

不均一電子ガスの理論

広大工 大坂之雄

Hohenberg と Kohn¹⁾ は、外部ポテンシャル $v(r)$ (r : 座標) の下の相互作用している電子ガスのエネルギーは、電子密度 $n(r)$ の unique-functional のことを示した。これを $E_v[n]$ とし、

$$E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[n] \quad (1)$$

とおく。 $G[n]$ は、 v と独立な n の functional である。 $G[n]$ の誘電率で表される部分は、HK にて、既に見出されており、次の形をとる。

$$G[n] = \frac{1}{2} \int K(r-r'; n(\frac{r+r'}{2})) (n(r) - n(r'))^2 dr dr' \quad (2)$$

ここに $K(r;n) \equiv \sum_g \frac{2\pi}{q^2} \frac{e^{-iq \cdot r}}{(\epsilon(q;n) - 1)}$ (3)

$\epsilon(q;n)$ は、 n の density をもつ jellium model の波数 q の静的誘電率である。(単位系は、atomic unit である。) 非線型誘電率でまとめられる $G[n]$ の一般的な表式は、筆者²⁾ により得られている。

HK は、 $E_v[n]$ が与へられた v の下で正しい $n(r)$ に対して極値をとることを示している。Kohn と Sham³⁾ は、上述の変分原理の代りに、正しい $n(r)$ を定める次の自己無撞着な方程式を提案している。

$$\left. \begin{aligned} n(r) &= \sum_{i(\text{occupied})} |\Psi_i(r)|^2 \\ \left[-\frac{1}{2} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} \right] \Psi_i(r) &= \epsilon_i \Psi_i(r) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

筆者は、(4) の形式的正当化は、未だ存在しないと思う。(4) の代りに HK の変分原理にのみ基づいて議論をする。

大坂之雄

(1)と変分原理より，形式的な一般化された次の Thomas-Fermi 方程式を得る。

$$4\pi n(\mathbf{r}) = \nabla^2 \left[v(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \quad (5)$$

(5)の式の応用と，Kohn-Shame の方程式(4)との差について，以下で論ずる。jellium model の境界をもつ金属中の Friedel 振動が，(5)と(2)の HK の表式より論じられ得る。境界に垂直な座標軸を x とすると，金属内で $x > 0$ として， $x \rightarrow +\infty$ で $n(x)$ は次の形をとる。

$$n(x) = n_0 \left(1 + \frac{\cos 2k_F x}{4k_T^2 x^2} \right) \quad (6)$$

k_F は，bulk density n_0 に対応するフェルミ波数である k_T^{-1} に，Thomas-Fermi の screening radius である。かんたんのため， $\epsilon(q;n)$ として RPA の値をとった。一方，Kohn と Shame の扱いでは，(6)と対照的に

$$n(x) = n_0 \left(1 + \frac{3\cos 2k_F x}{4k_T^2 x^2} \right) \quad (7)$$

である。(6)，(7)式の第二項の位相は，正確には不定である。) (2)よりもさらに一般的な $G[n]$ の表式でも上述の $\cos 2k_F x$ を含む項が生じ得て，この吟味は未だ完了していない。強調すべき点は，Kohn と Shame の方程式(4)の merit の一つである Friedel 振動が，(4)を経由せず，(5)より無理なく生じることである。

(5)を用いて，境界をもつ金属に，さらに外から微少外乱(例えば1個の adatom による)を与えた時の screening の問題が論じられ得る。これは，adsorption の際の，atom と金属の結合エネルギーを atom のおかれた各位置に応じて求めるには，有用な基礎を与える。

References

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev 136 B864(1964)。以下，この論文を HK として refer する。
- 2) 1973 年春：物理学会講演
- 3) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev 140 A1133(1965)。