密度汎関数理論
Density Functional Theory

$$H = T + V_{ee} + V_{ne} \qquad (1)$$

$$T = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \qquad (2)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (3)$$

$$V_{ne} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{N_{nucl}}\frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} = \sum_{i=1}^{N} v(\boldsymbol{r}_i) \qquad (4)$$

に対するSchrödinger方程式

$$H\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N) = E\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N) \qquad (5)$$

を解く問題として密度汎関数理論の定式化を行う。
そのため、まず、次の密度演算子を定義する。

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i) \qquad (6)$$

この演算子の意味を理解するために、HF理論のとき使ったSlater行列式による期待値を求めてみる。すると、

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \int \Psi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\hat{\rho}(r)\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_N$$

$$= \sum_{i=1}^{N}\left|\phi_i(\boldsymbol{r})\right|^2 \qquad (7)$$

したがって、ρ(**r**)は座標**r**にいずれかの電子を見出す確率を与える演算子である。

一般に、式(5)の波動関数Ψに対する電子密度ρ(**r**)は

$$\rho(r) = \left\langle \Psi \middle| \hat{\rho} \middle| \Psi \right\rangle$$
$$= \int \Psi^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \hat{\rho}(\boldsymbol{r}) \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N \quad (8)$$

式(6)の密度演算子を用いると式(4)で与えられる外場（核の正電荷がつくる場の下での）のエネルギー期待値は、次式のように書ける。

$$\left\langle \Psi \middle| V_{ne} \middle| \Psi \right\rangle = \int \Psi^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \left[\sum_{i=1}^{N} v(\boldsymbol{r}_i) \right] \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$= \int \Psi^*(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \left[\int \sum_{i=1}^{N} v(\boldsymbol{r}) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i) d\boldsymbol{r} \right]$$
$$\times \Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$= \int v(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \quad (9)$$

【Hohenberg-Kohnの定理1】

基底状態が縮退してないとき、外場v(**r**)と基底状態の波動関数Ψ(**r**$_1$,**r**$_2$,…,**r**$_n$)は電子密度ρ(**r**)を与えると一意的に決まる。

〈証明〉

もし、同じρ(**r**)を与える二種類の外場v(**r**)とv'(**r**)があったとする。v(**r**)を含むハミルトニアンをH、v'(**r**)を含むハミルトニアンをH'とするとき

$$H\Psi = E\Psi \qquad (10)$$

$$H'\Psi' = E'\Psi' \qquad (11)$$

このとき、

$$\begin{aligned} E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &< \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | (H' - V' + V) | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int \left[v(\boldsymbol{r}) - v'(\boldsymbol{r}) \right] \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \end{aligned} \qquad (12)$$

同様に

$$E' < E + \int \left[v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) \right] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \qquad (13)$$

式(12)と(13)の両辺を加えると

$$E + E' < E + E' \qquad (14)$$

となり矛盾する。したがって、同じρ(**r**)を与えるv(**r**)とv'(**r**)は存在しないことになる。すなわち、あるρ(**r**)に対して外場v(**r**)は一意的である。

外場v(**r**)に対して、Schrödinger方程式を解くと波動関数Ψが一意的に与えられるので、ρ(**r**)に対してΨも一意的に決まる。すなわち、基底状態に関する量はすべて電子密度ρ(**r**)の一意的でユニバーサルな汎関数(functional)である。たとえば、基底状態のエネルギーE_vは

$$E_v[\rho(\boldsymbol{r})] = F[\rho(\boldsymbol{r})] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{15}$$

$$F[\rho(\boldsymbol{r})] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = T[\rho(\boldsymbol{r})] + V_{ee}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{16}$$

F[ρ(**r**)]は外場v(**r**)によらないρ(**r**)の汎関数である。

【Hohenberg-Kohnの定理2】

E_v[ρ(**r**)]は正しいρ(**r**)に対して最小になる。

〈証明〉

ρ(**r**)がv(**r**)のもとでの、またρ'(**r**)がv'(**r**)のもとでのそれぞれ基底状態の電子密度で、波動関数がそれぞれΨとΨ'であるとすると、

$$\begin{aligned} E_v[\Psi'] &= \langle \Psi' | V_{ne} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + V_{ee} | \Psi' \rangle \\ &= \int v(\boldsymbol{r})\rho'(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F[\rho'] \\ &> E_v[\Psi] = \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F[\rho] \end{aligned} \tag{17}$$

これらの定理に基づけば、N電子系の基底状態は厳密に記述できる。つまり、基底状態に関しては、量子力学でSchrödinger方程式を解くことと同等である。

定理2は変分原理に相当するもので、基底状態の密度の最良の解は次の停留条件より求められることを意味する。

$$\delta\left\{E_v[\rho]-\mu\left[\int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}-N\right]\right\}=0 \qquad (18)$$

ここで μ はラグランジュの未定乗数であり、左辺[ ]内は次の制限条件に由来する。

$$\int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}=N \qquad (19)$$

これから、Euler方程式を導くと次のようになる。

$$\mu=\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}=v(\boldsymbol{r})+\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \qquad (20)$$

$$F[\rho]=T[\rho]+V_{ee}[\rho] \qquad (21)$$

結局、式(20)の解として許されるすべての密度のうちで、E[ρ]を最小にするものを選択すればよい。もし、F[ρ]の厳密な形を知っていれば、式(15)は基底状態の電子密度についての厳密な方程式となる。また、もし、F[ρ]を明示的に書き下せるならば（それが近似的であろうと厳密な表現であろうと）、どんな系についても式(20)は適用できる。すなわち、これは密度汎関数理論における基礎方程式である。

Kohn-Sham法

電子間の相互作用のある系を対象とすると、それがどんな系であろと式(20)をまともに解くのは困難である。そこでKohnとShamは、まず相互作用のない系を参照系として導入し、これを基に式(20)を具体的に解く方法を与えた。相互作用のない系は次のように表わされる。

$$H_s = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} v_s(\boldsymbol{r}_i) \qquad (22)$$

$$\Psi_s = \left|\phi_1\phi_2\cdots\phi_N\right| \qquad (23)$$

この系には電子-電子反発項が含まれていないため、基底状態の波動関数は近似無しに式(23)で与えられる。ここでϕ_iは1電子ハミルトニアンh_sの固有状態でエネルギーの低いほうからN個を採用する。

$$\hat{h}_s\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\boldsymbol{r})\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \qquad (24)$$

運動エネルギーは次式で与えられる。

$$T_s[\rho] = \left\langle \Psi_s \left| \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \right| \Psi_s \right\rangle$$

$$= \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \left\langle \phi_{\mathrm{i}} \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \qquad (25)$$

電子密度は

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \int \Psi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\hat{\rho}(\boldsymbol{r})\Psi_s(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \left|\phi_i(\boldsymbol{r})\right|^2 \qquad (26)$$

$T_s[\rho]$という量は密度を与えれば一意的に決定されるが、式(21)に現れる真の運動エネルギー汎関数$T[\rho]$とは異なる。しかし、KohnとShamは、$T_s[\rho]$が系の運動エネルギー部分そのものとなる形で、相互作用のある多体系の問題を設定しなおすことができることを示した。真の$F[\rho]$の中で$T_s[\rho]$を分離した形に書くと、

$$\begin{aligned} F[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \\ E_{xc}[\rho] &\equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \end{aligned} \qquad (27)$$

ここで定義された$E_{xc}[\rho]$は交換ー相関エネルギー(exchange-correlation energy)とよばれる。また、$J[\rho]$は古典的な電子間反発相互作用である。こうするとEuler方程式は

$$\mu = v_{eff}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \qquad (28)$$

$$\begin{aligned} v_{eff}(\boldsymbol{r}) &= v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \\ &= v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + v_{xc}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \qquad (29)$$

次式で定義される$v_{xc}(\mathbf{r})$を交換－相関ポテンシャルという。

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \qquad (30)$$

式(28)は、外場ポテンシャル$v_{eff}(\rho)$の中で相互作用なく運動する電子のEuler方程式と考えてよい。したがって、電子密度ρやエネルギーなどを求めるには、式(22)-(24)を参照すると、次の方程式を解けばよいことがわかる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \qquad (31)$$

を解いて

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left|\phi_i(\boldsymbol{r})\right|^2 \qquad (32)$$

とすれば、式(28)を満たす$\rho(\mathbf{r})$を得ることができる。ここで、$v_{eff}(\mathbf{r})$は式(30)を介して$\rho(\mathbf{r})$に依存する。よって、式(29),(30),(31)はself-consistentに解かねばならない。そのためには、まずはじめに適当な$\rho(\mathbf{r})$を推定し式(29)により$v_{eff}(\mathbf{r})$をつくる。次に、(31)と(32)から新しい$\rho(\mathbf{r})$を求める。全エネルギーは次の2つの式のいずれかを用いて求める。

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \int \phi_i(\boldsymbol{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \phi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{33}$$

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho'(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{34}$$

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r}) \right| \phi_i \right\rangle$$

$$= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{35}$$

Kohn-Sham方程式は、Hartree-Fock方程式と同じ形をもつが、より一般的局所ポテンシャル$v_{eff}(r)$を含む点で異なる。KS理論は、原理的に近似が入っておらず、電子間の交換相関効果を完全に取り込み得る点でHF理論と区別される。HF理論で電子相関を取り込むのは容易ではなく、波動関数の込み入った扱いが要求されるが、KS法ではExc[r]に対する近似を良くしていくごとに解は改善される。E_{xc}[r]を正確に知ったなら、ρとEを厳密に求めることができる。

問題

HF方程式とKS法の式(31)を比較することにより、エネルギーの表式(34),(35)が成り立つことを確かめよ。

交換ー相関ポテンシャル

1. 局所密度近似 (local density approximation LDA)

$$E_{xc} \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \qquad (36)$$

これは、交換相関エネルギー密度ε_{xc}が考えている電子のいる場所**r**の局所的な密度ρ(**r**)だけに依存するとしている。もし電子密度が一様であるならば、この近似は厳密である。しかし、分子などではあまりよい近似とはいえない。さて、式(36)が成り立つとき、その密度に関する汎関数微分（電子に対する交換相関ポテンシャルに相当）はやはり局所的な表現になり、

$$\mu_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}\left[\rho(\boldsymbol{r})\right]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \qquad (37)$$

2. Local spin density approximation (LSDA)
3. gradient corrected or generalized gradient approximation (GGA)
4. Hybrid model

   例：B3LYP