29pZC–2　　局所尺度変換を用いた密度汎関数理論: 固体物理への応用

岡山大・VBL: 小坂圭二,　岡山大・理: 日下征彦, 平井正明, 岩見基弘

A Density Functional Theory Using a Local Scale Change:
Application to Solid State Physics.

Venture Business Laboratory, Okayama University,　Keiji Kosaka,
Faculty of Science, Okayama University,
Masahiko Kusaka, Masaaki Hirai, Motohiro Iwami

局所尺度変換を用いた密度汎関数理論 [1] を原子物理学的な観点から固体の結晶構造・電子状態の第一原理計算に応用する. 本方法は固体中の原子の電子状態を自由原子の電子状態の局所尺度変換で表わすことによってエネルギー汎関数を構成する方法である.

基底状態の固体のエネルギー E は, 系の Dirac 密度行列 $\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$, 電子数密度 $n(\boldsymbol{r})$ および電荷密度 $\sigma(\boldsymbol{r})$ を用いて次のように書ける (a.u.):

$$E = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\,[\nabla_{\boldsymbol{r}}\cdot\nabla_{\boldsymbol{r}'}\,\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')]_{\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{r}} + \frac{1}{2}\int{}' \mathrm{d}\boldsymbol{r}\;\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\frac{\sigma(\boldsymbol{r})\sigma(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + E_{\mathrm{xc}}[n]\,. \tag{1}$$

ただし, $'$ のついた積分は原子核の自己相互作用を取り除くことを意味する. また, $E_{\mathrm{xc}}[n]$ は交換・相関エネルギーであり, 今回は, Perdew と Zunger[2] によってパラメータ化された Ceperley と Alder[3] の結果を使う.

ここで , 密度行列 $\gamma(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ が参照密度行列 $\gamma_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ の局所尺度変換で表わされると仮定すると, (1) で表されるエネルギー E は局所尺度因子 $\lambda(\boldsymbol{r})$ の汎関数 $E[\lambda]$ であるとみなすことができ, これを λ について最小化することで, 近似的な基底状態が得られる. また, 電荷密度 $\sigma(\boldsymbol{r}) = \sum_j Z_j\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{P}_j) - n(\boldsymbol{r})$ (ただし, Z_j は j 番目の原子の原子番号, $\boldsymbol{P}_j$ は原子の位置, $\delta(\boldsymbol{r})$ は Dirac の δ 関数) に含まれる各原子の位置ついて最適化すると結晶構造が得られる.

本方法は波動関数の正規直交性を自動的に保存するという特徴を持っている. また, 自由原子からのずれだけを取り出して計算出来るため, 従来の計算に比べて高精度を要求しない計算でも妥当な結果を与え得る.

参考文献

[1] K. Kosaka: J. Phys. Soc. Jpn. **63** 1325 (1994).

[2] J. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

[3] D. M. Ceperley and B. J. Alder: Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).