局所尺度変換に基づいた密度汎関数理論

岡山大・理　　小坂圭二, 米井克己

A Density Functional Theory Based on a Local Scale Change

Department of Physics, Okayama University　　Keiji KOSAKA, Katsumi YONEI

参照密度行列を局所尺度変換することにより，原子に対する密度汎関数理論を定式化し，数値的な吟味を行う．まず，密度行列 $\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ が参照密度行列 $\gamma_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ の局所尺度変換で次のように表わされると仮定する: $\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = J^{1/2}(\boldsymbol{r})J^{1/2}(\boldsymbol{r}')\gamma_0(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}),\boldsymbol{R}(\boldsymbol{r}'))$, $\boldsymbol{R} = \lambda(r)\boldsymbol{r}$　(1)．ここで, J は変換の Jacobian である．すると，原子番号 Z，電子数 N の原子のエネルギー E は，

$$E[\lambda] = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\ J\left[\rho^2\eta_0(\boldsymbol{R}) + \lambda^2\nu_0(\boldsymbol{R}) - \frac{\hbar^2}{2m}\left(J^{-1/2}\nabla^2 J^{1/2}\right)n_0(\boldsymbol{R}) - \lambda(r)u_0(\boldsymbol{R})\right] + E_X[\lambda]\,, \tag{2}$$

となる．ただし，$\rho(r) = \mathrm{d}R/\mathrm{d}r$ であり，$\eta_0,\ \nu_0\ n_0,\ u_0$ は，参照密度行列 γ_0 から決まる既知関数である．また，交換エネルギーを E_X とし，相関エネルギーを無視した．エネルギー汎関数 (2) に変分原理を適用すると，Euler 方程式，

$$\lambda^{-1}J\left[-4\rho^2\eta_0(R) + 2\lambda^2\nu_0(R) - \lambda u_0(R)\right] - 2\lambda^{-1}\boldsymbol{r}\cdot\nabla\left[J\rho^2\eta_0(R)\right] + \frac{\hbar^2}{4m}\lambda^{-1}\boldsymbol{r}\cdot\nabla\left[\nabla^2 J n_0(R)\right] + \frac{\delta E_X}{\delta\lambda(r)} = 0\,, \tag{3}$$

が導かれる．これを，尺度因子 $\lambda(r)$ について数値的に解く事によって，密度行列 $\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ を求める事が出来る．

本理論は，数値的取扱いが比較的楽であるだけでなく，特定の効果が種々の物理量に及ぼす影響を，定量的に議論する事にも適している．例えば，参照密度行列として水素様原子の密度行列を用いる事によって，電子・電子間相互作用の物理量への影響を計算することが出来る．また，交換エネルギーに対して，局所密度近似を越えた議論を行う事が出来る点も，本理論の特徴の一つである．

本講演では，参照密度行列として水素様原子の密度行列を用い，主に，高電離イオンに適用する．