

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

講義4

- Thomas-Fermi-Diracモデル
- Slaterの $X\alpha$ 法
- Hohenberg-Kohnの定理
- 電子密度の v -および N -表示可能性
- Levyによる制約条件付き最小化の方法
- Kohn-Shamの方法
- Janakの定理
- 交換相関エネルギー：LDA及びGGA
- 一般的な計算精度
- GGAを越えて
- DFT-KS法の表現能
- DFT-KS法における変分特性

講義4の目的

- 前期密度汎関数法であるThomas-Fermi-DiracモデルとSlaterの $X\alpha$ 法を紹介し、その問題点を理解する。
- 次に密度汎関数理論の基礎付けとしてHohenberg-Kohnの定理とLevyの証明を議論する。またその実際的な計算手法を与えるKohn-Sham法を導入し、DFT-KS法の枠組みを理解する。
- さらに交換相関項、一般的な計算精度、KS法の表現能、またDFT-KS法の変分特性を議論する。

議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値



DFT-KS法の周辺



交換相関項、一般的な計
算精度、KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性

Thomas-Fermi-Diracモデル

運動エネルギーと交換エネルギーに局所密度近似(LDA)を適用する。

$$E_{\text{TFD}} = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) t(\mathbf{r}) + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\mathbf{r}) + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

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。

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

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

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

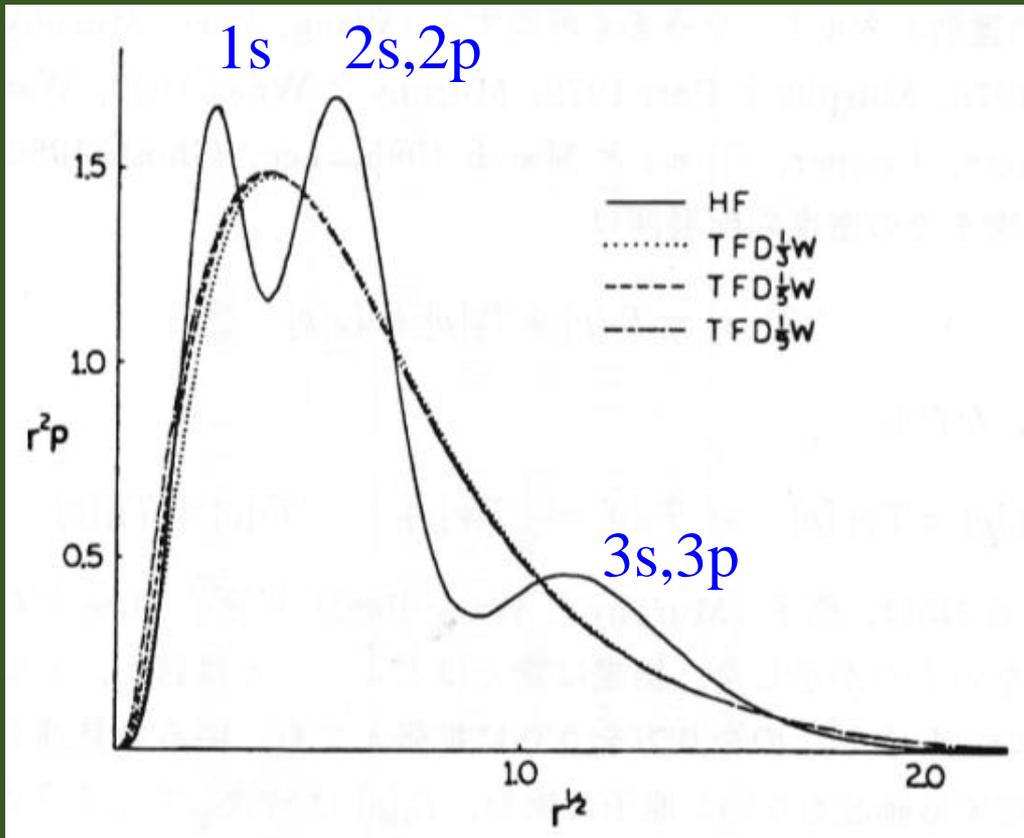
$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = 0 \Rightarrow \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3}(\mathbf{r}) - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = \mu_{\text{TF}}$$

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

これがThomas-Fermi-Diracモデルである。

Thomas-Fermi-Diracモデルの問題点

Ar原子の電子密度



by W. Yang, 1986

- 原子の殻構造が再現できない。
- 化学結合が再現できない。
- 負イオンが安定に存在しない。

これらの問題点は運動エネルギー項における大きな誤差に帰される。

Ar原子の運動エネルギー (a.u.)

HF ^a	526.82
TF ^b	489.95
KS-LDA	525.95

a: Ceperly-Roetti (1974)

b: Morphy-Yang (1980)

Hartree-Fock方程式

$$\hat{V}_1(x)\phi_{i\sigma}(x) + \left[\sum_{j=1}^{\text{occ.}} \int d\mathbf{r}'^3 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}')\phi_{j\sigma}(\mathbf{r}') \right] \phi_{i\sigma}(x) \\ - \left[\sum_{j=1}^{\text{occ.}} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \right] \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$$

左辺第二項は次の様に変形することが出来る。

$$- \left[\sum_{j=1}^{\text{occ.}} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \right] \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\int d\mathbf{r}'^3 \frac{\gamma_x^{i\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = v_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$$

重み付き平均化により、交換ポテンシャル $v_x^{i\sigma}$ を次式で近似する。

$$v_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) \Rightarrow \sum_i^{\text{occ.}} w_i^\sigma(\mathbf{r}) v_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}'^3 \frac{\rho_x^\sigma(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

ジェリウムモデルの交換ホールを利用し、 $v_x^{i\sigma}$ を評価する。

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



$$v_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) = -3\alpha \left(\frac{3\rho^\sigma(\mathbf{r})}{4\pi} \right)^{1/3}$$

これがSlaterの
 $\chi\alpha$ 法である。

議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値



DFT-KS法の周辺



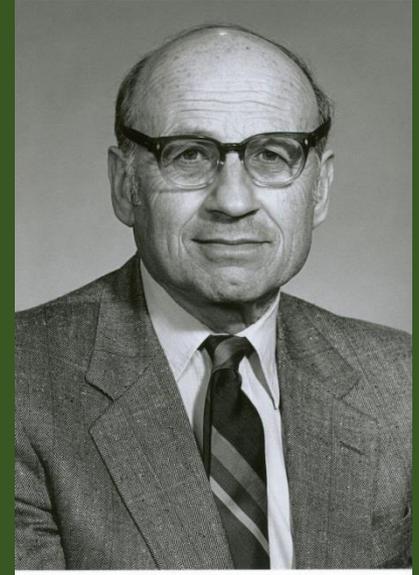
交換相関項、一般的な計
算精度、KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性

Hohenberg-Kohnの定理

第一の定理

基底状態のエネルギーは電子密度 ρ の汎関数として記述することが原理的に可能である。

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



W. Kohn (1923-2016)

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/biographical/>

第二の定理

電子密度 ρ の観点で汎関数を最小化することで基底状態のエネルギーが得られる。

$$E[\rho] < E[\tilde{\rho}]$$

HKによる第一定理の証明 #1

異なる外部ポテンシャル v が同一の密度 ρ を与えると仮定してみる。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + v_{ee} + v_{\text{ext}} \longrightarrow \hat{H}\Psi = E\Psi \\ \hat{H}' &= \hat{T} + v_{ee} + v'_{\text{ext}} \longrightarrow \hat{H}'\Psi' = E'\Psi'\end{aligned} \quad \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \rho$$

$$\begin{aligned}E &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}))\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E' &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi \rangle \\ &= E - \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}))\end{aligned}$$

上記の二つの式を足すと
次式が得られる。

$$E + E' < E + E'$$

矛盾が生じる。つまり最初の仮定が誤りである。従って、与えた v に対して ρ は一意に決まる。 $v \rightarrow \rho$

ここで、 v -表示可能性($\rho \rightarrow v$)を仮定すれば、 $E[\psi] \rightarrow E[\rho]$ とも書いても良い。

HKによる第一定理の証明 #2

もし ρ が v -表示可能であるなら、
一対一対応が得られる。

$$v_{\text{ext}} \leftrightarrow \rho$$

Schroedinger 方程式を成り立つならば、
次の一対一の対応関係が成り立つ。

$$v_{\text{ext}} \leftrightarrow \Psi \leftrightarrow \rho$$

$$H\Psi = E\Psi$$

ゆえに、エネルギーを密度の汎関数として書くことができる。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | (\hat{T} + V_{e-e}) | \Psi \rangle + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

したがって

$$= F_{\text{HK}}[\rho] + \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int dr^3 \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + F_{\text{HK}}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$$

ρ の変分原理が得られる。 $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$

HKによる密度汎関数の存在定理から、Thomas-Fermi-Diracモデル等は厳密な密度汎関数からの近似理論として見なされるようになった。

v- および N-表示可能性 #1

HKによる第一定理の証明は(A)を示している。

$$v \rightarrow \rho \quad \dots \quad (A)$$

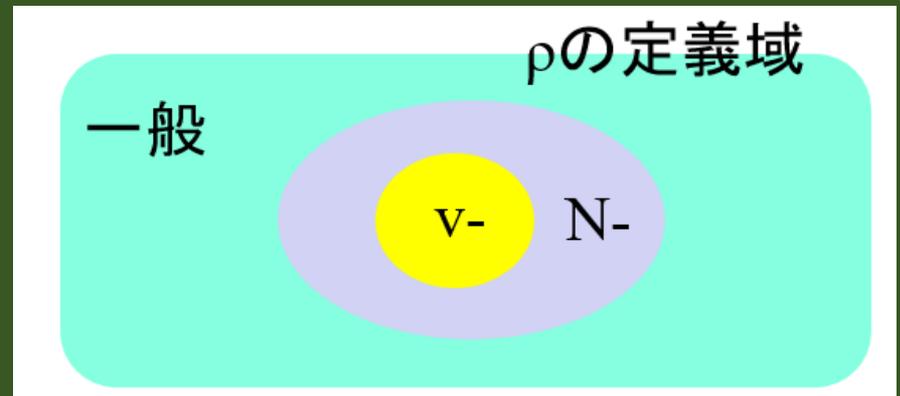
しかし次式は証明されていない。

$$v \leftarrow \rho \quad \dots \quad (B)$$

与えた ρ に対して、条件(B)が成り立つならば、その**密度 ρ はv-表示可能**であると言われる。HKの定理では ρ のv-表示可能性は非明示的に仮定されていた。一方、与えた ρ に対して、条件(C)が成り立つならば、その**密度 ρ はN-表示可能**であると言われる。

$$\Psi \leftarrow \rho \quad \dots \quad (C)$$

v-表示可能性
$v \Leftrightarrow \Psi \Leftrightarrow \rho$
N-表示可能性
$v \Leftrightarrow \Psi \Leftrightarrow \rho$
一般的な場合
$v \Leftrightarrow \Psi \Leftrightarrow \rho$



v- および N-表示可能性 #2

v-表示可能性の条件

一般の場合に対して、その数学的条件は知られていない。

N-表示可能性の条件

正定値性

電荷保存

連続性

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) = N \quad \int dr^3 \left| \nabla \rho(\mathbf{r})^{1/2} \right|^2 < \infty$$

Gilbert, PRB 12, 2111 (1975).

N-表示可能性条件を持った ρ を定義域として選択することは容易である。したがってN-表示可能性条件の下で、密度汎関数理論を定式化することが望ましいと考えられる。この定式化は1979年にLevyによって与えられた。

Levyによる定理

定理 I: 基底状態エネルギー E_{GS} は $E[\rho]$ の最小値で与えられる。

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

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (\hat{T} + V_{ee}) | \Psi \rangle$$



M. Levy (1941-)

<http://www.iaqms.org/members/levy.php>

定理 II: 基底状態エネルギー E_{GS} は基底状態の電子密度 ρ_{GS} を用いて、次式で与えられる。

$$E_{GS} = \int dr^3 v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho_{GS}(\mathbf{r}) + F[\rho_{GS}]$$

Levy, PNAS 76, 6062 (1979)

Levyによる証明

全エネルギーEの表式を制約条件付きで最小化する。

$$\begin{aligned} E_{\text{GS}} &= \min_{\Psi} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + v_{\text{ext}}) | \Psi \rangle \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + v_{\text{ext}}) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}}) | \Psi \rangle + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ F[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \end{aligned}$$

第1行目は波動関数による通常の変分問題。
第2行目において二段階の最小化を導入する。

- (1) N-表示可能な ρ を選ぶ。
- (2) この ρ を与える ψ の領域で最小化する。
- (3) ステップ(1), (2) を繰り返し最小値を見出す。

第3行目は2行目の自明な変形。
第4行目は3行目の自明な変形。

第1行=第4行から定理I
が証明される。

基底状態の密度 ρ_{GS} は
N-表示可能な ρ である
から、 ρ の定義域中に
含まれている。従って、
第4行目による最小化
は定理IIを与える。

Harrimanによる構成法

Harriman, PRA 24, 680 (1980).

同じ軌道電子密度を持つ波動関数 $\phi_k(x)$ は以下の様に構成することができる。

$$\phi_k(x) = [\sigma(x)]^{1/2} \exp[2\pi i k q(x)] \quad x_1 \leq x \leq x_2$$
$$\sigma(x) = \rho(x) / N \quad q(x) = \int_{x_1}^{x_2} dx \sigma(x) \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

全ての ϕ_k に対して同じ軌道密度 $\sigma(x)$ を持っている。

$$|\phi_k(x)|^2 = \sigma(x)$$

規格直交性もまた確認できる。 $\int_{x_1}^{x_2} dx \phi_k(x) \phi_{k'}(x) = \delta_{kk'}$

この一電子軌道を用いて反対称化多体波動関数を構成すれば、密度を固定しながら試行多体波動関数を変更できる。

議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値



DFT-KS法の周辺

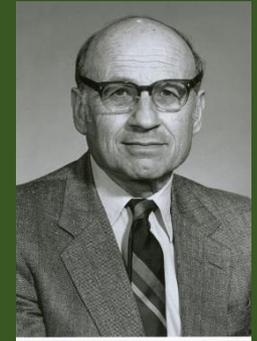


交換相関項、一般的な計
算精度、KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性

Kohn-Sham方程式 #1

Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

TFDモデルにおける運動エネルギー汎関数は定量性に欠けるため、運動エネルギーの大部分を非相互作用系の運動エネルギーから算出する。



W. Kohn (1923-2016)

<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/biographical/>

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + J[\rho] + \int \rho v_{\text{ext}} d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}^{(0)}[\rho] \\ &= T_s + J[\rho] + \int \rho v_{\text{ext}} d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}^{(0)}[\rho] + (T - T_s) \\ &= T_s + J[\rho] + \int \rho v_{\text{ext}} d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \end{aligned}$$



Lu Jeu Sham (1938-)

<https://www.mrs.org/fall2019/activities-events/awards/meet-mrs-award-recipients>

非相互作用系の運動エネルギー

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\text{occ}} \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d\mathbf{r}$$

非相互作用系の電子密度

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

Kohn-Sham方程式 #2

$\frac{\delta E}{\delta \phi} = 0$ の条件から次のKohn-Sham方程式が得られる。

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

KS有効ポテンシャル

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

$$v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

Ar原子の運動エネルギー項
の比較

a: Cerny-Roetti (1974)

b: Morphy-Yang (1980)

HF^a

526.82

TF^b

489.95

KS-LDA

525.95

in a.u.

$\frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$ の証明

KS方程式は全エネルギーをKS軌道で変分することで得られる。したがってKS方程式を解くことで $\delta E / \delta \phi = 0$ は保証されているが、

$\delta E / \delta \rho = 0$ は保証されているのだろうか？

$$T_s = \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[\rho_{\text{in}}] - \int dr^3 v_{\text{eff}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) \rho_{\text{out}}(\mathbf{r})$$

と表現し、 $\delta \rho$ に対するそれぞれの項の変化を計算すると次式が得られる。

$$\delta E_{\text{KS}}[\rho] = \int dr^3 \delta \rho(\mathbf{r}) \left(v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{eff}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) + \int dr'^3 \frac{\rho_{\text{out}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{out}}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)$$

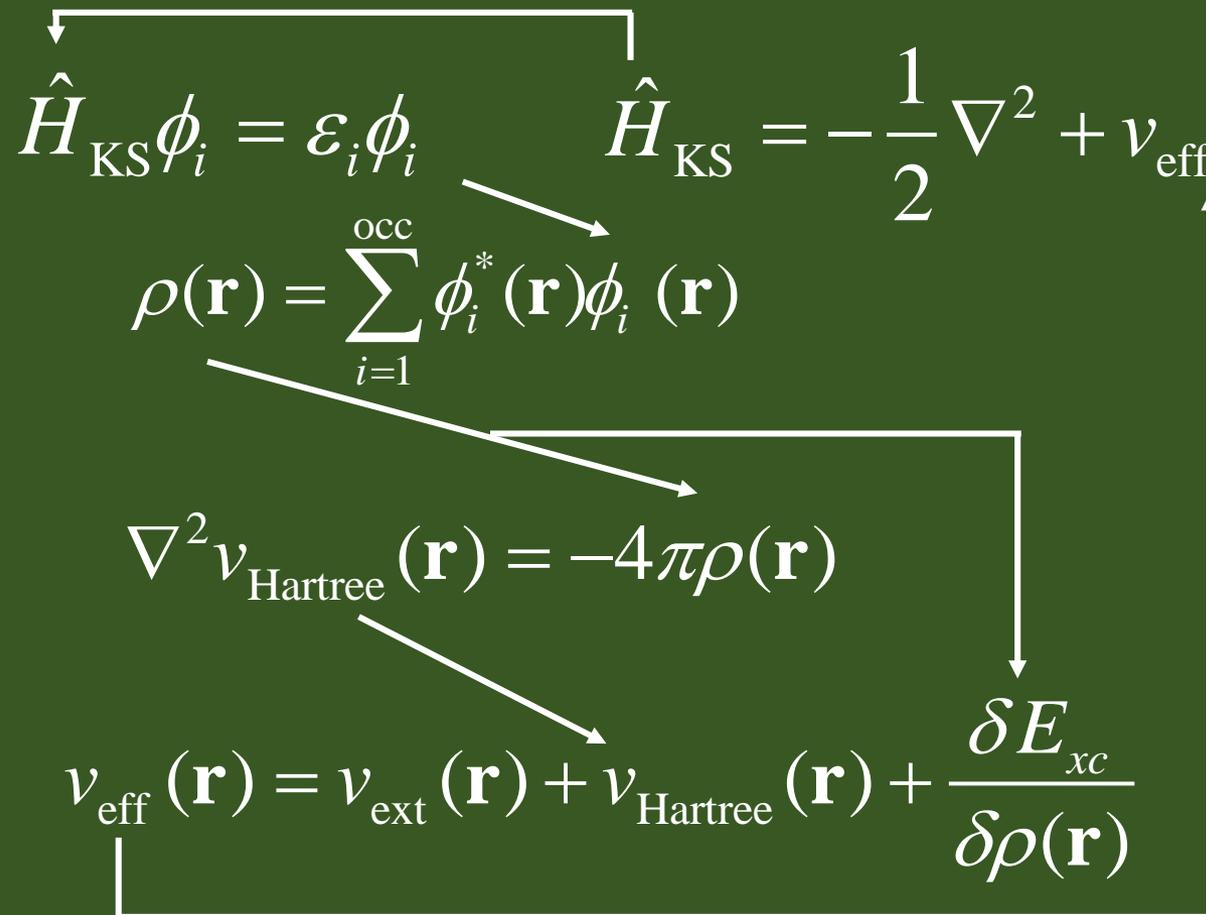
任意の $\delta \rho$ に対して $\delta E = 0$ であるためには次式が成り立てば良い。

$$v_{\text{eff}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int dr'^3 \frac{\rho_{\text{out}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{out}}]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

これはKS方程式の有効ポテンシャルの定義にほかならない。つまり、KS法で求めた ρ は $\delta E / \delta \rho = 0$ を満たしていることが証明された。

Kohn-Sham方程式のアルゴリズム的構造

3次元の連立非線形偏微分方程式を自己無撞着に解く必要がある。



入力電子密度 = 出力電子密度 → 自己無撞着条件

議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値



DFT-KS法の周辺



交換相関項、一般的な計
算精度、KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性

KS方程式の固有値

KS方程式において固有値 ε はLagrangeの未定乗数として導入されており、その物理的意味は自明ではない。

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$
$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

数学的には固有値 ε_i は占有数 n_i による全エネルギーの1階偏微分に関係づけられる。

Janakの定理

HOMOの固有値はイオン化エネルギー I と厳密に次式で関係づけられる。

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i$$

$$\varepsilon_{\text{HOMO}} = -I$$

Janakの定理の導出

密度 ρ は占有数 $\{n\}$ とKS軌道 $\{\psi\}$ で与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

したがって、全エネルギーの変化量は次式となる。

$$\delta E[\{n\}, \{\phi\}] = \sum_k \int d\mathbf{r}^3 \left(\frac{\delta E}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} \right)_n \delta \phi_k(\mathbf{r}) + \sum_k \left(\frac{\partial E}{\partial n_k} \right)_\phi \delta n_k$$

KS方程式の導出から、右辺第一項はゼロである。したがって、第二項の寄与が生き残り、Janakの定理が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial n_i} &= \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_\psi, \\ &= \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int d\mathbf{r}' v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \right\} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_i}, \\ &= \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \\ &= \epsilon_i \end{aligned}$$

Janakの定理によるエネルギー変化

Janakの定理を用いて、
$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i$$

占有数 n_i の変化に対する全エネルギー変化は形式的に次式で与えられる。

$$\int_{E_{N-1|n_i=0}}^{E_N|n_i=1} dE = \int_0^1 \varepsilon_i(n_i) dn_i$$

もし $\varepsilon_i(n_i)$ が n_i に依存しないと仮定すれば、エネルギー変化は次式で与えられる。

$$E_{N-1} - E_N = -\varepsilon_i$$

この表式はHartree-Fock理論におけるKoopmanの定理と同形である。

我々の仮定は系が十分に大きく、かつ状態 i が非局在化している場合には正当化される。

状態密度：理論と実験の比較

STS (scanning tunneling spectroscopy) for SWNT
Avramov et al., CPL 370, 597 (2003).

半導体SWCNT

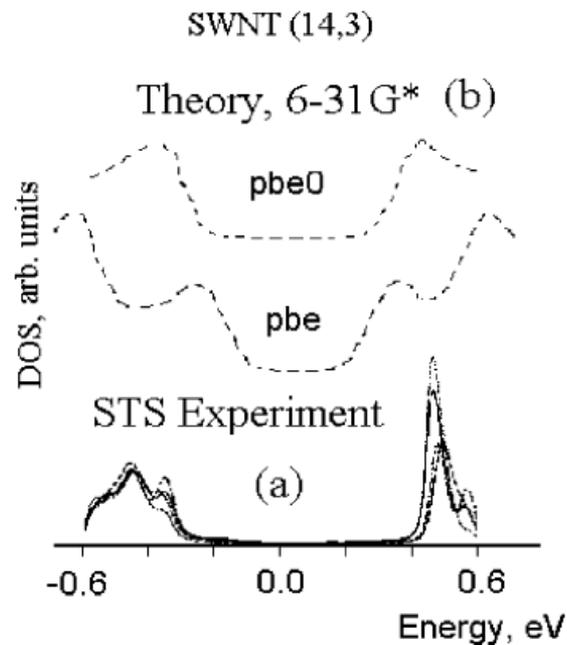


Fig. 2. The STS experimental normalized conductance $(V/I)(dI/dV) - V$ [3] (a) and theoretical (b) PBE and PBE0 DOS of semiconducting chiral (14,3) SWNT.

金属SWCNTs

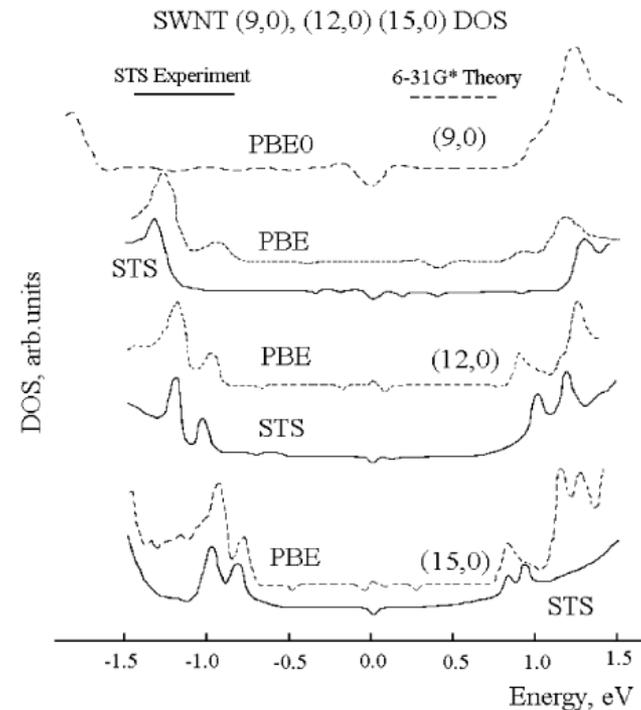


Fig. 3. The STS experimental conductance $dI/dV - V$ [1] (solid line) and theoretical (dashed lines) PBE and PBE0 DOS of metallic zigzag (15,0), (12,0) and (9,0) SWNTs.

半導体SWNTのバンドギャップを除いて、この近似は良く成り立っていることが分かる。

dバンド幅：理論と実験の比較

Angle resolved photoemission for transition metals

Eastman et al.,
PRL 44, 95 (1980)

LDA計算は3d遷移金属のdバンド幅を定性的には正しく予測しているが、理論値は1eV程度、過大評価されている。

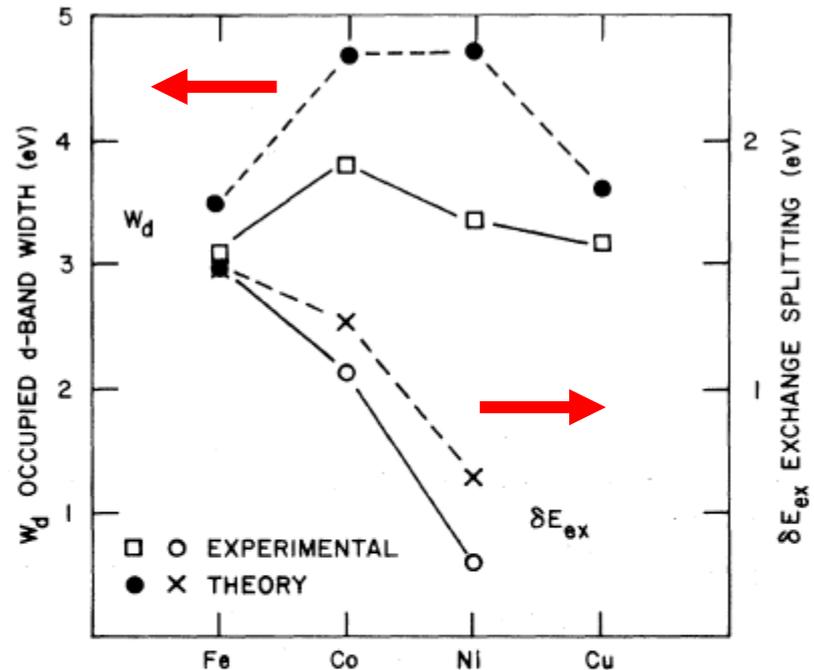


FIG. 4. Occupied d -band widths (eV) and magnetic exchange splittings (293 K). The widths are at the symmetry points P , L , L , and X , and at X for Fe, Co, Ni, and Cu, respectively, while the exchange splittings are at P , Γ , and near L for Fe, Co, and Ni, respectively. Theoretical widths are taken from Ref. 1. For Co, experimental exchange splittings are 0.9 (Γ_{12}) and 1.2 ($\Gamma_{25'}$) eV. An average value is given in Fig. 4. Experimental accuracies are about ± 0.2 eV.

質問時間

議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値



DFT-KS法の周辺



交換相関項、一般的な計
算精度、KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性

交換相関項 E_{xc} への近似

DFT-KS法によれば交換相関項 $E_{xc}[\rho]$ の具体的な形が与えられたならば、系の基底状態を求めることが出来る。全ての多体量子効果は $E_{xc}[\rho]$ に帰され、任意の系に適用可能な厳密形は知られていない。多くの実際的なDFT-KS計算では下記の近似がしばしば採用される。

LDA (Local Density Approximation)

or

GGA (Generalized Gradient Approximation)

LDAにおいて、 $E_{xc}[\rho]$ は次式で与えられる。

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

ここで ε_{xc} はジェリウムモデルの交換相関エネルギー密度である。

ジェリウムにおける相関エネルギー

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)

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

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

$$A = 0.0310907$$

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

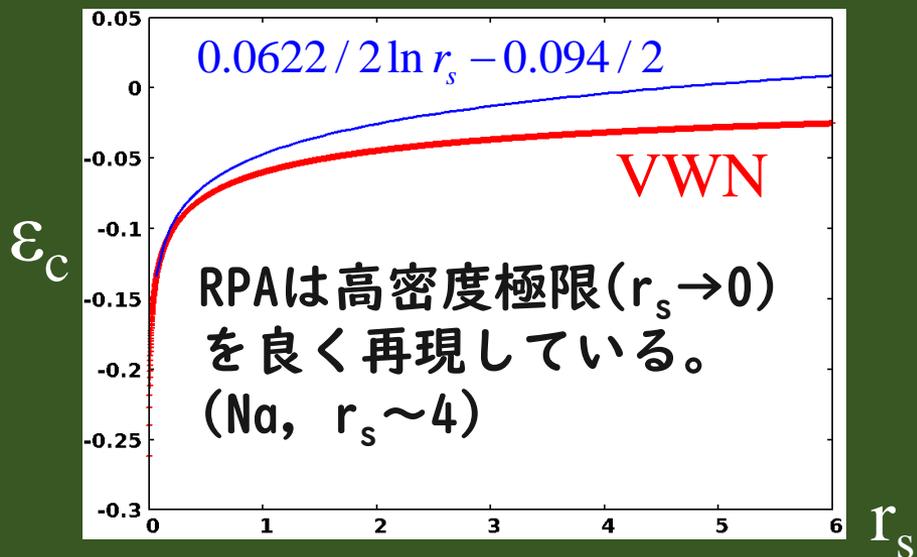
$$b = 3.72744$$

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

$$c = 12.9352$$

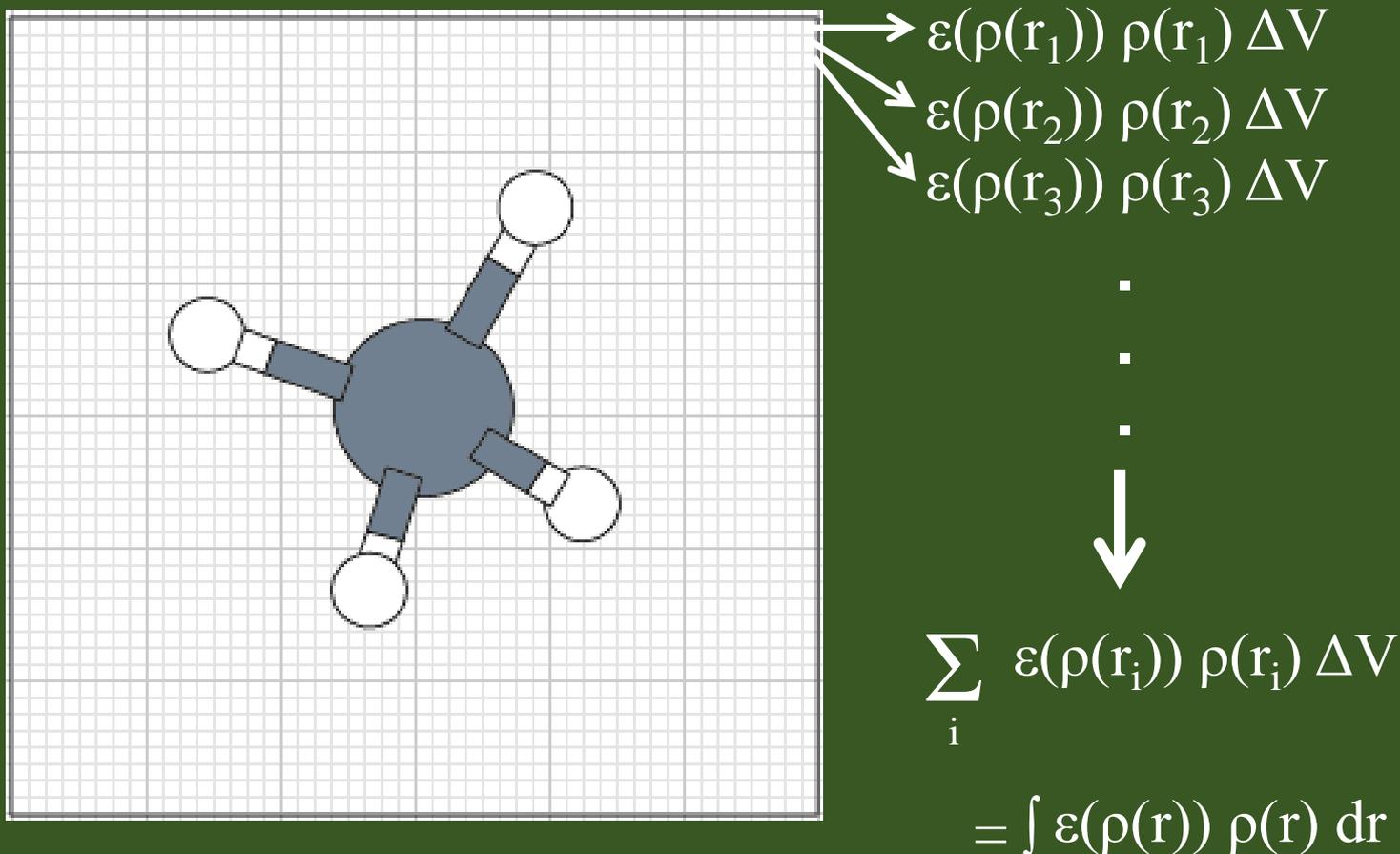
$$x_0 = -0.10498$$

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



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。



KS-LDA法の一般的な計算精度

分子や固体の構造

5 %程度誤差、結合長は過小評価

凝集エネルギー

0.5 eV程度の誤差

双極子モーメント

20 %程度の誤差

LDAによる大胆な近似にも関わらず計算結果は良好に見える。

バンドギャップ

50%程度の過小評価

ファンデアワールス相互作用

誤差を議論できるレベルに至らず

LDAに対する一般的考察 #1

系の各部分が局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ を持った一様電子系として見なすことが出来るという仮定がLDA近似の精神である。この条件は次式で記述される。

$$\left| \frac{2\pi}{k_F(\mathbf{r})} \times \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right| \ll 1$$

$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ は局所フェルミ波数なので、 $2\pi / k_F(\mathbf{r})$ は点 r での占有状態の波動関数の最小波長とみなせる。規格化された密度勾配 $\nabla \rho / \rho$ との掛け算(最小波長での密度の変化量)が十分に小さいことがLDAの正当化される条件。

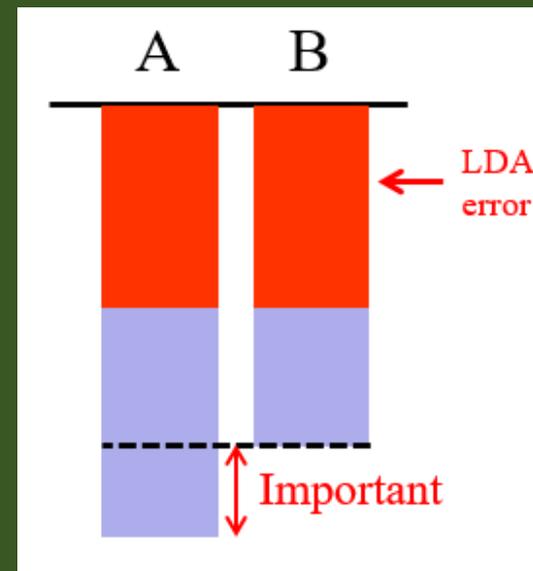
現実の系ではこの条件は成り立たない。しかしながら計算結果からはLDAは期待以上に良い近似であるように見える。Why?

LDAに対する一般的考察 #2

LDAが良い近似となりうる二つの理由がある。

1. Δ SCF

多くの場合に異なる状態間のエネルギー差のみが議論される。例えば構造Aと構造Bのエネルギー差などが例である。その場合、LDAによる共通の誤差は打ち消されることが期待される。これはLDA-KS法が変分原理に基づいているからである。



2. 交換相関ホールの総和則

全エネルギーは空間上の積分量として定義されている。したがって交換相関ホールの球平均値のみが全エネルギーに寄与する。もし交換相関ホールの球平均値が真のものに類似していれば、良い近似であることが正当化される。実際にLDAが与える球平均交換相関ホールは真のものとかかなり一致する。

交換および相関ホール

交換エネルギー

電子と交換ホールのクーロン相互作用として厳密に記述できる。
交換ホールは積分すると-1となる。

$$E_x = \frac{1}{2} \int \int dr_1^3 dr_2^3 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \int dr_2^3 \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1$$

相関エネルギー

電子と相関ホールのクーロン相互作用として厳密に記述できる。
相関ホールは積分すると0となる。

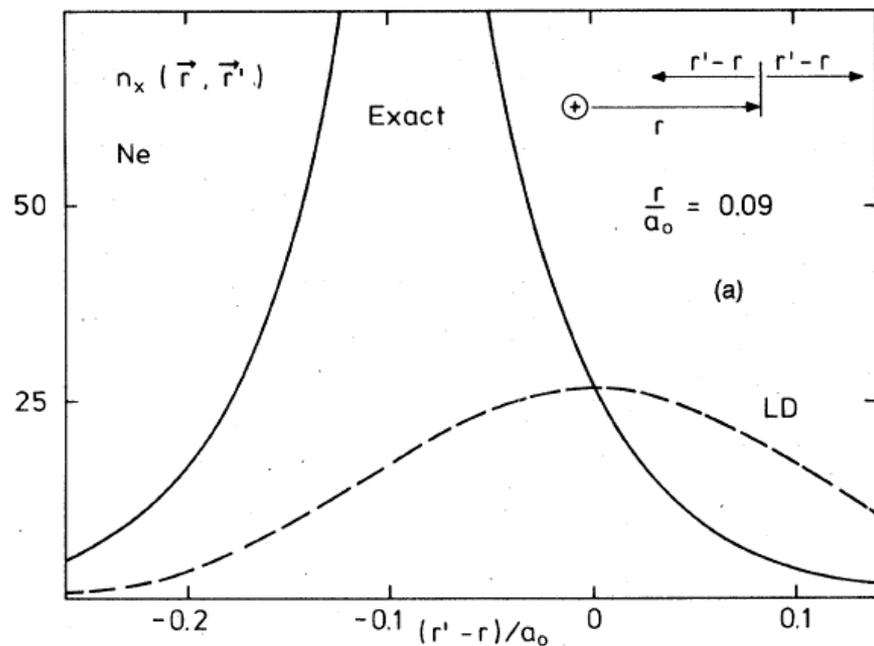
$$E_c = \frac{1}{2} \int \int dr_1^3 dr_2^3 \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad \int dr_2^3 \rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

クーロン相互作用の積分核は二点間の距離のみを含んでいる。したがって、交換ホールおよび相関ホールの球平均値のみがエネルギーに寄与する。

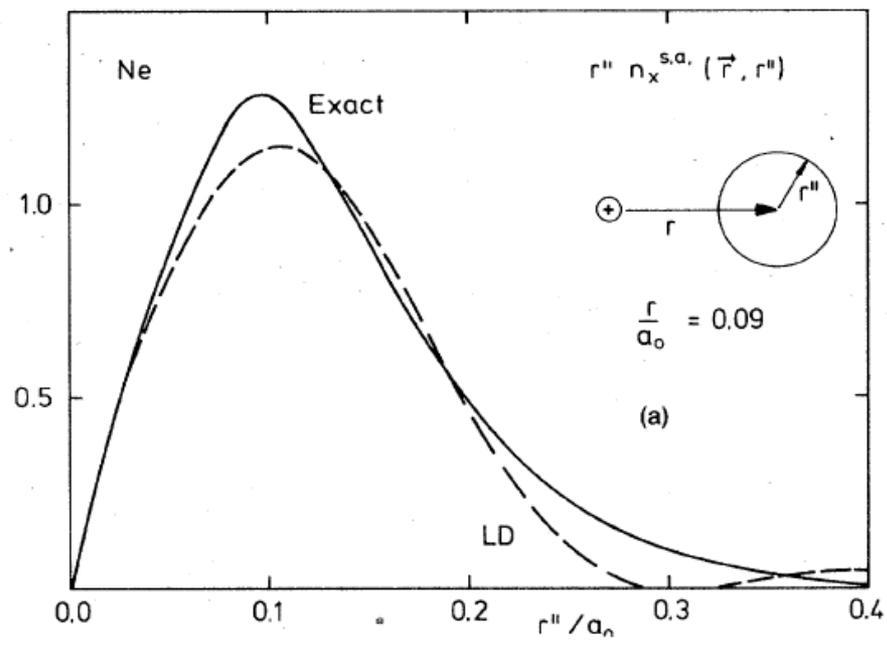
$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \int_0^\infty \int 4\pi s ds \rho_{xc}^{SA}(\mathbf{r}, s)$$

Ne原子の交換ホールとその球平均

交換ホール



球平均された交換ホール



O. Gunnarson et al., PRB 20, 3136 (1979)

- (左図) 厳密な交換ホールと局所密度近似のそれは大きく異なっている。
- (右図) 球平均された交換ホールの比較では両者の差は小さい。

交換エネルギーには右図の球平均された形状のみが重要である。

LDAの問題点

例えば、以下の事例が知られている。

1. 固体のバンドギャップが50%程度、過小評価
2. vdW相互作用が適切に記述されない
3. 格子定数が数%、過小評価される
4. 3d遷移金属の構造と磁性が適切に再現できない
5. 化学反応の反応障壁が過少評価される
6. 遷移金属酸化物における軌道分極が適切に記述できない

交換相関汎関数が満たすべき数学的制約

交換・相関ホール

$$\rho_{xc} = \rho_x + \rho_c$$

$$\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \leq 0$$

$$\int dr^3 \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1$$

$$\int dr^3 \rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$$

ρ のスケールリング

$$\rho_\lambda(x, y, z) = \lambda^3 \rho(\lambda x, \lambda y, \lambda z)$$

$$\rho_{\lambda\lambda}^{xy}(x, y, z) = \lambda^2 \rho(\lambda x, \lambda y, z)$$

$$\rho_\lambda^x(x, y, z) = \lambda \rho(\lambda x, y, z)$$

交換汎関数

$$E_x[\rho_\lambda] = \lambda E_x[\rho]$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_x[\rho_\lambda^x] > -\infty$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_x[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] > -\infty$$

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = E_x[\rho_\uparrow, 0] + E_x[0, \rho_\downarrow]$$

LDA satisfies

GGA-PBE satisfies

相関汎関数

$$E_c[\rho_\lambda] < \lambda E_c[\rho] \quad \lambda < 1$$

$$E_c[\rho_\lambda] > \lambda E_c[\rho] \quad 1 < \lambda$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_\lambda] > -\infty$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] = 0$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] = 0$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_\lambda^x] = 0$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[\rho_\lambda^x] = 0$$

Lieb-Oxford
bound

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_{xc}[\rho_\lambda] \geq -C e^2 \int dr^3 \rho^{4/3}$$

$$E_{xc}[\rho] \geq -C e^2 \int dr^3 \rho^{4/3} \quad 1.43 \leq C \leq 1.68$$

Long-wave length limit in GGA exchange

$$E_x[\rho] = \int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\mathbf{r}) F_x(s) \quad s = |\nabla \rho| / (2k_F \rho)$$

In the limit $s \Rightarrow 0$, we
have an asymptotic form:

$$F_x(s) = 1 + \frac{10}{81} s^2$$

M. Levy and J.P. Perdew, PRA 32, 2010 (1985); M. Levy, PRA 43, 4637 (1991); M. Levy and J.P. Perdew, Int. J. Quantum Chem. 49, 539 (1994).

Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE)によるGGA

PRL 77, 3865 (1996).

PBEによって提案されたGGAが広く用いられている。この汎関数は(1)交換相関ホールの総和則や(2) $s \rightarrow 0$ での漸近形の一致などの複数の拘束条件を課し、導出されたものである。

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int dr^3 \rho \varepsilon_{\text{X}}^{\text{unif}}(\rho) F_{\text{XC}}(r_s, \zeta, s)$$

$$\varepsilon_{\text{X}}^{\text{unif}} = -3e^2 k_F / (4\pi) < 0$$

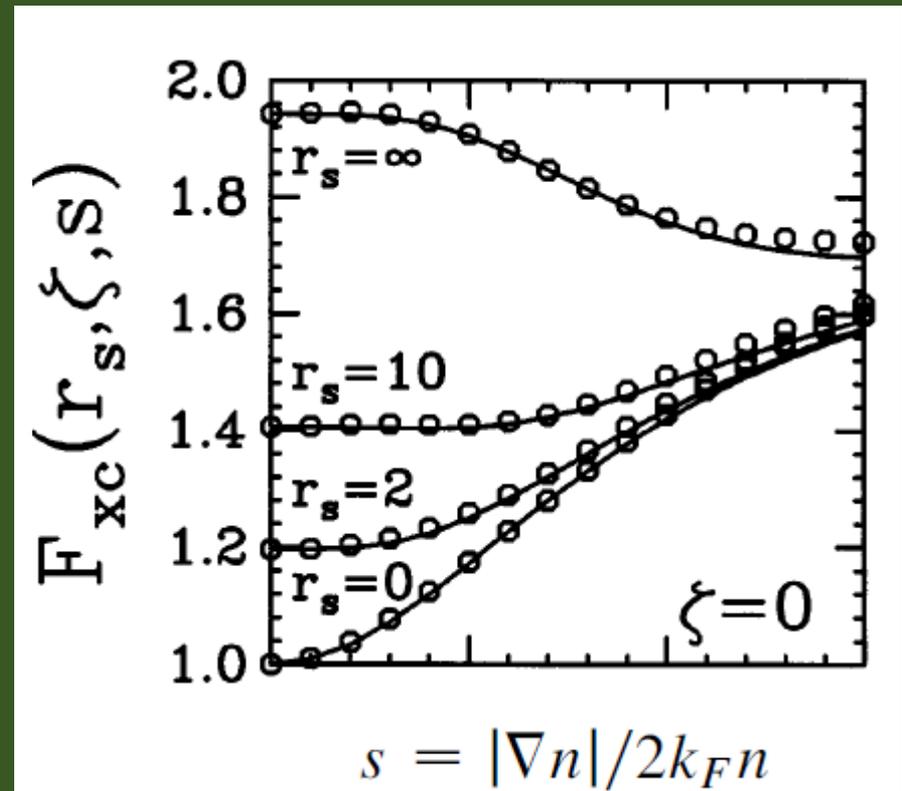
$$s = |\nabla \rho| / (2k_F n)$$

$$\zeta = (\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}) / \rho$$

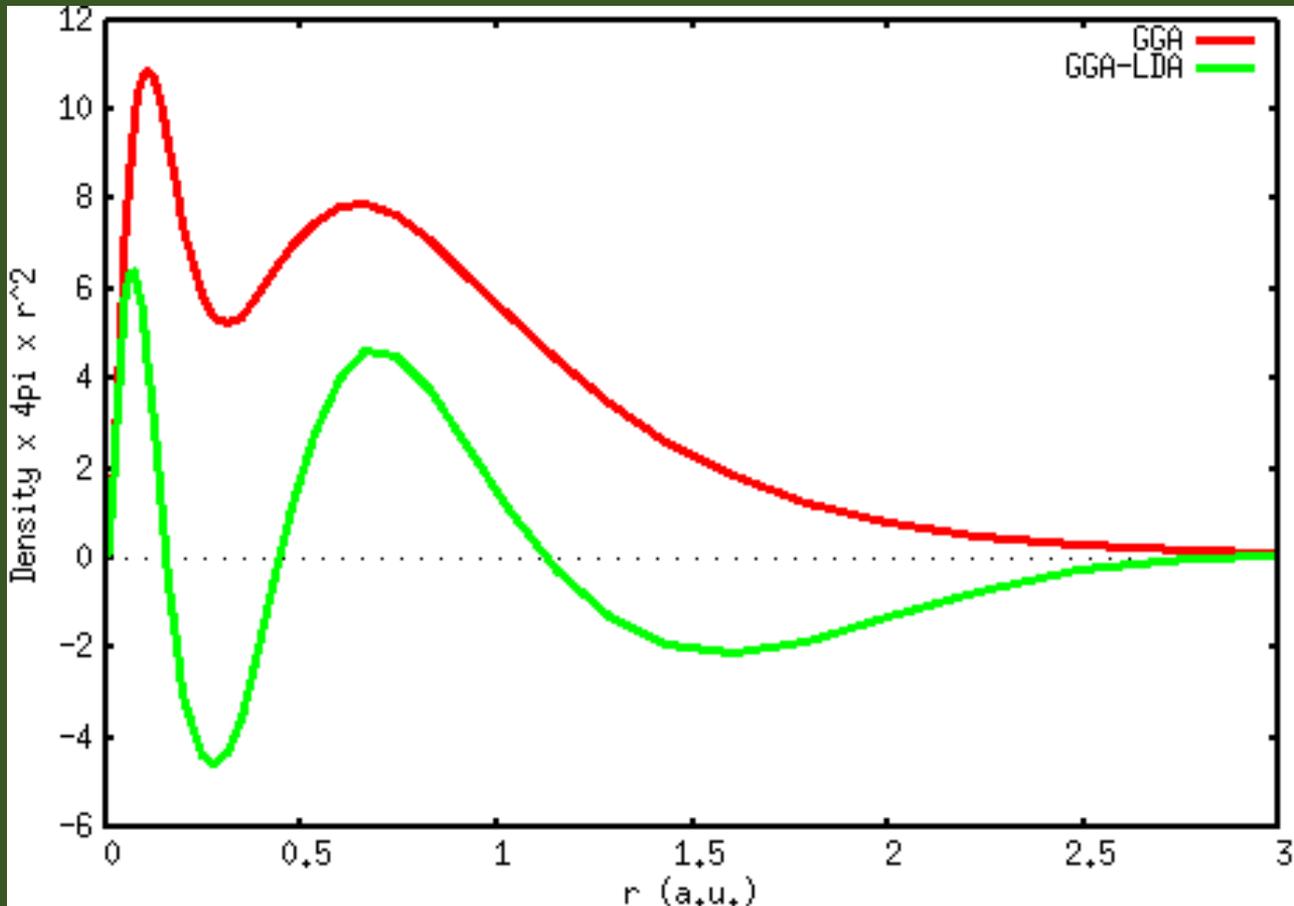
$$\rho = 3 / 4\pi r_s^3$$

多くの物質では r_s の範囲は2から6である。その場合、 F_{XC} は s に対して増加する。つまり E_{XC} は s の増加に対してより負になる。

通常の物理的な r_s の範疇では、GGA は密度の不均一性を好む傾向にある。



LDAとGGAの比較：Neの電子密度



二つの殻構造で、GGAではより局在した状態となっている。
GGAは密度勾配を好む → 局在状態(原子様状態)を好む。

LDAとGGAの比較：原子の計算

交換エネルギー ($-E_x$, in Ha)

相関エネルギー ($-E_c$, in Ha)

Atom	Exact	LSDA	GGA-PBE
H	0.3125	0.2680	0.3059
He	1.0258	0.8840	1.0136
Be	2.6658	2.3124	2.6358
N	6.6044	5.908	6.5521
Ne	12.1050	11.0335	12.0667
Error, %	0	9.8	0.8

Atom	Exact	LSDA	GGA-PBE
H	0.0000	0.0222	0.0060
He	0.0420	0.1125	0.0420
Be	0.0950	0.2240	0.0856
N	0.1858	0.4268	0.1799
Ne	0.3939	0.7428	0.3513
Error, %	0	128.3	6.4

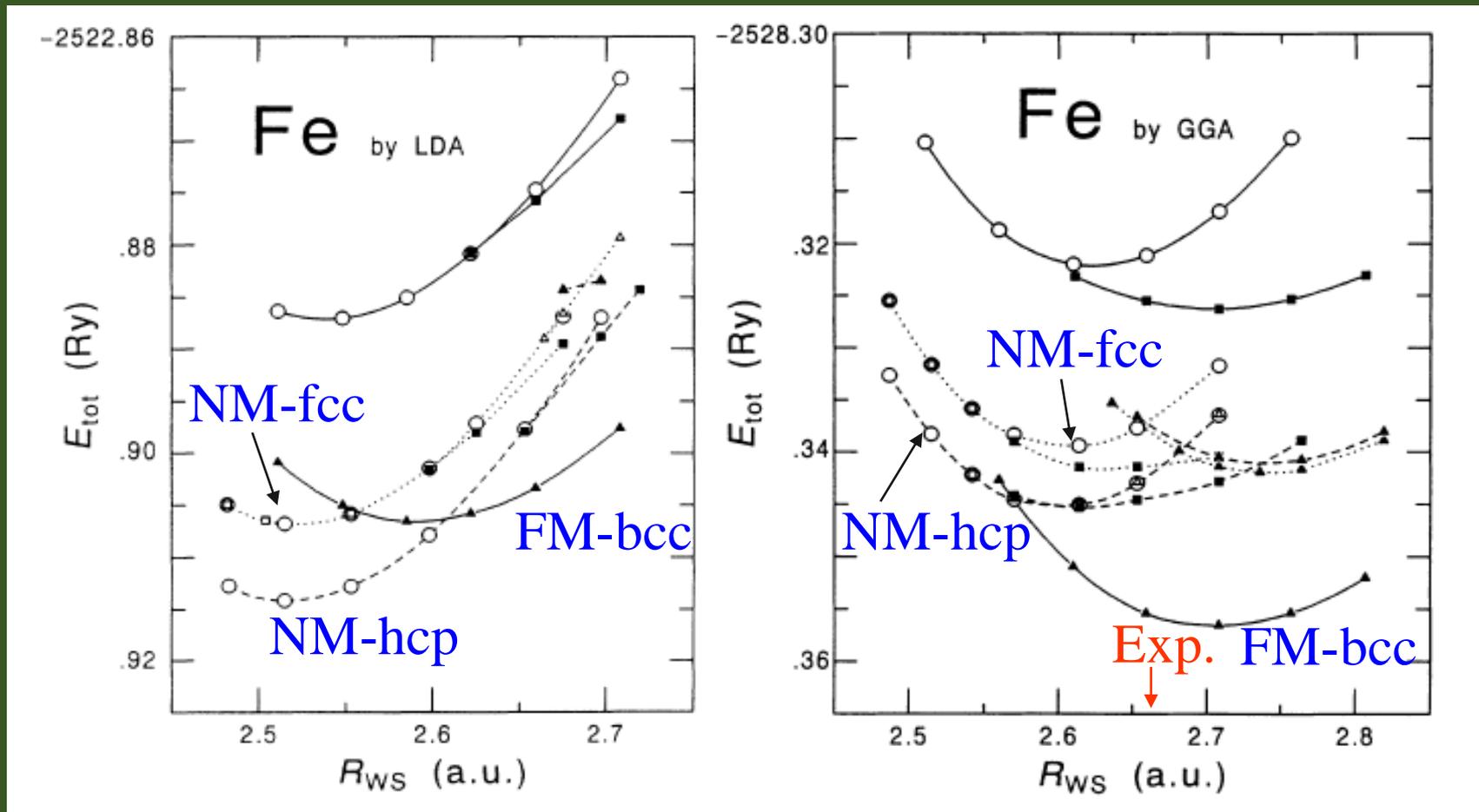
The tables were taken from R.M. Martin, "Electronic Structure".

GGAは原子の交換および相関エネルギーを大幅に改良している。

LDAとGGAの比較：鉄の凝集特性

LDAはNM-hcpを基底状態として予測する。一方、GGAは実験の基底状態(FM-bcc)を正しく予測する。

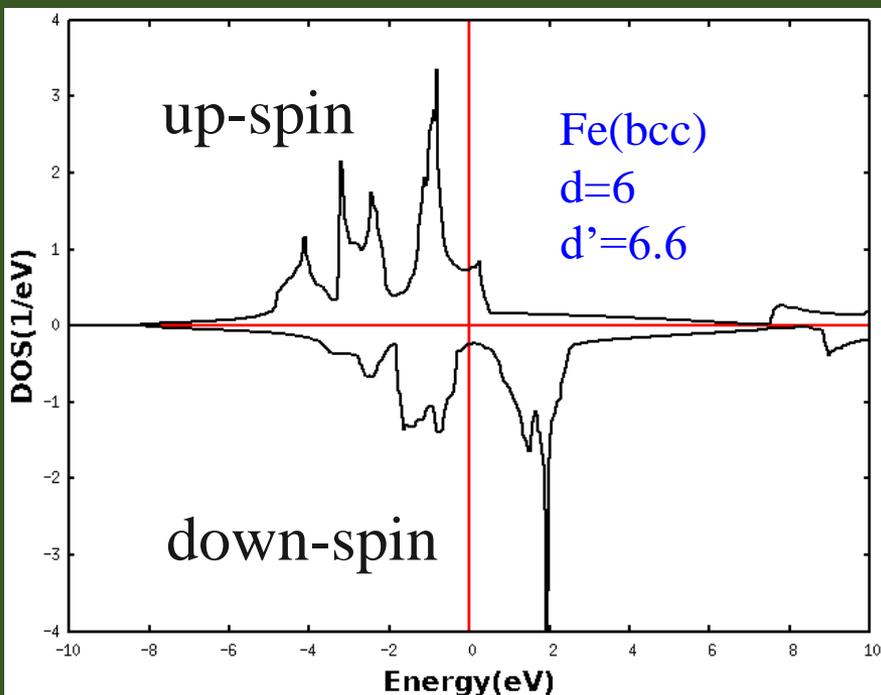
Asada and Terakura, PRB 46, 13599 (1992).



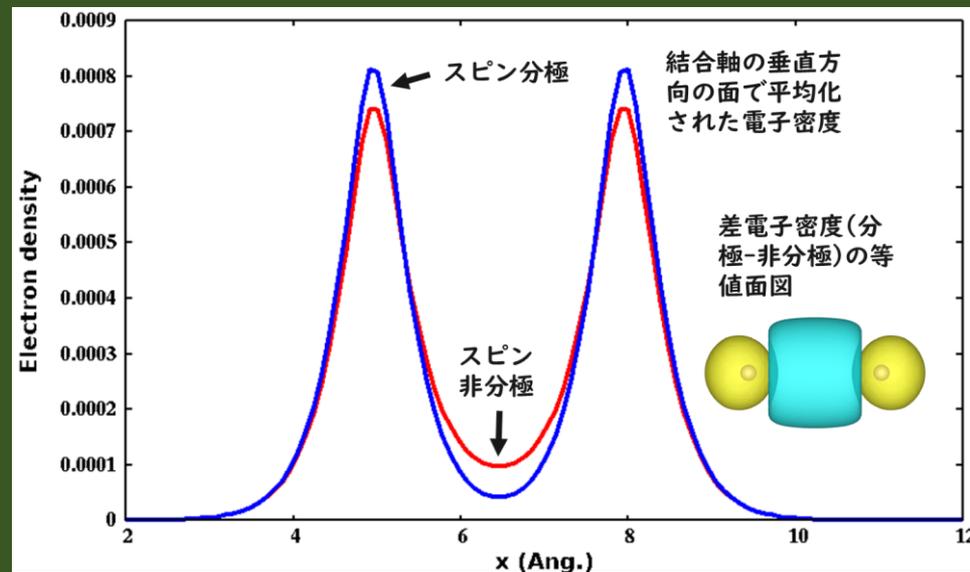
磁気モーメントの増大と局在性

磁気モーメントを増大させるにはdown-spin状態からup-spin状態に電子を移動させる必要がある。新たに電子で占有されたup-spin状態は反結合的である。そのため、電子密度は局在する。同じ振る舞いが水素分子の場合でも見られる。つまり局所磁気モーメントの増大は電子の局在性をもたらすと言える。

BCC FeのDOS



水素分子($r=3\text{\AA}$)における電子密度



LDAとGGAの比較： 平衡格子定数と体積弾性率

F. Tran et al., PRB 75, 115131 (2007).

Solid	a_0				B_0			
	LDA	PBE	WC	Expt. ^a	LDA	PBE	WC	Expt. ^a
Li (A2)	3.363	3.435	3.449	3.477	15.2	14.0	13.4	13.0
C (A4)	3.536	3.575	3.558	3.567	469	434	451	443
C (A9)	2.447	2.471	2.460	2.464				
Na (A2)	<i>4.047</i>	4.196	4.199	4.225	9.41	7.85	7.32	7.5
Al (A1)	3.983	4.041	4.023	4.047	84.3	79.2	80.6	73
Si (A4)	5.407	5.475	5.437	5.430	96.4	88.7	94.0	99.2
K (A2)	<i>5.045</i>	5.282	5.256	5.225	4.50	3.61	3.49	3.7
Ca (A1)	<i>5.333</i>	5.530	5.458	5.58	18.7	17.3	17.4	15
V (A2)	2.932	3.001	2.965	3.03	<i>213</i>	183	198	162
Fe (A2)	<i>2.753</i>	2.830	<i>2.791</i>	2.868	<i>256</i>	194	227	167
Ni (A1)	<i>3.423</i>	3.518	3.468	3.524	259	200	231	184
Cu (A1)	<i>3.522</i>	3.632	3.573	3.615	<i>191</i>	141	168	133
Ge (A4)	5.632	5.769	5.686	5.652	72.7	59.5	67.8	75.8
Rb (A2)	<i>5.374</i>	5.670	5.609	5.59	3.59	2.77	2.71	3.06
Sr (A1)	<i>5.786</i>	6.027	<i>5.914</i>	6.08	14.4	11.4	12.2	12
Nb (A2)	3.250	3.312	3.280	3.30	193	171	183	170
Mo (A2)	3.116	3.164	3.139	3.15	294	260	279	272
Rh (A1)	3.759	3.834	3.795	3.798	320	259	292	269
Pd (A1)	3.848	3.948	3.892	3.881	231	170	207	195
Ag (A1)	4.007	4.152	4.065	4.069	<i>140.4</i>	91.0	118.9	109
Sn (A4)	6.481	<i>6.661</i>	6.548	6.481	45.7	36.3	42.4	53

GGA-PBE: Error in a_0 : ~ 0.03 Å, in B_0 : ~ 10 GPa

GGAの成功事例と失敗事例

成功事例:

- | 1. 精度: | 平均誤差 |
|---------------|------------|
| 凝集エネルギー: | 0.3 eV |
| 結合長: | 1%程度の過大評価 |
| Bulk modulus: | 5%程度の過小評価 |
| エネルギーバリア: | 30%程度の過小評価 |
- 高精度な水素結合
 - 磁気秩序の記述 (e.g., bcc Fe)

失敗事例:

- | | |
|-------------|-------------------------------|
| 1. バンドギャップ: | 40%程度の過小評価 |
| 2. vdW相互作用: | No binding in many cases |
| 3. 強相関係: | 軌道分極が記述できない
(d-, f-states) |

GGAを越えて

1. ハイブリッド汎関数

厳密交換項とGGAを適切な比で混合する。バンドギャップの大きな改善が見られる。

2. 非局所相関汎関数

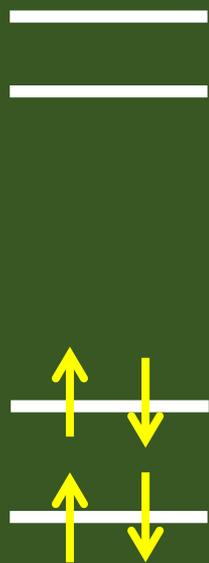
断熱接続/揺動散逸定理(AC/FDT)に基づき導出された非局所汎関数。希ガス系や分子間相互作用の記述において、CCSD(T)と類似する結果を与える。いくつかの修正版が提案されている。

3. 軌道依存汎関数 (DFT+U method)

遷移金属酸化物中の局在したd軌道中の相関を取り扱うために、軌道依存型のハバード項を付け加える。少なくともギャップに関しては大幅な改善が見られる。

HF法とGGAの一電子エネルギーの一般的考察

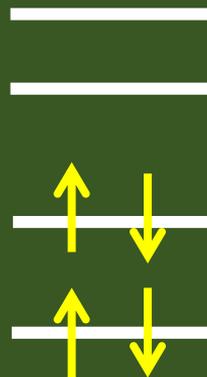
HF法による一電子エネルギー



HF法では占有一電子状態*i*はその状態*i*を除いた(*N*-1)電子の作る平均ポテンシャルを感じる。つまり占有軌道エネルギーは深くなる。非占有一電子状態は占有*N*電子の作る平均ポテンシャルを感じる。つまり非占有軌道エネルギーは浅くなる。

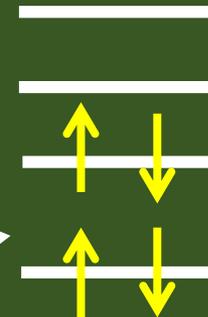
Multi-configurational Hartree-Fock (MCHF) 法による一電子エネルギー

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots$$



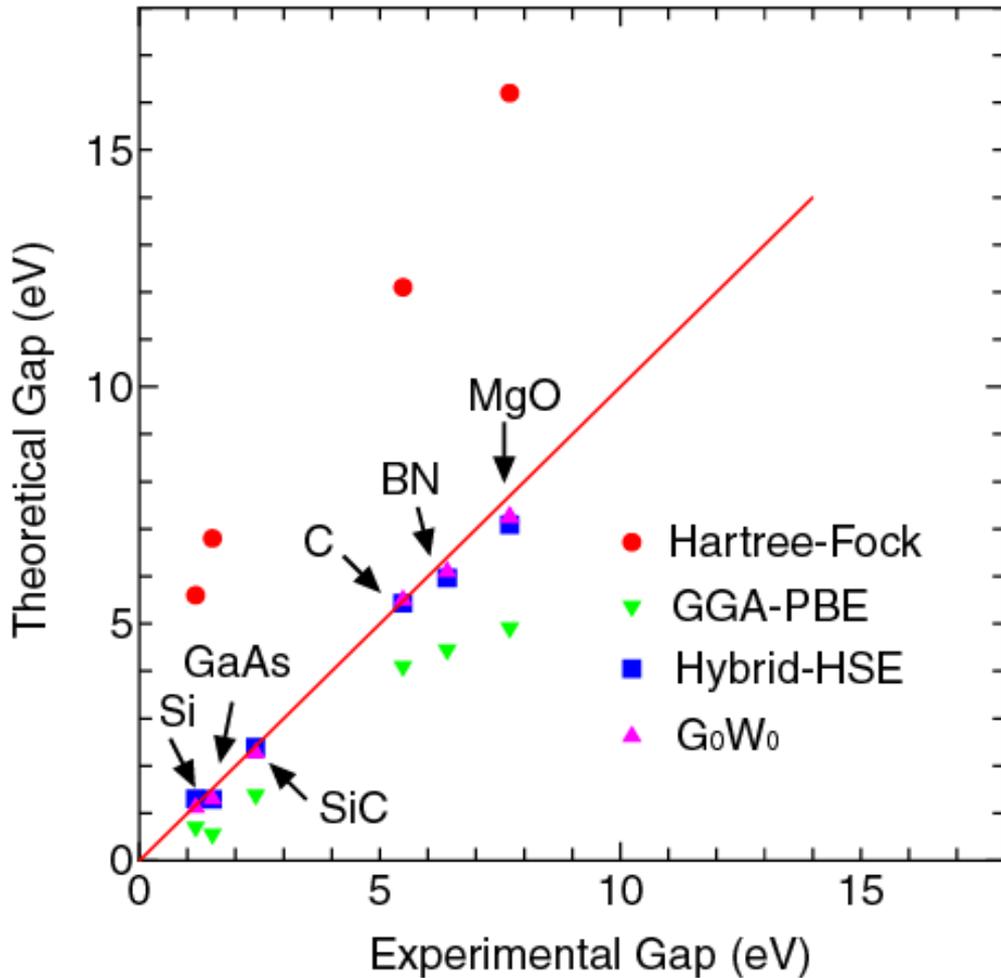
MCHF法では複数の配置の線形結合で多体波動関数を表現する。一電子軌道*i*は一電子状態*i*の励起状態に対応する配置(*N*電子)が作るポテンシャルで遮蔽を受けている。

GGAによる一電子エネルギー



GGAでは自己相互作用のため、占有軌道は自分自身を含めた*N*電子の作るポテンシャルを感じる。したがって占有軌道が浅くなる。

ハイブリッド汎関数法によるバンドギャップ



HF法は遮蔽効果が欠落しているため、バンドギャップを過大評価する。

GGAは偽の自己相互作用のため、バンドギャップを過少評価する。

ハイブリッド汎関数 (HSE) は近距離での厳密交換をGGA交換と混合する。相関項はGGAを用いる。混合比は半導体のバンドギャップ(実験値)を再現するように調整されている。やや半経験的な方法であるが、少なくともギャップの予測に関してはGW法と比肩しうる予測能を持っている。

Paier et al., JCP 124, 154709 (2006).
Heyd et al., JCP 121, 1187 (2004).
Shishkin et al., PRB 75, 235102 (2007).
Shimazaki et al., JCP 132, 224105 (2005).
Garrick et al., PRX 10, 021040 (2020).

最近の研究では半経験的手法から厳密なフレームワークへの定式化がなされている。

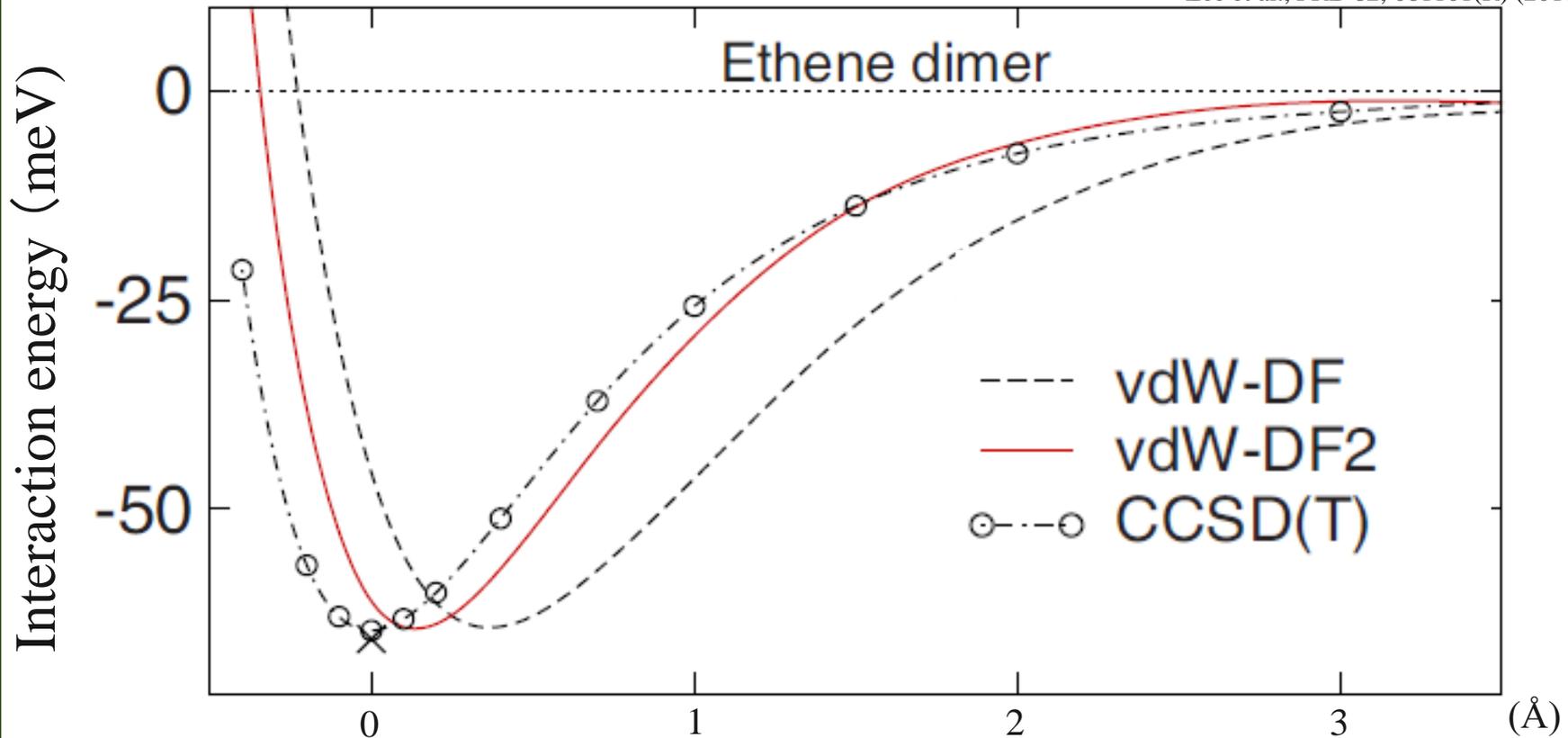
vdW 相互作用

断熱接続/揺動散逸定理 (AC/FDT) に基づき導出された非局所汎関数。
CCSD(T)法の計算結果をかなり良く再現する。

$$E_c^{nl}[n] = \int d^3r \int d^3r' n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}').$$

Dion et al., PRL 92, 246401 (2004).

Lee et al., PRB 82, 081101(R) (2010).



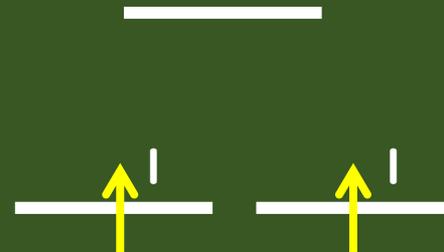
自己相互作用と軌道分極の一般的考察

縮退状態に部分的に電子が占有する場合を考える。例えば遷移金属のd軌道。

三重縮退した軌道に電子が2個、占有する場合、偽の自己相互作用が存在すると占有数を $2/3$ として平均的に占有した方がエネルギー的に得をする。自分自身とのクーロン相互作用は大きいので、これを低減するために、他の軌道に電子を割り振る。



自己相互作用を取り除けば、自分自身とは相互作用しない。左図のように占有数 $2/3$ の場合には残りの $2 \times 2/3 = 4/3$ 電子と相互作用する。一方、右図のように軌道分極した場合には $2 - 1 = 1$ 個の電子とだけ相互作用し、エネルギー的に得をする。

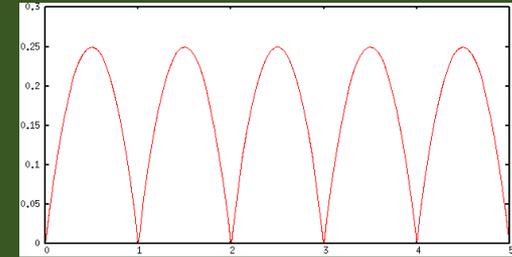


LDA+U法による軌道分極

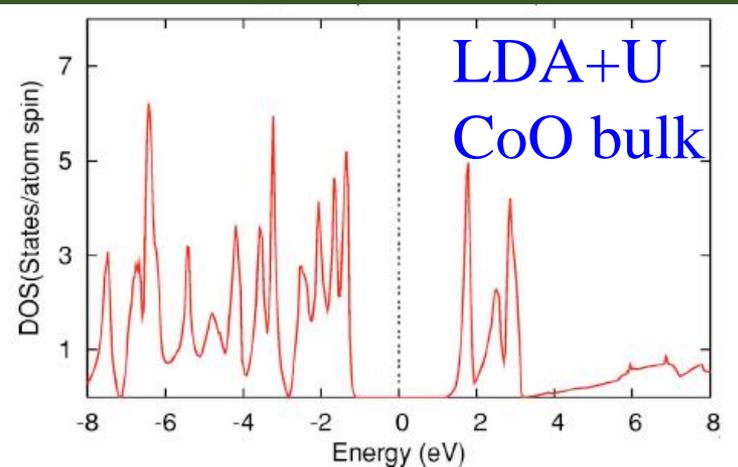
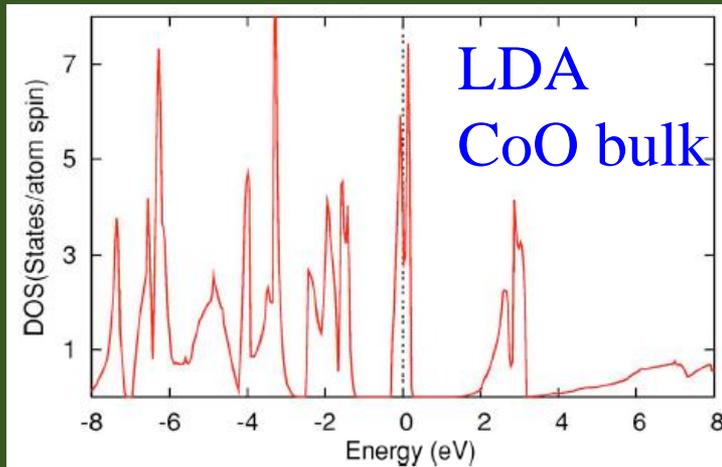
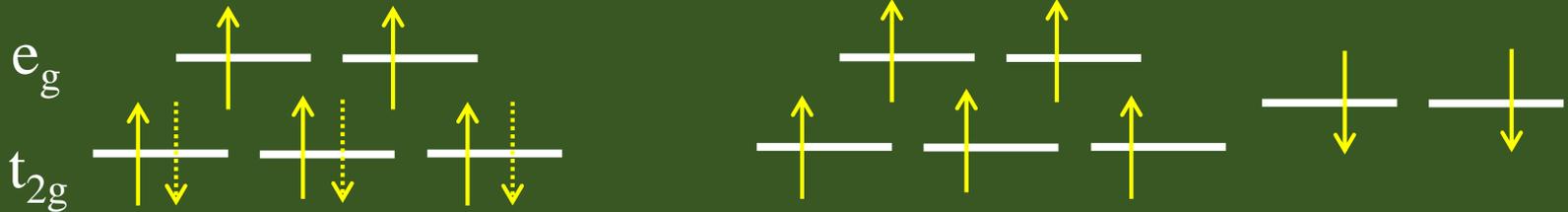
$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (U_{\alpha} - J_{\alpha}) \sum_{\sigma} \left\{ \text{Tr}(n_{\alpha}^{\sigma}) - \text{Tr}(n_{\alpha}^{\sigma} n_{\alpha}^{\sigma}) \right\}$$

Han et al., PRB 73, 045110 (2006).

LDA+Uは軌道占有数に依存した軌道依存型汎関数である。占有数に対して右図のように変化する。整数の占有数で不連続に変化し、軌道分極を促進する。



Co²⁺: d⁷



議論の流れ

前期密度汎関数法
の問題点



Thomas-Fermi-Diracモ
デル、Slaterの $X\alpha$ 法



密度汎関数理論
の基礎付け



Hohenberg-Kohnの
定理とLevyの証明



密度汎関数理論の
実際の計算手法



Kohn-Sham法、固有値

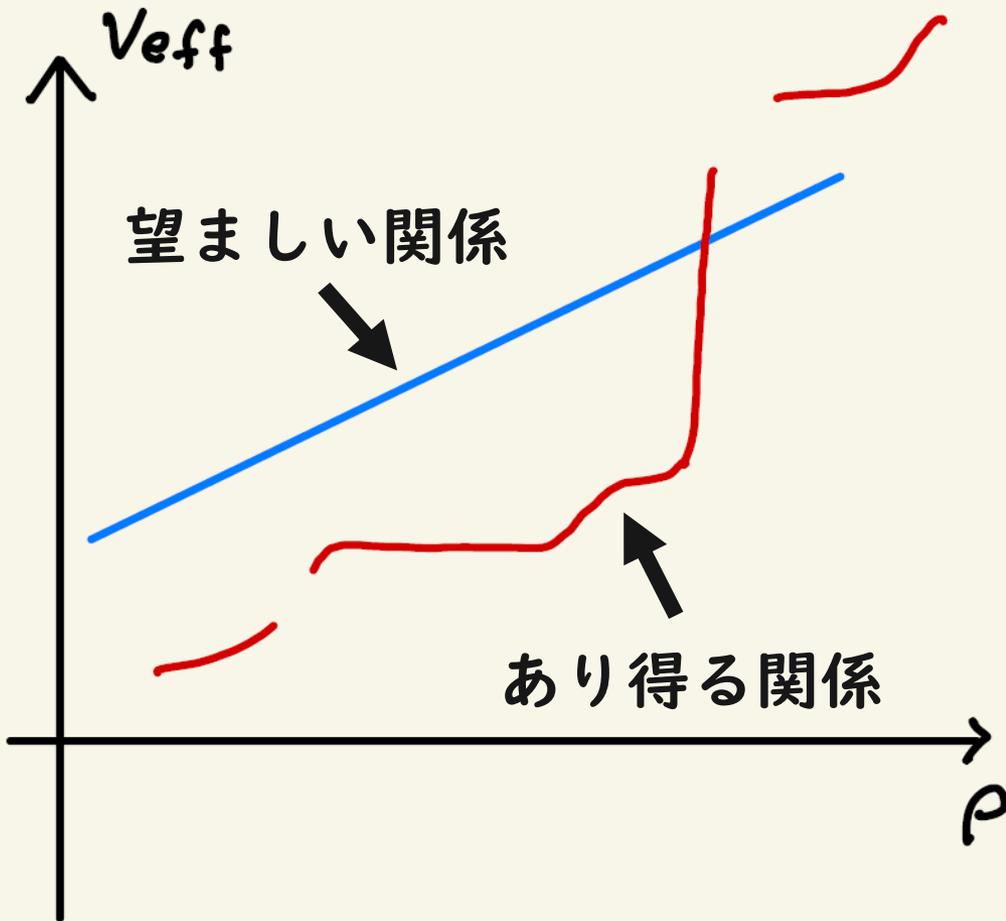


DFT-KS法の周辺



交換相関項、一般的な計
算精度、**KS法の表現能、
DFT-KS法の変分特性**

KS法における $v_{\text{eff}} \Leftrightarrow \rho$ の表現能



KS法は密度汎関数理論を実行するための実用的な枠組みを与えており、極めて有用な手法である。

しかしKS法では通常、単一Slater行列式で仮想系の波動関数を表現しており、全ての v 表示可能な ρ を表現する能力を持っているのか自明でない。

それゆえKohn-Sham法は定理ではなく、**Ansatz**と呼ばれている。

最近、基底状態に縮退のない場合には v 表示可能な密度はKS法による単一Slater行列式でも v 表示可能であることが示されている。

逆Kohn-Sham法

配置間相互作用(CI)法などの高精度な計算手法を用いて、電子密度を計算し、この電子密度に対応する有効ポテンシャル v_{eff} を逆算する。

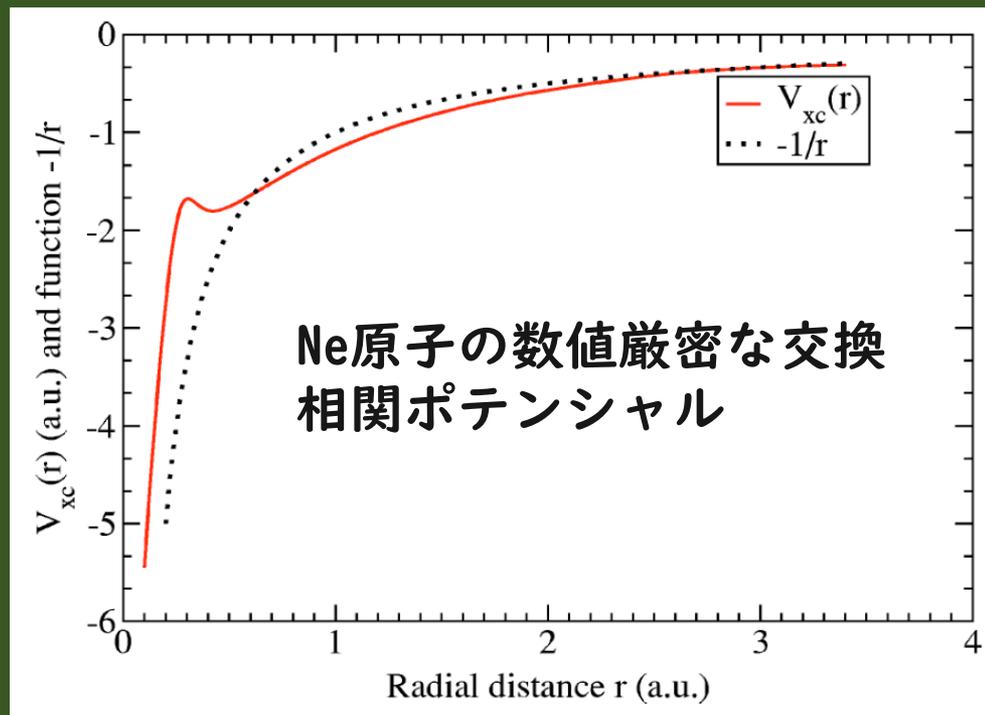
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

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

$$Y[V] = -\sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon[V] + \int dr^3 V(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r})$$

$$\frac{\delta Y[V]}{\delta V} = \rho_0(\mathbf{r}) - \rho(\mathbf{r})$$

YをVに対して最小化する。



数値厳密解とKohn-Sham系の関係

Levy-Perdew関係式は波動関数の数値厳密解とKS系を次式で関係づける。

M. Levy and J.P. Perdew, PRA 32, 2010 (1985).

$$E_{xc}[\rho] = -\int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + T_s[\rho] - T[\rho]$$

ここで ρ は波動関数の数値厳密解から得られた密度、 v_{xc} は逆KS法から得られるKSポテンシャル、 T_s と T はKS系と数値厳密解の運動エネルギーである。

上式に積分カーネルを導入し、書き直せば、

$$\int dr^3 e_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = -\int dr^3 \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}[\rho](\mathbf{r}) + \int dr^3 (\tau_s[\rho](\mathbf{r}) - \tau[\rho](\mathbf{r}))$$

したがって、次の局所関係式が得られる。

$$e_{xc}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}(\mathbf{r}) + \tau_s(\mathbf{r}) - \tau(\mathbf{r})$$

近年、バルクを含めた系に対する高精度電子状態計算手法が開発されている。今後、KS法における $v_{\text{eff}} \Leftrightarrow \rho$ の表現能に関して知見が蓄積されていくであろう。

DFT-KS法における変分特性

- KS方程式

$$\frac{\delta E}{\delta \phi} = 0 \Rightarrow \text{KS方程式} \Rightarrow \text{自己無撞着 } \rho \Rightarrow \frac{\delta E}{\delta \rho} = 0$$

- Janakの定理 $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i \Rightarrow$ KS固有値の(物理的)数学的意味

- Harrisの汎関数 $E_{\text{KS}}[\rho] = E_{\text{Harris}}[\rho_{\text{in}}] + O\left((\rho - \rho_{\text{in}})^2\right)$

バンド図からの安定性の類推 (Friedelモデル), 第二変分法, モデルポテンシャル開発の出発点(希ガスのGordon-Kimポテンシャル, 原子埋め込み法:EAM, BOP), DFTB法の基礎

- 局所力の定理

$$E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff}}] - E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}}] = \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[v_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff}}] - \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[v_{\text{eff}}]$$

Lichtenstein法による有効交換相互作用定数Jの見積もり

Harrisの汎関数

Harrisの汎関数 (PRB 31, 1770 (1985)) は次式で与えられる。

$$E_{\text{Harris}}[\rho_{\text{in}}] = \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[\rho_{\text{in}}] - \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho_{\text{in}}(\mathbf{r})\rho_{\text{in}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho_{\text{in}}] - \int dr^3 \rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{in}}]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

通常のSCF計算では $\rho_{\text{out}} = \rho_{\text{in}}$ が達成されているが、 ρ_{in} で評価する所がポイント。

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}}[\rho_{\text{out}} \rightarrow \rho_{\text{in}}] &= \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[\rho_{\text{in}}] - \frac{1}{2} \iint dr^3 dr'^3 \frac{\rho_{\text{in}}(\mathbf{r})\rho_{\text{in}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho_{\text{in}}] - \int dr^3 \rho_{\text{in}}(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{in}}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= E_{\text{Harris}}[\rho_{\text{in}}] \end{aligned}$$

$\delta \rho$ に対する E_{Harris} の変分は次式で与えられる。

$$\delta E_{\text{Harris}}[\rho_{\text{in}}] = \int dr^3 \delta \rho(\mathbf{r}) \left(v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v_{\text{eff}}[\rho_{\text{in}}](\mathbf{r}) + \int dr'^3 \frac{\rho_{\text{in}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{in}}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)$$

右辺カッコ内は v_{eff} の定義より必ずゼロである。ゆえに次式が得られる。

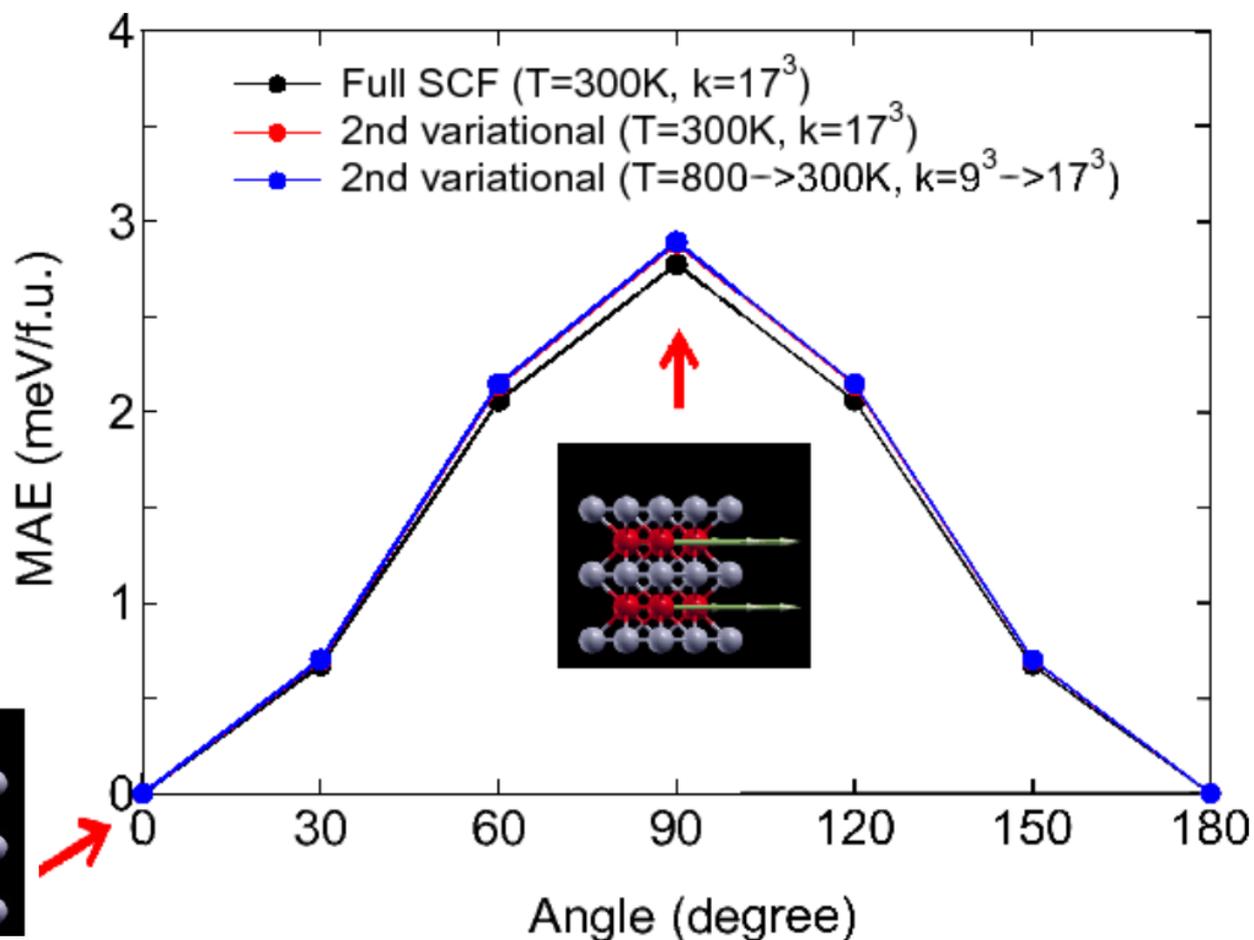
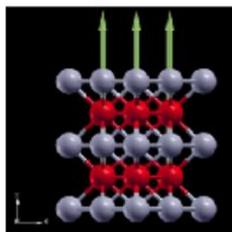
$$E_{\text{KS}}[\rho] = E_{\text{Harris}}[\rho_{\text{in}}] + O\left((\rho - \rho_{\text{in}})^2\right)$$

Harris汎関数の応用

バンド図からの安定性の類推 (Friedelモデル), 第二変分法, モデルポテンシャル開発の出発点(希ガスのGordon-Kimポテンシャル, 原子埋め込み法:EAM, BOP), DFTBの基礎

第二変分法

スピン軌道相互作用(SOI)なしでまずSCF計算を行い、次にSOIを含めてHarrisの汎関数を用いて計算。



局所力の定理

もし ρ と v_{eff} を独立変数として扱うならば、全エネルギーの変分は次式で与えられる。

$$\delta E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}}] = \int dr^3 \delta\rho(\mathbf{r}) \left(-v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int dr'^3 \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)$$

したがって、上式で基底状態の ρ と v_{eff} を選択したならば、次式が得られる。

$$E_{\text{KS}}[\rho + \delta\rho, v_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff}}] = E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}}] + O(\delta\rho^2, \delta v_{\text{eff}}^2, \delta\rho\delta v_{\text{eff}})$$

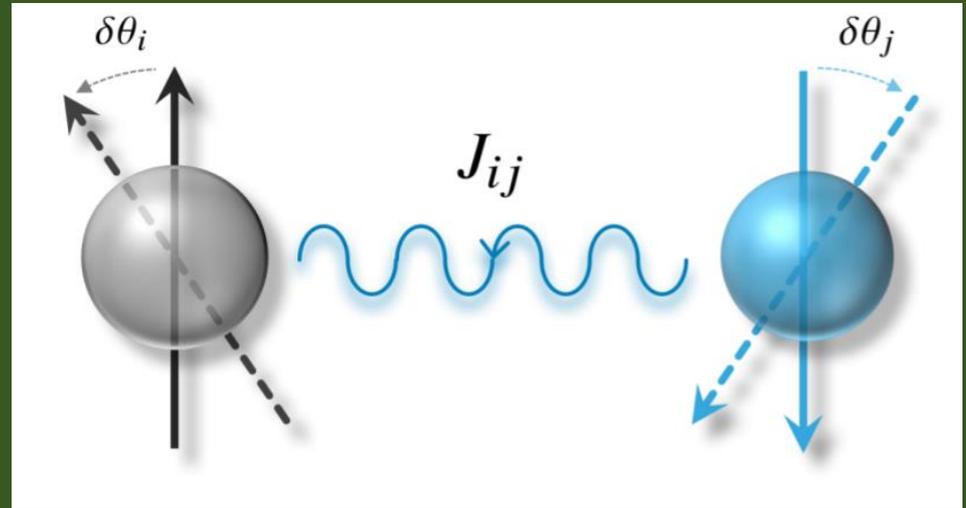
ポテンシャル v_{eff} は $\sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[v_{\text{eff}}]$ にのみ関与するので、 δv_{eff} に対する E の変分は次式で与えられる。

$$E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff}}] - E_{\text{KS}}[\rho, v_{\text{eff}}] = \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[v_{\text{eff}} + \delta v_{\text{eff}}] - \sum_i^{\text{occ.}} \varepsilon_i[v_{\text{eff}}]$$

局所力の定理の応用

有効交換相互作用定数Jの見積もり

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j$$



交換相互作用定数と平均場近似から計算された
bcc-Fe、hcp-Co、fcc-Niのキュリー温度

	計算値(K)	実験値(K)
bcc Fe	1321	1040
hcp Co	1640	1131
fcc Ni	445	627

H. Yoon et al., Phys. Rev. B 97, 125132 (2018).

A. Terasawa et al., J. Phys. Soc. Jpn. 88, 114706 (2019).

まとめ

密度汎関数理論の基礎付けとその実際的な計算手法であるKohn-Sham法を議論した。LDA及びGGAの一般的な計算精度、beyond GGA、DFT-KS法の表現能、変分特性についても紹介した。

- Thomas-Fermi-Diracモデル
- Slaterの $X\alpha$ 法
- Hohenberg-Kohnの定理
- 電子密度の v -および N -表示可能性
- Levyによる制約条件付き最小化の方法
- Kohn-Shamの方法
- Janakの定理
- 交換相関エネルギー：LDA及びGGA
- 一般的な計算精度
- GGAを越えて
- DFT-KS法の表現能
- DFT-KS法における変分特性

質問時間
