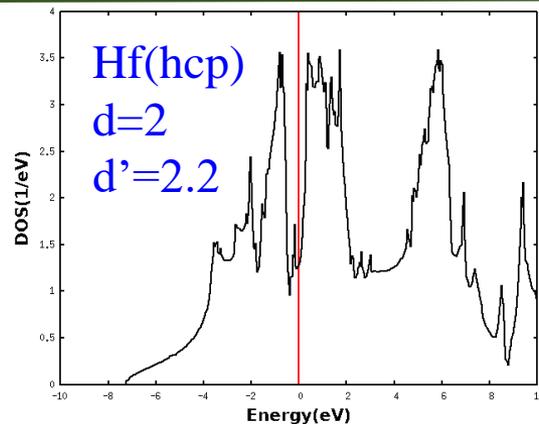
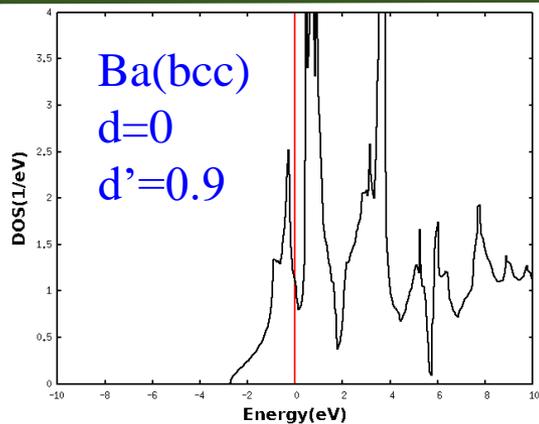
4d遷移金属の状態密度



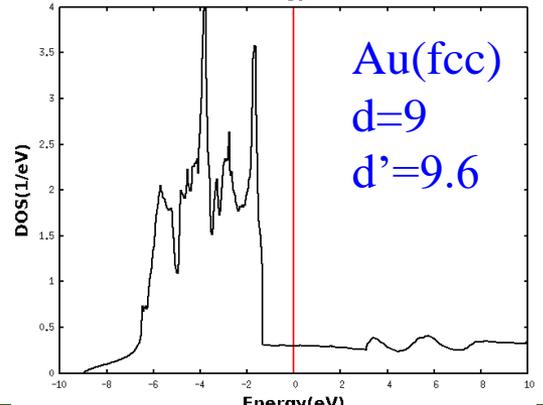
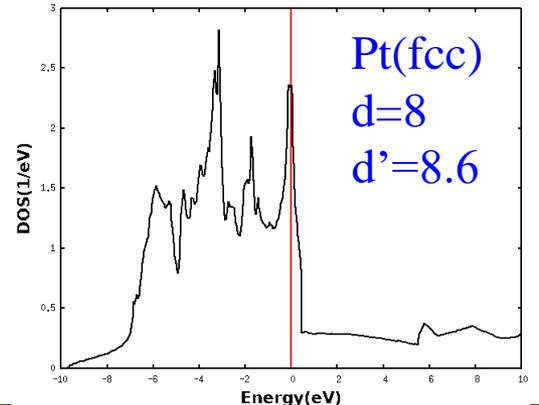
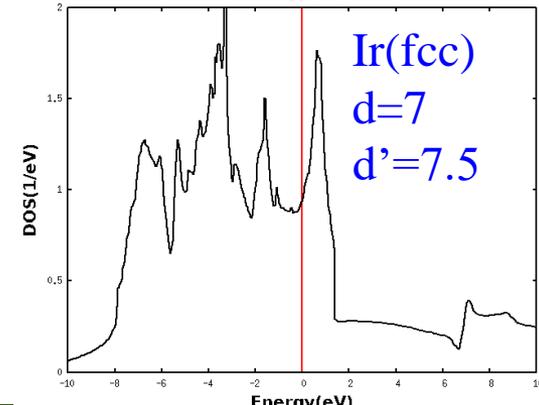
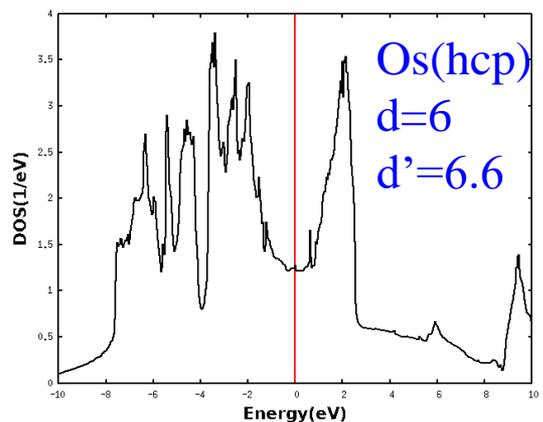
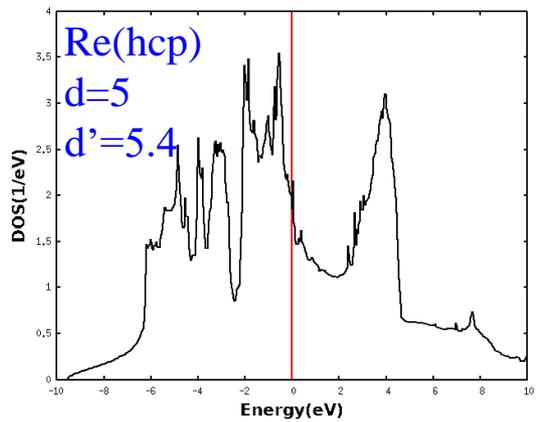
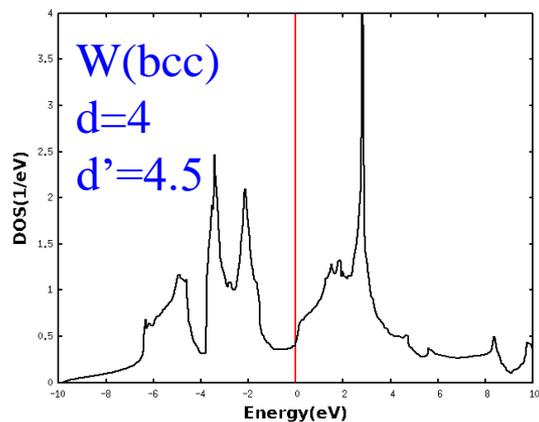
d (名目値)
 d' (計算値)



5d遷移金属の状態密度



d (名目値)
 d' (計算値)

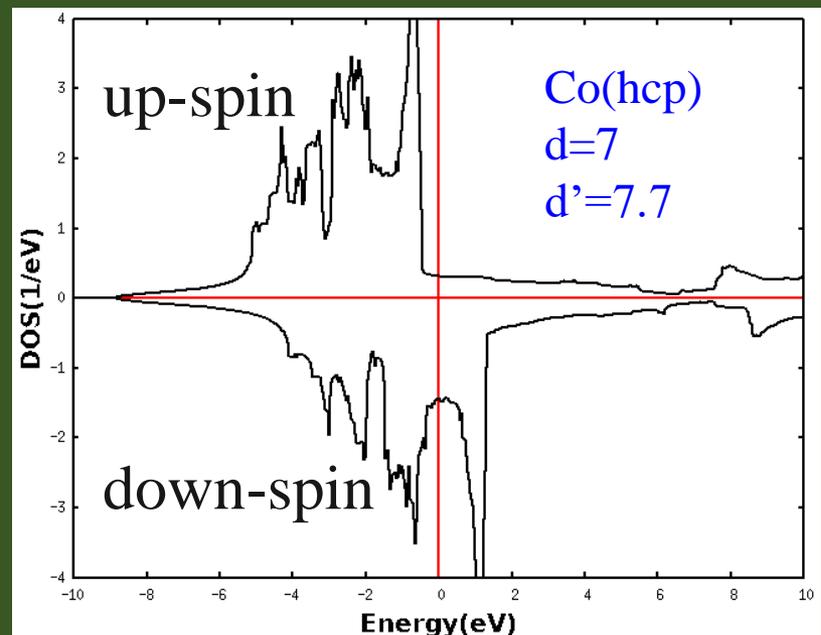
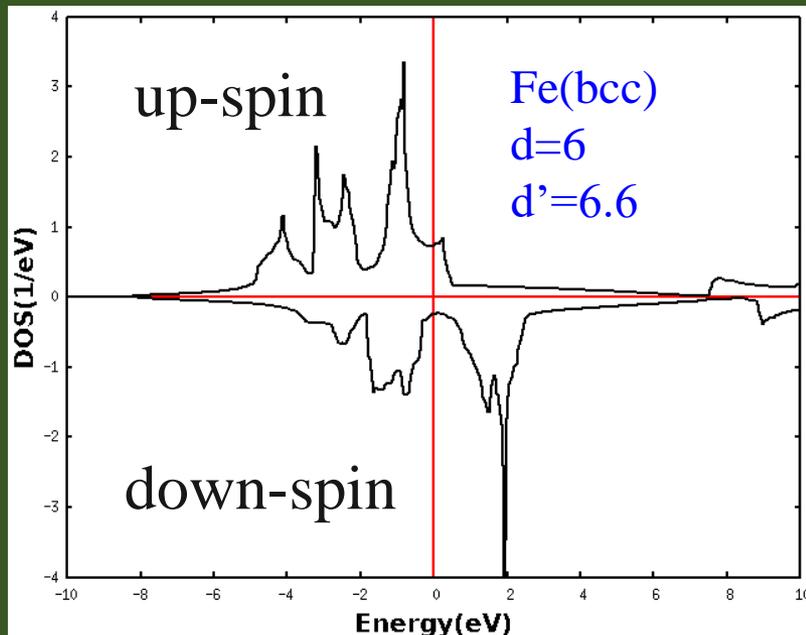


磁気構造と 관련된 Fe と Co の安定性

bcc hcp

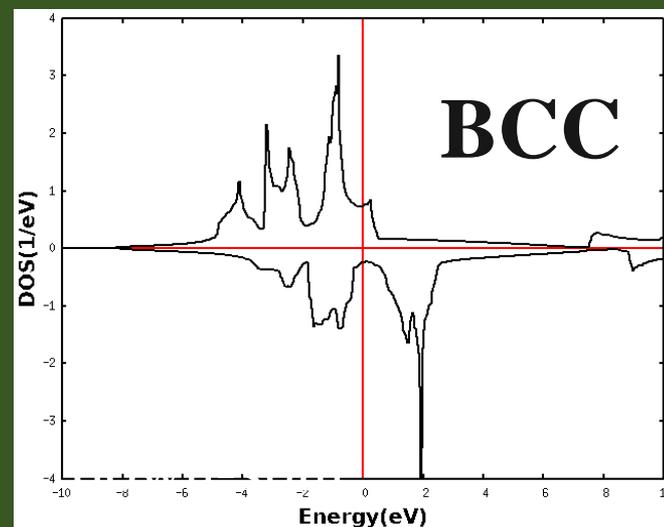
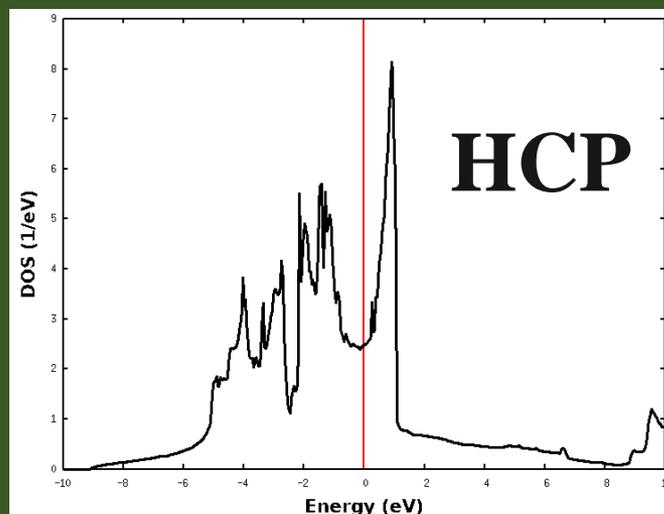
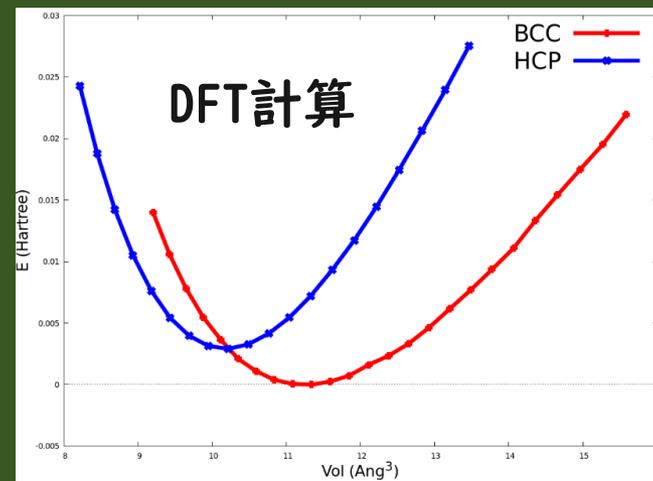
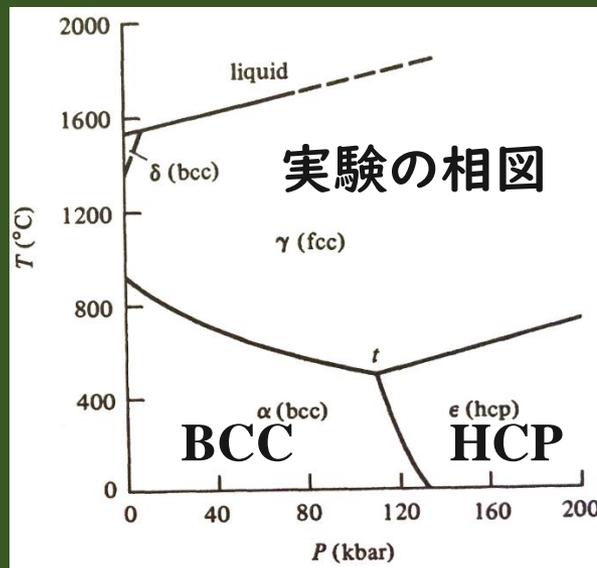
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IXA	XA	IB	IIB
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
6	55 Cs	56 Ba	72 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
	BCC	FCC	HCP		BCC		HCP		FCC		HCP	

Fe と Co の構造安定性は磁気構造と強くカップルしている。バンドにおけるスピン交換分裂により、Fe は bcc を Co は hcp を選択している。フェルミエネルギーは DOS のディップに位置している。



高圧下でのFeの相転移

高圧下において鉄の強磁性は消失し、非磁性に転移する。それと同時に構造はBCCからHCPに転移する。どちらの構造においてもフェルミレベルはDOSのディップに位置する。



ビリアルと全エネルギーの関係

ビリアル ($3pV$)は全エネルギーと直接的に関係づけることが可能。
簡単化のため、ユニットセルが立方体であるとし、その体積を V
($=a^3$)とする。また変数 x を次式で定義する。

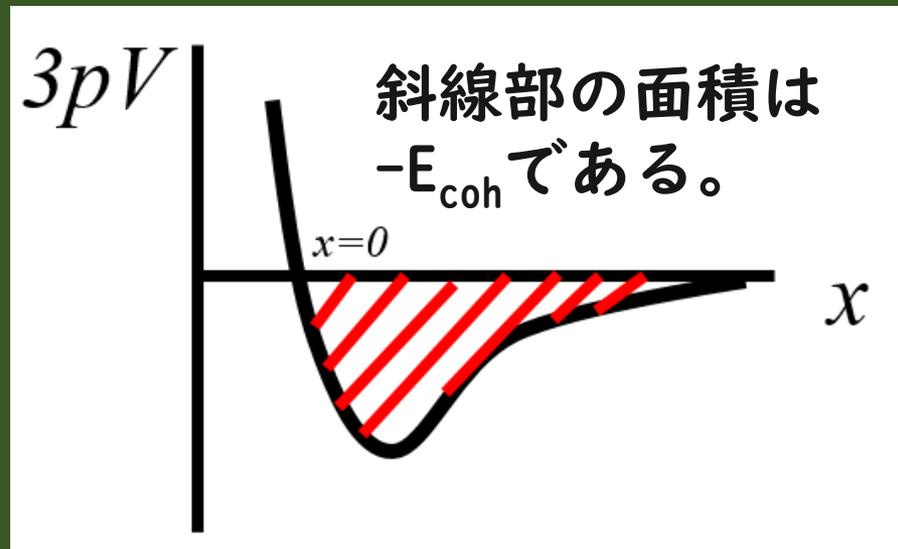
$$x = \ln(a / a_{eq}) \quad \longrightarrow \quad \ln(V / V_{eq}) = \ln[(a / a_{eq})^3] = 3x$$

両辺を V で微分し、 p の表式の dx/dV に $1/(3V)$ を代入すれば、次式が得られる。

$$3dx / dV = 1 / V \quad \longrightarrow \quad p = -\frac{dE}{dV} = -\frac{dE}{dx} \frac{dx}{dV} = -\frac{dE}{dx} \frac{1}{3V} \quad \longrightarrow \quad 3pV = -\frac{dE}{dx}$$

したがって、次の関係式を得る。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty 3pV dx &= E(0) - E(\infty) \\ &= -E_{coh} \end{aligned}$$



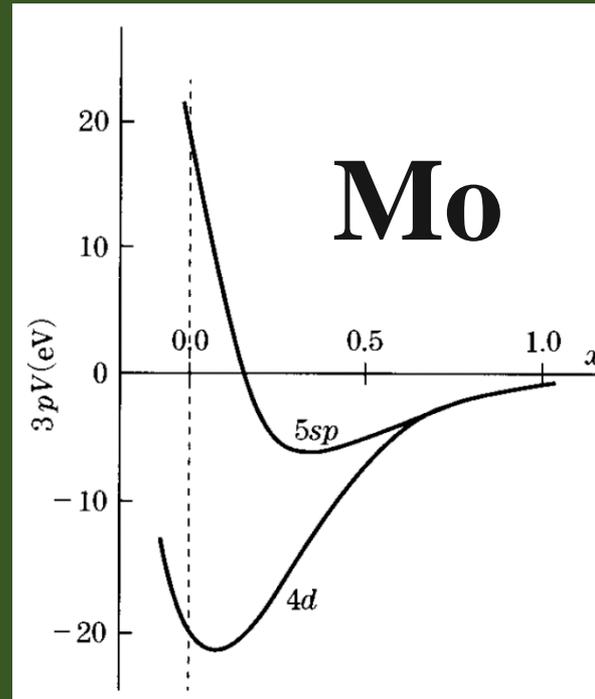
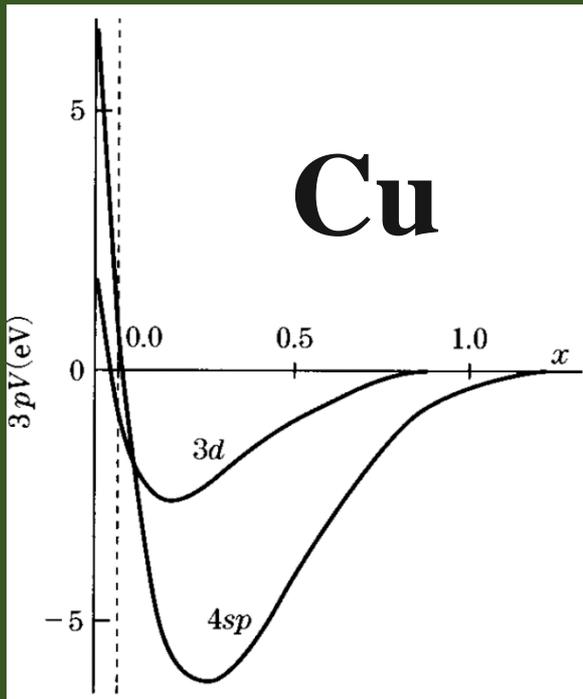
軌道分解されたビリアル

ビリアル ($3pV$)は角運動成分 l の各成分に分解することができる。

$$3pV = \sum_l \int^{E_F} dE n_l(E) R_l^2(S, E) \left[(E - V(S)) S^3 + (D_l(E) - l)(D_l(E) + l + 1) S \right. \\ \left. + (\mu_{xc}(S) - \varepsilon_{xc}(S)) S^3 \right]$$

S はWigner-Seitz球の半径である。

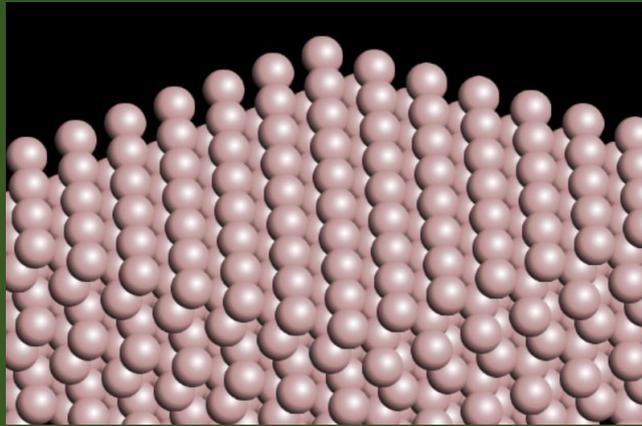
$$D_l(E) = S \left[\frac{d}{dr} \ln(R_l(r, E)) \right]_{r=S}$$



$x=0$ (つまり平衡格子定数)にて、sp電子とd電子の寄与が釣り合っている。

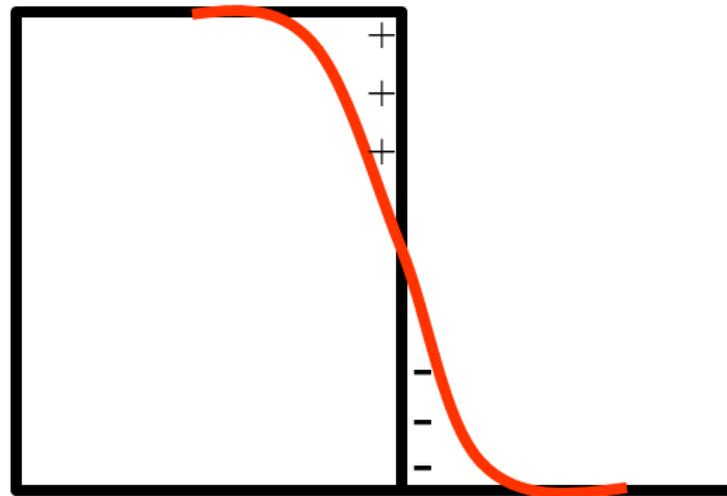
$x=0$ においてsp電子は反発的であるが、d電子は引力的である。

表面近傍の凝集



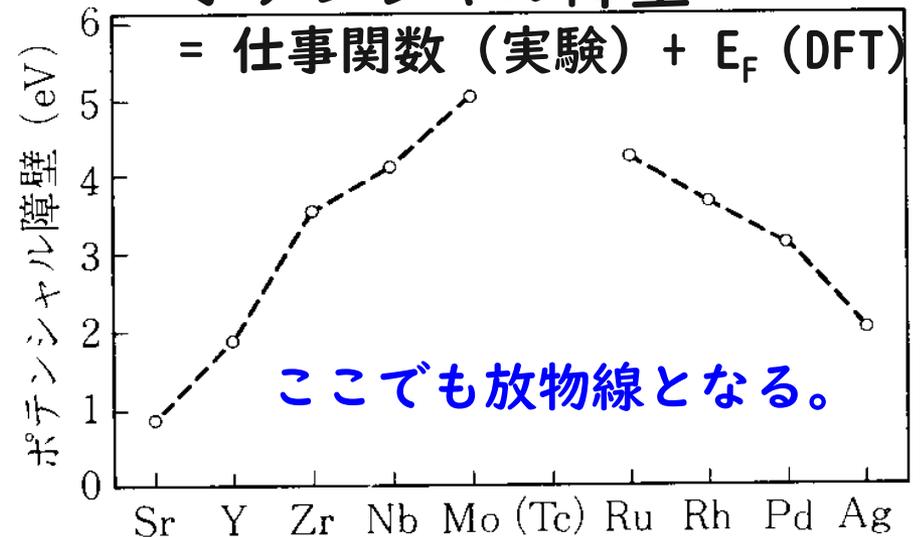
表面近傍では配位数の低下により、sp-電子の反発的な性質は緩和される。そのため、d-電子の引力的相互作用により、格子は収縮する。sp-電子は真空領域に非局在化し、電気二重層を作る。

表面での電気二重層



表面

ポテンシャル障壁



まとめ

物質の構造と凝集機構の理解は物質科学の基本である。ここではビリアル定理とFriedelモデルを用いて、分子及び遷移金属固体の凝集機構を議論した。また簡単な分子の計算事例を通して電子状態の基本的な解析方法を紹介した。

- 物質科学における計算科学
- 密度汎関数理論
- ビリアル定理の導出
- 水素分子の結合
- 簡単な分子の計算事例
- 遷移金属の凝集機構: Friedelモデル
- 軌道分解されたビリアル定理
- 遷移金属表面における凝集

質問時間
