

題目は Inhomogeneous Electron System. Kohn が彼の弟子達と共同 Phys. Rev. に発表した幾つかの論文 (Hohenberg & Kohn, 136, B864 (1964) : Mermin, 137, A1441 (1965) : Kohn & Sham, 137, A1697 (1965) 及び 140, A1133 (1965)) で採り上げられた問題が統一的に述べられた。その趣旨は一口で云えば次の様なものである。「一様な電子ガスの問題が、任意の密度の場合、解けていたとする。この場合、不純物を含む電子ガスとか、原子内電子の状態の様に、密度が一様でない電子系の問題を、或る近似の下で、自動的に、且つ簡単に解く方法を与える。」ここでは電子系の全エネルギーを電子の密度関数 $n(\mathbf{r})$ に関して変分し、最小エネルギーを与える $n(\mathbf{r})$ を採用すると云う変分原理が用いられているが、これは一般論としては受入れ難い。一般論とは「多粒子系の全エネルギーを $n(\mathbf{r}) = \langle \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle$ の凡関数で表わし、これを (\mathbf{r}) に関して変分し、最小のエネルギーが多粒子系の正しいエネルギーであり、且つそれを与える $n(\mathbf{r})$ が正しい粒子密度に一致する」と云うものである。然し多粒子系の全エネルギーや全波動関数を粒子密度 $n(\mathbf{r})$ だけの凡関数で表わす訳には行わない事は明らかである。例えば一様な電子ガスの場合、正確な全波動関数の与える $n(\mathbf{r})$ も、運動量空間のフェルミ球内にある平面波から構成された single Slater determinant で与えられる $n(\mathbf{r})$ も、全く等しいものであるが、両者の与えるエネルギーには格段の相違がある。また変分の副条件が $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{全粒子数}$ だけでは不充分であつて、変分から決る $n(\mathbf{r})$ が必ずしも $\langle \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \rangle$ と云う型に書けるものであるかどうか分らない。特定の場所で $n(\mathbf{r})$ が大きくなり過ぎて Pauli 原理が破れてしまつたり、 $n(\mathbf{r})$ が或る場所で負になつたりする事もないとは云えない。

この様な訳であるから、Kohn の本題は先ず、impurityによつて引き起される $n(\mathbf{r})$ のずれ $\tilde{n}(\mathbf{r})$ (i.e. 一様な値からのずれ) が充分小さい電子ガスの議論から始まつたと考えられる。全エネルギーから不純物ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ によるエネルギー $\int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ 及びクーロム・ポテンシャル

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

を差し引いて残りの項を $G[n(\mathbf{r})]$ とする。不純物によつてひき起された G の変化は \tilde{n} の 2 次まで考えれば充分であろう。

この変化は

$$\int \int K(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tilde{n}(\mathbf{r}) \tilde{n}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1)$$

となつて、 K のフーリエ成分は $K(q) = (2\pi/q^2) [\epsilon(q) - 1]^{-1}$ となる。 $\epsilon(q)$ は電媒定数で $q = 2k_F$ が特異点となる。従つて $K(\mathbf{r})$ は Friedel Oscillation を示す。

全粒子数が一定という副条件だけを用いて、上で与えられる全エネルギーを $\tilde{n}(\mathbf{r})$ に関して変分を行なうと、電子ガス中に置かれた不純物電荷の周囲で電子密度の示す空間的変動が計算される。

それは $|\mathbf{r}|$ の関数として単調ではなく、振動するものであるが、その原因は上記の Friedel Oscillation に在る。不純物電荷の値をウラニウム原子核の電荷の値に等しく採つて、上記の変分計算を行なう。此の場合 $\tilde{n}(\mathbf{r})$ は小さくはないが、この点は一先ず棚上げする。不純物の近傍での $\tilde{n}(\mathbf{r})$ の振動 (Friedel Oscillation の一部) はウラニウムの内殻電子の shell structure による電子密度の振動に identify される。(不純物からずつと離れた所では $\tilde{n}(\mathbf{r})$ の振動は無限に続くが、これは所謂 Friedel Oscillation であつて、shell structure とは無縁である。)

周知の様に Thomas-Fermi 法では電子の shell-structure は得られなかつたし、更に $n(\mathbf{r})$ の高次の gradient を加えて Thomas-Fermi 法を改良しても、shell-structure は得られなかつた。これは $G[n(\mathbf{r})]$ の \tilde{n} に関する展開の初項(1) を更に近似して

$$\int g(\mathbf{r}) \nabla n(\mathbf{r}) \cdot \nabla n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int h(\mathbf{r}) (\nabla^2 n(\mathbf{r}))^2 d\mathbf{r} + \dots \quad (2)$$

とした事に対応する。これは $\tilde{n}(\mathbf{r})$ が小さいばかりでなく、ゆるやかである場合には許される様に思われるが、Friedel Oscillation は失なわれてしまう。その理由は近似(2)が(1)の $K(q)$ を q^2 で展開し、最初の数項だけを探つ

ているからであつて、展開すれば $q = 2k_F$ の特異性は吹き飛んでしまうからである。

以上は \tilde{n} が充分小さい場合の理論である。上で引き合いに出された原子の電子構造の問題では \tilde{n} が小さいとは云えない。この場合次の近似を導入する。それは全エネルギーに対する Exchange 及び Correlation の寄与 E_{xc} が次の様に表わされるとも云うものである。

$$E_{xc}(\tilde{n}) = \int \epsilon_{xc}(\tilde{n}(\mathbf{r})) \tilde{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

但し $\epsilon_{xc}(\tilde{n})$ は一様な電子密度 \tilde{n} をもつ電子ガスの Exchange 及び Correlation Energies を全電子数で割つたものである。この近似の下で、全エネルギーの $\tilde{n}(\mathbf{r})$ に関する変分を採る事が出来る。

結果は次の様になる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}(\tilde{n}(\mathbf{r}))$$

$$\mu_{xc}(\tilde{n}) = \frac{d}{d\tilde{n}} (\epsilon_{xc}(\tilde{n}) \cdot \tilde{n})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

以上は Hartree 型の self-consistent equations を構成している。実際 μ_{xc} が無ければ上式は Hartree 近似に他ならない。 $\mu_{xc}(\tilde{n})$ は一様な電子密度 \tilde{n} をもつ電子ガスの化学ポテンシャルに対する Exchange 及び Correlation の寄与である。かくして一様な電子ガスの問題が解けていれば、一様でない場合の (近似的な) 答えが自動的に求まる事になる。

Hartree 法に比べ、Hartree-Fock 法では一電子波動関数 ψ_i を決めるべき方程式の中に電子交換のオペレーターが現われてしまつて取扱いがやつかいになる。その為、Slater が交換の項を

$$-(3/2\pi) [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

なるポテンシャルですり代えたのは有名な話しである。

Kohn の μ_{xc} はこの Slater の交換ポテンシャルをもつと精密化した事になっている。Slater の交換ポテンシャルが、交換の効果を果して満足に採り入れているか否かを検討する為、Correlation を無視し、Exchange だけ採り入れて $\mu_{xc} \rightarrow \mu_x$ を計算すると

$$\mu_x(n(\mathbf{r})) = - (1/\pi) [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$$

となつて、Slater の補正項とは $2/3$ だけの相違がある。更にこの μ_x を用いて Ar の $n(\mathbf{r})$ を求め $\langle r^2 \rangle$ を計算すると atomic unit で 26.8 になつて Hartree-Fock の与える結果 26.03 に非常に近い事が分る。これに反し Slater の交換ポテンシャルによつて補正された Hartree 法では、 $\langle r^2 \rangle = 23.3$ となつて Hartree-Fock を余り正しく表わしていない事が分る。

最後に電子ガス中の素励起スペクトルが不純物の存在によつてどの様になるかを調べよう。素励起スペクトルは一体のグリーン関数の時間-空間フーリエ成分の pole によつて与えられるから、一体のグリーン関数の Dyson 方程式を問題にする。

$$\begin{aligned} (-\nabla^2 - E) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E) G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E) d\mathbf{r}'' \\ = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \end{aligned}$$

Mass Operator Σ の中には long-range な Hartree ポテンシャルが含まれているので、これを除く為

$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E) = \varphi(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') + M(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E - \varphi(\mathbf{r}))$ によつて M を定義する。ここに $\bar{\mathbf{r}} = \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}'')$, $\varphi(\mathbf{r})$ は考えている電子を除いた部分で作られる静電ポテンシャルである。 M は mass operator に対する Exchange & Correlation Effect である。静電ポテンシャルを定数だけずらしてやつても M の「関数型」は変わらない。ここで上述の local chemical potential と同様な近似を行なう。今、不純物がなく ($\varphi = 0$), 且つ電子密度が一樣な値 n である場合の mass operator を

$$m(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|; E; n)$$

とする。そして

$M(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E - \phi(\mathbf{r})) \rightarrow m(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|; E - \phi(\mathbf{r}); n(\mathbf{r}))$ なる近似を行なう。
この様な近似が許されるのは、我々が screening radius よりずっと大きなスケールでの準粒子の行動にのみ着目しているからであり、更に mass operator が $|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|$ が screening radius より充分大きくなれば 0 になつてしまふからである。かくして一様な電子ガスの mass operator が分つていれば、不純物がある場合の素励起スペクトルが求められる訳である。