

1 局所密度汎関数法 (LDF)

1.1 一電子近似 (Hartree 方程式)

Born-Oppenheimer 近似により, 波動関数は電子と核のダイナミクスに分けられる. 番号 i の電子の軌道運動に関する一電子近似方程式

$$\left(\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$v_H(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}'_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} d\mathbf{r}'_j \quad (2)$$

第一項はイオンポテンシャルである. 第二項は, 注目する電子を他のすべての電子が作る平均静電ポテンシャル場においたときのクーロンエネルギーを表し, その平均場を Hatree field と呼ぶ.

Hatree 方程式は self-consist に解かれる.

1.2 Hatree-Fock 方程式

全波動関数はパウリの原理を満たす必要があるため, 反対称関数になる必要がある¹. 全波動関数を Slater の行列式として扱って, 変分原理を適用すると, 式 (2) に以下の交換積分の式 (3) が加わる (スピンの平行な電子間のみ作用する).

$$V_X(\mathbf{r}_i) = -e^2 \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}'_j) \psi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} d\mathbf{r}'_j \right] \psi_j(\mathbf{r}_j) \delta_{\chi_i, \chi_j} \quad (3)$$

式 (3) を加えた式を Hartree-Fock 方程式と呼ぶ.

1.3 Hatree-Fock 方程式の問題点

実際の電子は, クーロン相互作用によってお互いに避け合うように振舞うはずである. このような電子が避け合って運動することをクーロン相関と呼ぶ.

¹電子の交換により符号が変わる

Hartree-Fock の式では, 平行スピンの電子に反発の相互作用が設定されたが, 反平行スピンの場合には設定されていない. 新たに, 交換エネルギーのほかに相関エネルギーを設定する必要がある.

一様電子気体においては, クーロン相互作用する電子系の基底状態エネルギーが得られている. R_s は 1 個の電子が占める球の半径であり, 電子密度と $\rho = \frac{1}{4\pi R_s^3/3}$ の関係にある.

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{kinetic} + E_X + E_C \\ &= \frac{2.21}{R_s^2} - \frac{0.916}{R_s} (0.031 \ln R_s - 0.115) \quad (4) \end{aligned}$$

1.4 局所密度汎関数法 (LDF)

局所密度汎関数法の出発点は, Hohenberg, Kohn, Sham らによって導かれた「電子の多体系の全基底状態エネルギーは電子の電荷密度の汎関数となる」という理論である.

$$E = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (5)$$

与えられた外場 V のもとで, 系のエネルギー E を書き下したとき, 真の電子密度 ρ はエネルギーを最小にする電子密度に他ならない.

$F[\rho]$ は運動エネルギーと交換/相関エネルギーの和で書けると近似する

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (6)$$

Kohn-Sham は, $\rho(\mathbf{r})$ が空間的にゆっくり変化する場合を考え, 一様電子気体に対する交換/相関エネルギー $\varepsilon_{XC}(\rho)^2$ を使って, E_{XC} を表し, 有効 Schrodinger 方程式を導いた³.

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (7)$$

この方程式では, 電子間クーロン相関を, 有効一粒子ポテンシャルに置き換えている. これは, 電子

²式 (4) の第 2,3 項

³Hatree-Fock との違いは, それぞれの電子が付加的な引力ポテンシャルを受けるという点である

は他の電子が入ってこれない相互排他領域 (交換相関ホール) に囲まれていることから生じる. 排他領域の形は自由電子ガス以外はわからないため, 局所電子密度に等しい均質な密度の自由電子ガスが受ける力を用いる. これが, 局所密度汎関数法の基盤となっている. ε_{xc} の具体的な形は Perdew らの式, Wigner の内挿式, $X\alpha$ の式などがある.

有効 Schrodinger 方程式は以下のように書ける.

$$\left(\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + \mu_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$$\mu_{XC}(\rho) = \frac{d(\rho \varepsilon_{XC}(\rho))}{d\rho}$$

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

v_H は Hartree ポテンシャル, μ_{XC} は, 排他領域より生じる付加的な引力ポテンシャルである.

全エネルギーは以下の式で表せる.

$$U = \sum_i^{occ} E_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{(-e)^2 \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{4\pi \varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r}) (\mu_{XC}(\rho(\mathbf{r})) - \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))) d\mathbf{r} + U_{ion-ion} \quad (9)$$

$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ は, 密度 ρ の均質電子ガスの一電子あたりの交換相関エネルギーである.

TB 法では, 交換/相関エネルギー, 静電エネルギーが二体項で記述できることより, 反発力に効果を含ませている.

1.5 発展形

上向きスピンと下向きスピンの局所スピン密度が異なる自由度を持たせた局所スピン密度汎関数法がある.

また, 交換/相関エネルギー ε_{XC} において, 相関エネルギーは無視し, 交換エネルギーのみを考慮し, 交換

エネルギーをパラメーター α によって, それぞれの物質に都合のいいように決める方法を $X\alpha$ 法と呼ぶ.

$$\mu_{X\alpha} = \frac{3}{2} \alpha \mu_X(\rho(\mathbf{r})) \quad (10)$$

$$\mu_X = \frac{e^2}{\pi} (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (11)$$

2 バンド計算法

分子などの孤立系は分子軌道法を用いることが多いが, 固体系などの結晶構造では電子状態がバンド構造であるため, バンド計算法⁴が用いられている.

2.1 平面波近似, 擬ポテンシャル法

互いに直交する平面波基底の線形和で波動関数を表現する⁵. G は逆格子ベクトルである.

$$\psi_i^k(\mathbf{r}; t) = \Omega^{-1/2} \sum_G \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) C_{k+\mathbf{G};i}(t) \quad (12)$$

この式は運動量 $(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ を確率 $|C|^2$ で持つことを示す. 平面波の数の 2 乗の大きさの行列の対角化が必要であるが, 計算のほとんどを逆格子空間ですませることができる.

実際に計算を行う際に用いるハミルトニアン行列要素の具体形を示す.

- 運動エネルギー

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{GG'} \quad (13)$$

- 擬ポテンシャル

擬ポテンシャルは局所項と非局所項 (l 依存) に分けられる.

⁴エネルギーが \mathbf{k} で表されるため, 電子は \mathbf{k} 毎につめられる.
⁵TB 法は原子の波動関数を用いる

$$V_l^{pp}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)\hat{P}_l = V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha) + V_{nloc,l}^{pp}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)\hat{P}_l \quad (14)$$

局所項に関しては

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle \quad (15)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{loc}^{pp}(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}')\mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (16)$$

$$= V_{loc}^{pp}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (17)$$

非局所項は平面波を球面波展開し、その中から非局所擬ポテンシャルと同じ角運動量を持つ球面波を取り出し、それに対してポテンシャルを作用させる必要があるため、球ベッセル関数、ルジャンドル多項式を用いた複雑な式となる。

- クーロンポテンシャル・交換相関項

上と同様に

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{coul}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{coul}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (18)$$

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mu_{xc}(\mathbf{r}) | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (19)$$

これにより、

$$\begin{aligned} H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} &= \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{loc}^{pp}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ &+ V_{nloc}^{pp}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_{coul}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \\ &+ \mu_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned} \quad (20)$$

G についての和は無限個必要だが、数値計算上扱えないので、運動エネルギー ($\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$) がある大きさ E_{cut} までのものを用いて計算する。よって、 E_{cut} は慎重に選ばなければならない。

また、実際の数値計算においては、スーパーセルを実空間メッシュに切ってそれぞれのメッシュ点の値を FFT で離散的にフーリエ変換する。

内殻 (コア) の状態は原子核近傍に十分に局在しており、価電子はコアと直交するので、原子核近傍で激しく振動する。このため平面波基底では表現で

きない。そこで、真の原子核ポテンシャルを直交性を繰り返した擬ポテンシャルに置き換えることによって、平面波の表現をよくしつつも、価電子波動関数の原子の外側でのふるまいを再現させる。

擬ポテンシャルは一般に以下の形で書ける。ここで $|lm\rangle$ は球面調和関数であり、角運動量 l への射影演算子の役割を演じる。

$$V_{NL}^{pp} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (21)$$

真のポテンシャルに対して解かれた波動関数と、擬ポテンシャルに対して解かれた波動関数のコア領域のノルム (波動関数の 2 乗積分) が等しい擬ポテンシャルをノルム保存型擬ポテンシャルという⁶。

各運動量毎に擬ポテンシャルが決められている BHS 非局所ノルム保存型擬ポテンシャル [5] などが良く使われる (H~Pt)。しかし、第二周期元素や遷移金属では非常に多くの平面波が必要となるため擬ポテンシャルをソフトにする (超) ソフト擬ポテンシャル [6] が開発されている。

計算の高速化のために、擬ポテンシャルの分離型表現式 (Kleinman-Bylander 型) [7]、対称性を利用したブリルアンゾーンないサンプリング手法 (Monkhorst-Pack の手法) [8] や、高速 FFT [9] が用いられている。収束計算法には、Car-Parrinello 法 [10] や共役勾配法 (TPA 法 [11], BKL 法 [12], RMM-DIIS 法 [13]) が用いられている。

2.2 (OPW 法)

内殻の直交化された波動関数とイオン間の平面波の両方を満たす直交化された平面波~OPW 波を用いる。d 電子に対しては適用できないため、遷移金属を扱うことができない。

⁶保存しないものをノルム非保存型擬ポテンシャルという

2.3 APW 法

コア電子から価電子まで解く全電子法. 平面波を補強するために基底関数に面波解を加えている. ポテンシャルにはマフィンティンポテンシャルを使う. マフィンティンポテンシャルの内側には方位量子数 l , 磁気量子数 $-l \sim l$ の動径関数 $R_l(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積を, l, m について和を取った波動関数 $\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を使い,

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} R_l(E, \mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

外側では平面波を球面調和関数で展開したものを使う. マフィンティンポテンシャルの境界で連続になるような拘束条件を課した波を APW 波という.

APW 波がブロッホの条件⁷を満たすように, APW 波を重ねて試行波動関数を作る⁸.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}_n} C(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n) \chi(\mathbf{k} + \mathbf{g}_n, \mathbf{r}) \quad (22)$$

APW 法は球対称なマフィンティンポテンシャルを使うため, 共有結合性が高く異方的なポテンシャルを持つシリコンには適用できない.

2.4 KKR 法

バンド計算のスタンダードな方法のひとつ. 多重散乱理論を用いている.

2.4.1 グリーン関数

$$\hat{L}G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

演算子 \hat{L} に対して, 上式を満たす関数 G をグリーン関数と定義する. $\hat{L} = \nabla^2 + \kappa^2$ の場合 ($\hat{L}\psi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$), グリーン関数は以下の式で定義される.

⁷ $\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi(\mathbf{k}, \mathbf{r} - l)$

⁸ ブロッホ和を格子和をとらず, 逆格子ベクトル使っている

$$G(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(i\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (23)$$

2.4.2 KKR 法

波動関数, 波動方程式は以下の式になる. 実際にはこれを周期系に拡張する (ブロッホ和をとる)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_l \int G(\kappa, \mathbf{r} - \mathbf{r}') v(\mathbf{r}' - vl) \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (24)$$

$$\hat{L}G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (25)$$

ポテンシャルにはマフィンティンポテンシャルを用いる. 波動関数には, 動径関数と球面調和関数の積の和を用いる.

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm} R_l(E, \mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

グリーン関数により変換した波動関数式 (25) の両辺に $\psi^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$ をかけて, ウィグナーサイズセル内で r に関して積分し, 両辺が等しくなるとして解を求める.

2.5 LMTO 法

LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) 法は, 計算スピードが桁違いに速いため最も利用されているバンド計算法である.

2.5.1 KKR-ASA 法

ASA (Atomic sphere Approximation) 法では, ウィグナーサイズセルをそれと同体積の半径 r_0 のウィグナーサイズ球におきかえる. よって, 球対称なポテンシャルを仮定する. 波動関数はマフィンティン軌道 ($\chi_{lm}(E, \mathbf{r})$) と呼ばれるエネルギー依存性をもつものを定義する.

$r < r_0$ においては,

$$\chi_{lm}(E, \mathbf{r}) = i^l Y_{lm}(\hat{r}) \left[R_l(E, r) + p_l(E) \left(\frac{r}{r_0} \right)^l \right] \quad (26)$$

\hat{r} は r を一定にした球面上において (θ, ϕ) を変数とすることを表す.

$r > r_0$ においては, ポテンシャルがゼロなので,

$$\chi_{lm}(E, \mathbf{r}) = i^l Y_{lm}(\hat{r}) \left(\frac{r_0}{r} \right)^{l+1} \quad (27)$$

これはマフィンティン軌道のテイル (tail) と呼ばれる.

式 (26),(27) の連続条件により, $p_l(E)$ が定まる. マフィンティン軌道のテイルを結晶全体に足し合わせたものと, 式 (26) の第 2 項のブロッホ和は多重散乱により打ち消されるべきである. マフィンティン軌道を ASA 近似し, テイルの打ち消し効果により, バンド構造が決定される.

2.5.2 LMTO 法

KKR-ASA をさらに高速化している. マフィンティンポテンシャルを

$$V_{MT} = V(r) - V_{MTZ} \quad (r \leq a) \quad (28)$$

$$V_{MT} = 0 \quad (r > a) \quad (29)$$

と仮定し, マフィンティン軌道を

$$\chi_L(E, \kappa, \mathbf{r}) = i^l Y_{lm}(\hat{r}) [R_l(E, r) + \kappa \cot(\eta_l) j_l(\kappa r)] \quad (r \leq a) \quad (30)$$

$$\chi_L(E, \kappa, \mathbf{r}) = i^l Y_{lm}(\hat{r}) \kappa n_L(\kappa r) \quad (r > a) \quad (31)$$

と定義⁹, KKR と同様にテイルの打ち消し定理により求まる.

さらにスピードをあげるため, 基底関数の組を使って変分原理で固有値を計算. 増強されたマフィンティン軌道を構築して高速化。

⁹ κr が十分小さいとき KKR-ASA の式になる

参考文献

- [1] 金属電子論上
- [2] 第 2 回分子動力学シンポジウム講演論文集, p75
- [3] MD サマースクール, p98
- [4] K.Laasonen(1990)
- [5] G.B.Bachelet, D.R.Hamann, M.Schluter, Phys.Rev.B26(1982), 4199
- [6] M.Troullier, J.L.Martions, Phys.Rev.B41(1990), 1227
- [7] L.Kleinman, D.M.Bylander, Phys.Rev.Lett., 48(1982)1425
- [8] H.J.Monkhorst, J.D.Pack, Phys.Rev.B13(1976), 5188
- [9] 佐川雅彦、高速フーリエ変換とその応用, (1992), 昭晃堂
- [10] R.Car, M.Parrinello, Phys.Rev.Lett, 55(1985), 2471
- [11] M.P.Teter, M.C.Payne, D.C.Allan, Phys.Rev.B40(1989), 12255
- [12] D.M.Bylander, L.Kleinman, S.Lee, Phys.Rev.B42(1990), 1394
- [13] G.Kresse, Futhmuller, Phys.Rev.B54(1996), 11169