

# 密度汎関数理論の基礎

物質の電子状態を決定することは、多くの物性を理解する上で欠かせないものである。電子状態を解く手法の基礎となる理論で現代主流なものが密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) であり、物理に限らず、化学や工学といった広範な領域において用いられている。本稿では、DFT の基礎理論の概要を紹介する。

## 1 多電子系の Schrödinger 方程式

まずはじめに、物質の電子状態を記述する Hamiltonian を導入し、そこから電子系と原子核に Schrödinger 方程式を分離することを試みる。続いて、分離された電子系の Schrödinger 方程式の解を近似的に求めるための手続きとして、変分法による基底状態波動関数の探索法を紹介する。変分法は、DFT のアイデアの元となった、Hohenberg-Kohn の定理の証明の中でも用いられており、DFT の基礎理論の理解において重要である。

**■ 理論の出発点** 物質の電子構造に関するどのような問題も、時間を含む Schrödinger 方程式により記述できるが、多くの場合、時間を顕に含まない形の相互作用を持つ原子や分子が対象なので、ここでは時間を含まない Schrödinger 方程式を考える。原子核と電子からなる系の Hamiltonian

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

を出発点にして議論を進めていく (この時点で、非相対論近似を行っていることに注意してもらいたい)。 $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$  と  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_I\}$  は、それぞれ各電子と各原子核の座標の集合を表す。 $\hat{T}_N$  と  $\hat{T}_e$  は、それぞれ原子核と電子の運動エネルギー演算子を表し、以下のように与えられる:

$$\hat{T}_N = \sum_J \frac{\hat{p}_J^2}{2M_J} = - \sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 \quad (2)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (3)$$

ここで、 $M_I$  と  $m_i$  はそれぞれ原子核と電子の質量を表す。また、 $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  は系全体のポテンシャルエネルギーであり、

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i, I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4)$$

のように与えられる。第一項は原子核間、第二項は電子-原子核間、第三項は電子間の相互作用である。 $e$ 、 $Z_I$  はそれぞれ電荷素量と原子番号である。表記を簡単にするために、第二項と第三項を

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$V_{\text{ext}} = \sum_{i, I} v_{\text{ext}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|) = - \sum_{i, I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

と表しておく。ここでは、 $e = \hbar = 1$  とする単位系（Hartree 単位系）を用いた。系の波動関数  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  が満たす、時間を含まない Schrödinger 方程式

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5)$$

を解くことができれば、物質の示す多種多様な性質を理解することができる。しかし、一般にこれを厳密に解くことはできないので、様々な近似を施す事になってくる。

■ **断熱近似** 原子核は電子に比べて質量が大きく、そのため運動エネルギーが電子のものに比べて小さい。そこで、(1) の Hamiltonian において  $\hat{T}_N$  を無視することにしよう。

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \hat{T}_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (6)$$

上記の Hamiltonian が与える Schrödinger 方程式は

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (7)$$

である。ここで、 $\hat{H}_e$  の変数の  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{R}$  の間がセミコロン「;」になったのは、方程式を解く過程において  $\mathbf{R}$  を定数とみなすという意味である。(7) の方程式を、各原子核のあらゆる配置  $\mathbf{R}, \mathbf{R}', \mathbf{R}'', \dots$  に対して解いて得られる  $E_e(\mathbf{R})$  を、 $\mathbf{R}$  に対してプロットしたものが、断熱ポテンシャルである<sup>1</sup>。なお、 $E_e(\mathbf{R})$  はしばしば電子系のエネルギーと呼ばれるが、ここでは原子核間の相互作用エネルギーも含んでいることに注意されたい。

(5) の解  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  を、(7) の解の組み合わせ  $\{\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\}$  の線形結合で表せるとしよう：

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \phi_n(\mathbf{R})\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (8)$$

$\phi_n(\mathbf{R})$  は展開係数を表す。 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  が満たすべき方程式は (5) の Schrödinger 方程式なので、(8) を (5) に代入すると

$$\left[ -\sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \sum_n \phi_n(\mathbf{R})\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_n \phi_n(\mathbf{R})\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow -\sum_n \sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 \left( \phi_n(\mathbf{R})\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) + \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\} \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \\ = E \sum_n \phi_n(\mathbf{R})\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (10)$$

左辺第一項を微分し、さらに左辺第二項について (7) の Schrödinger 方程式より、電子系によるポテンシャルエネルギー  $E_e(\mathbf{R})$  になることを踏まえると

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow -\sum_n \sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \left( \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J^2 \phi_n(\mathbf{R}) + 2\nabla_J \phi_n(\mathbf{R}) \cdot \nabla_J \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\ \left. + \phi_n(\mathbf{R}) \nabla_J^2 \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right) + \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) E_e(\mathbf{R}) \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (11)$$

<sup>1</sup>Hamiltonian 中の  $V$  と混合しないように注意。

(11) 式の両辺に左から  $\Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  をかけて電子座標  $\mathbf{r}$  で積分すると

$$-\sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \left[ \nabla_J^2 \phi_m(\mathbf{R}) + 2 \sum_n \nabla_J \phi_n(\mathbf{R}) \cdot \int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right. \\ \left. + \sum_n \phi_n(\mathbf{R}) \int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J^2 \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right] + \phi_m(\mathbf{R}) E_e(\mathbf{R}) = E \phi_m(\mathbf{R}) \quad (12)$$

となる。ここで、

$$A_{mn}(\mathbf{R}) = \sum_J \frac{\hbar^2}{M_J} \int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_J \quad (13)$$

と

$$B_{mn}(\mathbf{R}) = \sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J^2 \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (14)$$

を定義すると、(12) は

$$-\sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 \phi_m(\mathbf{R}) + \sum_n (A_{mn}(\mathbf{R}) + B_{mn}(\mathbf{R})) \phi_n(\mathbf{R}) + \phi_m(\mathbf{R}) E_e(\mathbf{R}) = E \phi_m(\mathbf{R}) \quad (15)$$

のように書き直される。注釈<sup>2</sup> で示すように、(13) の対角要素  $A_{nn}$  は 0 であることがわかる。(13) と (14) の非対角要素を 0 とみなすのが断熱近似であり、これは原子核の運動により異なる電子状態間の遷移が起きないことを仮定することに対応する。非対角要素がなくなることで、 $\phi_m(\mathbf{R})$  は一つの電子波動関数  $\Psi_{em}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  のみから決まる。

さらに、(14) の対角要素までも 0 とみなす近似は Born-Oppenheimer 断熱近似と呼ばれ、これにより、 $\phi_m(\mathbf{R})$  を与える方程式

$$\left[ -\sum_J \frac{\hbar^2}{2M_J} \nabla_J^2 + E_e(\mathbf{R}) \right] \phi_m(\mathbf{R}) = E \phi_m(\mathbf{R}) \quad (21)$$

---

2

$$A_{mn}(\mathbf{R}) = \sum_J \frac{\hbar^2}{M_J} \int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \cdot \nabla_J \quad (16)$$

の対角要素が 0 になることを示す。このためには、

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{em}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_J \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0 \quad (17)$$

となることを示せばよい。 $\Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  は規格化条件

$$\int d\mathbf{r} \Psi_{en}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 1 \quad (18)$$

を満たす。両辺を原子核の座標で微分すると

$$\int d\mathbf{r} \frac{\partial \Psi_{en}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} \Psi_{en}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = 0 \quad (19)$$

縮退のない場合、時間に依存しない Schrödinger 方程式の解は実関数で書けるので

$$\int d\mathbf{r} \frac{\partial \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \int d\mathbf{r} \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = 2 \int d\mathbf{r} \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_{en}(\mathbf{r}; \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = 0 \quad (20)$$

よって (17) が示せたので、(16) が示せたことになる。

が得られる。これを、各電子状態  $m$  に対する原子核の方程式であり、 $\phi_m(\mathbf{R})$  を原子核の波動関数と解釈する。以上のように、原子核と電子を含む系の運動に関する方程式が、原子核の方程式 (21) と電子の方程式 (7) に分離された。<sup>3</sup>

### ■ 第二量子化

以降は、原子核の座標を固定した場合の Schrödinger 方程式 (7) を解くことを考える。つまり、原子核が作る外部ポテンシャル  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  の元での多電子系の問題を考えるのである。煩雑さを避けるため、何も断りのない限り  $\hat{H}_e$  を  $\hat{H}$ 、 $\Psi_e$  を  $\Psi$ 、 $E_e$  を  $E$  と表すことにする。また、以降は場の演算子を用いた第二量子化で表すことにする：

$$\begin{aligned}\hat{H}_\lambda &\equiv \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \lambda \hat{V}_{ee} \\ &= \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) + \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \lambda \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (23)$$

$\sigma$  は電子の持つスピンを表す。また、電子間相互作用の効き方を調整するためのパラメータ  $\lambda \in [0, 1]$  を導入した。

電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (24)$$

である。 $\hat{n}(\mathbf{r})$  は第二量子化表示での電子密度演算子

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (25)$$

である。

**■ 波動関数の変分原理** 断熱近似により、系の運動を原子核と電子のものに分離でき、電子系の方程式は、固定された各原子核に対して解けば良いことがわかった。しかし、多体系の Schrödinger 方程式を解く難しさは残されたままである。そこで実際は、以下で述べる変分法に基づき、系の基底エネルギーを試行波動関数に対して最小化し、解となる波動関数を近似的に求めるという方法がしばしば用いられる。

ある試行波動関数  $\tilde{\Psi}$  が与えられたとする。 $\tilde{\Psi}$  によるエネルギー期待値は

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (26)$$

で与えられる。このとき、次の重要な定理を証明することができる：

<sup>3</sup>原子核の運動については、実際のシミュレーション（例えば分子動力学法など）では古典的な運動方程式

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = \mathbf{F}_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_e(\mathbf{R}) \quad (22)$$

により記述していることが多い印象である。電子に関する効果は力の中に含まれており、DFT の枠組みで原子核が電子系から受ける力（Hellman-Feynman 力と呼ばれる）を求め、上述の古典運動方程式を解く第一原理分子動力学法も有名である。

### 波動関数の変分原理

$E[\tilde{\Psi}]$  の最小値は、基底状態のエネルギー  $E_0$  を与える。

$$\min_{\tilde{\Psi}} E[\tilde{\Psi}] = E_0 \quad (27)$$

なお、 $E[\tilde{\Psi}]$  の最小値を与える波動関数は基底状態のものである。

*Proof.*  $|\Psi\rangle$  が次のように展開できるとする。

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_k \langle \Psi_k | \tilde{\Psi} \rangle |\Psi_k\rangle \quad (28)$$

ここで、 $|\Psi_k\rangle$  は Hamiltonian  $\hat{H}$  の固有ケット

$$\hat{H} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad (29)$$

である。 $|\Psi_k\rangle$  は規格化されているものとする。エネルギー期待値を計算すると

$$E[\tilde{\Psi}] = \frac{\sum_k |\langle \Psi_k | \tilde{\Psi} \rangle|^2 E_k}{\sum_k |\langle \Psi_k | \tilde{\Psi} \rangle|^2} = \frac{\sum_k |\langle \Psi_k | \tilde{\Psi} \rangle|^2 (E_k - E_0)}{\sum_k |\langle \Psi_k | \tilde{\Psi} \rangle|^2} + E_0 \geq E_0 \quad (30)$$

最後の不等式は、 $E_0$  が最低値のエネルギーであるため、 $E_k - E_0$  が正であることを用いた。等号が成立するときは、 $|\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi_0\rangle$  のとき、すなわち試行ケットベクトルが基底状態のケットベクトルに一致するときである。□

ある試行波動関数  $\tilde{\Psi}$  を与えると  $E[\tilde{\Psi}]$  の値を計算できる。つまり、 $E[\tilde{\Psi}]$  は  $\tilde{\Psi}$  の汎関数である。 $\tilde{\Psi}$  を様々に変化させて  $E[\tilde{\Psi}]$  が最小値を取るときの値が基底状態のエネルギーである。停留条件はまさにシュレーディンガー方程式を与える。

## 2 Hohenberg-Kohn の定理

密度汎関数理論 (DFT) では、エネルギーを与える物理量として電子密度を考える。エネルギーを電子密度の汎関数として与えれば、変分原理に基づき系のエネルギーが求まる。これを定式化したものが Hohenberg-Kohn (HK) の定理と呼ばれるものである。

### ■ Hohenberg-Kohn の第 1 定理と $v$ 表示可能性

$v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  を与えると  $\hat{H}_\lambda$  の形が指定されることになり、その解となる基底状態の波動関数  $|\Psi_\lambda\rangle$  が原理上決まり、電子密度演算子  $\hat{n}(\mathbf{r})$  の期待値を取ることによって電子密度  $n_\lambda(\mathbf{r})$  が一意に決定される。よって、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \mapsto n_\lambda(\mathbf{r})$  の写像が成り立つといえる。HK の定理の前半 (第一定理) は、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \mapsto n_\lambda(\mathbf{r})$  の逆写像が成り立つことを主張するものである。すなわち、電子密度  $n_\lambda(\mathbf{r})$  を実現するような外場  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  は (定数差を除いて) 一意に定まるといえることである。

HK の定理において注意すべき点は、電子密度を与えると、必ずそれを再現する外場  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  が少なくとも 1 つ存在するという前提の元で証明がなされていることである。このような密度は  $v$  表示可能な密度と呼ばれ、その集合を  $\mathcal{A}_N$  と表す。 $v$  表示可能でない密度に対しては HK の定理は何も述べていない。また、ここでは基底状態に縮退がないことを仮定する。

証明の方針は、「 $n_\lambda(\mathbf{r})$ を再現するような外部ポテンシャルは2つある」と仮定し、矛盾を導くことで、真であることを示す。そこで、定数の差以上に異なる二つの外部ポテンシャル  $v_{\text{ext}}$  と  $v'_{\text{ext}}$  を考える。

系が  $v_{\text{ext}}$  ( $v'_{\text{ext}}$ ) を外部ポテンシャルとして持つときの基底状態を  $|\Psi\rangle$  ( $|\Psi'\rangle$ ) とする。すると、 $\Psi \neq \Psi'$  である<sup>4</sup>。これを示すため、「 $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$ 」と仮定し矛盾を導く。 $|\Psi\rangle$  を解とするシュレーディンガー方程式は

$$(\hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee}) |\Psi\rangle + \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Psi\rangle = E_0^{\lambda} |\Psi\rangle \quad (31)$$

であるが  $|\Psi'\rangle$  を解とする方程式は仮定より

$$(\hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee}) |\Psi\rangle + \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Psi\rangle = E_0^{\lambda'} |\Psi\rangle \quad (32)$$

である。辺々引くと

$$\sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + E_0^{\lambda'} - E_0^{\lambda}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) |\Psi\rangle = 0 \quad (33)$$

となる。よって、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = E_0^{\lambda} - E_0^{\lambda'}$  となるが、二つの外部ポテンシャルが定数の差以上に異なるという仮定と矛盾する。よって  $|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle$  である。

$\Psi$  と  $\Psi'$  が同じ密度  $n_\lambda(\mathbf{r})$  を与えることになるので

$$\begin{aligned} E_0^{\lambda} &= \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \Psi | \hat{H}_\lambda | \Psi \rangle \\ &< \langle \Psi' | \hat{H}_\lambda | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi' \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi' | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi' \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n_\lambda(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}'_\lambda | \Psi' \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &< \langle \Psi | \hat{H}'_\lambda | \Psi \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int n_\lambda(\mathbf{r}) v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n_\lambda(\mathbf{r}) (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= \langle \Psi | \hat{H}_\lambda | \Psi \rangle = E_0^{\lambda} \end{aligned} \quad (34)$$

のように、 $E_0^{\lambda} < E_0^{\lambda'}$  となり矛盾が生じる<sup>5</sup>。不等号が等号付きではないのは、基底状態が非縮退であることを前提としていることに由来する。この矛盾により、一番はじめにした仮定、すなわち「 $n_\lambda(\mathbf{r})$ を再現する

<sup>4</sup>数学的には、unique continuation theorem と呼ばれる定理より示される。

<sup>5</sup>二つ目の等号の外部ポテンシャルの項については、以下のように確認できる：

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\ &= N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\ &= \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\ &= \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \\ &= \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

ような外部ポテンシャルは2つある」が否定されたことになる。つまり、 $v$ 表示可能な電子密度を再現する  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  は一意に決まる。この写像(全射)を  $n_\lambda(\mathbf{r}) \mapsto v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda)$  と表記する。

■ **Hohenberg-Kohn の第 2 定理** HK の第 1 定理により、 $v$  表示可能な電子密度  $n_\lambda(\mathbf{r})$  が特定されれば外部ポテンシャルが決まる。よって、 $n_\lambda(\mathbf{r}) \mapsto v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda) \mapsto |\Psi_\lambda\rangle$  の写像が成り立つ。よって、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda)$  や基底状態  $|\Psi_\lambda\rangle$  は、 $n_\lambda(\mathbf{r})$  の汎関数とみなせる。そのため、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda; [n_\lambda(\mathbf{r})])$ 、 $|\Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})]\rangle$  と表記する。 $|\Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})]\rangle$  で期待値を取った量も  $n_\lambda(\mathbf{r})$  の汎関数とみなせる。そこで、何かしらの外場  $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda)$  で与えられる  $\hat{H}'_\lambda$  の期待値を取った量

$$E'[n_\lambda(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] | \hat{H}'_\lambda | \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] \rangle \equiv F_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] + \int v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda) n_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{for } n_\lambda(\mathbf{r}) \in \mathcal{A}_N \quad (35)$$

を定義しよう。これはエネルギー密度汎関数の定義である。ただし、 $n_\lambda(\mathbf{r})$  は  $\int d\mathbf{r} n_\lambda(\mathbf{r}) = N$  と<sup>6</sup>全ての点  $\mathbf{r}$  に対して  $n_\lambda(\mathbf{r}) \geq 0$  を満たすものとする。注意すべき点は、今考えている  $\hat{H}'_\lambda$  に含まれる  $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda)$  は、必ずしも  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda; [n_\lambda(\mathbf{r})])$  と一致しないということである。

2つ目で新たに定義した汎関数

$$F_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] \rangle \quad \text{for } n_\lambda(\mathbf{r}) \in \mathcal{A}_N \quad (36)$$

は、物質と一対一に対応する  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  とは関係なく、単に電子系の性質で決まるものである。

$\hat{H}'_\lambda$  の基底状態を  $|\Psi'_\lambda\rangle$ 、その電子密度を  $n_0^\lambda(\mathbf{r})$ 、エネルギーを  $E_0^\lambda$  とする。HK の第一定理より基底状態は  $|\Psi'_\lambda[n_0^\lambda(\mathbf{r})]\rangle$  と書ける。すると、波動関数に関する変分原理から

$$E'[n_\lambda(\mathbf{r})] = \langle \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] | \hat{H}'_\lambda | \Psi_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})] \rangle \geq \langle \Psi'_\lambda[n_0^\lambda(\mathbf{r})] | \hat{H}'_\lambda | \Psi'_\lambda[n_0^\lambda(\mathbf{r})] \rangle = E_0^\lambda \quad (37)$$

が直ちにわかる。まとめると、(35) のエネルギー密度汎関数に対し、密度に関する変分原理

$$E'[n_\lambda(\mathbf{r})] \geq E_0^\lambda \quad \text{at } n_\lambda(\mathbf{r}) = n_0^\lambda(\mathbf{r}) \quad (38)$$

が成り立つ。以上が HK の第 2 定理と呼ばれるものの内容である。

### 3 Levy の制限付き探索法

#### ■ N 表示可能性

HK の定理により、もし  $F_\lambda[n_\lambda(\mathbf{r})]$  の汎関数系がわかっているならば、 $n_\lambda(\mathbf{r})$  についての最適化問題を解くことで、基底状態における電子密度とエネルギーが得られることになる。

しかし、HK の定理の適用範囲が  $v$  表示可能な密度に限定されているため、最適化問題を実際に解くことは簡単な話ではない。まず、 $v$  表示可能でない密度に対して変分原理が成り立つかどうかは何も言っていない。 $v$  表示可能でない密度が最低エネルギーを与えないことは保証していないのである。何かしらの  $n_\lambda(\mathbf{r})$  を与えたとする。これが  $v$  表示可能でない場合、最低エネルギーは与えるが正しくない密度解を得てしまう、などといった可能性がある。そこで、 $v$  表示可能な密度の範囲のみで変分の実行を試みたい。これが  $v$  表示可能であるかどうか分からない限り、変分原理を適用できないが、与えた  $n_\lambda(\mathbf{r})$  が  $v$  表示可能かどうかを確認することは容易ではない。

このような問題を打破するために、Levy らは、最適化問題を解く際の密度の定義域を「N 表示可能」と呼ばれるものに拡張するというアイデアを考案した。N 表示可能な密度とは、「ある N 電子系の電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与えたとき、(24) の関係からこの  $n(\mathbf{r})$  を再現するような N 電子系の波動関数  $|\Psi\rangle$  が少なくとも 1 つ存在する」というものである。N 表示可能な密度の集合を  $\mathcal{I}_N$  と表すことにする。数学的には、

$$n(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \int |\nabla \{n(\mathbf{r})^{\frac{1}{2}}\}|^2 d\mathbf{r} < \infty \quad (39)$$

<sup>6</sup>いわゆる電荷保存則を表す。

を満たすような密度が  $\mathcal{I}_N$  に含まれることが知られている。なお、 $N$  ( $v$ ) 表示可能な密度の定義から、ある電子密度が  $v$  表示可能ならば、それは  $N$  表示可能でもあることは容易にわかる。

### ■ 制限付き探索法

$n(\mathbf{r}) \in \mathcal{I}_N$  に対して、変分原理を考える。出発点は前述した波動関数に関する変分原理である。規格化条件を満たす  $N$  電子系のありとあらゆる波動関数  $|\Psi\rangle$  (このような波動関数の集合を  $\{|\Psi\rangle\}$  と表す) に対し、

$$E_0^\lambda = \min_{\{|\Psi\rangle\}} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad (40)$$

を考える。

$|\Psi\rangle$  から、(24) の関係を用いて電子密度  $n(\mathbf{r})$  を計算する。このような  $n(\mathbf{r})$  は  $N$  表示可能な密度全体を網羅している。集合  $\{|\Psi\rangle\}$  の要素は、どのような  $n(\mathbf{r}) (\in \mathcal{I}_N)$  の値を取るかによって分類することを考えることができる。つまり、次のような  $\{|\Psi\rangle\}$  の部分集合を定義することができる：

$$\{|\Psi\rangle\}_{n(\mathbf{r})} \equiv \{|\Psi\rangle : n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle\} \quad (41)$$

この部分集合について、 $n(\mathbf{r})$  を  $\mathcal{I}_N$  全体で動かすと  $\{|\Psi\rangle\}$  全体を網羅する事になる。

さて、このように分解された集合を用いて (40) を書き直すと

$$\begin{aligned} E_0^\lambda &= \min_{\{n(\mathbf{r})\}} \min_{\{|\Psi\rangle_{n(\mathbf{r})}\}} \left[ \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \right] \quad \text{for } n(\mathbf{r}) \in \mathcal{I}_N \\ &\equiv \min_{\{n(\mathbf{r})\}} \left[ F_\lambda[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}} n(\mathbf{r}) \right] \end{aligned} \quad (42)$$

となる。ここで

$$F_\lambda[n(\mathbf{r})] \equiv \min_{\{|\Psi\rangle_{n(\mathbf{r})}\}} \langle \Psi | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad \text{for } n(\mathbf{r}) \in \mathcal{I}_N \quad (43)$$

を導入した。 $n(\mathbf{r})$  が  $v$  表示可能ならば、(41) の集合に含まれるものは  $n(\mathbf{r})$  から一意に決まる  $|\Psi[n(\mathbf{r})]\rangle$  だけ1つである。よってこのとき、(43) は (36) に一致する。したがって、エネルギー汎関数 (35) において、 $F_\lambda[n]$  の項を (43) で置き換えてやれば、エネルギー汎関数の定義域を  $\mathcal{A}_N$  から  $\mathcal{I}_N$  に拡張できたことになる。

## 4 Thomas-Fermi モデル

ここまでの流れを大まかな流れをまとめると、ある条件を満たす電子密度  $\rho(\mathbf{r})$  は、その元となる外場、さらにその基底状態のエネルギーを決める (HK の定理)。言い換えると、 $\rho(\mathbf{r})$  は変分原理

$$\delta\{E[\rho] - \mu(N[\rho] - N)\} = 0 \quad (44)$$

の解である。ここで  $\mu$  は Lagrange の未定乗数法であり、 $N[\rho] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})$  である。エネルギーは

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (45)$$

であり、 $T[\rho(\mathbf{r})]$  と  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  はそれぞれ運動エネルギーと電子間相互作用を表す。第二項目は外場による電子のポテンシャルエネルギーを表す。残された課題は、この  $T[\rho(\mathbf{r})]$  と  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  の具体的な形を得ることである。

電子間相互作用  $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$  の内、古典的なクーロン相互作用を表す項は

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (46)$$

である。したがって、エネルギー密度汎関数を得ることにおいて、電子間相互作用の非古典的な部分と運動エネルギーを  $\rho$  によりどう与えるかが課題である。

エネルギーを密度により与えた最初の理論は、1920 年代に Thomas と Fermi により考案されたモデル (Thomas-Fermi モデル) である。この Thomas-Fermi (TF) モデルは DFT の概念の根源となった。<sup>7</sup>

TF モデルでは、次のようなモデルを考える。まず、空間を微小体積  $\Delta V = l^3$  をもつ多数の小さな立方体のセルに分割する。各セルの中には電子が  $\Delta N$  個閉じ込められており、均一に分布しているとする。 $\Delta N$  は異なるセル間で違っていてもよい。また、電子は 0 K の自由 Fermi 粒子として振る舞うものとする。すなわち、以下の Fermi-Dirac 分布関数に従う：

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases} \quad (T = 0) \quad (47)$$

セルの電子は以下の Schrödinger 方程式に従う：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(x, y, z) = \varepsilon\psi(x, y, z) \quad (48)$$

この偏微分方程式は変数分離可能な形であり、 $\psi(x, y, z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z)$ 、 $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$  のように分離する。 $x$  方向について (48) を分離した式

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -k^2\psi(x)$$

について ( $k = \sqrt{2m\varepsilon_x}/\hbar$  とおいた)、両辺に  $\psi(x)$  の  $x$  に関する一階微分をかけ、式変形すると

$$\frac{d}{dx} \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right\} = \frac{d}{dx} \left\{ -k^2 \frac{1}{2} \psi^2 \right\}$$

<sup>7</sup>密度汎関数理論により、物理量が電子密度で原理的に計算ができることは示されたのは 1964 年である (HK の定理)。

$$\frac{d}{dx} \left\{ \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 + k^2 \psi^2 \right\} = 0$$

よって、 $x$  に依らない定数  $A$  を用いて

$$\left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 + k^2 \psi^2 = A$$

と表せることになる。両辺を  $A$  で割って

$$\left( \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left( \frac{k\psi}{\sqrt{A}} \right)^2 = 1$$

これより  $\psi$  と  $d\psi/dx$  はそれぞれ、 $x$  に依存するパラメータ  $\theta$  を用いて、

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{A} \cos \theta, \quad \psi = \frac{\sqrt{A}}{k} \sin \theta$$

と表せる。 $\psi = \sqrt{A} \sin \theta / k$  の一階微分が  $\sqrt{A} \cos \theta$  に一致することから、定数  $\delta$  を用いて

$$\theta = kx + \delta$$

と決まる。これより波動関数は

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{A}}{k} \sin(kx + \delta) \quad (49)$$

のように得られる。境界条件  $\psi(0) = 0$  より  $\delta = 0$  となり、さらに  $\psi(l) = 0$  から  $kl = n_x \pi$  ( $n_x$  は 1 以上の整数) のように、量子数  $n_x$  とエネルギー  $\varepsilon_x$  の関係が決まる。 $y, z$  方向も同様にエネルギーと量子数の関係を求めると、箱の中の電子のエネルギー準位が

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \equiv \frac{\hbar^2}{8ml^2} R^2 \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots) \quad (50)$$

となることが分かる。2 番目の等号は  $R$  の定義を表す。

量子数が非常に大きいとき、エネルギー  $\varepsilon$  以下にある状態数は、 $(n_x, n_y, n_z)$  空間の半径  $R$  の  $1/8$  球の体積として近似できる：

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}} \quad (51)$$

エネルギーが  $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$  の範囲にある状態数は

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \approx \frac{\pi}{4} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \delta\varepsilon \quad (52)$$

である。 $g(\varepsilon)$  はエネルギーの状態密度である。

以上より、セル内の電子のエネルギー  $\Delta E$  を求める準備が整った。Fermi-Dirac 分布関数とエネルギー状態密度を用いると

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\pi}{2} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{\pi}{5} \left( \frac{8ml^2}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{5}{2}} \quad (53)$$

のように求まる。積分記号の前の2は各エネルギー準位が2重占有されていることに由来する。

セル内の電子数  $\Delta N$  は

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\pi}{2} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{\pi}{3} \left( \frac{8ml^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_F^{\frac{3}{2}} \quad (54)$$

$\Delta E$  と  $\Delta N$  から  $\varepsilon_F$  を消去すると、

$$\Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F = \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} l^3 \left( \frac{\Delta N}{l^3} \right)^{\frac{5}{3}} \quad (55)$$

となる。(55)は各セルにおける電子密度  $\Delta N/l^3$  と運動エネルギーの関係を与えているとみることができる。全セルからの寄与を合計すると

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int \rho^{\frac{3}{5}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad C_{\text{TF}} = \frac{3h^2}{10m} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} l^3 \quad (56)$$

$\Delta V \rightarrow 0$  で  $\rho = \Delta N/\Delta V$  が有限の値を取るという極限操作を行ない、和を積分に変えた。これがTFモデルにおける運動エネルギー汎関数であり、電子の運動エネルギーが電子密度によって表せた。

一方、電子間相互作用  $V_{ee}[\rho]$  については、非古典的な寄与を無視し、(46)で与えられる古典的な寄与  $J[\rho]$  のみで表せるとする。以上より、外場  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  における電子の全エネルギーは

$$E_{\text{TF}} = C_{\text{TF}} \int \rho^{\frac{3}{5}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} e^2 \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (57)$$

となる。これがTFモデルにおけるエネルギー汎関数である。

基底状態の電子密度とエネルギーは変分原理

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[\rho] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (58)$$

により得られると考える。 $\mu$ はLagrangeの未定乗数である。

TFモデルに対しては多くの改良が試みられてきた。しかし、TFモデルは原子の殻構造や化学結合を上手く再現することが出来なかった。これらの問題は、運動エネルギー項の近似が悪いことに起因する。

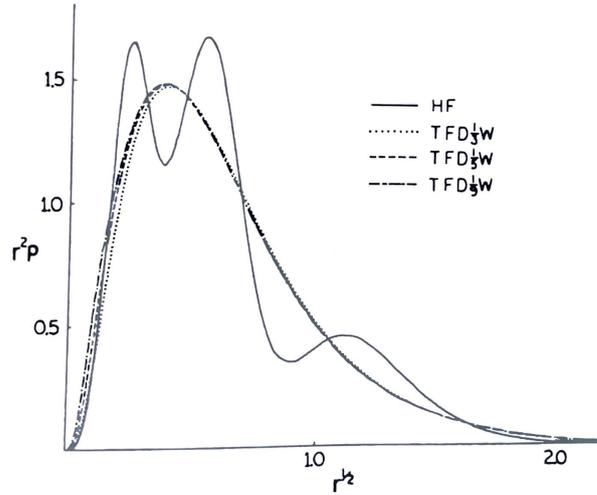


図 1: Ar の電子密度 (W. Yang, 1986)。

## 5 Kohn-Sham 法

前節で見たように、Thomas と Fermi はエネルギーを密度の汎関数として与えるために、運動エネルギーと電子間相互作用の近似式を明示的に与えた。しかし、この方法では、運動エネルギー汎関数の定量性が悪いことに起因し、原子や分子の物理化学的性質を上手く再現することが出来ない。そこで Kohn と Sham は、運動エネルギーを TF モデルとは全く異なるアプローチで計算する枠組みを与えた。

### ■ 断熱接続

Kohn-Sham 法では、電子間相互作用のある系と無い系の基底状態の間を考える。そこで、以下の断熱接続という考え方が関係してくる。

第二量子化で表示したハミルトニアンを導入する際、電子間相互作用の効き方を調整するパラメータ  $\lambda$  を導入した。ある電子密度  $n(\mathbf{r})$

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\sigma} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (59)$$

が 1 つ与えられている状況を考える。 $\lambda \in [0, 1]$  を満たす  $\lambda = \lambda_i$  に対し、外部ポテンシャル  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda_i; [n(\mathbf{r})])$ 、及び基底状態  $|\Psi_{\lambda_i}[n(\mathbf{r})]\rangle$  が一意に決まり、これが  $[0, 1]$  内の各  $\lambda_i$  において成り立つと仮定する。すると、 $\lambda$  を 0 から 1 まで、電子密度  $n(\mathbf{r})$  が変化しないように、変化させるようなものと考えることができる。また、 $\lambda$  の値に応じて  $|\Psi_{\lambda}[n(\mathbf{r})]\rangle$  も変わってくるが、その変化が連続的であることも仮定する。以降、特筆する必要の無い限り、汎関数の引数の  $n(\mathbf{r})$  を省略して表記する。

まず、

$$\frac{dF_{\lambda}}{d\lambda} = \langle \Psi_{\lambda} | \hat{V}_{ee} | \Psi_{\lambda} \rangle \quad (60)$$

が成り立つ。これは、 $F_\lambda$  の  $\lambda$  に関する変分をとることで示される：

$$\begin{aligned}
\delta F_\lambda &= \delta \left\{ \langle \Psi_\lambda | \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r} : \lambda) | \Psi_\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda) n(\mathbf{r}) \right\} \\
&= E_0^\lambda \delta \left\{ \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \right\} + \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle \delta \lambda + \langle \Psi_\lambda | \delta \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi_\lambda \rangle - \int d\mathbf{r} \delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda) n(\mathbf{r}) \\
&= \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle \delta \lambda
\end{aligned} \tag{61}$$

最後の等号は、 $|\Psi_\lambda\rangle$  が規格直交化条件を満たすことと、3つ目と4つ目の項が打ち消し合うことによる。よって (60) が示せたことになる。

我々の興味は  $\lambda = 1$  の場合、つまり電子間相互作用をフルに取り入れた状況である。そこで、続 (60) を  $\lambda$  について 0 から 1 まで積分してみる：

$$F_{\lambda=1} = F_{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle \tag{62}$$

右辺第一項目について、 $\lambda = 0$  とは電子間相互作用が無いことを表す。そのような系では、 $\Psi_{\lambda=0}$  はスレーター積の波動関数  $|0\rangle$  で表せる。

$$|\Psi_{\lambda=0}; [n(\mathbf{r})]\rangle \equiv |0; [n(\mathbf{r})]\rangle \tag{63}$$

また、相互作用の無い系での運動エネルギーを  $T_s[n(\mathbf{r})]$  と表記しよう：

$$F_{\lambda=0}[n(\mathbf{r})] \equiv T_s[n(\mathbf{r})] \tag{64}$$

右辺第二項目について、電子間相互作用  $\hat{V}_{ee}$  による寄与を分割することを考える。そのために、 $\hat{V}_{ee}$  を以下のように変形する。まず、フェルミオンの交換関係を用いて場の演算子の積の順番を入れ替える：

$$\begin{aligned}
\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) &= -\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \\
&= \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') - \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{\sigma\sigma'}
\end{aligned} \tag{65}$$

これより

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \\
&= \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\sum_\sigma \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}) \sum_{\sigma'} \hat{\psi}_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\mathbf{r}') - \sum_\sigma \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&= \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') - \hat{n}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}
\end{aligned} \tag{66}$$

となる。両辺を  $|\Psi_\lambda\rangle$  で期待値を取ると

$$\langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle = \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') - \hat{n}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tag{67}$$

被積分関数の分子に現れた量を、

$$n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \lambda) \equiv \langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') - \hat{n}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle \tag{68}$$

ように新たな関数  $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \lambda)$  を用いて書き直すと

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \Psi_\lambda \rangle &= \frac{1}{2} e^2 \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \lambda)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^1 d\lambda (g(\mathbf{r}, \mathbf{r}' : \lambda) - 1) + \frac{1}{2} e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\equiv E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (69)$$

最後の等号では、DFTにおいて重要となる物理量を定義している。一項目は交換相関エネルギーであり、二項目は古典電磁気学的なクーロン相互作用である。

以上をまとめると

$$F_{\lambda=1}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] \quad (70)$$

となる。

このように表した  $F[n]$  を用いて、密度に関する変分原理の停留条件を導く。未定乗数（物理的には化学ポテンシャル）を  $\mu$  すると

$$\mu_{\lambda=1} = \frac{\delta F_{\lambda=1}[n]}{\delta n} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (71)$$

途中、 $E_{\text{ext}}[n]$  の密度の微分を交換相関ポテンシャルと呼ばれる量で定義し、最後の等号では運動エネルギー項を除いた部分をまとめて  $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  とおいた。  $\lambda = 0$  においても同様に

$$\mu_{\lambda=0} = \frac{\delta F_{\lambda=0}[n]}{\delta n} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0) = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0) \quad (72)$$

となる。

辺々引くと

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0) + \mu_{\lambda=0} - \mu_{\lambda=1} \quad (73)$$

が得られる。この式より、 $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  と  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0)$  は定数の差を除けば同一の汎関数形をもつことが読み取れる。 $v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}; \lambda = 0)$  と選ぶ。すると、 $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$  をポテンシャルとする一電子のシュレディンガー方程式を解けばよい：

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (74)$$

解となる  $N$  電子波動関数は、一電子軌道の Slater 積で表される波動関数によって与えられる：

$$\Psi_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N)] \quad (75)$$

(75) は、以下の電子密度を与える。

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_s | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi_s \rangle = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (76)$$

この電子密度が、厳密な基底状態の電子密度である。Kohn-Sham 方程式を解き軌道を求めることで、電子密度が計算される。その電子密度をエネルギー汎関数に代入し、基底状態のエネルギーが求まる。

実際の計算プログラムにおいて、Kohn-Sham 方程式は次のような手順で自己無撞着に解かれる。まず始めに適当な初期密度  $n_0(\mathbf{r})$  を推定し、有効ポテンシャルを作る。次に、Kohn-Sham 方程式 (74) より Kohn-Sham 軌道  $\{\psi_i\}$  を求め、(76) から新しい密度  $n(\mathbf{r})$  を得る。得られた  $n(\mathbf{r})$  と  $n_0(\mathbf{r})$  を比較し、ある閾値以下であれば、その時の密度を解とする。この密度を用いて、基底状態のエネルギーが求められる。以上のフローチャートを図 2 に示した。

■ **Kohn-Sham 固有値の物理的意味** Kohn-Sham 方程式の固有値  $\varepsilon_i$  は、元々は Lagrange の未定乗数法において未定係数としたものである。ここではその物理的な意味について触れておく。

各状態の占有数  $f_i$  を考える。 $f_i$  は 0 か 1 であるが、これを  $0 \leq f_i \leq 1$  の範囲の値を取り得るものとする。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (77)$$

$$T_s[n, f_i] = \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (78)$$

基底状態のエネルギーは

$$E[n] = \sum_i^N f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (79)$$

であるが、これを占有数  $f_i$  で微分してみる。すると

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial f_i} \quad (80)$$

となることが分かる<sup>8</sup>。これより、状態  $i$  のイオン化エネルギーは

$$E_{N-1}|_{f_i=0} - E_N|_{f_i=1} = - \int_0^1 \varepsilon_i(f) df \quad (86)$$

と書ける。 $\varepsilon_i(f)$  の占有数依存性が無視できるならば

$$E_{N-1}|_{f_i=0} - E_N|_{f_i=1} = - \int_0^1 \varepsilon_i(f) df \approx -\varepsilon_i \quad (87)$$

---

<sup>8</sup>運動エネルギー項の微分は

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \left\{ \sum_i^N f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (81)$$

相互作用の項はそれぞれ

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \left\{ \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \right\} = \int \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (82)$$

$$\frac{\partial E_{\text{xc}}[n]}{\partial f_i} = \int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial f_i} \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (83)$$

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (84)$$

以上より、

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}} \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \quad (85)$$

となる。最後の変形は (74) を用いた。

のように、Kohn-Sham 固有値がイオン化エネルギー（1 電子励起エネルギー）そのものであるとみることが出来る。

しかし、DFT から得られるバンド構造は、エネルギーギャップを過小評価してしまうなどの問題点が指摘されている（電子間相互作用が強い場合は特に顕著である）。これは、原理的に Kohn-Sham 固有値が 1 電子励起エネルギーではないことや、後に述べる交換相関エネルギーの近似などに起因する。

## 6 交換相関エネルギーに関して

Kohn-Sham 法の登場により、多体電子系の問題を一電子問題の枠組みで解くことが出来ることが示された。しかし、交換相関エネルギー  $E_{xc}[n]$  の具体的な形が分からない限り、Kohn-Sham 方程式の有効ポテンシャル中に現れる交換相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  が決まらないため、方程式を解くことができない。そこで、 $E_{xc}[n]$  に対する近似汎関数を与える試みがこれまで数多く成されてきた。本稿では、その代表例である局所密度近似を紹介する。また、交換相関エネルギーの表式について触れ、その物理的な描像についても触れる。

### ■ 局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)

一般に、物質の中では電子密度は空間的に変動している。しかし、その変動が緩やかであれば、空間中の各点において電子が均一に分布しているとみなせないだろうか？局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) の考え方は、各点において均一に分布した電子密度があり、それらの点の集合体によって系全体の電子分布の変動を表すというものであり、各点で定義される交換相関エネルギー密度  $\varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$  の和を全空間において足しあげることで、交換相関エネルギーを求める（この考え方は TF モデルと同じである）。

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int \varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (88)$$

これにより、交換相関ポテンシャルは

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \approx \frac{\delta E_{xc}^{\text{LDA}}[n]}{\delta n} = \varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (89)$$

となる。 $\varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$  は  $n$  の関数であり、汎関数ではないことに注意する。 $\varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$  の具体的な値は、量子モンテカルロ法の計算から求められる。

LDA は電子密度の変動が緩やかな系に対しては良い近似である。しかし、例えば原子や分子といったような、密度が緩やかに変化しないような系に対しては良い近似とは言えない。

$\varepsilon_{\text{LDA}}(n(\mathbf{r}))$  は一電子の密度のみの関数であるので、二電子以上が互いに影響し合う事による効果が正確に取り入れられていない。

### ■ 交換相関ホール

交換相関エネルギーは、次のような表式で表すことが出来ることを見た：

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (90)$$

ここで、 $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は交換相関ホールと呼ばれる量であり、

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \Gamma \quad (91)$$

と表される。 $g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は対相関関数であり、

$$n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle - n(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (92)$$

と表される。

対相関関数の第一項目は、二つの電子が  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{r}'$  に見出される確率を表している。電子間の距離  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  が大きくなると、二つ位置に電子が見出される確率は互いに無関係になるので、この確率は  $n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')$  のようにそれぞれの位置に電子が見出される確率の単なる積になる。よって、

$$g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow 1 \quad (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty) \quad (93)$$

のように漸近すると考えられる。このとき、交換相関ホール  $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は非常に小さな値になる。従って、(90) の積分の主要な寄与は  $\mathbf{r} \sim \mathbf{r}'$  からくることが予想される。

交換相関ホールについて重要な点は、次の総和則と呼ばれる式を満たすことである：

$$\int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 \quad (94)$$

以下にその証明を示す：

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}' n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda [g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \Gamma \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \left\{ \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle - n(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')} - 1 \right\} \\ &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r})\hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle}{n(\mathbf{r})} - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}') \right\} \\ &= \int_0^1 d\lambda \left\{ \frac{\langle \Psi_\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \sum_j \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) | \Psi_\lambda \rangle}{n(\mathbf{r})} - 1 - \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \right\} \\ &= \int_0^1 d\lambda \left\{ \frac{n(\mathbf{r})N}{n(\mathbf{r})} - 1 - N \right\} \\ &= -1 \end{aligned} \quad (95)$$

以上の結果から、次のような物理描像が立てられる。各々の電子の近傍は、電子密度が低くなっている。全空間で積分すると、電子の減り分は一個分となることから、 $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  は正電荷を持つ  $\mathbf{r}$  の周りのホールの密度であるとみることができる。交換相関エネルギー  $E_{xc}[n]$  は、このホールと電子の古典的なクーロン相互作用と解釈することができる。

## 汎関数微分

関数とは、変数  $x$  に対してある数値  $f(x)$  をかえすものである。一方、汎関数とは、関数  $f(x)$  から数値をかえすものである。つまり汎関数とは、関数の関数であると言える。

関数  $f(x)$  に依存する汎関数  $F[f(x)]$  を考えよう。 $f(x)$  が  $f(x) + \delta f(x)$  に変化したとき、 $F$  の変分は一次近似の範囲で

$$F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int dx \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) \quad (96)$$

と表される。被積分関数に含まれる  $\frac{\delta F}{\delta f(x)}$  が汎関数微分である。

これは、多変数関数の拡張であるとみなすと分かりやすい。関数  $f(x)$  を幅  $\Delta x$  の区間に分け、 $N$  個の代表値  $f_1, f_2, \dots, f_i, \dots, f_N$  の組をとる。この組に依存する関数を  $F[f_i]$  と書くことにする。すると、 $\Delta x \rightarrow 0$  とした時に  $F[f_i]$  は  $F[f(x)]$  になる。

各  $f_i$  が  $f_i + \delta f_i$  に変化したとき、 $F[f_i]$  は

$$F[\{f_i + \delta f_i\}] = F[\{f_i\}] + \sum_i \frac{\partial F}{\partial f_i} \delta f_i + \dots \quad (97)$$

のようになる。 $\Delta x \rightarrow 0$  の極限を取ると、

$$\begin{aligned} F[f(x) + \delta f(x)] &= F[f(x)] + \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \sum_i \Delta x \frac{\partial F}{\Delta x \partial f_i} \delta f_i + \dots \\ &= F[f(x)] + \int dx \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) + \dots \end{aligned} \quad (98)$$

ここで、

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \lim_{\delta f_i \rightarrow 0} \frac{F[f_1, \dots, f_i + \delta f_i, \dots, f_N] - F[f_1, \dots, f_i, \dots, f_N]}{\Delta x \delta f_i} \quad (99)$$

のように表した。これは汎関数微分である。

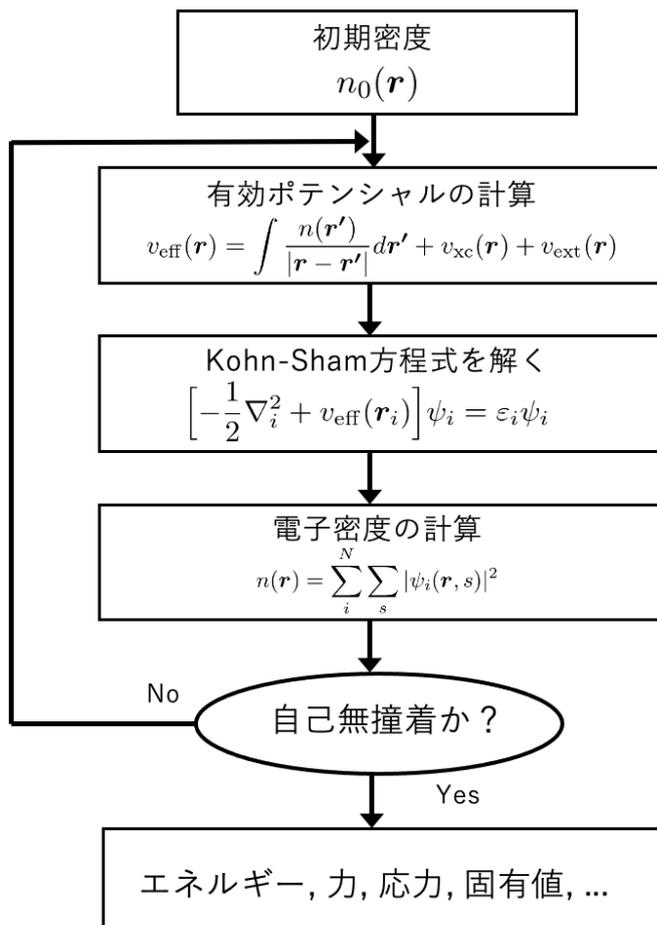


図 2: Kohn-Sham 法において電子密度の解を求めるスキーム。