

バンド計算における最近の発展

(その1)

産業技術融合領域研究所, JRCAT 寺倉清之

§1 はじめに

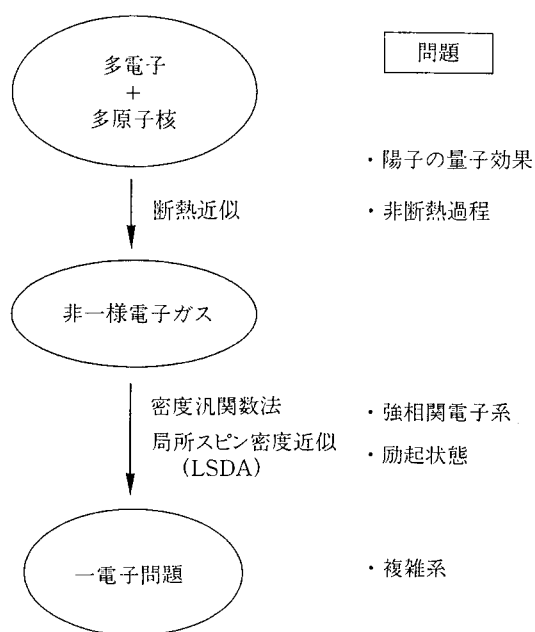
ものごとを理解するということには、いくつもの段階があり、どの段階までの理解でよしとするかは、研究の目的によるし、個人の好みにもよる。物質の機械的強度を調べるのに、物質を弾性体として扱うことで実際的には十分であることもある。原子のレベルまで立ち入ったとしても、原子間の相互作用を経験的に古典的な形で与えることで十分に対応できることもある。設定された問題に応じて、異なったレベルでの解析手段が採用されることは賢明なことであり、かつ実際上必要である。しかし、いずれ述べることになると思うが、これらの経験的アプローチには、しばしば落とし穴があることには注意しておかねばならない。一方、物質科学におけるほとんどすべての問題、物質の性質や物質の発現する現象を根本的に支配しているのは電子、特に価電子である。比較的小さい結合エネルギー(数 eV 程度以内)を持ち、空間的に広がった波動関数を持つ価電子は、原子が置かれた環境に敏感に反応し、物質の基本的性質を決めることになる。磁性、誘電性、伝導性、光学特性などの電子物性が価電子によって支配されていることは当然のことであるが、物質の機械的性質もまた、根本に戻れば価電子によって支配される。したがって、価電子の振舞いを理論的に解明することからスタートして、すべての性質や現象を統一的に理解しようとすることは挑戦的かつ野心的試みとして追及されるべき課題である。特に、人為的に調節できるようなパラメータを一切含まない計算(第一原理計算)に基づいて、このような研究を進めていくことは、今後ますます

重要になると思われる。それは、こうした第一原理計算が高い信頼性を持つことが明らかになり、しかも、かなり現実の複雑な系にまで適用できるようになってきたからである。これから何回かにわたって解説しようとしていることは、いわゆるバンド計算の立場から、この課題に迫ろうとした場合の、具体的な方法、問題点などについてである。

一人で全部をカバーするのは、時間的にも能力的にも心もとないところがあるので、同僚の宇田毅氏、浜田典昭氏の援助を大幅におおぐことになる。更には、他の同僚にも助けてもらってこの誌上セミナーを続けていくつもりである。今回は最初なので、ややとりとめもないことを書かせていただこうと思う。なお、数年前に浜田氏と共著で、本誌に2度にわたってバンド計算の方法論的なことを書いたことがある¹⁾。基本的には、それがこれからの内容の大筋を示している。ただし、その後の発展は目覚ましいものがあるので、方法論的な基礎とそれらの応用をできる限り最新の情報まで伝えたい。また、最近の拙著も参考にはなると思う²⁾。

§2 バンド計算までの過程と問題点

われわれが通常扱う物質は、アボガドロ数程度の原子核と、その数倍から数十倍の電子を持っている。この複雑な多体系を理論的に扱うには、余程思い切った近似、単純化をせざるを得ない。具体的なバンド計算が行われる前に、どのような近似や単純化がなされるか、そしてそれぞれの過程で問題になることは何か、などが第1図に簡



第1図
(多電子+多原子核)系から有効一電子問題へ、
各近似の過程とそこでの問題。

単にまとめられている。

まず、多電子と多原子核からなる現実の系に対して、原子核の位置を固定する。これは断熱近似を極端に表現したのであって、もう少し正確に言えば、仮に原子核が動いているとしても、与えられた瞬間の原子核の配置に対して、電子系が瞬時に応答していると仮定することである。この近似と関係する問題点は後で議論することにして、まずバンド計算の筋書を通して述べていくことにしよう。断熱近似の結果、原子核は電子系に対する単なるポテンシャル源となる。言い換えれば、非一様なポテンシャル場(結晶では周期的ポテンシャルになっている)の中の多電子問題を解くことになる。これをどのように扱うかは、物性物理の理論における中心的課題である。通常のバンド計算では多電子問題に対して何らかの平均場近似を行う。最近のほとんどのバンド計算は密度汎関数法に基づいており、しかも具体的計算では局所密度近似(LDA)あるいは局所スピン密度近似(LSDA)が用いられる¹⁻³⁾。最近、電子密度分布の空間座標に関する微分まで考慮して、非局所性を多少は考慮しようとするGGA(generalized gradient approximation)を用いることが標準になりつつある⁴⁾。いずれにせよ、LDA, LSDA 更には

GGAを取り入れても一電子近似になっていることには変わりはない。

このようにして、(多電子+多原子核)問題は、ある種の平均場の中の一電子問題を解けばよいという、概念的には非常に単純なものになってしまった。ただし、平均場には電子自身のつくるポテンシャルが含まれているので、電子の状態と平均場はセルフコンシステントに求めなければならないという複雑さはある。しかし、仮に単純に一電子問題だとしても、与えられた3次元空間内のポテンシャル場の中の一電子Schrödinger方程式を解くことは結構大変な仕事である。アボガドロ数もの原子核がつくる非一様なポテンシャル場の中の電子の振舞いをともかくも実際の計算にのせることができるのは、結晶では原子が周期的に配列しているおかげである。この周期性を利用することにより、マクロな系の扱いが、周期配列の単位となる単位胞に含まれる原子を扱うというミクロなものになる。それでもなお、単位胞そのものが非常に複雑であったり、周期性が必ずしも存在しない場合を扱う必要があるので、一電子のSchrödinger方程式をいかに効率よくかつ精度よく解くかということは今なお重要な課題である。

さて、第1図の右側にある問題点のことに言及しよう。まず断熱近似と関係する問題として、原子核そのものの量子効果を挙げた。これは、断熱近似が必ずしも悪い近似でなくても、水素のような場合には核が軽いので、核の振舞いそのものを量子力学的に扱わなければいけないということである。固体の内部や表面での水素の拡散には、低温において量子効果が重要であるという実験的証拠もある⁵⁾、あるいは、水素結合の物質でも水素の量子効果が重要かも知れないという議論がある⁶⁾。断熱近似でもっと深刻なのは、実際の過程で非断熱効果が大きい場合である。よく知られている例は金属中での荷電粒子の運動に見られる。金属では、電子・正孔対の励起のエネルギーがいくらかでも小さくなりうるので、荷電粒子が動くと必ず、電子・正孔対を励起してしまう。したがって、その過程は必然的に非断熱過程となる。固体表面に分子が入射されて何らかの反応を起こすとき、二つの異なった断熱ポテンシャルが交差する

と一つの断熱ポテンシャルから別の断熱ポテンシャルに移り移ることもあるし、そのまま通過することもある。こうした問題は、単純な断熱近似だけの議論では済まなくなる。

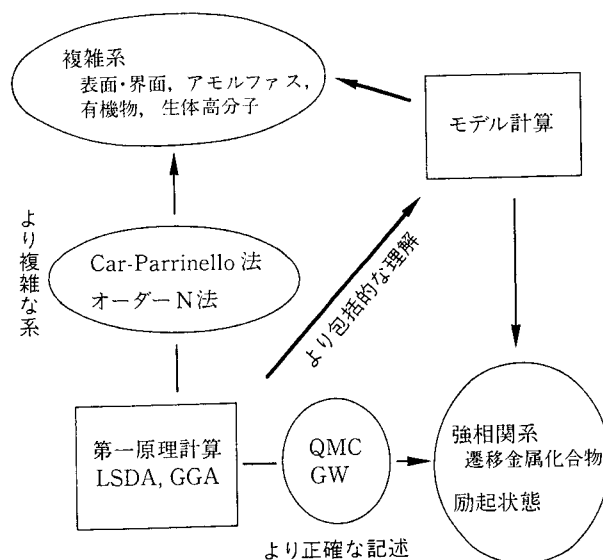
第二の重要な問題点は、相互作用する非一様な電子ガスの多体問題のことである。いわゆる強相関電子系と言われているような物質の電子状態を、一電子近似で扱うことには自ずから限界がある。現実の物質を扱う上でも一電子近似を超えようとする試みはいくつかなされている。一つは、標準的な多体問題の手法を現実の系に当てはめようとするものであり⁷⁾、その他に有力な手法として注目されつつあるのが、量子モンテカルロ法である⁸⁾。これらについては、いずれ現状を紹介する機会があるだろう。密度汎関数に基づく計算は、原理的には系の基底状態だけにしか適用できない。実際的にも、励起状態の計算はうまくいかないという証拠はある。最もよく知られている例は、半導体や絶縁体でのバンドギャップが密度汎関数法での計算では大幅に過小評価されるということである。この点も、上に述べた、多体問題の手法の適用が試みられ、いくつかの成功を収めている。

第三に挙げたのは、複雑系の計算である。これは計算の技術的なことに関係するとはいえ、実際的にはかなり困難な挑戦的課題である。この方向の最近の研究としては、オーダーN法というものがある。これについてもいずれ詳しい説明をする機会があると思う。

こうした考察に基づき、やや異なった視点も含めて、現在のわれわれに課せられた重要な課題、あるいは今後の方向を、第2図にまとめた。

a) より複雑な系

これからのセミナーで示すように、密度汎関数法でのいくつかの近似に基づく計算は、仮に一電子近似だとしても結構実用に耐える精度を持っている。したがって、計算の基礎は一電子近似として、具体的にどんどんと複雑な系を扱えるような計算手法を開発することは重要である。これは直上で述べたオーダーN法などのことである。最近では第一原理計算で1000原子程度を扱うことは現



LSDA: Local spin density approximation
GGA: Generalized gradient approximation
QMC: Quantum Monte Carlo method
GW: GW approximation

第2図 第一原理計算の三つの課題。

実味のあることになっているが、そんな計算がより手軽に行えるようにすること、更にはより複雑な系が扱えるようにすることを目指す。

b) より正確な記述

理論計算の基礎となる近似を改良することである。既に述べたように、多体問題をより正確に解くこと、励起状態を精度よく扱うことなどが具体的な課題である。

c) より包括的な理解

大がかりな計算の欠点は、仮に正しい結果が得られても、なぜそうなるのかという解析が困難であることが多いということである。もちろん、こうした計算を計算機実験とみなし、実験では得られない情報を得るという点に重きを置くことはそれなりに意義はある。しかし、計算が個別的になってしまっ、全体的な把握ができないというのでは、計算によって得られた知識を広く活かすことができないことになる。一方、モデル計算はパラメタを振ることによって、広い範囲を包括的に理解するのに適している。ただし、モデルのパラ

メタが現実のどの物質に当てはまるかはモデルだけからでは判断できない。第一原理計算によって、現実の系とモデルを結びつけることは非常に意義のあることである。

§3 周期ポテンシャルと k 空間

急に話題が変わるが、最近たて続けに2度、固体物理屋さんが k 空間を使うことが他の分野の人達とのコミュニケーションを悪くしているとの批判を聞く機会があった。通常の空間(それを r 空間と呼ぶ)でなく、どこか別の空間の話となると全くイメージがわからなくて、コミュニケーションが成り立たなくなるとか、実際に起こっている現象は r 空間でのことだから、 k 空間を使った説明は役に立たないのではないかとか、随分厳しい批判を聞かされた。そこで、そうした印象が薄れてしまわないうちに、 k 空間のことを説明しておくのも、この誌上セミナーとしては有意義であるかも知れないと思うようになった。そんな初歩的なことはわかりきっているという読者は、この節を読まれる必要はない。

前節の最後に述べたように、結晶での一電子 Schrödinger 方程式が解けるのは、原子が周期的に並んでいるからである。周期的配列ということが理論計算の上でどれ程のご利益があるかを具体的に考えてみよう。

一電子 Schrödinger 方程式を

$$H\psi = \varepsilon\psi \quad (1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(r) \quad (2)$$

とする。 $v(r)$ は完全結晶の中では周期的であり、格子点と格子点を結ぶ任意の格子ベクトル $\mathbf{R}$ に対して

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}) \quad (3)$$

が成り立つ。したがって、 $v(\mathbf{r})$ をフーリエ展開すると

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} v(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (4)$$

となり、 $\mathbf{G}$ は

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad : n \text{ は整数} \quad (5)$$

を満たさなければならない。 $\mathbf{G}$ が逆格子ベクトル

であり、 $\{\mathbf{G}\}$ の組は逆格子を作る。

平面波の重ね合わせとして ψ を求める場合を考えてみよう。一つの平面波

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (6)$$

(Ω は単位細胞の体積、 N は周期境界条件を用いた場合の単位周期内に含まれる単位胞の数)に H を演算すると、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7)$$

であるが

$$v(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} v(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

となり、 $\mathbf{k}$ の状態には逆格子ベクトルだけずれた $\mathbf{k}-\mathbf{G}$ の状態が混ざってくる(一般の $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ の状態は混ざってこないということが重要)。このことから、波数ベクトル $\mathbf{k}$ に対して

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

で表わされる1次結合によって H の固有状態が求まることになる。この式から

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (10)$$

が成り立ち、これが Bloch の定理である。

ポテンシャルの周期と、周期境界条件という場合の周期は全く別のものである。1次元の場合にポテンシャルの周期を a とすると $v(x+a) = v(x)$ である。一方、周期境界条件とは、波動関数に対する境界条件であり、 Na 進んだときに全く同じ波動関数になるとするものである。すなわち、

$$\psi(x+Na) = \psi(x) \quad (11)$$

N が十分に大きければ、このように人為的に仮定した周期境界条件の影響は小さい。周期境界条件を用いると、波数ベクトルは

$$k_n = \frac{2\pi}{Na} n \quad : n = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (12)$$

という離散的な値をとる。したがって、逆格子の単細胞(格子定数は $2\pi/a$)の中に、波数ベクトルが N 個あることになっている。具体的に N がどんな値であるかはあまり問題にはならないが通常は Na がマクロなスケールになると考えることが多い。そうすれば N は 10^8 のオーダーとなり、 k は実質的には連続的になる。しかし、実際のバンド計算で、たとえば、逆格子の単位胞を10等分に

分割
N=
だし
的に
うこ
る。
こ
で(リ
金た
か金
層ら
合に
波動
一
と
を
こ
N
と
と
れ
k
し
る
そ
っ
の
番

分割して10点の波数ベクトルのみを用いるときは、 $N=10$ とした場合に対応していることになる。ただし、それらの離散的な点でのエネルギーを連続的につないでエネルギーバンドを考えているということは $N=\infty$ を想定しているということである。

ここで述べたように、一電子波動関数を平面波で(9)式のように展開することは、従来はアルカリ金属やAlなどの単純金属に対して行われてきたが、いずれ詳しく述べるように、最近では遷移金属に対しても行われている。当然のことながら、遷移金属のように波動関数の局在性が強い場合には、多くの平面波を重ね合わせないと正確な波動関数は得られない。 k を第1ブリルアン・ゾーン内にとり $|\mathbf{G}| \leq |\mathbf{G}_c|$ の $\mathbf{G}$ を(9)の和に加えると実質的には和が収束するとして、

$$E_c = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{G}_c|^2 \quad (13)$$

をカットオフエネルギーと呼ぶ。

ポテンシャルに周期性を考えなければ何が困ることになるだろうか。そんな場合でも十分大きな N についての周期境界条件を考えることにすると、(4)のフーリエ展開は

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} v(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (14)$$

となり、たとえば1次元なら k は(12)式で与えられる。そうすると、カットオフエネルギー内での k の数は G の数の N 倍になるので固有値問題として扱う行列の次元が N 倍になる。

強束縛近似で扱うとこの事情はもっと明白になる。単細胞に Q 個の原子を含む系を考え、それぞれの原子が一つずつ価電子状態 $\phi_q(\mathbf{r}-\tau_q)$ を持っているとする ($q=1, 2, \dots, Q$)。 τ_q は単位胞内の q 番目の原子の位置ベクトル。各単位胞内の q 番目の原子の波動関数から Bloch 関数を作ると

$$\psi_{qk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \phi_q(\mathbf{r}-\tau_q-\mathbf{R})$$

となり、固有状態は

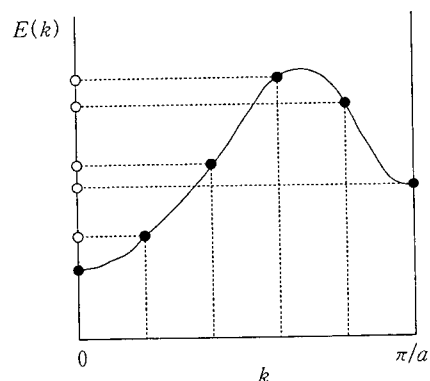
$$\Psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{q=1}^Q a_{qk} \psi_{qk}(\mathbf{r})$$

と表わされるので、 Q 個の係数を含むだけであり、 $Q \times Q$ の行列の固有値問題になる。もしもポテンシャルの周期性を考えないと、固有状態は

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_q \sum_{\mathbf{R}} b_{q,\mathbf{R}} \phi_q(\mathbf{r}-\tau_q-\mathbf{R})$$

と表わすこととなり、 NQ 個の係数が現れ、 $NQ \times NQ$ の行列の固有値問題を解くことになる。このように、平面波展開であろうと、強束縛近似であろうと、周期性を考えなければ行列の次数が N 倍になる。ただし、全体の系を一度に解いてしまいうので波数ベクトル毎に解く必要はなく、すべての固有状態が一度に求まることになる。周期境界条件での周期の単位を単位胞とみなすと、(11)式は Bloch の定理で $k=0$ とした場合に対応する。

行列の固有値問題を解くのに必要な演算回数は通常は行列の次数の3乗に比例する。したがって、ポテンシャルの周期性を利用して、 N 個の k ベクトルについて固有値問題を解く場合は N に比例した演算回数であるのに対して、周期性を考えないで一度に解こうとすると N^3 に比例した演算回数となる。仮に $N=10$ としても100倍の労力を要することになる。実際にはメモリー容量のことも問題になることは明らかである。更に、このような計算の不都合は第3図から明らかになる。離散的な k 点に対してのみエネルギー $E(k_i)$ を求めたとしても、その間にある任意の k ベクトルに対するエネルギーは、 $E(k_i)$ をなめらかにつなげばかなりの近似で求まることになる。一方、10倍の単位胞について一度に固有値問題を解くと、 $k=0$ に射影したエネルギーが求まるが、その間を補間することは不可能である。たとえば、少な



第3図
離散的な k ベクトル毎にバンド計算をした場合(黒丸)と、格子の周期性を無視して、沢山の格子を含んだ大きい系で一度に電子状態を計算した場合(白丸)。後者では、前者の各 k ベクトルでのエネルギーを $k=0$ に射影したことになる。

い k 点だけでバンド計算を行い、精度の高い状態密度を求めようとするような場合には k 点毎に固有値問題を解くことが有利であることを示している。

以上のことから、系の固有状態を求めようとすると、ポテンシャルの周期性を考えることが大幅に計算量を減らしてくれることがわかる。計算量を減らしてくれる根本は Bloch の定理であり、それによると波数ベクトル k がよく定義された量であり保存量になっているということによっている。こう考えると、 k というものが非常に本質的なものであるということになる。

ところで、与えられた物質においてある原子に注目したとする。その原子の電子状態が、ポテンシャルが無限に周期的に連なっているということにそれほどクリティカルに依存しているかという、そうではない。固体表面を考えた場合、表面から2,3層固体内部に入るだけで、そこにある原子の電子状態は、バルク固体の原子のものとほとんど変わらない。すなわち、ある環境におかれた原子の電子状態は、その原子の周りの比較的狭い領域内の環境でほとんど決まっている。こうした考えに基づき、Bloch の定理を一切用いずに、与えられた原子の周りの環境だけから、その原子の電子状態を調べるという試みがある⁹⁾。そうした方法の詳細はここでは述べないが、そうした方法が確かに存在する。したがって、方法論的観点から言えば、個々の固有状態を求めようとすると k 空間は必須であるが、必ずしも個々の固有状態は必要ではなく、適当なエネルギー領域内の固有状態の分布、あるいは固有状態についての和をとってしまった量で済む場合には、 k 空間は必須ではない。

それでは、物理として k 空間が必須になるのはどんな場合であろうか？ 明らかな例としては、金属におけるフェルミ面が重要になる場合である。金属でのフェルミ面を決めることが非常に重要視され、フェルミオロジーという言葉が盛んに言われていたことがある。金属のフェルミ面は電場や磁場のもとでの電子の動的振舞いを知るには欠かせないものである。フェルミ面というのは k 空間において、電子で占められている部分と占

められていない部分の境界のことであるから、そもそも k 空間内での概念である。半導体においても、注入された電子や正孔が k 空間内のどこを占めるかを知ることは伝導現象の理解には必須である。フェルミ面に関連してもう一つすぐに思いつくのは、フェルミ面のネスティングという現象である。電荷密度波やスピン密度波をひき起こし、ひいては格子の長周期構造の安定化につながる可能性がある。3次元系ではCrのスピン密度波、NbCなどでの格子振動の異常などにはフェルミ面のネスティングの効果が大きいと考えられている。低次元系ではフェルミ面のネスティングは非常に大きい効果をひき起こす。フェルミ面のネスティングの効果を r 空間で考えようとすると、長距離にわたる複雑な相互作用を考慮しなければならない。

絶縁体にはもちろんフェルミ面はない。絶縁体では k 空間のことがあまり問題になることはない。事実、絶縁体では Bloch 関数から Wannier 関数に変換することができ、後者では k 空間は出てこない。 k 空間が必要な場合として唯一思いつくのは、光学的性質を調べるときくらいである。光遷移では k ベクトルが保存されるので、どのような光吸収があるかを調べるには、絶縁体といえども k 空間内でのエネルギーバンドの情報が必要である。

まとまりのない議論をしてしまったが、総じて言えば、やはり当然のことながら、結晶を扱う限り、折角の周期ポテンシャルを有効に利用するには、 k 空間なしに済ませるのは困難である。しかし、一般の固体物理の教科書から受ける印象ほどには、 k 空間が必須でないことも多いのではないかというのが、とりとめもない考察をした結論である。計算の都合上、 k 空間が必須だとしても、物理の議論には必ずしもそうではないことは多い。固体物理屋といえども r 空間で考えるほうがわかり易いことは事実であり、特に、非専門の人達に話すときは k 空間での議論をするのはできるだけ避けたほうがよさそうである。他分野の人に迎合するというのではなく、両方の空間を自在に使いこなすことは、物事をより深く理解することにもなる。たとえば応答関数を考えてみる。帯

磁率や誘電率などは多くの理論の仕事としては k 空間で議論されることが多い。2 次の摂動計算をすればよいのであるが、もちろん k 空間での議論が k 空間で見た場合の明確なイメージを与えてくれる。しかし、2 次摂動を r 空間で考えることにして、空間の 1 点に摂動を加え、その跳ね返りを空間の別の点でどのように感じるかという形で捉えることが、別の視点からの理解を与えてくれる¹⁰⁾。上に述べた、フェルミ面のネスティングが重要な場合であっても、このような考察は興味深い。

〔参考文献〕

- 1) 寺倉清之, 浜田典昭: 固体物理 19 (1984) 457, 20 (1985) 12.
- 2) 固体——構造と物性(岩波講座, 現代の物理学, 第 I 部).
- 3) R. O. Jones and O. Gunnarsson: Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 689.
- 4) J. P. Perdew: in *Electronic Structure of Solids '91*, ed. by P. Ziesche and H. Eschric (Academie Verlag, Berlin, 1991).
- 5) T.-S. Lin and R. Gomer: Surf. Sci. 255 (1991) 41, X. D. Zhu, A. Lee, A. Wong and U. Linke: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1862, C. Astaldi, A. Bianco, S. Modesti and E. Tosatti: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 90.
- 6) 小野寺嘉孝: 日本物理学会誌 46 (1991) 23, 守友 浩, 十倉好紀: 固体物理 26 (1991) 571.
- 7) R. W. Godby, M. Schluter and L. J. Sham: Phys. Rev. B37 (1988) 10159, F. Aryasetiawan: Phys. Rev. B45 (1992) 13051, S. Massida, Continenza, M. Posternak and A. Baldereschi: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 2323, F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson: Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3221.
- 8) S. Fahy, X. W. Wang and S. G. Louie: Phys. Rev. B42 (1990) 3503, X.-P. Li, D. M. Ceperley and R. M. Martin: Phys. Rev. B44 (1991) 10925, L. Mitás and R. M. Martin: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2438.
- 9) V. Heine: *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980) vol. 35.
- 10) たとえば, 文献 2) の第 3, 4 章.

固体物理 〈有機固体物理の新しい展開〉特集号

Vol. 30 No. 3 (1995), 編集委員: 福山秀敏, 十倉好紀, 永長直人

本文 約150頁, 特別定価 4,120円(本体 4,000円) 送料 100円

I. 総説

- 有機固体物理の新しい展開: 序——金属・絶縁体転移を中心にして 福山秀敏
 有機固体物理の現状と展望 鹿児島誠一
 強相関電子系としての有機物質 永長直人

II. 準一次元系

- 準一次元系の密度波の問題 真木和美
 CDW, SDW のスライディング 野村一成
 有機低次元半導体の光電物性 十倉好紀
 朝永・ラッティンジャー液体の可能性 小形正男

III. 準二次元系および三次元系

- BEDT-TTF 系の電子状態と物性 豊田直樹
 BEDT-TTF 系の M-I 転移, 強相関の物性 鹿野田一司
 C₆₀ アルカリ金属化合物の物性 岩佐義宏

IV. π - d 系と有機磁性

- 有機 π 電子と金属 d 電子との相互作用がもたらす固体物性 加藤礼三
 有機・分子磁性研究の新しい展開 阿波賀邦夫

V. 水素結合系

- プロトンダイナミックスを利用した低次元有機誘電体の設計 菅原 正・持田智行
 電子-プロトン結合系における新しい展開 三谷洋興

バンド計算における最近の発展

(その2)

産業技術融合領域研究所, JRCAT 寺倉清之

今回は第1回ということで、だいたいとめもないことを書いたが、今回からは主題に向けての議論を進めることにしたい。とはいえ、本セミナーの読者の中にも、第一原理電子状態計算になじみのない方もおられると思うので、「最近の発展」という言葉だけにとらわれず、必要に応じて基礎的な部分の復習もするつもりである。そんな訳で、今回は、ハートリー・フォック (Hartree-Fock: HF と略) 法を復習することにしよう。最近、厳密な交換ポテンシャルを用いた密度汎関数法による計算が行われているので¹⁾、その議論をするための準備としても、HF 法をよく理解しておく必要がある。

§4 ハートリー・フォック法

いわゆるバンド計算と呼ばれている計算において、通常行われている本質的な近似については、前回にその概要を述べた。その折に示した第1図での一電子近似、あるいは平均場近似のより詳しい内容を今回を含めて2,3回で説明する。多電子系の基底状態を扱う理論として密度汎関数法があり、具体的な計算においては密度汎関数法での局所(スピン)密度近似がよく用いられる。いきなりこれらの理論の説明から始めることも可能であるが、何と云っても多電子問題を扱う近似の基本はやはり HF 法である。

Slater 行列式を用いた HF 法の説明は、たとえば拙著²⁾にもあるのでそれらに譲ることにして、ここでは少し別のやり方を採用する。第2量子化

でフィールドオペレータと呼ばれるものを $\Psi(x)$ とする。ただし、 x は空間座標 (r) とスピン座標 (ξ) を合わせたものとする。 $\Psi(x)$ を用いると、 x での電子密度の演算子 $n_{op}(x)$ は

$$n_{op}(x) = \Psi^\dagger(x) \Psi(x) \quad (4.1)$$

で与えられ、通常の空間の r での電子密度 $n(r)$ は

$$n(r) = \int \langle \Psi^\dagger(x) \Psi(x) \rangle d\xi \quad (4.2)$$

となる。ただし、 $\langle \dots \rangle$ はここではある与えられた状態についての期待値を意味する。

HF 法での重要な概念は交換ホール、交換エネルギー、交換ポテンシャルである。そのうちで最も基本となる交換ホール (exchange hole) の説明から始めることにしよう。

4-1 交換ホール

x に電子があり、同時に x' にも電子があるとすると2体分布関数は

$$g(x, x') = \langle \Psi^\dagger(x) \Psi^\dagger(x') \Psi(x') \Psi(x) \rangle \quad (4.3)$$

で与えられる。第2量子化に慣れない方は、(4.3)式の $\langle \rangle$ 内のフィールドオペレータの並び方に多少まごつくかもしれない。このことについて2つのコメントをしておこう。まず、このフィールドオペレータの並びにより $\langle \rangle$ 内の演算子はエルミートになっている。次に、 $\Psi(x)$ は x での電子を消滅させる演算子であるので(4.3)式で $x' = x$ なら g はゼロになるようになっている。すなわち、 r 空間とスピン空間の両方における同一の点に、同時に二つ以上の電子が来ることはないという、Pauli の禁制を満たしている。 $\Psi(x)$ が次の反交換関係

(その1).....Vol. 30 No. 12 (1995) p. 993-999.

$$\Psi(x)\Psi^\dagger(x') + \Psi^\dagger(x')\Psi(x) = \delta(x-x') \quad (4.4)$$

を満たすことを用いると,

$$g(x, x') = \langle n_{op}(x) n_{op}(x') - n_{op}(x) \delta(x-x') \rangle \quad (4.5)$$

が得られる.

スピン状態 σ ($\sigma: +$ or $-$) に対応するスピン関数を $\chi_\sigma(\xi)$ とし, $\Psi(x)$ を

$$\Psi(x) = \sum_\sigma \Psi_\sigma(r) \chi_\sigma(\xi) \quad (4.6)$$

とする. これを(4.3)式に代入すると

$$g(x, x') = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_4} \langle \Psi_{\sigma_1}^\dagger(r) \Psi_{\sigma_2}^\dagger(r') \Psi_{\sigma_3}(r') \Psi_{\sigma_4}(r) \rangle \times \chi_{\sigma_1}^*(\xi) \chi_{\sigma_4}(\xi) \chi_{\sigma_2}^*(\xi') \chi_{\sigma_3}(\xi') \quad (4.7)$$

(4.7)式をスピン変数 ξ, ξ' について積分したものを $q(r, r')$ とすると

$$q(r, r') = \int g(x, x') d\xi d\xi' \\ = \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \langle \Psi_\sigma^\dagger(r) \Psi_{\sigma'}^\dagger(r') \Psi_{\sigma'}(r') \Psi_\sigma(r) \rangle \quad (4.8)$$

が得られる. ここで, さらに1電子軌道 $\psi_{j\sigma}(r)$ を用いて $\Psi_\sigma(r)$ を次のように展開する.

$$\Psi_\sigma(r) = \sum_j c_{j\sigma} \psi_{j\sigma}(r) \quad (4.9)$$

ただし, $\psi_{j\sigma}(r)$ はこれから求めようとする Schrödinger 方程式の固有関数であり, 規格直交性

$$\int \psi_{j\sigma}^*(r) \psi_{i\sigma}(r) d^3r = \delta_{ij} \quad (4.10)$$

を満足するものとする. $c_{j\sigma}$ は1電子軌道 $\psi_{j\sigma}(r)$ の電子に対する消滅演算子で, 生成演算子 $c_{j\sigma}^\dagger$ との間には(4.4), (4.10)式より

$$c_{i\sigma} c_{j\sigma}^\dagger + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} = \delta_{ij} \quad (4.11)$$

の反交換関係が成立する. (4.9)式を(4.8)式に代入すると,

$$q(r, r') = \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} \rangle \times \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma'}^*(r') \psi_{k\sigma'}(r') \psi_{l\sigma}(r) \quad (4.12)$$

となる. 1電子近似を行うので, i, j, k, l は1電子固有状態を指定する量子数であり, 系全体の状態は1電子固有状態を電子でどのように詰めるかで決まると考えている. したがって, (4.12)式の

$\langle \dots \rangle$ がゼロでないのは, $\sigma = \sigma'$ なら ($i=l, j=k$) と ($i=k, j=l$) の2通りの場合があり, $\sigma \neq \sigma'$ なら ($i=l, j=k$) の1通りの場合だけである. そこで, (4.12)式は

$$q(r, r') = q_{//}(r, r') + q_{\times\!}(r, r') \quad (4.13)$$

$$q_{//}(r, r') = \sum_\sigma \sum_i \sum_j \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{i\sigma} \rangle \times |\psi_{i\sigma}(r)|^2 |\psi_{j\sigma}(r')|^2 + \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} c_{i\sigma} \rangle \times \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r) \quad (4.14)$$

$$q_{\times\!}(r, r') = \sum_\sigma \sum_i \sum_j \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} c_{i\sigma} \rangle \times |\psi_{i\sigma}(r)|^2 |\psi_{j-\sigma}(r')|^2 \quad (4.15)$$

となる. (4.14)式は(4.11)式を用いると

$$q_{//}(r, r') = \sum_\sigma \sum_i \sum_j \{ \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle - \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \delta_{ij} \} \times \{ |\psi_{i\sigma}(r)|^2 |\psi_{j\sigma}(r')|^2 - \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r) \} \quad (4.16)$$

(4.16)式の第1因子の中の δ_{ij} を含む項の寄与は第2因子が $i=j$ でゼロになるので消える. HF 近似では

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle \Rightarrow \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle \quad (4.17)$$

とする. この式は $i \neq j$ で成り立つが, $i=j$ では(4.16)式の第2因子がゼロになることを考慮すると, $i=j$ を含めてしまっても問題にならない. したがって, (4.16)式は

$$q_{//}(r, r') = \sum_\sigma n^\sigma(r) \{ n^\sigma(r') + n_x^\sigma(r, r') \} \quad (4.18)$$

と書くことができる. ただし,

$$n^\sigma(r) = \sum_i f_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (4.19)$$

$$n_x^\sigma(r, r') = - \left| \sum_i f_{i\sigma} \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{i\sigma}(r') \right|^2 / n^\sigma(r) \quad (4.20)$$

である. $f_{i\sigma} = \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle$ は1電子状態 $i\sigma$ の占有数である. (4.17)式の近似を行うと, (4.15)式は

$$q_{\times\!}(r, r') = \sum_\sigma n^\sigma(r) n^{-\sigma}(r') \quad (4.21)$$

となる.

(4.21)式より, 2つの電子のスピン状態が違うと2体分布関数は単に各点での電子密度の積になっており, 電子間の相関が入っていない. 一方, (4.18)式によると2つの電子のスピン状態が同じ

であれば、 r に電子が存在するときには、 r' の電子密度には $n_x^\sigma(r, r')$ の補正が加わったように見える。 $n_x^\sigma(r, r')$ が交換ホールと呼ばれるが、その性質を調べてみよう。(4.20)式より、次の3つの性質が直ちに導かれる。

$$n_x^\sigma(r, r') \leq 0 \quad (4.22)$$

$$n_x^\sigma(r, r) = -n^\sigma(r) \quad (4.23)$$

$$\int n_x^\sigma(r, r') d^3r' = -1 \quad (4.24)$$

(4.23)式により $q_{||}(r, r) = 0$ となり、これはPauli禁制のことである。一方、(4.24)式より、交換ホールはちょうど電子が1個分減ったことに対応している。すなわち、 r にある電子はそれと同じスピン状態の電子をちょうど1個分だけ自分の周りから排除している。

最後に、ここでの $q(r, r')$ と拙著²⁾の $P(r, r')$ の規格化の相違を指摘しておこう。容易に示すことができるが、

$$\int q(r, r') d^3r d^3r' = N(N-1),$$

ただし N は系に含まれる電子数である。一方、

$$\int P(r, r') d^3r d^3r' = 1$$

と規格化してある。

4-2 交換エネルギー

ハミルトニアン H は1電子部分 H_1 と2電子部分 H_2 とからなっている。 H_1 と H_2 は

$$H_1 = \sum_p \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_p^2 + V_{\text{ext}}(r_p) \right\} \quad (4.25)$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{p, q} \frac{e^2}{|r_p - r_q|} \quad (4.26)$$

である。ただし、 V_{ext} は核からのポテンシャルである。これらを第2量子化で表わすと

$$H_1 \Rightarrow \sum_\sigma \int \Psi_\sigma^\dagger(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) \right\} \times \Psi_\sigma(r) d^3r \quad (4.27)$$

$$H_2 \Rightarrow \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{\sigma'} \iint \Psi_\sigma^\dagger(r) \Psi_{\sigma'}^\dagger(r') \frac{e^2}{|r - r'|} \times \Psi_{\sigma'}(r') \Psi_\sigma(r) d^3r d^3r' \quad (4.28)$$

となる。 H_1 と H_2 のある与えられた状態での期待値をとればその状態での全エネルギーが与えられ

る。(4.9)式を(4.27)式に代入すると、1電子部分 E_1 は $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle = f_{i\sigma} \delta_{ij}$ を考慮すると

$$E_1 = \sum_\sigma f_{i\sigma} \int \psi_{i\sigma}^*(r) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) \right\} \times \psi_{i\sigma}(r) d^3r \quad (4.29)$$

となる。一方、2電子部分 E_2 は(4.13)式の $q(r, r')$ を用いて

$$E_2 = \frac{e^2}{2} \iint \frac{1}{|r - r'|} q(r, r') d^3r d^3r' \quad (4.30)$$

で与えられる。ここで、(4.18)、(4.21)式で r, r' でのスピン電子密度の積で与えられる部分だけを抜き出すと、その部分からの E_2 への寄与は

$$E_H = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (4.31)$$

ただし、 $n(r) = n^+(r) + n^-(r)$ となりハートレー項と呼ばれる古典的な静電クーロン相互作用に寄与するものが得られる。一方(4.18)式で交換ホールによる項からの E_2 への寄与は

$$E_x = \frac{e^2}{2} \sum_\sigma \iint \frac{n^\sigma(r)n_x^\sigma(r')}{|r - r'|} d^3r d^3r' \quad (4.32)$$

となる。これが交換エネルギーである。すなわち交換エネルギーは、ある点 r での電子と、それに伴う交換ホールとのクーロン相互作用として表わされる。 n_x^σ は負であるから、 E_x は負である。

4-3 交換ポテンシャル

1電子軌道 $\psi_{i\sigma}$ は基底状態の全エネルギー($E_1 + E_2$)を最小にするように決める。このとき、 $\psi_{i\sigma}$ の規格化を付帯条件とする。直交条件は自動的に満たされることを示すことができる。すなわち、

$$\frac{\delta}{\delta \psi_{i\sigma}^*(r)} \left\{ E_1 + E_2 - \sum_{j\sigma'} \epsilon_{j\sigma'} \int \psi_{j\sigma'}^*(r) \psi_{j\sigma'}(r) d^3r \right\} = 0 \quad (4.33)$$

これを実行するとよく知られた次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) \right) \psi_{i\sigma}(r) \\ & + \left(e^2 \int \sum_j \sum_{\sigma'} \frac{f_{j\sigma'} \psi_{j\sigma'}^*(r') \psi_{j\sigma'}(r')}{|r - r'|} d^3r' \right) \psi_{i\sigma}(r) \\ & - \left(e^2 \int \sum_j \frac{f_{j\sigma} \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r')}{|r - r'|} d^3r' \right) \psi_{j\sigma}(r) \\ & = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \end{aligned} \quad (4.34)$$

この式で左辺の第2項は電子間の静電クーロン(ハートレー)ポテンシャルによるもので、第3項が交換ポテンシャルによるものである。交換ポテンシャルを作り出している軌道は、求めようとする軌道 $\psi_{i\sigma}$ と同じスピン状態のものであることに注意しておく。もう一つ注意すべきことは、HF法では電子の自己相互作用が厳密に取り除かれている点である。すなわち、ハートレー・ポテンシャルに寄与する軌道に、自分自身($\psi_{i\sigma}$)が入っているが、交換ポテンシャルにも寄与しており、両者がちょうど打ち消し合っている。

(4.34)式の左辺第3項を

$$\left[e^2 \int \frac{\rho_x^{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.35)$$

と表わすと、

$$\begin{aligned} \rho_x^{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \sum_j f_{j\sigma} \psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= - \frac{\psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \sum_j f_{j\sigma} \psi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \psi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2} \end{aligned} \quad (4.36)$$

となる。(4.35)式の[]内を $V_x^{i\sigma}(\mathbf{r})$ と書くと、それは

$$V_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho_x^{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.37)$$

であり、これを軌道 $\psi_{i\sigma}$ に及ぼされる交換ポテンシャルと呼ぶ。それは、形式的にはある種の電荷密度 $\rho_x^{i\sigma}$ による静電相互作用であるかのように表わされる。 $\rho_x^{i\sigma}$ は n_x^σ とよく似た性質を持っている。

$$\rho_x^{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = -n^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.38)$$

$$\int \rho_x^{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3r' = -1 \quad (4.39)$$

$\rho_x^{i\sigma}$ に占有状態における状態 $i\sigma$ の重み

$$W_{i\sigma}(\mathbf{r}) = f_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 / n^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.40)$$

をかけて i について加えると(4.20)式の $n_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ となる。(4.37)式を $W_{i\sigma}(\mathbf{r})$ の重みで平均したものが Slater の statistical exchange potential と呼ばれるもので

$$\begin{aligned} V_{x, \text{Slater}}^\sigma(\mathbf{r}) &= \sum_i W_{i\sigma}(\mathbf{r}) V_x^{i\sigma}(\mathbf{r}) \\ &= e^2 \int \frac{n_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \end{aligned} \quad (4.41)$$

(4.22)式から明らかなように、 $V_{x, \text{Slater}}^\sigma(\mathbf{r})$ はすべての $\mathbf{r}$ で負である。

4-4 自由電子ガスでの表式

交換ホール、交換エネルギー、交換ポテンシャルの具体的表式の例として、自由電子ガスの場合を考えることにしよう。これは後程に密度汎関数法での局所(スピン)密度近似 L(S)DA の準備にもなる。(4.20)式の交換ホールの表式を得るために $\psi_{i\sigma}$ を平面波とすると

$$\sum_i f_{i\sigma} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}') = \frac{k_{F\sigma}^2}{2\pi^2} \frac{j_1(k_{F\sigma}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.42)$$

となる。 $j_1(x)$ は1次の球 Bessel 関数で $x \ll 1$ では $j_1(x) \simeq x/3$ である。フェルミ波数 $k_{F\sigma}$ はスピン σ の電子密度 n^σ を用いて

$$k_{F\sigma} = (6\pi^2 n^\sigma)^{1/3} \quad (4.43)$$

で与えられる。したがって

$$n_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -9n^\sigma \left\{ \frac{j_1(k_{F\sigma}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{k_{F\sigma}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\}^2 \quad (4.44)$$

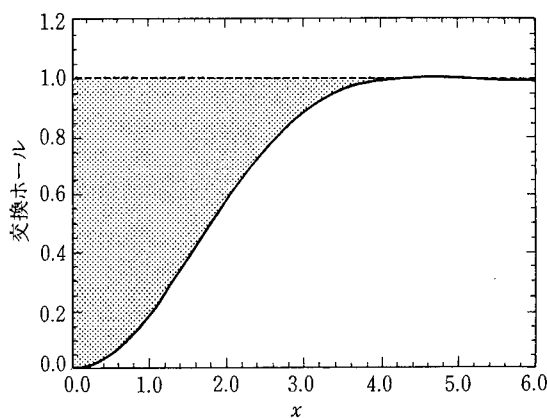
となる。(4.44)式の様子を第4図に示した。

(4.32)式の交換エネルギーを

$$E_x = \sum_\sigma \int n^\sigma(\mathbf{r}) \varepsilon_x^\sigma(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.45)$$

と表わし、

$$\varepsilon_x^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{2} \int \frac{n_x^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (4.46)$$



第4図 自由電子ガスにおける交換ホールの分布。
横軸は $x = k_{F\sigma}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ 。
縦軸は(4.18)式の第2因子で n^σ を1としたもの、すなわち、 $1 - 9\{j_1(x)/x\}^2$ 。
陰を入れた部分が交換ホールに対応する。

で交換エネルギー密度を定義しよう。ここに(4.44)式を代入すると、

$$\epsilon_x^\sigma = -\frac{3e^2}{4\pi} k_{F\sigma} \quad (4.47)$$

が得られる。ちなみに、スピン分極がないとして、電子ガスの理論でよく出てくる r_s パラメタ

$$\frac{4\pi}{3} (a_H r_s)^3 = \frac{1}{n} \quad (4.48)$$

ただし、 $a_H = \hbar^2/me^2$ は Bohr 半径、を用いるとエネルギーの単位を Rydberg ($me^4/2\hbar^2 = 1$ とする)として

$$\epsilon_x = -\frac{0.916}{r_s} \quad (4.49)$$

となる。

(4.41)式と(4.46)式を比べると、

$$V_{x, \text{Slater}}^\sigma(r) = 2\epsilon_x^\sigma(r) \quad (4.50)$$

であるから、自由電子ガスでは

$$V_{x, \text{Slater}}^\sigma = -\frac{3e^2}{2\pi} k_{F\sigma} \quad (4.51)$$

である。L(S)DA では、現実の非一様な電子ガスにおいても、電子密度の空間的変動が小さいとして、局所的にはその場所でのスピン電子密度 $n^\sigma(r)$ をもつ一様電子ガスで近似できると考える。そのことは、(4.43)式を

$$k_{F\sigma}(r) = \{6\pi^2 n^\sigma(r)\}^{1/3} \quad (4.52)$$

とすることに対応し、空間的に変動するフェルミ波数を考えることになる。したがって、(4.51)式より

$$\begin{aligned} V_{x, \text{Slater}}^\sigma(r) &= -\frac{3e^2}{2\pi} k_{F\sigma}(r) \\ &= -3e^2 \left\{ \frac{3}{4\pi} n^\sigma(r) \right\}^{1/3} \end{aligned} \quad (4.53)$$

となる。密度汎関数法の L(S)DA がきっちりと定式化されるまでは、(4.53)式にある調節可能な数因子 α (通常は $0.5 \leq \alpha \leq 1$) をかけた形が用いられ、Slater の $X\alpha$ 法と呼ばれていた。次回に説明するが、L(S)DA での交換ポテンシャルの主要項は、(4.53)式の (2/3) 倍になる。

4-5 交換ポテンシャルについての補足

ここで少し脱線をして、交換ポテンシャルについて多少の物理的考察を加えよう。(4.37)式の

$V_x^\sigma(r)$ はすべての r で負であるということにならないが、ほとんどの r で負であることは(4.38)、(4.39)式を見ればわかるし、 $i\sigma$ について平均してしまった Slater の交換ポテンシャル(4.41)式はすべての r で負である。すなわち、交換ポテンシャルは引力的である。ただし、同種スピンの電子間にしか働かない。このことを明らかに示す物理現象の一つとして、磁性体における内殻電子の分極による、核の見る内部磁場のことを簡単に説明しておこう。たとえば Fe の場合を考えてみよう^{3,4)}。Fe では $3d$ 状態がスピン分極しており、 $n_{3d}(r)$ が $n_{\bar{3}d}(r)$ より大きい。そのため、(4.53)式からわかるように、+スピンの電子が感じる交換ポテンシャルは -スピンの電子が感じるものより深くなる。この $3d$ 状態のスピン分極によって、核の位置に重みを持つ s 状態の分布が空間的に歪み、核の位置にスピン分極をひき起こす。深いエネルギーを持つ s 状態では波数関数の重みは $r < r_0$ にある。ただし、 r_0 は核から $3d$ 電子密度のピークまでの距離である。そのときは、+スピンの電子は -スピンの電子に比べて $r=r_0$ のあたりのより深い交換ポテンシャルを感じて波動関数が広がる。その結果、核の所の電子密度は -スピンのものの方が大きくなる。一方、エネルギーの浅い s 状態では波数関数の重みが $r > r_0$ にあり、逆の傾向となる。Fermi の接触型相互作用によって、核は上述の電子のスピン分極を感じ、それが核磁気共鳴などで核の感じる内部磁場として測定にかかる。

ところで交換ポテンシャルはなぜ引力的なのだろうか？ 交換ポテンシャルはもとをただせば Pauli 禁制によっており、それによれば同一スピン状態の電子は空間の同一の点に同時に存在することはできない。ということは同一スピンの電子間に反発力が働くことになりはしないか？ 答はノーである。空間の同一の点に振幅のある 1 電子波動関数を 2 つ持ってきても、2 電子の波動関数は電子座標の入れ替えに対して反対称化しなければならず、その結果として上記の Pauli 禁制は自動的に満たされることになる。すなわちフェルミ粒子という統計性によって同一スピンの電子どうしは自動的に避けあう。その効果が 2 電子分布関数に現れる交換ホールである。その結果、2 電子

間のクーロン斥力エネルギーが抑えられ、この抑えられた分が交換ポテンシャルの引力になっているのである。異なるスピンの2つの電子の場合は、2電子波動関数のスピン関数の部分が反対称になり、実空間の座標の入れ替えに対しては対称になる。その結果、フェルミ粒子という統計性では2つの電子が同時に同一の点に来る確率を減らすことになる。

4-6 Koopmans の定理

密度汎関数法と HF 法の違いに関して、もう一つ注意しておくことがある。それは、(4.34)式右辺に現れる軌道エネルギー $\epsilon_{i\sigma}$ についてである。HF 法では軌道エネルギーに関して Koopmans の定理がある。

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (4.54)$$

$$h_2 = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.55)$$

とすると、(4.34)式に左から $\psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})$ をかけて積分することにより、

$$\begin{aligned} \epsilon_{i\sigma} = & \langle i\sigma | h_1 | i\sigma \rangle + \sum_j \sum_{\sigma'} \langle i\sigma j\sigma' | h_2 | i\sigma j\sigma' \rangle \\ & - \sum_j \langle i\sigma j\sigma | h_2 | j\sigma i\sigma \rangle \end{aligned} \quad (4.56)$$

が得られる。 $\langle i\sigma j\sigma' | h_2 | i\sigma j\sigma' \rangle$ は Coulomb 積分、 $\langle i\sigma j\sigma | h_2 | j\sigma i\sigma \rangle$ は交換積分と呼ばれる。この $\epsilon_{i\sigma}$ を用いると、全エネルギー $E_T (= E_1 + E_2)$ は

$$\begin{aligned} E_T = & \sum_{i\sigma} f_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \sum_{j\sigma'} f_{i\sigma} f_{j\sigma'} \{ \langle i\sigma j\sigma' | h_2 | i\sigma j\sigma' \rangle \\ & - \langle i\sigma j\sigma | h_2 | j\sigma i\sigma \rangle \delta_{\sigma\sigma'} \} \end{aligned} \quad (4.57)$$

となる。

ある軌道 $i\sigma$ を占有していた電子を取り出して無限遠に持っていく。そこでの1電子のエネルギーをゼロとなるようにエネルギーの基準を決めることにする。もとの状態の全エネルギーを $E_T[f_{i\sigma}=1]$ 、あとの状態のものを $E_T[f_{i\sigma}=0]$ と表わすと

$$E_T[f_{i\sigma}=0] - E_T[f_{i\sigma}=1] = -\epsilon_{i\sigma} \quad (4.58)$$

となることを示すことができる。ただし、軌道 $i\sigma$ から電子を抜き去っても、他の軌道の波動関数は変化を受けないと仮定している。(4.58)式を Koopmans の定理という。すなわち、HF 法では軌道 $i\sigma$ のイオン化エネルギーが近似的に $-\epsilon_{i\sigma}$ で与えられることになる。いずれ説明することになるが、密度汎関数法では Janak の定理⁵⁾がこれに対応し、それによると

$$\frac{\partial}{\partial f_{i\sigma}} E_T = \epsilon_{i\sigma}[f_{i\sigma}] \quad (4.59)$$

となる。ただし、占有数として0から1の連続変数を考えている。したがって、イオン化エネルギーは

$$\begin{aligned} E_T[f_{i\sigma}=0] - E_T[f_{i\sigma}=1] \\ = - \int_0^1 \epsilon_{i\sigma}[f_{i\sigma}] df_{i\sigma} \end{aligned} \quad (4.60)$$

となる。右辺を $-\epsilon_{i\sigma}[f_{i\sigma}=1/2]$ と近似するのが Slater の遷移状態の近似と呼ばれるものである。

【参考文献】

- 1) T. Kotani: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2989.
- 2) 固体——構造と物性(岩波講座、現代の物理学、第I部)。
- 3) J. F. Janak: Phys. Rev. B **20** (1979) 2206.
- 4) H. Akai, M. Akai and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4257.
- 5) J. F. Janak: Phys. Rev. B **18** (1978) 7165.

当社出版物を お求めの方に

「固体物理」をはじめ、当社出版物および取り扱い書籍の注文に際しては、右のとおりご案内申し上げます。

㈱アグネ技術センター「固体物理」係

① 当社に直接注文の場合

お急ぎの場合は注文書(ハガキで結構です)をお送りください。代金は品物を受け取った後、折り返し送金ください。電話での注文は、間違いが起りやすく、応じられない場合もありますのでご了承ください。送金方法は郵便振替をお勧めいたします。1週間~10日くらいかかりますが、当社よりお送りする振替用紙では手数料無料です。

② 書店に注文する場合

書店を通してご注文いただく場合は、必ず出版社「㈱アグネ技術センター」と明記してください。いままでは他の出版社名となっているために、注文が当社に届くまで随分時間がかかっているものが多くあります。これは注文なさる方ばかりでなく、書店、取次店、出版社にとっても大変迷惑となりますので充分ご注意ください。

バンド計算における最近の発展

(その3)

JRCAT, 産業技術融合領域研究所 寺倉清之

ハートリーフォック法は電子の統計性を正しく取り入れており、多電子問題を扱う際の基本である。今回は電子の統計性に起因する交換ホール、交換エネルギー、交換ポテンシャルについての詳しい議論を行った。しかし、交換ポテンシャルが非局所的であるために具体的計算は面倒である。これを克服するために、Slaterによって種々の単純化が提案され、 $X\alpha$ 法という簡便法が盛んに用いられた時期があった。こうした流れとは全く別の観点から密度汎関数法が1964年にHohenbergとKohnによって提案され、KohnとShamによって有効一電子問題へとつながっていった。 $X\alpha$ 法は密度汎関数での局所密度近似と見なすことができる。

今日では、固体におけるほとんどの電子状態計算は、密度汎関数法によるものである。もちろん、電子相関を扱うための量子モンテカルロ法や、励起状態を扱うための多体問題的手法の開発も最近の重要な動きであり、それらについてもいずれ述べる機会があればと考えているが、今回と次回は密度汎関数法を説明しよう。

§5 密度汎関数法

5-1 基礎定理

核からの電子に及ぼされるポテンシャルを $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ とする。簡単のために系の基底状態に縮退がないとしよう。そうすれば、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ が与えられると基底状態は一義的に決まる。したがって基底状態での一電子密度 $n(\mathbf{r})$ も一義的に決まる。逆に、基底状態の一電子密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられた

ときに $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ が一義的に(定数分のシフトの任意性は無視して)決まるならば、基底状態の性質が $n(\mathbf{r})$ によって決まることになる。もともとのHohenbergとKohnによる1964年の論文¹⁾では、与えられた $n(\mathbf{r})$ に対応する $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ が存在することを仮定していた。これを v -representabilityという。その後の研究から、もっともらしい $n(\mathbf{r})$ についても、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ が存在しないことがあるということが示された。そこで $n(\mathbf{r})$ についての制約を緩めるために、Levyによって密度汎関数法の基本定理が少し書き換えられた²⁾。Levyの議論に出てくる $n(\mathbf{r})$ は、適当な反対称化された多電子系波動関数 ψ^n から得られるものであるという制約がついている。これを N -representabilityという。この方が、 v -representabilityよりは緩い条件である。なぜなら、 v -representabilityを満足する $n(\mathbf{r})$ なら $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ が存在するから、その系の基底状態の波動関数は存在することになる。しかし、その逆は必ずしも成り立たないからである。 $n(\mathbf{r})$ は一電子密度であるから、 ψ^n からは次の式によって与えられる。

$$n(\mathbf{r}) = \int |\psi^n(x, x', x'', \dots)|^2 d\xi dx' dx'' \dots \quad (5.1)$$

ここで前回と同様に、 x は実空間の座標とスピン座標を合わせたものとしている。上式で x に関してはスピン空間だけで積分している。

Levyの議論の筋道と結論だけを述べておこう。もう少し詳しく知りたい方は、文献3)を参照していただきたい。一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える ψ^n の中で、電子系の運動エネルギー T と電子間相互作用 V_{ee} の和の期待値を最小にするものを ψ_{min}^n

(その1)……Vol. 30 No. 12 (1995) p. 993-999.

(その2)……Vol. 31 No. 3 (1996) p. 199-204.

とする。すなわち、

$$F[n] = \min \{ \langle \psi^n | T + V_{ee} | \psi^n \rangle \} \\ = \langle \psi_{\min}^n | T + V_{ee} | \psi_{\min}^n \rangle \quad (5.2)$$

である。ところで、 $n(r)$ を与えるような ψ^n はいくらでもあることは一電子の場合を想定するだけで明らかである。たとえば、波動関数 $e^{ik \cdot r} \{n(r)\}^{1/2}$ は k によらずに $n(r)$ を与える。

(5.2)式には $v_{\text{ext}}(r)$ が全く入ってこないの、 $F[n]$ は特定の系にはよらない、 $n(r)$ のユニバーサルな汎関数である。この点は概念として本質的に重要である。これだけの準備をしておくで密度汎関数法の基礎は次の2つの定理で表現される。

(1) 基底状態エネルギー汎関数についての 変分原理

N -representable な $n(r)$ に対して、そのエネルギー汎関数 $E[n]$ を

$$E[n] = \int d^3r v_{\text{ext}}(r) n(r) + F[n] \quad (5.3)$$

と定義すると、系の基底状態のエネルギー E_{GS} は $E[n]$ の下限になっている。

(2) 基底状態の一電子密度表示可能性

基底状態のエネルギー E_{GS} は、基底状態の一電子密度 n_{GS} の汎関数として

$$E_{\text{GS}} = \int d^3r v_{\text{ext}}(r) n_{\text{GS}}(r) + F[n_{\text{GS}}] \quad (5.4)$$

と与えられる。

これら二つの定理の証明は文献3)にゆだねる。密度汎関数法のこうした議論が何を意味するかはわかりにくい。しかし、もし系によらないユニバーサルな汎関数 $F[n]$ が得られたならば、系の基底状態が一電子密度 $n(r)$ だけで決めることができるということは非常にありがたいメッセージである。それではどのようにして $F[n]$ を求めるかということが重要な課題となり、密度汎関数法を実用に供する鍵がそこにある。

5-2 Kohn-Sham の理論⁴⁾

$F[n]$ がわかれば、系の特徴を決める $v_{\text{ext}}(r)$ によって(5.3)式での $E[n]$ を最小にする n_{GS} が決められることになる。 $F[n]$ を求めるうえで問題となるのは運動エネルギーと電子間相互作用による部分である。前者に対してはThomas-Fermi近似

やその拡張がある。この方向の努力はまだ続けられているようであるが、信頼度の高い結果を得ることは困難そうである。

Kohn-Shamの理論は、運動エネルギーの部分に対して一つの答えを与えるものと考えられることができる。Kohn-Shamによると、 $F[n]$ を次のように分割する⁴⁾。

$$F[n] = T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \\ + E_{\text{xc}}[n] \quad (5.5)$$

右辺で最も明白な項は第2項で、これは電子間の静電エネルギーでHartree項とも呼ばれる。第1項は運動エネルギーであるが、この定義は注意を要する。仮想的に電子間相互作用のない系を考え、ある外部ポテンシャルのもとで、この仮想的な系の基底状態の一電子密度が、本物の系の基底状態の一電子密度 $n(r)$ に等しいとする。 $T_s[n]$ はこの仮想的な系の運動エネルギーである。 $E_{\text{xc}}[n]$ は本物の系において(5.5)式右辺のはじめの2項で書けていない残り全部を含んであり、交換相関エネルギーとよばれる。

$T_s[n]$ を導入することの意味は、はじめてKohn-Shamの理論を勉強したときにはなかなか理解しにくかった。これは、以下のようにして、多電子問題を有効一電子問題にすり替えるために導入されたものである。上述のように、基底状態の一電子密度が $n(r)$ となるような相互作用のない系というものは、外部ポテンシャル $v(r)$ で実現されていると考える。つまり

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v(r) \right\} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (5.6)$$

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (5.7)$$

である。ただし、 i についての和はスピンの自由度も考慮して、 ϵ_i の小さい順に電子数の分だけ行う。(5.6)式の $v(r)$ が、現実の系の相互作用とどのように関係しているかを明らかにするのがKohn-Shamの理論のポイントである。

$T_s[n]$ は定義により、仮想的な系に関する(5.6)、(5.7)式を用いて

$$T_s[n] = \sum_i \epsilon_i - \int d^3r v(r) n(r) \quad (5.8)$$

である. $n_{\text{GS}}(r)$ から微少量 $\Delta n(r)$ ずれた, 次式の $n(r)$ を考よう.

$$n(r) = n_{\text{GS}}(r) + \Delta n(r) \quad (5.9)$$

ただし, 電子数保存の条件として

$$\int d^3r \Delta n(r) = 0 \quad (5.10)$$

が満たされている. 微小パラメタ η を用いて $\Delta n(r) = \eta n'(r)$ と表わすと, 全エネルギーに対する変分原理は, 相互作用のない系でも当然成立するので,

$$\begin{aligned} T_s[n] + \int d^3r n(r) v(r) \\ = T_s[n_{\text{GS}}] + \int d^3r n_{\text{GS}}(r) v(r) + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (5.11)$$

が成り立つ. すなわち

$$\begin{aligned} \delta T_s[n] = T_s[n] - T_s[n_{\text{GS}}] \\ = - \int d^3r \Delta n(r) v(r) + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (5.12)$$

である. (5.5) 式右辺の第 2, 3 項を合わせて $G[n]$ と書くことにすると, 相互作用のある系における, (5.11) 式に対応する式として,

$$T_s[n] + \int d^3r n(r) v_{\text{ext}}(r) + G[n] = E_{\text{GS}} + O(\eta^2) \quad (5.13)$$

が成り立つ. (5.13) 式を $\Delta n(r)$ で展開し, その 1 次までとり, (5.12) 式を利用すると

$$\begin{aligned} \delta T_s[n] + \int d^3r \Delta n(r) v_{\text{ext}}(r) \\ + \int d^3r \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} \Delta n(r) \\ = \int d^3r \left\{ v_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} - v(r) \right\} \Delta n(r) \\ = 0 + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (5.14)$$

となる. $\delta G[n]/\delta n(r)$ は $G[n]$ の $n(r)$ に関する汎関数微分である. (5.10) 式の条件下で (5.14) 式が成り立つには, r によらない定数を除いて

$$\begin{aligned} v(r) = v_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} \\ = v_{\text{ext}}(r) + e^2 \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \mu_{\text{xc}}(r) \end{aligned} \quad (5.15)$$

ただし,

$$\mu_{\text{xc}}(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)} \quad (5.16)$$

である. μ_{xc} は交換相関ポテンシャルと呼ばれる. (5.6), (5.7), (5.15), (5.16) 式をセルフコンシステントに解いて, $\{\varepsilon_i\}, n(r)$ を決める. これらの式を Kohn-Sham 方程式と呼ぶ. 全エネルギーは (5.3), (5.5), (5.8) 式から求まる. ここで少し注意すべきことを 2, 3 述べておこう.

1) (5.12) 式を導く際に, $v(r)$ は $n(r)$ とは独立な量であるとした. その結果として得られた (5.15) 式では $v(r)$ は $n(r)$ によっている. $v(r)$ は $n(r)$ の汎関数であると始めから仮定しても, 同じく (5.15) 式が得られる. この扱いは文献 3) の 2-2 節を参照されたい. 一方, $n(r)$ と $v(r)$ を独立な量として扱うことについてのコメントも文献 3) の 3-2 節を参照されたい.

2) Kohn-Sham 方程式が完全にセルフコンシステントには解けていない場合, 全エネルギーとしては次の表式を用いないと変分原理を満たさない. 入力電子密度 $n^{\text{in}}(r)$ を用いて, (5.15), (5.16) 式より $v(r)$ が求まる. その $v(r)$ から (5.6) 式により ε_i, ψ_i が求まり, (5.7) 式で $n^{\text{out}}(r)$ が得られる. n^{out} に対する全エネルギーは

$$\begin{aligned} E[n^{\text{out}}] = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3r \{ \varphi^{\text{in}}(r) + \mu_{\text{ex}}^{\text{in}}(r) \} n^{\text{out}}(r) \\ + \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n^{\text{out}}(r) n^{\text{out}}(r')}{|r-r'|} \\ + E_{\text{xc}}[n^{\text{out}}] \end{aligned} \quad (5.17)$$

ただし,

$$\varphi^{\text{in}}(r) = e^2 \int d^3r' \frac{n^{\text{in}}(r')}{|r-r'|} \quad (5.18)$$

3) より簡単な全エネルギーの表式として Harris の汎関数 E_{Harris} が知られている^{5,6)}.

$$n^{\text{out}}(r) = n^{\text{in}}(r) + \delta n(r) \quad (5.19)$$

とし, $\delta n(r)$ が微少量であるとして, それに関して 1 次まで正しい式を求めよう. $\delta n(r) = \eta n''(r)$ として,

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[n^{\text{out}}] = E_{\text{xc}}[n^{\text{in}}] + \int d^3r \mu_{\text{xc}}^{\text{in}}(r) \delta n(r) \\ + O(\eta^2) \end{aligned} \quad (5.20)$$

に注意すると, (5.17) 式は

$$E[n^{\text{out}}] = E_{\text{Harris}} + O(\eta^2) \quad (5.21)$$

ただし,

$$E_{\text{Harris}} = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3r \left\{ \frac{1}{2} \varphi^{\text{in}}(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}^{\text{in}}(\mathbf{r}) \right\} \times n^{\text{in}}(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n^{\text{in}}] \quad (5.22)$$

である. E_{Harris} は一般には E_{GS} よりも大きくも小さくもなり得るという意味で変分原理を満たさないという不便さがある. しかし, ほとんどの実際の系では E_{GS} は E_{Harris} にとっては上限となることがわかっている. したがって, $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$ にパラメタを導入しておき, E_{Harris} が極大となるようにパラメタを決めると, かなり精度のよい結果が得られるようである. Harris 汎関数を用いるときは, 適切な初期値 $n^{\text{in}}(\mathbf{r})$ を用いて一度だけ Kohn-Sham 方程式を解き, その出力としての ε_i を用いて (5.22) 式で全エネルギー E_{Harris} を得る.

5-3 局所(スピン)密度近似⁴⁾

密度汎関数法の中心的課題は, $E_{\text{xc}}[n]$ としてどのようなものを用いるかということにある. 最も簡単で, これまで広く用いられていた近似は局所密度近似 (Local density approximation, LDA と略) である. それによれば

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d^3r \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \quad (5.23)$$

と表わす. 交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ としては, 電子密度が n である一様電子ガスの交換相関エネルギーの計算結果を用いる. これについては量子モンテカルロ法による厳密な数値解析の研究がある. (5.23) 式の意味は, 各点 $\mathbf{r}$ での電子状態が, その点での電子密度 $n(\mathbf{r})$ をもつ一様電子ガスのもので表わされるということである. したがって, この近似は密度の空間的ゆらぎが小さい場合に正当化される. すなわち

$$\left| \frac{1}{k_{\text{F}}(\mathbf{r})} \frac{\nabla n(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right| \ll 1 \quad (5.24)$$

でなければならないと考えられる. ただし, $k_{\text{F}}(\mathbf{r})$ は

$$k_{\text{F}}(\mathbf{r}) = \{3\pi^2 n(\mathbf{r})\}^{1/3} \quad (5.25)$$

で定義される局所フェルミ波数である. しかし, 現実の系では (5.24) 式の左辺の値が 1 を超すことは普通に起こっており, それにもかかわらず

LDA はかなりの成功を収めてきた. この理由は Gunnarsson ら⁷⁾ によって詳しく調べられてきたが, その詳細はここでは立ち入らない. このことについての概略は文献 3) を参照されたい. しかしながら, LDA にせよ, 後述の GGA にせよ, それらの持つ誤差はかなり大きい. LDA の場合についての 1 例を挙げれば, Mg 原子の全エネルギーの計算では, LDA は 1.84 Ry (≈ 25 eV) も過小評価する. ところで, 固体 Mg の凝集エネルギーは 1.53 eV/atom に過ぎない. Mg の結晶構造が fcc か hcp かなどという議論をするには, 0.1 $\sim$ 0.01 eV/atom の量を扱うことになる. ところが LDA はこうした場合においても成功してきたのである. その理由は, 原子の全エネルギーの計算で特に大きい誤差を生じているのは内殻電子の状態である. そこでは当然 (5.24) 式の左辺は大きくなっており LDA が悪い近似になっている. しかし, 内殻の状態は孤立原子でも固体でもほとんど変化がないので, その 2 つの状態での全エネルギーの差 (凝集エネルギー) をとれば消えてしまう.

このような cancellation のことを一般に Δ SCF という言葉で表わすことがある. つまり, 一つの状態だけに注目すると近似のもつ本来の誤差が直接に見えてくる. しかし, 少し環境が変わった 2 つの状態の差に注目すると, そうした系統的な誤差は消えてくれるということである. 実際, 物理的には系の全エネルギーの絶対値は特別な意味を持たないのである. とはいえ, LDA がもたらす全エネルギーの誤差は巨大であり, より高度な近似によって, より信頼度の高い計算を目指す試みが盛んに行われている. それらについての議論が次のテーマである.

最後に $\varepsilon_{\text{xc}}(n)$ の具体的表式を与えておこう. スピン分極も陽に取り入れるることとして, (5.23) 式を

$$E_{\text{xc}}[n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma} \int d^3r \varepsilon_{\text{xc}}^{\sigma}(n^+(\mathbf{r}), n^-(\mathbf{r})) n^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

と拡張しておこう. その上で

$$\varepsilon_{\text{xc}}^{\sigma} = \varepsilon_{\text{x}}^{\sigma} + \varepsilon_{\text{c}}^{\sigma} \quad (5.27)$$

のように交換項 $\varepsilon_{\text{x}}^{\sigma}$ と相関項 $\varepsilon_{\text{c}}^{\sigma}$ に分ける. $\varepsilon_{\text{x}}^{\sigma}$

については、前回の(4.47), (4.52)式より

$$\varepsilon_x^\sigma(n^\sigma(r)) = -\frac{3}{2}e^2 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \{n^\sigma(r)\}^{1/3} \quad (5.28)$$

となる。この式を(5.26)式に代入し、(5.16)式に対応して交換ポテンシャル

$$\mu_x^\sigma(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n^\sigma(r)} = -2e^2 \left\{ \frac{3}{4\pi} n^\sigma(r) \right\}^{1/3} \quad (5.29)$$

が得られる。前回述べたように、これは Slater の交換ポテンシャル(4.53)式の(2/3)倍になっている。

ε_c については種々の表式が与えられている。これまででは、Ceperley と Alder⁸⁾による量子モンテカルロ法に基づく計算結果を解析的に表現した Perdew と Zunger による表式⁹⁾や Vosko, Wilks と Nusair の表式¹⁰⁾が用いられることが多かった。これらの表式の持つ多少の欠点を改善し、しかも全 r_s の領域での単一の表式となっている Perdew と Wang¹¹⁾のものを具体的に示しておこう。

(4.48)式で与えられる r_s パラメタと、次式で与えられる ζ

$$\zeta = (n^+ - n^-) / (n^+ + n^-) \quad (5.30)$$

を用いると、独立変数を (n^+, n^-) から (r_s, ζ) に変えて

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(r_s, \zeta) = & \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \\ & + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \end{aligned} \quad (5.31)$$

ただし

$$f(\zeta) = [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2] / (2^{4/3} - 2) \quad (5.32)$$

である ($f(0)=0$, $f(1)=1$, $f'(0)=1.709921$ である)。 (5.31)式に現れる $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ および $-\alpha_c(r_s)$ の r_s 依存性を、すべて次の形の関数で表わすことにする。

$$\begin{aligned} G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) \\ = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \\ \times \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right] \end{aligned} \quad (5.33)$$

$\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ および $-\alpha_c(r_s)$ のそれぞれにおいて

第1表 [文献11)のTable Iより]

	$\varepsilon_c(r_s, 0)$	$\varepsilon_c(r_s, 1)$	$-\alpha_c(r_s)$
p	1.00	1.00	1.00
A	0.031091	0.015545	0.016887
α_1	0.21370	0.20548	0.11125
β_1	7.5957	14.1189	10.357
β_2	3.5876	6.1977	3.6231
β_3	1.6382	3.3662	0.88026
β_4	0.49294	0.62517	0.49671

て、 $A, \alpha_1, \beta_1, \dots, p$ のとるべき値が第1表に示してある。ただし、ここでの ε_c は Hartree 原子単位 ($e^2 = \hbar = m_e = 1$ でエネルギーの単位は 1 Hartree = 27.2116 eV) で表わされている。なお、(5.31)式の ε_c に対応する相関ポテンシャルの具体的表式も文献11)のAppendix Aに示されている。

〔参考文献〕

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- 2) M. Levy: Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **76** (1979) 6062.
- 3) 固体——構造と物性(岩波講座, 現代の物理学 7, 第1部).
- 4) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- 5) J. Harris: Phys. Rev. **B31** (1985) 1770.
- 6) 寺倉清之: 計算物理学の方法(岩波講座, 応用数学 8, 第2章)
- 7) O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqvist: Phys. Rev. **B20** (1979) 3136.
- 8) D. M. Ceperley and B. J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- 9) J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. **B23** (1981) 5048.
- 10) S. H. Vosko, L. Wilks and M. Nusair: Can J. Phys. **58** (1980) 1200.
- 11) J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. **B45** (1992) 13244.

固体物理

直接予約購読のおすすめ

本誌「固体物理」の確実でお得な入手方法として、当社直接の予約購読をおすすめいたします。毎月当社よりお手もとに郵送させていただきます。

購読期間は1年間(特集号を含む12冊)で、1月から、あるいは4月からの開始となります。どちらかの購読期間をお選びのうえ、お申し込みください。

バンド計算における最近の発展

(その4)

JRCAT, 産業技術融合領域研究所 寺倉清之

前回は(と言っても, 1年以上も前になるが), 密度汎関数法の基礎と局所スピン密度近似(LSDA)について説明した。LSDAは約20年間にもわたって, 多くの系に適用され, 近似の単純さから期待されるよりもずっとはるかに多くの優れた成果を引き出し続けた。それらの例のいくつかは文献1), 2)に紹介されている。しかし, 一方ではその欠点も徐々に積み上げられ, LSDAを越えることの必要性が強く認識されるようになった。今回はLSDAの次のステップとして, (スピン)密度の空間微分も考慮する近似(一般化された密度勾配展開近似: GGA (generalized gradient approximation) と略)に進むため, また更にその先への発展の準備として, Kohn-Sham(KS)理論での交換エネルギーと相関エネルギーについて, より突っ込んだ議論をしておくことにしよう。

5-4 局所スピン密度近似の欠点

Local Spin Density Approximation(LSDA)(スピン分極のない場合のLDAも含めておく)の欠陥のうちで, 筆者にとって最もショッキングなものは, Feの基底状態が正しく再現されないことであった³⁾。Feの基底状態はbccで強磁性である。確かにbcc構造をはじめから仮定すると, LSDAでも強磁性状態が安定となり, 磁気モーメントの大きさも妥当である。一つの問題点としては, LSDAでは格子定数が, 2%ほど短く見積もられることである。これは体積で見ると6%もの過小評価になるので, 結構大きな問題ではある。しかし, 金属の凝集性質がバンド計算のような一電子

近似で(全エネルギーについては, この言い方は正しくないが)それほど正確に再現されるとは考えられないという見方が支配的であった頃に教育を受けた者には, その程度の定量的不一致は止むを得ないという思いもあった。しかし, その後のテストにより, LSDAでは実は非磁性のfcc構造の方が, bccの強磁性状態より安定なことがわかったことは非常にショッキングであった。(実は, hcpの非磁性状態が更に安定であることがその後示された⁴⁾。) というのは, Feがなぜbccの強磁性状態を好むかということについては, それなりの明確な物理的描像が存在していたので, そうした定性的な描像すら, LSDAは再現できないのかということになったからである。

LSDAの欠点としてこれまでに指摘されたものは,

1. 3d遷移金属の構造と磁性の安定性が正しく再現されない^{4,5)}。
 2. 一般に, 平衡格子定数が1~2%程度短く見積もられることが多い。
 3. 化学反応過程での活性化エネルギーが極端に過小評価される^{6,7)}。
 4. 少し難しい話になるが, 遷移金属酸化物などで見られる, 軌道分極が再現できない^{8,9)}。
- などがある。こうした, 現象として見ることでできる量における欠点以前に, LSDAで計算される系の全エネルギーには大変大きい誤差があることを, 既に前回に指摘した。たとえば, Mgの全エネルギーは約1.8 Ryも高く見積もられてしまう。(この量の定量的信頼度は計算に用いられる基底の選び方などで影響されるが, この誤差の大きさのオーダーは計算の詳細によらない。) 物理現象

(その1).....Vol. 30 No. 12 (1995) p. 993-999.

(その2).....Vol. 31 No. 3 (1996) p. 199-204.

(その3).....Vol. 31 No. 10 (1996) p. 823-827.

には全エネルギーそのものは現れてこないで、全エネルギーの変化分や差が問題になる。これを Δ SCF ということで前回に説明した。しかし、上記のような大きい誤差があると、差にもある程度の誤差が生じることは避けられないであろう。そのことが上記の3番目の問題点として浮かび上がったと考えることができる。このような LSDA の欠点を補うために、GGA が提案され、最近はその主流となりつつある。前述の Fe の問題は、GGA によって解決されることがわかっている^{4,10)}。しかし、GGA には種々のバリエーションがあり、それらの妥当性、効用、限界などがなかなか明確にならないという問題がある。そこで、GGA の具体的な話しに進む前に、基礎的なことを勉強しておこうというのが、今回のセミナーの狙いである。

5-5 Kohn-Sham 理論での交換エネルギーと相関エネルギーの定義

密度汎関数法に基づく具体的な計算をするには、ほとんどの場合に KS 方程式を解くことになる。したがって、交換エネルギーと相関エネルギーについても、KS 理論の枠の中で定義されなければならない。§5-2 で述べたように、KS の理論では多電子問題を有効場の中の一電子問題にすり替える。§5-1 での理論と対応させると、KS 理論では有効場の中の相互作用のない仮想的な電子系を扱うので、(5.2)式の $F[n]$ は電子間の相互作用 V_{ee} を除いた

$$F_{KS}[n] = \langle \phi_{\min}^n | T | \phi_{\min}^n \rangle \quad (5.34)$$

で置き換えられたことになり、一方、(5.15)式の $v(r)$ が(5.3)式などに現れる $v_{\text{ext}}(r)$ に置き換わる。§5-1 では、多電子系の基底状態の電子密度を n_{GS} としたが、それを与える波動関数を ψ_{GS} としておこう。一方、同じ n_{GS} を与える、相互作用のない仮想的な電子系の基底状態の波動関数を ϕ_{GS} と書くことにしよう。これは Slater 行列式で与えられる。(5.5)式の交換・相関エネルギー E_{xc} を

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (5.35)$$

のように、交換エネルギー $E_x[n]$ と相関エネルギー $E_c[n]$ に分離する。KS 理論での $E_x[n]$ を

$$E_x[n_{GS}] = \langle \phi_{GS} | V_{ee} | \phi_{GS} \rangle - U[n_{GS}] \quad (5.36)$$

で定義する。ただし、 $U[n]$ は電子密度 $n(r)$ を持つ系の、(4.31)式で与えられる古典的な電子間クーロン相互作用エネルギーである。 $E_x[n_{GS}]$ の具体的な表式は(4.20)、(4.32)式に与えられている。一方、 E_c は

$$E_c = \langle \psi_{GS} | T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle - \langle \phi_{GS} | T + V_{ee} | \phi_{GS} \rangle \quad (5.37)$$

で与えられる。 ψ_{GS} は $(T + V_{ee})$ を最小にするのに対して、 ϕ_{GS} は T を最小にするのであるから、

$$E_c < 0 \quad (5.38)$$

がわかる。

KS 理論での相関エネルギーは、(5.37)式で与えられるように、運動エネルギーからの寄与 T_c と電子間相互作用からの寄与 V_c とからなり、

$$E_c = T_c + V_c \quad (5.39)$$

と書くと、

$$T_c = \langle \psi_{GS} | T | \psi_{GS} \rangle - \langle \phi_{GS} | T | \phi_{GS} \rangle \quad (5.40)$$

$$V_c = \langle \psi_{GS} | V_{ee} | \psi_{GS} \rangle - \langle \phi_{GS} | V_{ee} | \phi_{GS} \rangle \quad (5.41)$$

である。運動エネルギーからの寄与があるのは、KS 理論での運動エネルギー $T_s[n_{GS}]$ (上記 T_c の第2項)は相互作用のない仮想的電子系のものではないからである。この描像から、明らかに $T_c > 0$ が予想される。実際、 ϕ_{GS} は T を最小にするものであるから、(5.40)式は $T_c > 0$ であることを示している。(5.38)式が満たされるには、 $V_c < 0$ でなければならないが、それは、避け合いながら運動する電子系では電子間の実効的な反発は小さくなるからである。運動エネルギーからの電子相関への寄与があるために、 E_c (あるいは、 E_{xc}) に対する形式的に厳密な表式を得るには、以下のような結合定数積分 (coupling constant integration) の方法が用いられる¹¹⁾。

電子間相互作用の強さを α 倍する。このとき、外部ポテンシャルを $v_{\text{ext}}^\alpha(r)$ として、基底状態の電子密度が α によらずに $n(r)$ であるとする (添字の“GS”を以下では省略)。(5.103)式で与える。) 全ハミルトニアン

$$H_\alpha = T + H_\alpha' \quad (5.42)$$

はスケーリングパラメータ α を用いて

$$H'_\alpha = \alpha V_{ee} + \int d^3r v_{\text{ext}}^\alpha(r) n(r) \quad (5.43)$$

である. H'_α の基底状態のエネルギー E_α に対して

$$\frac{d}{d\alpha} E_\alpha = \left\langle \frac{dH'_\alpha}{d\alpha} \right\rangle_\alpha = \langle V_{ee} \rangle_\alpha + \frac{d}{d\alpha} \int d^3r v_{\text{ext}}^\alpha(r) n(r) \quad (5.44)$$

ただし,

$$\langle V_{ee} \rangle_\alpha = \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{q_\alpha(r, r')}{|r - r'|} \quad (5.45)$$

となる. $\langle \dots \rangle_\alpha$ はスケーリングパラメタ α の系の基底状態についての期待値である. $q_\alpha(r, r')$ は, (4.30) 式における (4.8) 式の $q(r, r')$ の $\langle \dots \rangle$ を $\langle \dots \rangle_\alpha$ としたものである. フォールドオペレータ $\Psi(r)$ の反交換関係を用いて少し変形すると,

$$q_\alpha(r, r') = -n(r) \delta(r - r') + \langle n(r) n(r') \rangle_\alpha \quad (5.46)$$

となる. $n(r) = \langle \Psi^\dagger(r) \Psi(r) \rangle_\alpha$ は α によらないが, 2 項目の電子密度の相関は当然ながら電子間相互作用の強さに依存する. (5.44) 式を α について積分して,

$$E_1 - E_0 = \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\bar{q}(r, r')}{|r - r'|} + \int d^3r v_{\text{ext}}(r) n(r) - \int d^3r v_{\text{ext}}^0(r) n(r) \quad (5.47)$$

ただし,

$$\bar{q}(r, r') = \int_0^1 d\alpha q_\alpha(r, r') \quad (5.48)$$

となる. ここで $v_{\text{ext}}^\alpha(r)|_{\alpha=1} = v_{\text{ext}}(r)$ は本当の多電子系における外部ポテンシャルである. 一方 $v_{\text{ext}}^\alpha(r)|_{\alpha=0} = v_{\text{ext}}^0(r)$ は, 相互作用のない仮想的な電子系で, その基底状態の一電子密度として $n(r) (=n_{\text{GS}}(r))$ を与える外部ポテンシャルであるから, それは KS 理論での有効一電子ポテンシャルである.

したがって,

$$T_s[n] = E_0 - \int d^3r v_{\text{ext}}^0(r) n(r) \quad (5.49)$$

は KS 理論での運動エネルギーとなり, (5.47) 式での E_1 (本当の多電子系の基底状態エネルギー) は

$$E_{\text{GS}} = E_1 = T_s[n] + \int d^3r v_{\text{ext}}(r) n(r)$$

$$+ \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\bar{q}(r, r')}{|r - r'|} \quad (5.50)$$

で与えられる. (5.45), (5.48) 式より, (5.50) 式の第 3 項は $\int_0^1 d\alpha \langle V_{ee} \rangle_\alpha$ と書くこともできる. 交換・相関エネルギー $E_{xc}[n]$ は

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\alpha \langle V_{ee} \rangle_\alpha - U[n] \quad (5.51)$$

であり, (5.36) 式の $E_x[n]$ に対応する表式になっている. 2 体分布関数 $\bar{g}(r, r')$ を

$$\bar{g}(r, r') = n(r) n(r') \bar{g}(r, r') \quad (5.52)$$

で定義すると, (5.51) 式の $E_{xc}[n]$ は

$$E_{xc}[n] = \frac{e^2}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{n(r) n_{xc}(r, r')}{|r - r'|} \quad (5.53)$$

ただし

$$n_{xc}(r, r') = n(r') \{ \bar{g}(r, r') - 1 \} \quad (5.54)$$

と表わすことができる. すなわち, 交換・相関エネルギーは, 電子とその交換・相関ホールとの間のクーロン相互作用として書かれる.

$$\int d^3r' q_\alpha(r, r') = (N-1) n(r) \quad (5.55)$$

となることを用いると,

$$\int d^3r' n_{xc}(r, r') = -1 \quad (5.56)$$

なる総和則が得られる. (5.53), (5.56) 式はハートリー・フォック法 (§4) での (4.32), (4.24) 式に対応している.

(5.35) 式のように, E_{xc} を E_x と E_c に分離したことに対応して, (5.54) 式の右辺の n_{xc} を n_x と n_c に分離すると, 以下の関係が成り立つ.

$$n_{xc} = n_x + n_c \quad (5.57)$$

$$n_x(r, r') \leq 0 \quad (5.58)$$

$$\int d^3r' n_x(r, r') = -1 \quad (5.59)$$

$$\int d^3r' n_c(r, r') = 0 \quad (5.60)$$

$n_x(r, r')$ は KS 軌道を用いて, (4.20) 式で与えられるものである.

密度汎関数法における KS 理論での交換エネルギー E_x は, ハートリー・フォック法での交換エネルギーとは同じではない. ハートリー・フォック法との相違を理解するには次のように考えればよ

い. 密度汎関数法的に考えるハートリー・フォック法としては, (5.34)式に対応するものは

$$F_{\text{HF}}[n] = \langle \phi_{\text{HF}, \min}^n | T + V_{\text{ee}} | \phi_{\text{HF}, \min}^n \rangle \quad (5.61)$$

である. 一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えるような単一の Slater 行列式で, $(T + V_{\text{ee}})$ の期待値が最小になるものとして F_{HF} は定義される. すなわち, 波動関数には単一の Slater 行列式という制限をつけるが, 考えている系は相互作用のある多電子系なのである. KS 理論では, 相互作用のない仮想的な電子系という概念を導入することによって定義された(5.36)式の E_x は以下で示すようないくつかの単純な関係式を満たす.

ここではまず, スピン分極の効果を調べておく. 一般に, スピン分極として

$$n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r}) \quad (5.62)$$

を考える. KS 理論では, 電子間の相互作用はないので,

$$E_x[n_+, n_-] = E_x[n_+, 0] + E_x[0, n_-] \quad (5.63)$$

が成り立つ. 通常のハートリー・フォック法では, これに対応する関係式はない. $n_+(\mathbf{r}) = n_-(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$ の場合には, 上式は

$$\begin{aligned} E_x[n] &= E_x[n/2, n/2] = 2E_x[n/2, 0] \\ &= 2E_x[0, n/2] \end{aligned} \quad (5.64)$$

が成り立ち, したがって

$$E_x[n_+, n_-] = \frac{1}{2} \{ E_x[2n_+] + E_x[2n_-] \} \quad (5.65)$$

が得られる. この関係式を用いれば, スピン分極のある場合の交換エネルギーは, スピン分極のない場合の交換エネルギーを用いて表わすことができる. このような簡単な関係式は, 相関エネルギー E_c については成り立たない.

5-6 交換エネルギー, 相関エネルギーと電子座標スケールリング

密度汎関数法での基本的な量は1電子密度 $n(\mathbf{r})$ であるが, それに対して以下のような座標のスケールリングを導入する.

$$n_\lambda(x, y, z) = \lambda^3 n(\lambda x, \lambda y, \lambda z) \quad (5.66)$$

$$n_{\lambda\lambda^{xy}}(x, y, z) = \lambda^2 n(\lambda x, \lambda y, z) \quad (5.67)$$

$$n_{\lambda^x}(x, y, z) = \lambda n(\lambda x, y, z) \quad (5.68)$$

これらスケールリングに対して, E_x や E_c がどのように振る舞うかが Levy らによって, 詳しく調べられている^{12~17)}. E_x や E_c が満たすべきこれらの厳密な性質は GGA の妥当性の判定, 改良の際の指針として重要な役割を果たす. $\lambda > 1$ での $n_\lambda(\mathbf{r})$ は, もとの $n(\mathbf{r})$ を狭い領域に圧縮することに対応し, $\lambda < 1$ ならその逆である. したがって, $\lambda \rightarrow \infty (0)$ は高(低)密度の極限をとることになる.

$n_\lambda(\mathbf{r})$ についての E_x を考えるということは, $n_\lambda(\mathbf{r})$ を基底状態の1電子密度とする系での E_x を求めるということである. $\psi(\{r_i\}) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ が, 1電子密度 $n(\mathbf{r})$ を持つ系の基底状態の波動関数であるとする. $n_\lambda(\mathbf{r})$ を持つ系の基底状態の波動関数を $\psi_\lambda(\{r_i\})$ と表わすと,

$$\psi_\lambda(\{r_i\}) = \lambda^{3N/2} \psi(\{\lambda r_i\}) \quad (5.69)$$

が成り立つかどうかを調べてみよう. 多電子系をそのままに扱う場合には,

$$\begin{aligned} (T + V_{\text{ee}}(\{r_i\}) + V_{\text{ext}}(\{r_i\})) \psi(\{r_i\}) \\ = E \psi(\{r_i\}) \end{aligned} \quad (5.70)$$

が成り立つ. ここで, すべての電子座標を $\{r_i\} \rightarrow \{\lambda r_i\}$ とスケールして(5.70)式を整理すると,

$$\begin{aligned} (T + \lambda V_{\text{ee}}(\{r_i\}) + \lambda^2 V_{\text{ext}}(\{\lambda r_i\})) \psi(\{\lambda r_i\}) \\ = \lambda^2 E \psi(\{\lambda r_i\}) \end{aligned} \quad (5.71)$$

となる. (5.71)式から明らかなことは, 電子間相互作用が λ 倍されているので, $\lambda \neq 1$ の場合には $\psi(\{\lambda r_i\})$ はいかなる外場においても真の多電子系の固有状態にはなっていない. したがって, (5.69)式は成り立たない. 一方, KS 理論での基底状態波動関数については, (5.70), (5.71)式で V_{ee} の項はなく, 有効1電子ポテンシャルを V_{ext} としたものになっている. すなわち, (5.69)式のようにスケール変換した波動関数を基底状態とするような外部ポテンシャルは $\lambda^2 V_{\text{ext}}$ で与えられる. したがって, $n_\lambda(\mathbf{r})$ に対する E_x は(5.36)式において, ϕ_{GS} に(5.69)式のスケール変換を行えば得られることになる. このことから直ちに

$$E_x[n_\lambda] = \lambda E_x[n] \quad (5.72)$$

が得られる. この関係式も, ハートリー・フォック法での交換エネルギーについては成り立たない.

$E_c[n]$ (または $E_{\text{xc}}[n]$) についてのスケールリング

の性質を導くには、結合定数積分の方法を併用する^{12,15)}。電子間相互作用が α 倍になった系での交換・相関エネルギーを

$$E_{xc}^\alpha[n] = \langle \psi^\alpha | T + \alpha V_{ee} | \psi^\alpha \rangle - \alpha U[n] - T_s[n] \quad (5.73)$$

で定義する。ここで電子座標スケール $\{r_i\} \rightarrow \{\lambda r_i\}$ を行うと、(5.71)式で V_{ee} を α 倍することになって、

$$(T + \alpha \lambda V_{ee}(\{r_i\}) + \lambda^2 V_{ext}^\alpha(\{\lambda r_i\})) \psi^\alpha(\{\lambda r_i\}) = \lambda^2 E_\alpha \psi^\alpha(\{\lambda r_i\}) \quad (5.74)$$

したがって、 $\alpha\lambda=1$ ならば、電子間相互作用はフルに働いていることになり、

$$\psi_\lambda^\alpha(\{r_i\}) = \lambda^{3N/2} \psi^\alpha(\{\lambda r_i\}) \quad (5.75)$$

とすると、 V_{ext}^α が適当に選ばれれば、 $\psi_\lambda^\alpha(\{r_i\})$ は、一電子密度が $n_\lambda(r)$ である真の多電子系の基底状態の固有関数である。(5.73)式で積分変数を変換し、 $\alpha\lambda=1$ ならば

$$E_{xc}^\alpha[n] = \alpha^2 \{ \langle \psi_\lambda^\alpha | T + V_{ee} | \psi_\lambda^\alpha \rangle - U[n_\lambda] - T_s[n_\lambda] \} \quad (5.76)$$

となる。 $\{ \}$ 内の量は $E_{xc}[n_\lambda]$ と書ける。すなわち(5.76)式は、

$$E_{xc}^\alpha[n] = \alpha^2 E_{xc}[n_{1/\alpha}] \quad (5.77)$$

あるいは

$$E_{xc}^\alpha[n_\lambda] = \lambda^2 E_{xc}[n] \quad (5.78)$$

と表わすことができる¹⁵⁾。

(5.77)あるいは(5.78)式において、交換エネルギーの部分だけについて考えてみよう。明らかに

$$E_x^\alpha[n] = \alpha E_x[n] \quad (5.79)$$

は成り立つ。また、(5.72)式より

$$E_x[n_{1/\alpha}] = \frac{1}{\alpha} E_x[n] \quad (5.80)$$

である。この両式から

$$E_x^\alpha[n] = \alpha^2 E_x[n_{1/\alpha}] \quad (5.81)$$

が成り立つ。(5.77)、(5.81)式より

$$E_c^\alpha[n] = \alpha^2 E_c[n_{1/\alpha}] \quad (5.82)$$

が成り立つ。つまり、(5.77)、(5.78)式は E_x と E_c のそれぞれについて成り立つ。(5.82)式を利用することによって種々の厳密な関係式を導きだすことができる。たとえば、(5.82)式の両辺を α で微分すると

$$\frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} = 2\alpha E_c[n_{1/\alpha}] + \alpha^2 \frac{\partial E_c[n_\lambda]}{\partial \alpha} \alpha^{-1}$$

$$= 2\alpha E_c[n_\lambda] - \frac{\partial E_c[n_\lambda]}{\partial \lambda} \quad (5.83)$$

ただし、 $\lambda = \alpha^{-1}$ 。ここで $\alpha = \lambda = 1$ とおくと

$$\left. \frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=1} = 2E_c[n] - \left. \frac{\partial E_c[n_\lambda]}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} \quad (5.84)$$

となり、結合定数による微分と、スケーリングパラメタによる微分の間の関係が得られたことになる。

少し議論が錯綜してきたが、もう少し我慢していただいて、(5.40)の T_c と(5.41)の V_c についての E_c による表式を導き出しておこう。電子間相互作用を α 倍にしたときの $E_{xc}^\alpha[n]$ ((5.73)式)に対応する(5.2)式は

$$F^\alpha[n] = \langle \psi_{n,\min}^\alpha | T + \alpha V_{ee} | \psi_{n,\min}^\alpha \rangle \quad (5.85)$$

である。この式の意味は、一電子密度 $n(r)$ を与える波動関数の中で $T + \alpha V_{ee}$ の期待値を最小にするものが $\psi_{n,\min}^\alpha$ であるということである。すなわち、波動関数を

$$\psi_{n,\min}^\alpha + \frac{\partial \psi_{n,\min}^\alpha}{\partial \alpha} \delta \alpha = \psi_{n,\min}^\alpha + \delta \psi_{n,\min}^\alpha \quad (5.86)$$

と変化させたとき、

$$\langle \psi_{n,\min}^\alpha | T + \alpha V_{ee} | \delta \psi_{n,\min}^\alpha \rangle + \langle \delta \psi_{n,\min}^\alpha | T + \alpha V_{ee} | \psi_{n,\min}^\alpha \rangle = 0 \quad (5.87)$$

(5.39)にならって

$$E_c^\alpha[n] = T_c^\alpha[n] + \alpha V_c^\alpha[n] \quad (5.88)$$

を定義すると、 T_c^α 、 V_c^α は(5.40)、(5.41)式で ψ_{GS} を ψ^α に置き換えればよい。そこで(5.87)の意味するところは

$$\frac{\partial T_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} + \alpha \frac{\partial V_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} = 0 \quad (5.89)$$

である。(5.89)を用いると、(5.88)を α で微分することにより

$$\frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} = V_c^\alpha[n] \quad (5.90)$$

が得られる。したがって、 $\alpha=1$ とすると、(5.88)式と(5.90)式より、

$$T_c[n] = E_c[n] - \left. \frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=1} \quad (5.91)$$

となる。あるいは(5.90)式を(5.84)式の左辺に代入すると、

$$T_c[n] = -E_c[n] + \frac{\partial E_c[n]}{\partial \alpha} \Big|_{\lambda=1} \quad (5.92)$$

が得られる^{12,13)}.

さて、(5.92)式の関係は局所密度近似の場合に適用して、運動エネルギーからの相関エネルギーへの寄与の程度を見積もってみよう。局所密度近似では、(5.23)式より

$$\begin{aligned} E_c[n_\lambda] &= \int d^3r \varepsilon_c(n_\lambda(r)) n_\lambda(r) \\ &= \int d^3r \varepsilon_c(\lambda^3 n(\lambda r)) \lambda^3 n(\lambda r) \end{aligned} \quad (5.93)$$

積分変数を r から λr に変えることにより、

$$E_c[n_\lambda] = \int d^3r \varepsilon_c(\lambda^3 n(r)) n(r) \quad (5.94)$$

となる。したがって、

$$\frac{\partial E_c[n_\lambda]}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=1} = \int d^3r 3n^2(r) \frac{d}{dn} \varepsilon_c(n) \Big|_{n=n(r)} \quad (5.95)$$

である。したがって、

$$T_c[n] = \int d^3r t_c(n(r)) n(r) \quad (5.96)$$

で $t_c(n)$ を定義すると、(5.92)式より

$$t_c(n) = 3n \frac{d\varepsilon_c(n)}{dn} - \varepsilon_c(n) \quad (5.97)$$

が得られる。これは文献18)の(3.15)式と一致する。ただし、これに対応する交換相互作用の寄与はないので、文献18)の(3.15)式の添字は c でなければならない。Levy と Perdew¹²⁾によると、現実の金属に対する r_s パラメタの領域では、 $r_s=2, 4, 6$ に対応する (ε_c, t_c) の具体的な値はエネルギーの単位を Hartree として、 $(-0.045, 0.025)$, $(-0.032, 0.015)$, $(-0.026, 0.011)$ である。

(5.82)式を用いて、 $E_x[n]$ についてのスケーリング則((5.72)式)に対応する $E_c[n]$ のスケーリング則を導こう。(5.90)式で $V_c^\alpha[n]$ は負であるから、 $(\partial/\partial \alpha) E_c^\alpha[n] < 0$ である。さらにまた、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{1}{\alpha} E_c^\alpha[n] \right\} &= -\frac{1}{\alpha^2} E_c^\alpha[n] + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} \\ &= \frac{1}{\alpha^2} \left\{ \alpha \frac{\partial E_c^\alpha[n]}{\partial \alpha} - E_c^\alpha[n] \right\} \end{aligned} \quad (5.98)$$

ここで(5.88)式と(5.90)式を用いると

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left\{ \frac{1}{\alpha} E_c^\alpha[n] \right\} = -\frac{1}{\alpha^2} T_c^\alpha[n] < 0 \quad (5.99)$$

が得られる。このことを用いると、(5.72)式より、 $0 < \alpha < 1$ ($\lambda > 1$) では

$$E_c[n] < \frac{1}{\alpha} E_c^\alpha[n] = \alpha E_{xc}[n_{1/\alpha}] \quad (5.100)$$

したがって、 $\lambda = 1/\alpha > 1$ について

$$E_c[n_\lambda] > \lambda E_c[n] \quad (5.101)$$

同様にして、 $0 < \lambda < 1$ では

$$E_c[n_\lambda] < \lambda E_c[n] \quad (5.102)$$

となることがわかる¹²⁾。(5.82)式を利用した、別の関係式として、(5.43)式の $v_{\text{ext}}^\alpha(r)$ の具体的表式を結果だけ示しておこう¹⁹⁾。

$$\begin{aligned} v_{\text{ext}}^\alpha(r) &= v_{\text{ext}}^0(r) - \alpha u(r) - \alpha v_x(r) \\ &\quad - \alpha^2 \frac{\delta E_c[n_{1/\alpha}]}{\delta n(r)} \end{aligned} \quad (5.103)$$

ただし、 $u(r)$ は $n(r)$ からくるクーロン・ポテンシャル、 $v_x(r)$ は

$$v_x(r) = \delta E_x[n] / \delta n(r) \quad (5.104)$$

で定義される交換ポテンシャルである。既に述べたように、 $v_{\text{ext}}^0(r)$ は KS 方程式での有効1電子ポテンシャルである。 $\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[n_\lambda]$ が有限であることが証明されているので、(5.103)式で右辺の最後の項は $\alpha \rightarrow 0$ で特異的になることはない。 $\alpha=1$ では、 v_{ext}^0 に含まれている電子間相互作用から繰り込まれた寄与がすべて引き去られるので、 $v_{\text{ext}}^\alpha|_{\alpha=1}$ は真の外部ポテンシャルになる。

(5.66)-(5.68)式のスケーリングに対する、多くの関係式が得られているが、それらのいくつかを以下にまとめておく。導出に関しては文献16)に関連の文献がまとめられている。

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_x[n_\lambda^x] > -\infty \quad (5.105)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_x[n_{\lambda\lambda^y}] > -\infty \quad (5.106)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[n_\lambda] > -\infty \quad (5.107)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[n_\lambda^x] = 0 \quad (5.108)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[n_{\lambda\lambda^y}] = 0 \quad (5.109)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[n_\lambda^x] = 0 \quad (5.110)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[n_{\lambda\lambda^y}] = 0 \quad (5.111)$$

5-7 その他の厳密な関係式

これまでに述べたような、スケーリングの関係に加えて、 E_{xc} についてのいくつかの要請がある。

(5.53)式において、

$$E_{xc}[n(r)] = \frac{e^2}{2} \int d^3r n(r) \varepsilon_{xc}(r) \quad (5.112)$$

とすると、孤立系(原子, 分子, など)については $|r|$ が十分に大きい所では, (5.56)式より

$$\varepsilon_{xc}(r) \sim -1/r \quad (5.113)$$

でなければならない。

密度勾配展開という観点からは, 密度勾配の小さい所での振舞いにも注意が払われた。交換エネルギーを

$$E_x[n] = \int d^3r n(r) \varepsilon_x(n) F_x(s) \quad (5.114)$$

と表わす。ただし, $\varepsilon_x(n) = -3/4(3/\pi)^{1/3} e^2 n^{1/3}$ は LDA での交換エネルギー密度であり, s は無次元化された電子密度勾配で $s = |\nabla n|/2k_F n$ である。 s が小さいときの $F_x(s)$ の展開は

$$F_x(s) = 1 + \frac{10}{81} s^2 \quad (5.115)$$

となることがわかっている²⁰⁾。(5.115)式の第2項の係数は, Sham による $7/81$ ²¹⁾とは異なっていることに注意。

最後に Lieb-Oxford の関係について簡単に触れておこう。Lieb と Oxford によって最初に導かれた²²⁾, Perdew らによってより厳しい条件へと絞りこまれた次の不等式がある¹⁵⁾。

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_{xc}[n_\lambda] \geq -C e^2 \int n^{4/3} d^3r \quad (5.116)$$

ただし, $1.68 \geq C \geq 1.43$ である。(5.72), (5.102)式より

$$E_{xc}[n] \geq \lambda^{-1} E_{xc}[n_\lambda] \quad (\lambda < 1) \quad (5.117)$$

であるから, (5.116)式よりやや緩い条件として

$$E_{xc}[n] \geq -C e^2 \int n^{4/3} d^3r \quad (5.118)$$

が成り立つ。

(その4)のおわりに

今回は, Kohn-Sham 方程式での交換エネルギー

と相関エネルギーについて, やや面倒な議論を紹介した。わが国ではあまりなじみがないところである。そうした研究の一端を紹介するのもなんらかの意味があるであろう。なお, 今回の議論を基礎として, GGA の種々のバージョンを比較, 検討することが次回の目的である。あまり遅れないで次回の原稿を書きあげないといけない。

[参考文献]

- 1) *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, ed. by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, 1983).
- 2) R. O. Jones and O. Gunnarsson: *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 689.
- 3) C. S. Wang, B. M. Klein and H. Krakauer: *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1852.
- 4) T. Asada and K. Terakura: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 13599.
- 5) T. Asada and K. Terakura: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15992.
- 6) B. Hammer, K. W. Jacobsen and J. K. Nørskov: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3971.
- 7) Q. Zhang, R. Bell and T. N. Trung: *J. Chem. Phys.* **99** (1995) 592.
- 8) P. Dufek, P. Blaha, V. Sliwko and K. Schwarz: *Phys. Rev. B* **49** (1994) 10170.
- 9) H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 12742.
- 10) P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 1997.
- 11) O. Gunnarsson, M. Jonson and B. I. Lundqvist: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 3136.
- 12) M. Levy and J. P. Perdew: *Phys. Rev. A* **32** (1985) 2010.
- 13) M. Levy: *Phys. Rev. A* **43** (1991) 4637.
- 14) A. Göling and M. Levy: *Phys. Rev. A* **45** (1992) 1509.
- 15) M. Levy and J. P. Perdew: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 11638.
- 16) M. Levy and J. P. Perdew: *Int. J. Quantum Chem.* **49** (1994) 539.
- 17) J. P. Perdew and K. Burke: *Int. J. Quantum Chem.* **57** (1996) 309.
- 18) 固体——構造と物性(岩波講座, 現代の物理学 7, 第I部).
- 19) A. Göling and M. Levy: *Phys. Rev. B* **47** (1993) 13105.
- 20) D. C. Langreth and S. H. Vosko: *Advances in Quantum Chemistry* (Academic Press, 1990) **21**, p. 175.
- 21) L. J. Sham: *Computational Methods in Band Theory*, ed. by P. M. Marcus, J. F. Janak and A. R. Williams (Plenum, 1971) p. 458.
- 22) E. H. Lieb and S. Oxford: *Int. J. Quantum Chem.* **19** (1981) 427.

固体物理 購読のご案内

本誌をご購入いただくには, 書店に注文して取り寄せるか, 当社に直接(FAX, ハガキなどで)ご注文ください。