

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 α 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 α ポテンシャル
+DV積分法=DV-X α 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

プログラム: H原子の1s準位

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 α (DFT)

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

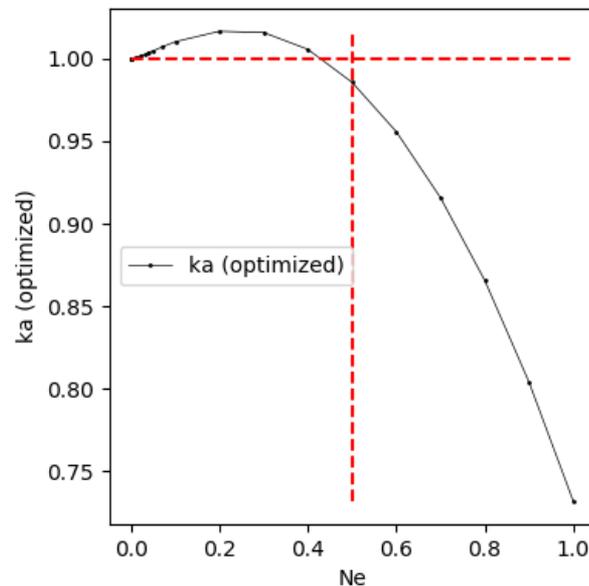
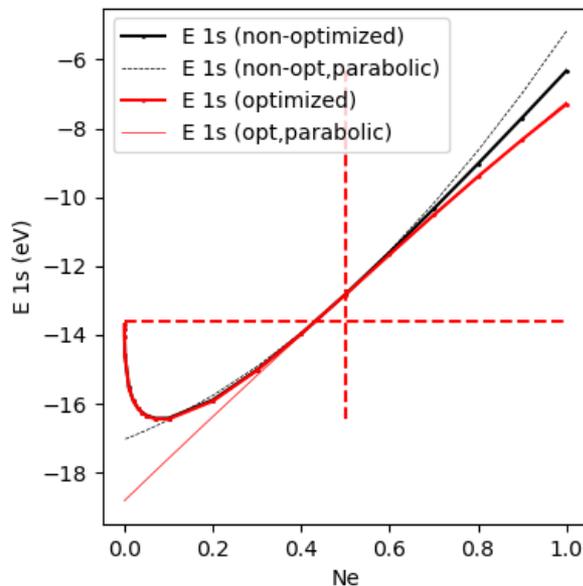
DFTでは SI は相殺されず、誤差として残る

H1s-HF-LDA.py

$\alpha = 2/3$ とし、1s 軌道内の
電子数 N_e を変化

‘optimized’は、1s軌道の
動径関数の指数係数を
変分原理で最適化した結果

厳密解: $E(1s) = -13.6$ eV



4. 「電子準位」 ε_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