

「第一原理計算と密度汎関数理論」

白井光雲
大阪大学・産業科学研究所

11 March 2005

この講義では、これから様々な第一原理計算の具体的手法を学ぶに当たり、その拠って立つところの共通原理について学ぶ。内容として、定理を証明することよりも、原理が何を主張し、それがどういう意味を持つのかを明らかにするよう努めている。

1 はじめに

今日「第一原理計算」と呼ばれるものには、大別して「ハートリー・フォック法」と密度汎関数理論の二つのアプローチがある。手短になるよう先に結論を述べると、それぞれの方法での実際上の解くべき方程式は次のようになる。ハートリー・フォック法では

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_\sigma(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right] \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1)$$

また密度汎関数理論では、コーン・シャム (KS, Kohn-Sham) 方程式と呼ばれる次の方程式、

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^\sigma(\mathbf{r}) \right] \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

である。

個々の項の意味は以下順次説明するが、まず式(1)と(2)を読み比べてみよう。どちらも量子力学のハミルトニアンとしてはなじみ深い運動エネルギー項とポテンシャル項からなり、一電子波動関数に作用して固有方程式、即ちシュレーディンガー方程式の形をしている。実際、式(1)は将にシュレーディンガー方程式と呼ばれるのにふさわしい内容となっている。それに対し式(2)は形はシュレーディンガー方程式と似ている、あるいは全く同じように見えるが、実はそれは「シュレーディンガー方程式」ではないのである。そのことを強調するためわざわざコーン・シャム方程式と呼んでいる。文献では、これらの二つの式の背後にある思想を理解した上で、なおかつ敢えて式(2)をシュレーディンガー方程式と読んでいる人もいるが、その違いを理解せずに形の類似性故にシュレーディンガー方程式と

呼んでいるものもあるので注意が必要だ。この二つの間には、見掛け上の類似性とは裏腹に量子力学の根底を揺るがすほどの大変な違いがあるのである。

もう一つの混乱は、式(1)と(2)は両方とも、それぞれの基本方程式の局所密度近似(LDA、Local Density Approximation)版だということである。式(2)を密度汎関数理論のLDA版と呼ぶことは正しいのであるが、一方、式(1)はLDAを用いているが、決して密度汎関数理論に基づいているのではない。名前から推測すると局所「密度」近似であればそれは密度汎関数理論の特定の場合への近似に思えるが、そうではない。実際のところLDAは密度汎関数理論の誕生するずっと以前に発見されていたのである。

これら式(1)と(2)の背後にある思想の違いを理解できれば、本稿の目的は達成されたことになる。

2 ハートリー・フォック法

N 個の多電子問題を解くには、正攻法として N 個の電子に関する波動方程式を解くことが考えられる。具体的にはハートリー・フォック法と呼ばれる標準的なものがある。それによると N 個の多電子問題のハミルトニアンは最も一般的な形で

$$\mathcal{H} = \sum_j^N [-\nabla_j^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}_j)] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad (3)$$

で表される。ここに原子核からのポテンシャル V_{ion} は

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \quad (4)$$

と原子核の電荷 Z_I によるクーロンポテンシャルで表される。電子状態は N 個の電子に対する波動関数 Ψ に関する固有値問題

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (5)$$

の解として表される。ここで原子単位を使っているが、電荷に関しては e を残している。

これらの表式は、今日の固体や分子を解くとき最も一般的なもので、出発点としてこれ以上複雑なものは無い。ハミルトニアンを表式(3)を見ると、電子-原子核間だけでなく、電子-電子間相互作用のポテンシャルも、高校の物理以来なじみ深いクーロンポテンシャル以上の複雑なものは入っていない。後に現れる交換、相関相互作用という古典的には理解しにくい概念は、全て波動関数の複雑さから生じたものであり、最も原理的な相互作用ポテンシャルの形としては全てクーロン相互作用以外の何者でもない。

式(3)、(6)は見掛け上の簡潔さにも関わらず、まともに解くことは絶望的に難しい。何が難しいかという、波動関数 Ψ は N 個の電子座標 \mathbf{r}_j の関数

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (6)$$

で、それを実際に数値的にしろ解ける形にするのが大変なのである。

良く知られているように、電子はフェルミ粒子なので電子同士の入れ替えに対して波動関数は反対称でなければならない。この性質を表すものとして一番簡単なものは行列式（スレーター行列式と呼ばれる）

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \|\varphi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \varphi_N(\mathbf{r}_N)\| \quad (7)$$

である。

式(7)で表された N 電子波動関数をハミルトニアン(3)に作用させ、変分原理により得られた一電子に関するシュレーディンガー方程式が、次のいわゆるハートリー・フォック方程式である。

$$[-\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})] \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) - \sum_j^{\sigma'=\sigma} \hat{F}_{j\sigma',i\sigma}(\mathbf{r}) \varphi_{j\sigma'}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

$\hat{F}_{j\sigma',i\sigma}(\mathbf{r})$ はフォック演算子と呼ばれ、いわゆる交換相互作用を与えるものである。この演算子は非局所演算子で、即ち空間のある点 \mathbf{r} のポテンシャル値を知るのに空間の他の点全てのポテンシャル値を積分しなければならないので、計算はそれだけ大変になる。それだけでなく式(8)によると、 i 番目の軌道の波動関数を知るには他の全ての軌道波動関数を知らなければならない。

計算はこのように大変になるが、そのように大変な計算を実行したとしても、その計算結果の有効性は早くから疑問視されていた。

”It is now perfectly clear that a single configuration (Slater determinant) wave function must inevitably lead to a poor energy” *Coulson* (1960)

なぜなら、一つのスレーター行列式で表された波動関数は、 N 個の電子がお互い独立に振る舞うことに相当し、この仮定が良くない場合がいくらかでもあるからである。よく引用される例では、原子間距離が離れた水素分子の場合がある。このときは「水素分子」はほとんど独立した2個の水素原子として振る舞うはずであるが、ハートリー・フォック法によると、どちらかの原子核に2個の電子が偏在するイオン化状態を過大評価してしまう。

このハートリー・フォック法の問題は、多電子系の記述をたった一つのスレーター行列式で表したことに原因がある。真の N 電子系の波動関数 Ψ は、任意の N 個の一電子軌道（この組み合わせを電子配置 $K = \{\varphi_1 \dots \varphi_N\}$ とよぶ）から構成されるスレーター行列式の無限個の組み合わせから構成される。すなわち

$$\Psi_N = \sum_K c_K \Psi(K) \quad (9)$$

である。このように電子配置の異なったものが含まれると、ハミルトニアン(3)に関して異なる電子配置間での行列要素が出てきて、それが相関相互作用を与える。このようにし

て生じた相関相互作用は配置間相互作用 (CI, Configuration Interaction) として知られている。

CIを導入することでより正確な計算は原理上出来るが、ただの一つのスレーター行列式の計算でさえ大変なのに、それが複数あるときの計算はとてつもなく複雑で手に負えるものにはみえない。CIが実行できる系は今でも原子数にしてせいぜい10個以内に限られ、現実の多様な分子、ましてや固体に対してはとても適用できるものではない。

こうしたバカ正直な計算ではすぐ行き詰まってしまう。だが多様で複雑な分子を相手にする理論化学者が、そのような所でいつまでも手をこまねいているはずは無く、このような問題を何とかうまく切り抜け、実際上の計算に供されている。広く使われている方法としてスレーターによる局所密度近似がある。それは式(8)のフォック演算子の項を、まず非局所の部分を全空間で塗りつぶし、かつ全軌道にわたり平均化したものに置き換える。そうすることで、ポテンシャルを局所的にし、かつその軌道依存性を取り除いた。こうして得られた実際的な計算式が、式(1)である。元のハートリー・フォックでは交換相互作用のみを含み、式(8)中の定数 α は $2/3$ であったが、後に相関相互作用の成分を含めるべく α の値を換えたものを使うようになった。これが $X\alpha$ 法と呼ばれる方法である。

3 密度汎関数法の基本原理

3.1 Hohenberg-Kohn の定理

N 電子問題に対して、これまで述べてきたいわば正攻法のアプローチとは全く異なる方向から攻めるものが現れた。密度汎関数理論である。その密度汎関数法の根幹を成すものはHohenberg-Kohn (HK) の定理である。[1] そこでまずこの定理が何を言わんとしているかを見よう。この定理は今日ではより洗練された形で述べることができるが、ここでは後の議論の都合上元の形で提示する。

スピン無し、基底状態に縮退が無い N 電子系に対して、与えられた外場 v に対し、

定理 1 (存在定理) 基底状態エネルギー E_G は一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ により一意的に決められる。

ここに密度 $\rho(\mathbf{r})$ はある外場 v に対するシュレーディンガー方程式の解から導かれるものとする。

定理 2 (変分原理) 基底状態エネルギー $E_G[\rho]$ は、 N に規格化された一電子密度 $\rho'(\mathbf{r})$ に対し、 $\rho'(\mathbf{r})$ が真の基底状態 $\rho(\mathbf{r})$ になるとき最小値を与える。即ち

$$E_G[\rho(\mathbf{r})] < E_G[\rho'(\mathbf{r})] \quad (10)$$

以上のHohenberg-Kohn定理の分かり難い点は、書かれていることが難解なことではなく、むしろ一見したところ凡庸なことを述べているように見え、そのどこにノーベル賞級のすごい発見があるのかということを理解する点である。証明を読んでも、どこか同義反復をしているようで、だまされたような気持ちになる。

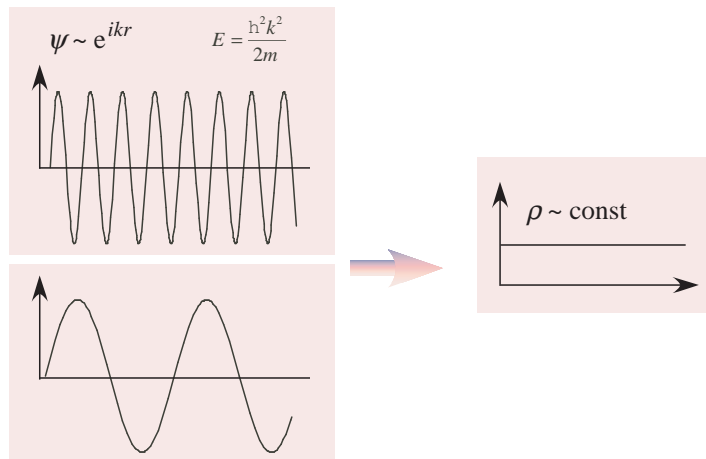


図 1: 量子力学における波動関数と密度の関係。平面波の例。

これを理解するため、上の定理の順を逆にして定理 2 から解読する。この定理 2 が、もし密度に関してではなく波動関数に関するものであれば、これは通常の量子力学のテキストで出てくる変分原理そのものとなる。即ち全エネルギー汎関数 $E_v[\Psi]$ は波動関数 Ψ が真の解であるとき最小値を取る。

通常の量子力学のテキストで出てくる変分原理は波動関数に関するもので、それであれば本当に「当たり前」のこととなり、改めて Hohenberg-Kohn 定理と呼称するほどのものではなくなる。これを 波動関数ではなく密度に関するものと読み替えた ことが HK 定理の偉業なのである。

通常の波動関数 Ψ に関する変分であれば理解することに難は無いが、しかし実際に数値的に解くのは大変な問題である。なにしろ Ψ は N 個の電子座標の関数で、その最も簡単なものでさえ式 (7) のように N 個の一電子波動関数の組で表されるものである。従ってそれに対する変分原理は、 N 次元の (それも複素数の) 自由度での最小値を求める問題となる。これは次元数 N が大きくなると大変な計算となる。それに対し密度に対する変分の場合はたった一次元 (それも実数) の変分変数だけを試せば良いので、数値計算上膨大な節約となる。¹

問題は、そのような変分原理における波動関数 Ψ を密度 ρ に置き換えて良いかどうかということである。HK 定理の 1 はそのような置き換えをして大丈夫と主張しているのである。密度 ρ を何か漠然と波動関数 Ψ の同類項と見ると当たり前のような気もするが、良く考えてみるとこの置き換えは、量子力学の根幹をも揺るがしかねない非常に大胆な発想なのである。

読者の大半は、量子力学なるものを学んだとき、量子力学を表現するのに複素数の導入は

¹ ちなみに密度汎関数法の提唱者の一人、Kohn は変分原理を得意としている (と自分で述べている)。したがって変分原理を実際の計算において如何に効率良いものにするかということに腐心してきたわけで、その努力の延長線上で密度による変分が編み出されたことは自然なのであろう。

本質的なもので、不思議な量子現象は波動関数を実数としたのでは表しきれないという教えをたたき込まれたのではないかと著者もそうで、実際今でもそう信じている。例えば図1のように平面波 $\psi_k = e^{ikr}$ を考えよう。言うまでも無くこの波動関数の形は k の値により異なり、 k が大きければ大きいほど激しく振動するものとなる。そしてその運動エネルギーは k^2 とやはり大きくなる。しかしそれを密度にしてみると $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ であるので、どの k に対しても空間的に一様な密度を与えることが即座に分かる。この観察から我々は、波動関数は量子的な情報を全て含み持つが、それを絶対値自乗してしまうと、その波動関数の位相などの量が塗りつぶされてしまうことを理解する。波動関数から密度は決められるが、その逆は不可能であることを学ぶ。つまり豊饒な量子力学の情報はとても密度からは構築できないと思ってしまう。

しかるに HK 定理の 1 は従来の量子力学の哲学から見ると非常にショックな内容のものである。この主張するところのものは量子力学から波動関数を追放するもののように見える。波動関数と密度は詰まる所、一対一対応するものである と主張している。より慎重に言えば、波動関数 ψ と密度 ρ は外部ポテンシャル v を通じて一対一対応するということである。

$$\rho \Leftrightarrow v \Leftrightarrow \psi \quad (11)$$

こんなことが本当に許されるのだろうか？ 第一、たった今挙げた平面波の例がこの一対一対応の反例になっているのでないか、という疑問が即座に出るだろう。この疑問はその通りであるが、但し HK 定理の 1 はそのような場合を除外している。定理 1 で「一意的」と言っているのは条件があり、「一定ポテンシャルの不定さを除いては一意的に決まる」と言う意味である。平面波は一定ポテンシャルに対する解であるので、このような場合の不確定性は定理 1 の保証外のことになる。しかし一旦ポテンシャルに少しでも非一様性が入ればもう電荷密度と波動関数は一対一対応となる。

この証明には背理法が用いられているが、 $\rho \Leftrightarrow \psi$ 対応は常に外部場 v を介して行われている点が Hohenberg-Kohn の元の証明の要である。密度 ρ が外部場 v で与えられるシュレーディンガー方程式の解から得られるものであることを前提として証明がなされている (v 表示可能と呼ばれる)。この密度 ρ に関する制限が意味を持つものであるかどうかは次の節で見ると、今はこれを仮定しておく。

通常の量子力学の意味では、数学的表現で

$$v \Leftrightarrow \psi \Rightarrow \rho \quad (12)$$

対応となる。式 (12) は、左から右へ次のように読む。外部ポテンシャル v が与えられるとそのシュレーディンガー方程式の解として ψ が一意的に決まり、それにより ρ が一意的に決まる。式 (12) の最初の $v \sim \psi$ 対応が左右矢印、すなわち等価の対応となっているのは、HK 定理が縮退のない場合を仮定しているからである (つまらない一定位相が掛かることによる不定性は除いておく)。Hohenberg-Kohn は背理法を用いて式 (12) と逆の関係

$$\rho \Rightarrow v \quad (13)$$

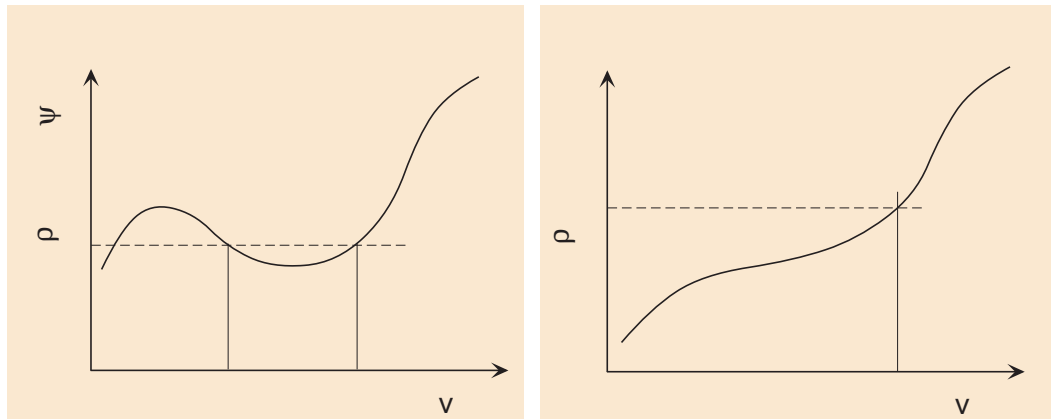


図 2: 密度 ρ と外部ポテンシャル v の関係。通常の量子力学で期待されることは、 ρ は v の一価関数である。しかし v は一般に ρ の一価ではなく多価関数となる (左図)。しかし Hohenberg-Kohn 定理によると v も ρ の一価関数となる (右図)。

を示している (図 2 参照)。式 (12) と式 (13) により、等価関係 (11) が導かれる。

エネルギー汎関数 $E_G[\rho]$ は通常次のように

$$E_G[\rho] = \mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (14)$$

と外部ポテンシャルの項をエネルギーの表式から抜き出しておき、残りのものを Hohenberg-Kohn の汎関数 $\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho]$ としておく。 $\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho]$ は N 電子系の基底状態波動関数 Ψ を用いると、運動エネルギーおよび電子間相互作用の期待値

$$\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (15)$$

と数値的に等しくなる。 $\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho]$ はその表式が示す通り ρ だけの関数で外部ポテンシャル v には陽には依存しない ($\rho \Leftrightarrow v$ を通じて陰に関係する)。

密度という実数量すなわち観測量だけで理論を構築できるということは極めて魅力的である。エネルギー汎関数の具体的な形は現在分かっていない (多分永遠にわからないだろう) が、しかし原理上その汎関数は実験的に決めることができるのである。密度とエネルギーは観測量なのでそれらの間の対応関係の無限個のリストをつくることでエネルギー汎関数を決めることができる。実証可能という点はエネルギー汎関数の形を模索する理論家に心理的な安心感を与える。

この節の最後に、量子化学の分野で良く見られる密度行列による定式化との関連を述べる。密度からだけの量子力学の構築の試みは量子化学の分野では早くからあった。Löwdin らによる簡約化密度行列により多電子状態を表す試みは、やがて (密度行列でなく) 密度だけで多電子状態を表そうとする試みにつながる。その努力により「成功まではしていないが、かなりいいところまで行っている」(A. J. Coleman, 1963) といわれるまでになった。

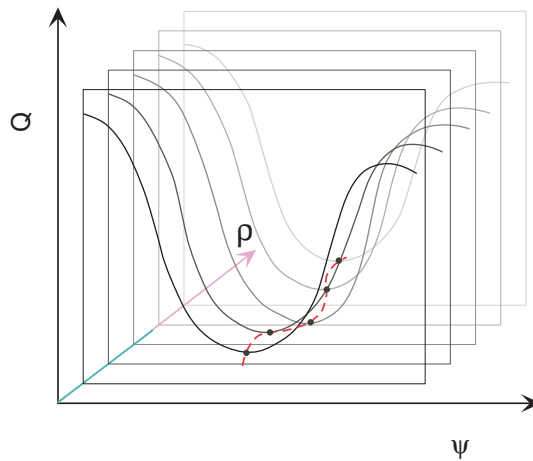


図 3: Levy による拘束付き探索。 ρ は v 表示可能な範囲（青で示される）と、それを含む n 表示可能な範囲がある。

しかしこのアプローチは、密度汎関数理論におけるエネルギー汎関数の具体的表式を求めることに相当し、これは今でも達成し得ていない。Hohenberg-Kohn の仕事の核心部分は、このように密度によるエネルギー汎関数の具体的表式を求めることは柵上げにし、それがどのようなものかわからないが、そのような汎関数が存在するということに焦点を当てた。存在が確かであれば、最初は荒い近似から出発して漸次、精度を上げてゆけば良い。

3.2 制限付き探索

定理 1 で現れる密度に関する制限が本質的意味を持つものかどうか？換言すれば「いかなる外部ポテンシャルを持つシュレーディンガー方程式の解にもなっていない密度 ρ がある」（ n 表示可能な ρ と呼ばれる）ときはどうか？という疑問が HK 定理の出現時、既にあった。何よりも Hohenberg、Kohn あるいは Sham 自身がそのことを気にしていたが、最初の証明の中には「そのような病的な密度 ρ は物理的に興味ないもので考える必要がない」とバッサリ切り捨てている。小うるさいことに関わりたくなくできるだけ早く結論を得たい人は、この格言に従ってこの節は飛ばして構わない。

探索する範囲を v 表示可能な範囲に限れば定理としては成立するが、しかし現実的な立場でみると、変分原理を適用する際、試行密度 ρ が v 表示可能な範囲に入っているかどうか一々チェックしていたのではとてもたまらない。それで Levy により、より広い n 表示可能な範囲で変分原理が適用可能な形に書き直された。[3]

図 (3) に示されるように、 v 表示可能な ρ の範囲は限定的なもので、その外では ρ に対応する v はない。したがってそのような領域では先程の $F_{\text{HK}}[\rho]$ は定義できない。また v 表示可能な範囲でも、特定の ρ に対応する ψ はいくらでもある（ ρ 一定の切断面を見よ）。た

だし元の HK 定理により、 ψ がある特定の v に関するシュレーディンガー方程式の解であるという制限をつけると、許される ψ は ρ 切断面の中でただ一つということになる。

Levy によるとこのような場合でも

$$Q[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle \quad (16)$$

で定義される密度汎関数 $Q[\rho]$ を使えば心配なく HK 定理が成り立つことを示した。式 (16) の意味するところは、まず密度一定の切断面 ρ において、そのような特定の ρ を与える波動関数 Ψ_ρ の組の中で $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$ を評価し、その値を最小にする Ψ_ρ を探しなさい。それを $Q[\rho]$ と定義する。次に、この $Q[\rho]$ と $\int \rho v d\mathbf{r}$ の和で与えられる $E[\rho]$ を ρ 軸上で変え、その最小値を求めなさい、ということである。これによると v 表示可能な領域では $Q[\rho]$ は式 (15) の $\mathcal{F}_{\text{HK}}[\rho]$ と一致する。一方、 v 表示可能な領域外でも式 (16) の汎関数は定義できる。この汎関数を用いれば、 ρ が v 表示可能な領域にあるかどうかにかかわらず HK 定理 2 の変分原理が適用可能となる。図 3 で見られるように、 ρ に関する変分探索は、赤点線にそって進むと考えればよい。

3.3 Thoms-Fermi のアプローチ

HK 定理により、 N 電子系の密度汎関数なるものが存在することが分かったが、問題はそれが具体的にどういう形のものであるかである。

式 (15) に対応して、もう一度、密度の汎関数としての N 電子系全エネルギーの表式を書くと、

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U_{ee}[\rho] \quad (17)$$

となる。通常、電子-電子相互作用エネルギー $U_{ee}[\rho]$ の項は、

$$U_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{H}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (18)$$

と古典的クーロン相互作用の部分を抜き出しておく。ここに V_{H} は

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (19)$$

である (ハートリー項と呼ばれる)。 U_{ee} の残りの項が量子力学的効果を表すものである。この式 (17) のうち密度の汎関数として分かっているのは、右辺第二項の自明な電子-原子核相互作用の項だけである。よく密度汎関数理論では分かっているのは電子の交換相関相互作用エネルギーであるといわれるが、しかし式 (17) の中では運動エネルギー項でさえも (密度の汎関数として) 分かっているないのである。

これから近似が始まる。古くから知られている方法として Thoms-Fermi による運動エネルギー項に対する近似がある。一様電子に対する表式を用い

$$T[\rho] = C_{\text{TF}} \int d\mathbf{r} [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} \quad (20)$$

を用いれば、

$$\frac{5}{3}C_{\text{TF}}\rho(\mathbf{r})^{2/3} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = \mu \quad (21)$$

となる。ここに μ はフェルミエネルギーで電子数 N により決まる。この式 (21) を見ると、密度 $\rho(\mathbf{r})$ だけの表式となっていることが分かる。この意味では、この式こそ密度汎関数法のあるべき姿を最も簡潔に示したものである。この式を外部から与えられたポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の関数として解くことは難しくない。

残念ながら、この Thoms-Fermi による表式は数値精度的にとても実用に耐えうるものではない。孤立原子の殻構造を取る電子状態をこの式では再現できない。原子の化学的性質を決める殻構造が再現できなければ、多様な物質記述にはとても使えるものとならない。この方向での密度汎関数の探索は引き続き行われているが、当分の間実用に耐えうるものは現れそうにない。

4 コーン・シャム方程式

4.1 軌道の導入

Thoms-Fermi のアプローチに見られる密度だけで全エネルギーの表式を作ろうという努力は、密度汎関数法に則ったものであるというものの、数値精度上ではとても実用的なものではなかった。そこで Kohn-Sham のとった方法は妥協である。[2] すなわち本来の密度汎関数理論の中には入ってこなかった軌道 (波動関数といって良い) を導入した。

電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は N 個の軌道 $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ により

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (22)$$

と表されるものとしよう。式 (22) はあくまで仮定である。²これがコーン・シャム理論の特性なのである。さらに運動エネルギー T はこの軌道を使い、

$$T_s[\rho] = - \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 \varphi_i \rangle \quad (23)$$

で代用しよう。式 (23) は N 個の電子が互いに独立して運動しているときだけ正しく、一般に相互作用しながら運動している系では正しくない。どちらにしても E_{xc} の項が分からない以上、この $T_s[\rho]$ の真の運動エネルギー T との差を E_{xc} に押し込んでしまおうと考えるのである。こうして導き出された方程式が式 (2) のコーン・シャム方程式である。ここに

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (24)$$

²ハートリー・フォックのアプローチで一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を一電子波動関数の組から表そうとすると大変複雑になる。多電子波動関数 Ψ が一つのスレーター行列式で表されるときのみ式 (22) が成り立つ。自然軌道を用いれば一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ はすっきりした形に書かれるが、しかし今のところ自然軌道が満たすべき方程式を実際に解ける形に書き下すことが出来ていない。

である。

これにより本来は ρ だけの方程式とならねばならないところが、 N 個の方程式となってしまった。すなわち一個の変数だけの方程式という利点を捨てた（それでも N 個の電子座標が入るハートリー・フォック方程式を解くよりずっと簡単である）。その代わりに手に入れたものが数値精度の高さである。運動エネルギーの部分の精度を高くした結果である。

こうして元の多体問題が、式 (2) の一体問題に還元された。ここに ε_i はコーン・シャム方程式の固有値（コーン・シャム準位と呼ばれる）で、見掛け上通常のシュレーディンガー方程式の固有値と変わらない。このコーン・シャム準位を用いれば、全エネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) V_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) v_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (25)$$

と表わされる。この式から分かる通り、全エネルギーは個々の準位の和ではない。もちろんこれは N 粒子系が相互作用している結果である。もう一つ重要な点は全エネルギーには個々の準位は全部の和としてのみ入っていることである。

ところでコーン・シャム方程式が見掛け上軌道を導入しているということは、密度による多電子問題の記述をあきらめ波動関数に回帰したことを意味するのだろうか？いやそうではない。確かに式 (2) の中には波動関数があらわに含まれているが、それにもかかわらず密度が依然として第一義的物理量であることは変わらないのである。そのからくりは式 (22) にある。波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ は式 (22) を介してのみコーン・シャム方程式に入っているのである。これがどういう意味を持つかということ、方程式には個々の波動関数ではなく、その組 $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ として入ってくる。つまり同じ $\rho(\mathbf{r})$ を与える波動関数の組 $\{\varphi'_i(\mathbf{r})\}$ であれば、それも解として許されるということである。そのような組は無数にある。これは通常の波動関数を用いたシュレーディンガー方程式では（縮退していない限り）あり得ない性質である。

4.2 局所密度近似

全エネルギー表式のうち最後に残ったのが交換相関相互作用の項 $E_{xc}[\rho]$ である。この項は、その厳密な形はとても見つかриそうもないだろうから近似に頼るしかない。 $E_{xc}[\rho]$ として確実なことがわかっているのは電子密度が一定の場合だけである（それさえも限定的な条件下でのみ得られたものというべきだろう）。すなわち一様密度の場合の交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{\text{HOM}}(\rho)$ だけが利用できるので、コーン・シャムはこれを出発点として $E_{xc}[\rho]$ を構築した。それが局所密度近似（LDA）である。

密度の位置による変化が小さい場合は、ある位置の周りの微小空間での局所交換相関相互作用エネルギー $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ というものを考えることができ（汎関数記号 \square でなく関数記号 $()$ であることに注意）、全交換相関相互作用エネルギーはその局所エネルギーを全空間で足し合わせたもので与えようとするのである。

この「密度変化が小さい」という条件は、もう少し正確に述べると何に比べてかということとをきちんと述べる必要があるが、だいたい「フェルミ波長程度で変化があるかどうか」と

考えれば良い。そうすると孤立原子ではもちろんのこと、たいいていの固体ではこの条件は満たされていない。したがって当初は、想像するにコーン・シャム本人もこの方程式の現実の問題への適用の有効性を疑っていたのではないだろうか？ところが、このような根本的な問題があるにも拘わらず、実際のところこの LDA を適用してみると、想像以上の精度があることが次第に分かってきた。だから問題は「LDA が間違っているかどうか？」ではないのである。「なぜにこのように LDA は実際の物質をよく記述するのか？」である。

その説明も 70 年代終わり頃までに分かってきた。[9] LDA は真の $E_{xc}[\rho]$ とはほど遠い形なのであるが、幸い空間積分した形では真の $E_{xc}[\rho]$ の満たすべきいろいろな条件を満たしている。初期の頃の LDA の次のオーダーの近似、密度勾配展開の様々な形ががえって LDA よりも悪い結果となるのは、このような真の $E_{xc}[\rho]$ の満たすべき条件を満たしていないことによる。

”It is advisable to stop at the simple LDA” *W. Kohn* (1984)

こうして今でもおそらく現実の計算の 9 割方はこの LDA で済まされている。

一様電子ガスの全エネルギーの詳しい計算はいくつかの限定された密度に対してのみ得られているが、 $E_{xc}^{HOM}(\rho)$ の具体的表式はそれを内挿して作られる。従ってそれは解析的な形をしていない。いくつかの内挿法が提案されているが、それらは複雑な式となっており、それから物理的解釈を起すことは難しい。それゆえそれらの表式をここで書き並べることはしない。著者は、計算結果の解釈で、 $E_{xc}^{HOM}(\rho)$ の項にまで遡って議論したことは無い。それ以前の誤差の方が問題になることの方が圧倒的に多い。

なぜ見掛け上の近似の悪さにも拘らずこうまでも LDA が良く実験と合うかについての理論的根拠を知りたければ、読者は章末の参考書を読む必要がある。またここでは LDA が良いことを強調したが、もちろんこれがベストということの意味しない。LDA の本質の問題は物性のいろいろな面で出てきている。半導体のギャップの問題などが良く知られている例である。これらの問題の解明には高度の議論が必要でこれまた章末の参考書を参照していただく。しかし初心者にとって、計算の利便性、およびその全体的な精度の高さは何にも代え難いものがあることは強調したい。

4.3 コーン・シャム軌道の意味

コーン・シャムにより実用上信頼に足り得る方程式を見出した。その方程式は、見掛け上は通常の波動関数に関するシュレーディンガー方程式と同じ形となっている。従って一電子波動関数に関する方程式を解いてゆくと（即ちハミルトニアンを対角化すると）、固有値が得られるのも同じである。この固有値は特別に「KS 準位」と呼ばれているが、見掛け上はシュレーディンガー方程式の固有値と同じである。世の中に大量に出回っているバンド図はこの KS 準位をプロットしたものに他ならない。実験家が理論と比較するものは多くの場合このバンド図である。

そこで問題となるのは、光電子分光などで観測される準位はこの KS 準位と比較できるのだろうか？という問いである。実験というものは、いつでも現実の複雑さが入り、本当に知

りたい物理量を測っているのかしばしば議論されることである。解釈が入り込む余地が出てくるわけで、実験値と比較しだすと少なからず試行錯誤の泥沼の中に入らざるを得ない。初等レベルのこの小論ではこうした議論は避けたいわけで、ここではあくまで概念的な議論に限ろう。

バンド図で見られる i 番目の準位、固有値をここでは i 番目の軌道エネルギー ε_i と呼ぼう。この軌道を外から励起し、その軌道電子を外部的に取り出したとしよう。このとき要するエネルギーがこの軌道のイオン化エネルギー I_i ということになる。もともと実験で観測しているものは、大抵の場合、ある状態から別の状態への遷移でのエネルギーの変化である。例えば i 番目の軌道のイオン化とは基底状態 $E(n_1, \dots, n_i, \dots, n_N)$ から励起状態 $E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_N)$ への遷移のことであるから、イオン化エネルギーとはそれらの差

$$I_i = E(\dots, n_i, \dots) - E(\dots, n_i - 1, \dots) \quad (26)$$

で与えられるものである。また最上位エネルギー準位から順番に電子を剥いでゆくと、第一イオン化エネルギー $I^{(1)} = I_N$ 、第二イオン化エネルギー $I^{(2)}$ 、という量が定義でき、かつ測定可能である。こうやって N 個の電子を一つ一つ剥いで行くと最後には電子数を 0 とできる。したがってそれらを全部足し併せたものは

$$E(N) = \sum_{i=1}^N I^{(i)} \quad (27)$$

と N 個の電子系の全エネルギーを与えるはずである。実際のところこの関係式 (27) を使って計算あるいは実験できるのは少数系 (原子番号の小さい原子) だけであろうが、概念的には役に立つ関係式である。

もし全エネルギーが個々の軌道エネルギーの和 $E = \sum_i \varepsilon_i$ で表わされるなら、 $I_i = \varepsilon_i$ となるはずである。また式 (27) から分かるように、 $I^{(i)} = \varepsilon_{N+1-i}$ となる。すなわちイオン化エネルギーと軌道エネルギーは同じものとまる。しかし例えば式 (25) でみられるように全エネルギーは個々の準位の和ではないので、一般には $I_i = \varepsilon_i$ とはならないし、 $I^{(i)} = \varepsilon_{N+1-i}$ でもない。

このようにイオン化エネルギーと軌道エネルギーは違うものであるにも拘らず、 N が大きい系に関しては良い近似で以下の定理が成り立つ。まずハートリー・フォックのアプローチでは、ある制限の下で (電子を 1 個取り除いても他の軌道が変わらないという条件で)

$$E(\dots, n_i, \dots) - E(\dots, n_i - 1, \dots) = \varepsilon_i \quad (28)$$

が成り立つ。これはクーブマンの定理と呼ばれるもので、軌道エネルギーの物理的意味付けを与えるものである。これによればどのバンドもちゃんと実験で検証可能な物理的実体を持つことが保証される。

一方、見かけの方程式は同じように見えるが、密度汎関数理論では式 (28) は一般には成り立たない。そのかわり密度汎関数理論では

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i \quad (29)$$

が成り立つことが示されている (Janak の定理) [4]。

式 (29) から何が言えるか? 第一 に、軌道エネルギーは式 (28) の差分ではなく、微分であるのではイオン化エネルギーという意味はなくなるということである。しかし同時に、差分と微分の差は大きくはないので、うるさいことをいわずに密度汎関数理論でも軌道エネルギーを実際のところイオン化エネルギーと見立てて良いということになる。大半のバンド図の解釈はこの観点から行っているものである。

第二 にそれはイオン化エネルギーを近似的に求める方策を与えるものであるということである。式 (29) の右辺をもう少し詳しく見ると、全エネルギー E は i 番目の軌道の占有数の連続関数 $E(\dots, n_i, \dots)$ であるので、その占有数 n_i が変わると少しずつ変わるものである。それゆえ、良い精度で

$$E(\dots, n_i, \dots, n_N) - E(n_1, \dots, n_i - 1, \dots) \approx \varepsilon_i(\dots, n_i - 0.5, \dots) \quad (30)$$

が成り立つ。これがスレーターによる遷移エネルギーの概念である。従って普通のバンド図を描いている手続きを少し修正する (占有数を少し変える) だけで実験で得られるイオン化エネルギーが求まる。

第三 にさらに重要な点は、KS 準位のうち最高占有状態のもの ε_N は、もし厳密な密度汎関数を使ったとすると $0 < n_N \leq 1$ の範囲でその占有数 n_N に依存しないという定理が証明されていることである。[5] つまりこのときは式 (29) の全エネルギーの微分は一定で、この最高占有状態のものに関しては式 (28) が成り立ち、したがってイオン化エネルギーという物理的意味付けが承認されることになる。

$$E(N) - E(N - 1) = \varepsilon_N \quad (31)$$

は従って実験で求められる様々なエネルギーの計算で頻繁に用いられる。エネルギーギャップや不純物準位などがその例である。

ところで式 (27) はクーブマンの定理の場合 (28) と違い、波動関数が変わる変わらないに関わらず一般に成立するものである。これを式 (31) を用いて形式的に書き直すと、

$$E(N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(i) \quad (32)$$

とあたかも全エネルギーが個々の準位の和のように表わされるが、この式右辺の固有値はもちろん N 個の系の固有値 $\varepsilon_i = \varepsilon_i(N)$ ではない。全電子数が変わったときの固有値である。

4.4 まとめ

これまで述べてきた密度汎関数法のハートリー・フォック法との違いを表 1 にまとめてみる。概念の理解・整理に役立てて欲しい。

表 1: 密度汎関数法とハートリー・フォック法の違いの比較

	HF	DFT
基本量	$\Psi(x_1, \dots, x_N)$	$\rho(\mathbf{r})$
着想	はじめに Ψ ありき ρ は Ψ より導かれるもの	ρ という直接の観測量に立脚して理論を構築 原理上 Ψ は不可欠ではない
全エネルギー	$\langle \Psi \mathcal{H} \Psi \rangle$	$E[\rho]$
実用上の解くべき方程式	LDA 版の HF(S) 方程式 $[-\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{X\alpha}(\mathbf{r})] \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$	KS 方程式 $[-\nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})] \times \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$
電子相関	CI 計算により原理上計算可	電子相関が何であるか 原理自体は答えてくれない
電子相関を取り入れるための計算負荷	CI 計算はごく少数の N の系に対してのみ可	LDA により N が大の系に対しても計算可
一電子の軌道エネルギー	物理的実体を持つ	最高占有状態以外は 物理的実体に乏しい
励起状態の計算	原理上可能	原理自身確立されていない

5 密度汎関数理論の発展

もともとの密度汎関数法は、基底状態の性質に関して「スピン無し、基底状態に縮退が無い」という制限の下で導かれたものである。その後の密度汎関数理論はこれらの制限を取り払う方向に発展してきている。比較的簡単なところでは、

1. 縮退有りの場合

縮退がある場合、その縮退した部分空間に関して、密度汎関数理論の主張している定理を焼き直せば、そのまま成り立つ。

2. スピン有りの場合

スピンがある場合でも、系の基底状態のエネルギーは全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数で表わされる原則には変わりはない。したがってこの場合でもスピン密度 $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 、 $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ を持ち出すことは必ずしも必要でない。しかしスピン密度（二変数 $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ 、あるいは 2×2 行列 $\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ の形で）を導入し、それらに関して汎関数を作り変分原理を適用するほうが、はるかに精度が良いことが知られている。LDA に対して局所スピン密度近似 (LSD) と呼ばれ、実際の計算に広く使われている。

が、自然な拡張として導かれてきた。

しかしながらスピンに関してでさえも、磁場が導入されると、根本的なところでは電流が導入され、基底状態は電子密度だけでなく電流にも依存し、このような場合での密度汎関数理論は極めて難しい問題となる。電流が入ることは相対論的問題への拡張では必然的である。また励起状態を扱うことや、時間依存性密度汎関数理論の構築なども現代の密度汎関数理論において重要課題となっている。一方で密度の汎関数の近似法に関しても様々な改良が続けられている。こうした発展に関しては著者の能力の及ぶところではない。最後の参考書に譲らねばならない。

この小論の目的は冒頭で述べたように「理論の主張することを感覚で理解する」ことにあるので、きちんとした証明などを学ぶには、この分野の評価の定まっているテキストを読むべきであろう。以下にそのようなテキストを挙げておいた。これは著者自身が読み、学んだテキストで、従っていちいち引用を行っていないが、本稿のネタはそれらに散在する。

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140** A1133 (1965).
- [3] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76** 6062 (1979).
- [4] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18** 7165 (1978).
- [5] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, Jr., Phys. Rev. Lett. **49** 1691 (1982).
- [6] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20**, 3136 (1979).

一般的参考書

- [7] S. Lundqvist and N. H. March, eds., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Plenum, New York, 1983).
- [8] J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics* **38** (Academic, New York, 1984) p. 135.
- [9] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989)
- [10] S. B. Trickey ed., *Adv. in Quantum Chemistry* **21**, (Academic, San Diego, 1989)
- [11] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989). (日本語訳、狩野、関訳「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)
- [12] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, eds., *A Primer in Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 2003).