

ナノ高度学際教育研究訓練プログラム
ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学
第4回 講義

密度汎関数法

2024年5月13日 18時～21時
オンライン配信講義

大阪大学
赤井久純

はじめに

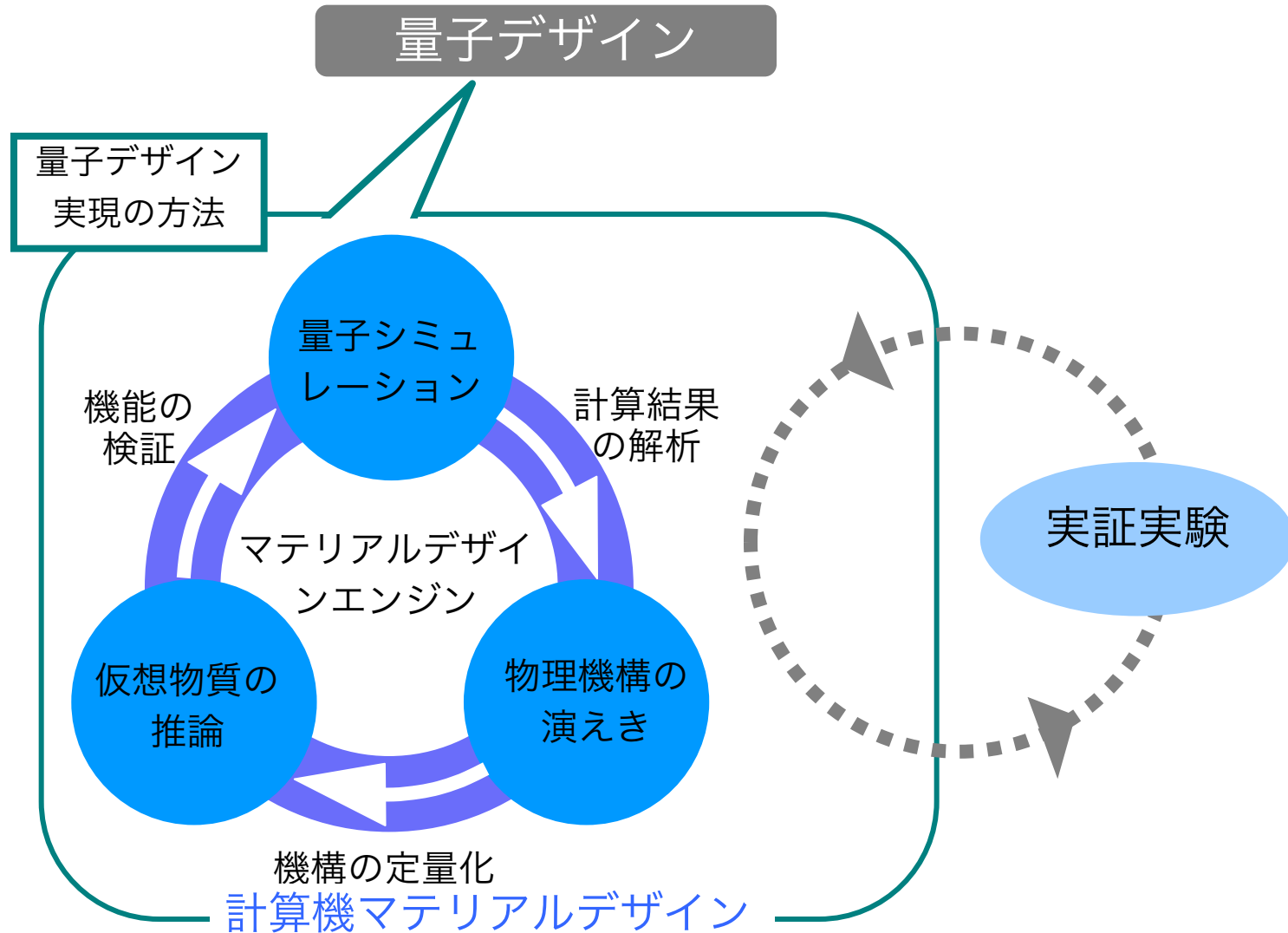
ナノマテリアル・デバイスデザインの目的

- 設計図づくり → 材料開発、デバイス開発
- トップダウンの思想のもとにボトムアップでものをつくる

どのように実現するか

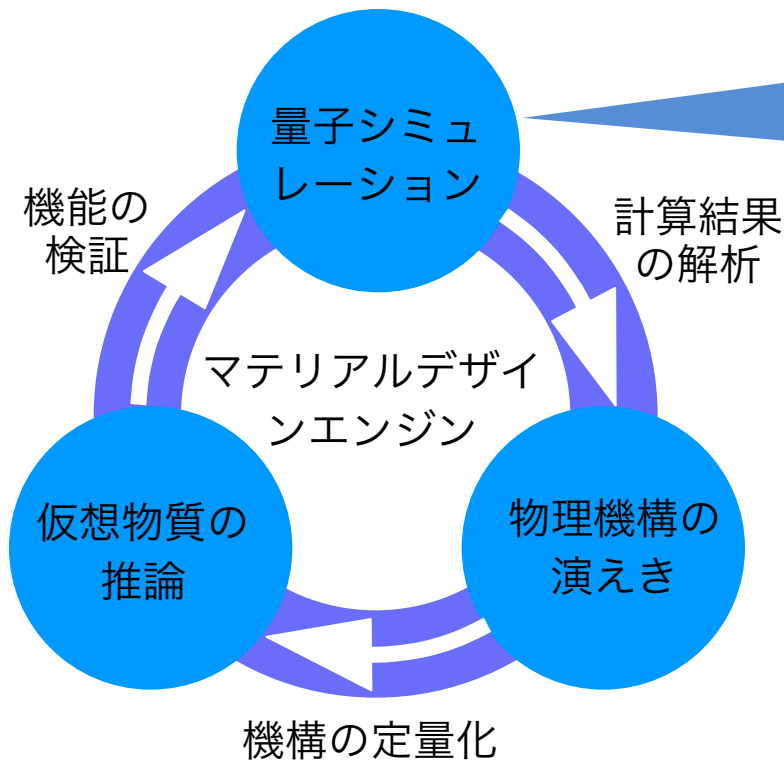
- 量子デザインによってこれを実現

量子デザイン



量子シミュレーション

量子シミュレーションの基盤技術
密度汎関数法



量子シミュレーションは計算機マテリアルデザインの主要な構成要素

基礎方程式

$$(-\nabla^2 + v) \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

密度汎関数法

量子シミュレーションの基盤技術－密度汎関数法

(a) ホーエンベルク・コーンの定理

基本変数は基底状態電子密度

(b) コーン・シャム方程式

エネルギー変分原理

主題の位置づけ

出発点

密度汎関数理論
ホーエンベルク・コーンの定理
コーン・シャム方程式
LDA

密度汎関数法に基づく
バンド計算手法

量子シミュレーション
量子デザイン

やりたい事

計算機マテリアルデザイン
計算機デバイスデザイン
計算機プロセスデザイン

IA-4-A

ホーエンベルク・コーンの定理

2024年5月13日 18時～19時30分

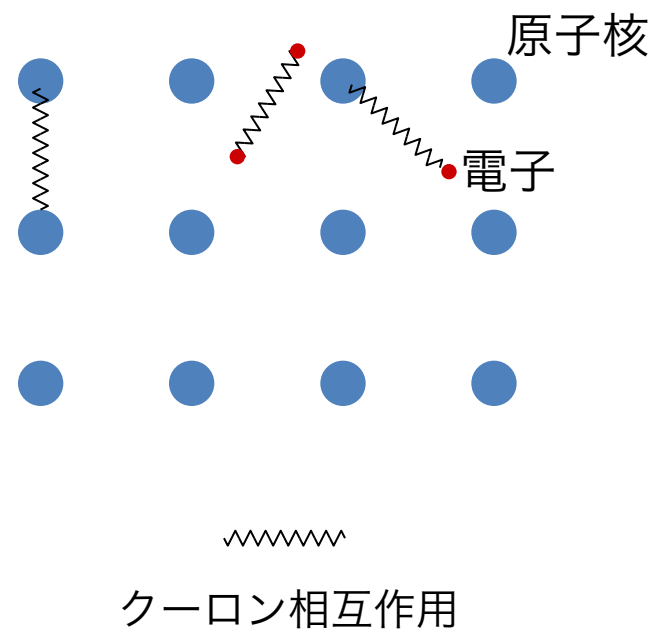
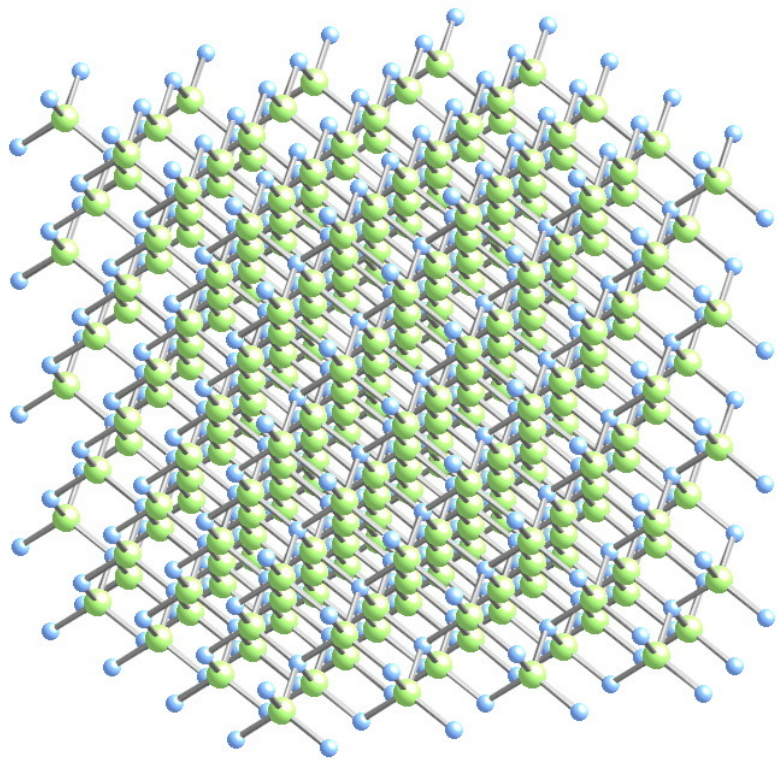
大阪大学 赤井久純

ホーエンベルク・コーンの定理

- 考えるシステム
- ボルン・オッペンハイマー近似
- 電子系の記述
- 量子力学と波動関数・確率
- 電子密度
- エネルギーの定常状態
- 基底状態と不等式
- ホーエンベルク・コーンの定理

考えるシステム

- 多数の原子核の集合
- 多数の電子
- 電磁相互作用



ボルン・オッペンハイマー近似（断熱近似）

- 原子核と電子 互いにおよぼす力の大きさは同じ
- 原子核 重い → 加速度小 遅い
- 電子 軽い → 加速度大 速い
- 電子の運動を考えると原子核の運動は止める

原子核は電子の1000倍以上の質量

原子核はとりあえず外部から与えられたポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$

原子核



電子



電子系の記述

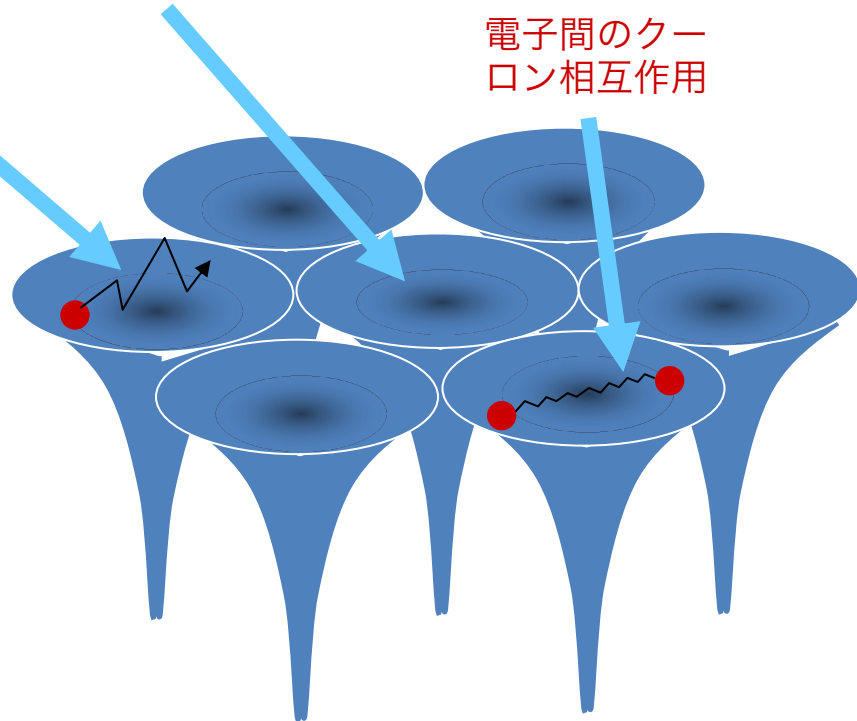
電子系のエネルギー（ハミルトニアン）

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

運動エネルギー

原子核の作るポテンシャル

電子間のクーロン相互作用



古典力学から量子力学へ

量子力学の対応原理

$$E = \hbar\omega \quad \text{エネルギー} \rightarrow \hbar \times (\text{角振動数} = 2\pi\nu)$$

$$p = \hbar k \quad \text{運動量} \rightarrow \hbar \times (\text{波数} = 2\pi/\lambda)$$

シュレーディンガーの言葉に翻訳すると $\frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = ik e^{ikx}$

$$\mathbf{p}_i \Rightarrow -i\hbar\nabla_i = -i\hbar(\partial/\partial x_i, \partial/\partial y_i, \partial/\partial z_i)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

スレーターの原子単位

$$\hbar = 1, \quad m = 1/2, \quad e^2 = 2$$

長さの単位 ボーア半径

$$1 \text{ bohr} = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.52917749 \text{ \AA}$$

エネルギーの単位 リドベリュー

$$1 \text{ Ry} = \frac{1}{16\pi^2\epsilon_0^2} \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.60569225 \text{ eV}$$

原子単位を用いたハミルトニアン（エネルギー）

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

運動エネルギー 原子核の作るポテンシャル 電子間のクーロン相互作用

量子力学と波動関数・確率

確率振幅としての N 電子波動関数

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$$

電子を位置 $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$ に見出す確率 P

$$P = |\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)|^2$$

全確率は 1 (規格化)

$$\int \cdots \int_V d\boldsymbol{r}_1, \cdots, d\boldsymbol{r}_N |\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)|^2 = 1$$

電子密度

$\mathbf{r}$ における電子密度 $\Rightarrow$ $\mathbf{r}$ に電子を見出す確率

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int_V \underbrace{d\mathbf{r}_2, \cdots, d\mathbf{r}_N}_{\text{↑}} |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)|^2$$

他の電子はどこ
にいても良い

電子 1 が $\mathbf{r}$ に見つ
かる確率

エネルギーの定常状態

定常状態＝時間がたっても変わらない状態

→ エネルギーの確定した状態

→ ハミルトニアン固有状態

$$H\Psi = E\Psi$$

シュレーディンガー方程式

(補足) 記号の説明

$$\langle \Psi | f | \Psi \rangle = \int \cdots \int_V \Psi^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) f \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

は状態 Ψ における物理量 f の期待値

基底状態と不等式

基底状態

エネルギーの期待値

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N \Psi^* H \Psi$$

が最低の状態

エネルギー期待値を計算して、それが最低になるような波動関数を見出せばそれは基底状態の波動関数になる



変分原理

ホーエンベルク・コーンの定理

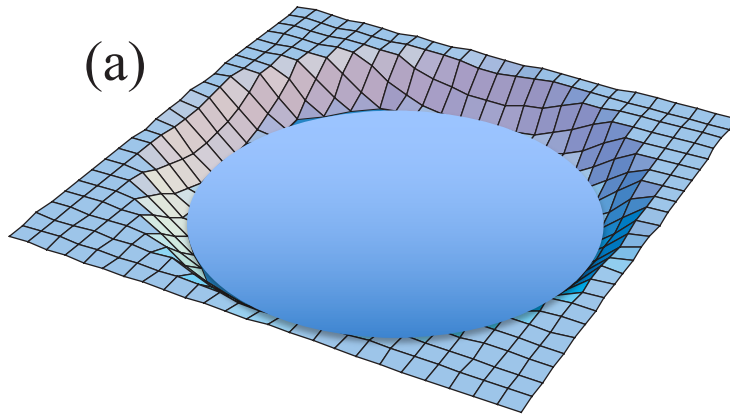
- ホーエンベルク・コーンの定理の意味
- 背理法
- 不等式
- 基底状態密度の汎関数

内容のイメージ

古典的イメージ

水の溜まったプール

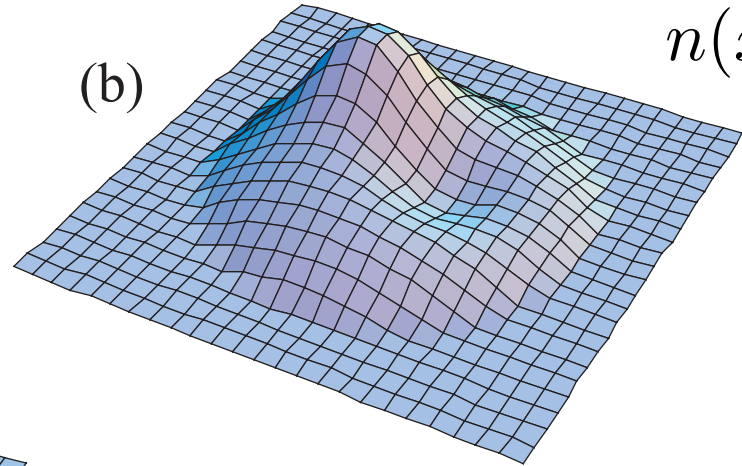
(a)



局所的な水の量

$$n(x, y)$$

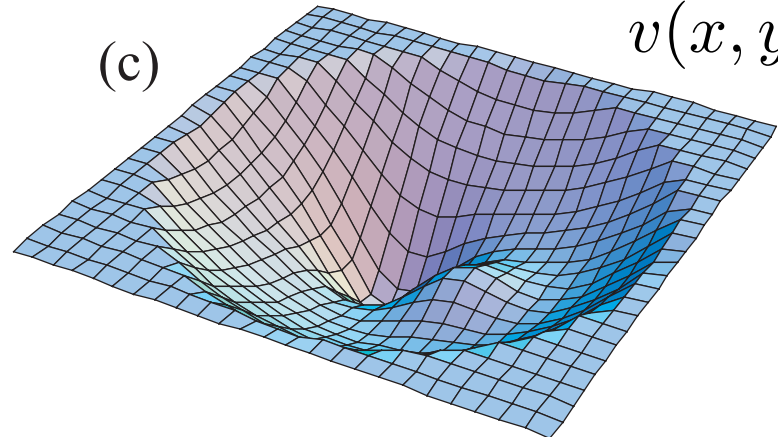
(b)



プールの形状

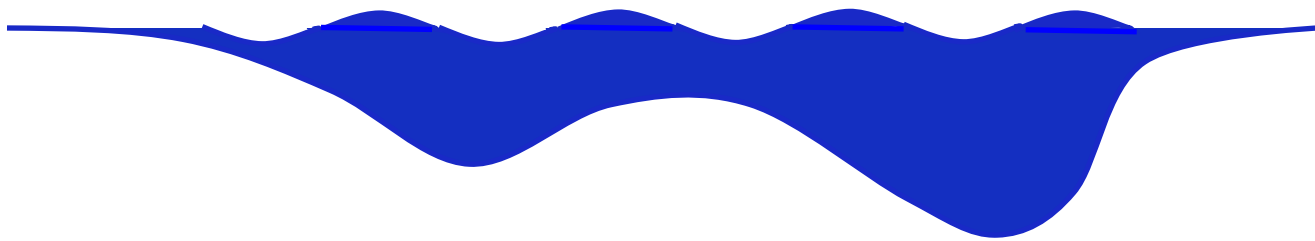
$$v(x, y)$$

(c)

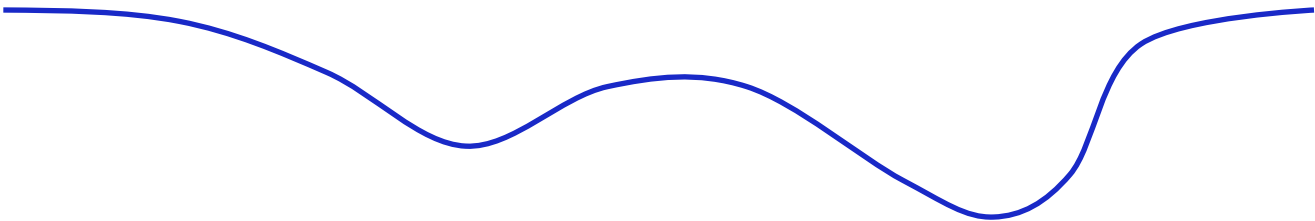


水の励起状態も決まる

励起状態



1 対 1 対応がある



プールの形状

基底状態密度は外部ポテンシャルの汎関数

外部ポテンシャルを与えると

- ➡ ハミルトニアンが決まる
- ➡ 基底状態の波動関数が決まる
- ➡ 基底状態の電子密度が決まる

$$n(\mathbf{r}) = n[v_{\text{ext}}(\mathbf{r})]$$

これはほぼ自明
(縮退を除いて)

汎関数: 一つの関数から他の関数または数への写像

$$f(r) \xrightarrow{F} C \quad \text{これを} \quad C = F[f] \quad \text{と書く}$$

汎関数の例:

$$C = \int_a^b f(x) dx$$

外部ポテンシャルは基底状態密度の汎関数

基底状態での電子密度を与えると



外部ポテンシャルが決まる

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})]$$

つまり $n[v_{\text{ext}}(\mathbf{r})]$ には逆汎関数が存在する

これは自明ではない

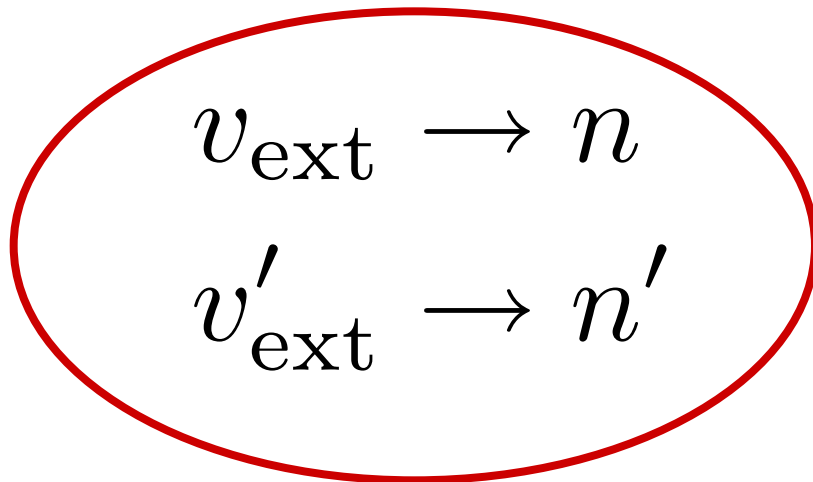
ホーエンベルグ・コーンの定理

ホーエンベルク・コーンの定理の証明

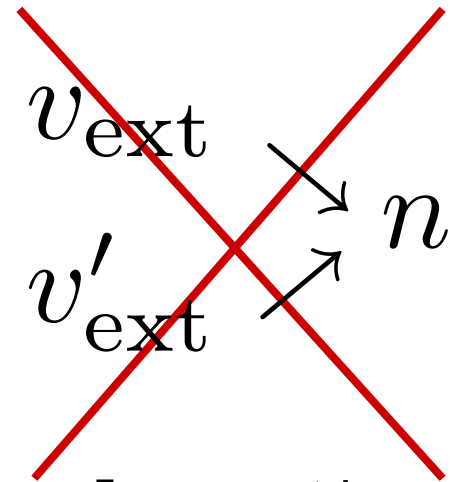
(1) 異なった外部ポテンシャルには異なった波動関数（例えば基底状態波動関数）が対応する

(2) （縮退がないとき）異なった基底状態波動関数には異なった基底状態粒子密度が対応する

(1) (2) を合わせると必ず


$$\begin{array}{l} v_{\text{ext}} \longrightarrow n \\ v'_{\text{ext}} \longrightarrow n' \end{array}$$

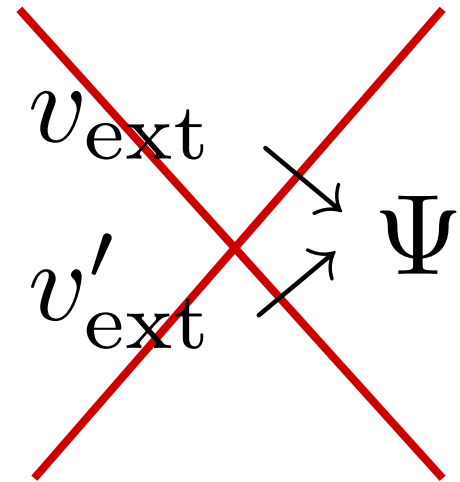
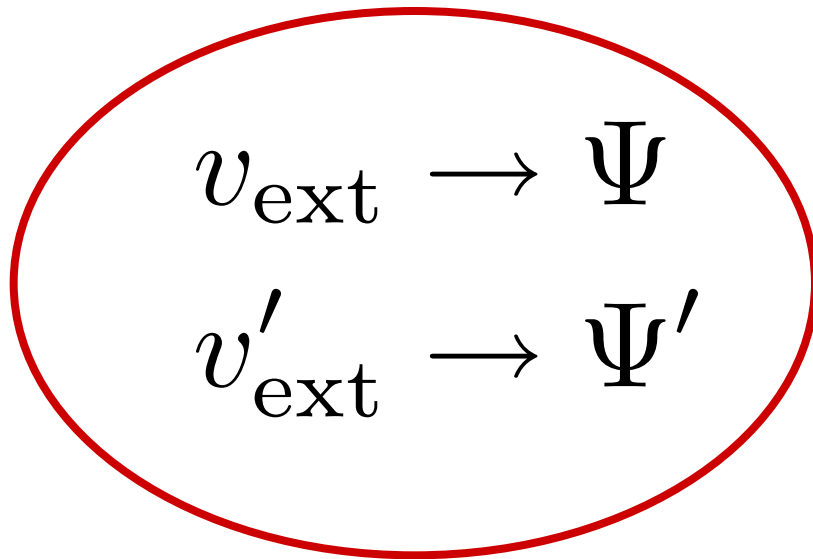
が成り立つ


$$\begin{array}{l} v_{\text{ext}} \longrightarrow n \\ v'_{\text{ext}} \longrightarrow n' \end{array}$$

つまり 「これは決して起こらない」 を証明できる

前半 (I)

(1) 異なった外部ポテンシャルには異なった波動関数（例えば基底状態波動関数）が対応する.



これは決して起こらない

(1) の証明

(1) 一つの波動関数が定数を除き異なった2つの外部ポテンシャルから作られるハミルトニアン固有状態になることはない

v_{ext} と v'_{ext} に対応するハミルトニアンを H, H' とする. 同一の Ψ が両方の固有関数になっていると仮定. エネルギー固有値をそれぞれ E, E' とする.

$$\begin{cases} H\Psi = E\Psi \\ H'\Psi = E'\Psi \end{cases}$$

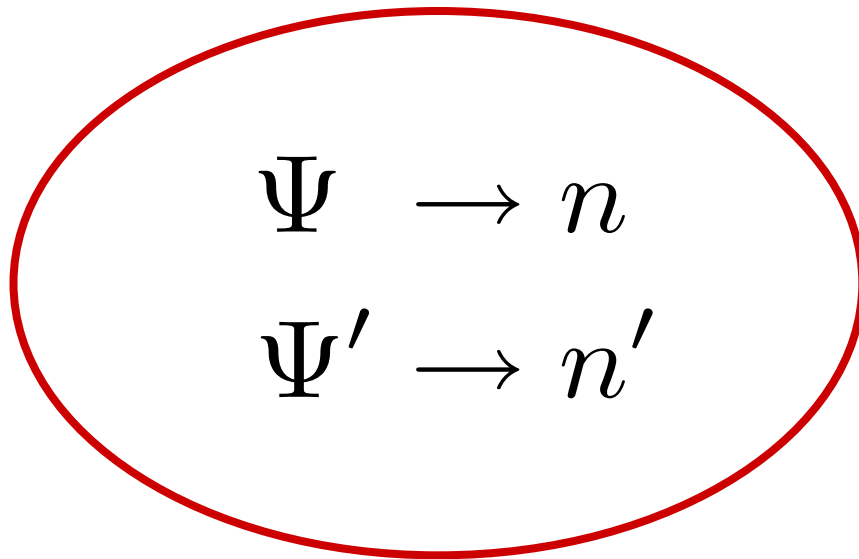
辺々を引くと
$$\sum_{i=1}^N \{v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)\} \Psi = (E - E')\Psi$$

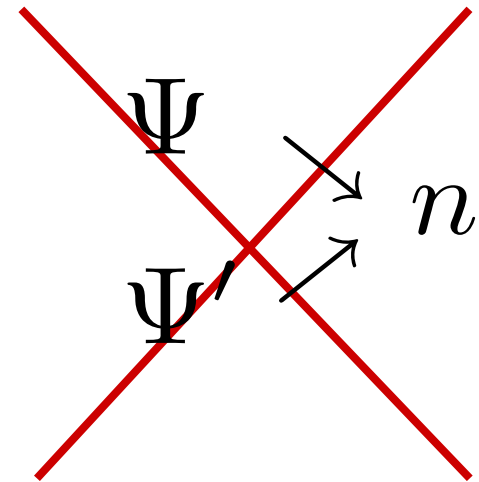
Ψ は恒等的にゼロではないから, 両辺を Ψ で割って

ポテンシャル差は定数 $\longrightarrow$ 定数を除いて同じポテンシャル

後半 (2)

(2) (縮退がないとき) 異なった基底状態波動関数には異なった基底状態密度が対応する


$$\begin{array}{lcl} \Psi & \longrightarrow & n \\ \Psi' & \longrightarrow & n' \end{array}$$


$$\begin{array}{lcl} \Psi & \longrightarrow & n \\ \Psi' & \longrightarrow & n \end{array}$$

これは決して起こらない

(2) の証明

(2) 異なった基底状態波動関数 $\longrightarrow$ 異なった基底状態密度

H の基底状態 Ψ と H' の基底状態 Ψ' を考える. Ψ は $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ を最小化、 Ψ' は $E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ を最小化する. Ψ と Ψ' が同じ粒子密度 n を与えるものとする、

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - H' | \Psi \rangle$$

$$= \langle \Psi | H' | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} \{v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\} n(\mathbf{r})$$

$$\geq \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} \{v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})\} n(\mathbf{r})$$

Ψ' は $\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ を最小化

$$= \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$$

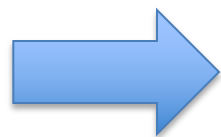
同じ

Ψ が $E = \langle \Psi | H | \psi \rangle$ を最小化する以上、これが成立するのは、 Ψ と Ψ' が等しいか、あるいは縮退しているとき (いずれの場合もそれらは同じポテンシャルのハミルトニアン固有状態でなければならない) .

(1) と (2) を合わせると

(1) 異なった外部ポテンシャルには異なった波動関数（例えば基底状態波動関数）が対応する.

(2) (縮退がないとき) 異なった基底状態波動関数には異なった基底状態密度が対応する.



異なった外部ポテンシャルには異なった基底状態密度が対応する.

(ホーエンベルク・コーンの定理)

$$v_{\text{ext}} \rightarrow \Psi \rightarrow n$$

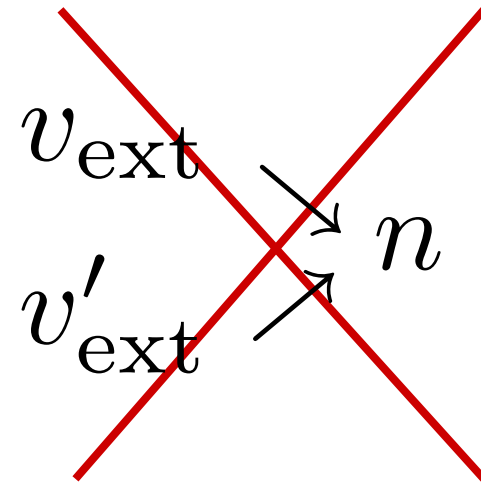
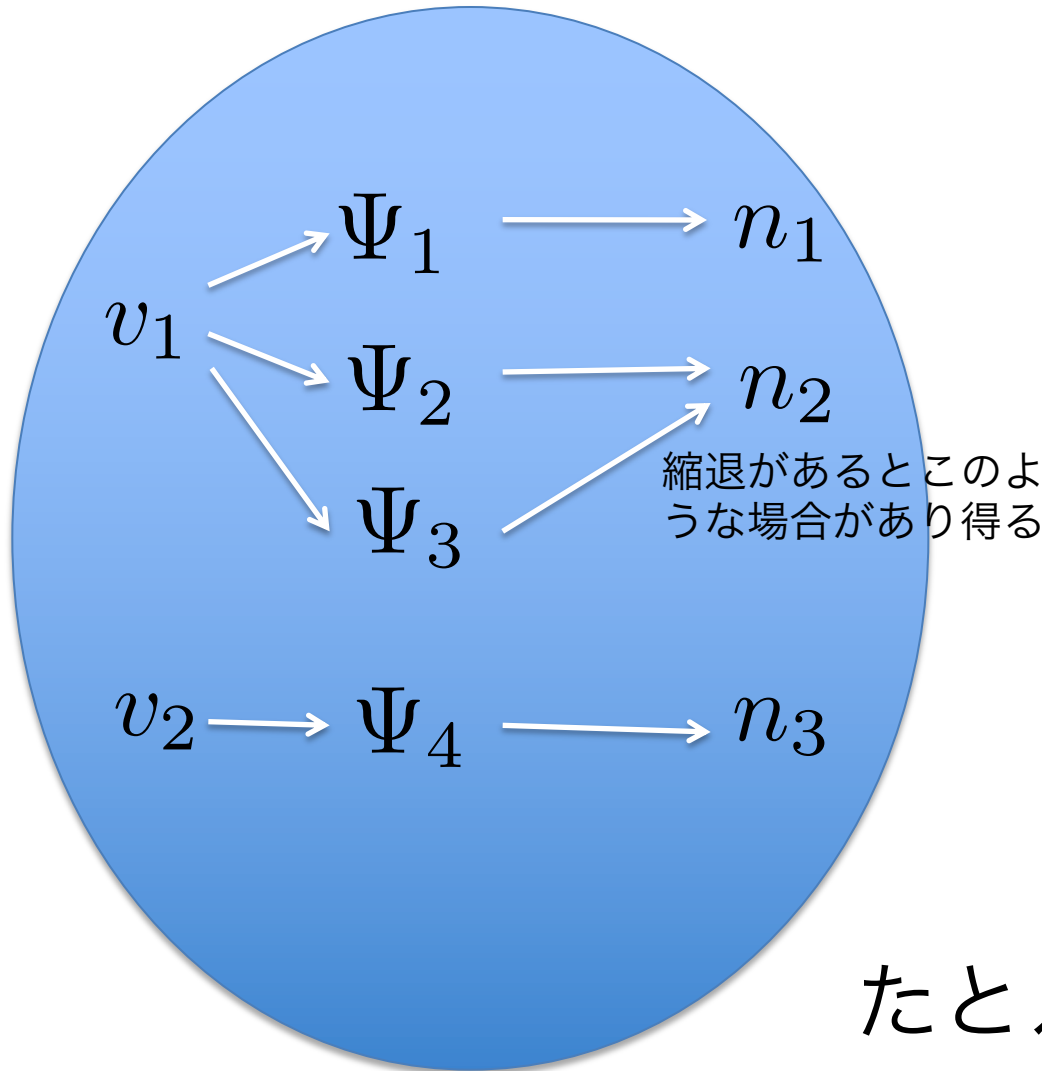
$$v'_{\text{ext}} \rightarrow \Psi' \rightarrow n'$$

$$\begin{array}{c} v_{\text{ext}} \rightarrow \Psi \rightarrow n \\ v'_{\text{ext}} \rightarrow \Psi' \rightarrow n \end{array}$$

これは決して起こらない

縮退があっても良いのか？

(2) の証明をもう一度見返すと



しかしこのようなことは決して起こらない



たとえば縮退があっても良い

基本的な変数としての密度

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \longrightarrow H$$

ハミルトニアンが決まればすべては決まる
基底状態だけでなくすべての励起状態も決まる

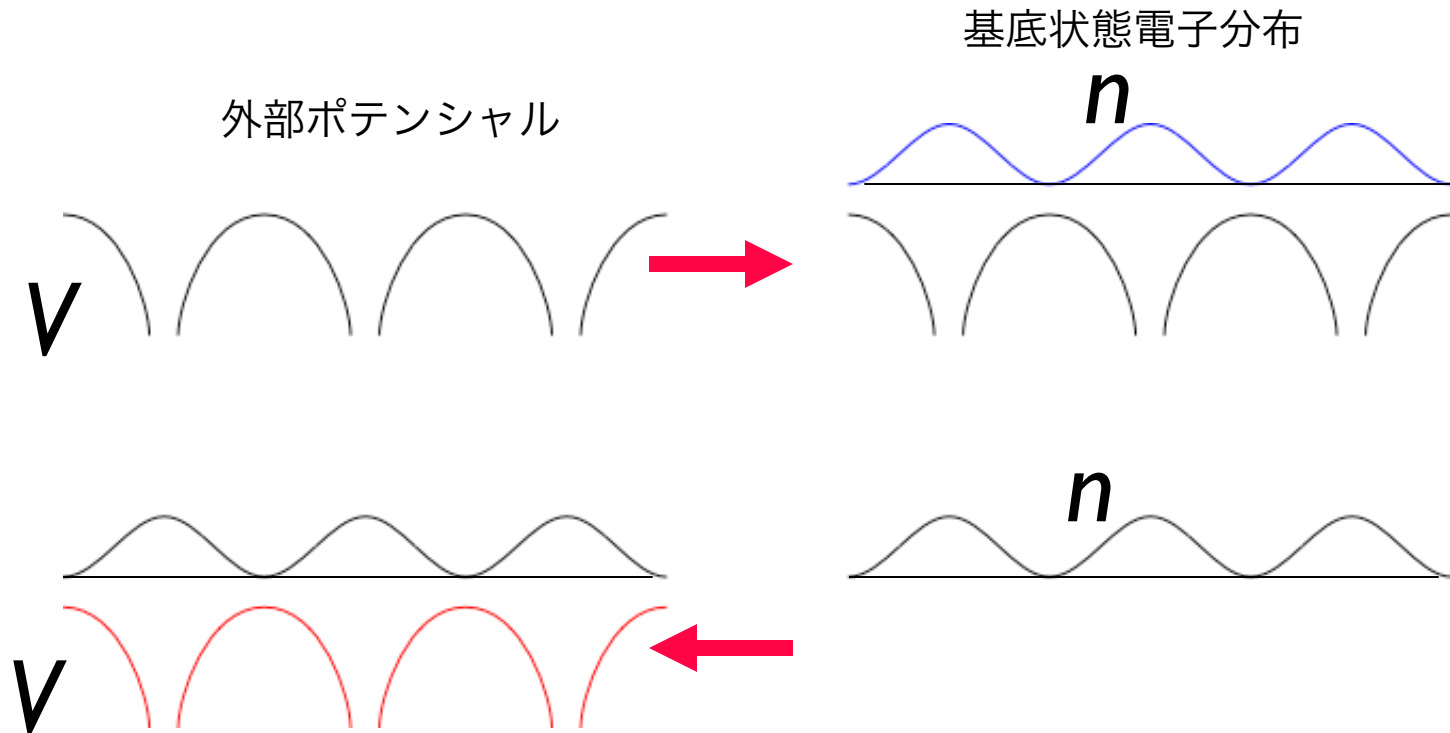


そのシステムのすべては基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ で決まる



あらゆる物理量は基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数

まとめ ホーエンベルク・コーンの定理



$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ のかわりに $n(\mathbf{r})$

3N 次元

3 次元

ホーエンベルク・コーンの定理の意味すること

n 基底状態の電子分布



ホーエンベルク・コーンの定理

v_{ext} その電子分布を与える外部ポテンシャル



H ハミルトニアン



量子力学

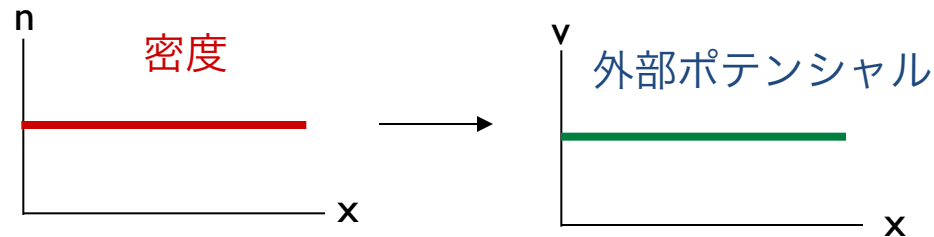
すべての情報

基底状態の電子分布
がすべてを決める。
励起状態も決まる。

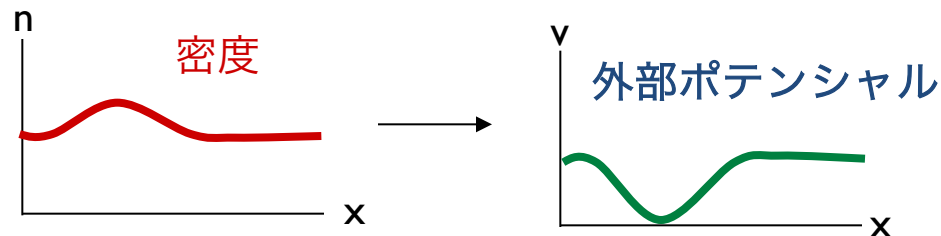
例えば

基底状態で密度が一定 $\longrightarrow$ 外部ポテンシャルは一定

箱の中の一様電子ガス・・・ほとんど自明



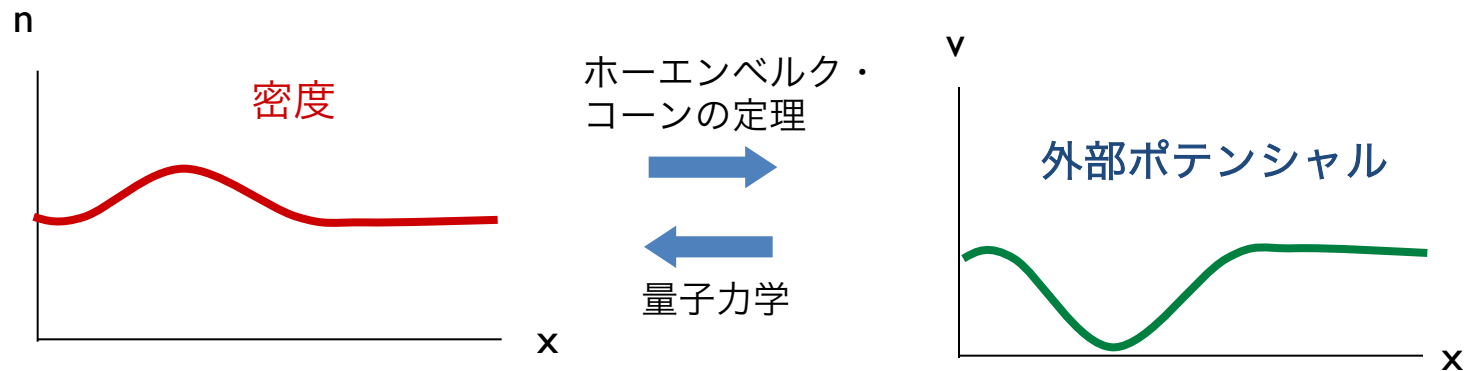
一様電子ガスでなくても一対一対応がある



まとめ

次のことが理解できていればよい

基底状態密度と外部ポテンシャルの間に一対一対応がある



IA-4-B

コーン・シャム方程式とLDA

2024年5月13日 19時40分～21時

大阪大学 赤井久純

量子力学における変分原理

与えられたハミルトニアンについて,
基底状態の波動関数は

$$\langle \Psi_g | \Psi_g \rangle = 1$$

の条件のもとで

$$E[\Psi_g] = \langle \Psi_g | H | \Psi_g \rangle$$

を最小にする.

密度汎関数理論

あらゆる物理量は基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数

基底状態の波動関数 Ψ_g も $n(\mathbf{r})$ の汎関数

$$\Psi_g = \Psi_g[n(\mathbf{r})]$$

新しいエネルギー汎関数 $E_v[n]$ を考える

$$E_v[n] = \langle \Psi_g[n] | H | \Psi_g[n] \rangle$$

ただし、 H 自身は n の汎関数とはしない. 与えられた外部ポテンシャルを含む H を用いる. n を変化させても H は変化しない.

2つのエネルギー汎関数の意味

電子密度が $n(\mathbf{r})$ で与えられると、その電子密度を基底状態として実現するポテンシャル、したがってハミルトニアンも決まり、系の基底状態エネルギーは一意的に決まる。そのエネルギーを E_g とすれば、

$$E_g = E_g[n(\mathbf{r})]$$

同時に、電子密度 $n(\mathbf{r})$ を基底状態で実現する波動関数 Ψ_g も決まる。この Ψ_g を用いて、任意のポテンシャル v を持つ系に対するハミルトニアンの Ψ_g による平均値を計算することができる。そのエネルギーを E_v とすれば

$$E_v = E_v[n(\mathbf{r})]$$

E_g と E_v は別の汎関数。 $n(\mathbf{r})$ がそのハミルトニアンの基底状態電子密度になっているときにのみ両者は一致。また、 E_v に対しては変分原理が存在するが E_g にはそのような原理は存在しない。

2つのエネルギー汎関数の意味

$$E_g$$
$$n(\mathbf{r}) \Rightarrow v[n] \Rightarrow H[n] \Rightarrow \Psi_g \Rightarrow \langle \Psi_g | H[n] | \Psi_g \rangle = E_g[n]$$

同じ H (n と共に変化)

固定した H

$$E_v$$
$$n(\mathbf{r}) \Rightarrow v[n] \Rightarrow H[n] \Rightarrow \Psi_g \Rightarrow \langle \Psi_g | H | \Psi_g \rangle = E_v[n]$$

密度汎関数理論における変分原理

n を少し変化させると、それによって波動関数 $\Psi[n]$ も少し変化するから、 Ψ による変分原理のかわりに $E_v[n]$ の n による変分原理を用いることができる

大きな違い

Ψ は $3N$ 個の変数を含む関数



n は 3 個の変数 x, y, z のみを含む関数

形式的に 1 体問題に帰着した

コーン・シャム方程式I

$$E_v[n] \text{ を最小化する} \longrightarrow \frac{\delta E_v}{\delta n} = 0$$

汎関数微分

汎関数微分

関数 $n(r)$ を $\Delta n(r)$ だけ微小変化させたときの E_v の微小変化が Δn の1次の程度で

$$\Delta E_v = \int \left(\frac{\delta E_v}{\delta n} \right) \Delta n d\mathbf{r}$$

で表されるような関数（積分核）として定義.

コーン・シャム方程式2

E_v から外部ポテンシャル v を含む項を分離すると

$$E_v[n] = F[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

$\Psi_g = \Psi[n(\mathbf{r})]$ は v とは関係なく決まる量だから

$F[n]$ は外部ポテンシャルによらない



$F[n]$ は原子、分子、固体、液体等によらないユニバーサルな汎関数

コーン・シャム方程式3

E_v を変形
 運動エネルギー ポテンシャルエネルギー 相互作用エネルギー

$$\begin{aligned}
 E_v &= \underbrace{T}_{\text{運動エネルギー}} + \underbrace{\int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})}_{\text{ポテンシャルエネルギー}} + \underbrace{U}_{\text{相互作用エネルギー}} = T_0 + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + (U + T - T_0) \\
 &= T_0 + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}} + \underbrace{(U + T - T_0 - E_{\text{Hartree}})}_{E_{\text{xc}}} \\
 &= T_0 + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}} + E_{\text{xc}}
 \end{aligned}$$

ただし

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{2n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

T_0	相互作用のない密度 n の仮想電子系の運動エネルギー
E_{Hartree}	ハートリーエネルギー ← 計算できる
E_{xc}	残ったお釣りの効果 交換相関エネルギー → 小さい

コーン・シャム方程式4

$$\frac{\delta E_v}{\delta n} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\delta T_0}{\delta n} + v_{\text{ext}} + \int d\mathbf{r}' \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}} = 0$$

ただし $v_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}} / \delta n$

コーン・シャム方程式5

補助変数 v_{eff} を導入して連立方程式にすると見通しがよくなる

$$\begin{cases} \frac{\delta T_0}{\delta n} + v_{\text{eff}} = 0 \\ v_{\text{eff}} = v + \int d\mathbf{r}' \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}} \end{cases}$$

第1式はポテンシャル v_{eff} の中の相互作用しない N 電子系の量子力学の問題



一体問題 厳密に解ける

コーン・シャム方程式6

最後に N 個のパラメータ φ_i を導入して第 1 式を量子力学で見慣れた形にしておく.

$$\begin{cases} (-\nabla^2 + v_{\text{eff}}) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \\ v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{2n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}} \end{cases}$$

(コーン・シャム方程式)

ただし

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

和は一番エネルギーの低い状態から N 番目までとる.

ここまでは近似のない厳密な話

第1式の導き方

$$\frac{\delta T_0}{\delta n} + v_{\text{eff}} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\delta}{\delta n} \left\{ T_0 + \int v_{\text{eff}} n d\mathbf{r} \right\} = 0$$

ここで, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$ と表して n の代わりに φ^* で変分

$$\Rightarrow \quad \frac{\delta}{\delta \varphi_i^*} \left\{ T_0 + \int v_{\text{eff}} n d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{必要条件})$$

$$T_0 = - \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^* \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \varphi_i dV \quad \text{を用いて } \varphi^* \text{ による変分を実行}$$

$$\Leftrightarrow \left(-\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + v_{\text{eff}} + \epsilon_i \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\epsilon_i: \text{ラグランジュの未定係数})$$

局所密度近似 (LDA/GGA)

唯一の困難

$$v_{xc}$$

➡ しかし

- v_{xc} がそもそも小さい。他の項が系の性質のほとんどを決めている
- v_{xc} に対する良い近似が得られる

(密度汎関数法が成功した理由)

➡ 局所密度近似 (LDA)

一様電子ガスと局所密度近似

$\varepsilon_{xc}(n)$

密度が n の一様な電子ガスの電子あたりの交換相関エネルギー

非常に精度よく計算可能

非一様電子系の交換相関エネルギーを

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

と近似する. $\varepsilon_{xc}(n)$ は n の汎関数ではない. ただの関数である. 精度の高い内挿式が与えられている.

LDAでの交換相関ポテンシャル

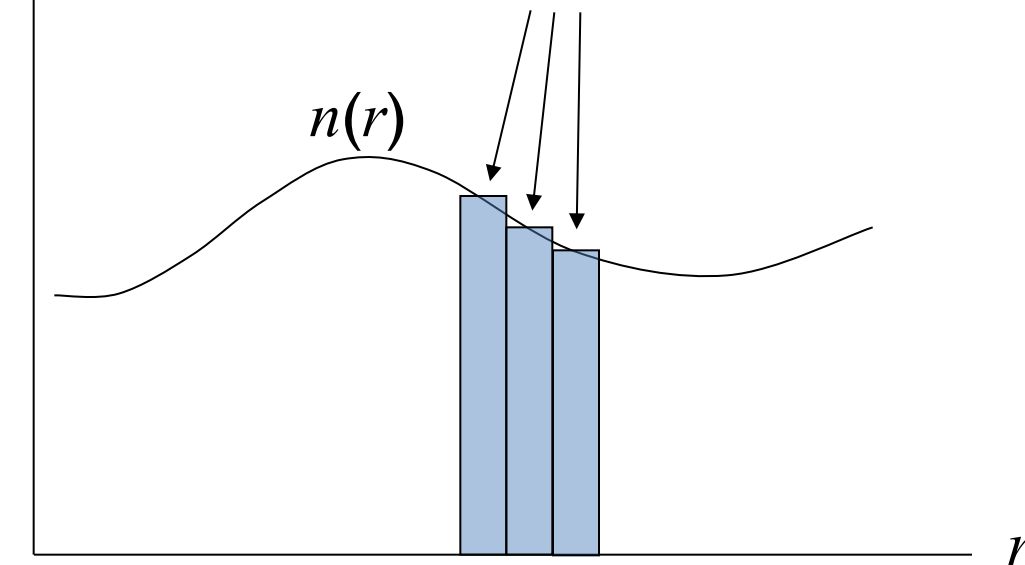
E_{xc} の n による変分をとって、 v_{xc} は

$$v_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \varepsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial \varepsilon_{\text{xc}}}{\partial n} \right|_{n=n(\mathbf{r})}$$

と表される.

局所密度近似の意味

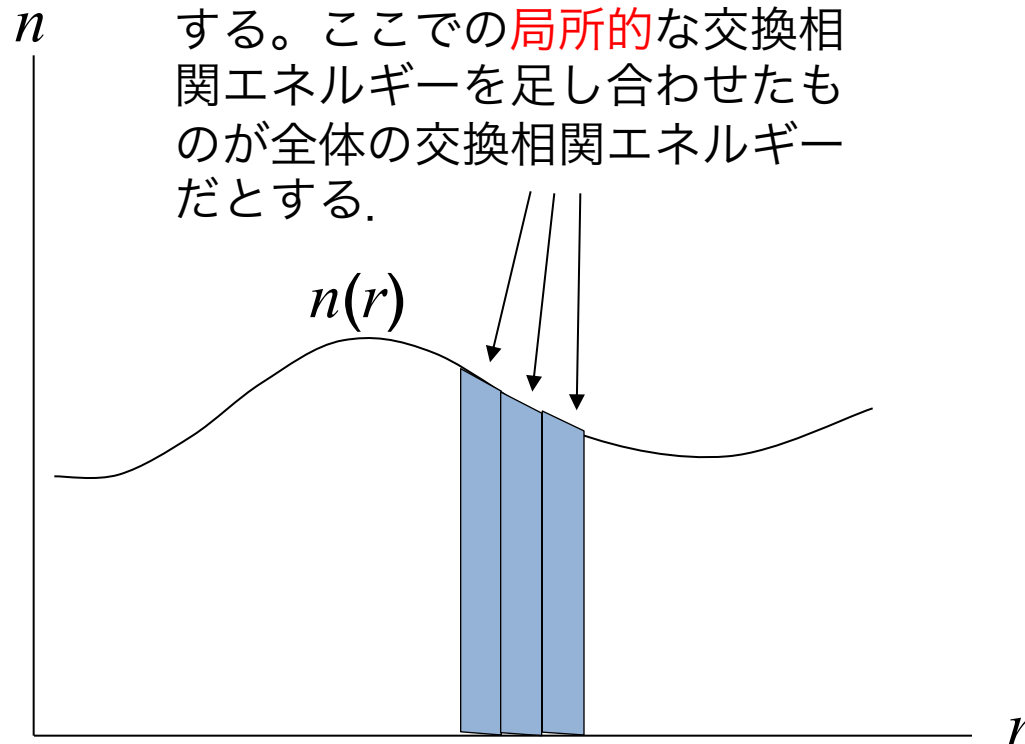
それぞれの微小領域では一様な電子ガスであるとする。ここでの局所的な交換相関エネルギーを足し合わせたものが全体の交換相関エネルギーだとする。



本当はそれぞれの領域で決まる局所的な交換相関エネルギーというものは無い→局所近似

一般化勾配近似(GGA)の意味

それぞれの微小領域では**一定の勾配**をもった電子ガスであるとする。ここでの**局所的**な交換相関エネルギーを足し合わせたものが全体の交換相関エネルギーだとする。



本当はそれぞれの領域で決まる局所的な交換相関エネルギーというものは無い→**やはり局所近似**

LDA/GGAの有効性

基底状態の性質、特に

- 凝集機構
- 結晶構造
- 磁気秩序

等に対して信頼できる結果を与える.

低い励起を伴う現象に対しても有効

- 有限温度磁性
- 輸送現象 残留抵抗

コーン・シヤム軌道の意味

- 相互作用のない系に対しては本当の軌道
- 相互作用のある系に対しては変分パラメータとしての意味しかない
- 同様にコーン・シヤム軌道エネルギーは一粒子エネルギーの意味を持たない
- 特に一粒子励起エネルギーやバンドギャップには対応しない
- 意味のあるエネルギーは全エネルギーだけ

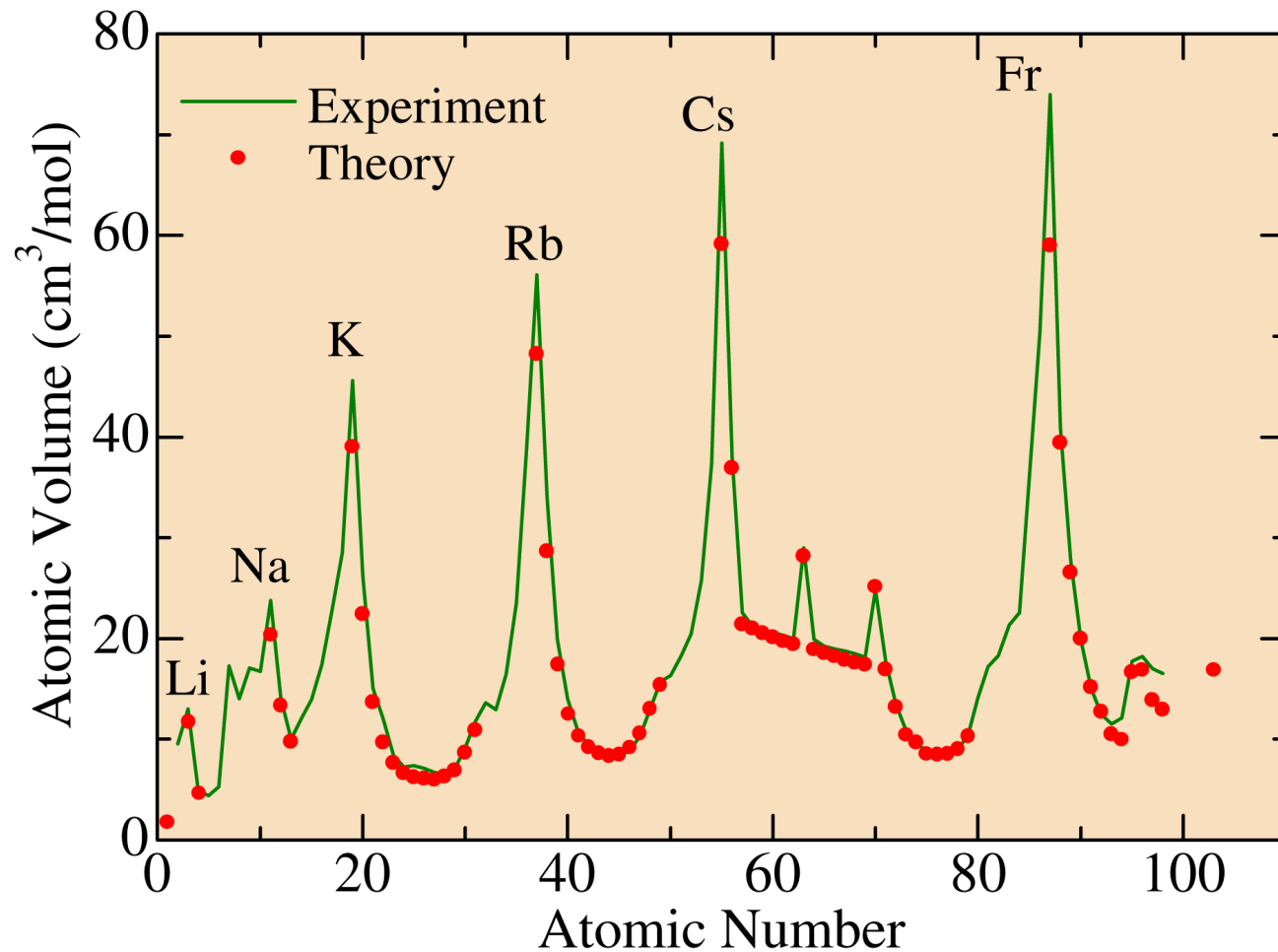
コーン・シヤム方程式の意味

仮想世界の量子力学—相互作用のない世界

基底状態では同じ n

現実世界の量子力学—相互作用のある世界

Calculated equilibrium atomic volume



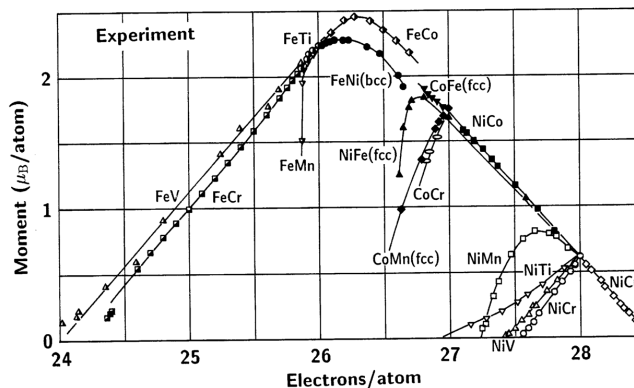
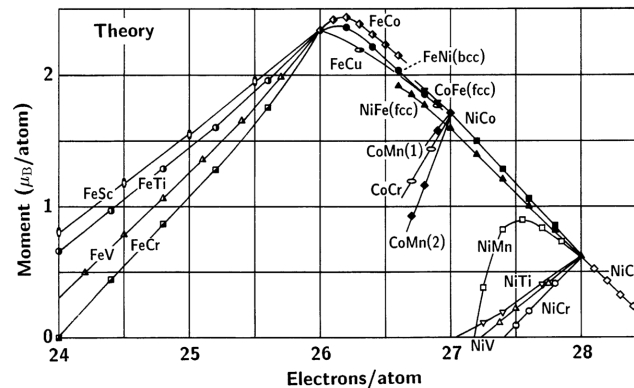
Typical examples

Slater-Pauling curves (1991)

P.H. Dederichs, R. Zeller,
H. Akai and H. Ebert
J. Magn. Magn. Mater. **100**, 241 (1991).

3d不規則合金の電子
状態と磁性

KKR-CPA-LDA



局所密度近似 (LDA/GGA) の限界

【ホーエンベルグ・コーンの定理】

すべての物理量は基底状態密度の汎関数
これは励起状態の物理量に対しても正しい

【コーン・シャム方程式】

基底状態密度をきめる方程式
これは励起状態に対しては何も与えない

例えば, コーン・シャム方程式のエネルギー固有値のバンドギャップは本来のバンドギャップとは一致しない. 相互作用がない場合にのみ一致する.

励起状態

別の理論が必要

e.g. GW法, 時間依存密度汎関数法, 多体摂動論

局所密度近似 (LDA/GGA) の限界

LDA/GGA

一様電子ガス, あるいはそれから少し揺らいだ状態の交換相関エネルギーを借用する. 相互作用エネルギーが運動エネルギーに比べて重要になるとLDA/GGAは破綻する

例えば、単純金属や半導体では良い近似である。遷移金属では破綻するかしないかの境界領域（**強相関系**と呼ばれる）。希土類元素では破綻した領域。多くの絶縁体では完全に破綻しているはずであるが、電子が局在していることが確定しているために、再び良い記述をあたえる。

強相関系に対して様々な試みがなされているが、決定打は無い。「手で相関をいれてしまう」やり方がしばしば用いられる

e.g. Hybrid法、OEP法、SIC、LDA+U等

まとめ

- 計算機ナノマテリアルデザイン
 - 量子シミュレーション
 - 量子デザイン
- 密度汎関数理論と局所近似
 - ホーエンベルク・コーンの定理
 - 密度汎関数理論 $\rightarrow n$ による変分原理
 - コーン・シャム方程式
 - 局所密度近似
- 量子シミュレーションへの応用
- LDA/GGAの限界

密度汎関数法のまとめ

以下のことが理解できていればよい

基底状態密度と外部ポテンシャルは一対一対応

(ホーエンベルク・コーンの定理)

このことを使うと

運動エネルギーと外部ポテンシャルエネルギーと相互作用エネルギーの和は、正しい基底状態の電子密度に対して最小

このことを使うと

有効ポテンシャル中の相互作用しない電子の基底状態の電子密度は相互作用する電子系の正しい基底状態電子密度を与える

ただし

有効ポテンシャルを決める一般的な処方箋は知られていない

しかし、色々な近似は可能

最も簡単で比較的良い結果を与える処方箋が局所密度近似