

## 総 説

## 非経験的原子構造計算の理論と数値解法

成 田 章\*

Theory and Numerical Computation Method of  
Non-Empirical Atomic Structure Calculation

by

Akira NARITA†

The various methods of the non-empirical atomic structure calculations have been so far extensively developed. Their representatives are the Thomas-Fermi, the Hartree, the Hartree-Fock and the density functional methods. These methods have been also applied to the understandings of the physical and the chemical properties for the molecules and the solids. In this review article, mainly the Hartree-Fock and the density functional theories for the atoms are described, and furthermore the methods for the numerical calculations of the basic equations are given. The fundamental physical pictures in the many electron systems are almost included in the HF theory, and the theory is the most standard one in the many body problems even at the present day. The density functional theory is a newer one and originates from the Thomas-Fermi theory, and has merits that the numerical calculations in this method are very easy compared to the HF method and give the similar accuracy to that of the HF method. The studies to improve and to develop the density functional theory are now still continuing. On the other hand, since the relativistic effects are important for the heavier atoms such as the rare earth and the actinide, the fundamentals for the relativistic atomic structure calculations are also given.

**Key Words** : Atomic Structure Calculations, Theories and Numerical Methods, Hartree-Fock Theory, Density Functional Theory, Relativistic Effects

## 1. はじめに

分子や固体など物質の物理的および化学的諸性質には、電気的、磁氣的、光学的および熱力学的性質などがある。これらの性質を理論的に解明するための研究

は、量子力学の誕生により飛躍的に進歩した。その中で、初期の頃のパラメーターを導入した近似理論の果たした役割は大きかった<sup>1-5)</sup>。しかし、近年になって、コンピューターの高速度化に伴いパラメーターを導入しない非経験的計算 (*ab initio calculation*) が行われるようになり、最近ではさらにその計算の発展の速度は増している。そして、展開される理論そのものも、近似的であっても、最終的にはコンピューターによる数値計算を行うということを踏まえてなされているように思われる。その理論の代表的なものとして、分子

平成10年10月30日受付

\* 秋田工業高等専門学校, 自然科学系  
秋田市飯島文京町1-1† Division of Natural Science, Akita National College of  
Technology, Bunkyo-cho 1-1, Iijima, Akita-city,  
011-8511, Japan

については分子軌道法<sup>6-8)</sup>、固体についてはバンド理論などがある<sup>9-11)</sup>。これらの理論はともに、分子や固体に比べれば理論計算がはるかに容易な原子についての計算が基礎になっている<sup>8)</sup>。このような観点から、原子内の電子状態を理論的に計算する方法について述べ、それらについてある程度の評価をしておきたいと考えこの報告を記すことにした。以下では、原子内の電子状態を非経験的に計算することを原子構造計算と呼ぶことにする。

原子構造計算と言っても、酸素や鉄などふつうの原子においてさえ、複数の電子が存在してそれらの中に電気的なクーロン反発力が働いているので簡単ではない。厳密にわかっているのは、水素原子についてだけである。水素原子では電子が一個だけ存在するので、この原子は原子核を静止しているとする近似 (Born-Oppenheimer 近似) を採用すると、電子が原子核による静的なクーロンポテンシャルの中を運動するモデルで記述できる。このモデルについては、量子力学における Schrödinger 方程式は厳密に解ける。その結果、我々は水素原子内の電子状態が主量子数、方位量子数、磁気量子数というパラメーターで指定できることを知った。また、電子のエネルギー準位や空間分布など興味のあることについては、ほぼ完璧に知ることができた。これにより、測定された水素原子のスペクトルも殆ど完全に理解できた<sup>1)</sup>。

しかし、上で述べたふつうの原子については、電子間に存在するクーロン相互作用のため Schrödinger 方程式を厳密に解くことはもはや望めない。厳密な原子構造計算が不可能になる理由は、電子間に存在するクーロン相互作用のためであり、所謂多体問題となっているためである。考えられる方法は、近似的解法である<sup>1)</sup>。水素原子で得られた概念は、これが一電子原子であることから一体問題についてのものであるが、多電子原子における多体問題についても、我々はそので確立された概念を拡張してアプローチすることになる。多体問題を直接的にアタックする一般的方法是発見されていないのである。人類には既知のものを土台にするというような方法しか与えられていないように思われる<sup>1, 2)</sup>。これまでに多くの人がこのような方法で多電子系が示す性質を理解しようとして来た。そして、現在も続いている。しかし、その方法がいかに貧弱に見えようとも、多くの試みにより沢山の成果が集

積されてきたことは驚嘆に値する。3節では、多電子原子における多体問題の標準的近似法である Hartree-Fock (HF) 法について述べる。4節では、HF 法をさらに簡単になるように近似した Hartree-Fock-Slater (HFS) 法について述べ数値解法にも詳しく触れる。5節では、この20年間に多くの発展が見られ今も盛んに研究が続けられている密度汎関数法について紹介する。

上で、測定された水素原子のスペクトルも殆ど完全に理解できた、と述べた。しかし、本当のところ Schrödinger 方程式が厳密に解けただけではスペクトルの微細構造についての完全な理解はできなかった。さらに、電子のスピン運動の導入が必要であった。それでも不十分で、相対論効果も考慮しなければならなかった。つまり、相対論効果を考慮した Dirac 方程式を扱わなければならなかった。測定の精度が上がると、理論においても精密なものが要求されて来る。進歩とはそういうものである。水素原子については、Dirac 方程式も厳密に解かれている<sup>1, 10)</sup>。

物質の性質を理論的に解明したいという立場にたったとき、果たして相対論効果は重要なのであろうか。それは物質の種類と解明したい精度による。物質を構成する原子が、ウラン (U) などのように周期律表の下方に位置する原子番号の大きいものであれば、相対論効果は無視できない<sup>10)</sup>。その理由を述べよう。原子番号が  $Z$  で電子が1個だけ存在する原子 (水素型原子) では、最も内殻に存在する  $1s$  軌道を占有する電子の速度  $v$  は、光速を  $c$  とすると  $\beta = v/c = Z/137$  で与えられることが量子力学からわかっている。U ( $Z = 92$ ) では  $v/c = 0.67$  となり、光速の67%という途方もなく大きい速度を持っている。Einstein の特殊相対性理論によれば、運動物体の質量  $m'$  は静止質量  $m$  に比べて重くなり、両者の関係は  $m' = m/\sqrt{1 - \beta^2}$  で与えられることがわかっている。これより、U の  $1s$  電子の質量は静止質量の1.35倍に重くなり、電子状態に対して相対論効果が効くことは容易に想像できる。U のような原子からつくられる物質では、その性質の2~3割は相対論効果により支配される。しかし、周期律表の上方に位置する Na ( $Z = 11$ ) などのように原子番号のそんなに大きくない原子では、相対論効果は多分0.1割にも満たず無視できると考えられる。それでも、水素原子のスペクトルに関する微細構造のよ

うな精密なことを問題にすれば、相対論効果も考慮せざるを得なくなる。

6節では相対論効果を考慮した Dirac 方程式による原子構造計算について述べる<sup>1,12)</sup>。相対論効果が大きくて無視できない代表的原子は、希土類原子およびアクチノイド原子である<sup>13,14)</sup>。これらの原子は f 電子を有し、重い電子系または f 電子系と呼ばれる物質の主たる構成原子である<sup>15,16)</sup>。その物質は多彩な物理的性質を示すので、f 電子系に関する研究は今や固体物理学の中の大きな分野となり、ここ20年来盛んに研究されている<sup>17,18)</sup>。その物質群が f 電子系と呼ばれる所以は、それらのパラエティーに富んだ物理的性質が f 電子の性格を反映しているためである。

以下の議論では、Rydberg 原子単位 (atomic unit = a.u.) を用いる。この単位系は、電子の静止質量  $m$ , Dirac 定数  $\hbar (= h/2\pi)$ , 電子の電荷  $-e$  ( $e > 0$ ) を  $m = 1/2$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e^2 = 2$  に選んだものである。こうすれば、エネルギーについては水素原子の 1s 軌道のエネルギー  $\varepsilon_{1s} = me^4/2\hbar^2 = 13.6058\text{eV}$  を 1 (Ryd), 長さについては Bohr 半径  $a_B = \hbar^2/me^2 = 0.529177 \text{ \AA}$  を 1 (a.u.), 時間については  $t_R = \hbar/\varepsilon_{1s} = 4.837 \times 10^{-17} \text{ sec}$  を 1 (a.u.) とすることになる。なお、原子単位にはこの他に Hartree 原子単位がある。この単位系は、 $m = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  に選んだもので、エネルギー、長さ、時間の単位はそれぞれ 1 Hartree =  $2\varepsilon_{1s} = 27.2116\text{eV}$ , 1 (a.u.) =  $a_B = 0.529177 \text{ \AA}$ , 1 (a.u.) =  $t_H = t_R/2 = 2.418 \times 10^{-17} \text{ sec}$  である。原子単位を採用するときは Rydberg と Hartree のどちらであるかを明示しておかなければならない。

## 2. 原子構造計算の方法

原子構造計算の方法には、Thomas-Fermi 法 (1927, 1928), Hartree 法 (1928), Hartree-Fock 法 (1930), 密度汎関数法 (1964)<sup>19)</sup> などがある。Thomas-Fermi 法, Hartree 法および Hartree-Fock 法は量子力学が誕生してすぐに考案された古いものであるが、これらの方法は未だにその価値を失っていない。Hartree-Fock 法 (HF 法) は Hartree 法を発展させたものであって、Hartree 法が出現してまもなく考案された。特に、HF 法は現在でも多体問題についての最も標準的な方法の一つである。密度汎関数法は Thomas-Fermi 法にその考え方の起源を持っていて、

最も新しい方法である。ここでは、それぞれの方法について詳しく言及することはせず、HF 法と密度汎関数法を中心に述べる。それは、多電子系の物理描像の基本的なことは HF 法に含まれていると思われることと、密度汎関数法が Kohn-Sham 方程式の導入により HF 法に比べて計算が著しく簡単でありながら、計算結果の精度も劣るものではないという長所を持っているからである。また、密度汎関数法は Hohenberg-Kohn (1964) による理論が突破口になったものであるが、現在も続々と論文が発表されていて、理論は改善され近似の精度も向上していると思われるからである<sup>20)</sup>。

## 3. Hartree-Fock (HF) 法

### 3.1 多電子系の波動関数

原子番号が  $Z$  で  $N$  個の電子からなる原子を考える。この原子は、 $Z = N$  のときは中性原子、 $Z > N$  では正イオン、 $Z < N$  では負イオンを表す。この原子における電子系のハミルトニアンは上で述べた Rydberg 原子単位を用いると次の式で与えられる。

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\nabla_i^2 - \frac{2Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^N \frac{2}{|r_i - r_j|} \quad (3.1)$$

ここで、第1項は一体部分であり、電子の運動エネルギーおよびそれと原子核との間のクーロン相互作用の総和を表す。第2項は電子間の二体のクーロン相互作用を表す。 $i, j$  は電子に付けた番号である。この電子系を記述するために、一電子スピン軌道関数が存在すると仮定しよう。それを  $\phi_{i\sigma}(x)$  で表わすとこれは軌道関数  $u_{i\sigma}(r)$  とスピン関数  $\chi_{\sigma}(\xi)$  ( $\sigma = \pm 1/2$ ) の積の形  $\phi_{i\sigma}(x) = u_{i\sigma}(r) \chi_{\sigma}(\xi)$  に書ける。 $x$  は  $x = (r, \xi)$  の意味であり  $\xi$  はスピン変数である。ここで、軌道関数  $u_{i\sigma}(r)$  をスピンに依存するように書いたがそれは後でわかる。よく知られているように、原子内の  $N$  電子系の波動関数は、Pauli の原理を満足するように構成しなければならない。そのためには、 $\Psi$  は電子の座標  $x$  または状態  $(i, \sigma)$  の交換に関して符号を変えろという反対称の性質を持たなければならない。これより、 $\Psi$  についての最も簡単な近似式は、次式で与えられる Slater 行列式である。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

ここで、 $(i, \sigma)$  を  $i$  で代表させた。実際に、この式において、任意の2個の電子についてそれらの座標を等しいとすると Slater 行列式が0になることから、波動関数  $\Psi$  は Pauli の原理を満足していることがわかる。また、任意の2つの一電子スピン軌道関数が等しいとしても  $\Psi$  が0であることも容易にわかる。簡単化のため、 $\phi_{i\sigma}(x)$  は互いに直交し規格化されているとする。つまり

$$\begin{aligned} & \int \phi_{i\sigma}^*(x) \phi_{j\sigma'}(x) dx \\ &= \int u_{i\sigma}^*(r) u_{j\sigma'}(r) dr \int \chi_{i\sigma}^*(\xi) \chi_{j\sigma'}(\xi) d\xi = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \end{aligned} \quad (3.3)$$

が成り立つと仮定する。ここで、 $dx = dr d\xi$  である。これより  $\Psi$  は規格化され  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  となることがわかる。

### 3.2 全エネルギー

電子系の全エネルギー  $E_{\text{HF}}$  は、 $\Psi$  に関する  $H$  の期待値  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  で与えられる。これは、少し長い計算の後に次のようになる<sup>8,21)</sup>。

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i\sigma} \int u_i^*(r) \left( -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) u_i(r) dr \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \sum_{j\sigma'} (J_{i\sigma, j\sigma'} - K_{i\sigma, j\sigma'}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$J_{i\sigma, j\sigma'} = \iint \frac{2 |u_{i\sigma}(r_1)|^2 |u_{j\sigma'}(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} K_{i\sigma, j\sigma'} &= \delta_{\sigma\sigma'} \iint \frac{2 u_{i\sigma}^*(r_1) u_{j\sigma'}(r_2) u_{j\sigma'}(r_1) u_{i\sigma}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここでは、スピンについての積分は実行してしまっている。(3.4) の第1項は一体部分のエネルギーである。第2項は電子間の二体の相互作用から生ずるもので、 $J_{i\sigma, j\sigma'}$  に関する部分はクーロンエネルギー、 $K_{i\sigma, j\sigma'}$  に関する部分は交換エネルギーと呼ばれる。クーロンエ

ネルギーは古典的なクーロン相互作用に対応するが、交換エネルギーに対応する古典的なものではなく、これは  $\Psi$  が反対称であるという量子力学的効果により生ずるものである。 $J_{i\sigma, j\sigma'}$  をクーロン積分、 $K_{i\sigma, j\sigma'}$  を交換積分という。(3.5), (3.6) より  $(i, \sigma) = (j, \sigma')$  のとき、 $J_{i\sigma, j\sigma'} = K_{i\sigma, j\sigma'}$  であることがわかる。これより、(3.4) の第2項では、(3.1) において述べたように  $(i, \sigma) \neq (j, \sigma')$  であるが、 $(i, \sigma) = (j, \sigma')$  としても両者でこの項は打ち消し合うので、和の中に  $(i, \sigma) = (j, \sigma')$  の項を含めることができる。以下では、この  $(i, \sigma) = (j, \sigma')$  の項は含まれているものとする。(3.6) より交換積分はスピン軌道のスピンの等しいときに0でない値を持つので、交換エネルギーはスピンに依存することがわかる。このスピン依存性は、同じスピンを持つ2個の電子が同じ位置に存在できないという Pauli の原理より生ずるもので、電子がフェルミ統計に従うことを反映したものである。 $\Psi$  を  $N$  個の  $\phi_{i\sigma}(x)$  の積で近似したときの方法は Hartree 法と呼ばれるもので、このときは交換エネルギーは現れない。Hartree 法では Pauli の原理が考慮されていないので、電子間相互作用は過大評価されてしまい、この原理を考慮することにより差し引くエネルギーが現われなければならない。それが交換エネルギーである。これよりそのスピン依存性も容易に理解できる。詳細は省略するが、実はこの交換エネルギーが物質の磁性の根源の一つである。

### 3.3 変分原理と HF 方程式

全エネルギーが (3.4) で与えられることを述べたが、これまで仮定して来た一電子軌道関数  $u_{i\sigma}(r)$  の関数形が未定なので  $E_{\text{HF}}$  の値は求められない。つまり、 $E_{\text{HF}}$  は  $u_{i\sigma}(r)$  の組  $\{u_{i\sigma}(r)\}$  のそれぞれの関数形に依存している。このことを、 $E_{\text{HF}}$  は  $\{u_{i\sigma}(r)\}$  の汎関数 (functional) であると表現している。 $u_{i\sigma}(r)$  を決めるのは変分原理である。基底状態に話を限ると、この状態における正しい  $\{u_{i\sigma}(r)\}$  に対して  $E_{\text{HF}}$  は最小値 (=  $E_0$ ) となるはずであり、その他の  $\{u_{i\sigma}(r)\}$  に対しては  $E_{\text{HF}}$  は  $E_0$  より大きい。従って、 $E_{\text{HF}}$  を極小とするように  $\{u_{i\sigma}(r)\}$  を決めればよい。ただし、そのとき条件 (3.3) を考慮しなければならないので条件付き極値問題となっていることに注意しなければならない。この極値問題を解く方法に Lagrange の未定係数法がある。つまり、未定係数  $\varepsilon_{i\sigma}$  を導入して、汎関数  $F$  を式

$$F = E_{\text{HF}} - \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} \int u_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) u_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

により定義する。 $u_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \rightarrow u_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) + \delta u_{i\sigma}^*(\mathbf{r})$  としたときの  $F$  の変分を  $\delta F$  とすると  $\delta F = 0$  より  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  を決める。これを実行すると、計算は省略するが、 $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  についての方程式を得ることができる。それは次のようになる<sup>8, 21)</sup>。

$$\left( -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} + \sum_{j,\sigma'} \int \frac{2|u_{j\sigma'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) u_{i\sigma}(\mathbf{r}) - \sum_j \int \frac{2|u_{j\sigma'}(\mathbf{r}') u_{i\sigma}(\mathbf{r}')|}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' u_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} u_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

(3.8) が HF 方程式と呼ばれるものである。この方程式を解くことにより  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  を知ることができる。しかし、これは連立微分方程式であってかつ  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  の微分と積分が含まれているので、これを解くことは容易ではない。

$u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  はこれまでは一電子軌道関数であると仮定して来たのであるが、厳密な意味においてこの電子系を正しく記述できる有限個の一電子軌道関数が存在するとは思われない。しかし、 $N$  個の電子系の基底状態をこの一電子軌道関数  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  で記述しようとするれば、それは (3.8) を満足するものであるということになる。この電子系において、スピン  $\sigma$  を持つ電子密度  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  と電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  は

$$\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_j |u_{j\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.9)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j,\sigma} |u_{j\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

で与えられる。

$\varepsilon_{i\sigma}$  は Lagrange の未定係数として導入されたものであるが、この物理的意味について考えてみる。(3.8) の両辺に左から  $u_{i\sigma}^*(\mathbf{r})$  をかけて積分すると、

$$\varepsilon_{i\sigma} = \int u_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) u_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{j,\sigma'} (J_{i\sigma,j\sigma'} - K_{i\sigma,j\sigma'}) \quad (3.11)$$

を得る<sup>22)</sup>。ここで、(3.3) を利用した。これを用いると  $E_{\text{HF}}$  は次のようになる。

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \sum_{j,\sigma'} (J_{i\sigma,j\sigma'} - K_{i\sigma,j\sigma'}) \quad (3.12)$$

$\varepsilon_{i\sigma}$  の和が全エネルギーに一致しないことに注意する

べきである。軌道  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  を占有している電子が原子の外に放出されたとすると、放出の前後における全エネルギー差は、(3.4) を用いて  $E_{\text{HF}}(N-1) - E_{\text{HF}}(N)$  を計算し、次に (3.11) を用いると

$$E_{\text{HF}}(N-1) - E_{\text{HF}}(N) = -\varepsilon_{i\sigma} \quad (3.13)$$

となる。これは Koopmans の定理と呼ばれている。この定理から、 $-\varepsilon_{i\sigma}$  は、軌道  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  に存在していた電子を原子外に放出するために必要なエネルギー、つまり、イオン化エネルギーであると解釈できる。ただし、この定理の導出では、電子の放出により他の軌道関数に変化はない（緩和の効果はない）と仮定している。しかし、実際は、緩和の効果があるので厳密には  $-\varepsilon_{i\sigma}$  は真のイオン化エネルギーであると言うわけにはいかない<sup>8, 22)</sup>。

このように、 $\varepsilon_{i\sigma}$  は厳密には一電子軌道  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  の軌道エネルギーではないが、軌道エネルギーであると解釈しておく方が都合がよく、通常そのようになされている。

(3.8) の左辺における第 1 項の中の積分は (3.10) を用いると次のように書くことができる。

$$V_c(\mathbf{r}) = \int \frac{2\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.14)$$

これはクーロンエネルギーから生じたものでクーロンポテンシャルと呼ばれている。(3.8) より明らかなように、核によるポテンシャル  $-2Z/r$  はこのポテンシャルにより打ち消される。つまり、このポテンシャルは核電荷の遮蔽を表す。

Hartree-Fock (HF) 法では、Slater 行列式を用いて  $E_{\text{HF}}$  を求めたのであるが、この行列式は一つの電子配置に対応している。実際は電子間のクーロン相互作用により無数に多くの電子配置がカップルするので、この  $E_{\text{HF}}$  はあくまでも近似的である。もっと具体的にいうと、2種類の電子配置を考えてそれらに対する Slater 行列式をそれぞれ  $\Psi_1, \Psi_2$  とするとき、行列要素  $\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle$  ( $i, j = 1, 2$ ) を求めると非対角要素は一般には 0 にならないので、この 2 次の行列を対角化して得られるものがより真実に近い全エネルギーである。精密にするためには、このように電子配置間の相互作用を考慮しなければならないが、HF 法ではこの相互作用の効果を見逃している。つまり、厳密な全エネルギーは未知であるが値は存在するのでそれを  $E_0$  で表すと、 $E_0$  から HF 法における  $E_{\text{HF}}$  を差引いたも

のを相関エネルギー  $E_c$  と定義すると, HF 法では  $E_c$  を無視していることになる。この  $E_c$  については, 後で密度汎関数法について言及するとき再び触れる。HF 方程式は数値的には自己無撞着 (self-consistent) に解かれなければならない。しかし, この方程式は連立微積分方程式で交換エネルギーから導かれた部分が変則的 (非局所的) になっているため, 数値的であっても解くのは大変であり計算時間もかかる。それでも, 多くの原子についてこの方程式は数値的に解かれ結果は表にまとめられている。その数値解法の詳細などについては文献を参照して戴きたい<sup>23-25)</sup>。

### 3.4 交換エネルギーと交換正孔

上で, 交換エネルギーは Pauli の原理のために生ずると述べた。ここでは, このことをもっと詳しく考察する<sup>22)</sup>。電子系において, 空間の2点  $r_1$  と  $r_2$  に電子が同時に存在する確率  $P(r_1, r_2)$  を計算してみる。それは Slater 行列式を用いて

$$P(r_1, r_2) = \int \Psi^* \Psi d\xi_1 d\xi_2 dx_3 \cdots dx_N \quad (3.15)$$

で与えられる。(3.2) を用いて計算するとこれは次のようになる。

$$\begin{aligned} P(r_1, r_2) &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,\sigma} \sum_{j,\sigma'} \left[ |u_{i\sigma}(r_1)|^2 |u_{j\sigma'}(r_2)|^2 \right. \\ &\quad \left. - \delta_{\sigma\sigma'} u_{i\sigma}^*(r_1) u_{j\sigma'}(r_2) u_{j\sigma}(r_1) u_{i\sigma}(r_2) \right] \quad (3.16) \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(r_1) \\ &\quad \times \left[ \rho_{\sigma}(r_2) + \rho_{-\sigma}(r_2) + \rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) \right] \quad (3.17) \end{aligned}$$

ここで  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  は式

$$\rho_{\sigma}(r_1) \rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) = - \left| \sum_j u_{j\sigma}^*(r_1) u_{j\sigma}(r_2) \right|^2 \quad (3.18)$$

で定義されている。(3.17) において  $P(r_1, r_2)$  をスピンについて平行であるもの  $P_{\uparrow\uparrow}(r_1, r_2)$  と反平行であるもの  $P_{\uparrow\downarrow}(r_1, r_2)$  との和に分けると

$$\begin{aligned} P_{\uparrow\uparrow}(r_1, r_2) &= \frac{1}{N(N-1)} \\ &\quad \times \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(r_1) \left[ \rho_{\sigma}(r_2) + \rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) \right] \quad (3.19) \end{aligned}$$

$$P_{\uparrow\downarrow}(r_1, r_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}(r_1) \rho_{-\sigma}(r_2) \quad (3.20)$$

(3.19), (3.20) からわかるように反対向きのスピン

を持つ電子が点  $r_1, r_2$  に存在する確率は単に電子密度の積で与えられるが, 同じスピンを持つ電子については  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) < 0$  なので電子密度の単純な積より小さくなっている。また,  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  において  $r_1 = r_2$  とすると,  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_1) = -\rho_{\sigma}(r_1)$  より  $P_{\uparrow\uparrow}(r_1, r_1) = 0$  であり, 同じスピンを持つ電子は同じ位置を占めることができないことも明らかである。これは正に Pauli の原理を表す。 $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  は点  $r_1$  に電子が存在するとき点  $r_2$  に存在する電子数の減少分を表すと考えることができる。これは点  $r_2$  に存在する正孔の個数と解釈することもできる。 $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  を  $r_2$  について全空間に亘って積分すると容易に

$$\int \rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (3.21)$$

であることがわかる。これより正孔の全個数が一個であることがわかる。

以上より, 電子が運動するとき, その電子は同じスピンを持つ他の電子を自分の周囲に寄せつけない領域, つまり正孔をつくりながら動いていると言える。この正孔のことを交換正孔 (exchange hole) と呼んでいる。また,  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  をスピン  $\sigma$  についての交換正孔密度という。

電子系がスピン分極がない自由電子からなるときは, 単位体積当たりの電子数を  $n$  とすると  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  は容易に計算できて

$$\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2) = -\frac{9}{2} n(j(x)/x)^2 \quad (x = k_F |r_1 - r_2|) \quad (3.22)$$

で与えられる<sup>22)</sup>。ここで,  $j_1(x)$  は球ベッセル関数であり  $j_1(x) = (\sin x - x \cos x)/x^2$  の関数形を持ち,  $k_F$  は Fermi 波数である。これより自由電子系の交換正孔分布を知ることができるが, その議論については文献を参照して戴きたい<sup>22)</sup>。

上で定義した交換正孔密度  $\rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)$  を用いると (3.4) で与えられる全エネルギー  $E_{\text{HF}}$  中の交換エネルギー  $E_x$  は次のよう書き換えることができる。

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \frac{2\rho_{\sigma}(r_1) \rho_{\sigma}^{\sigma}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.23)$$

これは交換エネルギーが, 電子と周囲につくられる正孔との間のクーロン相互作用から生ずるものであることを示している。また, これを

$$E_x = \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.24)$$

と書いたとき、 $\varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r})$  は

$$\varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{2\rho_{\sigma}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.25)$$

で与えられ、これを交換エネルギー密度と呼んでいる。

#### 4. Hartree-Fock-Slater 方程式

##### 4.1 Hartree-Fock-Slater 方程式の導出

(3.8) で与えられる HF 方程式において交換エネルギーから生ずる項は変則的になっているので、その方程式は解きにくい形になっている。Slater はこの交換項に適当な近似をして解きやすい形にすることを考えた。そうして得られた方程式が Hartree-Fock-Slater (HFS) の方程式である。この方程式の導出について述べる<sup>23)</sup>。

HF 方程式 (3.8) の交換項において、

$$-\sum_j \int \frac{2u_{i\sigma}(\mathbf{r}')u_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} u_{i\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = V_{ij}^x(\mathbf{r})u_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

と書いて  $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  を導入する。(3.8) よりこの  $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  はポテンシャルエネルギーの役割を果たすことがわかる。これは交換エネルギーから生じたものなので交換ポテンシャルと呼ばれている。しかし、これは求めようとしている状態  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  に依存しているので何やら意味の分りにくいポテンシャルである。式

$$w_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} |u_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.2)$$

で定義される  $w_{i\sigma}(\mathbf{r})$  を重みにして  $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  を平均する。ここで、 $w_{i\sigma}(\mathbf{r})$  はスピン  $\sigma$  の電子密度  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  の中で状態  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  が占める重みである。これより、 $0 \leq w_{i\sigma}(\mathbf{r}) \leq 1$  が成り立ち、また、 $w_{i\sigma}(\mathbf{r})$  を  $i$  に関して和をとると 1 であることが容易にわかる。 $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  の  $w_{i\sigma}(\mathbf{r})$  による重み平均

$$V_x^x(\mathbf{r}) = \sum_i w_{i\sigma}(\mathbf{r}) V_{ij}^x(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

において、 $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  の定義式 (4.1) と (4.2) を利用して右辺を計算すると (3.18) で定義した  $\rho_{\sigma}^x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  を用いて

$$V_x^x(\mathbf{r}) = \int \frac{2\rho_{\sigma}^x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.4)$$

と書ける。従って、平均して得られる交換ポテンシ

ル  $V_x^x(\mathbf{r})$  は正孔がつくるポテンシャルであることがわかる。 $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  を  $V_x^x(\mathbf{r})$  で置き換えれば、交換ポテンシャルは全ての状態  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  に対して共通となり HF 方程式は著しく単純化される。実際に、そのとき HF 方程式は

$$\left(-\nabla^2 - \frac{2Z}{r} + V_c(\mathbf{r}) + V_x^x(\mathbf{r})\right)u_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma}u_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

の形になり、連立方程式ではなくなっているので非常に簡単になっていることがわかる。また、(4.4) より  $V_x^x(\mathbf{r})$  は (3.25) で定義された  $\varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r})$  と  $V_x^x(\mathbf{r}) = 2\varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r})$  の関係があることがわかる。 $V_{ij}^x(\mathbf{r})$  を (4.4) まで簡単にしてもそれを計算することはまだ難しい。そこで、Slater は  $\rho_{\sigma}^x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  に対して、 $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  として平面波  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  を仮定して導かれた (3.22) を用いて (4.4) の積分を計算し、

$$V_x^x(\mathbf{r}) = -\frac{3}{\pi} k_F \quad (4.6)$$

を得た<sup>23)</sup>。固体における自由電子模型でよく知られているように  $k_F = (6\pi^2 n_{\sigma})^{1/3}$  である。ここで、スピン分極も考慮したので  $n_{\sigma}$  はスピン  $\sigma$  を持つ単位体積当たりの電子数である。さらに、原子内においては電子密度は場所に依存するので  $n_{\sigma}$  を  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  とする。これが許されるのは  $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  の空間変化が緩やかであるときである。最終的に、(4.6) は

$$V_x^x(\mathbf{r}) = -6 \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\sigma}(\mathbf{r})\right)^{1/3} \quad (4.7)$$

となる。これを Slater の交換ポテンシャルと呼んでいる。また、上で述べた  $V_x^x(\mathbf{r}) = 2\varepsilon_{\sigma}^x(\mathbf{r})$  の関係と (3.24) を用いると交換エネルギーは次のように書ける。

$$E_x = -3 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (4.8)$$

(4.5) に Slater の交換ポテンシャルを用いたときの方程式を HFS 方程式といい、解法が比較的容易なのでこれは原子構造計算や固体のバンド計算に盛んに利用された<sup>9, 26)</sup>。原子構造計算については、Herman-Skillman により周期律表上の全ての原子について HFS 方程式は数値的に解かれ、原子内のエネルギー準位とそれに属する波動関数の動径部分が求められた。その結果は、本にまとめられ後進に大きな恩恵を与えた<sup>27)</sup>。しかし、特に固体のバンド計算への応用から、

Slater の交換ポテンシャルは強すぎるのがわかって来た。これを改善するために Slater は調節可能因子  $\alpha$  を導入して (4.7) を

$$V_{\alpha}^{\sigma}(r) = -6\alpha \left( \frac{3}{4\pi} \rho_{\sigma}(r) \right)^{1/3} \quad (4.9)$$

に書き換え、実験に合うように  $\alpha$  の値を決める方式を提案した<sup>8)</sup>。これは Slater の  $X_{\alpha}$  法として多くの計算に利用された。その結果、Slater の交換ポテンシャルに対しては  $\alpha = 1$  であるが、 $\alpha$  の値がこれより小さい 0.7~0.75 の範囲にあるとき、実験結果を良く再現することがわかった<sup>9)</sup>。

## 4.2 HFS 方程式の数値解法

HFS 方程式をもう一度書く。

$$\left( -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} + V_c(r) + V_{\alpha}^{\sigma}(r) \right) u_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} u_{i\sigma}(r) \quad (4.5)$$

$$V_c(r) = \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3.14)$$

$$V_{\alpha}^{\sigma}(r) = -6 \left( \frac{3}{4\pi} \rho_{\sigma}(r) \right)^{1/3} \quad (4.7)$$

ここで  $V_c(r)$  はクーロンポテンシャル、 $V_{\alpha}^{\sigma}(r)$  は Slater の交換ポテンシャルでありスピン  $\sigma$  に依存する。これより  $u_{i\sigma}(r)$  と  $\varepsilon_{i\sigma}$  もスピンに依存する。この節では、HFS 方程式 (4.5) の数値解法について述べる。

### 4.2.1 ポテンシャルの角度平均と中心力問題

最初に問題になるのは、 $V_c(r)$  と  $V_{\alpha}^{\sigma}(r)$  の  $r$  依存性である。一般には、これらは極座標  $r, \theta, \phi$  の関数である。もし、ポテンシャルが球対称、つまり  $r$  だけの関数であれば (4.5) は  $u_{i\sigma}(r) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  とすれば容易に変数分離できる。しかし、角度依存性を持たば変数分離できずなかなか手に負えない。そこで、スピン  $\sigma$  の電子密度  $\rho_{\sigma}(r)$  を角度平均して  $r$  だけの関数にしてしまう<sup>8)</sup>。それを  $\rho_{\sigma}(r)$  と表すと、この近似によりクーロンポテンシャルと交換ポテンシャルも  $r$  だけの関数となり、ポテンシャルは全体として球対称となる。実際に、 $V_c(r)$  は次のようになる。(3.14) で電子密度  $\rho(r)$  は  $\rho(r)$  なので極座標を用いると  $dr' = r'^2 \sin \theta' dr' d\theta' d\phi'$  より

$$V_c(r) = 2 \int_0^{\infty} dr' r'^2 \rho(r') \times \int \frac{1}{|r-r'|} \sin \theta' d\theta' d\phi' \quad (4.10)$$

ここで  $\theta', \phi'$  についての積分範囲は  $0 \leq \phi' \leq 2\pi$ ,  $0 \leq \theta' \leq \pi$  である。次の公式を用いる<sup>28)</sup>。

$$\frac{1}{|r-r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{r'_>l} \frac{r'_l}{r^{l+1}} P_l(\cos \alpha) \\ = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{r'_>l} \frac{r'_l}{r^{l+1}} \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta', \phi') \quad (4.11)$$

ここで、 $r_>$  と  $r_<$  はそれぞれ  $r, r'$  の大きい方と小さい方、 $\alpha$  は  $r$  と  $r'$  の交角、 $P_l(x)$  は Legendre 関数、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$  は球面調和関数である。水素原子の議論でよく知られているように球面調和関数は次の性質を持つ<sup>28, 29)</sup>。

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.12)$$

(4.11) を (4.10) に代入して (4.12) と  $Y_{00}(\theta, \phi) = 1/\sqrt{4\pi}$  を用いると  $\theta', \phi'$  に関する積分は容易に実行できる。これより

$$V_c(r) = 8\pi \int_0^{\infty} \frac{1}{r_>} r'^2 \rho(r') dr' \\ = \frac{8\pi}{r} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' \\ + 8\pi \int_r^{\infty} \frac{1}{r'} r'^2 \rho(r') dr' \quad (4.13)$$

を得る<sup>8, 26)</sup>。 $V_{\alpha}^{\sigma}(r)$  については、(4.8) において  $\rho_{\sigma}(r)$  を  $\rho_{\sigma}(r)$  で置き換えるだけでよい。

方程式 (4.5) において、クーロンポテンシャルと交換ポテンシャルはともに  $r$  だけの関数になったので、水素原子の場合と同様に波動関数は  $u_{i\sigma}(r) = R_{nl\sigma}(r) \times Y_{lm}(\theta, \phi)$  と書ける。 $n, l, m$  はそれぞれ主、方位および磁気量子数である。これを (4.5) に代入すると  $R_{nl\sigma}(r)$  についての方程式が得られる。その方程式において、式  $P_{nl\sigma}(r) = rR_{nl\sigma}(r)$  により  $R_{nl\sigma}(r)$  を  $P_{nl\sigma}(r)$  に変換すると、 $P_{nl\sigma}(r)$  についての方程式は

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2Z}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_c(r) + V_{\alpha}^{\sigma}(r) \right) P_{nl\sigma}(r) \\ = \varepsilon_{nl\sigma} P_{nl\sigma}(r) \quad (4.14)$$

となる<sup>26)</sup>。 $V_{\alpha}^{\sigma}(r)$  は内殻軌道にはそんなに効かないが、外側にある外殻軌道には効く。 $r$  が大きいところでは核によるポテンシャル  $-2Z/r$  は  $V_c(r)$  により殆ど打ち消されて全ポテンシャルは浅いものになる。 $V_c(r)$



$= V_x^l(r) = 0$  のときは、水素型原子の場合と同じでありエネルギー準位  $\varepsilon_n$  は  $n$  だけに依存して  $l$  にはよらない。つまり、 $\varepsilon_n$  は  $l$  に関して縮退している。しかし、 $V_c(r)$  および  $V_x^l(r)$  が加わってポテンシャルが  $-2Z/r$  からずれると、 $\varepsilon_{nl}$  の  $l$  に関する縮退は解ける。その解け方は、遠心力ポテンシャル  $l(l+1)/r^2$  に依存する。核に近い領域 ( $r \cong 0$ ) を考えると、このポテンシャルが他のポテンシャルに比べて強く、しかもこれは  $l$  が大きいほど強い。これより、小さい  $l$  に対しては遠心力ポテンシャルの壁は高くないので、電子はそこにしみこんで行ってそれだけ核によるポテンシャルエネルギーを得ることが出来る。従って、小さい  $l$  で指定される状態のエネルギー準位  $\varepsilon_{nl}$  が下に来る<sup>29)</sup>。例えば、 $n=3$  については、 $\varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{3d}$  となる。球対称なクーロンポテンシャルまたは交換ポテンシャルが加わるとエネルギー準位の縮退はこのように解ける。主量子数  $n$  は、 $P_{nl}(r)$  の節 (node) の個数に関係しており、きちんとした議論によれば  $P_{nl}(r)$  の  $r=0$  を除く節の個数は  $n-l-1$  である。これは数値計算において状態を指定するためのパラメーターとして重要である。

#### 4. 2. 2 動径波動関数の漸近形

以下では、添字  $n, l, m, \sigma$  は省略する。(4.14) において、 $r \cong 0$  に対する  $P(r)$  の漸近形を求めよう<sup>8, 29)</sup>。このときポテンシャルのなかで最も強いのは遠心力ポテンシャルなので (4.14) は近似的に次のように書ける。

$$P''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} P(r) = 0 \quad (4.15)$$

$P(r) = r^\alpha$  の解を仮定すると  $\alpha = l+1, -l$  を得る。 $r^{-l}$  は  $r=0$  において正則でないので捨てる。許容できる解は  $P(r) = r^{l+1}$  である。また、 $r$  が十分大きいときは、(4.14) は

$$P''(r) = -\varepsilon P(r) \quad (4.16)$$

となる。これは境界条件 ( $r \rightarrow \infty$  のとき  $P(r) \rightarrow 0$ ) を用いて容易に解くことができ、解は  $P(r) = \exp(-\sqrt{-\varepsilon}r)$  となる。

#### 4. 2. 3 Numerov 法

方程式 (4.5) の数値解法について述べる<sup>10)</sup>。 $r$  軸を等間隔に分割し隣り合う分点の間の距離を  $h$  とする。 $h$  は十分小さいとし、任意の分点の座標を  $r$  で表す。Taylor 展開

$$P(r+h) = P(r) + P'(r)h + \frac{1}{2} P''(r)h^2 + \frac{1}{3!} P'''(r)h^3 + \dots \quad (4.17)$$

を利用すると

$$P(r+h) + P(r-h) = 2P(r) + P''(r)h^2 + \frac{1}{12} P^{(4)}(r)h^4 + \frac{1}{360} P^{(6)}(r)h^6 \dots \quad (4.18)$$

$$P''(r+h) + P''(r-h) = 2P''(r) + P^{(4)}(r)h^2 + \frac{1}{12} P^{(6)}(r)h^4 \dots \quad (4.19)$$

を得る。(4.19) は (4.18) を  $h$  に関して 2 回微分して得られる。方程式 (4.14) を

$$P''(r) = g(r)P(r),$$

$$g(r) = \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + V_c(r) + V_x(r) - \varepsilon \quad (4.20)$$

のように書いてこれを利用すると、(4.19) は

$$g(r+h)P(r+h) + g(r-h)P(r-h) = 2g(r)P(r) + P^{(4)}(r)h^2 + \frac{1}{12} P^{(6)}(r)h^4 \dots \quad (4.21)$$

となる。(4.18) の右辺にある  $P''(r)$  にも (4.20) を用いて、(4.18) と (4.21) から  $P^{(4)}(r)$  を消去すると最終的に次式を得る。

$$P(r+h) = \frac{1}{1-G(r+h)} \left[ 2(1+5G(r))P(r) - (1-G(r-h))P(r-h) \right] - \frac{1}{240} \frac{1}{1-G(r+h)} P^{(6)}(r)h^6 + \dots \quad (4.22)$$

ここで、 $G(r) = g(r)h^2/12$  である。 $r_n = r-h, r_{n+1} = r, r_{n+2} = r+h$  として  $P(r_n) = P_n, G(r_n) = G_n$  とすると (4.22) は

$$P_{n+2} = \frac{1}{1-G_{n+2}} \left[ 2(1+5G_{n+1})P_{n+1} - (1-G_n)P_n \right] \quad (4.23)$$

となる。ここで、 $h^6$  の項は無視した。この漸化式を用いることにより方程式 (4.14) を数値的に解くことができる。そのときの誤差は  $h^6$  のオーダーである。(4.20) の型の微分方程式を解くのに (4.23) を用いる

方法を Numerov の方法という。その際、数値計算においては、 $h$  の値は  $Z$  に依存し  $h = 5 \times 10^{-3}/Z^{1/3}$  程度がよい。また、 $r$  の初期値  $r_1, r_2$  は  $r_1 = h, r_2 = 2h$  であり、 $P$  の初期値  $P_1, P_2$  には上で述べた  $r \cong 0$  における漸近形  $P(r) = r^{l+1}$  を用い、 $n \geq 3$  については漸化式 (4.23) を用いる。

#### 4.2.4 エネルギー固有値の求め方

エネルギー固有値の求め方について述べる。(4.23) を使うには  $\varepsilon$  を与えておかなければならない。解が境界条件 ( $r \rightarrow \infty$  のとき  $P(r) \rightarrow 0$ ) を満足すれば、そのときのエネルギーがエネルギー固有値である。適当に  $\varepsilon$  を与えて (4.23) を解いても境界条件が満足されるとは限らない。そこで、 $\varepsilon$  を変えながら境界条件が満足されるまで何度も (4.23) を解かなければならない。この手続きを通常は次のようにやる<sup>26)</sup>。

まずは、方程式 (4.20) において  $g(r) = 0$  となる  $r$  を求める。 $l > 0$  のときは、この  $r$  は2個あって大きい方を  $r_0$  とする。 $l = 0$  のときは1個であるがそれを  $r_0$  とする。 $r = r_0$  では  $P''(r) = 0$  なので、この点は変曲点である。微分方程式 (4.20) において、 $r < r_0$  では  $g(r) < 0$  より大まかに考えて  $g(r) = -k^2$  (定数) と近似するとそれは単振動の方程式であり解は振動する。一方、 $r > r_0$  では  $g(r) > 0$  よりそこで  $P(r)$  の曲率の符号は一定で  $r$  に関して指数関数型の減衰を示す。両者で  $P(r)$  の性質は異なる。これらの考察から、4.2.2 で述べた  $P(r)$  の漸近形を利用して (4.14) を解く。つまり、 $r < r_0$  では  $r \cong 0$  における初期値を用いて漸化式 (4.23) を用いて  $r$  の大きい方へ  $r = r_0$  まで解く。また、 $r > r_0$  では  $r$  が大きいときの漸近形を用いて適当な  $r$  の値  $r_M (\cong 100)$  から、やはり (4.23) を用いて  $r$  が小さい方に向かって  $r = r_0$  まで解く。両方向から求められた  $P(r_0)$  と  $P'(r_0)$  は等しくなければならないので、それが満足されるまで  $\varepsilon$  を変えてこの手続きを繰り返す。満足されたときの  $\varepsilon$  がエネルギー固有値である。実際は、規格化定数が未定なので  $P(r_0)$  と  $P'(r_0)$  をそれぞれ等しくさせることは出来ない。そこで、比の値  $P'(r_0)/P(r_0)$  を一致させるようにする。これにより規格化定数の問題は回避される。 $P'(r_0)/P(r_0)$  は対数微分である。

また、着目している状態の主および方位量子数を  $n, l$  とするとき、 $r < r_0$  においては上で述べたように  $P(r)$  は振動型なのでその節の個数は  $n-l-1$  に等しく

なるように解かなければならない。

以上の方法により、エネルギー固有値  $\varepsilon_{nl}$  を求めることができる。そのとき同時に、固有関数  $P_{nl}(r)$  も求まる。

#### 4.2.5 対数メッシュを用いる方法

上で述べた方程式 (4.14) の数値解法は、実はそんなに効率の良いものではない。その方法で十分な精度を出すには Numerov 法において、 $h$  をかなり小さく取らなければならない。その理由は、 $r \cong 0$  における精度に問題がある。つまり、 $r$  の初期値を  $r_1 = 5 \times 10^{-3}$  にとって漸近形  $P(r) = r^{l+1}$  を用いるのは良い近似ではないということである。 $r_1$  をもう2桁位小さくしなければならない。ただし、 $r$  が大きくなるとともに  $h$  も少しずつ大きくしていくことができる。実際に、Herman-Skillman はこのようにして原子に対する数値計算を行った<sup>27)</sup>。

ところが、これをもっと効率的に実行する方法は、方程式 (4.20) に変数変換  $x = \ln r$  を行って得られる方程式において  $x$  軸を等間隔に分割して、4.2.2 ~ 4.2.4 で述べた方法を適用することである<sup>11)</sup>。この変換は  $r$  軸を対数的に分割することになるので、 $r$  が小さいときは分点間の距離は小さく、 $r$  が大きくなるに従いその距離は大きくなって行く。変換  $x = \ln r$  と  $P(r) = r^{l/2} Y(x)$  により、方程式 (4.20) は次のようになる。

$$Y''(x) = \left[ \frac{1}{4} + e^{2x} g(r) \right] Y(x) \quad (4.24)$$

ここで、 $r = e^x$  であり、 $r \rightarrow 0$  のとき  $x \rightarrow -\infty$  である。この方程式も (4.20) と同じ型なので Numerov 法が使える。 $x \rightarrow -\infty$  のときの  $Y(x)$  の漸近形は  $Y(x) = \exp[(l+1/2)x]$ 、 $x \rightarrow \infty$  のときの漸近形は  $Y(x) = \exp[-x/2 - \sqrt{-\varepsilon}e^x]$  であり、これらを利用して上で述べたのと同じ方法を用いればよい。 $x$  の初期値は  $x_1 = -10$  に選び  $\Delta x = 0.01 \sim 0.05$  とすれば十分である。

#### 4.3 原子への応用と問題点

これまでに記述して来た方法を実際に原子へ応用して、エネルギー固有値  $\varepsilon_{nl}$  と固有関数  $P_{nl}$  を数値的に求めることができる。解くべき方程式は (4.14) または (4.20) であるが、(4.24) が最もよい。Ar を例にとって説明する。Ar の原子番号は  $Z = 18$ 、基底状態における電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  であり、電子が存

在する殻は閉殻となっている。(4.24) は自己無撞着に解かなければならない。スタートでは、 $V_c(r) = V_x^2(r) = 0$ として(4.24)を数値的に解く。このときの解は水素型原子のものに一致しなければならない。このとき得られた、1s から 3p までの  $P_{nl}$  を用いて(3.10)より電子密度  $\rho(r)$  を計算する。Ar の基底状態では、スピン分極はないので  $\rho_s(r) = \rho_l(r)$  でありこれは電子密度  $\rho(r)$  の半分である。 $u_{nlm}(r) = r^{-1} P_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  と(3.10)より電子密度  $\rho(r)$  は次のようになる。

$$\rho(r) = 2 \sum_n \sum_l r^{-2} P_{nl}^2(r) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.25)$$

ここで、 $n, l$  に関する和は 1s から 3p までについて行う。また、スピン分極がないことから添字  $\sigma$  は落としした。球面調和関数の性質より  $m$  和は実行でき((4.11)式参照。ただし、 $P_l(1) = 1$ である)、その結果は、

$$4\pi r^2 \rho(r) = 2 \sum_n \sum_l (2l+1) P_{nl}^2(r) \quad (4.26)$$

である<sup>26)</sup>。 $m$  和の実行により  $\theta, \phi$  依存性は消え電子密度は球対称になったことに注意せよ。(4.26)を(4.13)に代入してシンプソン則を用いて数値積分するとクーロンポテンシャル  $V_c(r)$  が求まる。交換ポテンシャル  $V_x(r)$  は(4.7)より

$$V_x(r) = -6 \left( \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right)^{1/2} \quad (4.27)$$

となる。ここで計算した  $V_c(r)$  と  $V_x(r)$  を方程式(4.24)に代入して再びこれを数値的に解いて、エネルギー固有値  $\varepsilon_{nl}$  と固有関数  $P_{nl}$  を求める。以上の手続きを電子密度  $\rho(r)$  が収束するまで繰り返す。繰り返し計算のことを iteration と呼んでいる。ただし、この iteration を実行するには次のような工夫がある。 $n$  回目の iteration に使用した電子密度を  $\rho_n(r)$ 、それから  $V_c(r)$  と  $V_x(r)$  を求めて(4.24)を数値的に解いて得られた波動関数から構成された  $\rho(r)$  を  $\rho_n^{(0)}(r)$  とすると、 $n+1$  回目の iteration に使用する  $\rho_{n+1}(r)$  は  $\rho_n^{(0)}(r)$  ではない。それは式

$$\rho_{n+1}(r) = a \rho_n(r) + (1-a) \rho_n^{(0)}(r) \quad (4.28)$$

から計算したものである<sup>10, 26)</sup>。ここで、 $0 < a < 1$  であり、 $a$  の値は経験的に、 $a = 0.7 \sim 0.8$  が良いことがわかっている。 $\rho_n^{(0)}(r)$  を使うと、特に  $n$  が小さいとき、 $\rho_n(r)$  との差が大き過ぎてエネルギー固有値が求

められないことが起こるので、古い  $\rho_n(r)$  に新しい  $\rho_n^{(0)}(r)$  を少し混ぜて  $\rho_{n+1}(r)$  とする。混合パラメータ  $a$  を  $n$  の関数として適当な関数形のものを用いれば速い収束が得られる。

以上 Ar について説明したが、電子による占有軌道が閉殻となっている他の不活性原子については、同じ方法で計算できる。ここで、電子密度が球対称となることは重要である。その理由は、式(4.25)において軌道が閉殻となっているため、 $m$  和が実行できたことである。不活性原子以外の原子、特に p, d, f 軌道のどれかが開殻となっている原子については、不活性原子についてのように  $m$  和は実行できず、スピン  $\sigma$  の電子密度への開殻からの寄与は角度依存性を持ち球対称からずれる。ただし、開殻であっても軌道が丁度半分だけ占有されているときは、 $m$  和が実行できるのでこの場合は除いて考える。開殻が存在するときは、波動関数も  $u_{nlm\sigma}(r) = R_{nl\sigma}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  のように一つの項では書けず、HFS 方程式を解くことは困難になる。そこで簡単化のため、 $\rho_\sigma(r)$  を角度に関して平均するのである<sup>8)</sup>。これが 4.2.1 で述べたことである。 $\rho_\sigma(r)$  を角度平均して球対称にすれば、上で説明した Ar の場合と同じように計算できる。角度平均するというのの意味をもう少し考えてみる。

波動関数が  $u_{nlm\sigma}(r) = r^{-1} P_{nl\sigma}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  のように書けたと仮定すると、スピン  $\sigma$  の電子密度  $\rho_\sigma(r)$  は式

$$\rho_\sigma(r) = \sum_n \sum_l r^{-2} P_{nl\sigma}^2(r) \sum_m Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (4.29)$$

で与えられる。ここで、 $n, l, m$  についての和は電子が存在する軌道について行う。これを角度平均するとき式(4.12)を用いると、 $m$  和が実行できる。その値は  $(nl)$  で指定される殻に存在する電子数  $n_{nl\sigma}$  に等しいので(4.29)は

$$4\pi r^2 \rho_\sigma(r) = \sum_n \sum_l n_{nl\sigma} P_{nl\sigma}^2(r) \quad (4.30)$$

となる。殻  $(nl)$  が閉じていれば  $n_{nl\sigma} = 2l+1$  であり、開いていれば  $n_{nl\sigma} < 2l+1$  である。次のように考えても(4.29)から(4.30)を得ることができる。殻  $(nl)$  が閉じていれば  $m$  和が実行できることはこれまでと同じである。開いていれば、 $m$  に関する  $2l+1$  個の軌道にこの開殻に存在する電子を等分に分布させ、

軌道当たりの電子数を  $n_{nl}/(2l+1)$  とする。これは、例えば  $\text{Ti}(3d^2 4s^2)$  については、5個の  $3d$  軌道のすべてに  $2/5$  個づつ電子を占有させ、 $3d$  は完全に空にすることに等しい。こうすれば、(4.29) の  $m$  和はこの開殻についても実行でき、結果は (4.30) に等しくなる。角度平均するというこの意味をこのように解釈する方がわかりやすい。また、スピン分極を考慮しないときは、 $m$  とスピンに関する  $2(2l+1)$  個の軌道に存在する電子を等分に分布させればよい。再び  $\text{Ti}$  について説明すると、10個の  $3d$  軌道のそれぞれに  $2/10$  個づつ電子を占有させることである。

さてそれでは、角度分布を持つスピン  $\sigma$  の電子密度  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  については、どのように扱えばよいのだろうか。そのときは、波動関数を球面調和関数で展開する<sup>8)</sup>。

$$u_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_L \sum_M R_{LM\sigma}(\mathbf{r}) Y_{LM}(\theta, \phi) \quad (4.31)$$

これより、式(3.9)から  $\rho_\sigma(\mathbf{r})$  を求め、さらに  $V_c(\mathbf{r})$  と  $V_\sigma(\mathbf{r})$  を計算する。そして、これらを球対称な部分と角度に依存する非球対称な部分に分ける。非球対称ポテンシャルのために、エネルギー固有値は  $m$  にも依存し分極が生ずる。この軌道分極の効果を取り込むと HFS 方程式は無限の連立微分方程式となり、計算は大変となる。しかし、例えば、 $3d$  軌道について軌道分極の効果を求めるには、少なくともこの軌道に大きな影響を与えると考えられる  $p$  軌道 ( $L=1$ ) と  $f$  軌道 ( $L=3$ ) だけを混ぜる近似をすれば、本質的なことは取り込まれると考えられる。そして、数値計算も、球対称ポテンシャルのときに比べれば複雑なものになるかも知れないが、実行可能であろう<sup>9)</sup>。興味のあることは、軌道分極がどのように起こるかということである。これより、Hund 則が導き出せるかも知れない。詳細については、著者もよくわからないのでこれ以上の議論はしない。

基底状態における電子配置について述べる。これまでの原子またはイオンについての計算では、基底状態における電子配置は実験で得られているものを使用すると述べた。しかし、これでは非経験的原子構造計算にはならない。非経験的とは、この電子配置までも計算から出そうということである。これを行うには、予想される様々な電子配置について、全エネルギーを計算しそれが最小になるものを見つけたせばよい。全エ

ネルギーの計算には、次式を利用すればよい。

$$E_{\text{HFS}} = \sum_{i,\sigma} \int u_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\nabla^2 - \frac{2Z}{r} \right) u_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{3}{4} \sum_\sigma \int \rho_\sigma(\mathbf{r}) V_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.30)$$

$V_\sigma(\mathbf{r})$  が (4.7) で与えられるとき、この  $E_{\text{HFS}}$  を  $u_{i\sigma}(\mathbf{r})$  で変分したとき HFS 方程式 (4.5) が導き出されなければならないので、交換エネルギーの因子  $3/4$  が必要である<sup>8)</sup>。HFS 方程式を用いると、(4.30) は

$$E_{\text{HFS}} = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \sum_\sigma \int \rho_\sigma(\mathbf{r}) V_\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.31)$$

となる。実用には、これが便利である。

最後に、問題点の一つ指摘しておく。それは HF 方程式 (3.8) においては、クーロンポテンシャルの項と交換ポテンシャルの項にある  $j$  和には  $(j, \sigma') = (i, \sigma)$  の項が含まれているが、この項は両者がキャンセルし合うので入れておいた。 $(j, \sigma') = (i, \sigma)$  の項は自己相互作用を表す。しかし、交換ポテンシャルを平均して HFS 方程式に移ったときは、この平均操作のために、自己相互作用の完全なキャンセルは保証されなくなる。そのため、この自己相互作用を除くことが課題となる。これは自己相互作用の補正 (self-interaction correction : SIC) と呼ばれていて、その効果は大きいことが指摘されている。この補正についての研究もなされているが、まだスマートな形のものはないように思われるのでその紹介は割愛させて置く<sup>30, 31)</sup>。

ここで述べた、数値計算の方法は HFS 方程式を例にとって説明したが、後で述べる密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式を用いた数値計算についても方法は同じである。

## 5. 密度汎関数法

### 5.1 密度汎関数法の基礎

#### 5.1.1 Hohenberg-Kohnの定理

原子内における多電子系のハミルトニアンは、電子系の運動エネルギー  $T$ 、電子間相互作用  $V_{ee}$ 、電子と核との間の相互作用  $V_{eN}$  の3項からなる。ここで、 $F$

$= T + V_{\text{ex}}$  は電子系についてのものである。 $V_{\text{ex}}$  は  $F$  で記述される電子系の性質を変化させるものと捉えらると、電子系に対する外部ポテンシャルであると考えることが出来る。この意味で、 $V_{\text{ex}}$  を一般化して  $\sum_i v(\mathbf{r}_i)$  と書くことにする。つまり、原子における電子と核との間の相互作用は外部ポテンシャルの一例であり、このときは  $v(\mathbf{r}) = -2Z/r$  である。こうすれば、問題は原子に限ったことではなく、外部ポテンシャルが加わったときの電子系をいかに記述すればよいか、ということになる。以下では、 $V = \sum_i v(\mathbf{r}_i)$  とする。

これまで述べてきた HF 法においては、 $T + V$  で与えられる系は一体問題でありこれは解くことができるので、そこで得られた一電子軌道という立場から  $V_{\text{ex}}$  が加わった問題を考えた。この節では軌道という概念の代わりに、実際の物理量である電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  を前面に出して考えていこうという訳である。つまり、外部ポテンシャルに拘束された電子系の基底状態を記述する基本変数は  $\rho(\mathbf{r})$  であると考えるのである。この  $\rho(\mathbf{r})$  により、電子数  $N$  が決められる。さらに、これまでの方法とは逆行している印象を受けるが、外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  まで決まると考えるのである。従って、全エネルギーなどあらゆる物理量が決められる。 $\rho(\mathbf{r})$  を基本変数とする考えによれば、上で述べた  $T$ 、 $V_{\text{ex}}$  は  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数でありそれらは  $T[\rho]$ 、 $V_{\text{ex}}[\rho]$  と表すことができる。上で定義した  $F$  は外部ポテンシャルにはよらない電子系固有の量なので、これを導入しておくのが都合がよく  $F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ex}}[\rho]$  と書くことにする。全エネルギー  $E$  も汎関数  $E[\rho]$  であり次のように書ける。

$$E[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho] \quad (5.1)$$

このように、 $\rho(\mathbf{r})$  を基本変数として電子系を記述していく方法は Hohenberg-Kohn により提案されたもので、密度汎関数法 (Density Functional Theory) と呼ばれる<sup>20)</sup>。ただし、この密度汎関数法は基底状態に関する理論である。最近の原子、分子および固体についての構造計算では、この方法が多く用いられている<sup>22, 26)</sup>。Hohenberg-Kohn は上で述べたことに厳密な基礎を与えるために、密度汎関数法に関して 2 つの定理を証明した。それらを順に述べよう。

#### [第 1 定理]

外部ポテンシャルに拘束された電子系において、基

底状態の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  と外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  は 1 対 1 に対応する。つまり、 $v(\mathbf{r})$  を与えたとき  $\rho(\mathbf{r})$  は一意的に決まり、その逆も正しい。

(証明)

$v(\mathbf{r})$  を与えたとき  $\rho(\mathbf{r})$  が一意的に決まることは明らかである。逆を証明しよう。基底状態の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  に対して、それを与える外部ポテンシャルが 2 つ存在するとし  $v_1(\mathbf{r})$ 、 $v_2(\mathbf{r})$  で表す。それらに対するハミルトニアンを  $H_1 = V_1 + F$ 、 $H_2 = V_2 + F$  と表す。 $H_1$ 、 $H_2$  の基底状態の規格化された反対称波動関数を  $\Psi_1$ 、 $\Psi_2$ 、エネルギーを  $E_1^{(0)}$ 、 $E_2^{(0)}$  で表す。このとき、 $E_i^{(0)} = \langle \Psi_i | H_i | \Psi_i \rangle$  ( $i = 1, 2$ ) が成り立つ。変分原理より

$$\begin{aligned} E_1^{(0)} &< \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= E_2^{(0)} + \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.2)$$

が成り立つ。同様に次式も成り立つ。

$$\begin{aligned} E_2^{(0)} &< \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle \\ &= \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle \\ &= E_1^{(0)} + \int (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.3)$$

(5.2) と (5.3) を辺々加えると  $E_1^{(0)} + E_2^{(0)} < E_2^{(0)} + E_1^{(0)}$  を得る。これは矛盾である。従って、 $\rho(\mathbf{r})$  に対して、2 つの外部ポテンシャルが存在することはない。以上より、 $\rho(\mathbf{r})$  と  $v(\mathbf{r})$  との間の対応は 1 対 1 である。(終り)

しかし、 $v(\mathbf{r})$  を与えたとき基底状態の電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  は一意的に決まるが、その逆は必ずしも正しくない、ということに注意しなければならない。つまり、基底状態の電子密度として勝手に  $\rho(\mathbf{r})$  を与えたとき、それに対応する  $v(\mathbf{r})$  が存在するとは限らない。その例はいろいろ作られている<sup>23)</sup>。 $\rho(\mathbf{r})$  を与えたときそれに対応する  $v(\mathbf{r})$  が存在するならばその  $\rho(\mathbf{r})$  のことを  $v$  表示可能な電子密度という。第 1 定理においては  $v$  表示可能な  $\rho(\mathbf{r})$  を仮定している。また、 $v$  表示可能な  $\rho(\mathbf{r})$  については、それに対応する外部ポテンシャルが存在するのでこのポテンシャルを持つ電子系の基底状態の反対称波動関数  $\Psi$  も存在し、 $\rho(\mathbf{r})$  と 1 対 1 に対応する。上の定理より、 $T$ 、 $V_{\text{ex}}$  が  $\rho(\mathbf{r})$  の汎関数であることがはっきりした。また、この定理では、簡単のため基底状態に縮退がないことを仮定して

いる。この仮定は、下でもしばらく採用する。

### [第2定理]

外部ポテンシャル  $v_0(r)$  を持つ電子系において、基底状態の電子密度を  $\rho_0(r)$  とする。この電子系に対して、 $v$  表示可能な試行電子密度を  $\rho(r)$  とすると、次の不等式が成り立つ。

$$E_{\text{HK}}[\rho_0] \leq E_{\text{HK}}[\rho] \quad (5.4)$$

(証明)

添字 HK は電子密度が  $v$  表示可能であることを示すために付けている。外部ポテンシャル  $v_0(r)$  を持つ電子系のハミルトニアンを  $H_0 = F + V_0$  とし、 $H_0$  の基底状態の反対称波動関数を  $\Psi_0$  とすると定義より

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho_0] &= \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho_0] + \int v_0(r) \rho_0(r) dr \end{aligned} \quad (5.5)$$

である。また、 $\rho(r)$  は  $v$  表示可能なのでそれに対応する反対称波動関数が存在し、それを  $\Psi$  とすると

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho] &= \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho] + \int v_0(r) \rho(r) dr \end{aligned} \quad (5.6)$$

である。変分原理より、 $\langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle$  なので  $E_{\text{HK}}[\rho_0] \leq E_{\text{HK}}[\rho]$  となる。(終り)

第2定理は変分原理を密度汎関数法の立場に合うように書き換えたものである。つまり、 $E_{\text{HK}}[\rho]$  を最小とする  $\rho(r)$  を求めればよい。ただし、 $\rho(r)$  を空間に亘って積分したものは電子数  $N$  に等しいという制約条件があるので、Lagrange の未定係数法より

$$L[\rho] = E_{\text{HK}}[\rho] - \mu \left( \int \rho(r) dr - N \right) \quad (5.7)$$

を  $\rho$  に関して極小にすればよい。 $\mu$  は Lagrange の未定係数である。 $L[\rho]$  の  $\rho$  に関する変分をとりそれを 0 とおくと

$$v_0(r) + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho]}{\delta \rho} - \mu = 0 \quad (5.8)$$

を得る。これは Euler-Lagrange の方程式と呼ばれる。 $\mu$  の意味は化学ポテンシャルである<sup>34)</sup>。

#### 5.1.2 $N$ 表示可能性の導入と定理の拡張

第1および第2定理では、 $v$  表示可能な電子密度を仮定していた。特に、第2定理における変分原理を現実の問題に応用しようとしたとき試行的な電子密度  $\rho(r)$  を与えるのであるが、それは  $v$  表示可能なものでなければならない。これはよく考えればやっかいな

ことである。何故なら、何か適当な  $\rho(r)$  を与えて第2定理を適用しようとする、それが  $v$  表示可能なかそうでないかが判定できないからである。そこで、 $N$  表示可能な電子密度という概念を導入する。ある反対称波動関数  $\tilde{\Psi}$  から  $\rho(r)$  が導かれるとき、その  $\rho(r)$  を  $N$  表示可能な  $\rho(r)$  という。そのとき、 $\tilde{\Psi}$  は  $\rho(r)$  を与えるものであればどんなものでもよく、無数に存在する。 $\rho(r)$  が  $v$  表示可能なら  $N$  表示可能であるが、その逆は正しくないことは明らかである。第2定理の  $\rho(r)$  に対して、 $v$  表示可能という条件を外して代わりに  $N$  表示可能という条件を課す、というようにこの定理を拡張する。(5.6) において、 $\Psi$  の代わり  $\tilde{\Psi}$  を用いると

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \tilde{\Psi} | H_0 | \tilde{\Psi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\Psi} | F | \tilde{\Psi} \rangle + \int v_0(r) \rho(r) dr \end{aligned} \quad (5.9)$$

となる。ここで、(5.6) における添字 HK が落ちていく。落としたのは、HK は  $\rho(r)$  が  $v$  表示可能でありそれと 1 対 1 の関係にある反対称波動関数を使用していることを表すからである。(5.9) より  $\rho(r)$  を与える  $\tilde{\Psi}$  の中で  $\langle \tilde{\Psi} | F | \tilde{\Psi} \rangle$  を最小にするものが  $E[\rho]$  を最小にすることがわかる。 $\rho(r)$  が  $N$  表示可能である条件はわかっている。それは

$$\begin{aligned} \rho(r) &> 0, \quad \int \rho(r) dr = N \\ \text{かつ} \quad \int \left| \nabla \rho(r)^{1/2} \right|^2 dr &< \infty \end{aligned} \quad (5.10)$$

である。(5.10) の第3式は  $\rho(r)$  の連続性を保証するものである。 $\rho(r)$  が (5.10) を満足するとき、その  $\rho(r)$  を与える反対称波動関数は存在する。従って、 $N$  表示可能な  $\rho(r)$  について、基底状態のエネルギー  $E_{\text{HK}}[\rho_0]$  を見つけ出すには次のようにする。 $\rho(r)$  を与える全ての  $\tilde{\Psi}$  に関して  $E[\rho]$  を最小にすることをやる。この操作を  $N$  表示可能な全ての  $\rho(r)$  について試行すれば  $E[\rho_0]$  が求められ、それは  $E_{\text{HK}}[\rho_0]$  に一致する。

以上より、第2定理における  $\rho(r)$  は、 $v$  表示可能の代わりに  $N$  表示可能な  $\rho(r)$  という表現に書き換えることができる。第2定理から得られた Euler-Lagrange の方程式を解くには、試行関数  $\rho(r)$  は (5.10) を満足しさえすればよい。この拡張は Levy よりなされたもので、これにより定理は基底状態に縮

退があっても適用できるようになった<sup>32, 33)</sup>。つまり、ここで述べた  $\rho(r)$  は縮退した状態の1つに対するものと考えればよい。この10年間に密度汎関数法についての専門書が多く出版されているので、詳しいことはそれらを参照して戴きたい<sup>34~39)</sup>。

## 5.2 Thomas-Fermi 理論

(5.9) で定義される  $E[\rho]$  を求めて次に Euler-Lagrange の方程式を利用することにより電子系の基底状態における電子密度  $\rho_0(r)$  が求められる。(5.8), (5.9) からわかるように、実際は  $E[\rho]$  を求めるのではなく  $F[\rho] = \langle \tilde{\Psi} | F | \tilde{\Psi} \rangle$  を求めればよく、(5.8) ではこれを使用する。ここに述べたスキームを適用するには  $F[\rho]$  を  $\rho(r)$  の関数として計算しておかなければならない。

以上のことを最も容易に実行できるのが実は Thomas-Fermi 理論である。これは原子についての理論であり、 $v_0(r) = -2Z/r$  である。 $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$  における運動エネルギー  $T[\rho]$  は、電子系を自由電子系で近似して評価する。このとき  $T[\rho]$  は

$$T[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (5.11)$$

となる<sup>34)</sup>。ここで、 $C_F = (3/5)(3\pi^2)^{2/3} = 5.7425$  である。また、 $V_{ee}[\rho]$  は3節で述べたように、クーロンエネルギー  $J[\rho]$  と交換エネルギー  $E_x[\rho]$  を用いると  $V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_x[\rho]$  と書ける。Thomas-Fermi 理論では  $E_x[\rho]$  は無視する。こうすれば、 $V_{ee}[\rho] = J[\rho]$  であり  $J[\rho]$  は次式で与えられる。

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (5.12)$$

$F[\rho] = T[\rho] + J[\rho]$  であるから、これを Euler-Lagrange の方程式 (5.8) に代入して  $\delta F[\rho]/\delta \rho$  を計算すると

$$\frac{5}{3} C_F \rho(r)^{2/3} = -2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{2Z}{r} = \phi(r) \quad (5.13)$$

を得る<sup>34)</sup>。ここで、中性原子では  $r \rightarrow \infty$  のとき  $\rho(r) \rightarrow 0$  より  $\mu = 0$  であることを用いた。 $-\phi(r)$  は核と電子との間および電子間の相互作用による合成ポテンシャルである。電磁気学における Poisson 方程式より次式が成り立つ。

$$\nabla^2 \phi(r) = 8\pi \rho(r) - 8\pi Z \delta(r) \quad (5.14)$$

ここで、(5.13) より  $\rho(r) = (3\phi(r)/5C_F)^{3/2}$  であり、次に  $\phi(r)$  を球対称であると近似し、 $\phi(r) = 2Z\chi(r)/r$  とおくと  $\chi(r)$  についての方程式を得ることができる。それは

$$\chi''(r) = \frac{\alpha^{3/2}}{r^{1/2}} \chi(r)^{3/2}, \quad \alpha = (4\pi)^{2/3} \frac{6Z^{1/3}}{5C_F} \quad (5.15)$$

で与えられる。変数変換  $r = x/\alpha$  を行うとこの方程式は

$$\chi''(x) = \frac{1}{x^{1/2}} \chi(x)^{3/2} \quad (5.16)$$

となる。これは、Thomas-Fermi の方程式として知られているものである。方程式 (5.16) に対する境界条件は  $\chi(0) = 1$ ,  $\chi(\infty) = 0$  である。この方程式は数値的に解かれているので、結果については文献を参照されたい<sup>21)</sup>。それより、 $\chi'(0) = -1.5881$ ,  $\chi'(\infty) = 0$  がわかっている。

Thomas-Fermi 理論から得られる結果を簡単に述べる<sup>30)</sup>。(5.13) より、 $\rho(r) = A(\chi(x)/x)^{3/2}$  と  $\chi(0) = 1$  より、 $r \rightarrow 0$  のとき  $\rho(r) = A/x^{3/2} \approx 1/r^{3/2}$  である。ここで、 $A = (6\alpha Z/5C_F)^{3/2} = 32Z^2/9\pi^3$  である。ところが、正しい結果は、4.2.2 で述べたように  $r \rightarrow 0$  のとき  $P(r) \approx r^{l+1}$  であり、次に (4.25) を用いて最も大きい  $l = 0$  の成分だけをとり  $\rho(r) = \text{const.}$  となる。両者は合っていないことがわかる。また、 $r \rightarrow \infty$  では、 $\chi(\infty) = 0$  を満足する Thomas-Fermi の方程式の解を解析的に求めることができ、それは  $\chi(x) = 144/x^3$  であるから  $\rho(r) \approx 1/r^6$  である。しかし、4.2.2 で述べたように、正しいものは指数関数の減衰を示すのでこれも合わない。さらに、全エネルギーを計算すると

$$E_{TF} = -1.5374Z^{7/3} \quad (5.17)$$

となって、これまでになされている HF 法による計算に比べて10%以上も低すぎてやはり合わない。また、 $\rho(r)$  の殻構造も出ないことがわかっており、これも HF 理論に比べて劣っている。さらに、(4.8) で与えられる交換エネルギーを取り込んでも結果は改善されず、むしろもっと悪くなることもわかっている。また、分子へこの理論を適用すると、分子を形成する方がエネルギー的に不安定であるということになってしまう。つまり、原子は集まって分子をつくることはあり得ないことになり、現実矛盾する。

結局、Thomas-Fermi 理論は近似が粗すぎるのである。特に、(5.11) の運動エネルギーが良くない。そ

れでも, Hohenberg-Kohn (1964) に先立ち, Thomas (1927) と Fermi (1928) により  $\rho(r)$  を基本変数にとって電子系を記述しようというアイデアが提案されていたことには感嘆する。ここに密度汎関数法の起源がある。Thomas-Fermi 理論が考案されてから, これを改善する研究も沢山なされて来た。特に,  $T[\rho]$  に対して (5.11) に加えて密度勾配  $|\nabla\rho|$  で展開した項を足したものが開発された。その結果, 確かに改善が見られたがそれでも上に挙げた難点の全てを解決するまでには至っていない。それらについての詳しい議論については文献を参照されたい<sup>34)</sup>。

### 5.3 Kohn-Sham 理論

5.2 で厳密な密度汎関数法のきっかけを与えた Thomas-Fermi 理論の概要を述べた。この理論が与える結論は良いものではないことおよびその理論の改善という立場での研究も必ずしも良い成果を上げていないことを述べた。その最大の原因は運動エネルギー  $T[\rho]$  にある。自由電子系を利用して近似的にそれを評価しても良い精度は得られないということである。精度を改善するために, Kohn-Sham は一電子軌道という概念を仲介役として導入するという別の立場をとった。ここでは, Kohn-Sham 理論について述べる<sup>40)</sup>。

簡単のためスピン分極はないとする。互いに直交して規格化された軌道  $u_i(r)$  を電子数  $N$  に等しい個数だけ用意する。そして,  $u_i(r)$  からつくられる Slater 行列式で運動エネルギー演算子の期待値をとった量

$$T_s[\rho] = \sum_i \int u_i^*(r) (-\nabla^2) u_i(r) dr \quad (5.18)$$

を導入する。これは3節で述べた HF 法における全エネルギー  $E_{\text{HF}}[\rho]$  の中の運動エネルギーの部分に相当するので,  $E_{\text{HF}}[\rho]$  は

$$E_{\text{HF}}[\rho] = T_s[\rho] + \int v_0(r) \rho(r) dr + J[\rho] + E_x[\rho] \quad (5.19)$$

のように書ける。 $J[\rho]$  はクーロンエネルギー,  $E_x[\rho]$  は交換エネルギーである。(5.9) で与えられている  $E[\rho]$  から  $E_{\text{HF}}[\rho]$  を差し引くと, それは 3.3 で定義した相関エネルギー  $E_c[\rho]$  である。(5.9) と (5.19) を用いると  $E_c[\rho]$  は

$$\begin{aligned} E_c[\rho] &= E[\rho] - E_{\text{HF}}[\rho] \\ &= F[\rho] - T_s[\rho] - J[\rho] - E_x[\rho] \end{aligned}$$

$$= (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{\text{ex}}[\rho] - J[\rho] - E_x[\rho]) \quad (5.20)$$

となる。これより, 相関エネルギーは, 運動エネルギーと電子間相互作用のそれぞれについて HF 法からのずれの和であることがわかる。この  $E_c[\rho]$  が何らかの方法でわかったとすると,  $E[\rho]$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{\text{HF}}[\rho] + E_c[\rho] = T_s[\rho] \\ &+ \int v_0(r) \rho(r) dr + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \end{aligned} \quad (5.21)$$

ここで,  $E_{\text{xc}}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$  でありこれを交換・相関エネルギーと呼んでいる。HF 法のところでも述べたように,  $u_i(r)$  が規格化されているという制約条件を考慮して, Lagrange の未定係数法から  $u_i(r)$  に対する方程式を得ることができる。それは,  $\delta E[\rho]/\delta u_i^* = \varepsilon_i u_i(r)$  で与えられ,  $\varepsilon_i$  は Lagrange の未定係数である。(5.21), (5.18) を用いると  $\delta E[\rho]/\delta u_i^*$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} \delta E[\rho]/\delta u_i^* &= \left( -\nabla^2 + v_0(r) \right) u_i(r) \\ &+ \frac{\delta}{\delta \rho} (J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]) \frac{\delta \rho}{\delta u_i^*} \end{aligned} \quad (5.22)$$

ここで, (3.10) より  $\delta \rho/\delta u_i^* = u_i(r)$  である。また,  $J[\rho]$  は (5.12) で与えられているので, 方程式  $\delta E[\rho]/\delta u_i^* = \varepsilon_i u_i(r)$  は次のようになる。

$$\left( -\nabla^2 + v_{\text{eff}}(r) \right) u_i(r) = \varepsilon_i u_i(r) \quad (5.23)$$

$$v_{\text{eff}}(r) = v_0(r) + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (5.24)$$

$$\rho(r) = \sum_i |u_i(r)|^2 \quad (5.25)$$

ここで,  $\delta E_{\text{xc}}[\rho]/\delta \rho$  は汎関数微分であり, その定義については文献を参照して戴きたい<sup>34)</sup>。(5.23) ~ (5.25) を Kohn-Sham (KS) 方程式と呼んでいる。(5.24) の右辺の第2項はクーロンポテンシャル  $V_c(r)$  に等しい。密度汎関数法においては  $\rho(r)$  が基本変数であるから,  $\rho(r)$  を最初に与える。それにより, (5.24) から一体の有効ポテンシャルが決まり, それを (5.23) に代入してこの微分方程式を解くと一電子軌道  $u_i(r)$  が求まる。この  $u_i(r)$  を (5.25) に代入して新しい  $\rho(r)$  を計算する。この手続きを  $\rho(r)$  が自己無撞着になるまで繰り返す。このようにして KS 方



程式を解く。

KS 方程式は一電子方程式であるが、原理的には近似が入っていないので厳密なものであることに注意しなければならない。これが HF 方程式との大きな違いであり、特に、形だけみれば KS 方程式は HFS 方程式に似ているが内容は異なる。KS 方程式が一電子方程式であっても厳密な形で導かれたのは、(5.22) からわかるように  $E_{xc}[\rho]$  が  $\rho(r)$  の汎関数になっているためである。つまり、5.1 で述べた密度汎関数法の第 1 定理の結論が根源にある。また、HF 法では、一電子軌道に意味を持たせようとしていたが、KS 理論では計算の精度を上げるために軌道を仲介役として入れただけで軌道に意味は持たせにくい。しかし、軌道  $u_i(r)$  を占有する電子の個数  $n_i$  について 1 個以下 ( $0 \leq n_i \leq 1$ ) という条件を課し、同時に  $u_i(r)$  の個数を無限個に増やして KS 方程式を拡張することにより  $\varepsilon_i$  の意味などが明らかにされた。この拡張は Janak によりなされた。それによれば、 $\varepsilon_i = \partial E[\rho] / \partial n_i$  である。これは Janak の定理と言われている HF 法における Koopmans の定理に対応するものである<sup>41)</sup>。

重要なことは次のことである。KS 方程式を解いて精度の高い結果を得るには、交換・相関エネルギー  $E_{xc}[\rho]$  をどうするかにかかっている。 $E_{xc}[\rho]$  の厳密なものは求められていない。また、求めることも不可能であると思われる。もし求めることができれば、多電子系の問題は厳密に解けることを意味するからである。従って、 $E_{xc}[\rho]$  を精度の高い近似で求めることが重要となる。

#### 5.4 スピン密度汎関数理論

上ではスピン分極がない場合、つまり、 $\rho_\uparrow(r) = \rho_\downarrow(r) = \rho(r)/2$  が成り立つ場合について KS 方程式を導いた。外部ポテンシャルが磁場に依存するようなときは、電子系の基底状態にスピン分極が生じ  $\rho_\uparrow(r) \neq \rho_\downarrow(r)$  となる。この場合は、Kohn-Sham 理論をスピン分極がある場合にも適用できるように拡張しなければならない<sup>30)</sup>。そのときの基本変数は  $\rho_\sigma(r)$  と  $\rho_i(r)$  の 2 つである。 $\rho_\sigma(r)$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) を基本変数としたときの密度汎関数理論をスピン密度汎関数理論と呼んでいる。基本変数は  $\rho_\sigma(r)$  の代わりに電子密度  $\rho_i(r)$  と電子スピン密度  $m(r) = \rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r)$  の 2 つを採用してもよいが、とりあえず  $\rho_\sigma(r)$  を採用しておく。

5.3 で述べた KS 理論を次のように拡張すればスピン密度汎関数理論になる。つまり、KS 理論で用いた一電子軌道がスピンにも依存するとして  $u_{i\sigma}(r)$  とする。そうすると (5.21) は次のようになる。

$$E[\rho_\sigma, \rho_i] = T_s[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + \sum_\sigma \int v_\sigma^0(r) \rho_\sigma(r) dr + J[\rho] + E_{xc}[\rho_\sigma, \rho_i] \quad (5.26)$$

ここで、それぞれのエネルギーは  $\rho_\sigma(r)$  と  $\rho_i(r)$  の汎関数である。 $v_\sigma^0(r)$  はスピンに依存する外部ポテンシャルである。ただし、クーロンエネルギーは  $J[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = J[\rho_\uparrow + \rho_\downarrow]$  なので  $J[\rho]$  と記した。5.3 で行ったのと同じように、 $E[\rho_\sigma, \rho_i]$  を Lagrange の未定係数法を用いて  $u_{i\sigma}^*(r)$  に関して変分すると (5.23) ~ (5.25) に代わって次の方程式を得る。

$$(-\nabla^2 + v_{\text{eff}}^\sigma(r)) u_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} u_{i\sigma}(r) \quad (5.27)$$

$$v_{\text{eff}}^\sigma(r) = v_\sigma^0(r) + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\sigma} \quad (5.28)$$

$$\rho_\sigma(r) = \sum_i |u_{i\sigma}(r)|^2 \quad (5.29)$$

(5.27) ~ (5.29) がスピン分極を考慮した KS 方程式である。 $v_\sigma^0(r)$  がスピンに依存しないとしかつスピン分極がない極限 ( $\rho_\uparrow(r) = \rho_\downarrow(r)$ ) では、当然、この拡張された方程式はスピン分極がないときの KS 方程式に帰着しなければならない。5.3 で述べたように、KS 方程式が良い結果を与えるかどうかは交換・相関エネルギー  $E_{xc}[\rho]$  にどんなものを用いるにかかっている。 $E_{xc}[\rho]$  については、いろいろなものが開発されているが、ここではその中の代表的なものについて述べる。

#### 5.5 Kohn-Sham の交換ポテンシャル

最初に、 $E_{xc}[\rho]$  の部分である交換エネルギー  $E_x[\rho]$  について述べる。電子系を自由電子系で近似したときの  $E_x[\rho]$  は既に (4.8) に示した。それは

$$E_x[\rho] = \sum_\sigma \int \rho_\sigma(r) \varepsilon_x^\sigma(r) dr, \quad \varepsilon_x^\sigma(r) = -3 \left( \frac{3}{4\pi} \rho_\sigma(r) \right)^{1/3} \quad (5.30)$$

である。ここで、交換エネルギーは  $E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$  と書くべきであるが簡略して  $E_x[\rho]$  と書いた。有効ポテ

ンシャルの中で交換エネルギーから生ずるポテンシャルは (5.30) より

$$V_{xc}^s(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho_\sigma} = -4 \left( \frac{3}{4\pi} \rho_\sigma(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (5.31)$$

となる。これは Kohn-Sham の交換ポテンシャルと呼ばれていて、Slater の交換ポテンシャルの 2/3 倍であり Slater のものより弱い<sup>8, 40)</sup>。両者はともに電子系を自由電子系で近似することにより導出されたものであるが、係数に違いが生じたのは、どの段階において自由電子近似を使用したかによる。Slater は変分をとって交換ポテンシャルの表式を求めてから、自由電子近似を使用して交換ポテンシャルの具体的な形を求めた。しかし、Kohn-Sham はその逆を実行した。つまり、自由電子近似を用いて評価された交換エネルギーを変分して交換ポテンシャルを求めた。変分法の立場から見て正しいのは Kohn-Sham である。また、Kohn-Sham の交換ポテンシャルは (4.9) で与えた  $X_\alpha$  法において  $\alpha = 2/3$  としたものに等しい。 $X_\alpha$  法では、 $\alpha$  の値として 0.7~0.75 が良いことがわかっているので、これは丁度 Kohn-Sham と Slater の間にある。Kohn-Sham の不足分を補うものは、自由電子近似から計算された  $E_x[\rho]$  に対する補正と相関エネルギーの和であると考えられる。

ここで、 $\rho = \rho_+ + \rho_-$  と  $\zeta = (\rho_+ - \rho_-)/\rho$  を導入する。これらは  $r$  の関数であるがそれを陽に示すことはしていない。 $\zeta$  はスピン分極率であり、 $\zeta = 0$  のときはスピン分極はなく、 $\zeta = 1$  のときは完全にスピン分極していることを表す。 $E_x[\rho]$  を  $\rho$  と  $\zeta$  を用いて表すと次のようになる。

$$E_x[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x(\rho, \zeta) dr \quad (5.32)$$

$$\varepsilon_x(\rho, \zeta) = -\frac{K}{2} \rho^{1/3} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \quad (5.33)$$

ここで、 $K = 3(3/8\pi)^{1/3} = 1.47712$  である。 $\zeta = 0$  と  $\zeta = 1$  のときの  $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(\rho, 0) &= \varepsilon_x^{\zeta=0} = -K\rho^{1/3}, \\ \varepsilon_x(\rho, 1) &= \varepsilon_x^{\zeta=1} = -2^{1/3} K\rho^{1/3} \end{aligned} \quad (5.34)$$

これより、 $\varepsilon_x^{\zeta=0} = \varepsilon_x^{\zeta=1}/2^{1/3}$  の関係があることがわかる。 $\varepsilon_x^{\zeta=0}$  と  $\varepsilon_x^{\zeta=1}$  を用いて  $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  を書き換えると次のようになる。

$$\varepsilon_x(\rho, \zeta) = \varepsilon_x^{\zeta=0} + (\varepsilon_x^{\zeta=1} - \varepsilon_x^{\zeta=0})f(\zeta) \quad (5.35)$$

$$f(\zeta) = \frac{1}{2(2^{1/3} - 1)} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2 \right] \quad (5.36)$$

ここで、 $f(0) = 0$ 、 $f(1) = 1$  が成り立つことは容易にわかる。 $E_x[\rho]$  を (5.32) と (5.35) の形に表したのは Barth-Hedin である<sup>42)</sup>。

### 5.6 局所密度近似 (LDA) と局所スピン密度近似 (LSDA)

5.5 において、交換エネルギー  $E_x[\rho]$  を (5.32) の形に書いた。相関エネルギー  $E_c[\rho]$  についても、この形に書くことができれば都合がよい。そこで、両者を合わせた交換・相関エネルギー  $E_{xc}[\rho]$  を、

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) dr \quad (5.37)$$

$$\varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) = \varepsilon_x(\rho, \zeta) + \varepsilon_c(\rho, \zeta) \quad (5.38)$$

の形に書くことにする。 $E_{xc}[\rho]$  をこのような形に表現する近似のことを局所スピン密度近似 (local spin density approximation : LSDA) と呼んでいる<sup>23, 34)</sup>。ここで、 $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  は交換エネルギー密度、 $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  は相関エネルギー密度という意味を持っている。 $\varepsilon_{xc}(\rho, \zeta)$  を交換・相関エネルギー密度という。また、特に  $\zeta = 0$  のときはスピン分極がない場合を表し、そのときは局所密度近似 (local density approximation : LDA) と呼ばれている。LDA は LSDA の特別な場合である。LDA または LSDA が良い近似となるのは、電子密度  $\rho$  またはスピン  $\sigma$  の電子密度  $\rho_\sigma$  の空間変化が緩やかなときである<sup>22)</sup>。

LSDA では、(5.28) における  $\delta E_{xc}[\rho_+, \rho_-]/\delta \rho_\sigma$  は (5.37) を用いると

$$\begin{aligned} V_{xc}^s(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho_+, \rho_-]}{\delta \rho_\sigma} \\ &= \frac{\partial}{\partial \rho_\sigma} \left[ \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) \right] \\ &= \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta)}{\partial \rho_\sigma} \end{aligned} \quad (5.39)$$

で与えられる。 $V_{xc}^s(\mathbf{r})$  は交換・相関ポテンシャルである。また、全エネルギー (5.26) は、(5.27)、(5.28)、(5.37)、(5.39) を用いると

$$\begin{aligned} E[\rho_+, \rho_-] &= \sum_{\sigma} \varepsilon_\sigma - J[\rho] - \sum_{\sigma} \int \rho_\sigma(\mathbf{r}) V_{xc}^s(\mathbf{r}) dr \\ &\quad + \int \rho_\sigma(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho, \zeta) dr \end{aligned} \quad (5.40)$$

で与えられる。

LSDA 近似における  $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  については、上で述べた Kohn-Sham の交換エネルギー密度が使われる。また、 $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  としては、一様電子気体について求められているものが利用されている。これまでに、一様電子気体の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  を求めるために多くの研究がなされて来た。それは、多体問題についての典型的研究として古い歴史をもっていて、主として乱雑位相近似 (random phase approximation: RPA) により研究されて来た<sup>43)</sup>。最近では、量子モンテカルロ法などの方法が利用され精密な計算がなされている<sup>44)</sup>。そして、いろいろな関数形のものが開発されており、Kohn-Sham 方程式の応用として、原子や分子の構造計算や固体のバンド計算などに利用されている。実際の物質に対しての計算では、かなりの成功をおさめている<sup>22, 45)</sup>。ここでは、それらの代表的なものを挙げておく。

### 5. 6. 1 相関エネルギー密度

#### (1) Barth-Hedin (BH) の $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$

BH は相関エネルギー密度  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  に対しても (5.35) で与えられる交換エネルギー密度  $\varepsilon_x(\rho, \zeta)$  と同じ形になるように、一様電子気体について RPA を使って求めた。それは、

$$\varepsilon_c(\rho, \zeta) = \varepsilon_c^{(p)} + (\varepsilon_c^{(f)} - \varepsilon_c^{(p)})f(\zeta) \quad (5.41)$$

である。(5.41) の  $\varepsilon_c^{(i)}$  ( $i = p, f$ ) は次式で与えられる。

$$\varepsilon_c^{(i)} = -c_i G(r_s/r_i) \quad (5.42)$$

$$G(x) = (1+x^3) \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \quad (5.43)$$

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (5.44)$$

ここで、 $r_s$  は電子 1 個あたりの体積を球で表したときの半径であって、点  $r$  の関数である。 $r_s \rightarrow \infty$  は低密度の極限、 $r_s \rightarrow 0$  は高密度の極限を表す。 $c_i$ 、 $r_i$  の値は  $c_p = 0.0504$ 、 $c_f = 0.0254$ 、 $r_p = 30$ 、 $r_f = 75$  である。Moruzzi-Janak-Williams (MJW) は、BH の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  を用いて原子構造計算と単体のバンド計算を行い結果を本にまとめた<sup>46)</sup>。この本は表紙が赤いので red book の名で知られ、バンド計算の研究者には大変に貢献した。しかし、そこでは  $c_p = 0.045$ 、 $c_f = c_p/2 = 0.0225$ 、 $r_p = 21$ 、 $r_f = 2^{1/3} r_p = 52.9$  が用いられた。MJW は  $c_p$ 、 $r_p$  の値を、スピン分極がない場合に

ついて既に求められていた Hedin-Lundqvist (HL) による値に一致するように選び  $c_f$ 、 $r_f$  は RPA におけるスケーリング則に合うように決めた<sup>47)</sup>。BH の原論文と MJW の値が一致していないことに注意すべきであるが、両者を使って得られる結果の差は小さいと思われる。このときの、交換・相関ポテンシャルは (5.39) より、長い計算の後に次のようになる<sup>48)</sup>。

$$V_{xc}^s(r) = V_0(r_s) + V_1(r_s)[(1+\sigma\zeta)^{1/3} - 1] + V_2(r_s)f(\zeta) \quad (5.45)$$

$$V_0(r_s) = -\frac{q}{r_s} - c_p \ln\left(1 + \frac{1}{x_p}\right) \quad (5.46a)$$

$$V_1(r_s) = -\frac{q}{r_s} + \frac{4}{3(2^{1/3}-1)} [c_p G(x_p) - c_f G(x_f)] \quad (5.46b)$$

$$V_2(r_s) = c_p \ln\left(1 + \frac{1}{x_p}\right) - c_f \ln\left(1 + \frac{1}{x_f}\right) - \frac{4}{3} [c_p G(x_p) - c_f G(x_f)] \quad (5.46c)$$

ここで、 $x_p = r_s/r_p$ 、 $x_f = r_s/r_f$  であり、 $\sigma$  の値は上向きスピンに対しては  $\sigma = 1$ 、下向きスピンに対しては  $\sigma = -1$  である。また、 $q = (18/\pi^2)^{1/3} = 1.22177$  であり  $r_s$  は (5.44) で定義されている。 $\zeta = 0$  のときは、 $V_{xc}^s(r)$  は (5.45) の第 1 項  $V_0(r_s)$  に等しい。

#### (2) Gunnarsson-Lundqvist (GL) の $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$

$\varepsilon_c^{(i)}$  ( $i = p, f$ ) の形は BH と同じであって (5.42) である。係数だけが異なり、 $c_i$ 、 $r_i$  の値は  $c_p = 0.0666$ 、 $c_f = 0.0406$ 、 $r_p = 11.4$ 、 $r_f = 15.9$  である<sup>49)</sup>。著者らの研究では、GL の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  は MJW のものに比べると殆ど変わらない効果をもつが少し強い<sup>50, 51)</sup>。

#### (3) Vosko-Wilk-Nusair (VWN) の $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$

VWN は BH と少々異なる形の式を提案した<sup>52)</sup>。それは、

$$\varepsilon_c(\rho, \zeta) = \varepsilon_c^{(p)} + \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + (\varepsilon_c^{(f)} - \varepsilon_c^{(p)})f(\zeta)\zeta^4 \quad (5.47)$$

である。ここで、 $\alpha_c(r_s)$  は  $\alpha_c(r_s) = (\partial^2 \varepsilon_c(\rho, 0)/\partial \zeta^2)$  で定義される量でスピン剛性 (spin stiffness) と呼ばれる。 $\varepsilon_c^{(p)}$ 、 $\varepsilon_c^{(f)}$ 、 $-\alpha_c(r_s)$  の関数形は、Ceperly-Alder が量子モンテカルロ法により一様電子気体に対して求めた精密な数値計算の結果を利用して決めた<sup>40)</sup>。つまり、数個の  $r_s$  におけるそれらの値を Padé 近似補間を用いてフィットするように決めた。 $\varepsilon_c^{(p)}$ 、 $\varepsilon_c^{(f)}$ 、

$-a_c(r_s)$  を代表して  $G(r_s)$  と表すと、これは次式で与えられる。

$$G(r_s) = A \left[ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \right. \\ \left. \times \left\{ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right\} \right] \quad (5.48)$$

ここで、 $x = r_s^{1/2}$ 、 $X(x) = x^2 + bx + c$ 、 $Q = (4c - b^2)^{1/2}$  である。 $A$ 、 $x_0$ 、 $b$ 、 $c$  の値は、 $G(r_s) = \varepsilon_c^{\text{PW}}$ 、 $\varepsilon_c^{\text{VWN}}$ 、 $-a_c(r_s)$  により異なり次の通りである。 $G(r_s) = \varepsilon_c^{\text{PW}}$  に対しては、 $A = A_p = 0.0621814$ 、 $x_0 = -0.409286$ 、 $b = 13.0720$ 、 $c = 42.7198$ 。 $G(r_s) = \varepsilon_c^{\text{VWN}}$  に対しては、 $A = A_f = A_p/2 = 0.0310907$ 、 $x_0 = -0.743294$ 、 $b = 20.1231$ 、 $c = 101.578$ 。 $G(r_s) = -a_c(r_s)$  に対しては、 $A = A_a = -0.0337737$ 、 $x_0 = -0.228344$ 、 $b = 1.06835$ 、 $c = 11.4813$ 。VWN の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  は RPA 近似によるものではなく、それを越える精度のものと言える。この場合の交換・相関ポテンシャル  $V_{xc}^{\text{VWN}}(r)$  は、(5.39)、(5.47)、(5.48) を利用すると求めることができるが省略する。

(4) **Perdew-Wang (PW) の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$**

PW による  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  も VWN のものと同様一様電子気体に対する Ceperly-Alder の量子モンテカルロ法による結果にフィットしたもので、関数形は (5.47) で与えられる<sup>53)</sup>。ただし、 $G(r_s)$  は VWN のものとは異なる関数形が使われている。

$$G(r_s) = -4A(1 + \alpha_1 r_s) \\ \times \ln \left[ 1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{3/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (5.49)$$

$A$ 、 $\alpha_1$ 、 $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 、 $\beta_4$  の値は次の通りである。 $G(r_s) = \varepsilon_c^{\text{PW}}$  に対しては、 $A = A_p = 0.031091$ 、 $\alpha_1 = 0.21370$ 、 $\beta_1 = 7.5957$ 、 $\beta_2 = 3.5876$ 、 $\beta_3 = 1.6382$ 、 $\beta_4 = 0.49294$ 。 $G(r_s) = \varepsilon_c^{\text{VWN}}$  に対しては、 $A = A_f = A_p/2 = 0.015545$ 、 $\alpha_1 = 0.20548$ 、 $\beta_1 = 14.1189$ 、 $\beta_2 = 6.1977$ 、 $\beta_3 = 3.3662$ 、 $\beta_4 = 0.62517$ 。 $G(r_s) = -a_c(r_s)$  に対しては、 $A = A_a = 0.016887$ 、 $\alpha_1 = 0.11125$ 、 $\beta_1 = 10.357$ 、 $\beta_2 = 3.6231$ 、 $\beta_3 = 0.88026$ 、 $\beta_4 = 0.49671$  である。PW の  $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  は VWN より精度が高い。

**5.7 LDA および LSDA を越える方法**

**5.7.1 密度勾配展開法 (GGA)**

LSDA が有効であるのは、スピン電子密度  $\rho_\sigma$  の空

間変化が緩やかであるときである。この条件は、多くの原子、分子、固体などでは満足されにくい。特に、殻構造が見られるところではそうである。これを改善するために、 $\rho_\sigma$  の空間変化を表す  $|\nabla \rho_\sigma|$  で  $\varepsilon_{xc}(\rho, \zeta)$  を展開することが Perdew らによってなされた。 $\varepsilon_{xc}(\rho, \zeta)$  を  $|\nabla \rho_\sigma|$  で展開する方法は密度勾配展開法 (generalized gradient approximation: GGA) と呼ばれている。GGA においては、いろいろな  $E_{xc}[\rho]$  が得られている<sup>54, 55)</sup>。その中でよく利用されるのは、PW91 の名で知られているもので次式で与えられる<sup>53~58)</sup>。

(1) **交換エネルギー**

$$E_x[\rho] = \int \rho_\sigma(r) \varepsilon_x^\sigma(r) F_x(s_\sigma) dr \quad (5.50)$$

ここで、 $\varepsilon_x^\sigma(r)$  は Kohn-Sham のものであり (5.30) で与えられる。また、 $s_\sigma = |\nabla \rho_\sigma| / (2k_F^\sigma \rho_\sigma)$ 、 $k_F^\sigma = (6\pi^2 \rho_\sigma)^{1/3}$  であり、 $F_x(s)$  は次式で与えられる。

$$F_x(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (5.51)$$

(5.50) は Kohn-Sham の  $E_x[\rho]$  に比べて因子  $F_x(s_\sigma)$  だけ異なっている。密度勾配  $s$  が小さいときは  $F_x(s)$  を  $s$  で展開すると  $F_x(s) = 1 + 10s^2/81$  を得る。これより、 $s_\sigma = 0$  のとき (5.50) は Kohn-Sham の  $E_x[\rho]$  に一致する。

(2) **相関エネルギー**

$$E_c[\rho] = \int \rho(r) \left[ \varepsilon_c(\rho, \zeta) + H(\rho, \zeta, t) \right] dr \quad (5.52)$$

ここで、 $\varepsilon_c(\rho, \zeta)$  は LSDA における 1 電子あたりの相関エネルギーであり、上で述べた VWN または PW によるものを用いるのが精度が高い。 $t$  は式

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2k_s g(\zeta) \rho} \quad , \\ g(\zeta) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] \quad (5.53)$$

で与えられ、ここで、 $k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}$ 、 $k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$  である。関数  $H(\rho, \zeta, t)$  は 2 項からなっていて  $H = H_0 + H_1$  であり、 $H_0$ 、 $H_1$  は次式で与えられる。

$$H_0 = 2\gamma g(\zeta)^3 \ln \left[ 1 + \frac{\beta t^2(1+x)}{\gamma(1+x+x^2)} \right] \quad (x = At^2) \quad (5.54)$$

ここで,  $\beta = 0.06673$ ,  $\gamma = 0.02474$ ,  $A$  は

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\exp[-\varepsilon_c(\rho, \zeta)/(2\gamma g(\zeta)^3)] - 1} \quad (5.55)$$

である。また,  $H_1$  は

$$H_1 = 2v[C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7]g(\zeta)^3 t^2 \times \exp[-100g(\zeta)^4 k^2 t^2] \quad (5.56)$$

である。ここで,  $v = 16(3/\pi)^{1/3} = 15.756$ ,  $C_c(0) = 0.004235$ ,  $C_x = -0.001667$ ,  $k = k_s/k_F$  である。  $C_c(r_s)$  は Rasolt-Geldert の論文に与えられている<sup>59)</sup>。

ここで述べた PW91 を解析した結果, 密度勾配を入れることにより  $E_{xc}(\rho)$  は下がることがわかった。PW91 による方法は, 原子の LSDA における交換エネルギーを大幅に改善した。また, この方法は分子や固体にも応用され, 結合エネルギー, 凝集エネルギー, 平衡原子間距離などを改善することが報告されている。さらに, これは 3d 遷移原子の磁性化合物のバンド計算に応用され, 磁性と構造の関係についても良い結果を与えることがわかっている<sup>60)</sup>。

### 5.7.2 その他の方法

LDA および LSDA を越える方法には, その他に GW 近似<sup>22)</sup> によるものと LDA + U 理論<sup>61)</sup> によるものがある。これらは, 電子相関の効果が特に重要であるときのために構築された方法である。実際に, その効果が重要な 3d 遷移原子の酸化物や 4f または 5f 原子の化合物に対するバンド計算に利用されてかなりの成功をおさめているが, 評価はまだはっきりしていないように思われる。詳細については, 文献を参照されたい<sup>15, 16, 22)</sup>。

また, 最近, OEP (optimized effective potential) という方法が注目を集めている<sup>62, 63)</sup>。これは, 交換エネルギーについて HF 法の形を残すようにして密度汎関数法を適用したもので, これまでの方法の中で原子および分子について, 実験に最も良く合う結果を与えているように思われる。

## 6. 相対論効果

冒頭で述べたように, 原子番号  $Z$  が大きくなると相対論効果が無視できなくなる。ここでは, 光速を  $c$ , 電子の静止質量を  $m$  で表す。Rydberg 原子単位では,

$m = 1/2$  であり,  $c$  の値は微細構造定数を  $\alpha$  とすると  $1/\alpha = \hbar c/e^2 = 137.036$  より  $c = 2/\alpha = 274.072$  [a. u.] である。水素型原子モデルを用いて, 1s 電子の速度  $v$  を求めると  $\beta = v/c = \alpha Z$  である。これに特殊相対性理論を適用すると, その電子の質量  $m'$  は  $\gamma = m'/m = (1 - \beta^2)^{-1/2}$  で与えられる。 $\beta$  と  $\gamma$  の値をいくつかの原子について評価すると次のようになる。Na ( $Z = 11$ ):  $\beta = 0.080$ ,  $\gamma = 1.003$ . Cu ( $Z = 29$ ):  $\beta = 0.212$ ,  $\gamma = 1.023$ . Ce ( $Z = 58$ ):  $\beta = 0.423$ ,  $\gamma = 1.104$ . U ( $Z = 92$ ):  $\beta = 0.672$ ,  $\gamma = 1.350$ . これより,  $Z$  が大きくなると相対論効果が効くことが良くわかる。相対論効果が効くかそうでないかの境界は Cu の当たりであると言われている。希土類原子 (4f) やアクチニド原子 (5f) では, 相対論効果は無視できない。この効果は, 前者に対しては物理的性質の 1 割程度であると言われているので, 後者に対してはそれ以上である (2~3 割)。これより, 相対論効果により物理的性質に質的变化がもたらされることもある。ここでは, 原子内の電子状態について, 相対論効果を扱うための基本について述べる<sup>11, 12, 20)</sup>。

### 6.1 Dirac ハミルトニアン

電子について, 相対論効果を考慮した厳密な方程式は Dirac 方程式であり, そのハミルトニアンは次のように与えられる<sup>20)</sup>。

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + mc^2\beta + V(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

$\mathbf{p}$  は運動量演算子であり,  $\mathbf{p} = -i\nabla$  である。 $V(\mathbf{r})$  は電子のポテンシャルエネルギーである。 $\boldsymbol{\alpha}$ ,  $\beta$  は 4 次の行列であり

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

である。ここで,  $I$  は 2 次の単位行列,  $\sigma$  は  $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  で定義されるベクトルであり,  $\sigma_i (i = x, y, z)$  は Pauli のスピン行列である。以下では, 単位行列  $I$  は簡単のため 1 で表す。 $\sigma_i$  は

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

で与えられ, 次の性質を持つ。

$$\sigma_i^2 = \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \quad (6.4)$$

$$\sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z, \quad \sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x,$$

$$\sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y \quad (6.5)$$

(6.2) を用いると  $H$  は次のように書ける。

$$H = \begin{pmatrix} mc^2 + V(r) & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -mc^2 + V(r) \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

(6.6) において, (6.3) を考慮すると  $H$  は4次の行列であることがわかる。Dirac 方程式は  $H\Psi = W\Psi$  で与えられかつ  $H$  が4次の行列なので, 波動関数  $\Psi$  は4成分の列ベクトルでなければならない。このような  $\Psi$  を4成分のスピンールと呼んでいる。 $H$  は4次の行列であるが, (6.6) に示されるように形の上では2次であると思えることができる。従って,  $\Psi$  も形式上2成分のスピンールのように書くことができるが, それは後で述べる。 $\mathbf{s} = \boldsymbol{\sigma}/2$  はスピン角運動量を表すことがわかっている<sup>29)</sup>。

### 6.2 中心力ポテンシャルにおける Dirac 電子

6.1 では,  $V(r)$  は3次元極座標  $r, \theta, \phi$  の関数としているが, ここでは, それは球対称であって  $r$  だけの関数である場合を扱う。このとき,  $V(r)$  は中心力ポテンシャルである。そのポテンシャルの中を運動する Dirac 電子について考える。

#### 6.2.1 演算子の導入と基本性質

非相対論的量子力学においてよく知られているように, 軌道角運動量  $\mathbf{l}$  は  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  で定義される。また, 全角運動量  $\mathbf{j}$  は  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \boldsymbol{\sigma}/2$  で定義される。さらに, 中心力ポテンシャルの中を運動する Dirac 電子に特有な新しい演算子  $\hat{k}, \hat{K}, \sigma_r$  および  $p_r$  を次式で導入する。

$$\hat{k} = -(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} + 1) \quad (6.7)$$

$$\hat{K} = \begin{pmatrix} \hat{k} & 0 \\ 0 & -\hat{k} \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

$$\sigma_r = \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (6.9)$$

$$p_r = \frac{\mathbf{r}}{r} \cdot \mathbf{p} \quad (6.10)$$

$\sigma_r, p_r$  はそれぞれ  $\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}$  の  $r$  成分である。ここで導入した演算子が持つ性質を以下に示す。

(a)  $(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B})$

(b)  $\hat{k}^2 = \mathbf{j}^2 + 1/4$

(c)  $\hat{k} = \mathbf{l}^2 - \mathbf{j}^2 - 1/4$

(d)  $[\hat{k}, \mathbf{j}^2] = 0$

(e)  $[\hat{k}, j_z] = 0$

(f)  $\sigma_r \hat{k} + \hat{k} \sigma_r = 0$

(g)  $\sigma_r^2 = 1$

(h)  $[\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] = -2i(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{p})$

(i)  $[\mathbf{L}, \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}] = i(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{p})$

(j)  $[\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}] = -2i(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{r})$

(k)  $[\mathbf{L}, \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}] = i(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{r})$

(l)  $\hat{k}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\hat{k} = 0$

(m)  $[\hat{K}, H] = 0$

(n)  $[\mathbf{j}^2, H] = 0$

(o)  $[j_z, H] = 0$

(p)  $p_r = -i \frac{\partial}{\partial r}$

(a) の  $A, B$  は任意のベクトル演算子である。(b)~(o) の証明においては, 何らかの形で (a) を利用する。(e), (o) において,  $\mu = x, y, z$  である。これらの証明はそんなに難しくないので省略する。

#### 6.2.2 波動関数の角度部分

中心力ポテンシャルを持つハミルトニアン  $H$  の固有関数を

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_1(r) \\ \phi_2(r) \end{pmatrix} \quad (6.11)$$

とすると, 性質 (m) より  $\Psi$  は  $\hat{K}$  の固有関数でもある。 $\hat{K}\Psi = k\Psi$  とすると (6.8) より

$$\hat{k}\phi_1(r) = k\phi_1(r), \quad \hat{k}\phi_2(r) = -k\phi_2(r) \quad (6.12)$$

となる。ここで,  $k$  は固有値である。 $\hat{k}$  は空間変数  $\theta, \phi$  とスピンだけを含むので,  $\phi_1(r), \phi_2(r)$  は  $r$  だけに依存する部分と  $\theta, \phi$  およびスピンだけに依存する部分の積の形に書ける。即ち,

$$\phi_1(r) = g(r)\chi_k, \quad \phi_2(r) = -if(r)\chi_{-k} \quad (6.13)$$

と書ける。 $\chi_k$  と  $\chi_{-k}$  は  $\theta, \phi$  およびスピンだけに依存する関数である。 $\hat{k}$  は  $\chi_k, \chi_{-k}$  だけに作用するので (6.12) は

$$\hat{k}\chi_k = k\chi_k, \quad \hat{k}\chi_{-k} = -k\chi_{-k} \quad (6.14)$$

となる。これより,  $\chi_k, \chi_{-k}$  はそれぞれ固有値  $k$  と  $-k$  を持つ  $\hat{k}$  の固有関数である。(6.13) の  $g(r), -if(r)$  は動径波動関数であり, 6.2.3 で述べる。(6.14) において, 左側の等式の両辺に左から  $\sigma_r$  を作用させて性質 (f) を用いると

$$\hat{k}(\sigma_r \chi_k) = -k(\sigma_r \chi_k) \quad (6.15)$$

となる。これを (6.14) の右側の等式と比較すると  $\sigma_r \chi_k$  は  $\chi_{-k}$  の定数倍, つまり,  $\sigma_r \chi_k = q\chi_{-k}$  が成り立つことがわかる。 $q$  は定数である。 $\chi_k, \chi_{-k}$  は規格化

されているとすると  $\sigma_r \chi_k$  の内積は

$$\langle \sigma_r \chi_k | \sigma_r \chi_k \rangle = \langle \chi_k | \sigma_r^2 | \chi_k \rangle = \langle \chi_k | \chi_k \rangle = 1 \quad (6.16)$$

となる。ここで、性質 (g) を用いた。また、 $\langle \chi_{-k} | \chi_{-k} \rangle = 1$  なので  $|q|^2 = 1$  を得る。 $q = 1$  を採用すると

$$\sigma_r \chi_k = \chi_{-k} \quad (6.17)$$

となる。 $q = -1$  を採用している人もいるので注意を要する<sup>11)</sup>。(6.17) より、 $\chi_k$  がわかると  $\chi_{-k}$  も知ることができるので、 $\chi_k$  について考えれば十分である。

また、性質 (d) より  $j^2$  は  $\hat{k}$  と交換するので、 $\chi_k$  は  $j^2$  の固有関数でもある。同様に、性質 (e) より  $\chi_k$  は  $j_z$  の固有関数でもある。 $j^2$  に対する固有値を  $j(j+1)$ 、 $j_z$  に対するものを  $\mu$  と記すと、性質 (b) より  $k$  と  $j$  の間には関係があるので、 $\chi_k$  は  $\chi_{k\mu}$  または  $\chi_{j\mu}$  と書くべきである。もちろん、 $\chi_{k\mu} = \chi_{j\mu}$  であるが、ここでは  $\chi_{k\mu}$  を採用する。理由は、6.2.3 でわかるように、 $H$  が  $\hat{k}$  を用いて表すことができるからである。 $k$  と  $j$  の間の関係式は下で求める。このようにして、次式が成り立つ。

$$j^2 \chi_{k\mu} = j(j+1) \chi_{k\mu}, \quad j_z \chi_{k\mu} = \mu \chi_{k\mu} \quad (6.18)$$

$\chi_{k\mu}$  は角運動量に関する合成則より  $|lm\rangle$  と  $|\frac{1}{2}m_s\rangle$  の1次結合からつくることができる。 $|lm\rangle$  は  $l^2$  と  $l_z$  の固有関数であり球面調和関数  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  に等しい。 $|\frac{1}{2}m_s\rangle$  はスピン関数であって  $s^2$  と  $s_z$  の固有関数である。 $m_s$  は  $m_s = \pm 1/2$  である。角運動量における合成則より  $j$  は値  $j = l \pm 1/2$  をとり、 $\mu$  は  $\mu = -j, -j+1, \dots, j$  という  $2j+1$  個の値をとる。 $\chi_{k\mu}$  を  $|lm\rangle$  と  $|\frac{1}{2}m_s\rangle$  を用いて表すと次のようになる<sup>11)</sup>。

$$\chi_{k\mu} = \sum_{m, m_s} |lm\rangle |\frac{1}{2}m_s\rangle \langle l\frac{1}{2}m m_s | j\mu \rangle \quad (6.19)$$

ここで、和は条件  $m + m_s = \mu$  のもとで行う。 $\langle l\frac{1}{2}m m_s | j\mu \rangle$  は Clebsch-Gordan 係数である。

$k$  と  $j$  の間の関係式を求めよう。性質 (c) より、

$$k = l(l+1) - j(j+1) - 1/4 \quad (6.20)$$

を得る。 $j = l \pm 1/2$  に応じて  $k$  の値は次のようになる。

$$(1) \quad j = l - 1/2 \quad \text{のとき} \quad k = l = j + 1/2$$

$$(2) \quad j = l + 1/2 \quad \text{のとき}$$

$$k = -(l+1) = -(j+1/2)$$

s, p, d, f 状態のそれぞれについて、 $k, j$  の値を表にまとめると次のようになる。

	s	p		d	f	
$l$	0	1		2	3	
$j$	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	7/2
$k$	-1	1	-2	2	-3	-4

中心力ポテンシャル中を運動する Dirac 電子に対する量子数は、波動関数の角度部分については  $(k\mu)$  である。もちろん、 $(lj\mu)$  に選ぶこともできる。以上で角度部分についての議論は終了した。

### 6.2.3 動径波動関数

ハミルトニアン (6.6) における  $\sigma \cdot \mathbf{p}$  は性質 (g) と (6.9) を用いると次のように変形できる。

$$\begin{aligned} \sigma \cdot \mathbf{p} &= \sigma_r \sigma \cdot \mathbf{p} = \sigma_r (\sigma \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}) (\sigma \cdot \mathbf{p}) \\ &= \sigma_r \frac{1}{r} (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + i\sigma \cdot \mathbf{l}) \end{aligned}$$

これは、 $\hat{k}$  の定義式 (6.7) と (6.10) および性質 (p) を用いると次のようになる。

$$\sigma \cdot \mathbf{p} = \sigma_r \hat{P} \quad (6.21)$$

$$\hat{P} = p_r - i \frac{1 + \hat{k}}{r} = -i \frac{\partial}{\partial r} - i \frac{1 + \hat{k}}{r} \quad (6.22)$$

(6.21) を用いると式 (6.6) で与えられるハミルトニアンは次のように書ける。

$$H = \begin{pmatrix} mc^2 + V(r) & c\sigma_r \hat{P} \\ c\sigma_r \hat{P} & -mc^2 + V(r) \end{pmatrix} \quad (6.23)$$

Dirac 方程式  $H\Psi = W\Psi$  の波動関数  $\Psi$  は、(6.11)、(6.13)、(6.17) を用いると次のように書ける。

$$\Psi = \begin{pmatrix} g_k(r) \chi_{k\mu} \\ -if_k(r) \sigma_r \chi_{k\mu} \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

ここで、動径波動関数を量子数  $k$  に依存するとしたのは、(6.22) からわかるように、 $H$  が  $\hat{k}$  を使って表されているからである。(6.24) を Dirac 方程式に代入して、(6.23) を用いると、左辺は

$$H\Psi = \begin{pmatrix} G \\ F \end{pmatrix}$$

$$G = (mc^2 + V)g_k \chi_{k\mu} - ic\sigma_r \hat{P} f_k \sigma_r \chi_{k\mu}$$

$$F = c\sigma_r \hat{P} g_k \chi_{k\mu} + i(mc^2 - V)f_k \sigma_r \chi_{k\mu}$$

となる。ここで、 $g_k = g_k(r)$ 、 $f_k = f_k(r)$ 、 $V = V(r)$  である。(6.22)、(6.17)、(6.14) を用いると、 $G$  と  $F$  は

$$G = \left\{ (mc^2 + V)g_k - c \left( f'_k + \frac{1-k}{r} f_k \right) \right\} \chi_{ku}$$

$$F = -i \left\{ c \left( g'_k + \frac{1+k}{r} g_k \right) - (mc^2 - V) f_k \right\} \sigma_r \chi_{ku}$$

となる。これを Dirac 方程式の右辺  $W\Psi$  に等しいとすると、 $g_k, f_k$  に対する連立微分方程式

$$g'_k + \frac{1+k}{r} g_k = \frac{W + mc^2 - V}{c^2} c f_k \quad (6.25a)$$

$$c f'_k + \frac{1-k}{r} c f_k = (mc^2 + V - W) g_k \quad (6.25b)$$

を得ることができる。 $W$  は静止エネルギー  $mc^2$  も含むので、 $E = W - mc^2$  とおくと、 $E$  は静止エネルギーが除かれているので、Dirac 電子が中心力ポテンシャルに束縛されることによるエネルギーを表す。これは非相対論の場合におけるエネルギー固有値に対応する。 $E$  を用いると (6.25) は

$$g'_k + \frac{1+k}{r} g_k = 2M c f_k \quad (6.26a)$$

$$c f'_k + \frac{1-k}{r} c f_k = -(E - V) g_k \quad (6.26b)$$

となる<sup>11,60</sup>。ここで、

$$M = m + \frac{E - V}{2c^2} \quad (6.27)$$

である。 $M$  は質量の次元をもつ量であり  $r$  に依存する。(6.25) または (6.26) からわかるように、 $g_k$  と  $c f_k$  は同じオーダーの大きさを持っている。従って、 $f_k$  は  $g_k$  より小さく  $g_k$  の  $1/c$  のオーダーである。これより、 $g_k$  は大きい成分、 $f_k$  は小さい成分と呼ばれる。(6.26) から小さい成分  $f_k$  を消去すると次式を得る<sup>60</sup>。

$$\frac{1}{2M} \left( -g'_k - \frac{2}{r} g'_k + \frac{l(l+1)}{r^2} g_k \right) + V g_k - \frac{V'}{(2cM)^2} g'_k - \frac{V'}{(2cM)^2} \frac{1+k}{r} g_k = E g_k \quad (6.28)$$

左辺の第3項と第4項を無視すると Schrödinger 方程式と同じ形になる。ただし、質量が (6.27) で与えられる  $M$  で置き換えられていることに注意しなければならない。質量が  $M$  で置き換えられることと、第3項および第4項が相対論効果を表す。(6.27) において、 $E - V$  は古典力学では運動エネルギー  $mv^2/2$  に相当するので  $M = m(1 + \beta^2/4)$  と書くことができ、 $M$  は速度に依存する。これより、 $M$  に含まれる相対論的質量補正の項は質量-速度項と呼ばれる。第3項

は、ポテンシャルの相対論的補正を表し Darwin 項と呼ばれる。古典力学ではこれに対応するものは存在しない。第4項は、(6.7) より  $-(1 + \hat{k}) = \sigma \cdot l = 2l \cdot s$  と書くことができるのでスピンと軌道の間の相互作用を表わし、スピン-軌道相互作用と呼ばれる。

原子においては、中心力ポテンシャル  $V$  は核の近くで最も大きくそこで  $V = -2Z/r$  と表すことができる。従って、 $M$  はそこで  $M \sim Z/(c^2 r)$  という大きい値を持ち非相対論から大きくずれる。また、Darwin 項およびスピン-軌道相互作用はともに共通の係数  $V'/(2cM)^2$  に依存していて、その値は  $V'/(2cM)^2 \sim c^2/Z$  となり一定値であるが、この値は  $r$  の増加とともに小さくなる。これより、これらの項も核の近くで最も大きい。従って、内殻電子ほど相対論効果を受けやすい。外側に存在する外殻電子に対しては、相対論効果は直接的には大きくないが、内殻電子が受けた変化が電子間相互作用を通して間接的にもたらされる。つまり、外殻電子にも相対論効果は影響を与えると予想される。また、6.2.2 で述べたように、 $s$  状態に対しては  $k = -1$  である。このときは、スピン-軌道相互作用は0となるので、この相互作用は  $s$  状態には効かない。 $l > 0$  の状態に対しては、 $V'(r) > 0$  なので、 $k > 0$  ( $j = l - 1/2$ ) の状態については、スピン-軌道相互作用によりエネルギーは下がる。 $k < 0$  ( $j = l + 1/2$ ) の状態については、エネルギーは上がる。つまり、非相対論における  $l > 0$  の状態はこの相互作用により  $j = l \pm 1/2$  に応じて2重に分裂する。それらの間のエネルギー差は、この相互作用の大きさに関係する。水素型原子については、方程式 (6.25) は厳密に解くことができる。その解の摂動論による検討から、非相対論に比べて、質量-速度項は全ての軌道のエネルギーを下げるように作用するが、その効果は  $s$  軌道に対して最も大きく  $p, d, f$  の順に小さくなること、および Darwin 項は殆ど  $s$  軌道に対してのみ作用してこの軌道のエネルギーを上げる効果を持つこと、が明らかにされている<sup>1)</sup>。

### 6.2.4 相対論的 Kohn-Sham 方程式

多電子原子における電子状態を、相対論効果を考慮して求める方法について述べる<sup>10)</sup>。この目的のためには、(6.26) を解かなければならないが、ポテンシャル  $V(r)$  は5節でのべた KS 方程式における有効ポテンシャルであると考え。こうすれば、相対論効果を考



慮した KS 方程式は次式で与えられる。

$$g'_k + \frac{1+k}{r} g_k = 2M(r)cf_k \quad (6.29a)$$

$$cf'_k + \frac{1-k}{r} cf_k = -(E - u_{\text{eff}}(r))g_k \quad (6.29b)$$

$$M(r) = m + \frac{E - u_{\text{eff}}(r)}{2c^2} \quad (6.30)$$

$$u_{\text{eff}}(r) = -\frac{2Z}{r} + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (6.31)$$

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{k, \mu} \Psi_{k\mu}^* \Psi_{k\mu} \\ &= \sum_{k, \mu} (g_k(r)^2 + f_k(r)^2) \chi_{k\mu}^* \chi_{k\mu} \end{aligned} \quad (6.32)$$

ここで、 $k, \mu$  に関する和は電子が存在する軌道について行う。ただし、 $\chi_{k\mu}^* \chi_{k\mu}$  の  $\mu$  和は、内殻軌道のように、閉じた軌道については  $n_k = 2|k|/4\pi$  を与える。開いた軌道については、 $\chi_{k\mu}^* \chi_{k\mu}$  を角度平均してから  $\mu$  和をとる。そのときの  $\mu$  和の値  $n_k$  は、そこに存在する電子数を  $4\pi$  で割ったものに等しい。交換・相関エネルギー  $E_{\text{xc}}[\rho]$  は 5 節で与えたものを用いる。(6.29)~(6.32) は自己無撞着に解かなければならない。

しかし、2点ほど問題を含んでいる。1つは、 $E_{\text{xc}}[\rho]$  についてである。5 節で与えたものは、一様電子気体に対して非相対論的に求められたものなので、これが今の場合にも使えるのかどうか疑問である。厳密には、相対論的立場から開発された  $E_{\text{xc}}[\rho]$  を用いなければならず、非相対論的なものを利用したときはアンバランスな近似となる<sup>65)</sup>。いま1つは、すぐ上で述べた電子密度  $\rho(r)$  における  $\mu$  和の値  $n_k$  についてである。不活性原子のように、 $(nl)$  殻が開殻になっているときは問題ないと思われる。なぜなら、この場合はスピン-軌道相互作用により分裂してできた  $(lj)$  で指定される全ての軌道も、電子で占有され閉じているからである。しかし、 $(nl)$  殻が開殻になっている原子の場合、 $j = l - 1/2$  で指定される  $2j + 1 = 2l$  個の軌道と、 $j = l + 1/2$  で指定される  $2j + 1 = 2l + 2$  個の軌道に電子をどのような方法で分布させればよいのかははっきりしない。上で述べたように、エネルギーの低い順に電子を占有させ、 $(lj)$  で指定される軌道が開いていればそこには電子を等分布させる、ということではっきりしない。この点については、スピン分極がある場合も含めて別の機会に論ずることにす

る<sup>66, 67)</sup>。

後の議論のために (6.29) を書き換えておく。 $P_k(r) = rg_k(r)$ ,  $Q_k(r) = rcf_k(r)$  により、 $P_k, Q_k$  を導入すると (6.29) は次のようになる。

$$P'_k + \frac{k}{r} P_k = 2M(r)Q_k \quad (6.33a)$$

$$Q'_k - \frac{k}{r} Q_k = -(E - u_{\text{eff}}(r))P_k \quad (6.33b)$$

## 6. 2. 5 解の漸近形

ここでは、相対論効果を考慮した KS 方程式 (6.29)~(6.33) の  $r \rightarrow 0$  と  $r \rightarrow \infty$  における解の漸近形を求める<sup>11)</sup>。

1)  $r \rightarrow 0$  における漸近形

$r \rightarrow 0$  のときは、(6.31) より  $u_{\text{eff}}(r) = -2Z/r$  である。これより (6.33) は

$$P'_k + \frac{k}{r} P_k = \left(2m + \frac{E}{c^2} + \frac{2Z}{c^2 r}\right) Q_k \quad (6.34a)$$

$$Q'_k - \frac{k}{r} Q_k = -\left(E + \frac{2Z}{r}\right) P_k \quad (6.34b)$$

となる。 $P_k$  と  $Q_k$  を  $r$  について展開する。

$$P_k = a_0 r^s + a_1 r^{s+1} + \dots \quad (6.35a)$$

$$Q_k = b_0 r^s + b_1 r^{s+1} + \dots \quad (6.35b)$$

(6.35) を (6.34) に代入して、 $r^{s-1}$  の項の係数を等しいとすると次の式を得る。

$$(s+k)a_0 - \frac{2Z}{c^2} b_0 = 0 \quad (6.36a)$$

$$2Za_0 + (s-k)b_0 = 0 \quad (6.36b)$$

$a_0, b_0$  が同時に 0 にならないためには、係数からつくられる行列式の値が 0 でなければならない。この条件から、 $s$  と  $b_0/a_0$  の値は次のようになる。

$$s = \sqrt{k^2 - \gamma^2} \quad (6.37)$$

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{c}{\gamma} (s+k) \quad (6.38)$$

ここで、 $\gamma = 2Z/c = Z/137.036 < 1$  である。非相対論では、4 節において述べたように  $s = l + 1$  である。(6.37) で与えられる  $s$  はこれより小さいので、相対論効果により  $r \rightarrow 0$  における電子密度は増加することがわかる。次の  $r^s$  の項から、 $a_1, b_1$  を求めることができる。それは

$$a_1 = -\frac{1}{2s+1} \times \left[ \frac{\gamma}{c} E a_0 - (s+1-k)(2m + \frac{E}{c^2}) b_0 \right] \quad (6.39a)$$

$$b_1 = -\frac{1}{2s+1} \times \left[ (s+1+k) E a_0 + c\gamma (2m + \frac{E}{c^2}) b_0 \right] \quad (6.39b)$$

のように与えられる。 $a_0$ を勝手に与えると(6.38), (6.39)より $b_0, a_1, b_1$ が決まる。(6.37)~(6.39)は数値計算において利用する。

2)  $r \rightarrow \infty$ における漸近形

$r \rightarrow \infty$ のときは,  $u_{\text{eff}}(r) = 0, k/r \rightarrow 0$ と見なすことができるので, (6.33)は

$$P'_k = (2m + \frac{E}{c^2}) Q_k, \quad Q'_k = -E P_k \quad (6.40)$$

となる。これを解くと

$$P_k = P_0 \exp(-\omega r), \quad Q_k = -(-E/a)^{1/2} P_0 \exp(-\omega r) \quad (6.41)$$

である。ここで,  $a = 2m + E/c^2, \omega = (-aE)^{1/2}, P_0$ は任意定数である。 $E < 0$ なので非相対論に比べて減衰の速さは遅くなっていることがわかる。

6.2.6 Dirac 方程式の数値解法

密度汎関数法による相対論的KS方程式(6.33)の数値解法について述べる<sup>68)</sup>。数値解法は基本的には4節で述べた方法と同じである。まずは, 変数変換  $x = \ln r$ を行って対数メッシュに変える。これより, (6.33)は

$$\dot{P}_k + k P_k = 2 \exp(x) M(r) Q_k \quad (6.42a)$$

$$\dot{Q}_k - k Q_k = -\exp(x) (E - u_{\text{eff}}(r)) P_k \quad (6.42b)$$

のようになる。ここで,  $\dot{P}_k, \dot{Q}_k$ は $x$ に関する微分を表す。4節で述べた方法との大きい違いは, この方程式が連立微分方程式になっているので, Numerov法が使えないことである。これに代わり, 通常はMilne法が用いられている。Milne法の詳細については, 数値計算法のテキストを参照されたい。微分方程式を,  $r$ の小さい方と大きい方の両側から数値的に解いて, 両者を変曲点において滑らかにつなぐことによりエネルギー固有値を求める。今の場合は未知関数が2個( $P_k, Q_k$ )あるので, 大きい成分 $P_k$ の対数微分 $\dot{P}_k/P_k$ を連続につなぐ。そのとき, 理論上は $Q_k$ も滑らかにつながる。 $r$ の小さい方から解くには, 最初の数点で

の $P_k, Q_k$ の値は, (6.37)~(6.39)で与えられる $r \rightarrow 0$ における漸近形を利用する。 $r$ の大きい方から解くときは, 初期値には漸近形(6.41)を用いる。また, 量子数 $n$ は,  $r$ の小さい方から解いて得られる $P_k$ が有する節の個数( $n-l-1$ )として導入する。

6.2.7 問題点

非相対論の場合について, 4節で問題点を述べた。相対論効果を考慮したときも, 同じような問題点が残されている。また, このときは, 6.2.4であげた問題点もある<sup>69)</sup>。

6.3 半相対論的方法

ここでは, Koelling-Harmon (KH)により定式化された半相対論的方法について述べる<sup>60)</sup>。半相対論的とは, 質量-速度項とDarwin項は厳密に取り込んでスピン-軌道相互作用は平均してしまうことである。KHのアイデアはスピン-軌道相互作用により $j = l \pm 1/2$ に応じて2重に分裂した状態に関して物理量の平均を行うことにある。実際に, (6.28)において, スピン-軌道相互作用を表す左辺第4項を平均するためには, そこに含まれる $k$ だけを平均すればよいので,  $j = l - 1/2$ に対しては $k = k_1 = l, j = l + 1/2$ に対しては $k = k_2 = -(l+1)$ であることを考慮すると

$$\langle k \rangle = \frac{2l}{2(2l+1)} k_1 + \frac{2(l+1)}{2(2l+1)} k_2 = -1 \quad (6.43)$$

となる。ここで,  $k_1, k_2$ の係数はその状態の縮退度により決められる重みである。 $\langle k \rangle = -1$ より, (6.28)のスピン-軌道相互作用の項は消えることがわかる。この項がなくなることにより,  $l$ で指定される状態の分裂は生じないので量子数は非相対論と同じにとることができる。つまり,  $(nlmm_s)$ が量子数である。従って, (6.28)の $g_k$ は $g_l$ と書かなければならない。関数 $\phi_i(r)$ を式 $\phi_i(r) = (1/2cM(r))g'_i(r)$ で導入して, この $\phi_i(r)$ を用いて(6.28)を書き換えると次のようになる。

$$\phi_i(r) = \frac{1}{2cM(r)} g'_i(r) \quad (6.44a)$$

$$\phi'_i(r) = -\frac{2}{r} \phi_i(r) + \left( \frac{1}{2cM(r)} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{E-V}{c} \right) g_i(r) \quad (6.44b)$$

これは、KH 方程式と呼ばれる。ここでさらに、 $P_i = rg_i$ ,  $Q_i = cr\phi_i$  を導入して書き換えると次のようになる。

$$P_i' = \frac{1}{r} P_i + 2M(r)Q_i \quad (6.45a)$$

$$Q_i' = -\frac{1}{r} Q_i + \left( \frac{1}{2M(r)} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) P_i \quad (6.45b)$$

これは数値計算に適している。また、このとき小さい成分  $f_i(r)$  は (6.26a) より

$$cf_i = \frac{1}{r} Q_i + \frac{1}{2M(r)} \frac{k+1}{r^2} P_i \quad (6.46)$$

で与えられる。ここで、 $k$  を残していることに注意してほしい。電子密度は

$$\rho_i(r) = g_i(r)^2 + f_i(r)^2 \quad (6.47)$$

を含むので  $\rho_i(r)$  を求めるために、(6.46) をこれに代入すると  $k$  と  $k^2$  の項が現れる。 $k$  は  $-1$  で置き換える。 $k^2$  は (6.43) のように平均すると、 $\langle k^2 \rangle = l(l+1) + 1$  となるのでこれを用いる。これより

$$\rho_i(r) = \left( 1 + \frac{1}{(2cM)^2} \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \frac{P_i^2}{r^2} + \frac{1}{c^2} \frac{Q_i^2}{r^2} \quad (6.47)$$

となる。物理量に対する表式を、 $k$  を含む形に求めて最後に (6.47) を求めたように  $k$  に関する部分を平均する。この手続きをするのが KH による方法であると思われる。KS 方程式に拡張するには、 $V(r)$  を  $(r)$  で置き換えればよい。また、KS 方程式を数値的  $v_{eff}$  に解くには、Dirac 方程式の数値解法と 4 節で述べた方法を併用すればよい。

## 7. あとがき

これまで、原子構造計算の理論と数値解法について論じて来た。ここで述べたことを実行すれば、誰でも原子構造計算のためのプログラムが作成できるように記述したつもりである。原子におけるエネルギー単位や波動関数に関する情報については、高いニーズがあるので、一度プログラムを作成しておけば便利であり、それを利用する頻度は高いと思われる。そして、それを基礎にして、分子や固体などもっと多彩な性質を示す物質へのアプローチが可能となる。

残念なことは、ここで述べた方法を実際の原子に

用いて得られる結果について記述できなかったことである。密度汎関数法においても、交換・相関エネルギーに異なるものを用いれば結果はどの程度違うのか、など種々の方法による数値計算の結果についての比較検討<sup>48-51)</sup>、さらには実験結果<sup>70-76)</sup> との比較ができなかったことも悔やまれる。また、相対論効果が、実際にどの位効くのか、ということに言及しなかったことも悔やまれる<sup>70-78)</sup>。これらは非常に興味のあることであるが、次の機会にゆずりたいと思う。

## 参考文献

- 1) E. U. Condon and G. H. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1935.
- 2) G. Racah: *Phys. Rev.* **61** (1942) 186; **62** (1942) 438; **63** (1943) 367; **76** (1949) 1352.
- 3) 上村洗, 菅野暁, 田辺行人: 「配位子場理論とその応用」, 裳華房, 1969.
- 4) 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝: 「応用群論」, 裳華房, 1976.
- 5) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., 1986. [宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎 訳: 「固体物理学入門」, 丸善, 1988.]
- 6) A. Szabo and N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan Publishing Co. Inc., 1982. [大野公男, 阪井健男, 望月祐志 訳: 「新しい量子化学」(上, 下), 東京大学出版会, 1987.]
- 7) 木原寛, 内田希, 生田茂: 「分子軌道法」, 講談社サイエンティフィック, 1994.
- 8) J. C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, John Wiley & Sons, Inc., 1979. [菅野暁 監訳/足立裕, 塚田捷 訳: 「スレーター分子軌道計算」, 東京大学出版会, 1982.]
- 9) 山下次郎: 「固体電子論」, 朝倉書店, 1973.
- 10) L. F. Mattheiss, J. H. Wood and A. C. Switendick: *Methods in Computational Physics*, Vol.8, Academic Press, 1968.
- 11) T. L. Loucks: *Augmented Plane Wave Method*, W. A. Benjamin Inc., 1967.
- 12) P. Strange: *Relativistic Quantum Mechanics*,

- Cambridge University Press, 1998.
- 13) Z. B. Goldschmidt: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, eds. K. A. Gschneider and L. Eyring, Vol.1, North-Holland, Amsterdam, 1978.
  - 14) J. P. Desclaux and A. J. Freeman: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, eds. A. J. Freeman and G. H. Lander, Vol.1, North-Holland, Amsterdam, 1984.
  - 15) K. A. Gschneider and L. Eyring (editors): *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.1~, North-Holland, Amsterdam, 1978~.
  - 16) A. J. Freeman and G. H. Lander (editors): *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Vol.1~, North-Holland, Amsterdam, 1984~.
  - 17) Y. Ishikawa, K. Maezawa and J. Sakurai (editors): *Magnetic, Electric and Thermal Properties of Rare Earth Compounds*, J. Phys. Soc. Japan. suppl. B, **65** (1996)
  - 18) T. Kasuya, A. Yanase and K. Okuda (editors): *Strongly Correlated Electron Systems*, Physica B, **186—189** (1993).
  - 19) R. G. Lerner and G. I. Trigg (editors): *Encyclopedia of Physics*, VCH Publishers, INC., 1991.
  - 20) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
  - 21) ランダウ, リフシッツ (佐々木健, 好村滋洋 訳): 「量子力学」(1, 2), 東京図書, 1983.
  - 22) 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.
  - 23) J. C. Slater: *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vols. I and II, McGraw-Hill, 1960.
  - 24) J. B. Mann: Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-3690, 1967
  - 25) S. Fraga, K. Saxena and J. Karwowski: *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, 1976.
  - 26) 和光 信也: 「コンピュータでみる固体の中の電子—バンド計算の理論と応用」, 講談社, 1993.
  - 27) F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, 1963
  - 28) A. Messiah: *Quantum Mechanics*, North-Holland. [小出昭一郎, 田村二郎 訳: 「量子力学」(1, 2, 3), 東京図書, 1971.]
  - 29) L. I. Schiff: *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1968. [井上健 訳: 「量子力学」(上, 下), 吉岡書店, 1970.]
  - 30) A. Svane and O. Gunnarsson: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1148.
  - 31) J. P. Perdew and A. Zunger: Phys. Rev. **B23** (1981) 5048.
  - 32) M. Levy: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **76** (1979) 6062; Phys. Rev. **A26** (1982) 1200
  - 33) M. Levy and J. P. Perdew: *Density Functional Methods in Physics*, ed. R. M. Dreizler and J. Providencia, 1985.
  - 34) R. G. Parr and W. Yang: *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1989. [狩野寛, 関元, 吉田元二 監訳: 「原子・分子の密度汎関数法」, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1996.]
  - 35) E. K. U. Gross and R. M. Dreizler: *Density Functional Theory*, Plenum Press, 1995
  - 36) H. Eschrig: *The Fundamentals of Density Functional Theory*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1996.
  - 37) R. M. Dreizler and E. K. U. Gross: *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, 1990.
  - 38) M. Springborg: *Density-Functional Methods in Chemistry and Materials Science*, John Wiley & Sons, 1997.
  - 39) R. O. Jones and O. Gunnarsson: Rev. Mod. Phys. **61** (1989) 689.
  - 40) W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
  - 41) J. F. Janak: Phys. Rev. **B18** (1978) 7165.
  - 42) O. v. Barth and L. Hedin: J. Phys. **C5** (1972) 1629
  - 43) D. Pines and P. Nozieres: *The Theory of Quantum Liquids*, W. A. Benjamin, INC., 1966

- 44) D. M. Ceperley and B. J. Alder : Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 566.
- 45) A. Hasegawa : Japanese Journal of Applied Physics, **8** (1993) 162.
- 46) V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press Inc., 1978.
- 47) L. Hedin and B. I. Lundqvist : J. Phys. **C4** (1971) 2064
- 48) A. Narita and H. Kobayashi : 秋田高専研究紀要, **31** (1996) 114.
- 49) O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist : Phys. Rev. **B13** (1976) 4274.
- 50) 成田 章, 安達栄輔 : 秋田高専研究紀要, **32** (1997) 119.
- 51) 成田 章, 大石浩司 : 秋田高専研究紀要, **32** (1997) 109.
- 52) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair : Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- 53) J. P. Perdew and Y. Wang : Phys. Rev., **B45** (1992) 13244.
- 54) V. Kumar, O. K. Anderson, A. Mookerjee, *Lectures on Metals of Electric Structure Calculations*, ICTP, 1992.
- 55) A. D. Becke : Phys. Rev. **A38** (1988) 3098.
- 56) J. P. Perdew : Electronic Structure of Solids '91, ed. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- 57) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais : Phys. Rev. **B46** (1992) 6671 ; Phys. Rev. **B48** (1993) 4978(E).
- 58) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- 59) M. Rasolt and D. J. W. Geldert : Phys. Rev. **B34** (1986) 1325.
- 60) H. Sawada, N. Hamada, K. Terakura and T. Asada : Phys. Rev. **B53** (1996) 12742.
- 61) V. I. Anisimov, J. Zaanen and O. K. Anderson : Phys. Rev. **B44** (1991) 943.
- 62) J. D. Talman and W. F. Shadwick : Phys. Rev. **A14** (1976) 36.
- 63) T. Grabo and E. K. U. Gross : Int. J. Quantum Chem. **64** (1997) 95.
- 64) D. D. Koelling and B. N. Harmon : J. Phys. **C10** (1977) 3107.
- 65) D. E. Ellis : J. Phys. **B10** (1977) 1.
- 66) A. H. MacDonald : J. Phys. C, **16** (1983) 3869.
- 67) P. Cortona, S. Doniach and C. Sommers : Phys. Rev. **A31** (1985) 2842.
- 68) D. Liberman, D. T. Cromer and J. T. Waber : Computer Phys. Commun, **2** (1971) 107.
- 69) M. Higuchi and A. Hasegawa : J. Phys. Soc. Japan. **66** (1997) 149.
- 70) W. C. Martin, L. Hagan, J. Reader and J. Sugar : J. Phys. Chem. Ref. Data **3** (1974) 771.
- 71) L. Brewer : J. Opt. Soc. Am. **61** (1971) 1101 ; **61** (1971) 1666.
- 72) W. C. Martin : J. Opt. Soc. Am. **61** (1971) 1682.
- 73) L. J. Nugent and K. L. S. Sluis : J. Opt. Soc. Am. **61** (1971) 1112.
- 74) A. E. Sandström : *Encyclopedia of Physics*, **30** (1957) 78, ed. Flügge, Springer-Verlag.
- 75) S. Fraga, J. Karwowski and K. Saxena : *Atomic Energy Levels*, Elsevier, 1979.
- 76) C. E. Moore : *Atomic Energy Levels*, Circular 467, Vols. I, II, III, National Bureau Standards, Washington, DC, 1949, 1952, 1958.
- 77) 長谷川 彰 : 新潟大学情報処理センター年報, **4** (1986) 23.
- 78) 樋口雅彦, 長谷川 彰 : 新潟大学情報処理センター年報, **5** (1994) 3.
- 79) 成田 章, 大石浩司, 鎌田慎也 : 秋田高専研究紀要, **33** (1998) 89.
- 80) 成田 章, 大石浩司, M. カビール : 秋田高専研究紀要, **33** (1998) 100.