

# 一電子 Hartree-Fock方程式

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = - \frac{\sum_m \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m) \phi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_l(\mathbf{r}_l)}$$

Pauliの排他律を考慮した一電子Schrödinger方程式  
一電子Hartree-Fock方程式

- ・交換ポテンシャルの計算が四中心積分  
特に固体の計算では問題だった

# SlaterのX $\alpha$ 法: 局所密度汎関数法へ

Hartree-Fock方程式の交換ポテンシャル

$$V_{XI}(\mathbf{r}_l) = -\frac{\sum_m \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_l)\phi_m^*(\mathbf{r}_m)\phi_m(\mathbf{r}_m)\phi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\phi_l^*(\mathbf{r}_l)\phi_l(\mathbf{r}_l)}$$

平面波の波動関数で近似

$$V_{XI}(\mathbf{r}_l) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_l) \right\}^{1/3}$$

**SlaterのX $\alpha$ ポテンシャル  
+DV積分法=DV-X $\alpha$ 法**

局所密度汎関数法 (LDA: local density functional approximation)  
の一つとして認知される

# Schrödinger方程式と密度汎関数理論

## Hartree-Fock (HF) 方程式 (一電子Schrödinger方程式)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

## Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

• 数式表現は似ている

### ▪ Schrödinger方程式:

1. 古典的なハミルトニアンを量子化
2. 各電子の座標  $r_l$  に関する方程式
3. (HF近似) エネルギー固有値 はイオン化ポテンシャル

### ▪ 密度汎関数法:

1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
2. 空間座標  $r$  (電子密度  $\rho(r)$  の汎関数) だけに依存。
3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

# 一電子Hartree-Fock方程式

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

## (一電子) Hartree-Fock方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}_l)$$

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = - \frac{\sum_m \int \frac{\varphi_l^*(\mathbf{r}_l)\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)\varphi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\varphi_l^*(\mathbf{r}_l)\varphi_l(\mathbf{r}_l)}$$

水素原子の場合:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

自己相互作用 (Self-interaction: SI) は HF 法では相殺される

# 一電子密度汎関数方程式: Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

## Slater's $X\alpha$ (LDA)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_m} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

水素原子の場合:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

**DFTではSIは相殺されず、誤差として残る**

# 図10-2 H原子の波動関数

## Hartree-Fock (HF) 方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

自己相互作用 (Self-interaction: SI) は HF 法では相殺される

## Slater's X $\alpha$ (DFT)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

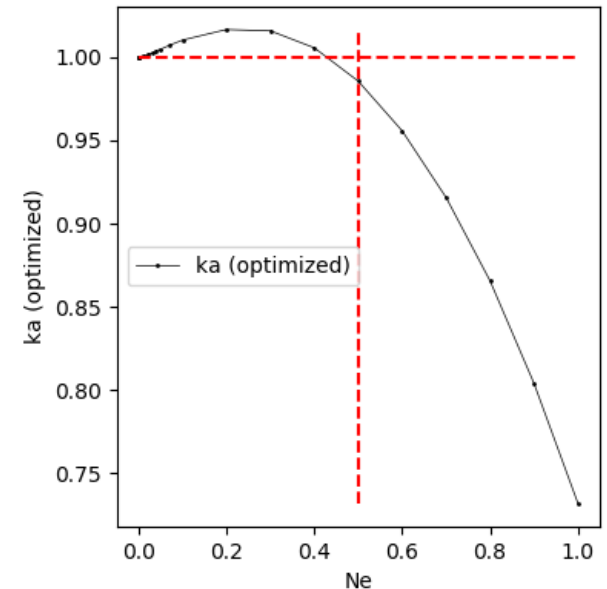
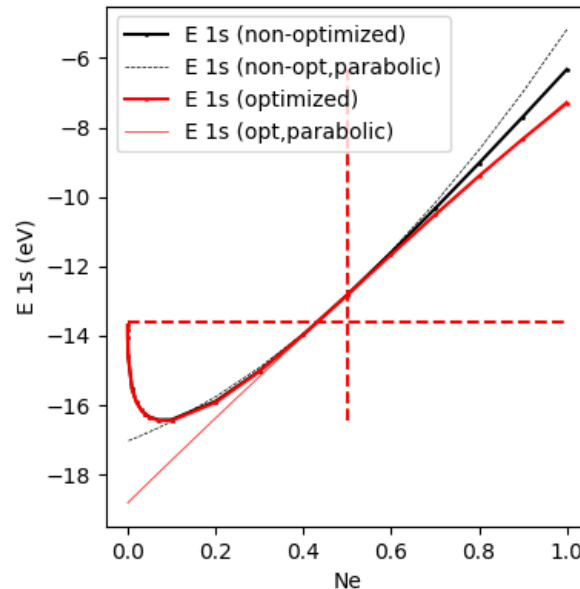
DFTでは SI は相殺されず、誤差として残る

### H1s-HF-LDA.py

1s軌道内の電子数  $N_e$  を  
変化

$$\alpha = 2/3$$

厳密解:  $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$



# 図10-2 H原子の波動関数

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

DFTの自己相互作用誤差: HF近似とLDAによる水素原子1s 軌道

Usage: python H1s-HF-LDA.py mode Z ka Ne

実行例1: python H1s-HF-LDA.py ng 1.0 1.0 1.0

ka = 1.0 (HFの H 1s 軌道の指数関数の係数) での  
1s 軌道準位の電子数 Ne を 0 ~ 1 と変化させてプロット

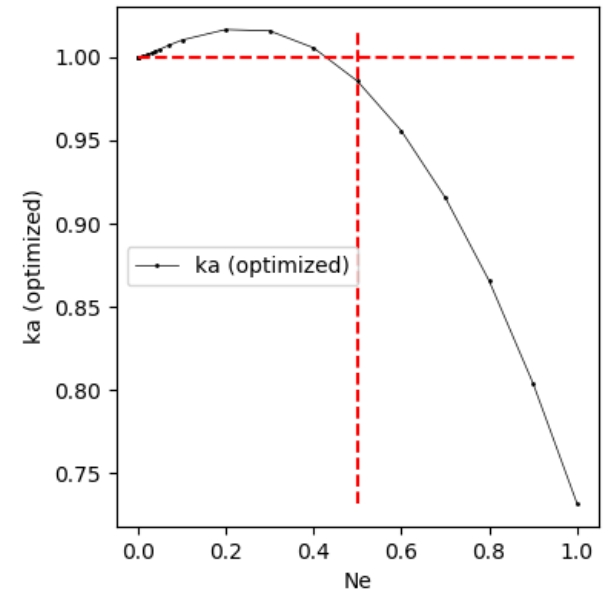
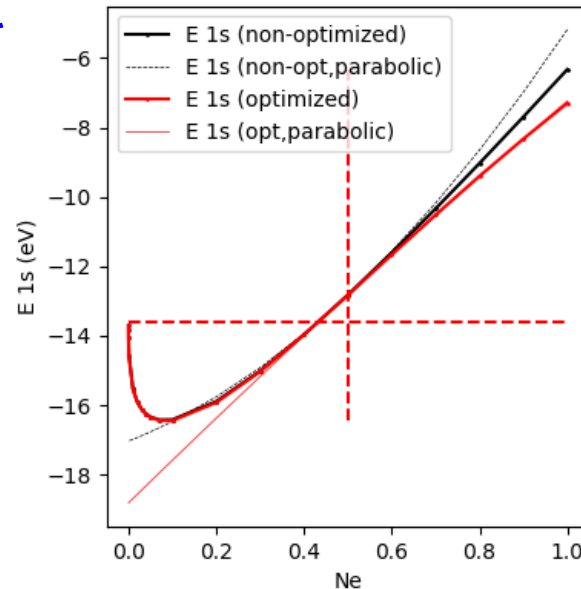
実行例2: python H1s-HF-LDA.py nvg 1.0 1.0 1.0

実行例1に、kaを変分原理で最適化させた結果を追加

**python H1s-HF-LDA.py nvg 1.0 1.0 1.0**

1s軌道内の電子数  $N_e$  を  
変化

厳密解:  $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$



## 4. 「電子準位」 $\varepsilon_i$ の意味

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜き取るエネルギー

$$\varepsilon_i = E(n_i) - E(n_i - 1)$$

- イオン化ポテンシャルに対応

原理的には光電子分光の結合エネルギーに対応  
実際にはかなり深くなる

- **密度汎関数法: Janakの定理**

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

- 化学ポテンシャルに対応

光電子分光の結合エネルギーより浅くなる