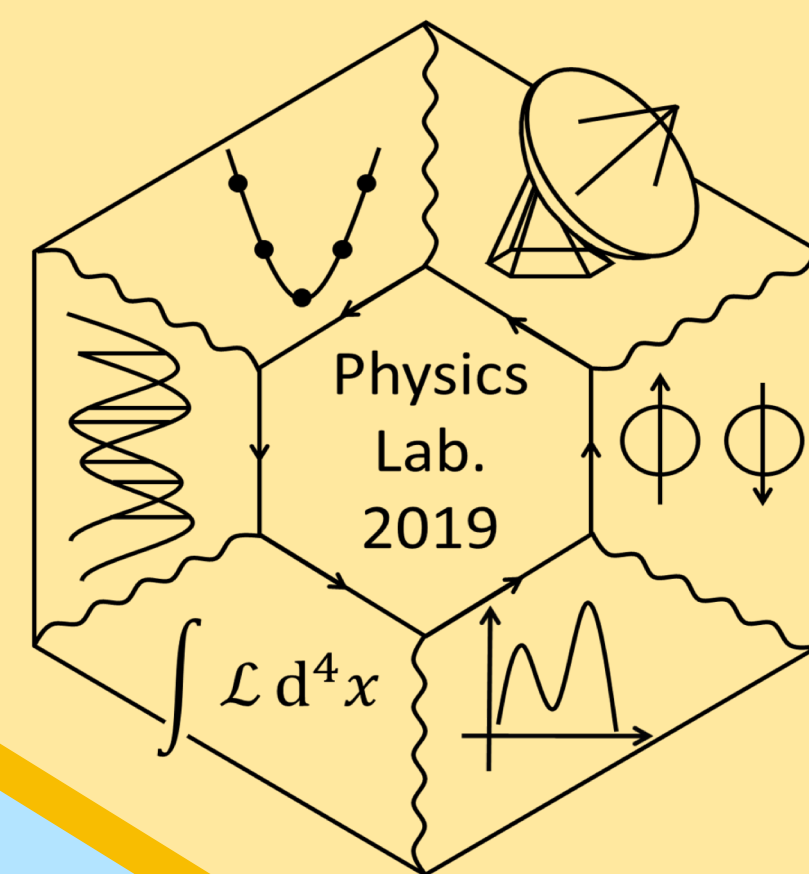


密度汎関数法について-1



量子力学とは？

密度汎関数法について紹介する前に、まずは密度汎関数法の基礎になる量子力学について紹介したいと思います。

量子力学とは、1900年代に入って整備された物理学の体系で、ミクロな現象を調べるための理論です。物体の状態が位置と速さで記述される古典物理学とは異なり、量子力学では物質の状態は波動関数と呼ばれる空間に広がった波で記述されます。この波の広がり電子の場合は $\text{\AA}(10^{-10} \text{ m})$ 程度であり、この広がり私たちが日常的に認識するスケールに比べて非常に小さく、そのため、私たちの身の回りの現象を扱う際には、この広がりを無視して粒子を点と見なした古典論を用いることができます。しかし、この波の広がり原子や分子、固体の性質を調べる際には無視できず、むしろ最も重要な役割を果たすほどです。

量子力学によれば、波動関数 ψ の満たす方程式は、Schroedinger方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi$$

で記述されます。 \hat{H} は系の全エネルギーを表す演算子で、Hamiltonianとよばれます。

原理的には、ほぼ全ての現象はこのSchroedinger方程式を解くことで説明できます。

量子多体系の難しさ

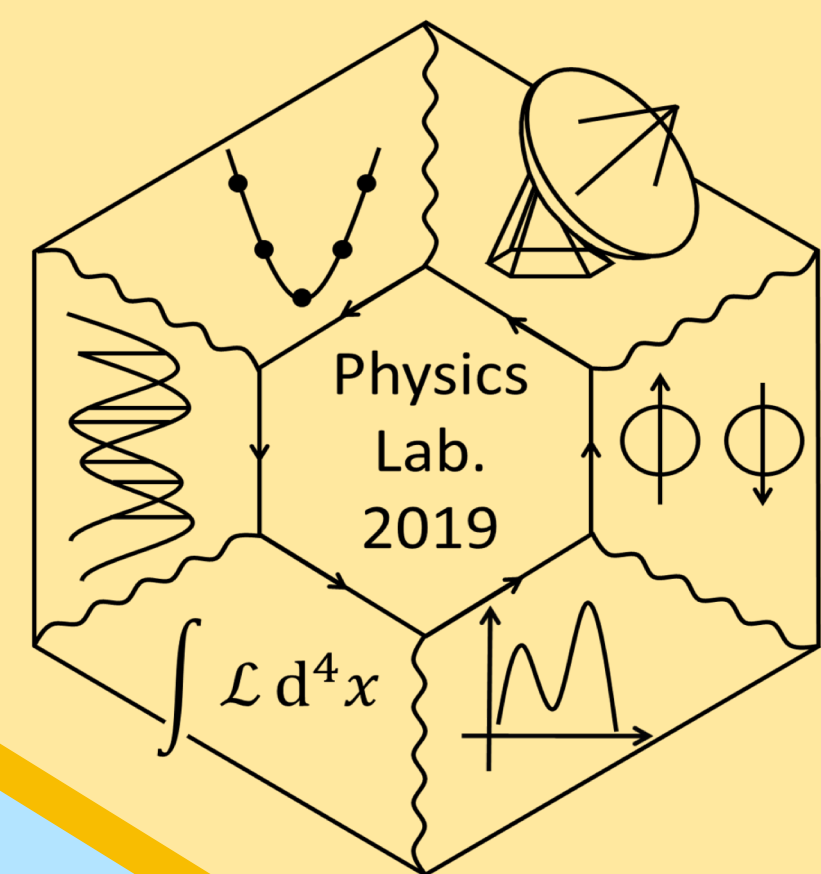
先ほど、ほぼ全ての現象はSchroedinger方程式を解けば説明できると書きました。しかし、残念ながら、多くの場合Schroedinger方程式は解けません。ここでは、何故Schroedinger方程式が「解けない」のか、考えてみましょう。

まず、手計算でSchroedinger方程式を解けるのは非常に単純な問題だけなので、原子や分子、固体など、相互作用する多くの粒子からなる系(相互作用多体系)を詳細に調べるにはコンピュータの力を借りる必要があります。しかし、最新のスーパーコンピュータをもってしても、直接多体系のSchroedinger方程式を解くことはできません。

例えば、古典的な場合、 N 個の粒子の状態は $3N$ 個の座標と $3N$ 個の速度成分を持っておけば良いので、系の状態を保持するために必要な容量や、系の状態の更新にかかる時間は $O(N)$ になります。

しかし、量子系で N 粒子波動関数を決めようと思ったら、 $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ の値を全ての r_1, r_2, \dots, r_N の組について決める必要があります。空間を離散化した時に、 x, y, z 軸をそれぞれ n 個に切ったとすると、 N 粒子波動関数を保持するためには、 n^{3N} 個の数字を持っていなければいけません。例えば、 $n = 1000, N = 10000$ とすると、 $n^{3N} = 10^{90000}$ となり、これは到底我々の手に負える数ではありません。

密度汎関数法について-2



密度汎関数法とは？

先述の通り、相互作用する量子多体系のSchroedinger方程式は解けませんでした。

しかし、Schroedinger方程式を直接解くのではなく、相互作用する N 粒子系問題を相互作用のない N 粒子問題に書き直す画期的な理論が考え出されました。相互作用のない粒子系では、1粒子の問題を N 回解けばよくなるので、純粋な N 粒子問題に比べて計算がはるかに簡単になります。その理論こそが密度汎関数法であり、考案者のW. Kohnは1998年にノーベル賞を受賞しました。

より詳しく説明すると、最も基本的な密度汎関数法は、基底状態の N 粒子波動関数を直接求める代わりに、基底状態の電子密度と基底状態のエネルギーを正しく計算する一粒子問題に帰着するというもので、以下の二つの主定理が重要です。また、現在では密度汎関数法を用いて、物質のバンド構造、電気伝導、熱伝導、光応答などを調べることができます。

定理1: Hohenberg-Kohnの定理

量子多体系の全ての情報は、基底状態の確率密度分布に含まれる。

定理2: Kohn-Sham equation

基底状態の電子密度は、以下の実効的な一粒子Schroedinger方程式から得られる電子密度に等しい。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V(x) + V_{xc}(x) \right) \psi_j = \epsilon_j \psi_j$$

密度汎関数法を用いた計算の例

この展示では、密度汎関数法を用いた簡単な計算例として、原子中の電子の基底状態を計算し、電子軌道と基底状態エネルギーを計算するプログラムを実装しました。

なお、計算においては以下の事柄を仮定しました。

- ・ 1s, 2s, 2p, 3s, 3p軌道の順番に電子が詰まっていく。
- ・ 全ての軌道は軌道角運動量演算子 \hat{L}^2 の固有状態であり、s軌道は $l=0$ 、p軌道は $l=1$ に対応する。つまり、各軌道の波動関数は \hat{L}^2 の固有値 $\hbar^2 l(l+1)$ に対応する角度方向の関数 $Y_l(\theta, \varphi)$ と、動径方向の関数 $R(r)$ の積として

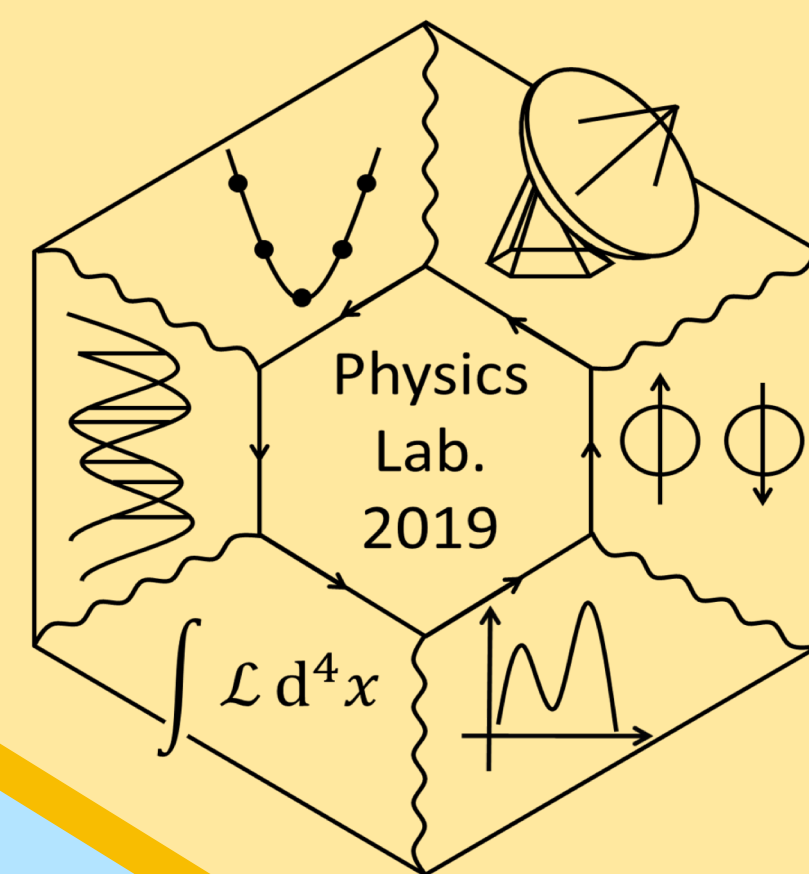
$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l(\theta, \varphi)$$

とかける。

- ・ 簡単のため、基底状態の電子密度は球対称と近似する。

また、計算にはLDA(local density approximation)汎関数を用い、 $\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s}$ と、 ϵ_c としてはPZ81(Perdew, Zunger(1981))を用いました。

密度汎関数法について-3



計算結果-1

以下では、長さの単位としてBohr半径 a_0 を、エネルギーの単位としてHartree $E_h = 2R_y$ をとる、原子単位系を用います。

まず、水素原子 $_1\text{H}$ を考えましょう。水素原子には一つしか電子がないので、電子間相互作用を考える必要がなく、Schroedinger方程式は厳密に解けることが知られています。

水素原子について、 $u(r) = rR(r)$ を半径 r の関数として示すと図1のようになります。

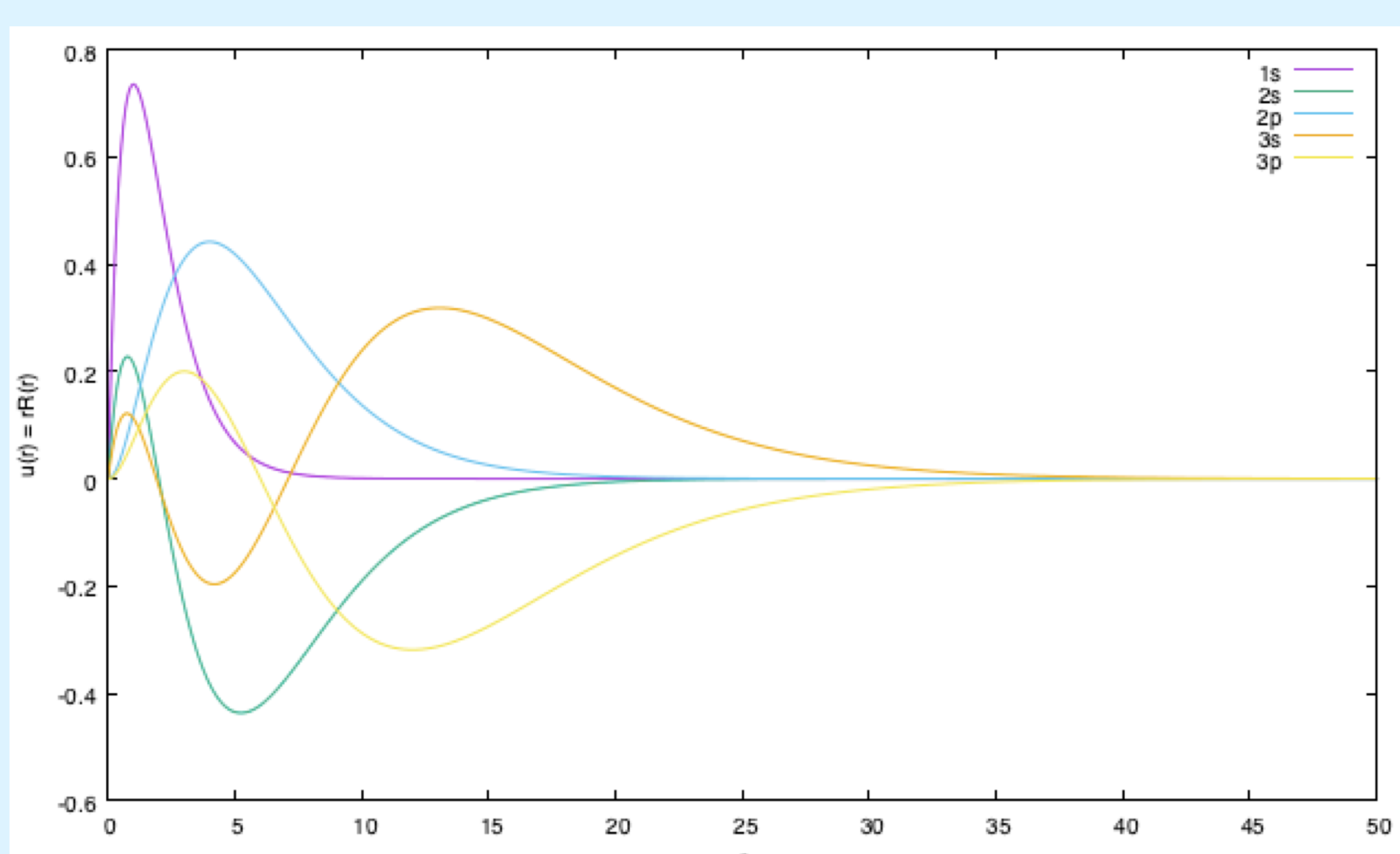


図1. 水素原子の動径方向の波動関数

これを見ると、2s軌道と3p軌道には節が一つずつ、3s軌道には節が二つあることがわかります。また、2s軌道、3s軌道はそれぞれ2p軌道、3p軌道よりも外側に広がっていることがわかります。また、水素原子について軌道エネルギーを調べると以下の図2の通りになります。

軌道	エネルギー
1s	-0.5
2s	-0.125
2p	-0.125
3s	-0.056
3p	-0.056

図2. 水素原子の軌道エネルギー

これを見ると、水素原子においては軌道角運動量の固有値 l が等しい状態のエネルギーは縮退していることがわかります。

次に、複数の電子を持つ原子の例として炭素原子 $_6\text{C}$ を考えましょう。この場合、電子は全て同じ負の電荷を持つので、電子の間に反発力が働きます。電子の数が複数ある場合は、この電子間相互作用によって問題が難しくなり、厳密にSchroedinger方程式は厳密に解けなくなります。

計算結果-2

先ほど紹介した密度汎関数法を用いて、 $_6\text{C}$ の基底状態の電子状態を計算した結果を以下に紹介します。

まず、炭素原子 $_6\text{C}$ のKohn-Sham方程式の解について $u(r) = rR(r)$ を半径 r の関数として示したところ図3のようになりました。

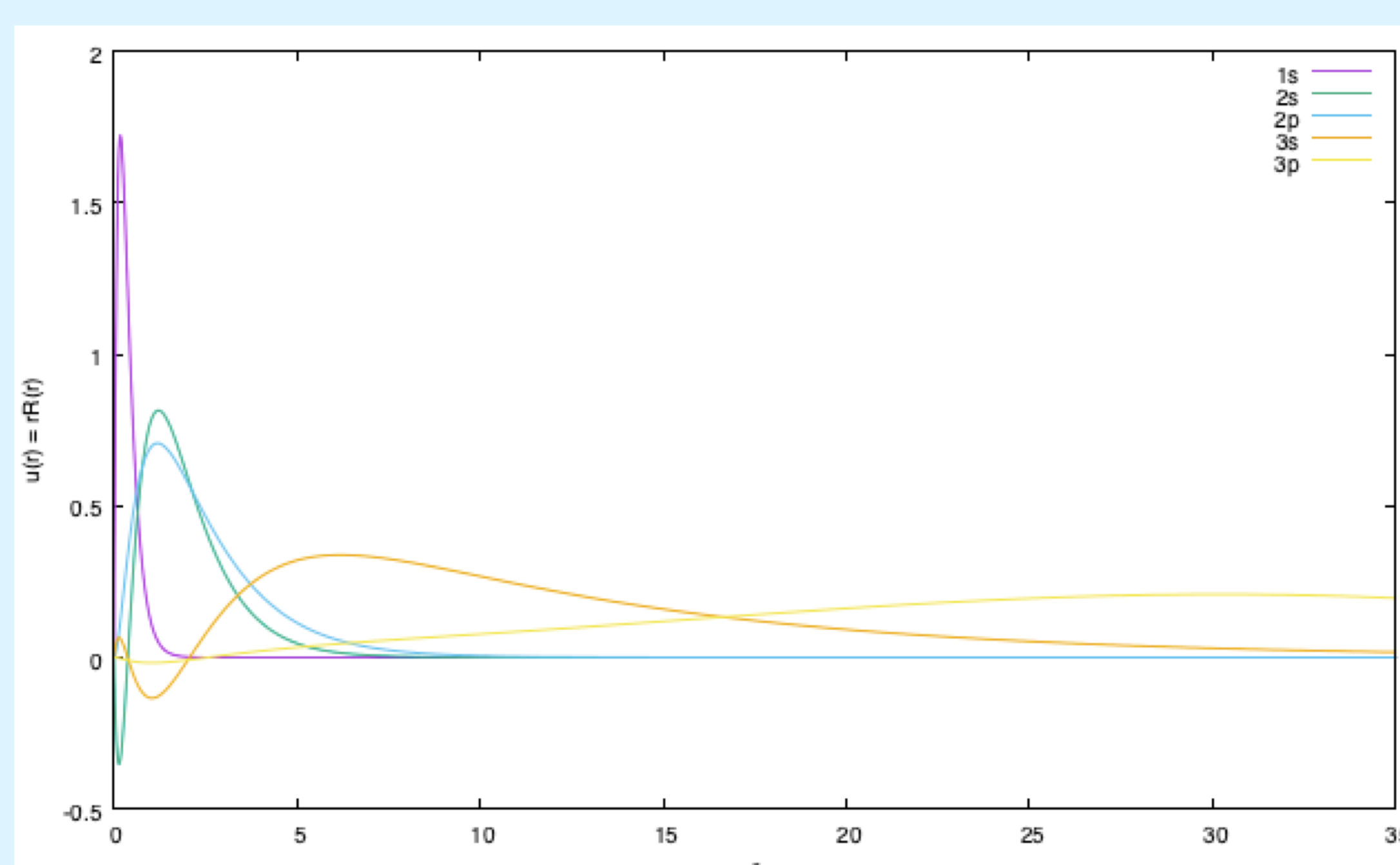


図1. 炭素原子の動径方向の波動関数

これを見ると、炭素原子でも2s軌道と3p軌道には節が一つずつ、3s軌道には節が二つあることがわかります。また、この計算においては電子間相互作用が考量されているので、内側の電子による遮蔽効果により、外側の軌道が大きく広がっている様子が確認できます。次に、炭素原子の軌道エネルギーを調べてみましょう。

軌道	エネルギー
1s	-9.944
2s	-0.501
2p	-0.199
3s	-0.006
3p	0.004

図4. 炭素原子の軌道エネルギー

これを見ると、2s軌道と2p軌道の縮退が解け、内側の軌道の反発力の影響を受けにくい2s軌道、3s軌道がそれぞれ2p軌道、3p軌道よりもエネルギーが低くなっていることがわかります。

謝辞

この密度汎関数法の展示は、東京大学理学部物理学 常行研究室の常行真司教授、内藤智也様の協力を元に行われました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。