密度汎関数理論におけるLSDAとGGAに対する交換・相関エネルギーからのスピンに依存するポテンシャルの導出

成 田 章・ラ チオング フング*

Derivation of Spin Dependent Potentials from Exchange-Correlation Energies for LSDA and GGA in Density Functional Theory

Akira NARITA and LA Trong Hung

(1999年11月30日受理)

The exchange-correlation potentials appearing in Kohn-Sham equation, which is a fundamental one in the density functional theory, are derived using the exchange-correlation energies for LSDA and GGA. In the derivations, the spin polarization is also taken into account. Particulary, the explicit functional forms of the potentials are given for the exchange-correlation energies due to Vosko-Wilk-Nusair (VWN) and Perdew-Wang (PW) in LSDA and due to Perdew-Burke-Ernzerhoh (PBE) in GGA. These potentials can be used for the numerical calculations in the atomic structure and the band structure calculations.

1．はじめに

密度汎関数理論における交換・相関エネルギーとして[1)-4)]，これまでに Barth-Hedin (BH)[5)], Gunnarsson-Lundqvist (GL)[6)], Moruzzi-Janak-Wiliams (MJW)[7)], Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[8)], Perdew-Wang (PW)[9)] 等によっていろいろな形のものが開発されている。これらは局所スピン密度近似 (local spin density approximation : LSDA) によるものである。この他に密度勾配展開法 (generalized gradient approximation : GGA) によるものも開発されていて，その代表は Becke[10)], Perdew-Wang (PW91)[11)], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[12)] によるものである。ここで挙げた LSDA および GGA におけるいずれのものもスピン分極に依存している。

ここでは上に挙げたものの中から，VWN, PW, PBE による交換・相関エネルギーを取り上げ，それらの交換・相関ポテンシャルの導出について述べる。密度汎関数理論における基本方程式である Kohn-Sham 方程式[13)]の中に実際に現れるのは交換・相関ポテンシャルであり，これを導出しておくことは数値計算などの具体的計算において極めて重要である。BH, GL, MJW については，スピン分極に依存する交換・相関ポテンシャルの導出は既になされている[14)]。

上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子の電子密度をそれぞれ $\rho_\uparrow(\boldsymbol{r})$ と $\rho_\downarrow(\boldsymbol{r})$ で表すことにすると，交換エネルギーと相関エネルギーはこれらの汎関数でありそれぞれ $E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$, $E_C[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ の様に表現できる。ここでは簡単のために電子密度 $\rho_\sigma(\boldsymbol{r})$ は空間的に球対称であるとする。つまり，$\rho_\sigma(\boldsymbol{r})$ は r だけの関数であり $\rho_\sigma(\boldsymbol{r}) = \rho_\sigma(r)$ である。ここで，σ はスピンの向きを表し $\sigma = \uparrow$ と $\sigma = \downarrow$ である。以下では簡単のため $\rho_\sigma(r)$ は引数 r を省略して ρ_σ で表すことにする。この球対称の仮定によりスピンに依存する交換ポテンシャル $V_X^\sigma(\boldsymbol{r})$ と相関ポテンシャル $V_C^\sigma(\boldsymbol{r})$ も r だけの関数となり，これらはよく知られているように $E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ と $E_C[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ の ρ_σ に関する汎関数微分を用いて次のように与えられる[1)]。

$$V_X^\sigma(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma} \tag{1.1a}$$

$$V_C^\sigma(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_C[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma} \tag{1.1b}$$

全電子密度 ρ とスピン分極 ς は次式で与えられる。

* 秋田高専学生

$$\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow,\quad \varsigma = \frac{\rho_\uparrow - \rho_\downarrow}{\rho} \qquad (1.2)$$

以下では，$E_X[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ と $E_C[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$ を簡単のためそれぞれ $E_X[\rho]$ および $E_C[\rho]$ と表すことにする。また，単位系には Rydberg 原子単位を用いる。

2．密度汎関数微分の計算方法

上で述べたように，$V_X^\sigma(\boldsymbol{r})$ と $V_C^\sigma(\boldsymbol{r})$ を求めるためには $E_X[\rho]$ および $E_C[\rho]$ の ρ_σ に関する汎関数微分をそれぞれ計算しなければならない。この節ではその汎関数微分の計算方法について説明する[1]。

ρ_σ の汎関数 $G[\rho]$ が次の空間積分で与えられているとする。

$$G[\rho] = \int g(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \rho'_\uparrow, \rho'_\downarrow)\, d\boldsymbol{r} \qquad (2.1)$$

被積分関数 $g = g(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \rho'_\uparrow, \rho'_\downarrow)$ は ρ_σ と ρ'_σ の関数であり，ρ'_σ は $\rho'_\sigma = d\rho_\sigma/dr$ である。簡単のため $g = g(\tilde{\rho}, \tilde{\rho}')$ と表す。ここで，$\tilde{\rho} = (\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ である。密度汎関数微分 $\delta G[\rho]/\delta\rho_\sigma$ は，変分 δG を $\delta G = G[\rho + \delta\rho] - G[\rho]$ とするとき次式で定義されるものである。

$$\delta G = \int \sum_\sigma \frac{\delta G}{\delta \rho_\sigma} \delta\rho_\sigma\, d\boldsymbol{r} \qquad (2.2)$$

この定義式を利用すると $\delta G[\rho]/\delta\rho_\sigma$ は g を用いて表すことが出来る。それを実行する。

$$\begin{aligned}\delta G &= \int [g(\tilde{\rho} + \delta\tilde{\rho}, \tilde{\rho}' + (\delta\tilde{\rho})') - g(\tilde{\rho}, \tilde{\rho}')]\, d\boldsymbol{r} \\ &= \int \sum_\sigma \left[\frac{\delta g}{\delta\rho_\sigma}\delta\rho_\sigma + \frac{\delta g}{\delta\rho'_\sigma}(\delta\rho_\sigma)'\right] d\boldsymbol{r} \qquad (2.3)\end{aligned}$$

ここで極座標を用いて右辺[ ]内の第 2 項を r で部分積分する。$d\boldsymbol{r} = r^2 \sin\theta drd\theta d\phi$ より

$$\int \frac{\partial g}{\partial \rho'_\sigma}(\delta\rho_\sigma)' d\boldsymbol{r} = \int \left[r^2 \frac{\partial g}{\partial\rho'_\sigma}\delta\rho_\sigma\right]_{r=0}^{r=R} \sin\theta d\theta d\phi - \int \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial g}{\partial \rho'_\sigma}\right)\delta\rho_\sigma\, d\boldsymbol{r} \qquad (2.4)$$

この式の右辺第 1 項は，境界 $r = R$ において $\delta\rho_\sigma = 0$ であると仮定することにより，0 となる。(2.4)を(2.3)に代入して(2.2)と比較することにより次式を得る。

$$\begin{aligned}\frac{\delta G}{\delta\rho_\sigma} &= \frac{\partial g}{\partial \rho_\sigma} - \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial g}{\partial\rho'_\sigma}\right) \\ &= \frac{\partial g}{\partial\rho_\sigma} - \frac{2}{r}\frac{\partial g}{\partial \rho'_\sigma} - \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial g}{\partial\rho'_\sigma}\right) \qquad (2.5)\end{aligned}$$

GGA においては，g は ρ_σ と ρ'_σ の関数なのでポテンシャルの表式を求めるためにこの式を用いる。一方，LSDA では，g は ρ_σ だけの関数なので右辺第一項だけが残って

$$\frac{\delta G}{\delta\rho_\sigma} = \frac{\partial g}{\partial\rho_\sigma} \qquad (2.6)$$

である。このときは，電子密度は $\boldsymbol{r}$ の関数 $\rho(\boldsymbol{r})$ であってもよい。(2.5)と(2.6)は以下の計算で利用される。

3．LSDA

3．1　交換ポテンシャル

LSDA では交換エネルギーに Kohn-Sham の交換エネルギーを用いる。それは次式で表される。

$$E_X[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_X(\rho, \varsigma)\, d\boldsymbol{r} \qquad (3.1)$$

$$\varepsilon_X(\rho, \varsigma) = \varepsilon_X^{(p)}(r_s) + (\varepsilon_X^{(f)}(r_s) - \varepsilon_X^{(p)}(r_s)) f(\varsigma) \qquad (3.2)$$

$$f(\varsigma) = \frac{1/2}{(2^{1/3}-1)}\left[(1+\varsigma)^{4/3} + (1-\varsigma)^{4/3} - 2\right] \qquad (3.3)$$

ここで $\varepsilon_X^{(p)}(r_s) = (3/4)q/r_s$, $\varepsilon_X^{(f)}(r_s) = 2^{1/3}\varepsilon_X^{(p)}(r_s)$, $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$, $q = (18/\pi^2)^{1/3} = 1.22177$である。また，$f(0) = 0$, $f(1) = 1$ であることに注意せよ。この交換エネルギーと(2.6)を用いると交換ポテンシャル $V_X^\sigma(r)$ を求めることができ，それは次式で与えられる[14]。

$$V_X^\sigma(r) = -\frac{q}{r_s}(1 + \delta_\sigma\varsigma)^{1/3} \qquad (3.4)$$

ここで，$\delta_\uparrow = 1$, $\delta_\downarrow = -1$ である。

3．2　相関ポテンシャル

LSDA では，相関エネルギーは次式で与えられる。

$$E_C[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\,\varepsilon_C(\rho, \varsigma)\, d\boldsymbol{r} \qquad (3.5)$$

VWN と PW については，$\varepsilon_C(\rho, \varsigma)$ は次式で与えられる。

$$\varepsilon_C(\rho, \varsigma) = \varepsilon_C^{(p)}(r_s) + \frac{1}{f''(0)}\alpha_C(r_s) f(\varsigma)(1-\varsigma^4) + \eta(r_s) f(\varsigma)\varsigma^4 \qquad (3.6)$$

$f(\varsigma)$ は(3.3)で定義されており，$\eta(r_s) = \varepsilon_C^{(f)}(r_s) - \varepsilon_C^{(p)}(r_s)$ である。$\varepsilon_X^{(p)}(r_s)$，$\varepsilon_C^{(f)}(r_s)$ および $\varepsilon_X^{(p)}(r_s)$ については文献を参照されたい。また，$f''(0) = (4/9)/(2^{1/3}-1) = 1.70992$ である。

(2.6)と $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$ より相関ポテンシャル $V_C^\sigma(r)$ は次式で与えられる。

$$V_C^\sigma(r) = V_C^{LSD}(\sigma, r) = \frac{\partial}{\partial\rho_\sigma}[\rho\varepsilon_C(\rho, \varsigma)]$$

$$= \varepsilon_C(\rho, \varsigma) + \rho\frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\rho_\sigma} \quad (3.7)$$

ここで記号 $V_C^{LSD}(\sigma, r)$ を導入したのは，このポテンシャルが後に述べる PBE についても必要になるからである。また

$$\frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\rho_\sigma} = \frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\rho} + \frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\varsigma}\frac{\partial\varsigma}{\partial\rho_\sigma} \quad (3.8)$$

であり，(1.2)を用いると $\partial\varsigma/\partial\rho_\sigma = (\delta_\sigma - \varsigma)/\rho$ である。従って，(3.7)は次のようになる。

$$V_C^\sigma(r) = \varepsilon_C(\rho, \varsigma) + \rho\frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\rho}$$

$$+ (\delta_\sigma - \varsigma)\frac{\partial\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}{\partial\varsigma} \quad (3.9)$$

右辺の第１項と第２項の和を $V_{C1}^\sigma(r)$ とすると

$$V_{C1}^\sigma(r) = \frac{\partial}{\partial\rho}[\rho\varepsilon_C^{(p)}(r_s)]$$

$$-\frac{1}{f''(0)}\frac{\partial}{\partial\rho}[-\rho\alpha_C(r_s)]f(\varsigma)(1-\varsigma^4)$$

$$+\frac{\partial}{\partial\rho}[\rho\eta(r_s)]f(\varsigma)\varsigma^4 \quad (3.10)$$

この式において ρ に関する微分は下で言及する。

(3.9)の右辺第３項を $V_{C2}^\sigma(r)$ とするとこれは(3.6)を用いると次のように書ける。

$$V_{C2}^\sigma(r) = -A_C(r_s)(\delta_\sigma - \varsigma)f'(\varsigma)$$

$$+B_C(r_s)(\delta_\sigma - \varsigma)[\varsigma f'(\varsigma) + 4f(\varsigma)]\varsigma^3 \quad (3.11)$$

$$A_C(r_s) = -\frac{1}{f''(0)}\alpha_C(r_s) \quad (3.12\,\text{a})$$

$$B_C(r_s) = \eta(r_s) - \frac{1}{f''(0)}\alpha_C(r_s) \quad (3.12\,\text{b})$$

ここで，$f'(\varsigma)$ は次式で与えられる。

$$f'(\varsigma) = \frac{2/3}{(2^{1/3}-1)}[(1+\varsigma)^{1/3} - (1-\varsigma)^{1/3}] \quad (3.12\,\text{c})$$

次に関係式

$$(\delta_\sigma - \varsigma)f'(\varsigma) = -\frac{4}{3}f(\varsigma) + \frac{4}{3}h_\sigma(\varsigma) \quad (3.13)$$

$$h_\sigma(\varsigma) = \frac{1}{2^{1/3}-1}[(1+\delta_\sigma\varsigma)^{1/3} - 1] \quad (3.14)$$

を用いて $V_{C2}^\sigma(r)$ の右辺を変形する。ただし，(3.13)は，$\delta_\sigma^2 = 1$ より $\delta_\sigma - \varsigma = \delta_\sigma(1-\delta_\sigma\varsigma)$ と書けることおよび $f'(\varsigma)$ が次のように書けること

$$f'(\varsigma) = \frac{2/3}{(2^{1/3}-1)}\delta_\sigma[(1+\delta_\sigma\varsigma)^{1/3} - (1-\delta_\sigma\varsigma)^{1/h}] \quad (3.15)$$

更に $f(\varsigma)$ の定義式により容易にわかる式

$$(1-\delta_\sigma\varsigma)^{4/3} = 2(2^{1/3}-1)f(\varsigma)$$

$$-(1+\delta_\sigma\varsigma)^{4/3} + 2 \quad (3.16)$$

を利用することにより導き出すことができる。これらから $V_{C2}^\sigma(r)$ は次のようになる。

$$V_{C2}^\sigma(r) = \frac{4}{3}[A_C(r_s) + 3\delta_\sigma B_C(r_s)\varsigma^3$$

$$-4B_C(r_s)\varsigma^4]f(\varsigma) - \frac{4}{3}[A_C(r_s)$$

$$-B_C(r_s)\varsigma^4]h_\sigma(\varsigma) \quad (3.17)$$

関数 $h_\sigma(\varsigma)$ は(3.14)より $h_\sigma(0) = 0$, $h_\uparrow(1) = 1$, $h_\downarrow(-1) = 1$ の性質をもつことがわかる。最終的に，交換ポテンシャル $V_C^\sigma(r)$ は $V_{C1}^\sigma(r)$ と $V_{C2}^\sigma(r)$ の和で与えられる。

$$V_C^\sigma(r) = V_C^{LSD}(\sigma, r) = V_{C1}^\sigma(r) + V_{C2}^\sigma(r) \quad (3.18)$$

$V_{C2}^\sigma(r)$ はスピン分極がないときは消えることに注意すべきである。残っている計算は $V_{C1}^\sigma(r)$ に含まれる ρ に関する微分である。これを次に述べる。

３．３　$V_{C1}^\sigma(r)$ における ρ に関する微分

$V_{C1}^\sigma(r)$ に含まれる $\varepsilon_X^{(p)}(r_s)$，$\varepsilon_C^{(f)}(r_s)$ および $-\alpha_C(r_s)$ については，VWN と PW によって異なる関数形があたえられている。これらを $G(r_s)$ で代表させて表すことにすると計算するべきものは $\partial[\rho G(r_s)]/\partial\rho$ である。VWN と PW によれば $G(r_s)$ は r_s よりむしろ $x(= r_s^{1/2})$ の関数である。$4\pi r_s^3/3 = 1/\rho$ より $x = (3/4\pi)^{1/6}\rho^{-1/6}$ のように書けるので

$$\frac{\partial[\rho G(r_s)]}{\partial\rho} = G(r_s) - \frac{1}{6}x\frac{\partial G(r_s)}{\partial x} \quad (3.19)$$

となる。$G(r_s)$ の関数形は VWN と PW で異なるので次にこれらのものについて個別に言及する。

(a) Vosko-Wilk-Nusair(VWN)の $G(r_s)$

$$G(r_s) = A\Big[\ln\frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q}\tan^{-1}\frac{Q}{2x+b}$$

$$-\frac{bx_0}{X(x_0)}\Big\{\ln\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q}\tan^{-1}\frac{Q}{2x+b}\Big\}\Big] \quad (3.20)$$

ここで，$x = r_s^{1/2}$，$X(x) = x^2 + bx + c$，$Q = (4c - b^2)^{1/2}$ である。A，x_0，b，c の値については文献を参照して戴きたい。これより $\partial G(r_s)/\partial x$ は次式で与えられる。

$$\frac{\partial G(r_s)}{\partial x} = A\Big[\frac{bx+2c}{xX(x)} - \frac{4b}{(2x+b)^2+Q^2} - \frac{bx_0}{X(x_0)}$$

$$\times\Big\{\frac{bx+2c+x_0(2x+b)}{(x-x_0)X(x)} - \frac{4(b+2x_0)}{(2x+b)^2+Q^2}\Big\}\Big] \quad (3.21)$$

(b) Perdew-Wang(P-W)の $G(r_s)$

$$G(r_s) = -4A(1+\alpha_1 x^2)\ln\left[1+\frac{1}{X(x)}\right] \qquad (3.22)$$

ここで，$X(x) = 2A(\beta_1 x+\beta_2 x^2+\beta_3 x^3+\beta_4 x^4)$，$x = r_s^{1/2}$ である。含まれるパラメーター A，α_1，β_1，β_2，β_3 および β_4 の値については文献を参照して戴きたい。

$$\frac{\partial G(r_s)}{\partial x} = -8A\alpha_1 x\ln\left[1+\frac{1}{X(x)}\right]$$

$$+4A(1+\alpha_1 x^2)\frac{X'(x)}{X(x)(X(x)+1)} \qquad (3.23)$$

である。ここで，$X'(x)$ は導関数であり $X'(x) = 2A(\beta_1+2\beta_2 x+3\beta_3 x^2+4\beta_4 x^3)$ である。

4．PBE の交換・相関ポテンシャル

4．1 交換ポテンシャル

Beck，PW91 および PBE は電子密度の密度勾配を考慮した交換エネルギーで，スピン分極がないときのものとして次式で与えられるものを考えた。

$$E_X[\rho] = \int \rho(r)\,\varepsilon_X(\rho)\,F_X(s)\,d\boldsymbol{r} \qquad (4.1)$$

ここで，$\varepsilon_X(\rho)$ は Kohn-Sham のもので3.1における $\varepsilon_X^{(p)}(\rho)$ と同じであり，$s = |\rho'|/2k_F\rho$，$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ である。$F_X(s)$ の関数形について，PBE はスケーリング則などの考察から次のものを提案した。

$$F_X(s) = 1+\varkappa-\frac{\varkappa^2}{\varkappa+\mu s^2} \qquad (4.2)$$

ここで，$\varkappa = 0.804$，$\mu = 0.21951$ である。これは PW91 のものに比べて著しく単純化されている。Becke も同じ形のものを提案したが，$\varkappa$ と μ の値が経験的に決められたものでスケーリング則を満足していないので十分ではない($\varkappa = 0.967$，$\mu = 0.235$)。

スピン分極を考慮した交換エネルギー $E_X[\rho_\uparrow,\rho_\downarrow]$ はスピンスケーリングの関係式

$$E_X[\rho_\uparrow,\ \rho_\downarrow] = \frac{1}{2}E_X[2\rho_\uparrow]+\frac{1}{2}E_X[2\rho_\downarrow] \qquad (4.3)$$

を利用して求めることができる。この式の右辺の $E_X[2\rho_\uparrow]$ には，(4.1)で与えられる $E_X[\rho]$ において ρ を $2\rho_\uparrow$ で置き換えたものを代入する。$E_X[2\rho_\downarrow]$ についても同様である。これより $E_X[\rho_\uparrow,\rho_\downarrow]$ は次のようになる。

$$E_X[\rho_\uparrow,\rho_\downarrow] = \sum_\sigma \int \rho_\sigma(r)\,\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\,F_X(s_\sigma)\,d\boldsymbol{r} \qquad (4.4)$$

ここで $\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)$ はスピンに依存する Kohn-Sham の交換エネルギー密度で

$$\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma) = -3\left(\frac{3}{4\pi}\rho_\sigma\right)^{1/3} \qquad (4.5)$$

であり $F_X(s_\sigma)$ は(4.2)で与えられる。ただし，

$$k_F^\sigma = (6\pi^b\rho_\sigma)^{1/3} \qquad (4.6\text{a})$$

$$s_\sigma = \frac{\rho'_\sigma}{2k_F^\sigma\rho_\sigma} = \frac{\rho'_\sigma}{2(6\pi^2)^{1/3}\rho_\sigma^{4/3}} \qquad (4.6\text{b})$$

である。s_σ に含まれる ρ'_σ に対する絶対値記号をはずしたのは $F_X(s_\sigma)$ が s_σ について偶関数だからである。

(2.5)を利用して交換ポテンシャルを計算する。$g_\sigma = \rho_\sigma(r)\,\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\,F_X(s_\sigma)$ とおくと(4.2)，(4.5)から

$$g_\sigma = -b(1+\varkappa)\rho_\sigma^{4/3}+b\varkappa^2\frac{\rho_\sigma^{4/3}}{\varkappa+\mu s_\sigma^2} \qquad (4.7)$$

である。ここで $b = 3(3/4\pi)^{1/3}$ である。これより(2.5)の各項を計算すると

$$\frac{\partial g_\sigma}{\partial\rho_\sigma} = \frac{4}{3}\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\left[1+\varkappa-\varkappa^2\frac{\varkappa+3y}{\Delta}\right] \qquad (4.8)$$

$$-\frac{2}{r}\frac{\partial g_\sigma}{\partial\rho'_\sigma} = -4\frac{\rho_\sigma}{r\rho'_\sigma}\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\frac{\varkappa^2 y}{\Delta^2} \qquad (4.9)$$

$$-\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial g_\sigma}{\partial\rho'_\sigma}\right)$$

$$=\frac{8}{3}\left(1-\frac{3}{4}\frac{\rho_\sigma\rho''_\sigma}{\rho_\sigma'^2}\right)\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\frac{\varkappa^2 y(\varkappa-3y)}{\Delta^3} \qquad (4.10)$$

ここで，$y = \mu s_\sigma^2$，$\Delta = \varkappa+y$ である。交換ポテンシャル $V_X^{PBE}(\sigma, r)$ は，(4.8)，(4.9)，(4.10)の和で与えられる。整理すると次のようになる。

$$V_X^{PBE}(\sigma, r) = \frac{4}{3}\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\left[1+\varkappa-\frac{\varkappa^2}{\Delta}\left(1+\frac{7y^2}{\Delta^2}\right)\right]$$

$$-4\frac{\rho_\sigma}{r\rho'_\sigma}\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\frac{\varkappa^2 y}{\Delta^2}$$

$$-2\frac{\rho_\sigma\rho''_\sigma}{\rho_\sigma'^2}\varepsilon_X^\sigma(\rho_\sigma)\frac{\varkappa^2 y(\varkappa-3y)}{\Delta^3} \qquad (4.11)$$

密度勾配がないときは($s_\sigma = 0$)，このポテンシャルは LSDA のものに一致する。

4．2 相関ポテンシャル

GGA における相関エネルギーは次式で与えられる。

$$E_C[\rho] = \int \rho(r)\left[\varepsilon_C(\rho, \varsigma)+H(\rho, \varsigma, t)\right]d\boldsymbol{r} \qquad (4.12)$$

ここで，$\varepsilon_C(\rho, \varsigma)$ は3.2で議論した LSDA における相関エネルギー密度である。$H(\rho, \varsigma, t)$ は密度勾配に依存するエネルギー密度であり，PBE については式

$$H(\rho,\varsigma,t)=2\gamma\phi^3\ln\left[1+\frac{\beta}{\gamma}\frac{t^2(1+At^2)}{1+At^2+A^2t^4}\right] \tag{4.13}$$

で与えられる。ここで，$t=\rho'/(2\phi k_s\rho)$，$k_s=(4k_F/\pi)^{1/2}$, $k_F=(3\pi^2\rho)^{1/3}$, $\beta=0.066725$, $\gamma=(1-\ln 2)/\pi^2=0.031091$ であり，ϕ と A は次式で与えられる。

$$\phi=\phi(\varsigma)=\frac{1}{2}[(1+\varsigma)^{2/3}+(1-\varsigma)^{2/3}] \tag{4.14}$$

$$A=A(\lambda)=\frac{\beta}{\gamma}\frac{1}{\exp(-\lambda)-1} \tag{4.15 a}$$

$$\lambda=\lambda(\rho,\varsigma)=\frac{\varepsilon_C(\rho,\varsigma)}{2\gamma\phi^3} \tag{4.15 b}$$

この形はPW91によるものの1つの項だけを取ったことに相当している分だけ単純化されており，他の1項を捨てたことが β と γ の両者における値の違いに跳ね返っている。しかし，PBEはより多くのスケーリング則を満足している分だけPW91より良いと言える。(4.12)で $\rho\varepsilon_C(\rho,\varsigma)$ を含む項は(3.5)に等しいのでこれから生ずる相関ポテンシャルはLSDAにおけるものに一致し，それは既に3.2で述べたように(3.18)の $V_C^{LSD}(\sigma,r)$ で与えられる。

以下では(4.12)における $g=\rho H(\rho,\varsigma,t)$ から生ずる相関ポテンシャル $V_H^\sigma(r)$ を(2.5)を利用して求める。(2.5)より

$$V_H^\sigma(r)=V_{H1}^\sigma(r)+V_{H2}^\sigma(r)+V_{H3}^\sigma(r) \tag{4.16}$$

$$V_{H1}^\sigma(r)=\frac{\partial(\rho H)}{\partial\rho_\sigma} \tag{4.17 a}$$

$$V_{H2}^\sigma(r)=-\frac{2}{r}\frac{\partial(\rho H)}{\partial\rho'_\sigma} \tag{4.17 b}$$

$$V_{H3}^\sigma(r)=-\frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial(\rho H)}{\partial\rho'_\sigma} \tag{4.17 c}$$

(4.17)を計算するに当たって，ρH は ρ_σ と ρ'_σ の関数と見なさなければならない。そのために次の記号を導入する。

$$t=t(\phi,\rho,\rho')=\frac{\rho'}{4(3/\pi)^{1/6}\phi\rho^{7/6}} \tag{4.18 a}$$

$$x=x(\lambda,t)=At^2 \tag{4.18 b}$$

$$H=H(\rho,\varsigma,t)=H(\phi,t,x)=2\gamma\phi^3\ln Z(t,x) \tag{4.19}$$

$$Z=Z(t,x)=1+\frac{\beta}{\gamma}\frac{t^2(1+x)}{X(x)} \tag{4.20 a}$$

$$X(x)=1+x+x^2 \tag{4.20 b}$$

ここで H は ϕ,t,x の関数と考える。ϕ は ς の関数で，ς は ρ_σ の関数なので最終的に ϕ は ρ_σ の関数である。t は ϕ,ρ,ρ' の関数なので最終的に ρ_σ,ρ'_σ の関数，また x は λ,t の関数で λ は ρ,ς の関数なので最終的に ρ_σ,ρ'_σ の関数である。これに注意して H の全微分 dH を $d\rho_\sigma$ と $d\rho'_\sigma$ で表すことを考えておくと都合がよい。

(a) 全微分 *dH*

すぐ上で述べたことからそれぞれの関数の全微分は次のようになる。

$$dH=\frac{\partial H}{\partial x}dx+\frac{\partial H}{\partial t}dt+\frac{\partial H}{\partial\phi}d\phi \tag{4.21}$$

$$dx=A'(\lambda)t^2d\lambda+2A(\lambda)tdt \tag{4.22}$$

$$dt=\frac{\partial t}{\partial\rho}d\rho+\frac{\partial t}{\partial\rho'}d\rho'+\frac{\partial t}{\partial\phi}d\phi \tag{4.23}$$

$$d\lambda=\frac{\partial\lambda}{\partial\varepsilon_C}\sum_\sigma\frac{\partial\varepsilon_C}{\partial\rho_\sigma}d\rho_\sigma+\frac{\partial\lambda}{\partial\phi}d\phi \tag{4.24}$$

(4.21)は(4.22)-(4.24)を用いると次のようになる。

$$\begin{aligned}dH=&A'(\lambda)t^2\frac{\partial\lambda}{\partial\varepsilon_C}(D_xH)\sum_\sigma\frac{\partial\varepsilon_C}{\partial\rho_\sigma}d\rho_\sigma\\&+\frac{\partial t}{\partial\rho}(DH)d\rho+\frac{\partial t}{\partial\rho'}(DH)d\rho'\\&+\left(A'(\lambda)t^2\frac{\partial\lambda}{\partial\phi}(D_xH)+(D_\phi H)+\frac{\partial t}{\partial\phi}(DH)\right)d\phi\end{aligned} \tag{4.25}$$

ここで D_x, D_ϕ, D は演算子であり次のように定義されている。

$$D_x=\frac{\partial}{\partial x},\quad D_\phi=\frac{\partial}{\partial\phi},\quad D=\frac{\partial}{\partial t}+\frac{2x}{t}\frac{\partial}{\partial x} \tag{4.26}$$

更に，$d\rho=d\rho_\uparrow+d\rho_\downarrow$，$d\rho'=d\rho'_\uparrow+d\rho'_\downarrow$ 及び

$$\begin{aligned}d\phi&=\phi'(\varsigma)d\varsigma=\phi'(\varsigma)\sum_\sigma\frac{\partial\varsigma}{\partial\rho_\sigma}d\rho_\sigma\\&=\frac{\phi'(\varsigma)}{\rho}\sum_\sigma(\delta_\sigma-\varsigma)d\rho_\sigma\end{aligned} \tag{4.27}$$

を利用すると dH は $d\rho_\sigma$ と $d\rho'_\sigma$ で表すことができる。最終的に dH は次のようになる。

$$\begin{aligned}dH=&\frac{1}{\rho}\sum_\sigma\left[F_1^\sigma[H]+\frac{\phi'}{\phi}(\delta_\sigma-\varsigma)F_2[H]\right]d\rho_\sigma\\&+\frac{\partial t}{\partial\rho'}(DH)\sum_\sigma d\rho'_\sigma\end{aligned} \tag{4.28}$$

ここで，$F_1^\sigma[H]$ と $F_2[H]$ は少し長い式で次のものである。

$$F_1^\sigma[H]=A'(\lambda)t^2\frac{\partial\lambda}{\partial\varepsilon_C}\rho\frac{\partial\varepsilon_C}{\partial\rho_\sigma}D_xH+\rho\frac{\partial t}{\partial\rho}DH \tag{4.29}$$

$$F_2[H]=A'(\lambda)t^2\phi\frac{\partial\lambda}{\partial\phi}D_xH+\phi D_\phi H$$

$$+\phi\frac{\partial t}{\partial \phi}DH \qquad (4.30)$$

(3.7)より $\rho\partial\varepsilon_C/\partial\rho_\sigma = V_C^{LSD}(\sigma, r) - \varepsilon_C$ であることを用い，(4.15)，(4.18)から関数 $A(\lambda)$，λ および t の偏微分を求めると $F_1^\sigma[H]$ と $F_2[H]$ は次のようになる。

$$F_1^\sigma[H] = \lambda p(\lambda)\left(1-\frac{V_C^{LSD}(\sigma, r)}{\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}\right)xD_xH - \frac{7t}{6}DH \qquad (4.31)$$

$$F_2[H] = \phi D_\phi H + 3\lambda p(\lambda)xD_xH - tDH \qquad (4.32)$$

ここで，$p(\lambda) = 1/(\exp(\lambda)-1)$ である。

(b) $V_{H1}^\sigma(r)$

相関ポテンシャル $V_{H1}^\sigma(r)$ は(4.17)で与えられ(4.28)を用いると次のようになる。

$$V_{H1}^\sigma(r) = H(\rho, \varsigma) + \rho\frac{\partial H(\rho, \varsigma)}{\partial\rho_\sigma}$$

$$= H(\rho, \varsigma) + F_1^\sigma[H] + F_2[H]\frac{\phi'(\varsigma)}{\phi(\varsigma)}(\delta_\sigma - \varsigma) \qquad (4.33)$$

また，(4.19)，(4.20)より $F_1^\sigma[H]$ と $F_2[H]$ に含まれる xD_xH，tDH，$\phi D_\phi H$ を(4.26)を用いて計算すると

$$W_0 = xD_xH = -2\beta\phi^3\frac{t^2x^2(2+x)}{ZX^2} \qquad (4.34)$$

$$W = tDH = 4\beta\phi^3\frac{t^2(1+2x)}{ZX^2} \qquad (4.35)$$

$$\phi D_\phi H = 3H(\rho, \varsigma) \qquad (4.36)$$

となる。これより $F_1^\sigma[H]$ と $F_2[H]$ は次のようになる。

$$F_1^\sigma[H] = \lambda p(\lambda)\left(1-\frac{V_C^{LSD}(\sigma, r)}{\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}\right)W_0 - \frac{7}{6}W \qquad (4.37)$$

$$F_2[H] = 3H(\rho, \varsigma) + 3\lambda p(\lambda)W_0 - W \qquad (4.38)$$

これで $V_{H1}^\sigma(r)$ は完全に求まった。

(c) $V_{H2}^\sigma(r)$

(4.17)と(4.28)より $V_{H2}^\sigma(r)$ も容易に求めることができてそれは次のようになる。

$$V_{H2}^\sigma(r) = \frac{2\rho}{r}\frac{\partial H(\rho, \varsigma)}{\partial\rho'_\sigma}$$

$$= -\frac{2\rho}{r\rho'}tDH = -\frac{2\rho}{r\rho'}W \qquad (4.39)$$

(d) $V_{H3}^\sigma(r)$

(4.17)，(4.28)，(4.35)より $V_{H3}^\sigma(r)$ は次のように書ける。

$$V_{H3}^\sigma(r) = -\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\rho}{\rho'}W\right)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\rho}{\rho'}\right)W - \frac{\rho}{\rho'}\frac{\partial W}{\partial r} \qquad (4.40)$$

ここで，$\partial(\rho/\rho')/(\partial r = 1-\rho\rho''/\rho'^2$ である。上式の最右辺第2項を計算するためには(4.35)より W を ϕ, t, x の関数 $W = W(\phi, t, x)$ であると見なす。そうすれば W の全微分が(a)で述べた H の全微分と同じ形になることが容易にわかるので，dW は(4.28)の H を W に置き換えた式で与えられる。従って，$\partial W/\partial r$ は次のようになることがわかる。

$$\frac{\partial W}{\partial r} = \frac{1}{\rho}\sum_\sigma\left[F_1^\sigma[W] + \frac{\phi'}{\phi}(\delta_\sigma - \varsigma)F_2[W]\right]\rho'_\sigma$$

$$+\frac{t}{\rho'}(DW)\rho'' \qquad (4.41)$$

以上より，$V_{H3}^\sigma(r)$ は次の式で与えられる。

$$V_{H3}^\sigma(r) = -W + \frac{\rho\rho''}{\rho'^2}(W-U)$$

$$-\sum_\sigma\left[F_1^\sigma[W] + \frac{\phi'}{\phi}(\delta_\sigma - \varsigma)F_2[W])\right]\frac{\rho'_\sigma}{\rho'} \qquad (4.42)$$

ここで，$U = tDW$ である。残っている計算は $F_1^\sigma[W]$ と $F_2[W]$ に含まれる D_xW，DW，$D_\phi W$ を求めることであり，それらは長い計算をすることにより次のようになる。

$$U_0 = xD_xW$$

$$= -\frac{4\alpha}{ZX^3}\frac{x^2}{1+x}\left[Q(x) + \frac{(2+x)(1+2x)}{Z}\right] \qquad (4.43)$$

$$tD_tW = \frac{8\alpha}{Z^2X^2}(1+2x) \qquad (4.44)$$

$$U = tDW = \frac{8\alpha}{ZX^3}\frac{1}{1+x}\left[\frac{(1+2x)^2}{Z} - x^2Q(x)\right] \qquad (4.45)$$

$$\phi D_\phi W = 3W \qquad (4.46)$$

ここで $\alpha = \beta\phi^3t^2$，$Q(x) = 4+7x+4x^2$ である。これより $F_1^\sigma[W]$ と $F_2[W]$ は(4.31)，(4.32)から次のようになる。

$$F_1^\sigma[W] = \lambda p(\lambda)\left(1-\frac{V_C^{LSD}(\sigma, r)}{\varepsilon_C(\rho, \varsigma)}\right)U_0 - \frac{7}{6}U \qquad (4.47)$$

$$F_2[W] = 3W + 3\lambda p(\lambda)U_0 - U \qquad (4.48)$$

以上で $V_{H3}^\sigma(r)$についての計算も全て完了した。

5．まとめ

密度汎関数理論における交換・相関エネルギーからこの理論における基本方程式であるKohn-Sham方程式に現れる交換・相関ポテンシャルが，スピン分極も考慮して導出された。特に，LSDAにおけるVosko-Wilk-Nusair (VWN)とPerdew-Wang (PW)による相関エネルギーおよびGGAにおけるPerdew-Burke-Ernzerhoh (PBE)による交換・相関エネルギーに対してそれぞれポテンシャルの関数形が導かれた。

参考文献

1) R.G. Parr and W. Yang : *Density Functional Theory of Atoms and Molecules,* Oxford University Press, 1989.
2) M. Springborg : *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science,* John Wiley & Sons, 1997.
3) 金森順次郎，米沢富美子，川村清，寺倉清之：「固体—構造と物性」，岩波書店，1997.
4) 成田章：「非経験的原子構造計算の理論と数値解法」，素材物性学雑誌，**11** (1998) 102.
5) O.v. Barth and L. Hedin : J. Phys. **C5** (1972) 1629.
6) O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist : Phys. Rev. **B13** (1976) 4274.
7) V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams : *Calculated Electronic Properties of Metals,* Pergamon Press Inc., 1978.
8) S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair : Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
9) J.P. Perdew and Y. Wang : Phys. Rev. **B45** (1992) 13244.
10) A.D. Becke : Phys. Rev. **A38** (1988) 3098.
11) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh and C. Fiolhairs : Phys. Rev. **B46** (1992) 6671 ; Phys. Rev. **B48** (1993) 4978 (E).
12) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
13) W. Kohn and L.J. Sham : Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
14) A. Narita and H. Kobayashi : 秋田高専研究紀要，**31** (1996) 114.