

光電子強度分布計算ソフト SPADExp

1. Hartree-Fock-Slater 方程式

田中 宏明 (東京大学 物性研究所/理学系研究科物理学専攻)

2022 年 3 月 22 日

概要

原子ポテンシャルによる補正を加えた平面波で終状態を表現するためには、自己無撞着な原子ポテンシャルを求める必要がある。ここでは、Hartree-Fock-Slater 方程式 (HFS 方程式) により原子ポテンシャルを求める方法を説明する。

目次

1	原子単位系	1
2	自由電子ガスにおける交換相関項	1
3	HFS 方程式	3
4	Thomas-Fermi ポテンシャル	4

1 原子単位系

以下の議論は、次の 4 つの物理定数を省略した原子単位系で行う。

- 電子の質量 $m = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
- Bohr 半径 $a_0 = 0.5292$ Å
- 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ C
- Dirac 定数 $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}$ J·s

SI 単位系における値は文献 [1] よりとった。この結果、エネルギーの単位は $E_h = 27.2114$ eV、波数の単位は $1/a_0 = 1.890$ Å⁻¹ となる。文献 [2] ではエネルギーの単位に Ryberg ($E_h/2$) を用いているので、係数が 2 倍ずれている場合がある。

2 自由電子ガスにおける交換相関項

HFS 方程式では、交換相関項を局所密度近似 (local density approximation, LDA) によって表す。そこで、実空間個数密度 n の自由電子ガスにおける交換相関項を求める。

十分大きい体積 V の 3 次元空間において、自由電子ガスの波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と固有エネルギー $E(\mathbf{k})$ は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} |\mathbf{k}|^2 \quad (1)$$

の関係になる。Fermi 波数を k_F で表すと、波数空間の個数密度は $1/(2\pi)^3$ であることから

$$n = 2 \times \frac{4}{3}\pi k_F^3 \cdot \frac{1}{(2\pi)^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (2)$$

の関係になる。 k_F について解くと、

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (3)$$

である。

$|\mathbf{k}| < k_F$ を電子が占有しているときの交換相関エネルギーを、Hartree-Fock 近似で求める。片方のスピンのみについて計算する。

$$E_{xc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) \quad (4)$$

$$= -\frac{1}{2V^2} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (5)$$

$\mathbf{r}_3 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ を新たな積分変数として、

$$= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j} \int d^3\mathbf{r}_3 \frac{1}{|\mathbf{r}_3|} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_3} \quad (6)$$

$\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i$ の方向を主軸にとる極座標表示に直すと、

$$= -\frac{1}{2V} \sum_{i,j} \int_0^\infty r_3^2 dr_3 \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{r_3} e^{iKr_3 \cos\theta} \quad (K = |\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i|) \quad (7)$$

$$= -\sum_{i,j} \frac{\pi}{iKV} \int_0^\infty (e^{iKr_3} - e^{-iKr_3}) dr_3 \quad (8)$$

収束因子 $e^{-\eta r}$ を付けて積分し、

$$= -\sum_{i,j} \frac{2\pi}{K^2 V} \quad (9)$$

を得る。次に \mathbf{k}_i を固定し \mathbf{k}_j について和を取ると、

$$E_{xc} = -\frac{2\pi}{V} \sum_i \int_{|\mathbf{k}_j| < k_F} d^3\mathbf{k}_j \frac{1}{K^2} \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (10)$$

\mathbf{k}_i の方向を主軸にとる極座標表示に直すと、

$$= -\frac{1}{4\pi^2} \sum_i \int_0^{k_F} k_j^2 dk_j \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{k_i^2 + k_j^2 - 2k_i k_j \cos\theta} \quad (k_i = |\mathbf{k}_i|, k_j = |\mathbf{k}_j|) \quad (11)$$

$$= -\frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{1}{k_i} \int_0^{k_F} dk_j k_j (\log |k_i + k_j| - \log |k_i - k_j|) \quad (12)$$

ここで、

$$\int_0^b x \log |x + a| dx = \left[\frac{1}{2} x^2 \log |x + a| - \frac{1}{4} x^2 + \frac{a}{2} x - \frac{a^2}{2} \log |x + a| \right]_0^b \quad (13)$$

$$= \frac{b^2 - a^2}{2} \log |b + a| - \frac{1}{4} b^2 + \frac{ab}{2} + \frac{a^2}{2} \log |a| \quad (14)$$

であることを用いると

$$E_{\text{xc}} = -\frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{1}{k_i} \left[\frac{k_F^2 - k_i^2}{1} (\log |k_F + k_i| - \log |k_F - k_i|) + k_F k_i \right] \quad (15)$$

$$= -\frac{k_F}{2\pi} \sum_i \left(1 + \frac{k_F^2 - k_i^2}{2k_F k_i} \log \left| \frac{k_i + k_F}{k_i - k_F} \right| \right) \quad (16)$$

となる。最後に \mathbf{k}_i について和を取ると、

$$E_{\text{xc}} = -2k_F \int_0^{k_F} k_i^2 dk_i \left(1 + \frac{k_F^2 - k_i^2}{2k_F k_i} \log \left| \frac{k_i + k_F}{k_i - k_F} \right| \right) \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (17)$$

$$= -\frac{k_F^4 V}{12\pi^3} + \frac{V}{8\pi^3} \int_0^{k_F} dk_i k_i (k_i^2 - k_F^2) (\log |k_i + k_F| - \log |k_i - k_F|) \quad (18)$$

ここで、

$$\int_0^b x(x^2 - a^2) \log |x + a| dx = \left[\left(\frac{1}{4}x^4 - \frac{a^2}{2}x^2 \right) \log |x + a| - \frac{1}{16}x^4 + \frac{a}{12}x^3 + \frac{a^2}{8}x^2 - \frac{a^3}{4}x + \frac{a^4}{4} \log |x + a| \right]_0^b \quad (19)$$

$$= \frac{(b^2 - a^2)^2}{4} \log |b + a| + \frac{1}{48}(-3b^4 + 4ab^3 + 6a^2b^2 - 12a^3b) - \frac{a^4}{4} \log |a| \quad (20)$$

を利用し、

$$E_{\text{xc}} = -\frac{k_F^4 V}{12\pi^3} - \frac{k_F^4 V}{24\pi^3} = -\frac{k_F^4 V}{8\pi^3} \quad (21)$$

もう一方のスピンについてもエネルギーの値は同じであるから、1 電子あたりの交換相関エネルギーは

$$e_{\text{xc}} = 2E_{\text{xc}} \times \frac{1}{nV} = -\frac{3k_F}{4\pi} \quad (22)$$

である。エネルギーの計算では二重カウントを避けるために半分になっているので、ポテンシャルはこの倍となる。すなわち、

$$V_{\text{xc}} = 2e_{\text{xc}} = -3 \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (23)$$

が LDA における交換相関ポテンシャルである。

3 HFS 方程式

HFS 方程式は、角度方向を平均化した Hartree-Fock 方程式である。ポテンシャルが球対称になることから、波動関数は動径関数と球面調和関数に分けることができる。

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (24)$$

このとき、 $P_{nl}(r)$ に対する HFS 方程式は以下ようになる。

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) = E_{nl} P_{nl}(r) \quad (25)$$

ポテンシャル $V(r)$ は、原子核由来、Hartree 項、Fock 項の和であり、

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r \sigma(r') dr' + \int_r^\infty \frac{\sigma(r')}{r'} dr' - 3 \left(\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (26)$$

$$\sigma(r) = \sum_{nl} w_{nl} (P_{nl}(r))^2 \quad (27)$$

$$\rho(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2} \quad (28)$$

となる。 w_{nl} は軌道の占有数、 Z は原子番号であり、入力パラメータとして与えられる。 $\sigma(r)$ は角度方向を積分した個数密度、 $\rho(r)$ は単位体積あたりの個数密度である。原子ポテンシャル $V(r)$ が自己無撞着になった時が、求める原子ポテンシャルである。

4 Thomas-Fermi ポテンシャル

HFS 方程式を自己無撞着に解く場合、ポテンシャルの初期値は Thomas-Fermi ポテンシャルで与えられる。原点に電荷 Z の原子核をおき、 Z 個の電子が原子核を囲んでいる状況を考える。原子核と電子によるポテンシャルを $V(r)$ 、電子密度を $\rho(r)$ で表す。また、自由電子ガスのときと同様な電子密度と Fermi 波数 $k_F(r)$ の関係式 $\rho(r) = k_F(r)^3/3\pi^2$ が成り立つとする。

Fermi 準位はポテンシャルと Fermi 波数によって決まるが空間分布なく一様であるはずなので、

$$E_F = \frac{1}{2}k_F(r)^2 + V(r) = \text{const.} = 0 \quad (29)$$

が成り立つ。 k_F を $\rho(r)$ で表し、ポテンシャル $V(r)$ は電場 $\phi(r)$ を用いて $-\phi(r)$ と表せるので、

$$E_F = \frac{1}{2}(3\pi^2\rho(r))^{2/3} - \phi(r) \quad (30)$$

であり、電場に対する Poisson 方程式

$$\Delta\phi(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\rho(r) \text{ は電子の個数密度であることに注意}) \quad (31)$$

と連立させて

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} (\phi(r) + E_F) = \frac{4}{3\pi} (2(\phi(r) + E_F))^{3/2} \quad (32)$$

を得る。

新たな関数 $f(r)$ を

$$f(r) = \frac{r}{Z}(\phi(r) + E_F) \quad (33)$$

で定めると、 $r \rightarrow 0$ では $\phi(r) \rightarrow Z/r$ が支配的なので $f(r) \rightarrow 1$ 、 $r \rightarrow \infty$ では電子密度、ポテンシャルともにゼロになるので $f(r) \rightarrow 0$ の境界条件を持つ。代入して整理すると、

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} f(r) = \frac{4}{3\pi} r^{-3/2} Z^{1/2} (2f(r))^{3/2} \quad (34)$$

$$\iff \frac{d^2}{dr^2} f(r) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{1}{r^{1/2}} f(r)^{3/2} \quad (35)$$

$r = \mu x$ の変数変換によって係数が簡単になるようにすると、 $g(x) = f(r) = f(\mu x)$ として

$$\frac{1}{\mu^2} \frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{1}{(\mu x)^{1/2}} g(x)^{3/2} \quad (36)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{2^{7/2} Z^{1/2}}{3\pi} \frac{\mu^{3/2}}{x^{1/2}} g(x)^{3/2} \quad \therefore \mu = \left(\frac{3\pi}{2^{7/2} Z^{1/2}} \right)^{2/3} = \frac{1}{2Z^{1/3}} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \quad (37)$$

このスケーリングにより、解くべき方程式は

$$\frac{d^2}{dx^2} g(x) = \frac{g(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (38)$$

となり、Thomas-Fermi ポテンシャルは

$$V(r) = -\frac{Z}{r} g(r/\mu), \quad V(\mu x) = -\frac{Z}{\mu x} g(x) \quad (39)$$

で求められる。

参考文献

- [1] <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>
- [2] Herman and Skillman “Atomic Structure Calculations” , 1963.