



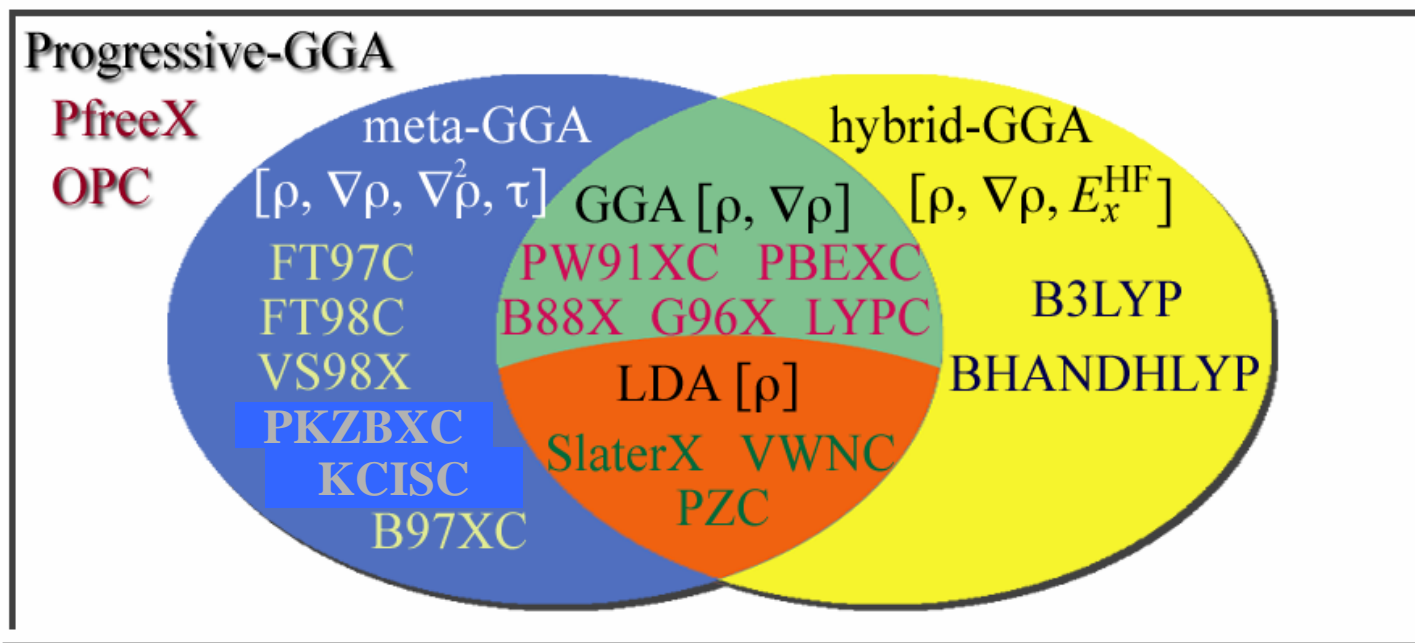
## 2章

---

# 交換相関汎関数

---

## 2.1. 交換相関汎関数の分類 交換相関汎関数の種類



局所密度近似（LDA）：電子密度  $\rho$  のみで表現される。

一般化勾配近似（GGA）：LDAを密度勾配  $\nabla\rho$  を使って補正。

メタGGA（meta-GGA）：GGAを二次密度勾配  $\nabla^2\rho$  や運動エネルギー密度  $\tau$  を使って補正。

混成GGA（hybrid-GGA）：GGAをHartree-Fock交換を使って補正。

プログレッシブGGA（progressive-GGA）：併用する汎関数により形を変える。

# 汎関数開発における基準

1

基本的物理条件を満足する。

汎関数が従うべき物理的拘束条件を満足するか否かで、汎関数の物理的正当性を判定可能。

2

広範囲な分子の様々な問題に適用可能である。

分子の平衡構造や分光定数などの再現性によって、汎関数の数値的正当性を判断。

3

パラメータを最少限に抑えた簡単な定式である。

物理的意味付けが明確になり、解釈が容易に。



4

特定の基本条件を満足させるための付加的部分がない。

小手先の操作による改良は、汎用性や適用範囲を著しく狭める。



5

アップデート可能な構造をしている。

理論開発が進展するにつれて利用価値が高まるような構造を持たなければ、長期間使用されない。



# 純粋GGA交換汎関数の形と主な汎関数

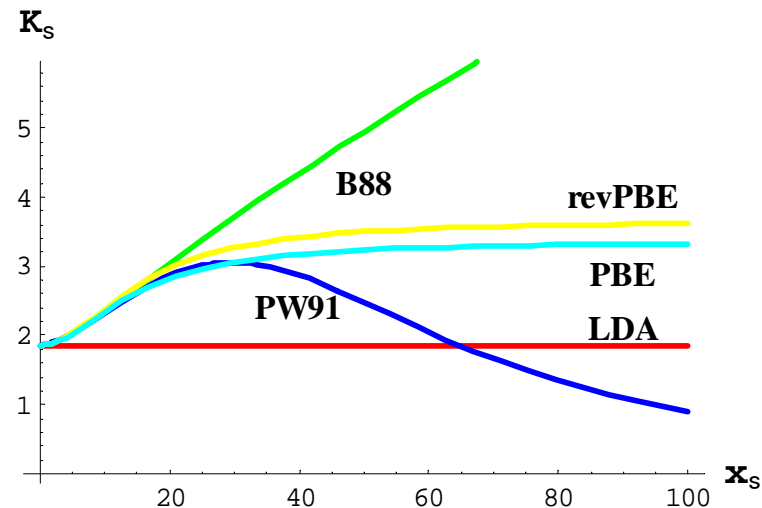
純粋交換汎関数の一般形 ( $K_\sigma[x_\sigma=0]=1$ )

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int d^3\mathbf{r} \rho_\sigma^{4/3} K_\sigma[x_\sigma], \quad x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$$

ほとんどの純粋交換汎関数は、LDA交換を密度勾配近似。LDA以外は対応する近似密度行列はない。

Dirac-Slater LDA

$$K_\sigma^{\text{LDA}} = 3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$



Becke 1988 GGA ( $\zeta=0.0042$ )

$$K_\sigma^{\text{B88}} = K_\sigma^{\text{LDA}} + 2\zeta \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma}$$

Perdew-Burke-Ernzerhof GGA  $\rightarrow$  revPBE  
( $\kappa=0.804, \mu=0.21951 \rightarrow \kappa=0.967, \mu=0.235$ )

$$K_\sigma^{(\text{rev})\text{PBE}} = K_\sigma^{\text{LDA}} \left( 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3} \kappa} \right)$$

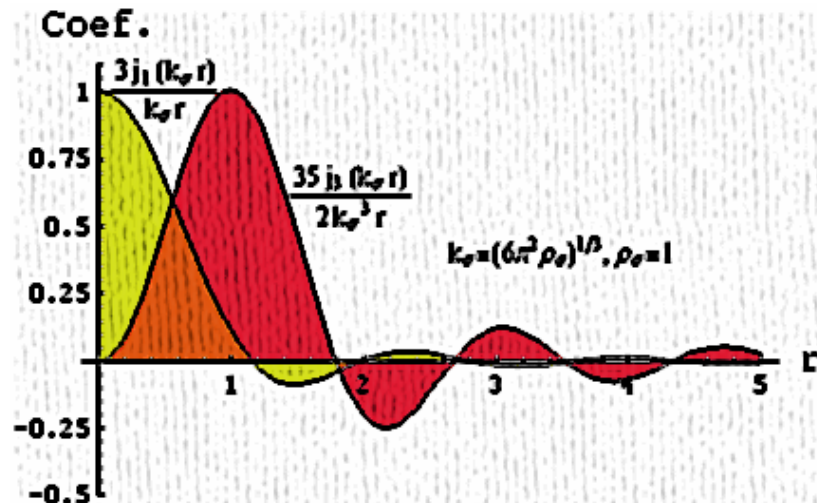
Perdew-Wang 1991 GGA

$$K_\sigma^{\text{PW91}} = K_\sigma^{\text{LDA}} \left( \frac{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + \left( 0.2743 - 0.1508 \exp[-100x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}] \right) x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + 0.004 x_\sigma^4 / (48\pi^2)^{4/3}} \right)$$

# Parameter-free 交換汎関数

密度行列展開法 [J. W. Negele and D. Vautherin, PRC, 5, 1472, 1972]:

$$P_{\sigma}(R + \frac{r}{2}, R - \frac{r}{2}) = \frac{3j_1(k_{\sigma}r)}{k_{\sigma}r} \rho_{\sigma}(R) + \frac{35j_3(k_{\sigma}r)}{2k_{\sigma}^3r} \left( \frac{\nabla^2 \rho_{\sigma}(R)}{4} - \tau_{\sigma} + \frac{3}{5} k_{\sigma}^2 \rho_{\sigma}(R) \right)$$



密度行列を減衰波動の球Bessel関数 $j_n$ で展開。  
 $k_{\sigma}$ は対電子の平均相対運動量

運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma}$ で表現

$$k_{\sigma} = \sqrt{5\tau_{\sigma}/3\rho_{\sigma}}$$

Parameter-free 交換汎関数 [T. Tsuneda and K. Hirao, PRB, 62, 15527, 2000]

$$E_x^{\text{Pfree}} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \frac{27\pi}{5\tau_{\sigma}} \rho_{\sigma}^3 \left[ 1 + \frac{7x_{\sigma}^2 \rho_{\sigma}^{5/3}}{108\tau_{\sigma}} \right] d^3\mathbf{r}$$

ただし、運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma}$ :

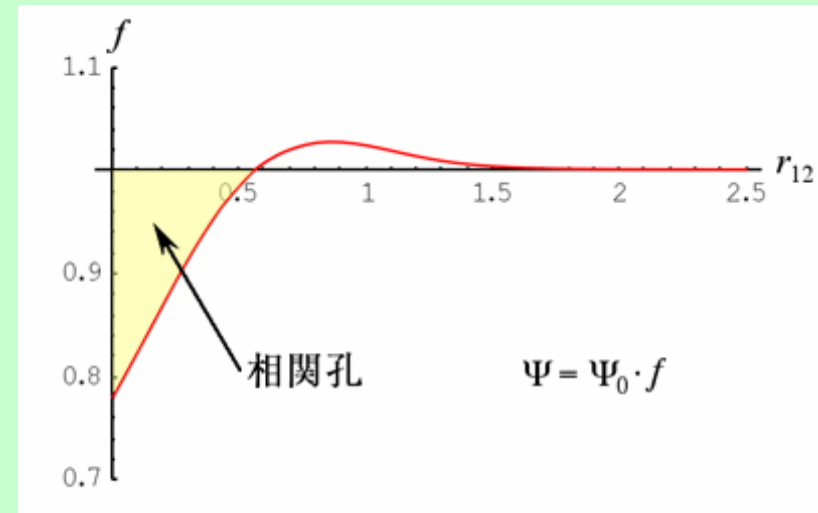
$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \psi_{i\sigma}|^2 d^3\mathbf{r} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int \tau_{\sigma} d^3\mathbf{r}.$$

# 相関汎関数の型

密度汎関数法は、相関汎関数により電子相関を簡便に取り込める。  
相関汎関数は概ね次の2種類に分類できる。

## Colle-Salvetti型 (LYP、OPなど)

電子間距離 $r_{12}$ が小さいとき、尖った先 (cusp) をもつ相関孔を与える関数 $f$ を掛け合わせた相関波動関数より導出された汎関数。従来のCS型汎関数の導出においては、基本的物理条件は全く考慮されていない。



## 一般化勾配近似型 (PW91、PBEなど)

局所密度近似 (LDA) に対する勾配近似。基本的物理条件を満足するように定式を決定した後、さまざまなベンチマークセットでパラメータフィッティングして導出。

# 主な純粋GGA関連汎関数 I

Perdew-Wang LDA

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$$

$$e_c^{\text{LDA}} = -2a\rho(1 + \alpha_1 r_s) \log \left[ 1 + \frac{1}{2a(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right]$$

パラメータ数は**6個** ( $a, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ )  
値は物理条件を満足するように決定

Perdew-Wang 1991 GGA

$$e_c^{\text{PW91}} = [e_c^{\text{LDA}}(\rho) + \rho H(\rho, s, t)]$$

$$H = \frac{\beta^2}{2\alpha} \log \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] + C_{c0} \left[ C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} - C_{c1} \right] t^2 e^{-100s^2}$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \left[ e^{-2\alpha\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho)/\beta^2} - 1 \right]^{-1}$$

$$k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad k_s = \left( \frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}, \quad s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F \rho}, \quad t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s \rho}.$$

パラメータ数は ( $6 + 11 =$ ) **17個**  
値は物理条件を満足するように決定

ポテンシャルエネルギー曲面に大量の偽の極小点を作り出す (例:  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Fe}$ )  
複雑な分子系の計算には、**パラメータの少ない汎関数が適する**

# 主な純粋GGA相関汎関数 II

## Lee-Yang-Parr GGA

$$e_c^{\text{LYP}} = -\frac{a}{1+d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[ C_F \rho^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left( t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\},$$
$$t_W = \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right)$$

パラメータ数は**5個** ( $q, a, b, c, d$ )  
値は原子の相関エネルギーを再現するように決定

**物理条件を満足しない**ので、あらゆる計算系で  
相関エネルギーが正しく振舞う保証はない

## Perdew-Burke-Ernzerhof GGA

$$e_c^{\text{PBE}} = [e_c^{\text{LDA}}(\rho) + H(r_s, \zeta, t)]$$
$$H = \gamma \phi^3 \log \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right],$$
$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ e^{-\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho)/\gamma \phi^3} - 1 \right]^1,$$
$$\phi = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}].$$

パラメータ数は ( $6 + 2 =$ ) **8個**  
値は3つの物理条件を満足するように決定  
**用いている物理条件の1つが間違っている**  
上、他の1つと矛盾するため形がいびつに

大規模分子と標準的な分子とでは、異なる物理条件に従うことがある  
大規模分子計算には、網羅的に基本的物理条件を満足する汎関数が必要

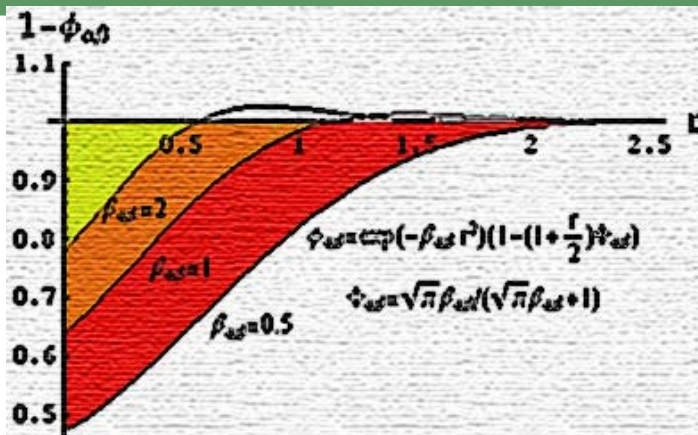


# One-parameter Progressive (OP) 相関汎関数

スピン分極Colle-Salvetti型相関波動関数

$$\Psi_{\alpha\beta} = \Psi_{\alpha\beta}^0 \prod_{i>j} [1 - \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)]$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \exp(-\beta_{\alpha\beta}^2 r_{12}^2) \left[ 1 - (1 + r_{12}/2) \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \right]$$



近似

1. **Kohn-Sham**近似：  
厳密密度行列は独立電子近似でよく表現できる。
2. **Becke**の相関距離の定義：  
相関孔は交換汎関数で決まる相関距離を半径とする球の体積に比例。
3. **密度勾配**近似：  
電子相関は非常に近接した二電子間のみ効く。

**OP相関汎関数 [T. Tsuneda, T. Suzumura and K. Hirao, JCP, 110, 10664, 1999.]**

$$E_c^{\text{OP}} = - \int \rho_\alpha \rho_\beta \frac{1.5214 \beta_{\alpha\beta} + 0.5764}{\beta_{\alpha\beta}^4 + 1.1284 \beta_{\alpha\beta}^3 + 0.3183 \beta_{\alpha\beta}^2} d^3\mathbf{r} \quad \text{ただし、交換汎関数項} K_\sigma:$$

$$\beta_{\alpha\beta} = q_{\alpha\beta} \frac{\rho_\alpha^{1/3} \rho_\beta^{1/3} K_\alpha K_\beta}{\rho_\alpha^{1/3} K_\alpha + \rho_\beta^{1/3} K_\beta} \quad \begin{cases} q_{\alpha\beta} = 2.3670 \text{ for B88} \\ q_{\alpha\beta} = 2.3789 \text{ for PBE} \end{cases}$$

$$E_x \equiv -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} K_\sigma d^3\mathbf{r}$$

# メタGGA汎関数

メタGGA汎関数は $\tau_\sigma$ と $\nabla^2\rho_\sigma$ の項を加えて近似を高めることを目的とする

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_{i\sigma}|^2 = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho_\sigma + O(\nabla^4)$$

**Perdew-Kurth-Zupan-Blaha交換相関汎関数 [PKZB, PRL, 82, 5179, 1999.]**

運動エネルギー密度を使って、PBE交換相関汎関数を補正した汎関数

$$E_x^{\text{PKZB}} = \sum_\sigma \int d^3\mathbf{r} \rho_\sigma \varepsilon_x^{\text{LDA}}(2\rho_\sigma) \left\{ 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1+x/\kappa} \right\}, \quad x = \frac{10}{81} p + \frac{146}{2025} \tilde{q}^2 - \frac{73}{405} \tilde{q} p + \left[ D + \frac{1}{\kappa} \left( \frac{10}{81} \right)^2 \right] p^2$$
$$E_c^{\text{PKZB}} = \int d^3\mathbf{r} \left\{ \rho \varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) \left[ 1 + C \left( \frac{\sum_\sigma \tau_\sigma^W}{\sum_\sigma \tau_\sigma} \right)^2 \right] - (1+C) \sum_\sigma \left( \frac{\tau_\sigma^W}{\tau_\sigma} \right)^2 \rho_\sigma \varepsilon_c^{\text{PBE}}(\rho_\sigma, 0, \nabla \rho_\sigma, 0) \right\}$$
$$p = |\nabla \rho_\sigma|^2 / [4(6\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{8/3}], \quad \tilde{q} = 3\tau_\sigma / [2(3\pi^2)^{2/3} \rho_\sigma^{5/3}] - 9/20 - p/12, \quad C = 0.53, \quad D = 0.113, \quad \kappa = 0.804$$

**Krieger-Chen-Iafate-Savin相関汎関数**  
[KCIS, in *Electron Correlations and Material Properties* (Plenum, 1999)]

正しいLDA極限、自己相互作用必要条件、  
高密度極限でのスケーリングを満たす

**Van Voorhis-Scuseria1998汎関数**  
[VS, JCP, 109, 400, 1998.]

密度行列展開法（既述）にもとづき、  
多くのパラメータを使って定式化  
様々な基本的物理条件を満たす

# 混成(Hybrid)汎関数

混成汎関数は断熱結合の考え方にもとづく方法

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda}$$

$$E_{xc,\lambda} = \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$



非相互作用系 ( $\lambda=0$ ) を  
完全相互作用現実系 ( $\lambda=1$ ) に  
結合する

## B3LYP法

3つの経験的パラメータを使って混成 ( $a_1=0.2$ ,  $a_2=0.72$ ,  $a_3=0.81$ )

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_{xc}^{\text{LDA}} + a_1(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + a_2\Delta E_x^{\text{B88}} + a_3(E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{LDA}})$$

## PBE0法

経験的パラメータを使わずに混成

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = E_{xc}^{\text{PBE}} + \frac{1}{4}(E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{PBE}})$$

長所：典型的な小分子計算において、きわめて正確な化学物性値を与える  
短所：物理的意味が乏しい、大規模分子では問題あり

## 2.2. 基本的物理条件とその意味

### 従来の汎関数は基本的物理条件を満たすか？

条件	LDA	PW91	PBE	B88	Pfree
負値条件	○	○	○	○	○
三次均一座標スケール条件	○	○	○	○	○
二次不均一座標スケール条件	×	×	×	×	-
一次不均一座標スケール条件	×	×	×	×	-
局所密度近似極限条件	○	○	○	○	○
一般化勾配近似極限条件	-	○?	○?	×	○?
自己相互作用必要条件	×	×	×	×	○
長距離漸近相互作用条件	×	×	×	△	×

Pfree汎関数の運動エネルギー密度部分には物理的基本条件を課した

**Parameter-free**交換汎関数は従来の交換汎関数よりも物理的基本条件を満足する  
 [T. Tsuneda and K. Hirao, PRB, 62, 15527, 2000]

OP汎関数の交換汎関数部分には物理的基本条件を課した

**OP**相関汎関数はすべての重要な物理的基本条件を満足する唯一の汎関数  
 [T. Tsuneda, T. Suzumura and K. Hirao, JCP, 110, 10664, 1999.]

条件	LDA	PW91	PBE	LYP	OP
負値条件	○	×	○	×	○
三次均一座標スケール条件	×	×	○	×	○
二次不均一座標スケール条件	×	○	×	×	○
一次不均一座標スケール条件	×	○	×	×	○
局所密度近似極限	×	×	×	×	○
一般化勾配近似極限	-	○	○	×	○
自己相互作用必要条件	×	×	×	○	○

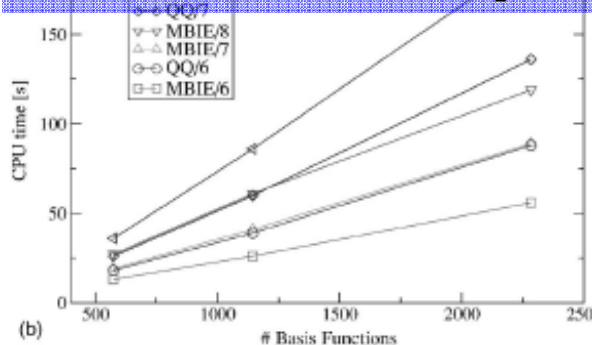
# 交換エネルギーの座標スケーリング条件

交換エネルギーの座標スケーリング [OuYang and Levy, PRA, 42, 155, 1990.]

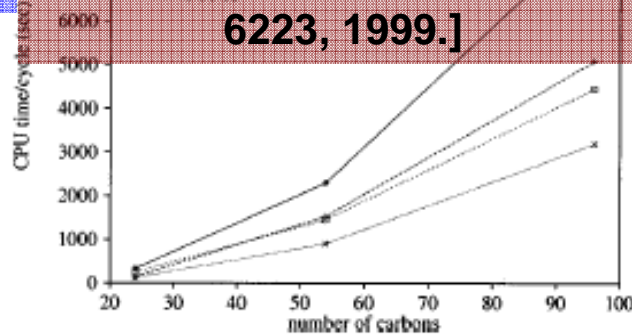
電子密度のスケーリング	座標スケーリング条件	電子密度依存性
$\rho(r_x, r_y, r_z) \rightarrow \rho_\lambda = \lambda^3 \rho(\lambda r_x, \lambda r_y, \lambda r_z)$	$E_x[\rho_\lambda] = \lambda E_x[\rho]$	$E_x = \int d^3r O(\rho^{4/3})$
$\rho(r_x, r_y, r_z) \rightarrow \rho_{\lambda\lambda^{x,y}} = \lambda^2 \rho(\lambda r_x, \lambda r_y, r_z)$	$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_x[\rho_{\lambda\lambda^{xy}}] / \lambda = \text{const.} \neq 0$	$E_x = \int d^3r O(\rho^{3/2})$
	$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_x[\rho_{\lambda\lambda^{xy}}] / \lambda = \text{const.} \neq 0$	
$\rho(r_x, r_y, r_z) \rightarrow \rho_\lambda^x = \lambda \rho(\lambda r_x, r_y, r_z)$	$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_x[\rho_\lambda^x] = \text{const.} \neq 0$	$E_x = \int d^3r O(\rho)$
	$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_x[\rho_\lambda^x] = \text{const.} \neq 0$	

## 交換積分計算の線形スケーリング問題

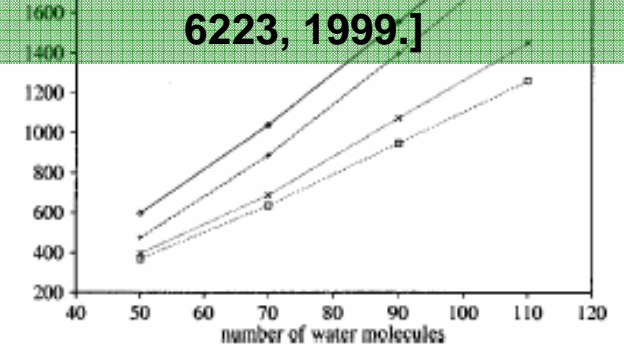
線形アルカンの計算時間は  $O(N)$  [Lambrech et al., JCP, 123, 184101, 2005.]



グラファイト板の計算時間は  $O(N)$  より大 [Schwegler and Challacombe, JCP, 111, 6223, 1999.]



水クラスタの計算時間は  $O(N)$  に近づく [Schwegler and Challacombe, JCP, 111, 6223, 1999.]



# 相関エネルギーの座標スケーリング条件

相関エネルギーの座標スケーリング [Levy and Perdew, IJQC, 49, 539, 1994.]

電子密度のスケーリング	座標スケーリング条件	電子密度依存性
$\rho(\mathbf{r}_x, \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z) \rightarrow \rho_\lambda = \lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r}_x, \lambda \mathbf{r}_y, \lambda \mathbf{r}_z)$	$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_\lambda] = \text{const.} \neq 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho)$
	$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_c[\rho_\lambda] / \lambda = \text{const.} \neq 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^{4/3})$
$\rho(\mathbf{r}_x, \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z) \rightarrow \rho_{\lambda\lambda}^{x,y} = \lambda^2 \rho(\lambda \mathbf{r}_x, \lambda \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z)$	$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] = 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^m)$
	$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_c[\rho_{\lambda\lambda}^{xy}] / \lambda^2 = \text{const.} \neq 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^2)$
$\rho(\mathbf{r}_x, \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z) \rightarrow \rho_\lambda^x = \lambda \rho(\lambda \mathbf{r}_x, \mathbf{r}_y, \mathbf{r}_z)$	$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda E_c[\rho_\lambda^x] = \text{const.} \neq 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(1)$
	$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_c[\rho_\lambda^x] / \lambda = 0$	$E_c = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^n)$

\* $m < 1$  (OP汎関数の場合、 $m=1/2$ ),  $n > 2$  (OP汎関数の場合、 $n=7/3$ )

## 大規模分子計算に関する一考察

1次元大規模分子  
(例：線形アルカン)

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c / E_x = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^{-1/3})$$

2次元大規模分子  
(例：グラファイト板)

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c / E_x = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^{-1})$$

3次元大規模分子  
(例：水クラスター)

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c / E_x = \int d^3 \mathbf{r} O(\rho^{-1})$$

# 局所密度近似極限と一般化勾配近似極限

## 運動・交換・相関エネルギーの密度勾配展開

ゆっくりと変化する電子密度に関して ( $x_\sigma = |\nabla \rho_\sigma|/\rho_\sigma^{4/3}$ ,  $x = |\nabla \rho|/\rho^{4/3}$ )

$$\text{運動エネルギー } T_s \equiv \frac{1}{2} \sum_\sigma \int d^3 \mathbf{r} \rho_\sigma^{5/3} T_\sigma \Rightarrow \lim_{x_\sigma \rightarrow 0} T_\sigma = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} + \frac{x_\sigma^2}{36} + O(x_\sigma^4)$$

$$\text{交換エネルギー } E_x \equiv -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int d^3 \mathbf{r} \rho_\sigma^{4/3} K_\sigma \Rightarrow \lim_{x_\sigma \rightarrow 0} K_\sigma = 3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left( 1 - \frac{5}{162(6\pi^2)^{2/3}} x_\sigma^2 + O(x_\sigma^4) \right)$$

$$\text{相関エネルギー } E_c \equiv -\frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r} \rho_\alpha \rho_\beta H \Rightarrow \lim_{x \rightarrow 0} H[\rho] = c_1[\rho] + c_2[\rho] x^2 + O(x^4)$$

特に、電子密度勾配ゼロの場合（局所密度近似極限）

$$T_\sigma = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3}, K_\sigma = 3 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}, \lim_{\rho \rightarrow \infty} \rho^{2/3} H[\rho] = 0, \lim_{\rho \rightarrow 0} \rho^{2/3} H[\rho] = \text{const.} \neq 0$$

## 従来の交換エネルギーの密度勾配展開に関する疑念

交換エネルギーの密度勾配展開[Kleinman and Lee, PRB, 37, 4634, 1988]

**Parameter-free** 交換汎関数は、 $x_\sigma$  に関する2次の展開係数がちょうど2倍！！



おそらく、原論文が間違っている！（∵従来から経験的に小さすぎると指摘）

# 自己相互作用必要条件と長距離漸近相互作用条件

## 自己相互作用必要条件

自己相互作用誤差のない交換エネルギー条件 ( $\rho_1$ は1電子系の密度)

$$E_x[q\rho_1] = q^2 E_x[\rho_1] \quad (0 < q \leq 1)$$

自己相互作用誤差のない相関エネルギー条件

$$H[\rho = q\rho_1] = 0$$

## 長距離漸近相互作用条件

交換エネルギーの長距離漸近相互作用条件

$$E_x \equiv \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\mathbf{r}) \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_x = -\frac{1}{2r}$$

$$v_x = \frac{\delta E_x}{\delta \rho} \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} v_x = -\frac{1}{r}$$

GGA汎関数形では  
両立しえない

密度の減衰極限( $r \rightarrow \infty$ )では、 $x_\sigma \rightarrow \infty$ なので、運動エネルギーは  
Weizsäcker運動エネルギーに近づくはず

$$\lim_{x_\sigma \rightarrow \infty} T_\sigma = T_\sigma^W = \frac{x_\sigma^2}{4}$$

自己相互作用する  
電子の密度行列を  
通して関係



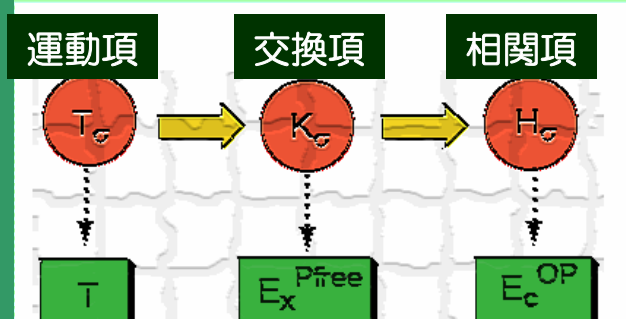
# 運動・交換・相関成分間の横断的關係

Parameter-free交換汎関数が長距離漸近相互作用条件のみ運動→交換の横断的な關係性を与えないことは、重要な物理的意味を持つ。

[T. Tsuneda, M. Kamiya, N. Morinaga, and K. Hirao, JCP, 114, 6505, 2001.]

## 自由電子領域

電子密度が緩やかに変化する領域において、運動、交換、相関のエネルギー成分間には、Parameter-free交換とOP相関を媒介とする横断的な物理關係が存在する



運動エネルギー   交換エネルギー   相関エネルギー

## 自己相互作用領域

横断的關係が成立しない領域にある電子の運動・交換・相関エネルギーについては、自己相互作用する電子の密度行列にもとづく、まったく異なる物理關係が存在する

### 自己相互作用密度行列

$$P_{1\sigma} = \rho_\sigma^{1/2}(r_1) \rho_\sigma^{1/2}(r_2)$$

$$\tau_\sigma = \tau_\sigma^W$$

$$\epsilon_x \xrightarrow{\text{large } R} -\rho_\sigma/2R$$

$$\epsilon_c^{\sigma\sigma} = 0$$

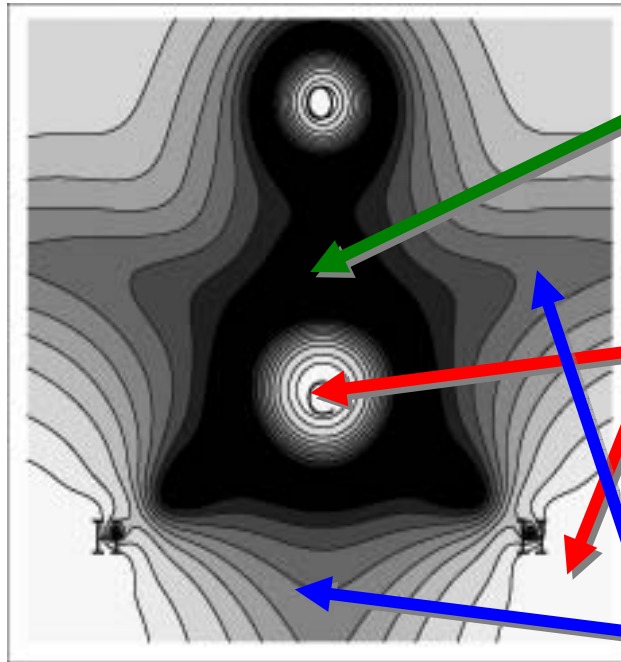
Weizsäcker運動エネルギー密度

長距離交換漸近相互作用条件

平行スピン相関ゼロ

# 分子内電子の分類

自己相互作用する電子について、全運動エネルギー密度がWeizsäcker運動エネルギー密度に近づくことを利用すると、分子内の電子は3つの領域に分類できる。



## 自由電子領域

電子が遷移金属の自由電子のようにふるまう領域。電子は平面波に近い波動関数を持ち、電子密度でポテンシャルがうまく表現できる。

## 自己相互作用領域

電子が軌道に強く束縛されている領域。電子は同じ軌道に入った逆スピン電子としか相互作用しない。

## 中間領域（長距離相互作用領域？）

離れた2電子間の相互作用の交換相互作用に占める割合が大きい領域と考えられる。

図. ホルムアルデヒド分子における  $\tau_{\sigma}^W/\tau_{\sigma}^{\text{total}}$  比の等高線図。白い領域が1に近い領域。

## 2.3. 自己相互作用誤差とその補正法

### 自己相互作用誤差

#### 自己相互作用誤差 (Self-interaction error, SIE) とは？

本来相殺されるべきCoulomb自己相互作用と交換相関自己相互作用が、交換相関汎関数を使っているために残ってしまうための誤差

[J. P. Perdew and A. Zunger, PRB, 23, 5048, 1981.]

分子軌道  $i$  について、

$$\frac{1}{2} \int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_1)\rho_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + \sum_{\sigma} E_{xc}[\rho_{i\sigma}, 0] \neq 0$$

#### 自己相互作用誤差は密度汎関数法の化学反応障壁過小評価の原因？

SIEが遷移状態エネルギーを下げるのは、遷移状態が分数占有数状態をとるからという説 [Y. Zhang and W. Yang, JCP, 109, 2604, 1998.]

一電子系電子密度  $\rho_1$  について、SIEのない交換汎関数ならば、

$$E_x[q\rho_1] = q^2 E_x[\rho_1] \quad (0 < q < 1)$$

だが、(知りうる限り) すべての既存の交換汎関数は、

$$E_x[q\rho_1] < q^2 E_x[\rho_1] \quad (0 < q < 1)$$

➡ 分数占有数状態をとる遷移状態のエネルギーを大きく見積もる

# 過去の自己相互作用補正法

## 汎関数の自己相互作用誤差部分を差し引く方法

[J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, **23**, 5048, 1981.]

$$E_{xc}^{SIC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_i \left( \frac{1}{2} \int \frac{\rho_i(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + \sum_\sigma E_{xc}[\rho_{i\sigma}, 0] \right)$$

問題点：化学計算においては、SCFにおける軌道のユニタリ変換の効果が無視できないため、軌道の局所化のプロセスが必要。

## 最適化有効ポテンシャル法にもとづく方法（後述）

[J. B. Krieger, Y. Li, G. J. Iafrate, Phys. Rev. A, **46**, 5453, 1992.]

KLI近似した最適化有効ポテンシャル（OEP）法にもとづき、汎関数を軌道依存にしたのち、自己相互作用を取り除く方法。

問題点：軌道依存への変換プロセスに時間がかかりすぎる。

## 電子密度からあらわに1電子分を差し引く方法（既述）

[E. Fermi and E. Amaldi, Accad. Ital. Rome **6**, 117, 1934; U. Ludin and O. Eriksson, IJQC, **81**, 247, 2001]

電子密度を $\rho$ から $\rho(N-1)/N$ に。

# 領域的自己相互作用補正 (RSIC) 法

運動エネルギー密度  $\tau_\sigma^{total}$  が Weizsäcker 運動エネルギー密度  $\tau_\sigma^W$  に近づく空間領域を自己相互作用領域とみなし、その領域の交換汎関数を補正する

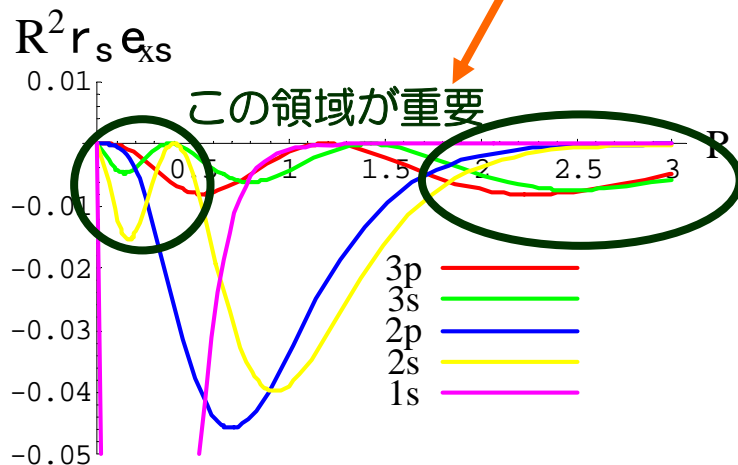
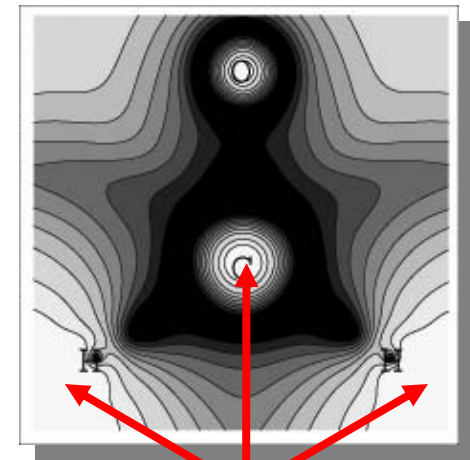
[T. Tsuneda, M. Kamiya and K. Hirao, J. Comput. Chem., 24, 1592, 2003;  
T. Tsuneda, N. Kawakami and K. Hirao, in preparation.]

自己相互作用する電子は、水素様原子軌道中のように振舞うと仮定

$$\psi_\sigma^{1s} = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \exp(-\alpha r), \quad \psi_\sigma^{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} Z^{3/2} (2 - Zr) \exp(-Zr/2), \quad \dots$$

この軌道に関して厳密な交換エネルギー密度が存在

$$\varepsilon_{x\sigma}^{SIC}(r) = -\frac{\rho_\sigma}{2r} [1 - (1 + \alpha r) \exp(-2\alpha r)], \quad \dots$$

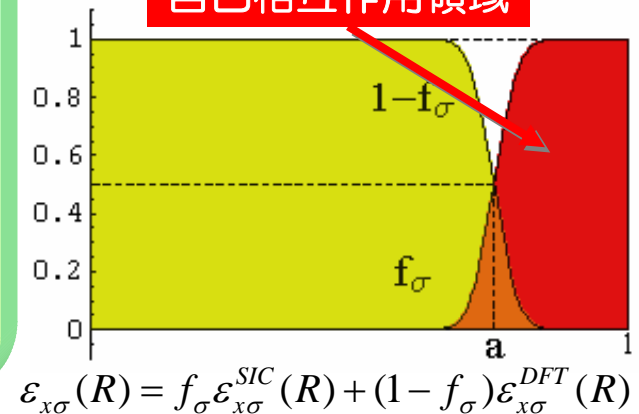


$t_\sigma = \tau_\sigma^W / \tau_\sigma^{total}$  に依存する分割関数  $f_\sigma$  により、自己相互作用交換を混ぜ合わせる

$$f_\sigma = \frac{1}{2} (1 + \text{erf}[\frac{5(t_\sigma - a)}{1 - a}])$$

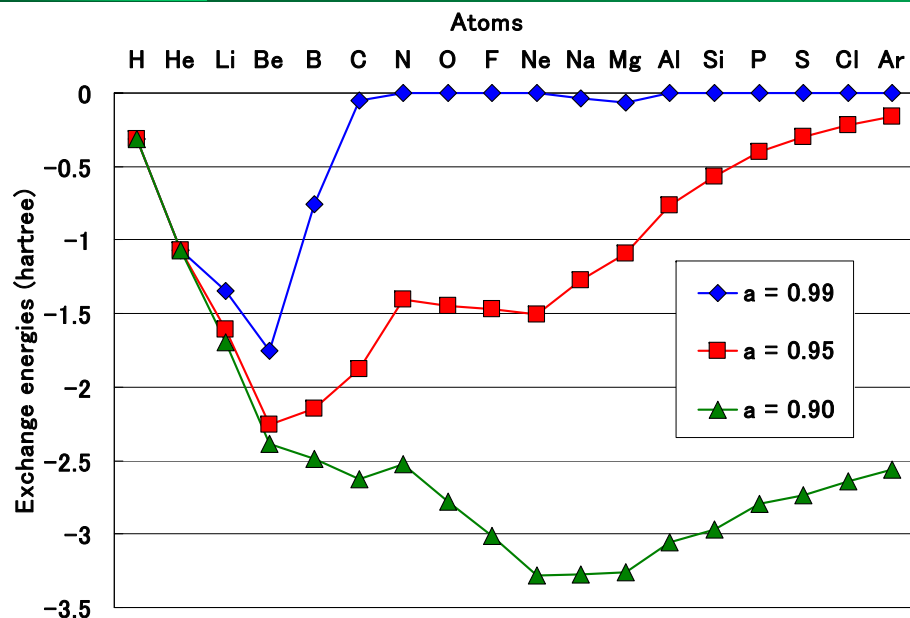
( $0 < a < 1$ )

自己相互作用領域



$$\varepsilon_{x\sigma}(R) = f_\sigma \varepsilon_{x\sigma}^{SIC}(R) + (1 - f_\sigma) \varepsilon_{x\sigma}^{DFT}(R)$$

# 原子の自己相互作用領域のエネルギー



原子の自己相互作用領域の交換エネルギー計算値 (Slater型HF軌道)  
電子が自己相互作用のみ行なう領域の交換エネルギーは、原子が重くなるにつれて明らかに減少する

交換自己相互作用に $\varepsilon_{1s}$ のみ使った場合

交換自己相互作用に2s軌道以降も使った場合

反応	BOP	B3LYP	RSIC1	RSIC2	実験値
$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-2.0	4.3	8.0	6.4	8.6
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.7	-3.2	4.1	2.0	1.4
$\text{CHF}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{OH}$	0.8	6.0	11.5	7.2	11.5
$\text{PH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{PH}_2 + \text{H}_2$	-0.6	2.6	3.6	-	3.2
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}$	-2.9	0.3	4.5	-	8.3

RSIC法は反応障壁エネルギー計算値を改善するが、改善しない反応もある  
↓  
SIEが唯一の原因ではない!?

化学反応障壁エネルギー計算値 (kcal / mol, 零点補正、6-311++(2d,2p)基底)