計算量子化学における電子間ポテンシャルの期待値アルゴリズム

人間情報学研究科
物質・生命情報学専攻
情報基礎論

31960128-5
菱沼　昇治

指導教官
三井　斌友　教授

1998年1月

目 次

第 1 章　序論 **1**

1.1　本論の目的 1

1.2　計算量子化学の現状と課題 1

第 2 章　分子動力学 **4**

2.1　分子動力学法 4

2.2　Car-Parrinello 法 5

第 3 章　電子状態解析の基本理論 **7**

3.1　量子力学の基礎概念 7

3.2　水素様原子 9

3.3　1 電子波動関数 (基底関数系) 11

3.4　多電子系の量子論 13

3.5　Hartree-Fock 方程式 15

3.6　Hartree-Fock 方程式の解法 17

第 4 章　密度汎関数法による電子状態の解析 **21**

4.1　密度汎関数理論 21

4.2　Kohn-Sham 方程式と局所密度近似 23

4.2.1　Kohn-Sham 方程式の解法 25

4.3　Hartree-Fock 近似と局所密度近似の比較 28

4.4　SCF の手続き 29

第 5 章　多中心積分 **31**

5.1　空間分割法による 1 中心化 31

5.2　球面積分 33

5.3　1 中心 Poisson 方程式の数値解法 (Gauss-Chebyshev 型) 34

5.4　1 中心 Poisson 方程式の数値解法 (sinc 関数近似の適用) 36

5.4.1　Sinc-collocation 法 37

5.4.2　Sinc-Galerkin 法 38

第 6 章　まとめと今後の課題 **40**

第1章　序論

1.1　本論の目的

計算物理分野で精力的に研究が進められている第一原理分子動力学法や，計算量子化学分野における物質の基底状態解析など，多粒子系シミュレーションに非経験的手法を適用すると，Hamiltonian 行列の構成が必要となる．このとき，1 電子波動関数に基底展開近似を適用すると，Hamiltonian 行列のサイズは基底関数の数に依存するが，行列要素の計算効率も基底関数に依存する．例えば，非周期系でよく用いられる原子依存型基底関数 (Gauss 型・Slater 型等) は，展開基底数が少なく電子状態解析における Self-Consistent-Field の収束が早いが，多中心積分という非常に困難な計算がつきまとう．一方，周期系で用いられる平面波型基底関数は，内殻から価電子まですべての軌道を考慮するために，波数ベクトルの展開数は 10^6 個と膨大な数を必要とする．このため，計算対象のモデルから計算効率・計算精度・コストを十分に吟味した上で，基底関数を選択しなければならない．

本論文は，Hamiltonian 行列の構成において上記の原子依存型関数の性質に注目し，原子依存型基底関数を用いた 1 電子波動関数の基底展開近似において必要となる多中心積分について，Becke-Dickson の提案した空間分割法を用いた 1 中心積分変換に，sinc 関数による解法を提案する．

1.2　計算量子化学の現状と課題

自然界に存在する元素は，水素 ($_1$H) からウラン ($_{92}$U) までのテクネチウム ($_{43}$Tc) を除いた 91 種類であり，通常の物質はこれら 91 種類の元素の組合せから出来ている．これらの元素の組合せを考えれば，その可能性は実際上は無限大である．しかし，人間がこれまでに扱った物質はそれに比べほんのわずかに過ぎない．このために，予期せぬ新物質が現れ，それが思いがけない性質を示して我々を驚かせるようなことが，しばしば起こる．この例として，最近最も注目を浴びた酸化物高温超伝導体がある．この物質は物理の基礎的側面からも興味深いし，21 世紀のテクノロジーに関連しても重要なものとなろう．

これからの科学分野の目標の一つに「物質設計」がある．これは，欲しい物質を偶然的に得るのではなく，系統的に得ようとするものである．物質の性質はそれを構成する原子核と電子，とりわけ価電子の振舞いによって決まる．分子や有機物の性質は量子力学や量子化学によって，金属や半導体など固体の物性は固体物理論によって，詳しく調べられている．ここから「物質設計」という概念に至るまでの歴史的背景を実験・理論の両面から辿ってみる．

物質物性の研究における最も重要なテーマの一つに，表面や界面の物理的・化学的過程の究明がある．1951 年，E.W.Müller は，金属・半導体などの試料を針状化させることにより，試料表面の原子配列を直接観察する電界イオン顕微鏡を開発し，実験的究明による表面研究が飛躍的に進展した．この後，Müller は電界蒸発という現象を用いることにより，電界イオン顕微鏡で観察した試料の表面を 1 原子層ずつ剥離させ，原子や分子の組成分析を可能にした Atom-Probe を発明した．これにより，

実験的表面物性研究法が確立した．さらに 1982 年，Binning と Rohrer はこれらの原理を巧みに応用し，導電体の表面の構造や電子の状態密度を原子レベルで測定し，原子の制御までをも可能にした走査型トンネル顕微鏡を発明した．この 2 人の偉大な発明にノーベル賞が与えられ，実験的に新しい物質を生み出すことが実現しつつある．

しかし，これら実験分野の発展も，理論的な研究の援護をなくしては語れない．1925 年に Heisenberg が，1926 年に Schrödinger が独自の定式化によって，古典物理では説明できない原子や電子などの素粒子の振る舞いを扱う量子力学を建設した．この量子力学における Schrödinger 方程式を解くことにより，原子や分子の電子状態が原理的に求められることが分かって以来，様々な解法が開発されてきた．戦前においては，手回し計算機などを駆使して，H_2 分子などの簡単な分子の変分計算や Hartree-Fock 近似計算が行われていたが，戦後の電子計算機の出現により，数値計算によって波動関数の積分計算が自動的にできるようになり，Hartree-Fock 計算は飛躍的な進歩を遂げた．一方，固体物理論によって，固体の電子状態や物性が明らかになりつつあったが，このような系の分子積分値の評価方法が難しく，Hartree-Fock 近似だけでなく電子相関を取り入れた計算の必要性を生じ，分子とは異なる計算方法が開発されていく．1951 年，J.C.Slater は，交換ポテンシャルを，電荷密度の局所型ポテンシャルで近似する $X\alpha$ 近似を発表した．これにより，金属・半導体の電子状態計算が格段に容易になった．このアイデアは 1964 年，Kohn と Sham により理論的に証明された．これにより，密度汎関数法と呼ばれる理論が確立した．この後，様々な固体の band 計算法が提案され，多くの固体の電子状態が明らかになった．しかし，$X\alpha$ 近似を分子に適用すると基底状態計算では必ずしもよい結果を与えないことがわかってきた．これは，交換ポテンシャルを近似する $X\alpha$ 近似が原因ではなく，クーロンポテンシャルを原子核の近傍では球対称とおき，球外部は一定の平均ポテンシャルとする，マフィンティンポテンシャルを採用していたためであった．そこで，クーロンポテンシャルを近似せずに，1 電子波動関数を近似し，直接クーロンポテンシャルを計算する方法が考えだされた．これは 1 電子波動関数を基底関数の線形結合で展開近似し，直接クーロンポテンシャルを求め，変分法によりその係数を求めて基底状態を計算するというものである．前章で述べたが，これらの基底展開近似は基底関数系の選択により，計算効率やコストが大きく異なり，現在までにいくつかの基底関数系が提案され，種々の交換ポテンシャルの近似を組み合わせることにより，多くの分子の基底状態が計算されている．これらの理論は，3 と 4 章でくわしく説明する．

これまでの系の基底状態は，定常状態で行われていたが，1957 年に Alder と Wainwright によって，系の時間発展を追う分子動力学法が発明され，初めは剛体球の集合体に適用された．この系の液体相から結晶相への相転移は以前に予測されていたが，これを分子動力学シミュレーションによって発見された．この分子動力学に電子状態計算を取り入れて，非経験的に系の時間発展を追う第一原理的計算が行われてきたが，1985 年，ポテンシャル関数のモデル化が難しかった固体に適用すべく，電子論と分子動力学を統合した Car-Parrinello 法 [4] が提案された．次章で説明するが，この Car-Parrinello 法は計算が非常に高速であるため，固体以外への応用が期待され，定常状態の基底状態計算をはるかに凌ぐ勢いで躍進を続けている．計算的に新しい物質を設計するという点で，Car-Parrinello 法は計算物理分野の一つとして今後も非常に期待されている．

以上のように，実験と理論を組み合わせることにより物質設計の可能性は大きく開けたといえる．また，物質の多彩な物性を理解するには，実験だけでなく，このような理論的な研究が非常に大きな役割を果たしている．そして，理論手法の目ざましい発展と計算機の能力の驚くべき進歩との相互作用により，10 年前とは比較にならないほどの複雑な系の性質を，高い信頼度で理論的に予測することが可能となりつつある．この流れをもっと押し進め，理論計算と実験技術がタイアップし，新しい

物質を生み出すことを，この分野の研究者すべてが切望している．

第2章　分子動力学

この章では，粒子系の時間発展シミュレーションの代表的な手法の一つ，分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) について解説し，現在最も精力的に研究されている第一原理分子動力学法である Car-Parrinello 法について説明する．

この章以降では全て原子単位系 [a.u.] で表示する．

2.1　分子動力学法

物質設計の理論計算における代表的な手法の一つが，分子動力学法である．これは，古典力学の運動方程式を用いて，個々の原子の時間発展を求める手法であり，本質的に多体問題の解析手法と同じである．分子動力学法は数学的に見ると，微分方程式を解いて，粒子の運動 (時間発展) を逐次求めていくことである．

n 個の原子からなる系の運動方程式は，n 個の Newton 方程式で表される．

$$M_i \frac{d^2 \boldsymbol{R}_i}{dt^2} = \boldsymbol{F}_i \tag{2.1}$$

ここで，M_i は原子 i の質量，$\boldsymbol{R}_i$ は原子 i の座標，$\boldsymbol{F}_i$ は原子 i に働く力である．このとき，力は，位置エネルギー (ポテンシャル)Φ の座標についての微分

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{r}_i} \tag{2.2}$$

によって定まる．よって，原子の質量・座標・原子間ポテンシャルが分かれば，この問題は解くことが可能である．

原子間ポテンシャルは，価電子が原子間を跳び移ることによって生じる量子力学的効果によるものであり，本質的に多体力となる．そのために，原子間ポテンシャルは一般的に，簡単に知ることは容易ではない．電子の質量は，最も軽い水素原子の原子核の陽子と比べても $1/20{,}000$ 程度とごく小さいが，原子の性質 (他の原子との相互作用の仕方) を直接に決めているのは電子の方である．原子がまわりから受けている力は，古典粒子と考えた原子核間，電子間，原子核と電子間に作用するクーロン相互作用により生じ，それが運動方程式の右辺項となる．この相互作用は，非経験的ポテンシャルと呼ばれる量子力学の枠組みを持ち込んだ理論的な計算によって評価することが可能であるが，計算コストが非常にかかる．そこで多くの場合，経験的ポテンシャルと呼ばれる原子間距離と配置状態を変数とするポテンシャル関数を導入して，その空間座標についての勾配ベクトルから求めることが行われる．

経験的原子間ポテンシャルの代表的なものに，Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$$

がある．ϵ と σ は原子の凝縮エネルギーと弾性エネルギーから定まる未定乗数である．このポテンシャルは，$r=\sigma$ で 0 となり，また，$r=r_0=2^{\frac{1}{6}}\sigma$ で最小値 $-\epsilon$ をとる．このように，原子間ポテンシャルの定式化は，多くの場合，既知の巨視的物性値が再現できることを評価の基準として，経験的に行われる．

一方，非経験的ポテンシャルを用いる第一原理的 (ab initio) 分子動力学は，量子力学の理論に基づいて電子密度分布を求めながら，原子に対する運動方程式を解く方法である．分子動力学法で取り扱える原子数は，コンピュータの能力の向上と共に大きくなっているが，仮に 10^9 個 (10 億個) を用いたとしても，3 次元的に配置するとわずかに一辺が 1,000 原子 ($\approx 0.1\mu$m) の立方体しか解析できないのが現状である．

分子動力学法は，計算機の能力の向上と共に，というよりも計算機の性能向上を促しつつ大きく飛躍し，その土壌であった統計力学の分野から立ち上がり，物性物理，化学，材料力学等の，物性評価のための基本手法として位置付けされるようになっている．分子動力学法における最近の話題として，分子動力学に大変革をもたらし更なる飛躍に向けてのブレイクスルーとなった，Car-Parrinello 法について述べる．

2.2 Car-Parrinello 法

第一原理分子動力学法は 1985 年に Car と Parrinello の論文が出るや否や飛躍的に発展してきた．この論文で，Car と Paarinello は，原子核の運動を古典的な Newton 方程式に基づいて計算するのと同様，その変化につれて生起する本来量子力学的であるはずの電子状態の運動も「波動関数に対する Newton 運動方程式」を解くことで扱うことを提案した．このような手法は従来の常識を破るものであったが，これらの方程式が Lagrangian から導かれることから，全系のエネルギー保存が保証されており，全エネルギー一定のシミュレーションに向いている．その後の彼等のグループによる多岐にわたる精力的なシミュレーションによりこの方法の有効性が示されてきた．

Car-Parrinello 法は，狭義の解釈ではこのような全エネルギー一定のシミュレーション手法であるが，その手法において注目すべき点は，断熱近似のもとで各時刻の定常状態にある波動関数を見つけるのに，古典的な時間発展方程式を解くという画期的なアイデアが使用されている点にある．この方法によれば，従来の大規模な固有値問題を扱う必要がなく，計算コストの点でも計算時間の点でも大幅に節約が可能である．その後の爆発的な第一原理分子動力学法の発展の理由はこの点にある．

Car-Parrinello の基礎方程式は波動関数 $\psi_i(i$ は電子準位の番号) と原子核の位置座標 $\boldsymbol{R}_n(n$ は原子の番号) の汎関数として次式で表される Lagrangian $\mathcal{L}$ から導かれる．

$$\mathcal{L}=\frac{\mu}{2}\sum_i\int\left|\dot{\psi}_i\right|^2 d\boldsymbol{r}+\frac{1}{2}\sum_n M_n\left|\dot{\boldsymbol{R}}_n\right|^2-E[\psi_i,\boldsymbol{R}_n] \tag{2.3}$$

μ は電子の仮想質量，$\dot{\psi}$ は時間微分を表す．Lagrangian が存在するということの重要な意味は，この系の運動がエネルギー散逸を伴わず，全系のエネルギーが保存するということである．このため，この系の原子振動は衰弱することなく，永久に続くということが保証されている．この Lagrangian から電子系の波動関数に対する運動方程式として，

$$\mu\ddot{\psi}_i=-H\psi_i+\sum_j\Lambda_{ij}\psi_j \tag{2.4}$$

が得られる．ここで，H は Hamiltonian であり，Kohn-Sham 方程式によって構成される．Λ_{ij} は波動関数 ψ_i の直交性を保証するための Lagrange の未定乗数である．この定数は波動関数が互いに規格直交化するように決める．この目的のために，運動方程式を差分方程式

$$\psi_i(t+\delta t) = \phi_i(t+\delta t) + \frac{(\delta t)^2}{\mu}\sum_j \Lambda_{ij}\psi_j(t) \tag{2.5}$$

の形に書き換えておく．ここで，

$$\phi_i(t+\delta t) = 2\psi_i(t) - \psi_i(t-\delta t) + \frac{(\delta t)^2}{\mu}H\psi_i(t) \tag{2.6}$$

は Λ を 0 にしたときに得られる時刻 $t+\delta t$ での波動関数を意味する．波動関数 $\psi_i(t+\delta t)$ に対する規格直交条件より非線形行列方程式

$$\boldsymbol{\lambda}^t = \frac{1}{2}\boldsymbol{s}^{-1}[\mathbf{1} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{\lambda}^*\boldsymbol{\lambda}^t] \tag{2.7}$$

が得られる．ここで，^{t} は転置行列，* は複素共役，$\mathbf{1}$ は単位行列を意味する．また，

$$\boldsymbol{\lambda}_{ij} = \frac{(\delta t)^2}{\mu}\Lambda_{ij}$$

$$\boldsymbol{s}_{ij} = \langle\phi_i(t+\delta t)|\phi_j(t)\rangle\,, \qquad \boldsymbol{p}_{ij} = \langle\phi_i(t+\delta t)|\phi_j(t+\delta t)\rangle$$

と置いた．実際の計算では，未定乗数行列 λ を求めるために，方程式 (2.7) を反復代入法で解くことになる．

一般に，電子の質量は原子核の質量に比べて数千分の一と軽いため，電子の運動は原子核の運動に瞬時に追随するという Born-Oppenheimer の断熱近似が成り立つ．一体近似の立場で言えば，いつでも Self-Consistent-Field となると考えられる．この場合，各時刻での電子系の状態はそのときの原子核位置を含む Hamiltonian の定常状態として得られるが，この近似が成り立つためには式 (2.4) の左辺が十分に小さい必要がある．つまり，仮想的な電子質量 μ は十分小さく選ばれていなければならない．このとき，電子は断熱ポテンシャル面の周りを小刻みにゆらゆら振動しながら原子核の運動に追随していく．この状態を系が Born-Oppenheimer 面上にあるという．この振動はもちろん現実のものではなく，式 (2.4) の左辺が時間に関する 2 階微分であり，波動方程式の形をしていることによる．

一方，原子核の運動は，電子系の全エネルギーと原子核間のクーロンポテンシャルの和 E をポテンシャル関数とする次の Newton 方程式に従う．

$$M_n\ddot{\boldsymbol{R}}_n = -\nabla_n E \tag{2.8}$$

密度汎関数理論に基づくと，この式の右辺は

$$-\nabla_n E = -\nabla_n \sum_{m(\neq n)} \frac{Z_n Z_m}{|\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m|} - \int \rho(\boldsymbol{r})\nabla_n v_n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} - \int \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}\nabla_n\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \tag{2.9}$$

と書ける．Z_n は n 番目の原子の電荷を表す．第 1 項は原子核間のクーロン反発エネルギー，第 2 項は電子雲が原子核に及ぼすクーロンポテンシャルエネルギーである．ここで，外部ポテンシャル $v_n(r)$ は全電子を扱う場合には $-Z_n/r$ であり，擬ポテンシャルを使用する場合には擬ポテンシャルである．第 3 項は，$\rho(\boldsymbol{r})$ を介して原子位置に依存することに起因する力であるが，電子系が正確に Born-Oppenheimer 面上にあれば $\delta E[\rho]/\delta\rho(\boldsymbol{r}) = 0$ なので，この項は全く寄与しなくなる．この意味で，この項は変分力とよばれる．これに対して，第 1, 2 項は Hamiltonian が原子位置に陽に依存していることによる力 (純粋には静電気的な力) であり，Hellman-Feynman 力と呼ばれる．

第3章　電子状態解析の基本理論

断熱近似の導入により分離された電子の運動は，電子の微視的質量 ($\approx 10^{-31}\mathrm{kg}$) により不確定性原理が成り立つため，量子力学で記述される．この章では，量子力学を用いて，多電子系の全エネルギーについて解説し，Hartree-Fock 近似を取り入れて，実際に計算する固有値方程式を導出する．

この章以降では全て原子単位系 [a.u.] で表示する．すなわち，電子の静止質量 m_e，電子の電荷の絶対値 e，プランク定数 $\hbar$，$4\pi\epsilon_0$ を 1 とおく．

また，数学での固有値と固有関数は，公理的量子論でのエネルギー観測値と固有状態，量子力学でのエネルギーと波動関数，量子化学での 1 電子エネルギーと軌道といった具合に，分野によって呼び名が変わる．本論文では，量子化学的表現を主に用いていく．

3.1　量子力学の基礎概念

量子力学は，決定論的ではないという点で，古典物理学と根本的に異なる．つまり，量子力学が対象とする系は，不確定性原理を有するため，ある状態における物理量の観測から測定値の確率分布を与え，状態の時間的変化の方程式，すなわち Schrödinger 方程式により，過去の状態から未来の状態を確率的に予測することしかできないのである．この点で，これから述べる電子状態解析において，古典的概念 (位置・運動量・エネルギーなど) が用いられるが，その意味は古典論とは本質的に異なる．

量子力学では，系の状態は波動関数によって記述される．この波動関数は，複素数とすると実験から得られた結果をうまく説明することができる．このため，量子力学は複素 Hilbert 空間とその上で働く自己共役作用素によって公理を掲げ，これらの公理をもとに展開されていく．以下に，この公理をあげる．

公理 **I:**(状態) 系の状態 ψ は，複素 Hilbert 空間の単位ベクトルによって表わされる．また，この線形従属なベクトルは同じ状態を表す．

公理 **II:**(物理量) 物理量 A(観測可能量，または observable) は，複素 Hilbert 空間上の自己共役作用素によって表される．状態 ψ にある系において物理量 A の観測を行うと，観測可能な値 ϵ_i と，それに対応する固有の状態 ψ_i が得られる．

公理 **III:**(確率) 状態 $\psi(\boldsymbol{r})$ で表される状態にある系に対して観測を行ったとき，点 $\boldsymbol{r}$ の近傍の微少体積 $\Delta\boldsymbol{r}$ 中に観測値を得る確率は

$$|\psi(\boldsymbol{r})|^2\Delta\boldsymbol{r}$$

で表される．よって，全空間においては

$$\int |\psi(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = 1 \quad \text{または} \quad \langle\psi(\boldsymbol{r})|\psi(\boldsymbol{r})\rangle = 1$$

である．

公理 **IV**:(期待値) 状態 ψ である系に対して物理量 A を多数回観測すると，測定値の平均値 $\langle A\rangle$ は，

$$\langle A\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r})A\psi(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \quad \text{または} \quad \langle A\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle$$

ここで、ψ^* は複素共役を表す．

公理 **V**:(時間発展) 系の状態 $\psi(t)$ が時間 t の経過とともに変化する場合、もし、その変化が十分におとなしいならば、時間に関する微分係数

$$\dot{\psi} \equiv \frac{d\psi}{dt}$$

を定義できる。ここで、微分は

$$\psi(t) = \begin{bmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \end{bmatrix} \text{の成分ごとの微分} \begin{bmatrix} \frac{dc_1(t)}{dt} \\ \frac{dc_2(t)}{dt} \\ \vdots \end{bmatrix}$$

を意味する。$\psi(t)$ に対する運動方程式とは、ある時刻における状態 $\psi(t)$ がわかっているときにこの $\dot{\psi}(t)$ を与えることである。したがって、$\psi(t)$ の時間変化を求めるということは、そうして得られた微分方程式を解くことと同等である。

広範囲の可能性の中から選ばれた運動方程式の形を

$$\imath\hbar\dot{\psi}(t) = H\psi(t)$$

と定義する。H は Hermite 行列で、その具体的な形は系や外界の性質で決まるが、$\psi(t)$ には常に無関係である。系の時間発展を決定するのに H 以外に何も必要ないという意味で、系は H によって完全に決定されるという。

この運動方程式を形式的に解くと、

$$\psi(t) = e^{-\frac{\imath H(t-t_0)}{\hbar}}\psi(t_0)$$

である。ここで因子

$$e^{-\frac{\imath H(t-t_0)}{\hbar}} = \boldsymbol{U}$$

を時間発展の作用素と定義し、ユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ で表されるとする。

物理量は、Hermite 行列 A で表される。

量子力学を構成する公理は以上のものであるが，今後，複素 Hilbert 空間を有限次元とし，ユニタリ空間とする．これにより，状態は Hermite 共役ベクトル $\psi = [c_1, c_2, \cdots, c_n]^t$ で表される．物理量を表す行列 A が，

$$\overline{A^t} = A$$

であるとき，A は Hermite 行列である。ここで、A^t は転置行列，$\overline{A}$ は共役行列である．

Hermite 行列はユニタリ行列により対角化可能であり，有限個の実数の固有値 ϵ_i と，それに対応する固有関数 ψ_i が得られる．これらは次の関係がある．

$$A\psi_i = \epsilon_i \psi_i \tag{3.1}$$

また，物理量 A の固有関数 ψ_i は，規格直交化可能である．

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \tag{3.2}$$

ここで，ψ_i，ψ_j は異なる固有値 ϵ_i，ϵ_j に属する固有関数である．この規格直交関数系 ψ_i によって，状態 Ψ は，

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i \tag{3.3}$$

と展開できる．

量子力学に必要な公理は以上のものである．

3.2 水素様原子

定常状態の Schrödinger 方程式は一般に

$$H\psi = \epsilon\psi \tag{3.4}$$

で与えられる．H は Hamiltonian，ψ は波動関数，ϵ はエネルギー固有値である．1 対の原子核と電子のみをもつ原子 (水素様原子) では，Schrödinger 方程式を解析的に解くことができる．

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) \right] \psi = \epsilon\psi \tag{3.5}$$

電子は，原子核を中心としてその回りを運動していると考えるので，原子核と電子の距離は $|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}| = r$ である．水素様原子の場合は，ポテンシャル $v(r)$ は，電子が原子核から受ける外部ポテンシャルのみであるので，

$$v(r) = -\frac{Z}{r}$$

と表される．Z は原子核の電荷である．よって原子を水素とすると，ポテンシャル $v(r)$ は

$$v(r) = -\frac{1}{r}$$

になる．

水素様原子についての Schrödinger 方程式を解くということの量子公理論的意味は，1 個の電子の運動エネルギー演算子と電子が原子核から受ける外部ポテンシャルエネルギー演算子からなる物理量 H(Hamiltonian) を観測して，電子の取りうるエネルギー観測値 ϵ と，そのエネルギー観測値が得られる電子の固有の状態 ψ を求めるということである．電子は 1 個であるから，測定値も固有の状態も 1 つしかない．

式 (3.5) は，適切な境界条件のもとで，解かなければならず，ψ の振舞いは空間の至る所で，適切なものでなければならない ($r \to \infty$ で $\psi(r)$=0 など) が，これは，量子力学の要請から得られる．ここでは，電子の励起状態エネルギーも考慮して，式 (3.5) を解くと，電子のエネルギー ϵ は主量子数

n を用いて $-1/n^2$ $(n = 1, 2, \cdots)$ と示される．$n = 1$ のときが最もエネルギーの低い安定な $1\mathrm{s}$ 状態に相当し，これが，水素原子の電子の多数回のエネルギー測定によって得られるエネルギー測定値の平均値 ϵ_0(すなわち期待値) である．

水素原子の，励起状態も含むエネルギー固有値のとりうるエネルギー準位，$1\mathrm{s}$, $2\mathrm{s}$, $2\mathrm{p}_x$, $2\mathrm{p}_y$, $2\mathrm{p}_z$ に対応した電子の軌道 (波動関数) の具体的な関数形を極座標を用いて表すと次のようになる．

$$\psi_{1\mathrm{s}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \tag{3.6}$$

$$\psi_{2\mathrm{s}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \tag{3.7}$$

$$\psi_{2\mathrm{p_x}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{1}{2a_0} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta\cos\phi \tag{3.8}$$

$$\psi_{2\mathrm{p_y}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{1}{2a_0} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\theta\sin\phi \tag{3.9}$$

$$\psi_{2\mathrm{p_z}} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{1}{2a_0} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta \tag{3.10}$$

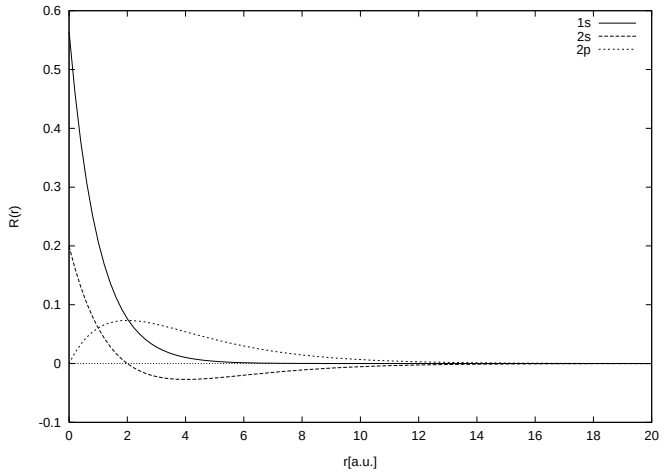


図 3.1: 水素 (様) 原子における電子の動径波動関数 $R(r)$

ここで，a_0 はボーア半径である．$1\mathrm{s}$，$2\mathrm{s}$ 軌道には角度の項が含まれていないので，動径方向のみ依存する関数となる．これに対し，$2\mathrm{p}$ 軌道の場合は角度にも依存するため電子分布に方向性がある．波動関数 ψ は動径分布関数 $R(r)$ と球面調和関数 Y_{lm} を使って表すことができる．

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{3.11}$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{\imath m\phi} \tag{3.12}$$

ここで，l，m は整数であり，$l \geq 0$，$|m| \leq l$，$P_l^m(\cos\theta)$ は Legendre 陪関数である．原子核から，$r \sim (r + dr)$ の範囲に電子が存在する確率は，極座標系における微小体積 $d\boldsymbol{r} = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ と，球

面調和関数の規格直交性から，次式で表される．

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\psi_{nlm}^2(r,\theta,\psi)r^2\sin\theta dr d\theta d\phi = r^2R_{nl}^2(r)dr \tag{3.13}$$

$2\mathrm{s}$, $2\mathrm{p}_x$, $2\mathrm{p}_y$, $2\mathrm{p}_z$ 軌道の 4 つの波動関数で表される状態のエネルギーは，いずれも主量子数 $n=2$ で

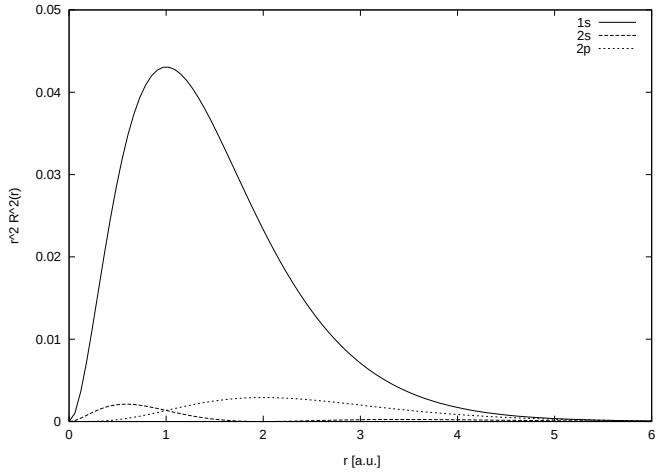


図 3.2: 水素 (様) 原子における電子の存在確率 $r^2R^2(r)$

表され，すべて等しい．このように 1 つのエネルギー準位に複数の状態が属している場合，そのエネルギー準位は縮退しているという．

このように，式 (3.4) を解いて固有値 ϵ_i と固有関数 ψ_i を求めれば，系の状態を理解できることになる．しかし，電子が 1 つ加わっただけで，Schrödinger 方程式はもはや厳密解を得ることはできない．

3.3 1 電子波動関数 (基底関数系)

式 (3.11) より，波動関数は動径部分と角度部分に分離することができる．角度部分は，球面調和関数 (3.12) によって表すことができる．しかし動径部分は，電子が 2 個以上になるとポテンシャルに相互作用が加わるので，解析的には求められない．このとき，一般的に数値的に求める数値型と，何らかの 1 電子波動関数で基底展開して係数を求める解析型波動関数がある．数値型は図を用いるなどして示すことになるが，解析型は係数が決まれば式で示すことができる．解析型にも，その関数に原子核の座標を含む原子依存型と，非原子依存型の 2 種類がある．後者では平面波を用いる平面波型がよく用いられていることは，目的で述べた．ここでは，原子依存型波動関数について述べる．

主な原子依存型波動関数として，Slater 型軌道 (Slater Type Orbital:STO) と Gauss 型軌道 (Gauss Type Orbital:GTO) がある．

$$\begin{aligned}
\chi_{nl}^{\mathrm{STO}}(\zeta,r) &= N^{\mathrm{STO}}r^{n-1}e^{-\zeta r} \\
N^{\mathrm{STO}} &= \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} \\
\chi_{nl}^{\mathrm{GTO}}(\eta,r) &= N^{\mathrm{GTO}}r^{n-1}e^{-\eta r^2}
\end{aligned}$$

$$N^{\mathrm{GTO}} = \frac{2^{n+1}\eta^{\frac{2n+1}{4}}}{[(2n-1)!!]^{\frac{1}{2}}(2\pi)^{\frac{1}{4}})}$$

ここで，r は原子核の座標 $\boldsymbol{R}$ との距離であり，$r = |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}|$ である．n と l は主量子数と方位量子数である．N は規格化定数である．ζ, η はそれぞれ軌道指数と呼ばれるもので，軌道のパラメータである．このパラメータは，多電子 1 原子系の Schrödinger 方程式を Self-Consistent に解くことにより決定される．これらを用いて，原子核 $\boldsymbol{R}$ が原点にあるときの，Slater 型と Gauss 型の 1s 波動関数は，

$$\chi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{STO}}(\zeta, r) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta r} \tag{3.14}$$

$$\chi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{GTO}}(\eta, r) = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\eta r^2}$$

と表される．水素原子の 1s 波動関数 (3.6) は，$a_0 = 1$ とすると，

$$\chi_{1\mathrm{s}}^{\mathrm{H}}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

と表される．これは，式 (3.14) で，$\zeta = 1$ としたときに等しい．このように Slater 型は，Gauss 型よりよい 1 電子波動関数を与えることが知られている．図 3.3 に，1sSlater 型軌道と 1sGauss 型軌道を示す．軌道指数は 1 とした．

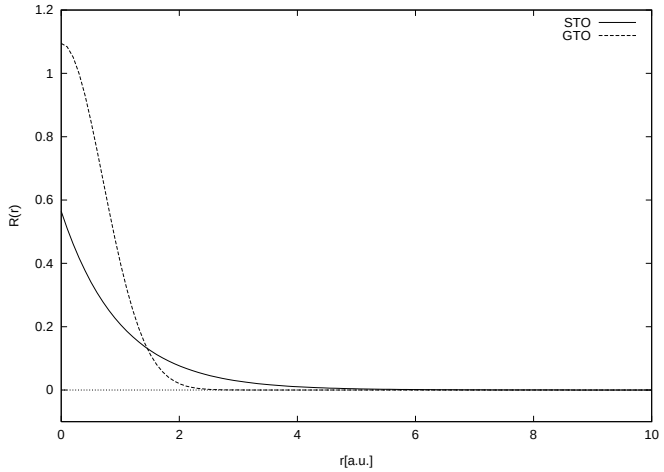


図 3.3: 1sSlater 型軌道と 1sGauss 型軌道

このように Slater 型は，Gauss 型よりよい 1 電子波動関数を与えることが知られているにもかかわらず，実際にはあまり使われていない．これは，多電子系の波動関数に原子依存型基底を用いたときに現れる多中心積分値を求めることが，Slater 型の場合に非常に困難なためである．Gauss 型は異なる中心をもつ 2 個の Gauss 型波動関数を，異なる 2 つの中心の線分上の位置に中心をもつ Gauss 型に変換することができる．また，近似を向上させるため，ほとんどの場合いくつかの Gauss 型関数を線形結合し，1 つの基底関数を表している．よく知られているものに，3 つの 1sGauss 型軌道が線形結合することにより 1sSlater 型を近似した，1s 短縮 Gauss 型関数 (STO-3G)

$$\chi^{\mathrm{CGTO}}(\zeta = 1.24, \mathrm{STO-3G}) = 0.444635\chi_{1s}^{\mathrm{GTO}}(\eta = 0.109818)$$

$$+ \quad 0.535328\chi_{1s}^{\mathrm{GTO}}(\eta = 0.405771)$$
$$+ \quad 0.154329\chi_{1s}^{\mathrm{GTO}}(\eta = 2.22766)$$

などがある．1sSlater 型軌道と比較した STO-3G 軌道を図 3.4 に示す．

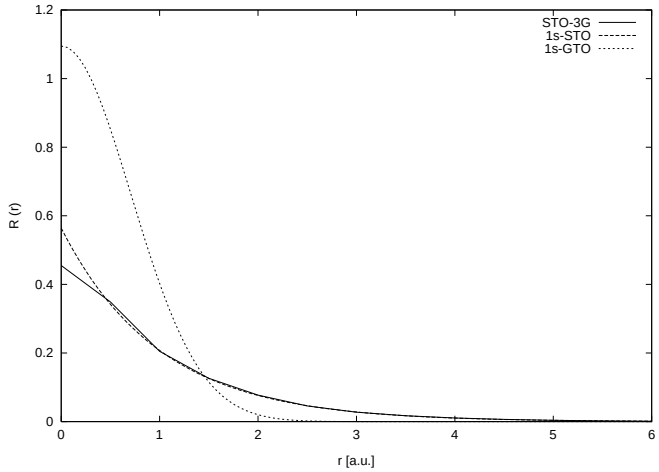


図 3.4: STO-3G 軌道と 1sSlater 型軌道

このように，原子依存型波動関数は多数の組み合わせが存在する．

3.4 多電子系の量子論

多電子系の定常状態の Schrödinger 方程式は式 (3.4) と同様に

$$H\Psi = E\Psi \tag{3.15}$$

で与えられる．E は電子のエネルギー、$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \cdots, q_n)$ は波動関数で，電子 i の座標 q_i は，空間座標 $\boldsymbol{r}_i$ とスピン ξ_i からなっている．H は Hamiltonian であり，

$$H = \sum_{i=1}^{n}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{n} v(\boldsymbol{r}_i) + \sum_{i<j}^{n}\frac{1}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|} \tag{3.16}$$

と表される．第 1 項は，運動エネルギー演算子であり，第 2 項は電子に対する外部から加わるポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ のポテンシャルエネルギー演算子である．第 3 項は電子間反発ポテンシャルエネルギーである．系の全エネルギー W は全電子のエネルギー E と原子核間反発エネルギー V_z

$$V_z = \sum_{\alpha<\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

の和，すなわち

$$W = E + V_z$$

で与えられる．

多電子系においても，適切な境界条件のもとで Schrödinger 方程式を解いて，ある状態 Ψ における系のエネルギー H(物理量) を測定し，エネルギー測定値 E_i(固有値) とそれに対応する固有の状態 Ψ_i(固有関数) を求めることに変わりはない．このエネルギー測定を多数回繰り返したときの平均値 E(Hamiltonian の期待値) は，系の基底状態の全電子エネルギーに相当する．しかし，式 (3.15) は，もはや解析的に解くことができないので，近似法を取り入れて解 (基底状態の全電子エネルギー) を近似的に求めることになる．多電子系のシュレディンガー方程式の代表的な近似解法として，摂動法と変分法の 2 つがあげられるが，Hamiltonian から厳密解が得られる部分を取り出す必要がないという点から，専ら変分法が用いられている．

変分原理によれば，式 (3.15) を解くことと，次の 2 つと本質的に等価である．

条件付き極値問題 規格化条件

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$$

のもとで，変分

$$\delta E[\Psi] = \delta\left[\frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\right] \tag{3.17}$$

の極値 $E[\Psi_0] = E_0$ を求める．

Lagrange 未定乗数法 Lagrange の未定乗数 E を導入して，

$$\delta\left[\langle\Psi|H|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle\right] = 0 \tag{3.18}$$

の極値 E_0 を求める．

式 (3.15) を解いて得られる固有状態 Ψ は，いずれも $E[\Psi]$ の極値となっている．すなわち，変分原理より

$$\delta E[\Psi] = 0 \tag{3.19}$$

である．式 (3.19) と式 (3.15) は互いに必要十分条件になっている．そこで，式 (3.19) から，期待値 E を試行関数 Ψ の汎関数 $E[\Psi]$ としてとらえ，Ψ の形を適当に推測して計算すると，真の期待値 E_0 に対して上限 $E[\Psi]$ が得られる．

$$E[\Psi] \geq E_0 \tag{3.20}$$

そして，すべての N 電子波動関数にわたって汎関数 $E[\Psi]$ の最小値を求めれば，真の期待値 E_0 とそれを与える真の基底状態 Ψ_0 が得られる．

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \tag{3.21}$$

その際，波動関数 Ψ に対する適切な条件として，量子力学の公理 III による波動関数の規格化条件を考慮するために，付帯条件付き極値問題として，式 (3.17) が与えられるのである．一方，これを関数 Ψ の規格化を保証する形で式 (3.19)，または式 (3.17) を表現し直したのが，式 (3.18) ということである．

式 (3.16) から，外部ポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ 以外は，多電子系の電子数が与えられれば基底状態を求めることができる．E は Ψ の汎関数 $E[\Psi]$ であるが，このことから E は n と $v(\boldsymbol{r})$ の汎関数 $E[n, v(\boldsymbol{r})]$ といいかえることができる．次節の Hartree-Fock 近似も，系は n と $v(\boldsymbol{r})$ で普遍的に決まる．これが，電荷密度の汎関数として系が普遍的に決まる密度汎関数法との大きな違いとなる．

変分法の解法手順は，まず E の試行関数としての Ψ について式 (3.18) を解き，規格化条件が満たされるまで E を変化させる．式 (3.18) の解である Ψ がとりうる形に対して一定の制限をもうけ，これを近似解とする．これにより，Ψ がとりうる形の中から真の期待値 E_0 を得るのに最も近い $\hat{\Psi}_0(\geq \Psi_0)$ が得られることになる．

また，多電子系では，もう一つ重要な平均場近似 (電子ガスモデル) を仮定している．各電子は原子核から外部ポテンシャルを受ける以外に，他の電子からもクーロン反発力を受けているので，各電子の状態を決める問題は多体問題となる．そこで，一つの電子に注目し，それ以外の電子からの影響を平均的な場で置き換える．ただ一つの電子が中心力場の中で運動しているとすれば，これは一体問題になり，1 電子状態を求めることができる．Hartree-Fock 近似や密度汎関数理論における局所密度近似は，それぞれの近似に平均場を取り込んでいる．

3.5 Hartree-Fock 方程式

式 (3.15) において，Ψ を次の Slater 行列式

$$\Psi(q_1,\cdots,q_n)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix}\psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_n)\\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_n)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_n(q_1) & \psi_n(q_2) & \cdots & \psi_n(q_n)\end{vmatrix} \tag{3.22}$$

によって近似し，多電子系の Hamiltonian(3.16) の期待値を最小化するような規格直交化された 1 電子軌道 (波動関数) を求める方法を，Hartree-Fock 近似という．ここで，$\psi_i(q_i)(=\psi_i(\boldsymbol{r}_i;\xi_i))$ は電子 i の位置座標 $\boldsymbol{r}$ とスピン座標 ξ_i を考慮した 1 電子波動関数である．Hartree-Fock 近似における Slater 行列式は，n 電子系の波動関数 $\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_n)$ をそれぞれの電子が独立に動くと仮定し，更に，個々の電子は電子座標の交換において反対称性を持つ Fermi 粒子と仮定している．n 電子波動関数 $\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_n)$ の 2 つの電子座標の交換において，Fermi 粒子では，

$$\Psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_n)=-\Psi(q_1,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_n)$$

となる．すなわち「2 個以上の Fermi 粒子は同じ状態 (位置座標とスピンの向きが同じ状態) には存在できない」という Pauli の排他原理をみたしていることになる．

系が，Hartree-Fock 近似を仮定した状態 $\Psi_{\rm HF}$ であるときの，式 (3.16) で表される物理量の期待値 $E[\Psi_{\rm HF}]$ は，

$$\begin{aligned}
E_{\rm HF}=E[\Psi_{\rm HF}] &= \langle\Psi_{\rm HF}|H|\Psi_{\rm HF}\rangle=\int\Psi^*_{\rm HF}H\Psi_{\rm HF}d\boldsymbol{r}_i\cdots d\boldsymbol{r}_n\\
&= \sum_{i=1}^{n}H_i+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}(J_{ij}-K_{ij}) \qquad (3.23)\\
H_i &= \int\psi_i^*(q_i)\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2+v_i(q_i)\right)\psi_i(q_i)dq_i\\
J_{ij} &= \iint\frac{\psi_i^*(q_i)\psi_j^*(q_j)\psi_i(q_i)\psi_j(q_j)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}dq_jdq_i\\
K_{ij} &= \iint\frac{\psi_i^*(q_i)\psi_j^*(q_j)\psi_j(q_j)\psi_i(q_i)}{|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|}dq_jdq_i
\end{aligned}$$

と表される．$\int dq$ は，スピン座標の和も含む体積積分 $\sum_\xi \iiint d\boldsymbol{r}$ である．式 (3.23) の第 1 項は，電子 i の運動エネルギーと外部ポテンシャルの期待値であり，第 2 項は，電子 i と j の電子間相互作用の期待値である．ここで，J_{ij} はクーロン項，K_{ij} は交換項という．

式 (3.23) を，1 電子波動関数の規格化条件

$$\langle\psi_i|\psi_i\rangle = 1 \tag{3.24}$$

のもとで最小にする 1 電子波動関数を得るために，変分法を適用する．式 (3.18) より，Lagrange の未定乗数を ϵ_i とすると，

$$G = E[\Psi_{\rm HF}] - \sum_i^n \epsilon_i \left(\langle\psi_i|\psi_i\rangle - 1\right) \tag{3.25}$$

となる．変分原理 (3.19) より，G を ψ_i^* で変分をとると，

$$\frac{\delta G}{\delta\psi_i^*} = \frac{\delta E[\Psi_{\rm HF}]}{\delta\psi_i^*} - \sum_i^n \epsilon_i \left(\frac{\delta\langle\psi_i|\psi_i\rangle}{\delta\psi_i^*}\right) = 0 \tag{3.26}$$

を得る．任意の変分 ψ_i^* に対して，式 (3.26) が成立しなければならないので，式 (3.23) を用いると，1 電子波動関数 ψ_i は次の式を満たさなければならない．

$$\begin{aligned}\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i(q)\right\}\psi_i(q) \quad &+ \quad \sum_j^n \int \frac{\psi_j^*(q')\psi_j(q')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}dq'\psi_i(q) \\ &- \quad \sum_j^n \int \frac{\psi_j^*(q')\psi_i(q')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}dq'\psi_j(q) = \epsilon_i\psi_i(q)\end{aligned} \tag{3.27}$$

第 2 項と第 3 項は 2 電子分の変分をとり，i と j の対称性から $1/2$ が取り払われている．この式 (3.27) が Hartree-Fock 方程式である．ここで電子-スピン間相互作用を無視し，$\psi_i(q) = \psi_i(\boldsymbol{r})\Theta(\xi)$ として，波動関数 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ とスピン座標 $\Theta(\xi)$ の積で表されるとすると，電子間相互作用ポテンシャル $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ はスピンに依存しないので，クーロン項と交換項のスピンの和をとることができる．その際，電子の反対称性により，電子 i,j のスピンが逆向きの観測は不可能 (すなわち期待値 0) であるから，交換項は電子 i,j のスピン ξ_i,ξ_j の向きが等しいときのみ意味をもつ．この意味で，交換項は非局所的なポテンシャルである．このスピンの向きが逆のときの効果を相関効果 (電子相関・多配置効果) という．交換項が

$$\sum_j^n \delta_{\xi_i\xi_j} \int \frac{\psi_j^*(q')\psi_i(q')}{|q-q'|}dq' \tag{3.28}$$

と表されることを考慮すると，式 (3.27) は，

$$\begin{aligned}\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i(\boldsymbol{r})\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}) \quad &+ \quad \sum_j^n \int \frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_j(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'\psi_i(\boldsymbol{r}) \\ &- \quad \sum_{\substack{j \\ i,\,j\ \text{スピンは平行}}}^n \int \frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'\psi_j(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{3.29}$$

となる．閉殻系 ($n = 2n'$) においては第 3 項は $1/2$ となり，式 (3.23) は

$$E_{\rm RHF} = E[\Psi_{\rm RHF}] = 2\sum_{i=1}^{n'} H_i + \sum_{i=1}^{n'}\sum_{j=1}^{n'} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3.30}$$

となる．閉殻系における式 (3.29) を制約つき (Restricted)Hartree-Fock 方程式 (RHF) という．開殻系においては，式 (3.28) で考慮することになる．その意味で式 (3.27) を制約なし (Unrestricted)Hartree-Fock 方程式 (UHF) という．UHF 方程式はスピン座標の直交性まで問題にするので，これ以降は RHF で説明する．

3.6 Hartree-Fock 方程式の解法

初めに式 (3.30) の H_i, J_{ij}, K_{ij} を，1 電子軌道 $\psi_i(\boldsymbol{r})$ を $m(\geq n)$ 個の規格直交関数系 χ_i

$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_{\mu}^{m} c_{\mu i}\chi_\mu(\boldsymbol{r}) \tag{3.31}$$

で基底展開近似 (Linear Conbination Atom Orbital:LCAO) する．

$$\begin{aligned} H_i &= \sum_{\mu\nu}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}H_{\mu\nu} \\ J_{ij} &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}c_{\lambda j}c_{\sigma j}\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle \\ K_{ij} &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}c_{\lambda j}c_{\sigma j}\langle\mu\sigma|\lambda\nu\rangle \end{aligned}$$

これを式 (3.30) に代入すると，

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{RHF}} &= 2\sum_{i}^{n'}\left(\sum_{\mu\nu}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}H_{\mu\nu}\right) \\ &+ \sum_{i}^{n'}\sum_{j}^{n'}\left\{\sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}c_{\lambda j}c_{\sigma j}\left[2\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \langle\mu\sigma|\lambda\nu\rangle\right]\right\} \qquad (3.32) \\ H_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r})\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\boldsymbol{r})\right)\chi_\nu(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \qquad (3.33) \\ \langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle &= \iint \frac{\chi_\mu(\boldsymbol{r})\chi_\nu(\boldsymbol{r})\chi_\lambda(\boldsymbol{r}')\chi_\sigma(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r} \qquad (3.34) \end{aligned}$$

と表される．ここで，式 (3.24) にも基底展開近似を施して，重なり行列 $S_{\mu\nu}$

$$\begin{aligned} \langle\psi_i|\psi_i\rangle &= \sum_{\mu\nu}^{m} c_{\mu i}c_{\nu i}S_{\mu\nu} \\ S_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r})\chi_\nu(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} \end{aligned} \tag{3.35}$$

を定義する．ここで，式 (3.24) の規格化条件のもとで式 (3.32) を最小にする係数を求める．式 (3.26) において，係数 $C_{\nu i}$ を変数と見て G に変分法を適用すると，

$$\frac{\delta G}{\delta c_{\nu i}} = \sum_{i=1}^{n}\left\{\sum_{\mu=1}^{m}\left(F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}\right)c_{\mu i}\right\} = 0 \tag{3.36}$$

と，n 組の m 元連立 1 次方程式が得られる．Fock 行列と呼ばれる $F_{\mu\nu}$ は，

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{m} P_{\mu\nu} \left[\langle \mu\nu|\lambda\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle \mu\sigma|\lambda\nu\rangle \right] \tag{3.37}$$

$$\tag{3.38}$$

である．ここで，密度行列と呼ばれる $P_{\mu\nu}$ を導入する．

$\psi_i(\boldsymbol{r})$ によって記述された 1 個の電子を $\boldsymbol{r}$ での微小体積 $d\boldsymbol{r}$ に見い出す確率は $|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r}$ であり，このとき確率密度関数 (確率密度) は $|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2$ である．閉殻系と電子が Fermi 粒子であることを考慮しているので，基底状態 ($\approx$0K) では Fermi-Dirac の分布則より，エネルギー準位の低い軌道から Fermi 準位まで，各軌道 ψ_i に 2 個ずつ電子が埋め尽くされていることになる．よって，全電荷密度は

$$\rho(\boldsymbol{r}) = 2\sum_{i=1}^{n'} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{3.39}$$

であり，全空間で積分すると系の全電子数 n を与える．

$$\int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = 2\int \sum_{i=1}^{n'} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} \tag{3.40}$$

$$= 2\sum_{i=1}^{n'} \int |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 d\boldsymbol{r} = 2\sum_{i=1}^{n'} 1 = n \tag{3.41}$$

式 (3.39) を式 (3.31) で基底展開すると，

$$\begin{aligned}
\rho(\boldsymbol{r}) &= \sum_{i=1}^{m} n_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 = \sum_{i=1}^{m} n_i \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m} c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m} \left(\sum_{i=1}^{m} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \right) \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) \\
&= \sum_{\mu=1}^{m}\sum_{\nu=1}^{m} P_{\mu\nu} \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r})
\end{aligned}$$

を得る．

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{m} n_i c_{\mu i} c_{\nu i}$$

$[P_{\mu\nu}]$ を密度行列という．

次に連立方程式表示の式 (3.36) を，行列形式に変型する．式 (3.36) は，

$$\begin{aligned}
(F_{11} - \epsilon_i S_{11}) C_{1i} + (F_{12} - \epsilon_i S_{12}) C_{2i} + \cdots + (F_{1m} - \epsilon_i S_{1m}) C_{mi} = 0 \\
(F_{21} - \epsilon_i S_{21}) C_{1i} + (F_{22} - \epsilon_i S_{22}) C_{2i} + \cdots + (F_{2m} - \epsilon_i S_{2m}) C_{mi} = 0 \\
\vdots \\
(F_{m1} - \epsilon_i S_{m1}) C_{1i} + (F_{m2} - \epsilon_i S_{m2}) C_{2i} + \cdots + (F_{mm} - \epsilon_i S_{mm}) C_{mi} = 0
\end{aligned}$$

と $i = 1, \cdots, n$ まで，n 組ある．これを行列で表すと，

$$\boldsymbol{F}_{mm} \boldsymbol{C}_{m1} = \boldsymbol{S}_{mm} \boldsymbol{C}_{m1} \epsilon_i$$

となる．表記 $\boldsymbol{A}_{mn}$ は m 行 n 列の行列を表している．ここで，m 組をまとめて書くと，

$$\boldsymbol{F}_{mm}\boldsymbol{C}_{mn} = \boldsymbol{S}_{mm}\boldsymbol{C}_{mn}\boldsymbol{\epsilon}_{nn} \tag{3.42}$$

となる．$\boldsymbol{\epsilon}_{nn}$ は対角行列である．ここで，$m \geq n$ より，m 次正方行列まで拡張する．これは，1 電子波動関数に電子が存在しない空軌道を考えることに等しい．化学的には，反応などの際，空軌道に他の原子からの受け入れ軌道を設けておくということになる．

基底関数系は一般に非直交系であるので，重なり行列 $\boldsymbol{S}$ を変形して

$$\boldsymbol{X}^{\dagger}\boldsymbol{S}\boldsymbol{X} = \boldsymbol{E} \qquad (E : \text{単位行列}) \tag{3.43}$$

となるような行列 $\boldsymbol{X}$ を見つける．$\boldsymbol{S}$ はエルミート行列であるのでユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ で対角化可能である．

$$\boldsymbol{U}^{\dagger}\boldsymbol{S}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{s} \tag{3.44}$$

ここで，$\boldsymbol{s}$ は $\boldsymbol{S}$ の固有値からなる対角行列である．このとき，それぞれの固有値にその逆数を掛ければ単位行列となる．すなわち，各固有値の平方根の逆数をとって行列 $\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}}$ を作り，$\boldsymbol{s}$ の両辺から掛けると，

$$\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{s}\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}} = \boldsymbol{E}$$

となる．そこで，行列 $\boldsymbol{X}$ を

$$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{s}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{U}^{\dagger} \tag{3.45}$$

と定義すれば式 (3.43) を得られる．ユニタリ行列 $\boldsymbol{U}$ は重なり行列 $\boldsymbol{S}$ の固有ベクトルから得ることができる．

式 (3.43) を用いれば，式 (3.42) は

$$\boldsymbol{X}^{\dagger}\boldsymbol{F}\boldsymbol{X}\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{C} = \boldsymbol{X}^{\dagger}\boldsymbol{S}\boldsymbol{X}\boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{C}\boldsymbol{\epsilon}$$

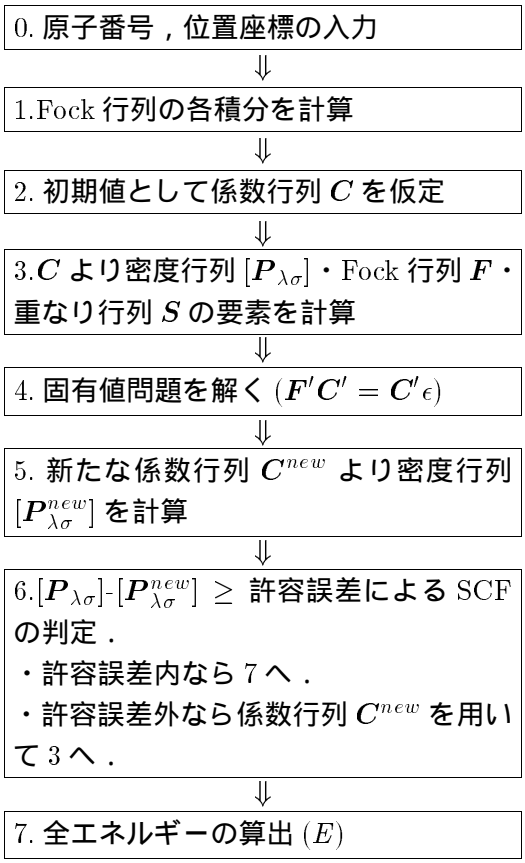
$$\boldsymbol{F}'\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{C}'\boldsymbol{\epsilon} \qquad \boldsymbol{C}' = \boldsymbol{X}^{-1}\boldsymbol{C} \tag{3.46}$$

となり，式 (3.36) が行列表示され，固有値問題に変換された．

Hartree-Fock 近似による，基底状態の全 (電子) エネルギーの計算に必要な積分は，式 (3.35) の 2 中心積分，式 (3.33) の 2・3 中心積分，式 (3.34) の 4 中心積分である．これら多中心積分は，4-3 節で述べたように，Gauss 型基底関数を用いることにより容易に得られる．考慮しておくべき点は，Hartree-Fock 方程式の多中心積分は SCF の手続きのフローチャートを見れば分かるように，SCF の手続きに入る前に実行されるということである．

Hartree-Fock 方程式の SCF の手続きを図 3.5 に示す．

図 3.5: Hartree-Fock 方程式の SCF の手続き



第4章　密度汎関数法による電子状態の解析

第一原理的分子動力学法や CP 法で用いられる Hamiltonian 行列は，密度汎関数理論をもとにした Kohn-Sham 方程式から導かれることがほとんどである．

ここでは，密度汎関数理論から SCF の手続きまでを述べる．また，Hartree-Fock 近似と混同されやすいため，両者の違いを明確にする．

4.1　密度汎関数理論

Slater 行列式により n 電子波動関数を近似する Hartree-Fock 近似に代わる一体近似として，密度汎関数理論 (Density-Functional-Theorem) に基づいた，電子相関を含む交換相関エネルギーを近似する局所密度近似が提案された．これは，1920 年代の Tomas-Fermi によって提案された Tomas-Fermi モデルに端を発する．1964 年，Hohenberg と Kohn は，このモデルが基底状態についてある厳密な理論に対する近似として考えることができることを示した．すなわち，

> 電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ から外場 $v(\boldsymbol{r})$ が決定され，外場 $v(\boldsymbol{r})$ に依存しない汎関数 $F[\rho]$ が存在し，
> n 電子系の全エネルギーが
>
> $$E[\rho] = \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} + F[\rho] \tag{4.1}$$
>
> と表示され，E は $\rho(\boldsymbol{r})$ が外場中の真の電子密度分布に一致したとき最小値をもつ

これが，密度汎関数理論の原点である．これにより，n と $v(\boldsymbol{r})$ の汎関数である $E[n, v(\boldsymbol{r})]$ は，$\rho(\boldsymbol{r})$ の汎関数であると考えることができるようになった．式 (4.1) は，縮退がない場合において厳密であるが，Levy の提案した制限付き探索の方式により縮退の条件が取り払われる．以下，式 (4.1) から Levy の制限付き探索までのいわゆる密度汎関数理論について簡単に説明する．スピンを考慮した密度汎関数理論にスピン密度汎関数があるが，ここでも電子数 n が偶数個である閉殻系を仮定する．また，定理の証明は省く．

密度汎関数理論の基本原理は，次の定理 1 と定理 2 である．

定理 1　縮退のない系において，電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ から外部ポテンシャル $v(\boldsymbol{r})$ が一意に決定される．

[Hohenberg,Kohn[9]]

系の電子密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ は，系の状態 $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_n)$ から

$$\rho(\boldsymbol{r}) = n \int \Psi^*(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_n)d\boldsymbol{r}_2 \cdots d\boldsymbol{r}_n \tag{4.2}$$

と表される．また，量子力学の公理より

$$\int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = n$$

でなければならない．よって，$\rho(\boldsymbol{r})$ が決まれば n が決まり，定理 1 より $v(\boldsymbol{r})$ が決まり，系のすべての性質が定まる．このように，密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ と v が全単射の関係にあるとき，$\rho(\boldsymbol{r})$ は v-表示可能であるという．ここで，式 (3.16) において，電子の運動エネルギーを $T[\rho]$，電子間相互作用を $V_{ee}[\rho]$ とすると，全エネルギーは ρ の関数として次のように表される．

$$E[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})v(\boldsymbol{r}) + F[\rho] \tag{4.3}$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \tag{4.4}$$

定理 2 密度試行関数 $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ が，$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) \geq 0$ かつ $\int \hat{\rho}(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}s = n$ ならば，

$$E_0 \leq E[\rho] \tag{4.5}$$

である．[Hohenberg,Kohn]

この定理は，変分原理を適用することにより，式 (4.3) の基底状態の全エネルギーが得られることを示している．定理 1 と 2 から，v-表示可能な密度 ρ は基底状態の全エネルギーを決定する．しかし，もっともらしい密度が v-表示可能でないことが指摘された．

定理 3 同一の基底状態の密度 ρ_0 を与えるすべての波動関数の中で，この基底状態の Ψ_0 は期待値 $\langle T + V_{ee} \rangle$ を最小にする．[Levy[12]]

$$\langle \Psi_{\rho_0} | T + V_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | T + V_{ee} | \Psi_0 \rangle \tag{4.6}$$

これは，すべての波動関数の中から，基底状態の密度 ρ_0 を与える波動関数 Ψ_0 を決定できれば，式 (4.3) と式 (4.4) より，$E[\rho_0]$ は

$$E[\rho_0] = \int v(\boldsymbol{r})\rho_0(\boldsymbol{r}) + F[\rho_0] \tag{4.7}$$

$$F[\rho] = \langle \Psi_{\rho_0} | T + V_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle = \min_{\Psi \to \rho_0} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \tag{4.8}$$

で与えられることを示している．このように，$\rho(\boldsymbol{r})$ がなんらかの反対称波動関数 Ψ から導出されるとき，$\rho(\boldsymbol{r})$ は N-表示可能であるという．式 (4.8) の $\Psi \to \rho_0$ は，与えられた ρ_0 と一致するような全ての反対称波動関数について探索し，最小のものを見つけるという意味である．式 (4.8) を，汎関数 $F[\rho_0]$ に対する制限付き探索という．N-表示可能性は v-表示可能性の必要条件になっているので，定理 1, 2, 3 から，N-表示可能な $\rho(\boldsymbol{r})$ は基底状態の全エネルギーを決定することが示された．

次に，N-表示可能な密度 ρ から，反対称波動関数 Ψ を構成することが必要になる．Gilbert[7] は，N-表示可能な密度 ρ の必要条件を示した．

$$\rho(\boldsymbol{r}) \geq 0 \quad \int \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = n \quad \text{かつ} \quad \int \left| \nabla \rho(\boldsymbol{r})^{\frac{1}{2}} \right|^2 < \infty$$

つまり，N-表示可能な密度は，非負で，規格化され，かつ連続であることを要求している．この条件をもとに Harriman[8] は，実際の ρ を決定する反対称波動関数の構築法を示した．Harriman によれば，m 個の滑らかで連続かつ規格直交化された軌道を用いて，

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^m n_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{4.9}$$

と表すことができる．ここで，$0 \leq n_i \leq 1$，$\sum_i^m n_i = n$，$m \geq n$ で，m, n は整数である．さらに，軌道を式 (4.9) のように構築できることが，N-表示可能性の十分条件であることも示された．

4.2 Kohn-Sham 方程式と局所密度近似

前節の密度汎関数理論により，多電子系の基底状態の全電子エネルギー E は，

$$\int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = n \quad \rho = \sum_i^m n_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \quad \sum_i^m n_i = n \tag{4.10}$$

を満たす，N-表示可能な密度 ρ によって汎関数 $F[\rho]$ の最小値を決めることで得られる．

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} + F[\rho] \\ F[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \tag{4.11}$$

相互作用をもつ基底状態では，運動エネルギー $T[\rho]$ を決定する ρ を満たす波動関数は，無限に存在する．そこで Kohn と Sham は，相互作用のない参照系を導入し，その系の運動エネルギーを $T_s[\rho]$ として，式 (4.10) の $F[\rho]$ を次のように分離した．

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{4.12}$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \tag{4.13}$$

ここで，$J[\rho]$ は古典的クーロンポテンシャルエネルギー

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' d\boldsymbol{r} \tag{4.14}$$

であり，$E_{xc}[\rho]$ は，交換相関エネルギーと呼ばれる．$V_{ee}[\rho]$ は電子間相互作用のエネルギーなので，$E_{xc}[\rho]$ には $J[\rho]$ も含まれている．式 (4.11) を制限条件

$$\int \rho(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = n$$

のもとで最小にする $\rho(\boldsymbol{r})$ は，Euler-Lagrange 方程式

$$\mu = v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\rho(\boldsymbol{r})} \tag{4.15}$$

を満たす．式 (4.15) に式 (4.12) を代入すると，

$$\begin{aligned} \mu &= v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \\ &= v_{eff}(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} \end{aligned} \tag{4.16}$$

と表される．この外部ポテンシャルを含んだ全ての相互作用を含む $v_{eff}(\boldsymbol{r})$

$$v_{eff}(\boldsymbol{r}) = v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = v(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' + v_{xc}(\boldsymbol{r}) \tag{4.17}$$

は，(KS) 有効ポテンシャルと呼ばれる．第 2 項はクーロンポテンシャル，第 3 項は交換相関ポテンシャルである．

Kohn と Sham はさらに，運動エネルギー $T_s[\rho]$ を精度よく単純に求めるために，式 (4.16) を直接解く代わりに軌道を導入した．これを Kohn-Sham 法という．Kohn-Sham 法を用いて，1 電子軌道方程式を導く．

相互作用のない参照系の Hamiltonian H_s は，

$$H_s = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_i^n v_s(\boldsymbol{r}_i)$$

である．このとき，基底状態の密度は，近似なしに ρ になっており，基底状態の波動関数も，近似なしに Slater 行列式

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det[\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n] \tag{4.18}$$

になっている．ψ_i は，1 電子 Hamiltonain h_s の固有状態で，エネルギーの低い順から n 個を採用し，

$$h_s\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i$$

を満たす．また，運動エネルギー $T_s[\rho]$ は，

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \left\langle \Psi_s \left| \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \right| \Psi_s \right\rangle \\ &= \sum_i^n \left\langle \psi_i \left| \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \right| \psi_i \right\rangle \end{aligned} \tag{4.19}$$

で与えられる．しかし，ここでの密度 ρ は，相互作用のない参照系と仮定していることから，v-表示可能性を要求されるが，$T_s[\rho]$ に対して定理 3 の制限付き探索を用いることにより，N-表示可能にできる．$T_s[\rho]$ には，まだ近似は入っていない．式 (4.19) と式 (4.12) から，式 (4.11) は

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) \\ &= \sum_i^n \int \psi_i^*(\boldsymbol{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) \psi_i(\boldsymbol{r}) + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{4.20}$$

と表される．N-表示可能な密度の必要条件から，運動エネルギーが有限で，自乗したものが微分可能で，さらに規格直交化も可能であることを保証するため，ψ_i は連続関数からなる

$$\int \psi_i^*(\boldsymbol{r})\psi_j(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} = \delta_{ij} \tag{4.21}$$

の規格直交条件を満たす関数系を考える．この波動関数 ψ_i を用いることにより，$E[\rho]$ の変分は $E[\psi_i]$ の変分で同様に達成されることになる．

式 (4.20) に，規格直交条件 (4.21) のもとで変分法を適用すると，1 電子波動関数 ψ_i が満たすべき方程式が得られる．

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{4.22}$$

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \quad \left(= 2\sum_i^{n'} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \ \text{閉殻系}\right)$$

が得られる．式 (4.22) を (正準)Kohn-Sham 方程式という．$v_{eff}(\boldsymbol{r})$ は式 (4.17) の有効ポテンシャルである．

次に，交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ に，次の局所密度近似 (Local-Desity Approx.:LDA) を導入する．

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\boldsymbol{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\boldsymbol{r} \tag{4.23}$$

ここで，$\epsilon_{xc}(\rho)$ は，ρ の一様な電子ガスの粒子あたりの交換相関エネルギーとした．式 (4.23) のポテンシャルは，

$$v_{xc}^{\mathrm{LDA}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{\mathrm{LDA}}[\rho]}{\delta\rho} = \epsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r})) + \rho(\boldsymbol{r})\frac{\delta\epsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))}{\delta\rho}$$

となる．ここで，$\epsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r}))$ を，交換エネルギー項と相関エネルギー項に分けると，

$$\epsilon_{xc}(\rho(\boldsymbol{r})) = \epsilon_x(\rho(\boldsymbol{r})) + \epsilon_c(\rho(\boldsymbol{r})) \tag{4.24}$$

と書ける．交換エネルギー項 $\epsilon_x(\rho(\boldsymbol{r}))$ は，Thomas-Fermi-Dirac の近似 [6] より，

$$\epsilon_x(\rho(\boldsymbol{r})) = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\boldsymbol{r})\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.25}$$

と書かれる．相関エネルギー項 $\epsilon_c(\rho(\boldsymbol{r}))$ は，Ceperley と Alder によって，量子モンテカルロ法を用いた計算された [5] が，$\epsilon_c(\rho(\boldsymbol{r}))$ については現在も盛んに研究されている．

4.2.1 Kohn-Sham 方程式の解法

Kohn-Sham 方程式も式 (3.31) により LCAO 近似を施す．

$$\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_\nu^m c_{\nu i}\chi_\nu(\boldsymbol{r})$$

これを，式 (4.22) に代入すると，

$$\begin{aligned} \sum_\nu^m c_{\nu i}h\chi_\nu(\boldsymbol{r}) &= \sum_\nu^m c_{\nu i}\epsilon_i\chi_\nu(\boldsymbol{r}) \\ h &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{4.26}$$

を得る．また式 (4.26) の両辺に左から，LCAO 近似を施した $\psi_i^*(\boldsymbol{r})$ を乗じて体積積分すると，

$$\sum_{\mu\nu}^m c_{\mu i}c_{\nu i}H_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu}^m c_{\mu i}c_{\nu i}\epsilon_i S_{\mu\nu} \tag{4.27}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) h \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \tag{4.28}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}$$

を得る．ここで，LCAO 近似の基底は実数関数とすると線形従属であるから，結局，式 (4.27) は

$$\sum_\mu^m c_{\mu i} H_{\mu\nu} = \sum_\mu^m c_{\mu i} \epsilon_i S_{\mu\nu}$$

となる．これより，

$$\sum_\mu^m c_{\mu i} \left(H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right) \tag{4.29}$$

となり，m 元連立方程式が得られる．式 (4.29) は，Kohn-Sham の 1 電子方程式から得たので，Hartree-Fock 方程式と同様に，n 個の連立方程式となる．式 (4.29) の行列表示化も，Hartree-Fock と同様で，結局

$$\boldsymbol{H}_{mm} \boldsymbol{C}_{mm} = \boldsymbol{S}_{mm} \boldsymbol{C}_{mm} \boldsymbol{\epsilon}_{mm} \tag{4.30}$$

から，

$$\boldsymbol{H}' \boldsymbol{C}' = \boldsymbol{C}' \boldsymbol{\epsilon} \qquad \boldsymbol{C}' = \boldsymbol{X}^{-1} \boldsymbol{C} \tag{4.31}$$

と，固有値問題に変換できる．

ここで，$H_{\mu\nu}$ の行列要素は，式 (4.28) より

$$H_{\mu\nu} = Ts_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{(en)} + V_{\mu\nu}^{(c)} + V_{\mu\nu}^{(EX)}$$

$$\begin{aligned}
Ts_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \\
V_{\mu\nu}^{(en)} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) v(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \\
V_{\mu\nu}^{(c)} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) \left(\sum_{j=1}^m \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \right) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \qquad (4.32) \\
V_{\mu\nu}^{(EX)} &= \int \chi_\mu(\boldsymbol{r}) v_{xc}(\boldsymbol{r}) \chi_\nu(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \qquad (4.33)
\end{aligned}$$

である．

Fock 行列の要素構成に必要な積分との違いは，2 電子項 (4.32) と (4.33) のポテンシャルを LCAO 近似していない点である．この点で，Kohn-Sham 方程式 (4.22) から固有値問題 (4.30) を解くまでに取り入れられた近似は，交換相関ポテンシャルと 1 電子波動関数のみである．つまり，Kohn-Sham 方程式による Hamiltonian 行列の個々の要素は，Fock 行列のそれより精度が高いことになる．しかし問題なのは，この精度を保証するためには，これらの多中心積分を高精度で求めなければならないという点である．次章では，この問題に大きな進歩を与えた Becke の多中心積分の数値解法について述べる．

ここで，Kohn-Sham 方程式の SCF の手続きを示す．

Kohn-Sham 方程式の SCF の手続き

0. 原子番号，位置座標の入力
⇓
1. 初期値として電荷密度 ρ を仮定
⇓
2. 有効ポテンシャル $v_{eff}(\boldsymbol{r})$ を計算
⇓
3.Hamiltonian 行列 $H_{\mu\nu}$・重なり行列 $S_{\mu\nu}$ の要素を計算
⇓
4. 固有値問題を解く $(\boldsymbol{H}'\boldsymbol{C}' = \boldsymbol{C}'\epsilon)$
⇓
5. 得られた係数行列 $\boldsymbol{C}^{new}$ より電荷密度 ρ^{new} を計算
⇓
6.$|\rho - \rho^{new}| \geq$ 許容誤差による SCF の判定．
・許容誤差内なら 7 へ．
・許容誤差外なら電荷密度 ρ^{new} を用いて 2 へ．
⇓
7. 全エネルギーの算出 (E)

Hartree-Fock 方程式の SCF の手続きと比較したとき，決定的な相違点は SCF の手続きの中で多中心積分が実行される点である．多粒子系の非経験的計算で最も計算コストがかかる多中心積分を，Kohn-Sham 方程式の精度を保証するような高精度で手続きごとに実行することは容易ではない．

Kohn-Sham 方程式の SCF の手続き中の電荷密度計算は，Kohn-Sham 方程式 (4.22) を満たす 1 電子波動関数によって求められる．式 (4.22) より，基底状態を与える電荷密度は，

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{n} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2$$

と，式 (4.22) の 1 電子波動関数によって与えられる．この 1 電子波動関数は LCAO 近似されているので，

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{n} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 = \sum_{\mu\nu}^{m} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_\mu \chi_\nu \tag{4.34}$$

より求められる．初期状態においては，電荷密度は分からないので，多くの場合は個々の原子の電荷密度の重ね合わせとしている．また，系の電荷は保存されているので，

$$\int \sum_{\mu\nu}^{m} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \chi_\mu \chi_\nu d\boldsymbol{r} = \sum_{\mu\nu}^{m} n_i = n$$

である．Hartree-Fock 行列の密度行列を求めるのではないことに注意する．ここで，N-表示可能性より電子が Fermi 粒子であるので，基底状態 (≈0K) では Fermi-Dirac の分布則より，エネルギー準位の低い軌道から Fermi 準位まで，各軌道 ψ_i に 2 個ずつ電子が埋め尽くされている．よって真の基底状態では，n 番目の軌道を超える準位には電子は存在しない．

4.3 Hartree-Fock 近似と局所密度近似の比較

Kohn-Sham 方程式 (4.22)

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\boldsymbol{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i$$

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

と Hartree-Fock 方程式 (3.29)

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i(\boldsymbol{r})\right\}\psi_i(\boldsymbol{r}) + \int\frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}' - \sum_{\substack{j \\ i,\,j\ \text{スピンは平行}}}^{n}\int\frac{\psi_j^*(\boldsymbol{r}')\psi_i(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}'\psi_j(\boldsymbol{r}) = \epsilon_i\psi_i(\boldsymbol{r})$$

を比べてみると，電子間相互作用の非古典的部分が異なっているだけのようにしか見えない．しかし，Hartree-Fock 方程式の交換項 (3.28) は非局所的なポテンシャルを含んでいるが，Kohn-Sham 方程式の交換相関項には電子相関が含まれており，かつ ρ の汎関数であるので局所的なポテンシャルを含んでいる．このため，Hartree-Fock 方程式が Kohn-Sham 方程式の特別なものと考えることはできない．この相違点が両者の決定的な違いの 1 つになっている．

次の決定的な違いは，Kohn-Sham 方程式は $v_{xc}(\boldsymbol{r})$ 以外近似が全くない．1 電子波動関数も，密度の N-表示可能性から導かれたものであり，相互作用なしと仮定して導入した運動エネルギー $T_s[\rho]$ も，真の運動エネルギー $T[\rho]$ との誤差をそのまま $v_{xc}(\boldsymbol{r})$ に取り込んでいる．つまり Kohn-Sham 方程式は，$v_{xc}(\boldsymbol{r})$ を正確に知ることができれば，密度 ρ と全エネルギー E を近似なしに求めることができる．それに対して Hartree-Fock 方程式は，Ψ を Slater 行列式で近似しているため，全ての項が近似的である．さらに電子相関も取り入れておらず，かつ，これを取り込むのが非常に難しい．前節で述べた両者の 1 電子エネルギーも，厳密には意味が異なっている．しかし，両者とも 1 電子波動関数で計算することが多いので，この相違を考慮しておかなければならない．

しかし，仮に Hartree-Fock 方程式の交換項を $v_{xc}(\boldsymbol{r})$ で置き換えれば，密度汎関数理論の Kohn-Sham 方程式で計算していることになるのかが疑問である．この疑問は，Slater が考案した近似を取り入れた，Hartree-Fock-Slater 方程式が解決の手がかりになる．

Slater は，Hartree-Fock 方程式の非局所的ポテンシャルを含んだ交換項 $V_{ex}^{\mathrm{HF}}(\boldsymbol{r})$ を，次の式で近似した．[16]

$$V_{SL}(\boldsymbol{r}) \equiv V_{\mathrm{HF}ex}(\boldsymbol{r}) = -3\left(\frac{3}{\pi}\rho(\boldsymbol{r})\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.35}$$

これにより，Hartree-Fock 方程式にはさらに近似が施されることになった．一方，Kohn と Sham は，自ら築き上げた Kohn-Sham 方程式にはじめて近似を取り入れた．局所密度近似と呼ばれるこの近似

は，交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho]$ に Thomas-Fermi-Dirac の近似 [6] を導入して，交換相関ポテンシャルを

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = -2\left(\frac{3}{\pi}\rho(\boldsymbol{r})\right)^{\frac{1}{3}} \tag{4.36}$$

と導いたものである．さらに，Kohn と Sham は式 (4.35) と式 (4.36) には次の関係があることに気付いた．

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = \frac{2}{3}V_{SL}(\boldsymbol{r})$$

これは，Slater は交換ポテンシャルを近似したが，Kohn と Sham は交換相関エネルギーを近似したことによる．しかし，Slater が提案した時点では $V_{SL}(\boldsymbol{r})$ は電子相関は考慮されていない．この 2/3 の相違が，Hartree-Fock 近似にさらに近似を施した Hartree-Fock-Slater 方程式の意味する物理量と，初めて近似をほどこした Kohn-Sham 方程式の意味する物理量は異なっている．しかし，現在では，2/3 の代わりに，パラメータ α を導入して

$$v_{xc}(\boldsymbol{r}) = \alpha V_{SL}(\boldsymbol{r})$$

と近似している．これが，$X\alpha$ 近似である．この $X\alpha$ 近似によって，$V_{SL}(\boldsymbol{r})$ は適切なパラメータを決定することにより電子相関が考慮されることになったと同時に，Hartree-Fock-Slater 方程式と局所密度近似を取り入れた Kohn-Sham 方程式が同一のものと証明されたことになる．

4.4 SCF の手続き

3 章と 4 章から，非経験的に多粒子系の時間発展を追う第一原理的分子動力学計算の流れがつかめた．ここで，Kohn-Sham 方程式を取り込んだ手続きをまとめておく．これは，Car-Parrinello 法ではないが，Kohn-Sham 方程式の Hamiltonian 行列要素を用いている点で，この流れは非常に参考になる．

8 番目の手続きである，各原子に及ぼされる力の計算は，一般に式 (2.9) の Hellmann-Feynman 力

$$-\nabla_n E = -\nabla_n \sum_{m(\neq n)} \frac{Z_n Z_m}{|\boldsymbol{R}_n - \boldsymbol{R}_m|} - \int \rho(\boldsymbol{r})\nabla_n v_n(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} - \int \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\boldsymbol{r})}\nabla_n \rho(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$$

によって求める．この計算は，1 電子波動関数に原子依存型基底関数を含む場合，または基底関数系が完全系を作っていない場合，第 3 項は消えない．このため，基底関数系に平面波を用いることも多い．これについては [19, 18] 等が参考になる．

図 4.1: 第一原理的分子動力学計算の手続き

第5章　多中心積分

Kohn-Sham 方程式による Hamiltonian 行列の要素構成上，多中心積分を高精度で求めなければならないことを述べた．さらにこの積分はクーロン特異点を含んでいるため，系の基底状態解析の数値計算のなかで最も難しいものとなっている．ここでは，クーロンポテンシャル計算も取り込み，この問題に大きな進歩を与えた Becke の多中心積分の数値解法について述べ，それを利用して sinc 関数を導入した解法を提案する．

5.1　空間分割法による1中心化

クラスター系における 3 次元多中心積分は，それぞれの原子核がクーロン特異点となるため，その特異点近傍から積分点を分布させ，原子核領域の付近は十分な精度でサンプリングをしなければならない．したがって，n 中心系の積分は n 個のそれぞれ独立した積分の和として計算するのが最も自然な方法である．n 中心積分の被積分関数を $F(\boldsymbol{r})$ とし，求める n 中心積分 I を次式のような重み関数 $w_n(\boldsymbol{r})$ を導入して，これらを n 個の 1 中心積分の和に近似する．

$$I = \int F(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \sum_n \int w_n(\boldsymbol{r})F(\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r} = \sum_n I_n \tag{5.1}$$

この重み関数 $w_n(\boldsymbol{r})$ を与える最も簡単な方法として，考える系の原子と他の隣接する原子間を垂直二等分面で分割し，セル化することが挙げられる．この領域を与える方法として，Voronoi 多面体型の定義関数と fuzzy cell 法が一般に知られている．

始めに隣接原子の垂直二等分面を与える特性関数 $s(\mu_{ij})$ を次のように定義する．

$$\mu_{ij} = \frac{r_i - r_j}{R_{ij}}$$

$$r_i \equiv |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i|, \quad R_{ij} \equiv |\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j|$$

$$s(\mu_{ij}) = \begin{cases} 1 & (-1 \le \mu_{ij} \le 0) \\ 0 & (0 < \mu_{ij} \le 1) \end{cases}$$

$\boldsymbol{R}_i$ と $\boldsymbol{R}_j$ はそれぞれの原子核の座標である．このとき，$\mu_{ij} = 0$ が核 i と j の二等分面を与える．

この関数を用いると，領域 Ω を与える Voronoi 多面体型の重み関数 $w_n(\boldsymbol{r})$ は，$s(\mu_{ij})$ の i 以外のすべての j の直積

$$w_i(r) = \prod_{j \neq i} s(\mu_{ij})$$

として与えられる．

fuzzy cell 法は，特性関数 $s(\mu_{ij})$ を階段関数に類似した連続関数 $s(x)$ で与える点が特徴である．$s(x)$ の性質は

$$s(-1) = 1 \qquad s(+1) = 0$$

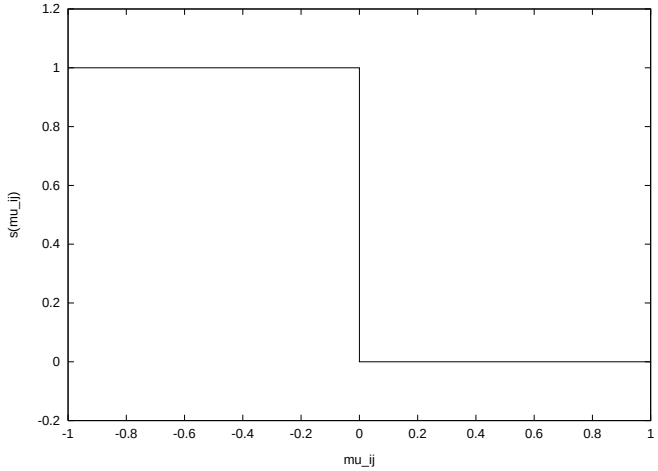


図 5.1: Voronoi 型の特性関数

$$\left.\frac{ds}{dx}\right|_{x=-1} = \left.\frac{ds}{dx}\right|_{x=+1} = 0$$

であるから，例えば

$$f(x) = \frac{3}{2}x - \frac{1}{2}x^3$$
$$s(x) = \frac{1}{2}[1 - f(x)]$$

とすれば類似関数が与えられる．階段関数により近づけるためには，

$$f_x(x) = f(f_{k-1}(x)), \quad f_0(x) = f(x)$$

$$s_k(x) = \frac{1}{2}[1 - f_k(x)]$$

のように iterative に $s_k(x)$ を与え，$s(x)$ はその極限と考えることができる．滑らかさを保つには $k = 3$ 程度がよい．

このとき積分の重み関数 $w_n(\boldsymbol{r})$ は，次のように与えられる．

$$w_n(\boldsymbol{r}) = \frac{p_n(\boldsymbol{r})}{\sum_n p_n(\boldsymbol{r})}$$
$$p_i(r) = \prod_{j \neq i} s(\mu_{ij})$$

式 (5.1) の 1 中心 3 次元積分は，多原子系においては通常，極座標を用いて，n 番目の原子位置を中心にした積分

$$I_n = \iiint F_n(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \tag{5.2}$$

で表すことによって，原点におけるクーロン特異点をなくすことができる．各中心における積分は球座標を用いた Gauss 型積分が最も効果的である．

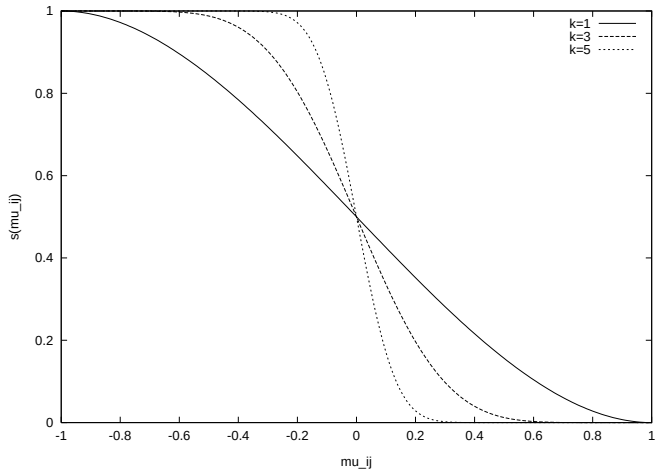


図 5.2: fuzzy cell 型の特性関数

5.2 球面積分

式 (5.2) において，角度方向の球面積分

$$I_s[f] = \int f(\theta, \psi) d\Omega \tag{5.3}$$

の計算が必要になる．この求積法 $Q_s[f]$ を定める基底関数としては，球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \psi)$ を用いるのが有効である．Sobolev の定理 [17] から $f(\theta, \psi)$ の球面調和関数展開

$$f(\theta, \psi) = \sum_{l,m} a_{lm} Y_{lm}(\theta, \psi)$$

のうち，必要な不変多項式は，各 l に対する群の恒等表現の基底関数のみである．このような Gauss 型の積分の重みとサンプル点の決定には，正多面体を利用して，点群のの表現論を適用するのが有効である．現在知られている正多面体は，5 つである．

ここでは，式 (5.3) の，正八面体群による Gauss 型球面積分を示す．

$$\begin{aligned} Q_s[f] &= A_1 \sum_{k=1}^{6} f(a_k^1) + A_2 \sum_{k=1}^{12} f(a_k^2) + A_3 \sum_{k=1}^{8} f(a_k^3) && (5.4) \\ &\quad + \sum_{i=1}^{N_1} B_i \sum_{k=1}^{24} f(b_k^i) + \sum_{i=1}^{N_2} C_i \sum_{k=1}^{48} f(c_k^i) + \sum_{i=1}^{N_3} D_i \sum_{k=1}^{48} f(d_k^i) && (5.5) \end{aligned}$$

係数，$\{A\}$，$\{B\}$，$\{C\}$，$\{D\}$ は Lebedev によって，$\{b_k^i\}$，$\{c_k^i\}$，$\{d_k^i\}$ は McLaren によって定められている．a_k^1 のサンプル点は正八面体の頂点の座標，a_k^2 は辺の中点の座標，a_k^3 は面の中点の座標を与える．

この他の正多面体を用いた重みとサンプル点も，Lebedev[11] や McLaren[14] によって定められている．

各 l に対する式 (5.5) の N_1，N_2，N_3 のそれぞれの値は [18] にある．

5.3 1 中心 Poisson 方程式の数値解法 (Gauss-Chebyshev 型)

Hamiltonian 行列の各要素の計算において，電子間クーロンポテンシャルの積分

$$V_{\mu\nu}^{(c)} = \int \chi_i(\boldsymbol{r}) \left(\int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \right) \chi_i(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r} \qquad \rho(\boldsymbol{r}') = \sum_{j=1}^{m} |\phi_j(\boldsymbol{r}')|^2 \tag{5.6}$$

は，系の各原子核の位置で特異点となっているので，このままでは計算することはできない．そこで Becke[2] は，空間分割法により セル化し，セル内でのクーロンポテンシャルを求め，各中心で式 (5.2) の積分を実行するという手続きを提案した．さらに Becke-Dickson[3] は，全系の電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ から，空間分割法を適用しセル内電荷密度を求めて，セル内でのクーロンポテンシャルも求めた．

これは，全系の電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ を空間分割の重み関数 $w(\boldsymbol{r})$ を用いて，

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_n \rho_n(\boldsymbol{r}) = \sum_n w_n(\boldsymbol{r}) \rho(\boldsymbol{r})$$

とセル内の電荷密度に分割する．空間に連続的に分布する電荷密度 $\rho(\boldsymbol{r})$ が点 $\boldsymbol{r}$ につくるクーロンポテンシャルは，Poisson 方程式

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho$$

の解

$$V(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\rho(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}|} d\boldsymbol{r}'$$

により求めることができるので，分割された密度より，1 中心 Poisson 方程式

$$\nabla^2 V^{(n)}(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho_n$$

を解いて，セル内部のクーロンポテンシャルを求めるというものである．

まず，Becke-Dickson の提案する，動径方向のメッシュ化について説明する．セル内の核を原点として 3 次元空間を離散化する．座標系は極座標を用い，動径方向と角度方向をそれぞれ分割する．

極座標における半径 r 方向の半無限領域を，次式を用いて $-1 \le x \le 1$ の有限区間 x に変換する．

$$r = r_m \frac{1+x}{1-x} \tag{5.7}$$

r_m は原子サイズパラメータであり，通常 Bragg-Slater 半径の $1/2$ を用いる．

ここで，動径方向の球積法として，第 2 種 Gauss-Chebyshev 法を採用する．そのため，有限区間に変換した x の積分点と重み関数 w_i は次式で表される．

$$x_i = \cos\left(\frac{\pi i}{N+1}\right)$$
$$w_i^{2GC} = \frac{\pi}{N+1} \sin^2\left(\frac{\pi i}{N+1}\right)$$

Gauss–Chebyshev 点とその重みは高精度で求める．ここで，有限区間 x を計算の利便性のために次の z_i を用いることによって $0 \le z_i \le 1$ 区間に変換する．

$$x = \cos(\pi z)$$
$$z_i = \frac{i}{N+1}$$

それぞれの動径点で現在考慮している核中心から球面が定義できる．その球面において，Gauss 型求積法を適応させるために，角度方向を離散化する．これは球面積分により実行されることになる．

次に，離散化されたセル領域内における Poisson 方程式

$$\nabla^2 V^{(n)} = -4\pi\rho_n \tag{5.8}$$

の，具体的解法を説明する．

始めにセル内の電荷密度 $\rho_n(\boldsymbol{r})$ を球面調和関数で展開する．

$$\rho_n(r,\theta,\phi) = \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\theta,\phi)$$
$$\rho_{lm}(r) = \int \rho_{lm}(r,\theta,\phi) Y_{lm}(\theta,\phi) d\Omega$$

$\rho_{lm}(r)$ は球面積分を実行することにより，Gauss-Chebyshev の積分点 r での値を得る．

クーロンポテンシャル $V^{(n)}(r,\theta,\phi)$ も球面調和関数により

$$V^{(n)}(r,\theta,\phi) = \sum_{lm} \frac{1}{r} U_{lm}(r) Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{5.9}$$

と，動径方向と角度方向に分離する．

次に，Laplacian

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{L^2}{r^2}$$
$$L^2 Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$$

を用いることにより，式 (5.8) の 1 中心 Poisson 方程式は

$$\frac{d^2}{dr^2} U_{lm} - \frac{l(l+1)}{r^2} U_{lm} = -4\pi r \rho_{lm} \tag{5.10}$$

と，動径方向のみの 2 階常微分方程式に分離される．ここで，境界条件は次のように与える．クーロンポテンシャルは原子核付近では $-Z/r$ の形式であり，原子核から遠ざかるにつれて，原子核 Z の正電荷を着目している電子以外の電子の負電荷 $-(Z-1)$ が遮蔽するので，$-1/r$ に漸近する．よって

$$\lim_{r\to 0} V^{(n)} = \frac{q_i}{r} \qquad q_i = \int \rho_i d\boldsymbol{r}$$
$$\lim_{r\to\infty} V^{(n)} = \frac{1}{r}$$

ここで，q_i はセル内部の電荷数である．他の境界はすべて漸近することを考慮して，解くべき 2 点境界値問題

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dr^2} U_{lm} - \frac{l(l+1)}{r} U_{lm} = -4\pi r \rho_{lm} \\ \lim_{r\to 0} U_{00} = \sqrt{4\pi} q_i \\ \lim_{r\to 0} U_{lm} = 0 \\ \lim_{r\to\infty} U_{lm} = 0 \end{cases} \tag{5.11}$$

が得られる．

始めに U_{lm} の変数を r から z に変換する．ここでは，境界値問題を Bickley の 7 点差分公式を用いることによって解く．ここで，$r \to \infty$ は $z \to 0$ に，$r \to 0$ は $z \to 1$ に変わることに注意する．

1 階，2 階それぞれの導関数の 7 点公式は

$$
\begin{aligned}
y_i' &\approx \frac{1}{60h}(-y_{i-3} + 9y_{i-2} - 45y_{i-1} + 45y_{i+1} - 9y_{i+2} + y_{i+3}) \\
y_i'' &\approx \frac{1}{180h^2}(2y_{i-3} - 27y_{i-2} + 270y_{i-1} - 490y_i - 270y_{i+1} - 27y_{i+2} + 2y_{i+3})
\end{aligned}
$$

である．境界付近 $i = 1, 2, 3, N-2, N-1, N$ においては [1] の 6 点公式を用いる．これらを，すべての lm について実行する．

クーロンポテンシャルが求められたら，式 (5.2) より 1 中心積分値 I_n を得る．よって，この算法を原子の個数分だけ実行することになる．

5.4 1 中心 Poisson 方程式の数値解法 (sinc 関数近似の適用)

Becke と Dicson は，半無限区間の動径方向 $(0 < r < \infty)$ を $(0 \geq z \geq 1)$ の有限区間に置き換え，Bickley の 7 点差分公式を用いて式 (5.10) の解法を示した．ここでは，sinc 関数近似を適用した方法を示す．

sinc 関数は，複素空間 $z \in \boldsymbol{C}$ において

$$
\mathrm{sinc}(z) \equiv \begin{cases} \dfrac{\sin \pi z}{\pi z} & (z \neq 0) \\ 1 & (z = 0) \end{cases}
$$

と定義される．sinc 関数は，$z = 0$ で $\mathrm{sinc}(0) = 1$ とすることにより，除去可能な特異点を解消している．

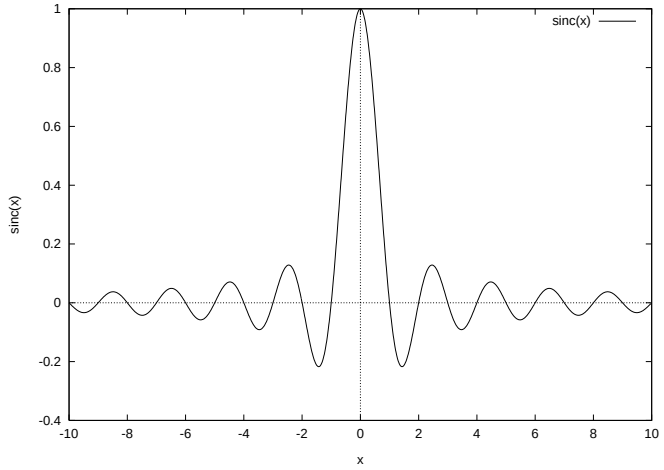


図 5.3: sinc 関数のグラフ $(x \in \boldsymbol{R})$

sinc 関数近似を適用する際に必要となる基底を定義する．

$$
\mathrm{sinc}\left(\frac{x - kh}{h}\right) \equiv \begin{cases} \dfrac{\sin(\pi(x - kh)/h)}{(x - kh)/h} & (x \neq kh) \\ 1 & (x = kh) \end{cases}
$$

この基底は，元の sinc 関数を x 軸方向に平行移動したものであり，移動量 h とその方向パラメータ k によって変化する．

ここで，実数関数 $f(x)$，$h > 0$ とするとき，次の関数を定義する．

$$C(f,h)(x) \equiv \sum_{k=-\infty}^{\infty} f(kh)\mathrm{sinc}\left(\frac{x-kh}{h}\right)$$

この式は，$C(f,h)(x)$ が，標本点 $\{nh\}_{n=-\infty}^{\infty}$ を用いた $f(x)$ の補間であることを意味している．これらを利用して，式 (5.10) の解法を 2 つ述べる [15]．

5.4.1 Sinc-collocation 法

式 (5.10) を次のように表す．

$$-u''(r) + q(r)u(r) = f(r) \qquad (0 < r < \infty) \tag{5.12}$$

$$\lim_{r\to 0} u(r) = 0, \qquad \lim_{r\to\infty} u(r) = 0$$

ここで，定義域 r を無限区間 $(-\infty < x < \infty)$ に変数変換すると，式 (5.12) は

$$-u''(x) + q(x)u(x) = f(x) \qquad (-\infty < x < \infty) \tag{5.13}$$

$$\lim_{x\to-\infty} u(x) = 0, \qquad \lim_{r\to\infty} u(x) = 0$$

となる．次に，$u(x)$ を sinc 補間近似すると，

$$u_m(x) \equiv \sum_{k=-M}^{M} u_k \mathrm{sinc}\left(\frac{x-kh}{h}\right) \quad m = 2M+1 \tag{5.14}$$

ここで，u_k は，未知数である．このとき，式 (5.14) は，$x \to \pm\infty$ の境界条件を自然に満たしている．式 (5.13) の x をステップ幅 h で $x_j = jh$ と離散化する．

$$\begin{aligned} -u''(x_j) + q(x_j)u(x_j) &= f(x_j) \qquad (j = 0, \pm1, \cdots, \pm M) \\ -u_m(x) + q(x)u_m(x) &= f(x) \\ -u_m''(x_j) + q(x_j)u_m(x_j) &= f(x_j) \end{aligned} \tag{5.15}$$

この式に，式 (5.14) を代入すると，次の式が得られる．

$$\begin{aligned} u_m''(jh) &\equiv \frac{1}{h^2}\sum_{k=-M}^{M} u_k \delta_{k,j}^{(2)} \\ \delta_{k,j}^{(2)} &= h^2 \frac{d^2}{dx^2}\left[\mathrm{sinc}\left(\frac{x-kh}{h}\right)\right]\Big|_{x=jh} \\ &= \begin{cases} -\dfrac{\pi^2}{3} & (k=j) \\ \dfrac{-2(-1)^{j-k}}{(j-k)^2} & (k\neq j) \end{cases} \end{aligned} \tag{5.16}$$

ここで，式 (5.14) と式 (5.16) を式 (5.15) に代入して，両辺を等しいとおくと，次の $(2M+1)$ 次元連立 1 次方程式を得る．

$$\left[-\frac{1}{h^2}\boldsymbol{I}^{(2)}+\boldsymbol{D}(q)\right]\boldsymbol{u}=\boldsymbol{D}(f)\mathbf{1}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{u} &\equiv (u_{-M},\cdots,u_M)^T\\ \boldsymbol{I}^{(2)}_{k,j} &= \delta^{(2)}_{k,j}\\ \mathbf{1} &= (1,\cdots,1)^T\\ \boldsymbol{D}(q) &= \begin{bmatrix} q(x_{-M}) & & \mathbf{0}\\ & \ddots & \\ \mathbf{0} & & q(x_M)\end{bmatrix}\end{aligned}$$

この式が，Bickley の 7 点差分公式を用いた式 (5.10) の代わりに解くべき式である．

5.4.2 Sinc-Galerkin 法

2 点境界値問題

$$\begin{aligned}Lu(x) &= -u''(x)+p(x)u'(x)+q(x)u(x)=f(x), \quad -a<x<b\\ u(a) &= u(b)=0\end{aligned} \tag{5.17}$$

に Sinc-Galerkin 法を適用する [13]．Galerkin の定理より，sinc 関数を用いた次の基底関数を定義する．

$$\chi_j(x)\equiv S(j,h)\circ\phi(x)=\mathrm{sinc}\left[\frac{\phi(x)-jh}{h}\right], j\in Z \tag{5.18}$$

残差の直交性から，

$$u_m(x)=\sum_{k=-M}^{N}u_kS(k,h)\circ\phi(x) \tag{5.19}$$

とおいて，

$$(Lu_m-f,S(j,h)\circ\phi)=0 \tag{5.20}$$

を得る．自然数 m を $m=M+N+1$ とおくと，式 (5.20) の内積を sinc 関数の求積則を用いることによって近似し，離散的な連立系を得ることができる．しかし Sinc-Galerkin 法はここで，直接内積に求積法を適用せず，式 (5.20) のすべての内積において u の導関数を取り除くために，u の導関数を含む項をすべて部分積分で書き換える．

まず，式 (5.17) の解を，式 (5.19)

$$u_m(x)=\sum_{k=-M}^{N}u_kS(k,h)\circ\phi(x)$$

と仮定する．式 (5.17) に Sinc-Galerkin 法を適用して得られた方程式は $j=-M,\cdots,0,\cdots,N$ について，次のように表すことができる．

$$\begin{aligned}0 &= (Lu-f,S(j,h)\circ\phi)\\ &= -(u'',S(j,h)\circ)+(pu',S(j,h)\circ\phi)+(qu,S(j,h)\circ\phi)-(f,S(j,h)\circ\phi)\end{aligned}$$

これに sinc 関数による内積近似の誤差を考慮することにより，ベクトル表示された次の式が得られる．

$$\sum_{k=-M}^{N}\left[\frac{-1}{h^2}\delta(2)_{jk}\phi'(x_k)w_(x_k)-\frac{1}{h}\delta(1)_{jk}\left(\frac{\phi''(x_k)w_(x_k)}{\phi'(x_k)}+2w'(x_k)\right)\right]u_k-\frac{w''(x_j)}{\phi'(x_j)}u_j$$
$$-\sum_{k=-M}^{N}\frac{1}{h}p(x_k)w_(x_k)u_k-\frac{(pw)'(x_j)}{\phi'(x_j)}u_j+\frac{q(x_j)w_(x_j)}{\phi'(x_j)}u_j=\frac{f(x_j)w_(x_j)}{\phi'(x_j)} \tag{5.21}$$

これが，Sinc-Galerkin の決定方程式であり，式 (5.10) に代わる式である．

第6章　まとめと今後の課題

ここで述べたポアソン方程式を用いたクーロン積分を求める計算は，2 原子分子では高精度な結果が得られることがわかっている．しかし，3 原子以上では，必ずしも 2 原子分子ほどの精度が得られないこともわかっている．クラスター系のポテンシャルを求める方法はいくつか存在する．しかし，それらの方法は対象とする系や求める物理量に依存するものが多く (例えば各原子に依存している電荷密度のみ評価する計算等)，この意味では本論文で述べた空間分割法を適用したポテンシャルの計算法は，全系の電荷密度からセル内電荷を評価しているという点で，隣接原子や近傍原子からの電荷密度の影響まで評価している点で，このスキームは高く評価できる．また，この多中心積分の数値解法中にクーロンポテンシャルの計算も取り込んでいる点で，Hamiltonian 行列要素計算に非常に相応しいといえる．

今後の課題は山積みされている．本論文においては，ここで述べたスキームの数値的検証が不可欠である．また，Hartree-Fock-Roothan のガウス型基底関数による解析的な積分を行ってエネルギー等を評価できる SCF プログラムも手元にあり，数値実験によりこれらとの比較も行わなければならないだろう．空間分割法により 1 中心として積分が可能なので，疑似乱数を用いた数値積分法なども考えられる．この多中心積分の数値解析手法が実装されれば，ハミルトニアンのすべての要素が計算できることになる．よって，実際に電子状態の解析や，動力学まで含めた第一原理的分子動力学計算も実行すべき課題である．

また，新たな提案として Sinc 展開による 2 つのアプローチを示した．Sinc 展開は sinc 関数の性質により，式 (5.10) に含まれる $1/r^2$ のような特異性を解消する望ましい性質をもっている．しかしこれは，sinc 展開の性質のほんの一部に過ぎず，sinc 展開は数値解析分野において最も精力的に研究が行われているものの一つである．

物質設計における非経験的計算は，今まで述べたように，多くの数値解析的手法を用いて過大な計算を実行しなければならないことが分かる．最近の第一原理的分子動力学計算は，ほとんどに Car-Parrinello 法が用いられている．これからの分子動力学計算は，この CP 法が主流になっていくであろう．CP 法にも式 (2.4) でハミルトニアンが必要となり，原子核依存の基底関数を用いる場合には，今後も多中心積分の高速，且つ高精度な数値計算法の開発が望まれている．

謝辞

本論文の作成に当たり，非常に基礎的なことから懇切丁寧に御指導いただき，生活面でも多くの助言をいただいた人間情報学研究科教授三井斌友先生に御礼申し上げます．また，たくさんの有益な助言をいただきました，工学部情報工学科教授鳥居達生先生，助教授杉浦洋先生に感謝いたします．

また，生活面において多くの協力をしてくださった人間情報学研究科数理系の皆様，情報工学科第五講座鳥居研究室の皆様にも感謝いたします．

参考文献

[1] Abramowitz, M., Stegun, I. A. (ed.), *Handbook of Mathematical Functions,* (Dover, New York, 1970).

[2] Becke, A.D., A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.***88**(1988), 2547-2553.

[3] Becke, A. D., Dickson, R. M., Numerical solution of Poisson's equation in polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.***89**(1988), 2993-2997.

[4] Car, R., Parrinello, M., Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.***55**(1985), 2471-2474.

[5] Ceperley, D. M., Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.***45**(1980), 566-569.

[6] Dirac, P. A. M., Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Proc. Cambridge Phil. Soc.***26**(1930), 376-385.

[7] Gilbert, T. L., Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Phys. Rev. B***12**(1979), 2111-2120.

[8] Harriman, J. E., Orthonormal orbitals for the representation of an arbitrary density. *Phys. Rev. A***24**(1980), 680-682.

[9] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B***136**(1964), 864-871.

[10] Koopmans, T., Über die zuordnung von wellen funktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atom. *Physica,* **1**(1933), 104-113.

[11] Lebedev, V. I., Values of the base-points andweights of Gauss-Markov quadrature formula for a sphere from the 9-th to the 17-th order of accuracy, invariant under the octahedron group with inversion. *Zh. vychisl. Mat. mat. Fiz.,***15**(1975), 48-54.

[12] Levy, M., Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and national spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA***76**(1979), 6062-6065.

[13] Lund, J., Bowers, K. L., *Sinc Methods for Quadrature and Diffefential Equations,* SIAM Philiadelphia, 1992).

[14] MacLaren, A. D., Optimal numerical integration on a sphere. *Math. Comp.*,**17**(1963), 361-383.

[15] Vasilios, G. K., Solving the coulomb Schrödinger equations in d=2+1 via Sinc Collocation, *Jour. Comp. Phys.***128**(1996), 1-5.

[16] Slater, J. C., A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.***81**(1951), 385-390.

[17] Sobolev, S. L., Cubature formulas on the sphere which are invariant under transformations of finite rotation groups (in Russian) *Dokl. Akad. Nauk SSSR,***146**(1962), 310-313.

[18] 里子允敏・大西楢平「密度汎関数法とその応用」(講談社サイエンティフィック, 1994)

[19] 能勢修一・寺倉清之他「計算理学の方法」(岩波書店, 1994)