

Local density approximation eq. の電子密度に関する陽な方程式による表現

阪大・教養・地学 小谷 岳 生

(1990年10月16日受理)

Introduction

場の理論から見て LDA がどういう近似であるかを、まず Effective potential の方法を用いて示す。次にその考え方をを用いて電子の感じるポテンシャルの陽な汎関数として電子密度を与える表式を適当な近似下で与える。Appendix では pseudopotential の場の理論的な意味を考察する。単位は atomic unit を用いる。

§1 場の理論からみた LDA

電子の系を支配するハミルトニアン \hat{H}_{tot} を

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{tot}} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e} + \int V(\mathbf{x}) \cdot \tilde{n}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ \hat{H}_0 &= -\frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\mathbf{x}) \Delta \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \mu \int \tilde{n}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ \hat{H}_{e-e} &= \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{x}) \tilde{n}(\mathbf{y})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \\ \tilde{n}(\mathbf{x}) &= \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})\end{aligned}\tag{1.1}$$

(μ は chemical potential, $V(\mathbf{x})$ は核からのクーロン力で μ を基準にして測ることにする。スピンは略する。) とする。

この \hat{H}_{tot} に $\int J(\mathbf{x}) \cdot \tilde{n}(\mathbf{x})$ という source term を加えて

$$F[J] = -k_B T \ln \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_{\text{tot}} + \int J(\mathbf{x}) \cdot \tilde{n}(\mathbf{x}) d\mathbf{x})}\tag{1.2}$$

という自由エネルギーを考えると

$$n(\mathbf{x}) = \langle \tilde{n}(\mathbf{x}) \rangle = \left. \frac{\delta F[J]}{\delta J} \right|_{J=0}\tag{1.3}$$

となる。したがって $F[J]$ を J の陽な汎関数として得ることができれば (1.3) より

$n(x)$ が求まる。またルジャンドル変換により $n(x)$ 関数としての

$$E[n] = F - \int n(x) \cdot \frac{\delta F}{\delta J} dx \quad (1.4)$$

を考えると

$$\frac{\delta E}{\delta n} - J = 0 \quad (1.5)$$

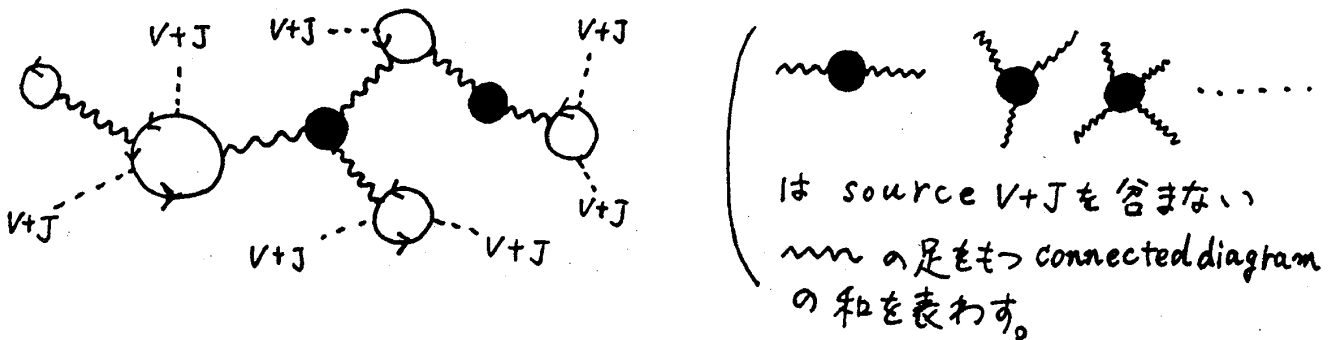
を解いて $n(x)$ が求まると考えることもできる。この $E[n]$ が Density Functional の考え方の基礎とされる。 $E[n]$ は $n(x)$ という電子密度を保つように source $J(x)$ を加えられたハミルトニアン $\hat{H}_{\text{tot}} + \int J(x) \hat{n}(x) dx$ のもとでの全自由エネルギーの表式であり $J=0$ が $E[n]$ の最小値に対応している。

$F[J]$ という量は path integral による表現で、(以下話をわかりやすくするため $T \rightarrow 0$ で考える。)

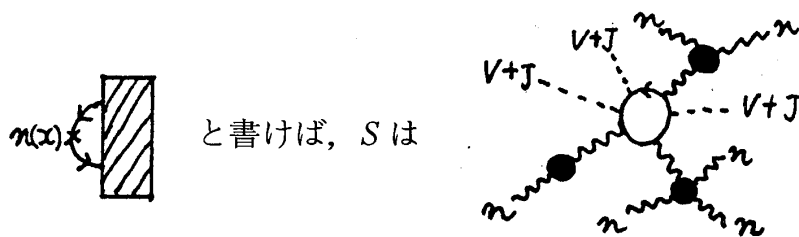
$$F[J] = - \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} d\tau} \ln \int D(\psi^\dagger \psi) \exp \left\{ - \int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e} + \int (V(x) + J(x)) \cdot \hat{n}(x) dx) \right\} \quad (1.6)$$

と書ける。これは \hat{H}_0 を解いて得られるプロパゲーター, \hat{H}_{e-e} という結合, $\int (V(x) + J(x)) \cdot \hat{n}(x) dx$ という source, から成る connected diagram の和として摂動論的に表される。

近似としてその全 diagram のうち,

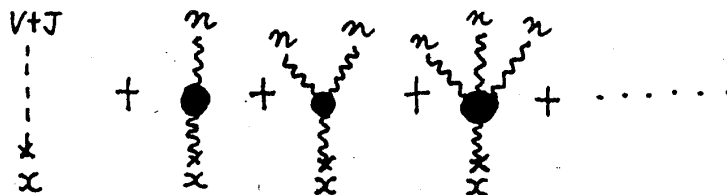


というタイプの diagram の和を考える。すなわち \sim を cut すると必ず2つの diagram に分離してしまうものだけを考える。(ただし黒丸の内部はどうなっているもよいとする。) この和 S は, 以下のようにして求まる。



と書けば, S は

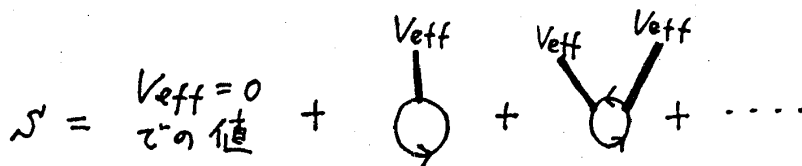
のような diagram の和であり,



$$= J(x) + V(x) + \int \frac{n(y)}{|x-y|} dy + \frac{\delta E_e[n]}{\delta n(x)} = V_{\text{eff}}(x)$$

(1.7)

とおくと, ($E_e(n)$ は上式で定義される。)



すなわち, $F[J]$ として

$$F[J] = \frac{-1}{\int_{-\infty}^{\infty} d\tau} \times \int D(\psi^\dagger \psi) e^{-\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\hat{H}_0 + \int V_{\text{eff}}(x) \cdot \tilde{n}(x) dx)} \quad (1.8)$$

と近似することになる。これは $V_{\text{eff}}(x)$ 下の 1 体問題で対角化により解ける。 $E_e[n]$ を通常の Exchange-correlation energy で近似すると, (1.3) は通常の LDA の方程式を与える。

LDA の場の理論的な理解は多少のメリットを持つ。例えば,

- 有限温度への拡張の方法
- LDA に高次の電子相関をとり入れる方法
- Linear response etc. の量に対する LDA の適用法 (時間も入れることができる。)

などに指針を与えると考える。

§2 1体ポテンシャルの陽な汎関数として与えられる電子密度

ここでは以下の $F[\mu-J]$ を考える。

$$F[\mu-J] = \frac{-1}{\int_{-\infty}^{\infty} d\tau} \times \ln \int D(\psi^\dagger \psi) e^{-\int_{-\infty}^{\infty} d\tau (\hat{H}_0 + \int J(x) \cdot \hat{n}(x) dx)}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \int \psi^\dagger(x) \Delta \psi(x) dx - \mu \int \hat{n}(x) dx \quad (2 \cdot 1)$$

以下では、 F を $\mu-J$ の陽な関数として求めることを試みる。それが求まれば $\mu-J$ に電子の感じる1体ポテンシャルを代入してやれば (1・3) よりただちに $n(x)$ のみたすべき方程式を得る。一番簡単な近似として

$$F[\mu-J] = -\frac{4\sqrt{2}}{15\pi^2} \int (\mu-J(x))^{\frac{5}{2}} dx \quad (2 \cdot 2)$$

というものが考えられる。これから作られる $n(x)$ に関する方程式は Thomas-Fermi (TF) の近似での方程式となる。 $J(x)=J_0(\text{constant})$ の時には、 $\int J(x)\hat{n}(x)dx$ を摂動としてとり扱い、diagram をたし上げることができ、(2・2) 式となることが観察できる。

ここでは TF 近似の拡張として

$$F[\mu-J] = \int f_1(\mu-J(x)) dx$$

$$+ \int (J(x_1)-J(x_2))^2 \cdot f_2\left(\mu - \frac{J(x_1)+J(x_2)}{2}, x_1-x_2\right) dx_1 dx_2 \quad (2 \cdot 3)$$

という形を仮定して f_1, f_2 という関数を求めることにする。(2・3) 式の第1項は $\mu-J(x)$ の local な値で定まる項、第2項は2点の相関による量である。第2項は $J(x_1)-J(x_2), \mu - \frac{J(x_1)+J(x_2)}{2}$ の関数とみて $J(x_1)-J(x_2)$ に関しては展開のはじめの項をとった。(2・3) を $J(x)$ で展開すると J の2次までで

$$F[\mu-J] \doteq \int \left(f_1(\mu) - \frac{\partial f_1}{\partial \mu} J(x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_1}{\partial \mu^2} J^2(x) \right) dx$$

$$+ \int (J(x_1)-J(x_2))^2 \cdot f_2(\mu, x_1-x_2) dx_1 dx_2 \quad (2 \cdot 4)$$

となる。一方で摂動展開で J の2次まで求めることは容易で、

$$\begin{aligned}
 F[\mu-J] &\doteq -\frac{4\sqrt{2}}{15\pi^2} \int \mu^{\frac{5}{2}} dx - \int G(0, \tau) J(x) dx d\tau \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int J(x_1) J(x_2) \left| G(x_1 - x_2, \tau) \right|^2 dx_1 dx_2 d\tau \\
 &= -\frac{4\sqrt{2}}{15\pi^2} \int \mu^{\frac{5}{2}} \left(1 - \frac{5}{2} \frac{J(x)}{\mu} \right) dx \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int J(x_1) J(x_2) Z(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \tag{2.5}
 \end{aligned}$$

ただし

$$\begin{aligned}
 Z(x_1, x_2) &= -\frac{k_\mu^4}{2\pi^4} \cdot w(k_\mu |x_1 - x_2|) \\
 \left\{ \begin{aligned} w(x) &= \frac{\pi}{2x^3} \left(\frac{\sin 2x}{2x} - \cos 2x \right) \\ \frac{k_\mu^2}{2} &= \mu \end{aligned} \right. \tag{2.6}
 \end{aligned}$$

であるので、(2.5) と (2.4) を見比べて、 f_1, f_2 が得られる。(2.5) の計算は Fetter-Walecka 参照)

$$f_1(\mu) = \begin{cases} -\frac{4\sqrt{2}}{15\pi^2} \mu^{\frac{5}{2}} & \mu > 0 \\ 0 & \mu < 0 \end{cases} \tag{2.7}$$

$$f_2(\mu, x_1 - x_2) = \begin{cases} \frac{k_\mu^4}{8\pi^4} w(k_\mu |x_1 - x_2|) & \mu > 0 \\ 0 & \mu < 0 \end{cases} \tag{2.8}$$

となる。 $\mu < 0$ に対しては $T=0$ では F の $\mu-J$ に対する解析性が singular になるので $T \rightarrow 0$ を考えてきめた。

有限温度への拡張や $\langle T(\hat{n}(x_1, \tau_1) \hat{n}(x_2, \tau_2)) \rangle$ を得ることも straightforward にできるのではと思っています。またポテンシャルの non-local な部分に対しても同様な方法で摂動的にも評価してやれないかと考え模索しています。

f_2 は空間的に振動しており (正にも負にもなる), ポテンシャルの波調に対してその波数により, エネルギーが正にも負にもなることを示唆すると考えます。きちんと電子間力を考慮に入れば、ウィグナー-固体の説明がこの表式を通じて可能かもしれない。またこ

の振動の効果で電子系のとる shell 構造, 結合電子などをいくらか表し得ると考えます。

こういう方向からの approach でいちいち wave function を解かなくても, simple and easy な方法で電子系が理解できれば, (多少ラフな理解であるにせよ) material science においては, 重要な意味を持ちうると考えます。

Appendix

Pseudopotential を用いた場合には, 1 粒子グリーン関数で言えば

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = G^v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \sum_i G_i^c(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (\text{A} \cdot 1)$$

と書けること, しかも $G^v(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ は pseudopotential V_p のもとで valence electron のみが存在するとして与えられること, $G_i^c(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ は原子によって決まる固定された量であること, が仮定されている。Diagram 的には

$$\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e} + \int (V_p(\mathbf{x}) - \mu_p) \cdot \hat{n}(\mathbf{x}) dx + \int (V(\mathbf{x}) - V_p(\mathbf{x}) - \mu) \cdot \hat{n} dx$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \int \psi^\dagger(\mathbf{x}) \Delta \psi(\mathbf{x}) dx - \mu_p \int \hat{n}(\mathbf{x}) dx$$

$$V = \sum_i V_i$$

$$V_0 = \sum_i V_{pi}$$

(A · 2)

と書いて, \hat{H}_0 をもとに摂動展開して

$$G_{\Gamma V} = \sum \quad \begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \\ \text{A shaded oval representing a pseudopotential } V_p - \mu_p \text{ is shown between } x \text{ and } y. \text{ Three wavy lines connect the oval to the } x \text{ and } y \text{ points, each labeled } V_p - \mu_p. \end{array}$$

$$G_{\Gamma i}^c = \sum \quad \begin{array}{c} \text{Diagram 2: } \\ \text{A shaded oval representing a core potential } V_i - V_p + \mu \text{ is shown between } x \text{ and } y. \text{ Two wavy lines connect the oval to the } x \text{ and } y \text{ points, each labeled } V_i - V_p + \mu. \end{array}$$

と近似し, それ以外の diagram からの寄与は無視するということである。 $V_i - V_p + \mu$ が i の原子のまわりに局在していれば, 上の近似はますますよいということだろうと考えられる。Diagram 的な解析を通じて, より ab-initio でかつ場の理論的に明確な pseudopotential があってもよいと考えています。

References

Books

- ・『多粒子系の量子論』Fetter-Walecka (1971), 松原・藤井訳, マグロウヒル社.
- ・『Quantum Mechanics and Path Integrals』Feynman and Hibbs, McGraw-Hill Book Company (1965).
- ・場の理論における Path Integral に関して
- ・『Quantum Many-Particle Systems』J. W. Negele and H. Orland, Addison-Wesley Publishing Company, Frontiers in Physics Series Vol 68 (1987).

Papers

- ・W. Yang, Phys. Rev. **A38** (1988) 5494~, の一連の論文と
- ・G. G. Hoffman et al., Chem. Phys Lett. **148** (1988) 313, で陽な密度汎関数について議論してある。

また, simple metal について

- ・J. R. Chelikowsky, Phys. Rev. **B21** (1980) 3074, では $TF (+\alpha)$ の近似で計算している。

Post Script

根本的思い違いなどについて特に指摘して下さい。また, 関連する情報や, コメントなどがあればぜひお聞かせ下さい。単独で行ったので情報が乏しく不安に感じています。