

密度汎関数の基礎

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 泉 聡志

Hartree Atomic Units $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$

1. 時間に依存しない波動方程式 (断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似))

- 波動関数を電子と核のダイナミクスに分ける
- は全電子の波動関数、多体問題であり解けない。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_k \sum_i \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

ここで、 \mathbf{r} は電子の位置、 \mathbf{R} は原子核の位置を示す。

全エネルギー = 運動エネルギー + 電子間相互作用 + 核と電子の相互作用 + 核同士の相互作用

2. 一電子近似

- 多体問題を有効場の中の一電子の軌道運動 ψ_i に関する問題 (一電子近似方程式) に置き換える。電子は相互作用のない仮想電子系を運動 (避けあいながら運動する本来の電子系ではない-->電子相関などを別途考慮する必要がある)
- ただし、有効場 V_H の設定は大問題。

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{—電子密度}$$

3. 密度汎関数法

- 系のすべての特性は基底状態の密度の汎関数で一意に表現できる
- 基底状態の電子密度 ρ を変数として方程式を解いてもよい
- Kohn-Sham の理論

$$E_{tot}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = T[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ex}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ + \sum_k \sum_l \frac{Z_k Z_l}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

第一項は運動エネルギー、第二項は核と電子の相互作用エネルギー、第三項は電子間の静電エネルギー (Hartree項)、第四項は核と核の相互作用エネルギー、第五項は本物の系においてその他の項で書けていない残り全部を含んだ項であり、交換相関エネルギーと呼ば

れる¹。

4. Kohn-Sham 方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ex}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

第一項は運動エネルギー項、第二項は核と電子の相互作用、第三項は電子間相互作用（Hartree 項）、第四項は交換相関ポテンシャルと呼ばれ、以下のように定義される。

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

5. 局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r})$$

- 交換相関エネルギー密度 $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ として電子密度が ρ 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。
- 密度勾配の情報を取り入れた GGA (Generalized Gradient Approximation) もある。GGA のほうが精度が良いように感じるかもしれないがいつもそうではない。

6. 擬ポテンシャル法

- 内殻電子はほとんど結合に寄与しないので、固定して原子核と一緒に扱ってしまう。

7. エネルギーの絶対値

- エネルギーの絶対値は精度が悪い。構造間の相対値は誤差が打ち消しあうため精度が高い。

8. 平面波法

- 波動関数を有限の平面波で展開 → 固体のような周期構造では計算を大幅に減らすことができる
- Kohn-Sham 方程式が有限次元 (平面波数の次元) の固有値問題になる。

¹ 交換エネルギーとは、電子の交換によって全波動関数の符号が変わる必要があるために生じる平行スピンの電子の反発相互作用エネルギー (パウリの原理を満たすため反対称関数になる必要がある)。相関エネルギーは、実際の電子はクーロン相互作用によってお互いに避けあうようにして振舞うはずであり、このような電子が避けあって運動するクーロン相関のエネルギーであり、反平行スピンの電子間にも設定される。Tight-Binding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により、反発力によりその効果を含ませている。

- Qをどこまで取るかが重要（カットオフエネルギーをエネルギーが収束するまで取る）

9. 計算の流れ

