

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9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

質問I

DFTでは相関エネルギー中に真の運動エネルギーとKS系の運動エネルギーの差分が含まれており、ビリアル定理の適用の是非が良く分からない。

相関エネルギー中の運動エネルギーの差分は少なくともLDAの場合には取り出すことが出来る。

$$2\left(E_{\text{kin}} + E_{\text{kin}}^{(c)}\right) + E_{\text{pot}} - E_{\text{kin}}^{(c)} = 0$$

$$E_{\text{kin}}^{(c)} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) t_c(n) \quad t_c = 3\mu_c - 4\varepsilon_c \quad \mu_c = \frac{d(n\varepsilon_c)}{dn}$$

例えばAr原子の場合(LDA計算)には右のように高精度でビリアル定理が成り立っていることが確認できる。

T0 and M. Toyoda, *Comp. Phys. Comm.* 182, 1245 (2011)

<http://www.jaist.ac.jp/~t-ozaki/atoms/LDA/LDA.html>

```
Etot = -525.946194919309311
Etot = Ekin + EHart + Exc + Eec

Ekin = 524.969812042938772
EHart = 231.458123358544119
Eec = -1253.131981658520950
Exc = -29.242148662271252

Exc = Ex + Ecorr = (Ex-Ekin_x) + (Ecorr-Ekin_c) + Ekin_x + Ekin_c
Ex = -27.812504602468677
Ecorr = -1.429644059802574
Ekin_x = -0.000000000000000
Ekin_c = 0.976382876367599

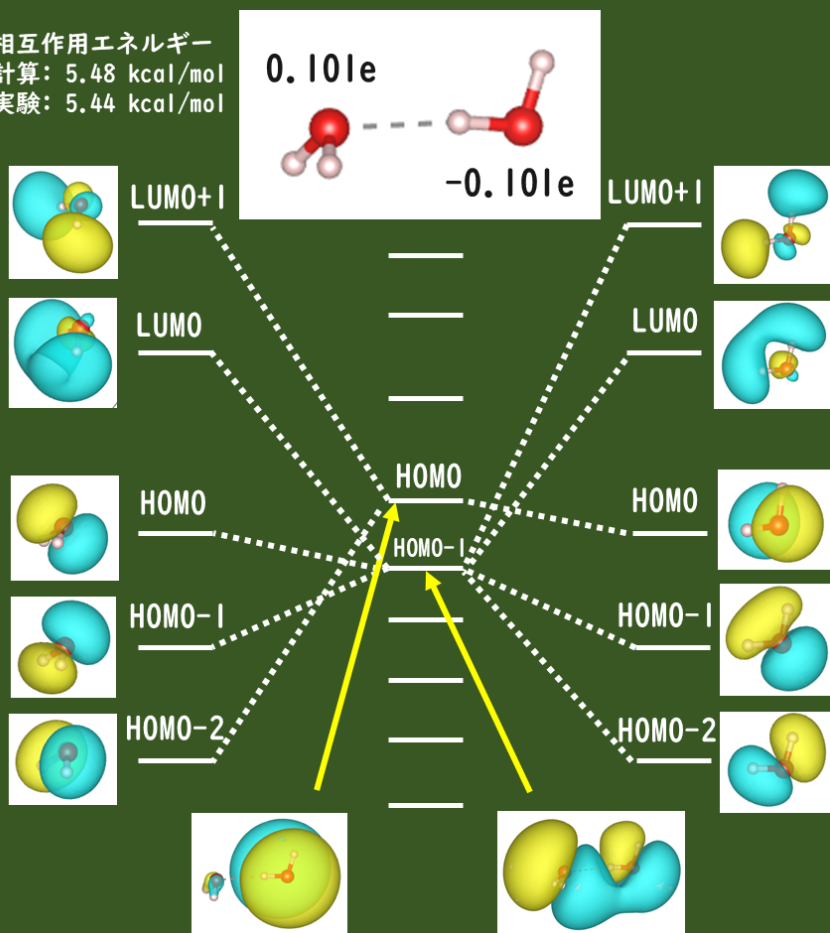
Eeigen = -303.909993489399789

Virial theorem 2*(Ekin+Ekin_x+Ekin_c)+(EHart+Eec+Exc-Ekin_x-Ekin_c) = -0.000000000002939
Virial theorem (EHart+Eec+Exc-Ekin_x-Ekin_c)/(Ekin+Ekin_x+Ekin_c) = -2.000000000000006
```

質問2

例えば、1つ目のスライドのP45の、H2Oダイマーの軌道のところで、相互作用するしないはどのように決まるのでしょうか？ エネルギーの近さや空間的な重なりなどなのかなと思いましたが、定量的議論の仕方も踏まえてご教授頂ければ幸いです。

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



摂動論から波動関数の対称性とエネルギーの近さで決まることが分かる。

$$\Delta\varepsilon = \langle \varphi_1 | H' | \varphi_2 \rangle$$

$$C_m = - \frac{\langle \varphi_m | H' | \varphi_n \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}$$

例えばHOMO(左)とHOMO(右)は対称性から行列要素はゼロとなり、相互作用しない。

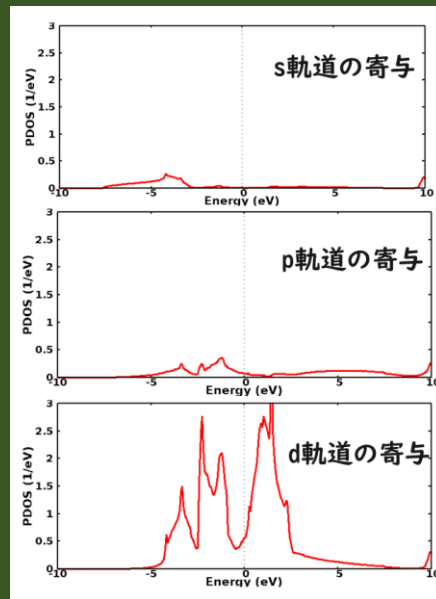
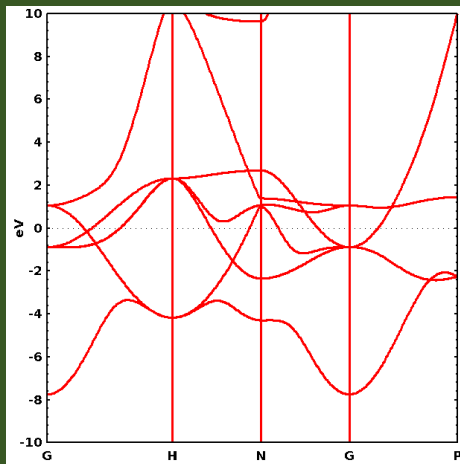
定量的にはモノマー分子軌道の相互作用行列を求めるか、もしくはWannier関数を用いて行列要素を計算する。

質問3

1つ目のスライドのP49で、s軌道の寄与が小さいのはなぜでしょうか？
Crの電子状態は、 $[Ar] 3d^5 4s^2$ だと思のですが、積分値がそのような関係になってないのはなぜでしょうか？

また、Crイオンでは、s軌道から電子が出た状態だと思のですが、フェルミがs軌道ではない理由は何でしょうか？

加えて、寄与の分離の仕方はどのような原理でしょうか？



s軌道は非常にバンド幅の広いパラボリックバンドを形成しており、d軌道とフェルミエネルギー近傍で相互作用している。

そのs軌道の局所状態密度をフェルミエネルギーの上まで積分領域を取って積分すれば2に近づく。

局所状態密度の分離は各原子軌道への波動関数の射影によって行い、マリケン電荷の計算手法と同じものである。

講義3

- Hartree-Fock法
- 交換積分と交換ホール
- 第二量子化
- ジェリウムモデル
- Thomas-Fermiモデル
- 応答関数と誘電関数
- Lindhard応答関数
- sp価電子物質のモデル

講義3の目的

- 多体波動関数の出発点であるHartree-Fock法を議論し、それに基づき第二量子化を導入する。
- 次に密度汎関数理論の出発モデルであるジェリウムモデルを解析し、エネルギーが電子密度で表現できることを見る。
- さらに最も単純な密度汎関数Thomas-Fermiモデルを議論し、線形応答理論と共にsp価電子物質をモデル化する。

議論の流れ

多電子系の取り扱い:
その出発点



Hartree-Fock法
交換積分と交換ホール



代数構造の抽出



第二量子化の方法



密度汎関数理論の
出発モデル



ジェリウムモデル



最も単純な密度汎
関数と応答関数の
考え方



Thomas-Fermiモデル
Lindhard応答関数



sp価電子物質のモデル

二電子系

例
He原子

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{1}{|x_1 - x_2|} - \frac{2}{|x_1 - \tau_1|} - \frac{2}{|x_2 - \tau_1|}$$
$$= -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_1^2} - \frac{2}{|x_1 - \tau_1|} - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dx_2^2} - \frac{2}{|x_2 - \tau_1|} + \frac{1}{|x_1 - x_2|} \quad \dots (1)$$

$\hat{V}_1(x_1) \quad \hat{V}_1(x_2) \quad \hat{V}_2(x_1, x_2)$

$x=(\mathbf{r}, \sigma)$
はスピン
変数も含
む。

整理して書くと

$$\hat{H} = \hat{V}_1(x_1) + \hat{V}_1(x_2) + \hat{V}_2(x_1, x_2) = V_1 + V_2 \quad \dots (2)$$

ここで

$$V_1 = \sum_{i=1}^2 \hat{V}_1(x_i) \quad V_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^2 \hat{V}_2(x_i, x_j)$$

電子の不可弁別性

電子の不可弁別性のため、二つの電子の座標の入れ替えに対して次の等式が成り立つべきである。

$$|\Phi(x_1, x_2)|^2 = |\Phi(x_2, x_1)|^2$$

$$\Rightarrow \Phi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \Phi(x_2, x_1) = e^{i2\alpha} \Phi(x_1, x_2) \quad \dots(3)$$

(3)において $e^{i2\alpha}$ を1と考えるのが自然。 $\Rightarrow e^{i\alpha} = \pm 1 \quad \dots(4)$

+1 Boson

-1 Fermion と呼ぶ。

Slater行列式

多体の波動関数における反対称性を満たす方法の一つはSlater行列式を用いることである。

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_l(x_1)\varphi_{l'}(x_2) - \varphi_{l'}(x_1)\varphi_l(x_2) \} \quad \dots(5)$$



変数の交換

$$\Phi(x_2, x_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_l(x_2)\varphi_{l'}(x_1) - \varphi_{l'}(x_2)\varphi_l(x_1) \} \quad \dots(6)$$

式(5)と(6)を比較すれば、次式を得る。

$$\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1)$$

確かに反対称性：前ページの式(4)が満たされていることが分かる。

行列式とPauliの排他律

前ページの(5)式は行列式で書けることに注意しよう。

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_l(x_1) & \varphi_{l'}(x_1) \\ \varphi_l(x_2) & \varphi_{l'}(x_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_l \varphi_{l'}| \quad \dots(8)$$

行列式の性質から次式が成り立つ。

$$\Phi(x_1, x_2) = 0 \quad \text{if } \varphi_l = \varphi_{l'}, \text{ もしくは } x_1 = x_2$$

(5)式に戻っても容易に確認できる。

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) - \varphi_{l'}(x_1) \varphi_l(x_2) \} = 0 \quad \dots(9)$$

ゆえにSlater行列はPauliの排他律を自動的に満たしている。

Hartree-Fock法の導出 #1

HF法では単一のSlater行列式を用いて多体波動関数を近似し、系のエネルギーを求める。

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \dots (10)$$

$$\begin{aligned} \text{(10)の分母} \quad \langle \Phi | \Phi \rangle &= \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \varphi_i^*(x_1) \varphi_{i'}^*(x_2) - \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \right\} \\ &\quad \times \left\{ \varphi_i(x_1) \varphi_{i'}(x_2) - \varphi_{i'}(x_1) \varphi_i(x_2) \right\} \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_i^*(x_1) \varphi_i(x_1) \int dx_2 \varphi_{i'}^*(x_2) \varphi_{i'}(x_2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_{i'}(x_1) \int dx_2 \varphi_i^*(x_2) \varphi_i(x_2) \longrightarrow 0 \\ &\quad - \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_i^*(x_1) \varphi_i(x_1) \int dx_2 \varphi_{i'}^*(x_2) \varphi_{i'}(x_2) \longrightarrow 0 \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_{i'}(x_1) \int dx_2 \varphi_i^*(x_2) \varphi_i(x_2) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad \dots (11) \end{aligned}$$

Hartree-Fock法の導出 #2

前ページ(10)式の分子は次式となる。

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \left\{ \varphi_i^*(x_1) \varphi_{i'}^*(x_2) - \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \right\} \times \hat{H} \\ \times \left\{ \varphi_i(x_1) \varphi_{i'}(x_2) - \varphi_{i'}(x_1) \varphi_i(x_2) \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_{i'}^*(x_2) \hat{H} \varphi_i(x_1) \varphi_{i'}(x_2) \quad \dots (A)$$

$$- \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_{i'}^*(x_2) \hat{H} \varphi_{i'}(x_1) \varphi_i(x_2) \quad \dots (B)$$

$$- \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \hat{H} \varphi_i(x_1) \varphi_{i'}(x_2) \quad \dots (C)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_{i'}^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \hat{H} \varphi_{i'}(x_1) \varphi_i(x_2) \quad \dots (D)$$

Hartree-Fock法の導出 #3

項(A)は二つの項(A1)と(A2)の和で与えられる。

$$\begin{aligned} (A) &= \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{H} \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{V}_1 \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \quad \dots (A1) \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{V}_2 \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \quad \dots (A2) \end{aligned} \quad \dots (13)$$

$$\begin{aligned} (A1) &= \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{V}_1(x_1) \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \\ &\quad + \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{V}_1(x_2) \varphi_l(x_1) \varphi_{l'}(x_2) \\ &= \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_l^*(x_1) \hat{V}_1(x_1) \varphi_l(x_1) + \frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_{l'}^*(x_2) \hat{V}_1(x_2) \varphi_{l'}(x_2) \quad \dots (14) \end{aligned}$$

$$(A2) = \frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_l(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}^*(x_2) \varphi_{l'}(x_2) \quad \dots (15)$$

Hartree-Fock法の導出 #4

項(B)は二つの項(B1)と(B2)の和で与えられる。

$$\begin{aligned}(\text{B}) &= -\frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \hat{H} \varphi_l(x_1) \varphi_l(x_2) \\ &= -\frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \hat{V}_1 \varphi_l(x_1) \varphi_l(x_2) \quad \dots (\text{B1}) \\ &\quad \dots (16) \\ &\quad -\frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_i^*(x_2) \hat{V}_2 \varphi_l(x_1) \varphi_l(x_2) \quad \dots (\text{B2})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{B1}) &= -\frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_i^*(x_1) \hat{V}_1(x_1) \varphi_l(x_1) \int dx_2 \varphi_i^*(x_2) \varphi_l(x_2) \\ &\quad -\frac{1}{2} \int dx_1 \varphi_i^*(x_1) \varphi_l(x_1) \int dx_2 \varphi_i^*(x_2) \hat{V}_1(x_2) \varphi_l(x_2) = 0 \quad \dots (17)\end{aligned}$$

$$(\text{B2}) = -\frac{1}{2} \iint dx_1 dx_2 \varphi_i^*(x_1) \varphi_l(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_i^*(x_2) \varphi_l(x_2) \quad \dots (18)$$

Hartree-Fock法の導出 #5

項(C)の計算は項(B)とほぼ同じ、項(D)の計算は項(A)とほぼ同じ、ゆえに次式を得る。

$$E_{\text{HF}} = (A1) + (A2) + (B2) + (D1) + (D2) + (C2) \quad \dots(25)$$

N電子系の場合に一般化すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} = & \sum_{l=1}^N \int dx \varphi_l^*(x) \hat{V}_1(x) \varphi_l(x) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \left[\iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}^*(x_2) \varphi_l(x_2) \right] \quad \text{クーロン積分} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \left[\iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_l(x_2) \varphi_{l'}^*(x_2) \right] \quad \text{交換積分} \\ & \dots(29) \end{aligned}$$

$l=l'$ と場合にはクーロン積分と交換積分は打ち消しあう。

⇒ 自己相互作用の打ち消し

Hartree-Fock法の導出 #6

一電子軌道 $\{\phi\}$ の規格直交条件の拘束下で E_{HF} を Langrange の未定乗数法を用いて変分最適化する。

$$F = E_{\text{HF}} - \sum_{l,l'} \varepsilon_{ll'} \left\{ \int dx \varphi_l^*(x) \varphi_{l'}(x) - \delta_{ll'} \right\}$$

$\frac{\partial F}{\partial \varphi_k^*(x)}$ をゼロとおくと、Hartree-Fock方程式が得られる。

$$\hat{V}_1(x) \varphi_k(x) + \left[\sum_{l'=1}^N \int dx' \frac{1}{|x-x'|} \varphi_{l'}^*(x') \varphi_{l'}(x') \right] \varphi_k(x) - \left[\sum_{l'=1}^N \int dx' \frac{1}{|x-x'|} \varphi_k(x') \varphi_{l'}^*(x') \right] \varphi_{l'}(x) = \sum_{l'} \varepsilon_{kl'} \varphi_{l'}(x)$$

Hartree-Fock法のまとめ

Slater行列式関数:

電子の不可弁別性と反対称性を満たしている表式の一つである。

$$\Phi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_{N-1} \varphi_N|$$

HF エネルギー

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Phi_{\text{HF}} \rangle \\ &= \sum_{l=1}^N H_l + \frac{1}{2} \sum_{l,l'}^N (J_{ll'} - K_{ll'}) \\ &= E_1 + E_{\text{Hart}} + E_{\text{X}} \end{aligned}$$

一電子積分

$$H_l = \int dx \varphi_l^*(x) V_1(x) \varphi_l(x)$$

クーロン積分

$$J_{ll'} = \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_l(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}^*(x_2) \varphi_{l'}(x_2)$$

交換積分

$$K_{ll'} = \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}(x_2) \varphi_l^*(x_2)$$

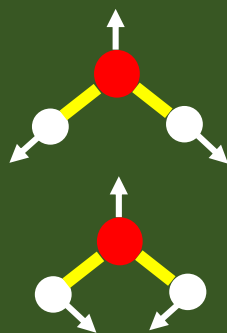
Eを ϕ を変数として最小化すると、HF方程式を得る。

$$\begin{aligned} \hat{V}_1(x) \varphi_k(x) + \left[\sum_{l'=1}^N \int dx' \frac{1}{|x-x'|} \varphi_{l'}^*(x') \varphi_{l'}(x') \right] \varphi_k(x) \\ - \left[\sum_{l'=1}^N \int dx' \frac{1}{|x-x'|} \varphi_k(x') \varphi_{l'}^*(x') \right] \varphi_{l'}(x) = \sum_{l'} \varepsilon_{kl} \varphi_{l'}(x) \end{aligned}$$

HF法による水分子の計算

計算例: H₂O

	HF	実験
Bond (O-H) (Å)	0.940 HF limit	0.958
Angle (H-O-H) (Deg.)	106.1 HF limit	104.5
ν_1 (cm ⁻¹)	4070	3657
ν_2 (cm ⁻¹)	1826 6-31G*	1595



相関エネルギーの定義

相関エネルギーは数値厳密なエネルギーとHFエネルギーとの差として定義される。

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

e.g. H_2O

$$E_{\text{exact}} = -76.0105 \text{ a.u.}$$

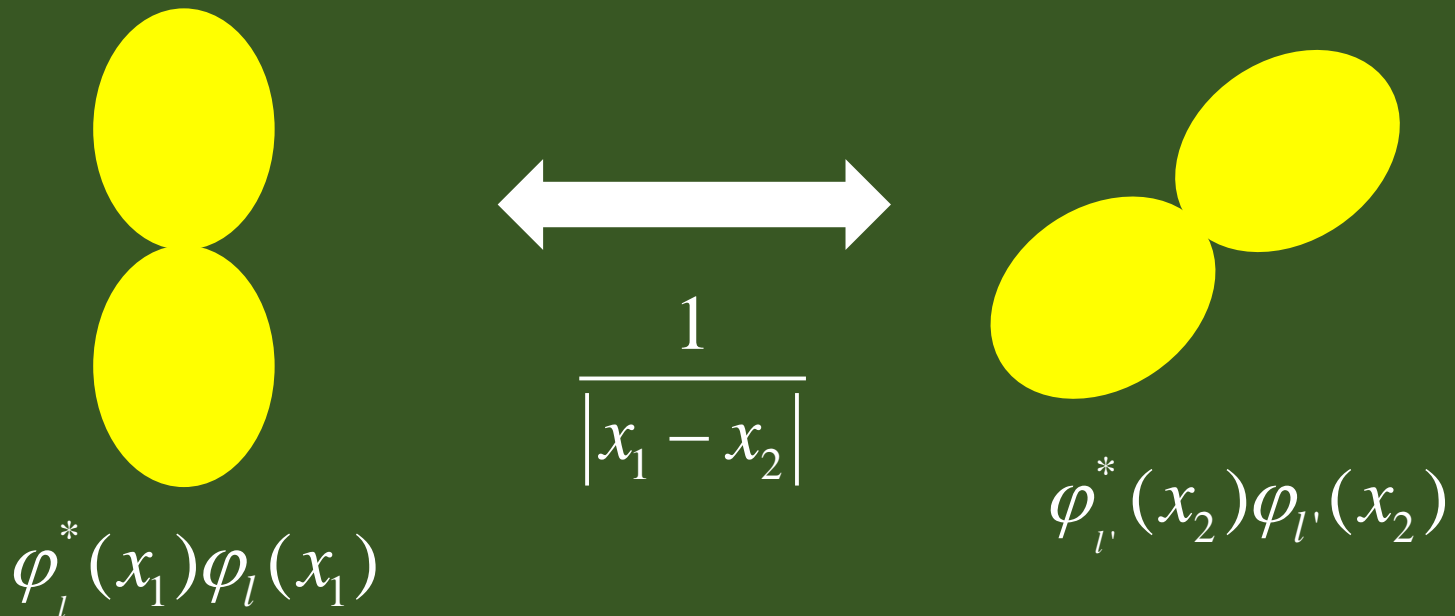
$$E_{\text{corr}} = -0.1971 \text{ a.u.}$$

相関エネルギーは全エネルギーのおよそ0.3%に過ぎない。

クーロン積分

クーロン積分は軌道 φ_l と $\varphi_{l'}$ を占有する電子間の古典的クーロン相互作用として理解される。

$$J_{ll'} = \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_l(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}^*(x_2) \varphi_{l'}(x_2)$$



交換積分 #1

もう一度、交換積分を考え直す。

$$K_{ll'} = \iint dx_1 dx_2 \varphi_l^*(x_1) \varphi_{l'}(x_1) \frac{1}{|x_1 - x_2|} \varphi_{l'}(x_2) \varphi_l^*(x_2)$$

一電子波動関数 φ は実空間の関数 ϕ とスピン空間の関数 η の積で与えられることに注意する。

$$\varphi(x) = \phi(\mathbf{r})\eta(\sigma) \quad \dots(38)$$

交換積分 #2

ゆえに、交換積分はスピン空間と実空間の積分に分けて考えることができる。

$$K_{ll'} = \int d\sigma_1 \eta^*(\sigma_1) \eta'(\sigma_1) \int d\sigma_2 \eta(\sigma_2) \eta'^*(\sigma_2) \\ \times \iint dr_1^3 dr_2^3 \phi_l^*(\mathbf{r}_1) \phi_{l'}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_l(\mathbf{r}_2) \phi_{l'}^*(\mathbf{r}_2) \quad \dots(39)$$

この表式から次式の帰結が得られる。

$$\text{If } \eta \neq \eta' \quad K_{ll'} = 0 \quad \dots(40)$$

したがって、HF法では同スピン間の量子力学的相互作用のみが考慮されている。

HF法における二体分布関数 #1

電子間の二体分布関数は次式で定義される。

$$P(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Phi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) d\sigma_1 d\sigma_2 dx_3 \dots dx_N$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{i\eta, j\eta'} \left(|\phi_{i\eta}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{j\eta'}(\mathbf{r}_2)|^2 - \delta_{\eta\eta'} \phi_{i\eta}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\eta'}(\mathbf{r}_1) \phi_{i\eta}(\mathbf{r}_2) \phi_{j\eta'}^*(\mathbf{r}_2) \right)$$

平行スピン間 $P_{=}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\eta} n^{\eta}(\mathbf{r}_1) (n^{\eta}(\mathbf{r}_2) + n_x^{\eta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))$

反平行スピン間 $P_{\neq}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\eta} n^{\eta}(\mathbf{r}_1) n^{-\eta}(\mathbf{r}_2)$

ここで

スピン密度 $n^{\eta}(\mathbf{r}_1) = \sum_i^{\text{occ.}} |\phi_{i\eta}(\mathbf{r})|^2$

交換ホール $n_x^{\eta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \frac{\left| \sum_i^{\text{occ.}} \phi_{i\eta}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{i\eta}(\mathbf{r}_2) \right|^2}{n^{\eta}(\mathbf{r}_1)}$

HF法では反平行スピン間の分布は独立であると解釈できる。平行スピン間の相関は交換ホールによって修正される。

HF法における二体分布関数 #2

交換ホール密度

$$n_x^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = - \frac{\left| \sum_i^{\text{occ.}} \phi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{i\uparrow}(\mathbf{r}_2) \right|^2}{n^n(\mathbf{r}_1)}$$

平行スピン電子は同一場所に存在しない。→ パウリの排他律

$$n_x^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -n^n(\mathbf{r}_1) \longrightarrow P_{=}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$$

$$P_{=}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\eta} n^{\eta}(\mathbf{r}_1) (n^{\eta}(\mathbf{r}_2) + n_x^{\eta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))$$

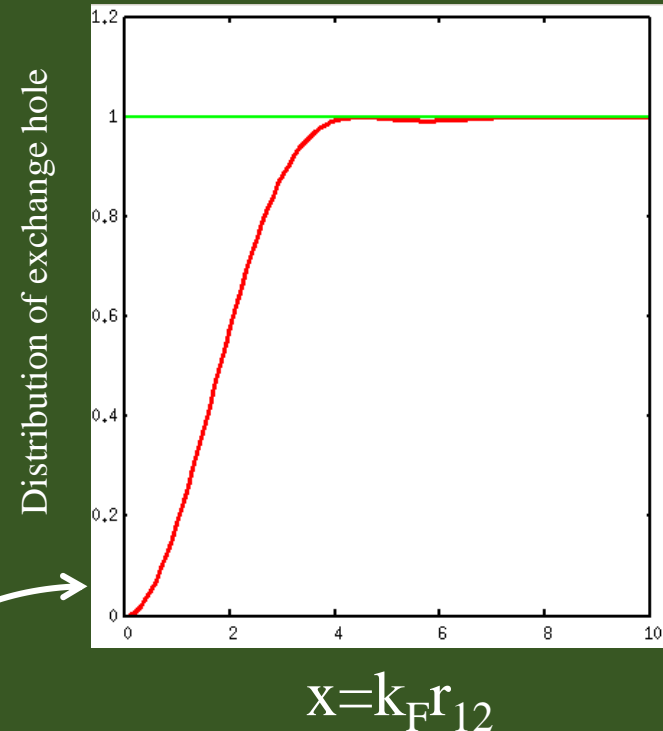
総和則 $\int n_x^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$

ジェリウムモデルの交換ホール密度

$$n_x^n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{9}{2} n \left\{ \frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right\}^2 \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

非磁性の場合 $n^n(\mathbf{r}) = n/2$

$$P_{=}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4} n^2 \left\{ 1 - 9 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \right\}$$



議論の流れ

多電子系の取り扱い:
その出発点



Hartree-Fock法
交換積分と交換ホール



代数構造の抽出



第二量子化の方法



密度汎関数理論の
出発モデル



ジェリウムモデル



最も単純な密度汎
関数と応答関数の
考え方



Thomas-Fermiモデル
Lindhard応答関数



sp価電子物質のモデル

第二量子化の考え方

演算子をSlater行列式へ作用させた際の数学的構造を追跡することで、その代数構造を抽出することが出来る。

一電子演算子のSlater行列式への作用

$$V_1 |\varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle = |\hat{V}_1 \varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle + |\varphi_{l_1} \hat{V}_1 \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle + \cdots + |\varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \hat{V}_1 \varphi_{l_N}\rangle$$

$$V_1 |\varphi_{l_1} \varphi_{l_1} \cdots \varphi_{l_N}\rangle \rightarrow \sum_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu | \hat{V}_1 | \varphi_\nu \rangle a_\mu^\dagger a_\nu |n_{l_1} n_{l_2} \cdots n_{l_N}\rangle$$

二電子演算子のSlater行列式への作用

$$V_2 |\varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\gamma\delta\mu\nu} \iint dx_1 dx_2 \varphi_\gamma^*(x_1) \varphi_\delta^*(x_2) \hat{V}_2(x_1, x_2) \varphi_\mu(x_1) \varphi_\nu(x_2) \times |\varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle$$

$$V_2 |\varphi_{l_1} \varphi_{l_2} \cdots \varphi_{l_N}\rangle \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\gamma\delta\mu\nu} \langle \varphi_\gamma \varphi_\delta | \hat{V}_2 | \varphi_\mu \varphi_\nu \rangle a_\delta^\dagger a_\gamma^\dagger a_\mu a_\nu |n_{l_1} n_{l_2} \cdots n_{l_N}\rangle$$

結果、Slater行列式の性質を生成・消滅演算子の方に担わせることができる。

第二量子化：まとめ

Full CI 波動関数 $\Psi_{\text{FullCI}} = \sum_l C_l |\varphi_{l1} \varphi_{l2} \cdots \varphi_{lN}|$

第二量子化ハミルトニアン

$$\hat{H} = \sum_{\mu\nu} \langle \varphi_\mu | \hat{V}_1 | \varphi_\nu \rangle a_\mu^\dagger a_\nu + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\delta\mu\nu} \langle \varphi_\gamma \varphi_\delta | \hat{V}_2 | \varphi_\mu \varphi_\nu \rangle a_\delta^\dagger a_\gamma^\dagger a_\mu a_\nu$$

第二量子化ハミルトニアンは概念的な占有数状態に作用する。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

詳細はノートを参照のこと

占有数状態の波動関数は形式的に以下のように書ける。

$$\Psi = \sum_{n_1 n_2 \cdots n_\infty} f(n_1 n_2 \cdots n_\infty) |n_1 n_2 \cdots n_\infty\rangle$$

生成と消滅演算子は次のルールに従い、作用する。

$$a_\mu |\cdots n_s \cdots\rangle = \begin{cases} (-1)^{S_\mu} n_\mu^{1/2} |\cdots n_s - 1 \cdots\rangle & \text{if } n_\mu = 1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad S_\mu = n_1 + n_2 + \cdots + n_{\mu-1}$$
$$a_\mu^\dagger |\cdots n_\mu \cdots\rangle = \begin{cases} (-1)^{S_\mu} (n_\mu + 1)^{1/2} |\cdots n_\mu + 1 \cdots\rangle & \text{if } n_\mu = 0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad \{a_\mu, a_\nu^\dagger\} = \delta_{\mu\nu}$$
$$a_\mu^\dagger a_\mu |\cdots n_\mu \cdots\rangle = n_\mu |\cdots n_\mu \cdots\rangle \quad \{a_\mu, a_\nu\} = \{a_\mu^\dagger, a_\nu^\dagger\} = 0$$

質問時間

議論の流れ

多電子系の取り扱い:
その出発点



Hartree-Fock法
交換積分と交換ホール



代数構造の抽出



第二量子化の方法



密度汎関数理論の
出発モデル



ジェリウムモデル



最も単純な密度汎
関数と応答関数の
考え方

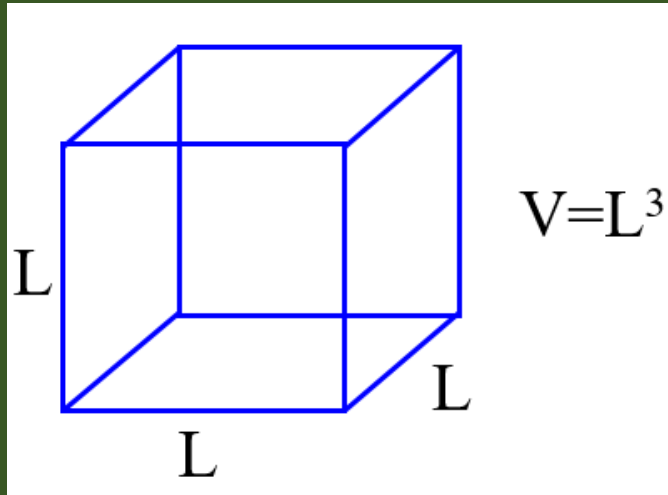


Thomas-Fermiモデル
Lindhard応答関数



sp価電子物質のモデル

ジェリウムモデル



一辺 L の直方体のユニットセル内に電子が一様に広がっていると仮定。さらに周期境界条件を課し、十分に大きな系とする。系全体を中性に保つために、正の背景電荷が一様に広がっていると仮定する。

一電子波動関数

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \eta_{\lambda}$$
$$\eta_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \eta_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$
$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L} \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$i = x, y, z$

ジェリウムモデルの第二量子化ハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} a_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\lambda_1}^{\dagger} a_{(\mathbf{p}-\mathbf{q})\lambda_2}^{\dagger} a_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1}$$

ジェリウムモデルのハミルトニアン

ハミルトニアンは三つの寄与から構成される。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{b}} + \hat{H}_{\text{el-b}} \quad \dots (6)$$

電子の寄与:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^{-\mu|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \dots (7)$$

正の背景電荷間の相互作用:

$$\hat{H}_{\text{b}} = \frac{1}{2} e^2 \iint dx dx' \frac{n(x)n(x')e^{-\mu|x-x'|}}{|x-x'|} \quad \dots (8)$$

電子と背景電荷の相互作用†:

$$\hat{H}_{\text{el-b}} = -e^2 \sum_{i=1}^N \int dx \frac{n(x)e^{-\mu|x-\mathbf{r}_i|}}{|x-\mathbf{r}_i|} \quad \dots (9)$$

ジェリウムモデルの \hat{H}_b の評価

$n(x) = N/V$ であることに注意し、 \hat{H}_b は以下の様に評価できる。

$$\begin{aligned}\hat{H}_b &= \frac{1}{2} e^2 \iint dx dx' \frac{n(x)n(x')e^{-\mu|x-x'|}}{|x-x'|} = \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \iint dx dx' \frac{e^{-\mu|x-x'|}}{|x-x'|} \\ &= \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int dx \int dz \frac{e^{-\mu z}}{z} \\ &= \frac{1}{2} e^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int dx \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}\end{aligned}$$

この積分を実行することで、次式が得られる。

$$\boxed{\frac{\hat{H}_b}{N} = \frac{1}{2} e^2 \frac{N}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}} \quad \dots(13)$$

ジェリウムモデルの $\hat{H}_{\text{el-b}}$ の評価

\hat{H}_{b} と同様に $\hat{H}_{\text{el-b}}$ は以下の様に評価できる。

$$\hat{H}_{\text{el-b}} = -e^2 \sum_{i=1}^N \int dx \frac{n(x) e^{-\mu|x-\mathbf{r}_j|}}{|x-\mathbf{r}_i|} = -e^2 \sum_{i=1}^N \frac{N}{V} \int dz \frac{e^{-\mu z}}{z}$$

$$= -e^2 \sum_{i=1}^N \frac{N}{V} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{e^{-\mu r}}{r}$$

$$= -e^2 \sum_{i=1}^N \frac{N}{V} \frac{4\pi}{\mu^2}$$

$$\frac{\hat{H}_{\text{el-b}}}{N} = -e^2 \frac{N}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \dots (14)$$

(13)と(14)を(6)に代入することで、次式が得られる。

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} - \frac{1}{2} e^2 \frac{N^2}{V} \frac{4\pi}{\mu^2} \dots (15)$$

\hat{T} に対する第二量子化ハミルトニアン

\hat{T} の期待値は以下の様に評価される。

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{k}_1 \lambda_1 | \hat{T} | \mathbf{k}_2 \lambda_2 \rangle &= \int dx \psi_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}(x) \frac{(-\hbar^2)}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}(x) \\ &= \frac{(-\hbar^2)}{2mV} \int d\sigma \eta_{\lambda_1}^*(\sigma) \eta_{\lambda_2}^*(\sigma) \int dr^3 e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}}(x) \\ &= \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_2|^2}{2mV} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \int dr^3 e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_2|^2}{2m} \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}\end{aligned}$$

したがって、 \hat{T} に対する第二量子化ハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} \quad \dots (20)$$

\hat{V}_2 に対する第二量子化ハミルトニアン

$\langle k_1 \lambda_1 k_2 \lambda_2 | V | k_3 \lambda_3 k_4 \lambda_4 \rangle$ の解析的な評価は可能である。解析計算の後に次式の第二量子化ハミルトニアンが得られる。

$$\frac{1}{2} e^2 \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^{-\mu |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \longrightarrow \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1 \lambda_1} \sum_{\mathbf{k}_2 \lambda_2} \sum_{\mathbf{k}_3 \lambda_3} \sum_{\mathbf{k}_4 \lambda_4} \delta_{\lambda_1 \lambda_3} \delta_{\lambda_2 \lambda_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \frac{4\pi}{\mu^2 + |\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4|^2} \times a_{\mathbf{k}_1 \lambda_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_2 \lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_4 \lambda_4} a_{\mathbf{k}_3 \lambda_3} \dots (31)$$

(31)における古典的クーロン相互作用は背景電荷のクーロン相互作用と打ち消しあう。そのため、最終的に次式が得られる。

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{e^2}{2V} \sum'_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} a_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\lambda_1}^\dagger a_{(\mathbf{p}-\mathbf{q})\lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1} \dots (43)$$

Σ' は $q=0$ の項が含まれないことを意味する (背景電荷との打ち消しによる)。

高密度極限におけるジェリウムモデル #1

ここで高密度極限におけるジェリウムモデルを考える。まず平均電子間距離に相当する r_0 を導入する。

$$\frac{V}{N} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \rho^{-1} \quad \dots(44)$$

Bohr半径 a_0 を用いて

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad \dots(45)$$

さらに無次元量 r_s を導入する。

$$r_s \equiv \frac{r_0}{a_0} \quad \dots(46)$$

高密度極限におけるジェリウムモデル #2

r_0 を用いてさらに4つの無次元量を導入する。

$$\begin{aligned} \bar{V} &\equiv r_0^{-3} V & \bar{\mathbf{k}} &\equiv r_0 \mathbf{k} & \bar{\mathbf{p}} &\equiv r_0 \mathbf{p} & \bar{\mathbf{q}} &\equiv r_0 \mathbf{q} & \dots(47) \\ \bar{V} &\equiv (a_0 r_s)^{-3} V & \bar{\mathbf{k}} &\equiv a_0 r_s \mathbf{k} & \bar{\mathbf{p}} &\equiv a_0 r_s \mathbf{p} & \bar{\mathbf{q}} &\equiv a_0 r_s \mathbf{q} \end{aligned}$$

この無次元量を用いて次式が得られる。

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} = \frac{e^2}{a_0 r_s^2} \frac{1}{2} |\bar{\mathbf{k}}|^2 \quad \dots(48)$$

$$\frac{e^2}{2V} \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2} = \frac{e^2}{2a_0 r_s \bar{V}} \frac{4\pi}{|\bar{\mathbf{q}}|^2} \quad \dots(49)$$

高密度極限におけるジェリウムモデル #3

(48)と(49)を(43)に代入することで、次式が得られる。

$$\hat{H} = \frac{e^2}{a_0 r_s^2} \left(\sum_{\bar{\mathbf{k}}\lambda} \frac{1}{2} |\bar{\mathbf{k}}|^2 a_{\bar{\mathbf{k}}\lambda}^\dagger a_{\bar{\mathbf{k}}\lambda} + \frac{r_s}{2V} \sum_{\bar{\mathbf{k}}\bar{\mathbf{q}}} \sum_{\lambda_1\lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} a_{(\bar{\mathbf{k}}+\bar{\mathbf{q}})\lambda_1}^\dagger a_{(\bar{\mathbf{p}}-\bar{\mathbf{q}})\lambda_2}^\dagger a_{\bar{\mathbf{p}}\lambda_2} a_{\bar{\mathbf{k}}\lambda_1} \right) \dots (50)$$

$r_s \rightarrow 0$ は高密度極限に対応することに注意する。第二項には r_s が係数として存在しているので、第二項は摂動として見なせる。摂動論より、第一項はゼロ次項、第二項は一次の摂動エネルギーである。

$$E = E_0 + E_1$$

$$E_0 = \langle \Phi | \hat{H}_0 | \Phi \rangle$$

$$E_1 = \langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda}$$

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\mathbf{q}} \sum_{\lambda_1\lambda_2} \frac{4\pi}{q^2} a_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\lambda_1}^\dagger a_{(\mathbf{p}-\mathbf{q})\lambda_2}^\dagger a_{\mathbf{p}\lambda_2} a_{\mathbf{k}\lambda_1}$$

運動エネルギーと交換エネルギーの密度

E_0 と E_1 の計算は厄介であるが、解析的に評価できる。
結果として次式が得られる。

$$\text{運動エネルギー密度} \quad \frac{E_0}{N} = \frac{3e^2 a_0}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} = \frac{e^2}{2a_0} \frac{2.21}{r_s^2} \dots (98)$$

$$\text{交換エネルギー密度} \quad \frac{E_1}{N} = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{0.916}{r_s} \dots (99)$$

P. A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 26, 376 (1930).

それぞれのエネルギー項は密度の関数として記述されている。
この結果を用いて密度汎関数理論の原型を案出することができる。

ジェリウムにおける相関エネルギー #1

相関エネルギーの主要項は多体摂動論におけるリングダイヤグラム(RPA)を用いて評価され、 $\ln(r_s)$ の依存性を持つ。

高密度極限: $r_s \Rightarrow 0$

相関エネルギー
の主要項

↓

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \boxed{0.0622 \ln r_s - 0.094} + O(r_s \ln r_s) \right)$$

Gell-man and Brueckner, Phys. Rev. 106, 364 (1957).

低密度極限: $r_s \Rightarrow \infty$ (Wigner結晶)

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left(-\frac{2.21}{r_s} + \frac{2.66}{r_s^{3/2}} + O(r_s^{-2}) \right)$$

Wigner, Trans. Frad. Soc. 34, 678 (1938); Carr, Jr., Phys. Rev. 122, 1437 (1961).

ジェリウムにおける相関エネルギー #2

相関エネルギーの厳密な解析解は知られていない。量子モンテカルロ法を用いて数値的に評価し、解析関数にフィットする。

Slater-Jastrow wave function:

Ceperley and Alder, PRL 45, 566 (1980).

$$\Phi_{\text{QMC}} = \exp\left(-\sum_{i<j}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right) |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_{N-1} \varphi_N|$$

フィッティングによる解析形

S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980)

$$\varepsilon_c = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

$$r_s = \left(\frac{4\pi}{3} \rho \right)^{-1/3}$$

$$A = 0.0310907$$

$$x = r_s^{1/2}$$

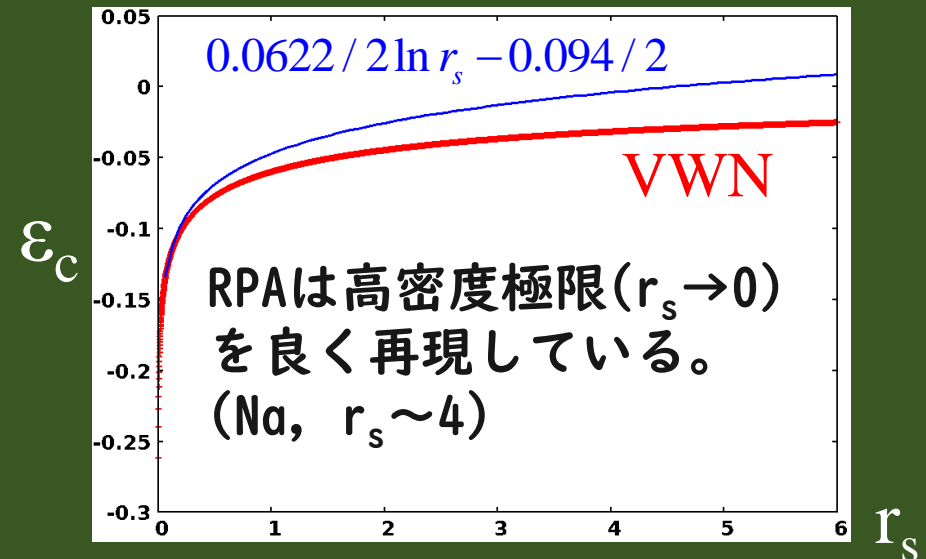
$$b = 3.72744$$

$$Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

$$c = 12.9352$$

$$x_0 = -0.10498$$

$$X(x) = x^2 + bx + c$$



議論の流れ

多電子系の取り扱い:
その出発点



Hartree-Fock法
交換積分と交換ホール



代数構造の抽出



第二量子化の方法



密度汎関数理論の
出発モデル



ジェリウムモデル



最も単純な密度汎
関数と応答関数の
考え方



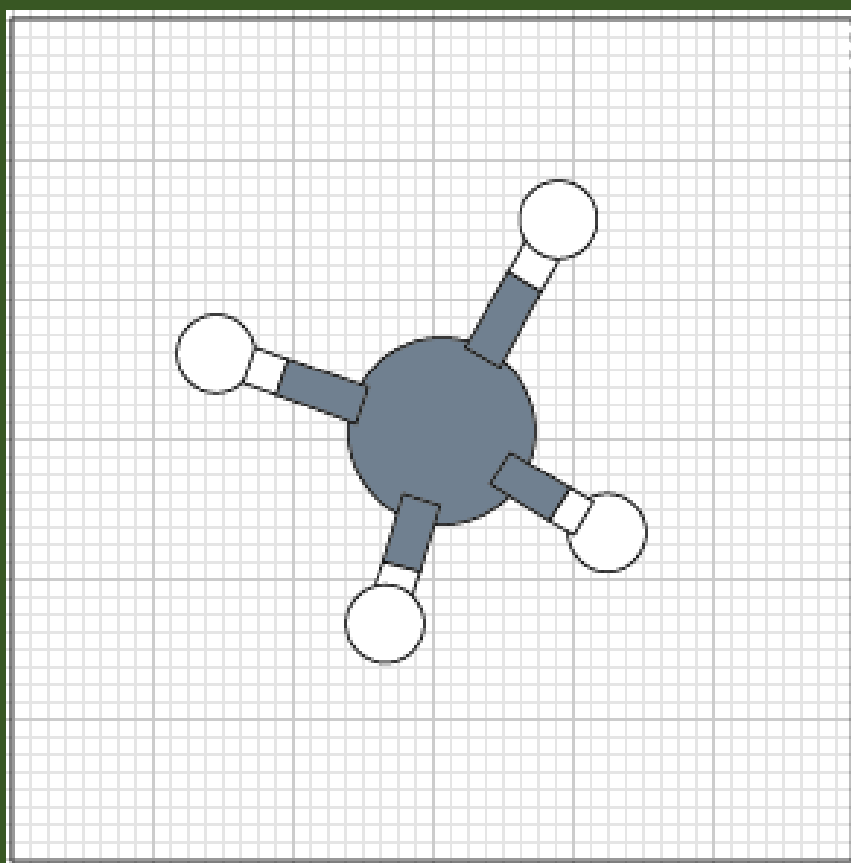
Thomas-Fermiモデル
Lindhard応答関数



sp価電子物質のモデル

局所密度近似: Local density approximation (LDA)

密度 ρ の関数である局所的なエネルギー密度 ε を用いて、系のエネルギーを近似する方法。



$$\begin{aligned} &\varepsilon(\rho(r_1)) \rho(r_1) \Delta V \\ &\varepsilon(\rho(r_2)) \rho(r_2) \Delta V \\ &\varepsilon(\rho(r_3)) \rho(r_3) \Delta V \end{aligned}$$

⋮



$$\begin{aligned} &\sum_i \varepsilon(\rho(r_i)) \rho(r_i) \Delta V \\ &= \int \varepsilon(\rho(r)) \rho(r) dr \end{aligned}$$

Thomas-Fermi モデル: 最も単純な密度汎関数

TFモデルではジェリウムの運動エネルギー密度を用いて系の運動エネルギーを近似する。ここに核を埋め込んでみる。

$$E_{\text{TF}} = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) t(\mathbf{r}) - Z \int dr^3 \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} + \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{el-b}}$$

電荷保存の条件の下で汎関数微分により、エネルギーを最適化する。

$$t(\rho) = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} \rho^{2/3}$$

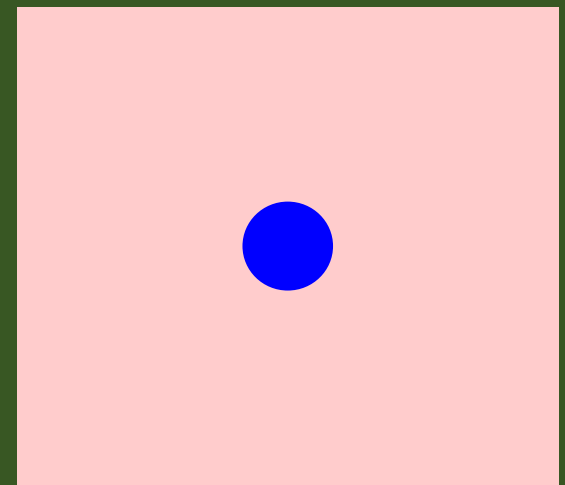
$$F = E_{\text{TF}} - \mu_{\text{TF}} \left(\int dr^3 \rho(\mathbf{r}) - N \right)$$

ジェリウムに埋め込まれた核

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = 0 \Rightarrow \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \mu_{\text{TF}}$$

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int dr'^3 \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

TF方程式と呼ばれる。



汎関数に関して

関数 $F[x]$ は変数 x をある値へ写像する。

汎関数 $F[f]$ は関数 f の全体をある値へ写像する。

例えば密度汎関数理論では以下の様な形で現れる。

$$E_{\text{Hart}} = \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$$

$$E_{\text{xc}}^{\text{NL}} = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{NL}}[\rho](\mathbf{r})$$

汎関数微分は汎関数の変分で定義される。

$$\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int dr^3 \delta f(x) \frac{\delta F}{\delta f(x)}$$

+ 高次項

汎関数微分に関して

Thomas-Fermiモデルに現れる汎関数微分

$$\delta \left(\int dr^3 \rho(\mathbf{r}) t(\mathbf{r}) \right) = \int dr^3 \delta \rho(\mathbf{r}) t(\mathbf{r}) + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \delta t(\mathbf{r}) \longrightarrow \frac{\delta \left(\int dr^3 \rho(\mathbf{r}') t(\mathbf{r}') \right)}{\delta \rho(\mathbf{r})} = t(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta t(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$$\delta \left(-Z \int dr^3 \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} \right) = -Z \int dr^3 \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{r} \longrightarrow \frac{\delta \left(-Z \int dr^3 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{r'} \right)}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\frac{Z}{r}$$

$$\delta \left(\frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\delta \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$\longrightarrow \frac{\delta \left(\frac{1}{2} \iint dr'^3 dr''^3 \frac{\delta \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \iint dr'^3 dr''^3 \frac{\rho(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right)}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \iint dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

一般の場合 $\delta E = E[\rho + \delta \rho] - E[\rho] = \int dr^3 \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) \longrightarrow \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})}$

$E = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) v[\rho](\mathbf{r})$ の場合

$$\delta E = \int dr^3 \delta \rho(\mathbf{r}) v[\rho](\mathbf{r}) + \int dr^3 \delta \rho(\mathbf{r}) \int dr'^3 \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta v[\rho](\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \longrightarrow \frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \int dr'^3 \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta v[\rho](\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

応答関数と誘電関数

線形応答の範疇で、どのように系が外部や内部からの摂動に対して応答するのか知ることができる。例えば、以下の現象がある。

- 不純物、欠陥、表面

Friedel振動、Kohn異常、Knightシフト、XPSでの化学シフト等

- 電場、磁場

誘電特性、光学特性、磁気特性

静的線形応答理論

誘電関数 ϵ $V(\mathbf{q}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{q}) + \delta V(\mathbf{q}) = \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})}$

応答関数 χ $\delta\rho(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})V(\mathbf{q})$

応答関数 χ と誘電関数 ϵ の関係 $\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q})$

実空間表示

$$V(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int dq^3 \frac{V_{\text{ext}}(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int dq^3 \left(1 - \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

Thomas-Fermi モデルの場合

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{q^2} \quad \chi(\mathbf{q}) = -\frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{4\pi}$$

TFモデルにおける遮蔽

$-Z$ の電荷を持った核のポテンシャルは $\exp(-\kappa_{TF}r)$ で遮蔽される。またその際の誘起差電子密度は次式で与えられる。

$$V(r) = \frac{-Z}{r} \exp(-\kappa_{TF}r)$$

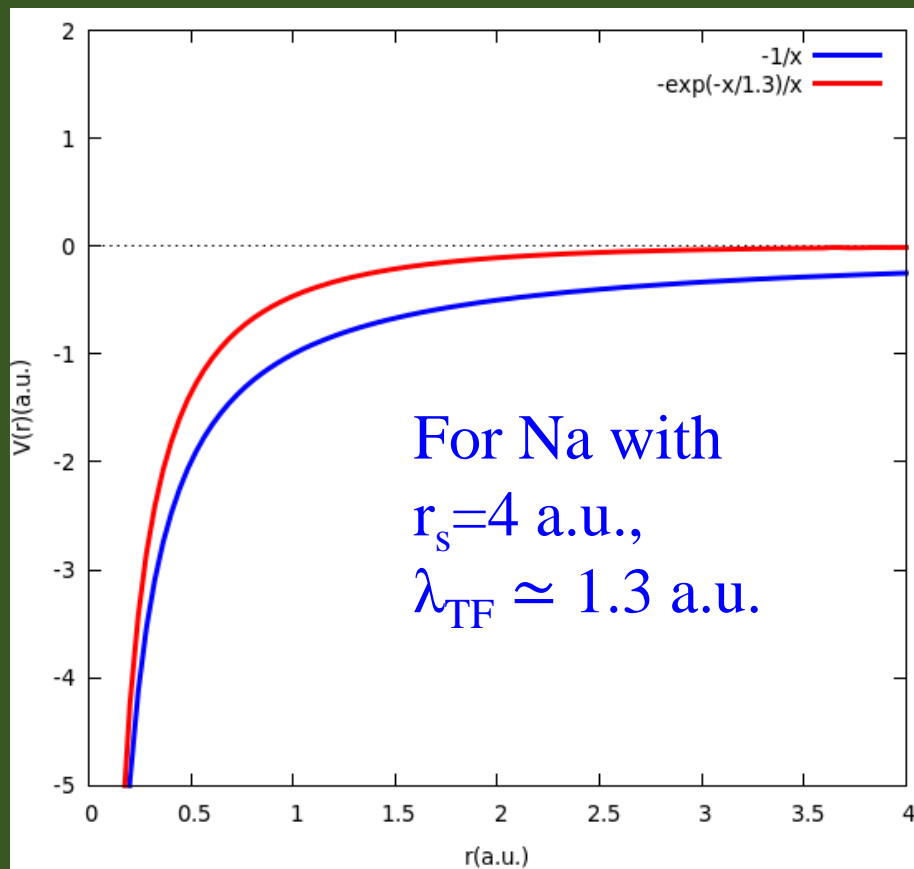
$$\delta\rho(r) = \frac{Z\kappa_{TF}^2}{4\pi} \frac{1}{r} \exp(-\kappa_{TF}r)$$

特性遮蔽長は次式で与えられる。

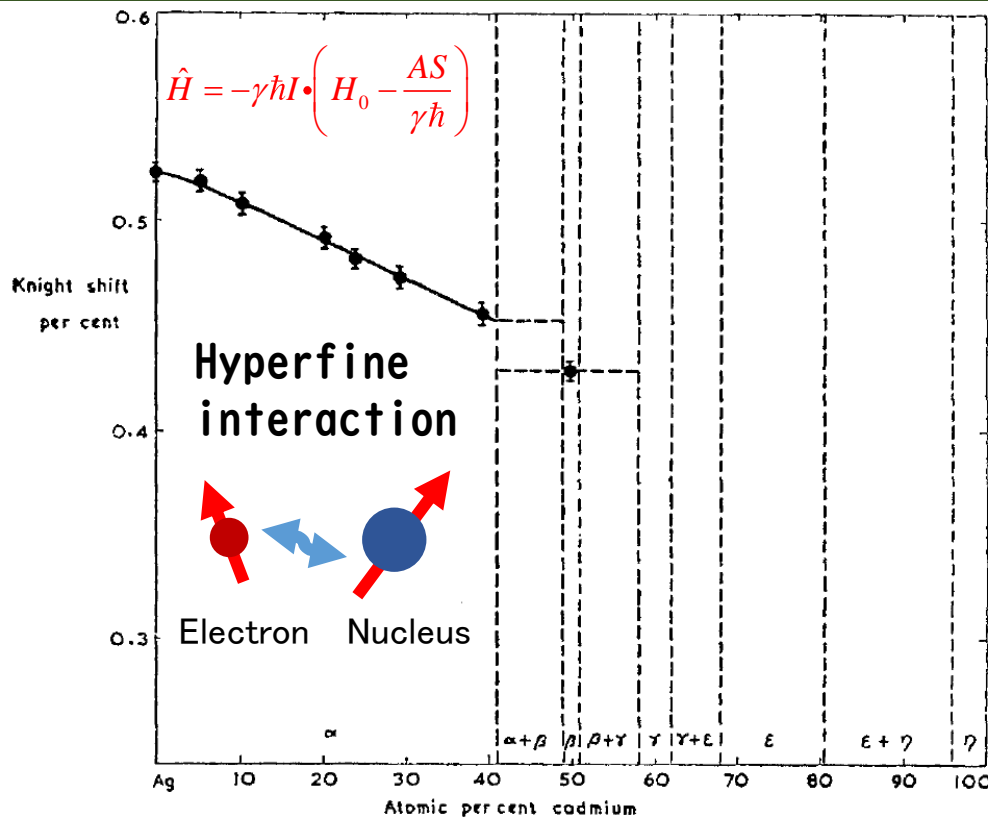
$$\lambda_{TF} = \frac{1}{\kappa_{TF}} = (r_s)^{1/2} \left(\frac{\pi}{12} \right)^{1/3}$$

誘起差電子密度の積分値は厳密に Z となる。

$$Q = \int dr^3 \delta\rho(r) = Z$$



Cd-Ag合金における ^{109}Ag と ^{107}Ag のKnightシフト



The variation of Knight shift with composition for ^{109}Ag and ^{107}Ag nuclei in silver-cadmium alloys.

L.E. Drain, Philos. Mag. 4, 484 (1959).

Thomas-Fermiモデルにおける遮蔽は実験と整合しない。

もし不純物Cdの遮蔽が完全ならば、周辺のAg原子核の共鳴周波数には変化がないはずである。

しかしわずかな不純物CdがAgのナイトシフトの減少と共鳴線の大きなブロードニングをもたらしている。

ナイトシフトの減少は核位置での電子密度の低下と対応しており、Ag(5s:1価電子)、Cd(5s:2価電子)を考えると実験事実を説明できない。

E. Daniel, C. R. Physique 17, 291 (2016).

Lindhard応答関数

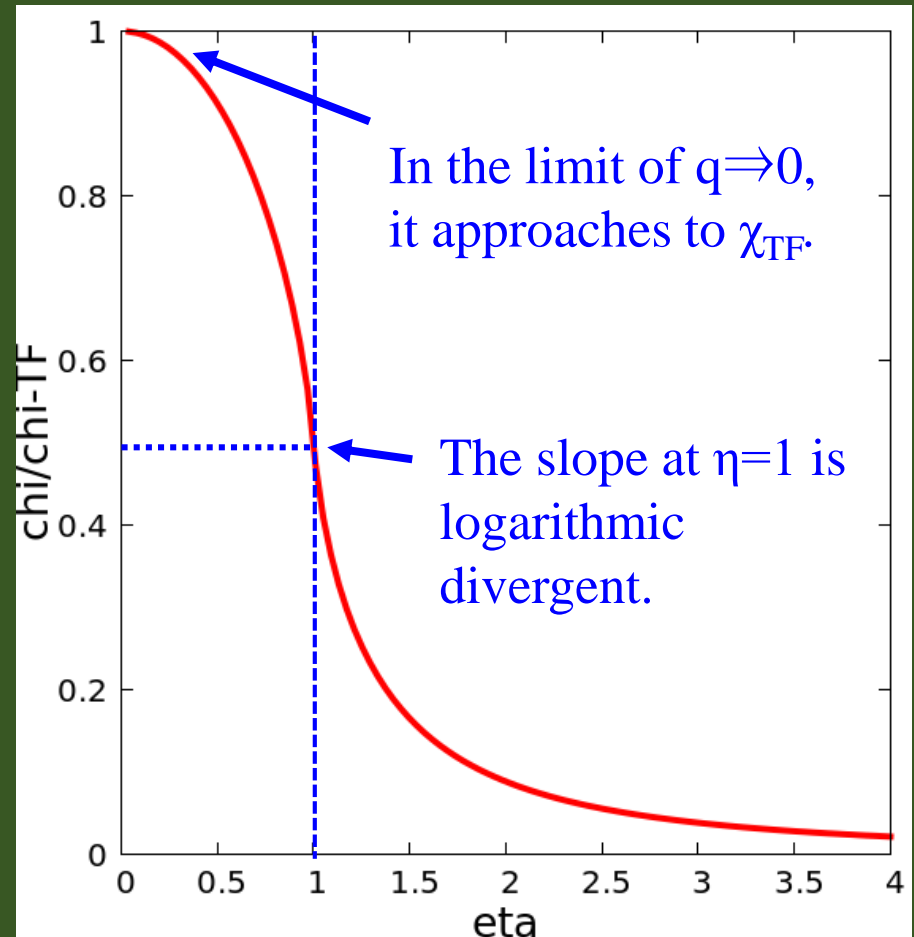
右の摂動ポテンシャルの下で、自由電子の応答関数はLindhard関数で与えられる。

$$\delta V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \text{c.c.}$$

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{4}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\mathbf{k} - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}$$

$$\chi(\mathbf{q}) = \left[\frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right] \chi_{\text{TF}}$$

$$\eta = \frac{q}{2k_{\text{F}}} \quad \chi_{\text{TF}} = -\frac{\kappa_{\text{TF}}^2}{4\pi}$$



Friedel振動

誘起差電子

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q}^3 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$$

誘電関数

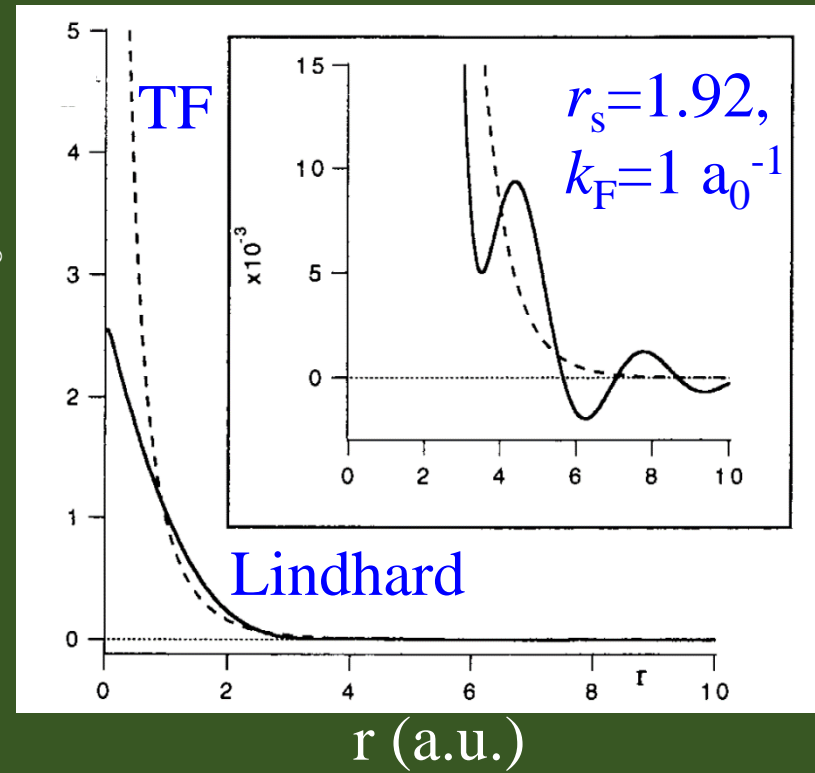
$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right] \chi_{\text{TF}}$$

Lindhardの誘電関数を用いて誘起差電子を計算すると次式が得られる。

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = -C\pi Z \frac{\cos(2k_{\text{F}}r)}{r^3} \quad \delta\rho/\rho_0$$

$r \rightarrow \infty$

TFモデルと異なり、遠方で振動しながら $1/r^3$ で減衰する。

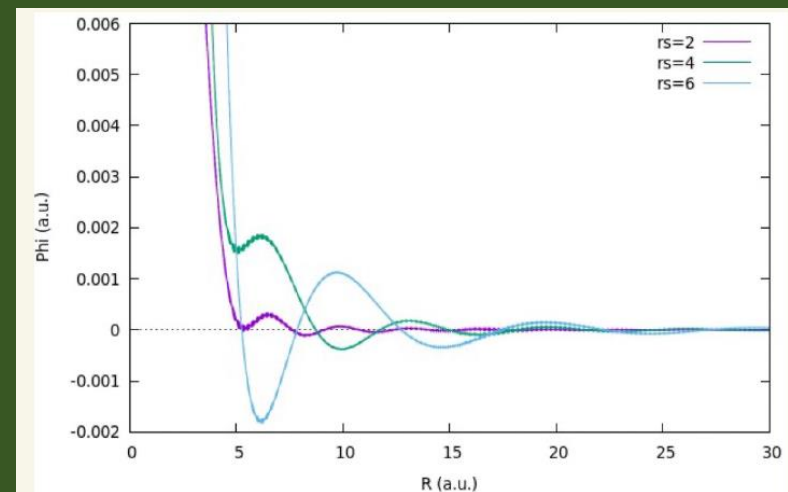
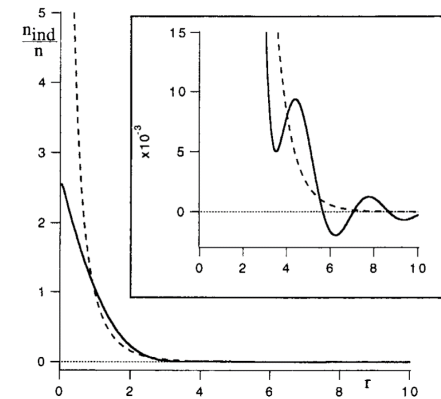
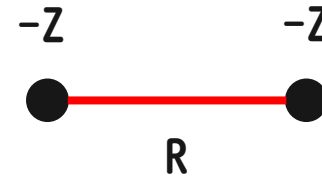


二つの原子核をジェリウムモデルに埋め込んだ場合

それぞれの原子核の電荷は電子ガスによって遮蔽を受ける。遮蔽電子の振る舞いは振動的であることが単一原子核の解析から分かっている。二つの原子核の相互作用はこの振動と関係付けられるはずである。

Lindhard誘電関数を用いて二次の摂動エネルギーを計算することで次の相互作用エネルギーを得る。

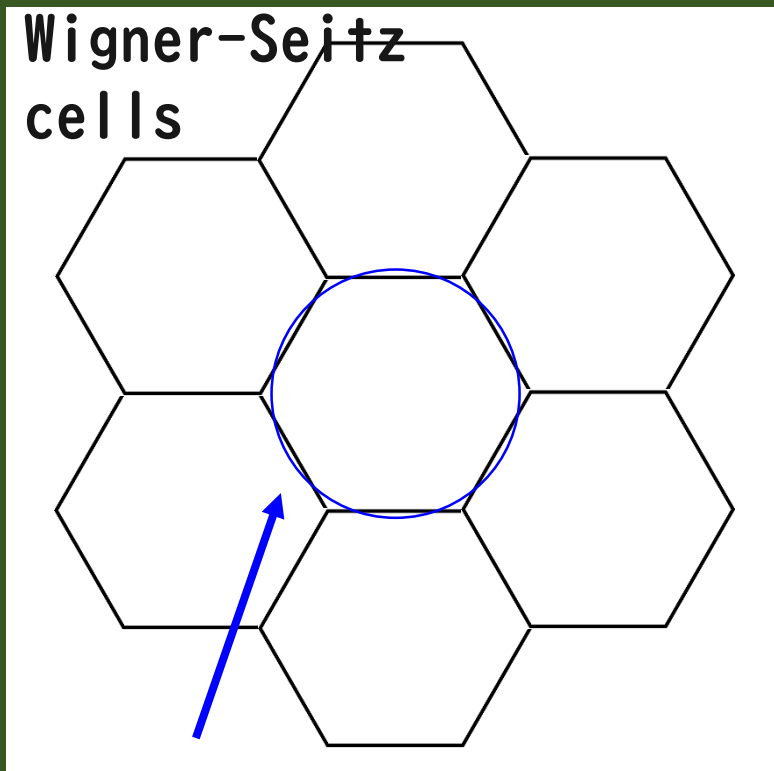
$$\Phi(R) = \frac{2Z^2}{\pi R} \int_0^\infty dq \frac{\sin qR}{q\varepsilon(q)}$$



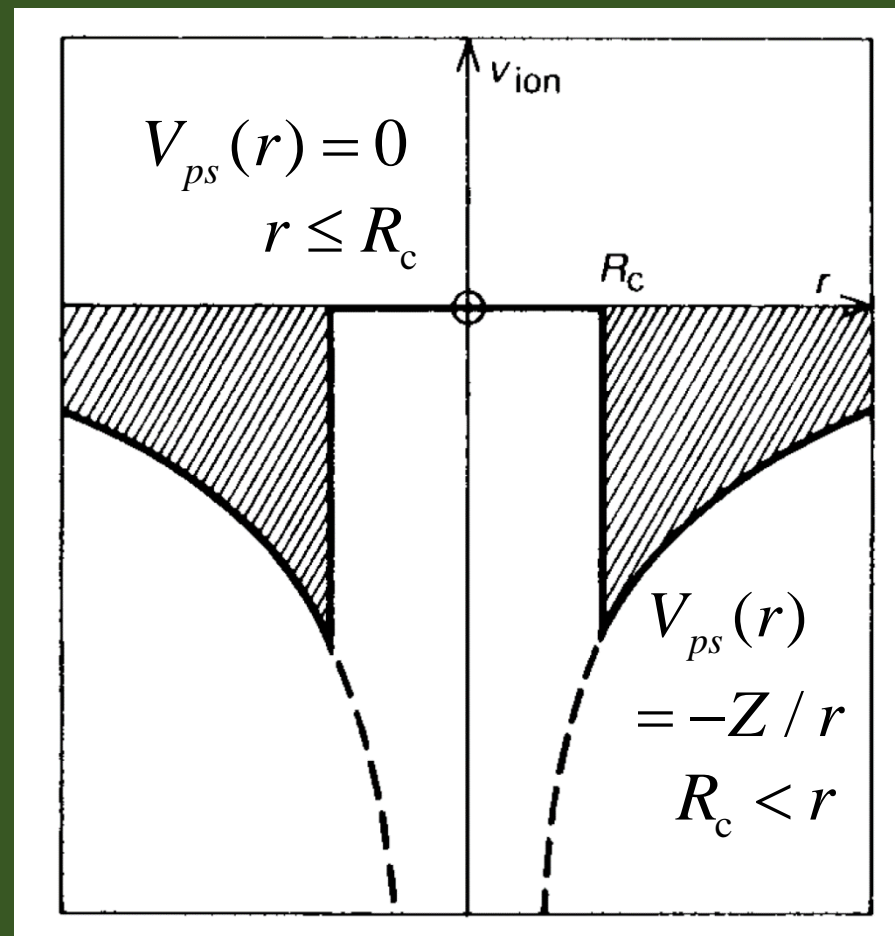
sp価電子物質のモデル #1

ジェリウム中にAschcroftの擬ポテンシャルを埋め込み、sp価電子物質をモデル化する。系のエネルギーを摂動的に扱う。

Aschcroftの擬ポテンシャル



Wigner-Seitz球 (その体積はWSセルと同じ)



sp価電子物質のモデル #2

系のエネルギーは
次式で定義される。

$$E = E_0 + E_E + E_2 + E_N$$

$$E_0 = Z \left(\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + 0.0622 \ln r_s - 0.094 \right)$$

$$E_E = \int dr^3 \rho_0^{(i)}(\mathbf{r}) V_{ps}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho_0(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$E_2 + E_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(R_{ij})$$

E_0 と E_E が平衡体積をほぼ決める。

E_2 と E_N が結晶構造をほぼ決める。

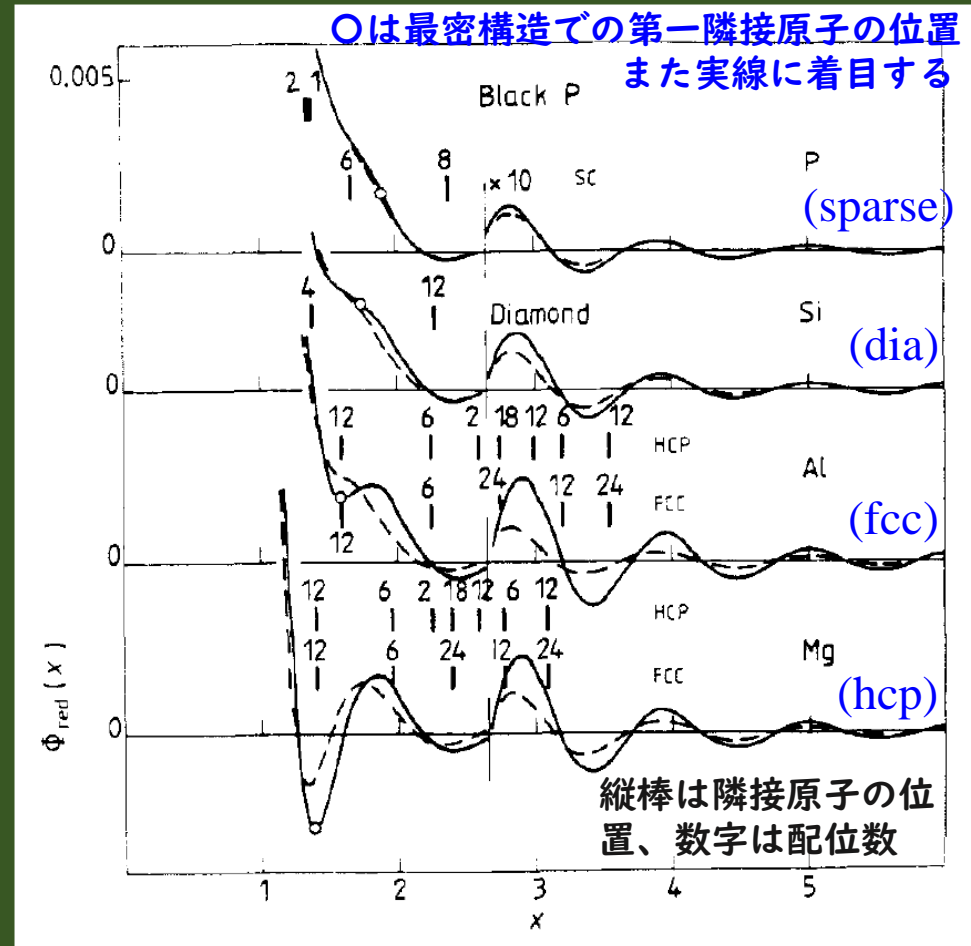
$$\Phi(R) = \frac{Z^2}{R} + \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty dq q^2 \frac{\chi(q)}{\varepsilon(q)} |V_{ps}(q)|^2 \sin qR$$

E_2 は二次摂動論からLindhard関数を用いて評価する。

二体相互作用関数 Φ_{red}

$$\Phi(R) = \frac{Z^2}{R} + \Phi_{bs}(R) = \frac{Z^2}{2R} \Phi_{red}(R)$$

- MgとAlの最隣接原子間距離は窪みと一致している。
- hcp Mgにおいて第二の窪みにより原子が分布しており、fccより安定化している。
- fcc Alでは第二のピーク付近の原子分布を避けており、hcpより安定化している。
- Siでは最密構造は不安定で、疎なダイヤモンド構造を選択し、第二隣接の原子数を増やす。Pでも類似した振る舞い。



J. Hafner and V. Heine, J. Phys. F13, 2489 (1983).

まとめ

多体波動関数の出発点であるHartree-Fock法を議論し、それに基づき第二量子化を導入した。次に密度汎関数理論の出発モデルであるジェリウムモデルを解析し、エネルギーが電子密度で表現できることを見た。さらに最も単純な密度汎関数Thomas-Fermiモデルを議論し、線形応答理論と共にsp価電子物質をモデル化した。

- Hartree-Fock法
- 交換積分と交換ホール
- 第二量子化
- ジェリウムモデル
- Thomas-Fermiモデル
- 応答関数と誘電関数
- Lindhard応答関数
- sp価電子物質のモデル

質問時間
