



1章

密度汎関数法の基礎

1.1. 基礎理論と定式

密度汎関数法の基本定理：Hohenberg-Kohn定理

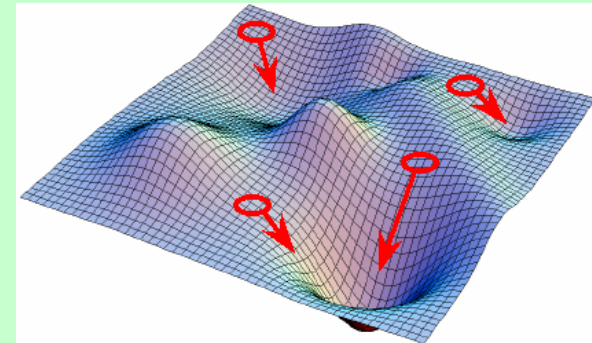
密度汎関数法はHohenberg-Kohn定理にもとづく理論

[P. Hohenberg and W. Kohn, PRB, 136, 864, 1964.]

Hohenberg-Kohnの定理

第1定理： 電子密度と外場ポテンシャルとの一対一対応。
電子の波動関数ではなく、電子密度 ρ と外場ポテンシャル v との一対一対応を保証することにより、電子状態のハミルトニアンは電子密度のみで表現できることを示した。

第2定理： 変分原理。
(N 表現可能な) 電子密度で表現されたハミルトニアンは、必ずエネルギー最小となる解を持つことを示した。



v表現可能性とN表現可能性

v表現可能性問題

HK定理では波動関数と (v表現可能な) 電子密度との1対1対応関係を仮定



Levyの制限つき探索法 [M. Levy, PNAS, 76, 6062, 1979.]

$$F_{\text{HK}}(\rho) = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$



非相互作用系での制限つき探索法

[M. Levy and J. P. Perdew, in *Density Functional Methods in Physics*,
Ed. R. M. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York, 1985), p.11.]

$$T_s(\rho) = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$$

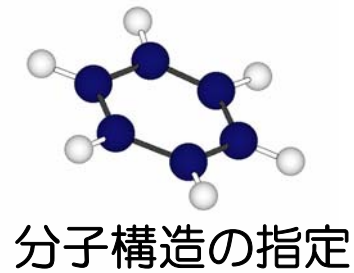
N表現可能性問題

電子密度のN表現可能性 [Gilbert, Phys. Rev. B, 12, 2111, 1975.]

$$\rho(\mathbf{R}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{R}) d^3\mathbf{R} = N, \quad \int |\nabla \rho^{1/2}(\mathbf{R})|^2 d^3\mathbf{R} < \infty$$

密度汎関数法の基礎方程式: Kohn-Sham方程式

密度汎関数法は一般にKohn-Sham法を利用する
 [W. Kohn and L. J. Sham, PRA, 140, 1133, 1965.]

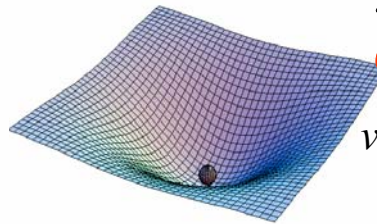


電子密度 $\rho = \sum_i^{\text{occ}} |\phi_i|^2$

各空間点における外場有効ポテンシャル v_{eff} を電子密度の汎関数で表現

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

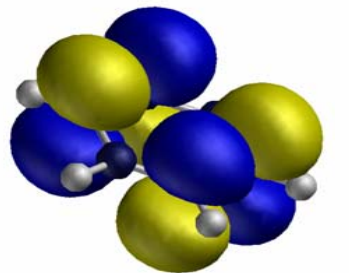
前後の分子軌道およびエネルギーに
 くい違いがなくなるまで、このプロセスを繰り返す



$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

厳密運動エネルギーと v_{eff} を使った非線形方程式により分子軌道 $\{\phi_i\}$ とそのエネルギー $\{\varepsilon_i\}$ を決定

$$E = \sum_i \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + J[\rho] + E_{\text{xc}}$$



分子軌道とそのエネルギー



1.2. 直接的なポテンシャル決定 新しいLevy制限つき探索方程式

厳密電子密度から交換相関ポテンシャルを直接求める
[Zhao, Morrison, and Parr, Phys. Rev. A, 50, 2138, 1994.]

新しいLevy制限つき探索方程式

従来のLevyの制限つき探索方程式 = Kohn-Sham方程式



新しい束縛条件

$$C[\rho, \rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{[\rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r}') - \rho_0(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = 0$$



Lagrange未定乗数 λ つき有効ポテンシャル

$$v_C^\lambda(\mathbf{r}) = \lambda \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'$$



新しいLevy制限つき探索方程式 (v_0 は外場ポテンシャル)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_0(\mathbf{r}) + v_C^\lambda(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\lambda = \varepsilon_i^\lambda \phi_i^\lambda$$

$\lambda = \infty$ でKohn-Sham方程式
 λ を固定してSCF $\rightarrow \lambda = \infty$ に

Fermi-Amaldi近似

Fermi-Amaldi近似

自己相互作用補正のため、Fermi-Amaldi項 $(1-1/N)v_J$ を足す
 v_J は古典的ポテンシャル

$$v_J(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

↓ $\rho_\lambda = \sum^{occ} |\phi_i^\lambda|^2$ により v_J^λ を与える

Lagrange未定乗数 λ つき有効ポテンシャル

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_0(\mathbf{r}) + \left[1 - \frac{1}{N} \right] v_J^\lambda(\mathbf{r}) + v_C^\lambda(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\lambda = \varepsilon_i^\lambda \phi_i^\lambda$$

Fermi-Amaldi近似を用いる利点

1. SCF収束の高速性、数値的正確さ
2. 交換相関ポテンシャルの明示的決定

$$v_{xc} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \left[v_C^\lambda - \frac{1}{N} v_J^\lambda \right]$$

3. この項のために有限の λ が可能に
4. 固有値がエネルギーシフトのないKohn-Shamエネルギーに

ZMP法の計算アルゴリズム

Fermi-Amaldi近似Levy制限つき探索方程式

Lagrange未定乗数 λ つき有効ポテンシャル

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_0(\mathbf{r}) + \left[1 - \frac{1}{N} \right] v_J^\lambda(\mathbf{r}) + v_C^\lambda(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\lambda = \varepsilon_i^\lambda \phi_i^\lambda$$

厳密外場ポテンシャル v_0 と厳密密度 ρ_0 を与える

特定の λ の値を与えてSCFを解く

λ の値を大きくする

最終的に λ が ∞ になったらKohn-Sham軌道&エネルギーが決定

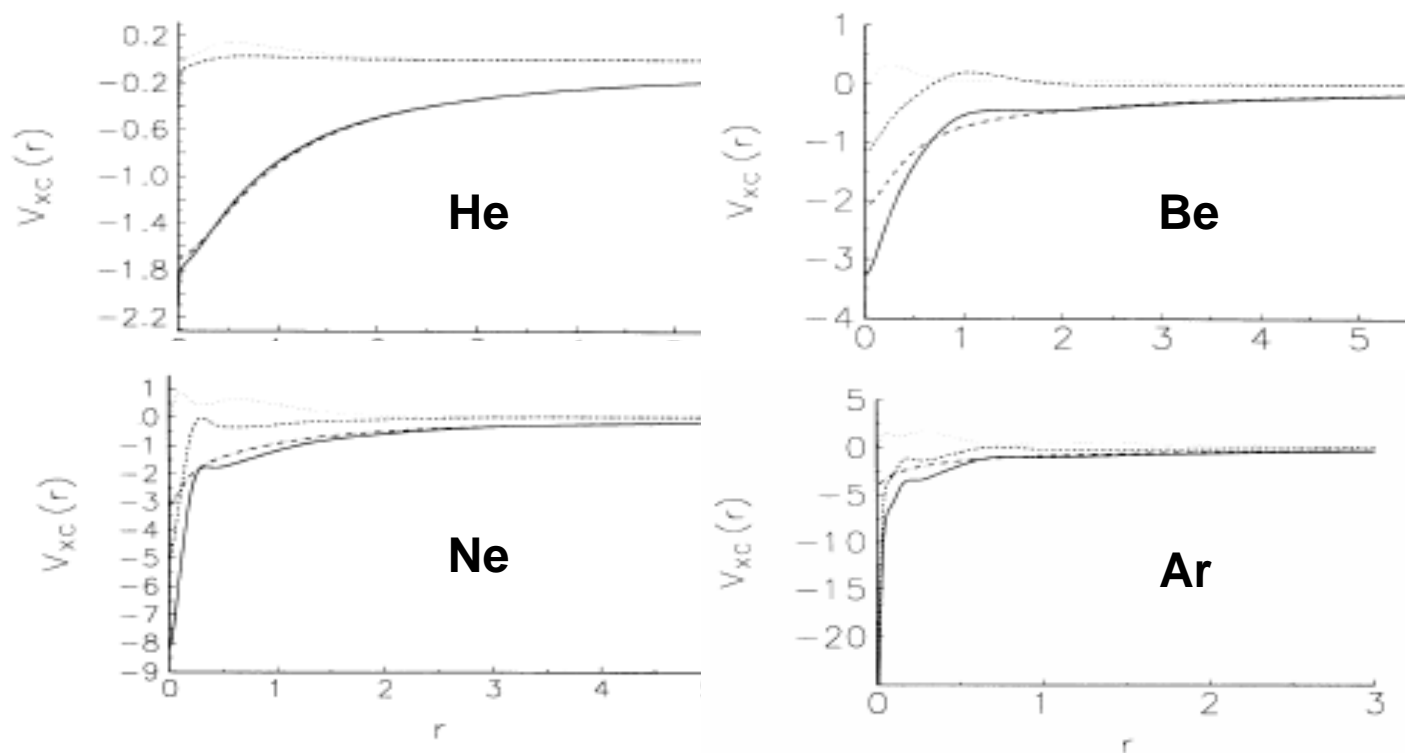
交換相関ポテンシャルおよびエネルギーの決定

$$v_{xc} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \left[v_C^\lambda - \frac{1}{N} v_J^\lambda \right]$$

$$E_{xc} = E[\rho] - \left(\sum_i \varepsilon_i - J[\rho] - \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) \right)$$

直接得られた交換相関ポテンシャル

MRCIで求めた電子密度により原子の交換相関ポテンシャルを計算
実線は v_{xc} , 点-破線は $-(1/N)v_J$, 破線は v_c



交換相関ポテンシャルは均一でも局所的でもない！

密度汎関数法が化学において有効である理由

化学二物質の電子状態間の電子のやりとりによる状態変化

化学を定量的に再現するには、電子相関をバランスよく取り込むことが必要

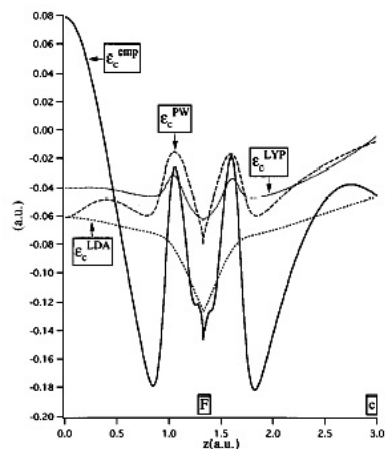
電子相関（Löwdinの定義）

HF法のような「平均場の独立電子モデル」で取り込めない多電子相互作用
動的電子相関

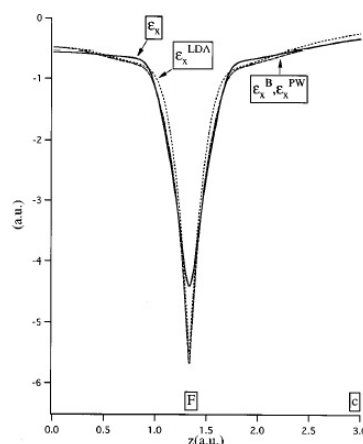
相関cuspなどに起因する相関で主に反対スピン電子間の相関。短距離相関。

静的電子相関

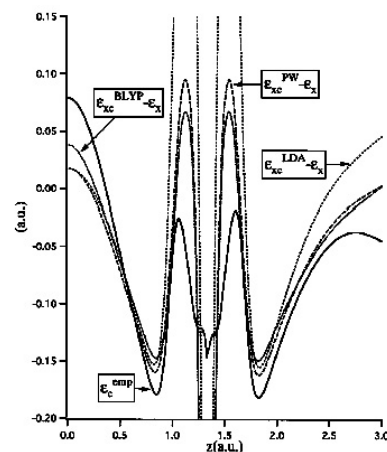
擬縮退効果などで主に平行スピンの電子間の相関。長距離相関。



相関汎関数



交換汎関数



交換相関汎関数

MRCI電子密度により得た交換・相関ポテンシャルを交換・相関ポテンシャル汎関数と比較
[Schipper et al., PRA, 57, 1729, 1998.]