

密度行列汎関数理論における分子系

Molecular Systems in Density Matrix Functional Theory

理化学研究所・数理創造プログラム 後藤ゆきみ^{*1}

YUKIMI GOTO

RIKEN INTERDISCIPLINARY THEORETICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES PROGRAM.

Abstract

This is a brief review of some works on the models of atoms and molecules. The existence and absence of ground states are examined.

1 原子・分子ハミルトニアンとイオン化予想

複数の電子と陽子からなる多原子分子を考えたい。電子の数を N 、各原子の陽子の数を Z_j とすると、このハミルトニアンは

$$H_{V_{\underline{R}}}(N) := \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{x_i} - V_{\underline{R}}(x_i) \right) + \sum_{1 \leq i < j \leq N} |x_i - x_j|^{-1}, \quad V_{\underline{R}}(x) := \sum_{j=1}^K \frac{Z_j}{|x - R_j|}$$

とかける。ここでラプラシアンは \mathbb{R}^3 を運動する各電子の運動エネルギーで、 $V_{\underline{R}}$ はクーロン・ポテンシャル、三項目は電子と電子の相互作用を表す。なお、原子核の運動やスピンの影響はかんたんのため無視する。また、 $Z_j > 0$ は整数である必要はない¹⁾。さて、 $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ は $L^2(\mathbb{R}^{3N})$ 上の自己共役作用素だが、パウリ原理のため電子たちはおなじ状態をとることができない。つまり、状態 $\psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$ は位置の交換について反対称でなくてはいけない：

$$\psi(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = -\psi(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots) \quad \text{for all } i \neq j.$$

この部分空間を $\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3)$ とかくことにすると、基底状態エネルギーは変分原理で

$$E_{V_{\underline{R}}}(N) := \inf \left\{ \langle \psi | H_{V_{\underline{R}}}(N) | \psi \rangle : \psi \in \bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3), \langle \psi | \psi \rangle = 1 \right\}$$

になり、このエネルギーを固有値にもつ固有関数を一般に基底状態という。一粒子系の場合は負のエネルギーであればだいたい固有値になっているわけだが、多粒子系になるともうすこし複雑になる。具体的には、つぎの HVZ (Hunziker-van Winter-Zhislin) 定理 [39, Thm. 11.2] が知られている。

^{*1} 〒 351-0198 和光市広沢 2-1 E-mail: yukimi.goto@riken.jp

¹⁾ もちろん物理的には正整数。

HVZ 定理

作用素 A の本質的スペクトルを $\text{ess.spec } A$ とかくことにすると、以下がなりたつ：

$$\text{ess.spec } H_{V_{\underline{R}}}(N) = [E_{V_{\underline{R}}}(N-1), \infty).$$

とくに、 $E_{V_{\underline{R}}}(N) < E_{V_{\underline{R}}}(N-1)$ であれば $E_{V_{\underline{R}}}(N)$ は離散固有値。

最後の不等式は電子をひとつはぎとるのにエネルギーが必要という条件で、つまり電子は原子に束縛されているから、このときに基底状態が存在するのは物理的には自然。つぎの問題はいつこの不等式が成立するかだが、これもつぎの Zhislin の定理 [33, Thm. 12.2] がある。

Zhislin の定理

原子核の総電荷を $Z = \sum_{j=1}^K Z_j$ とする。もし $N < Z + 1$ なら $E_{V_{\underline{R}}}(N) < E_{V_{\underline{R}}}(N-1)$ が成立し、 $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ の離散固有値が可算無限個ある。とくに中性 ($N = Z$) の原子・分子はつねに基底状態をもつ。

上の定理で条件 $N < Z + 1$ を緩めることはおそらくできない。これはヘリウムイオン He^- などが不安定であることが理由だが、数学的にそれを証明した人はいない。さらに、つぎのイオン化予想によると、あらゆる原子は二つ以上の電子を余分にもつことはできないとされる。

イオン化予想

$N \geq Z + 2K$ なら $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ は基底状態をもたない。

数値計算等の結果はいろいろあるものの [3, 23, 24]、数学的に証明されているのは水素 H について H^{2-} が存在しないという Lieb の結果 [29] のみで、正確には以下。

Lieb の最大イオン化

$N \geq 2Z + K$ のとき $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ の基底状態は存在しない。

水素様原子 $Z = 1$ のときこれはたしかに最適で、 H^- ($N = 2, K = 1$) の存在はよく知られている [22]。イオン化予想はパウリ原理がなければ成り立たない。実際、部分空間をとらずに L^2 全体で考えると $Z \rightarrow \infty$ では $N \sim 1.21Z$ の原子は基底状態が存在する [4]。一方、パウリ原理を考慮すると $Z \rightarrow \infty$ で原子・分子の基底状態が存在すれば $N = Z + o(Z)$ であることが証明されている [35]。イオン化予想は基底状態が存在するときに $N = Z + o(1)$ であること、と解釈することもできる。

2 Thomas-Fermi 理論

以上がおおむね第一原理ハミルトニアン $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ の基底状態の存在について知られている事実である。多体系の解析でむずかしいのは、パウリ原理を取り入れないといけないことと、二体の相互作用 $|x_i - x_j|^{-1}$ の解析が困難なことに集約される。そこでなんらかの近似をしてこれらを簡単化することが物理・化学の計算的にも数学的にもよく行われる。密度汎関数理論はひとつひとつの電子の運動を追う代わりに電子密度だけを考えよう、という思想で、現在のところもっとも実用的だと思われる。多体系の状態 $\psi \in \bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3)$ についてその粒子密度 ρ_ψ はつぎのように定義される。

$$\rho_\psi(x) := N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N.$$

最初の密度汎関数理論は Thomas-Fermi (TF) モデルで、以下の近似を行う：

$$\begin{aligned} \langle \psi | - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_{x_i} | \psi \rangle &\approx \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_\psi(x)^{5/3} dx \\ \langle \psi | \sum_{1 \leq i < j \leq N} |x_i - x_j|^{-1} | \psi \rangle &\approx \frac{1}{2} \underbrace{\iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho_\psi(x) \rho_\psi(y)}{|x - y|} dx dy}_{=: D(\rho_\psi)}. \end{aligned}$$

このとき、TF 汎関数とそのエネルギーは

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(\rho) &:= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x)^{5/3} dx - \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) V_{\underline{R}}(x) dx + D(\rho) \\ E_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(n) &:= \inf \left\{ \mathcal{E}_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(\rho) : \rho \geq 0, \int_{\mathbb{R}^3} \rho = n \right\}. \end{aligned}$$

ここで $n > 0$ は粒子数だが、これも Z_j と同様にもはや整数である必要はない。また、運動エネルギーの近似は $N \rightarrow \infty$ のとき $o(N^{7/3})$ の範囲で正しいが [30, Thm. 12.12]、パウリ原理がないと定数に N 依存性が出てしまう。TF 理論での基底状態は $E_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(N)$ の minimizer になるが、これは $N \leq Z$ なら存在し、 $N > Z$ で存在しない [31]。つまり、TF 理論は陰イオンを記述できず、普通これはモデルの欠点として紹介される。

それでも、TF 理論の解析は多くの示唆を与えてくれる。たとえば $Z \rightarrow \infty$ で $E_{V_{\underline{R}}}(Z) = E_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(Z) + o(Z^{7/3}) \approx Z^{7/3}$ だし、もともとの $H_{V_{\underline{R}}}(Z)$ の基底状態 ψ^{GS} からつくった密度 ρ^{GS} は $\tilde{\rho}(x) := Z^{-2} \rho^{\text{GS}}(Z^{-1/3}x)$ とスケールすると $E_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(1)$ の基底状態 ρ^{TF} に L^1 弱収束する： $\tilde{\rho} \rightarrow \rho^{\text{TF}}$ [31]。これは TF 原子の半径が $Z^{-1/3}$ 程度であることを示しており、数値計算でも詳細に実証されている。さらに、基底状態は遠方で $\rho^{\text{TF}} \sim |x|^{-6}$ [31]、原点付近で $\rho^{\text{TF}} \sim (Z/|x|)^{3/2}$ と振る舞う [21]。 ρ^{GS} は原点付近で有限、遠方で指数減衰するので、これはパラドクスにみえる。しかしこれは見ている領域がちがうだけで、TF モデルは $Z^{-1} \lesssim r$ = 原子核からの距離 $\lesssim Z^{-1/3}$ の部分を記述していると解釈するのがよい。イオン化予想に関連していうと中性の原子はだいたい $\sim Z^{-1/3}$ の範囲にすべての電子が束縛されており、電子がいくらかついてもそれはあまり変わらない、とみれる。

3 Hartree-Fock 理論

以上の観察を第一原理ハミルトニアン $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ に適用してイオン化予想が示せばよいのだが、まだそこまでのことはできていない。ただ、多くの近似モデルでイオン化予想が証明されており、とくに重要な Hartree-Fock (HF) モデルについての Solovej の結果では証明に Thomas-Fermi との比較が重要になっている。

そこでまず HF モデルの説明をする。パウリ原理を取り入れた状態をつくるもっとも簡単な方法は、 N 個の ONS $\{\varphi_j\}$ をとりスレーター行列式 $\psi := (N!)^{-1/2} \det\{\varphi_i(x_j)\}_{i,j=1}^N$ をつくることである。このとき $\gamma_\psi(x, y) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(x) \varphi_i(y)^*$ を積分核にもつ作用素を γ_ψ とかくと、直接計算でつぎの汎関数を得る。

$$\mathcal{E}_{V_{\underline{R}}}^{\text{HF}}(\gamma_\psi) = \left[\text{tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta - V_{\underline{R}} \right) \gamma_\psi \right] + D[\rho_{\gamma_\psi}] - X(\gamma_\psi),$$

ここで $\rho_{\gamma_\psi}(x) = \gamma_\psi(x, x)$ が粒子密度で、 $X(\gamma)$ は交換相関相互作用と呼ばれる：

$$X(\gamma) := \frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{|\gamma(x, y)|^2}{|x - y|} dx dy.$$

一般にトレース有限で $0 \leq \gamma \leq 1$ を満たす作用素を密度行列という。密度行列の集合を \mathcal{DM} とかくことにする。条件 $0 \leq \gamma \leq 1$ はパウリ原理を表している (Coleman の定理) [13,33]。そこで HF エネルギーの定義は

$$E_{V_R}^{\text{HF}}(N) := \inf\{\mathcal{E}_{V_R}^{\text{HF}}(\gamma) : \gamma \in \mathcal{DM}, \text{tr } \gamma = N\}.$$

こうして得られた HF モデルは TF モデルよりは現実に近いようにみえて、実際に多くの面でそれは正しい。たとえば、 $N < Z+1$ で基底状態²⁾が存在するし、遠方での指数減衰も得られる [32]。 $N = Z+1$ の陰イオンの存在ははまだわからないが、Solovej は原子モデルについて [37] で以下を示した。

Solovej の最大イオン化

原子モデル ($K=1$) を考える。HF エネルギーの基底状態 γ^{HF} が存在するとき、 N にも Z にも依らない定数 $C > 0$ があり、 $N \leq Z+C$ を満たす。また、HF モデルの原子半径 $R(N, Z, k)$ を

$$\int_{|x| \geq R} \rho^{\text{HF}}(x) dx = k$$

と定義すると、つぎの漸近挙動が成立：それぞれ N, Z に無関係な定数 C_0, C_1 とある TF モデルから決まる定数 B^{TF} があって、

$$\limsup_{N \geq Z \rightarrow \infty} |R(N, Z, k) - B^{\text{TF}} k^{-1/3}| \leq C_0 k^{-1/3-\varepsilon}, \quad \forall k \geq C_1.$$

この定理で $C \leq 2$ かは不明だが、とにかくどれだけ原子番号が大きくなってでも束縛できる電子の数は一定であることを示している。さらに、ほとんど証明は並行しているのだが、上の漸近挙動は原子半径³⁾がだいたい TF モデルの原子半径 $Z^{-1/3}$ であることをいっている。つまり、原子の大きさは原子番号に依らずにほとんど一定だし、電子の住める場所も限られている。

これは結果だけでなく証明の方法も重要なので、すこし説明をする。基本的な方針は TF モデルと比較することで、とくにつぎの遮蔽ポテンシャルを調べることになる。 $Z \leq N$ として、HF と ($N=Z$ の) TF モデルの基底状態をそれぞれ $\gamma^{\text{HF}}, \rho^{\text{TF}}$ とする。このとき、それぞれの遮蔽ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \Phi_r^{\text{HF}}(x) &:= Z|x|^{-1} - \int_{|y| < r} \frac{\rho^{\text{HF}}(y)}{|x-y|} dy \\ \Phi_r^{\text{TF}}(x) &:= Z|x|^{-1} - \int_{|y| < r} \frac{\rho^{\text{TF}}(y)}{|x-y|} dy \end{aligned}$$

と定義される。これらのポテンシャルが $|x| > r$ で調和関数であることに注意すると、だいたい

$$\Phi_r^{\text{HF}}(x) \approx |x|^{-1} \left(Z - \int_{|y| < r} \rho^{\text{HF}}(y) dy \right)$$

なので、それぞれおおよそ半径 r 内の遮蔽のばさを表している。TF モデルは $Z^{-1/3}$ 内の記述しかしないので、重要なのは $Z^{-1/3} \leq r \leq \mathcal{O}(1)$ くらいの範囲となる。具体的には、 $Z^{-1/3} \leq r \leq Z^{-1/3+\delta}$ で Z に依らずに

$$|\Phi_r^{\text{HF}}(x) - \Phi_r^{\text{TF}}(x)| \lesssim r^{-4+\varepsilon}$$

という評価をする。これを $Z^{-1/3+(n-1)\delta} \leq r \leq Z^{-1/3+n\delta}$ について bootstrap 的にくりかえすと Z に依

²⁾ いまの場合は $E_{V_R}^{\text{HF}}(N)$ の minimizer のこと。

³⁾ この定義ではその外側に k だけ電子がいるという意味。

らない定数 $D \leq 1$ がとれて, $Z^{-1/3} \leq r \leq D$ について上の評価が出る. すると

$$\int_{|y|<D} \rho^{\text{HF}}(y) dy \leq \underbrace{\int_{|y|<D} \rho^{\text{HF}}(y) - \rho^{\text{TF}}(y) dy}_{\leq \text{const.} D^{-3+\varepsilon}} + \underbrace{\int_{|y|<D} \rho^{\text{TF}}(y) dy}_{\leq Z} \leq C + Z$$

なので, 原子に住める電子の数が $Z + C$ で抑えられる. ちなみに, $Z^{-1/3} \leq r \leq Z^{-1/3+\delta}$ の段階で上の評価をすると $N \leq Z + CZ^{1-\varepsilon_0}$ が出るので, r と Z のべきは本質的になっている.

4 密度行列汎関数理論と多原子分子

密度汎関数理論の一般論 [26, 28] から, $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ の基底状態とそのエネルギーは密度行列 γ についての汎関数と同値になる:

$$\mathcal{E}_{V_{\underline{R}}}(\gamma) = \left[\text{tr} \left(-\frac{1}{2} \Delta - V_{\underline{R}} \right) \gamma \right] + D[\rho_{\gamma}] - E_{\text{xc}}.$$

ここで E_{xc} は一般の交換相関相互作用で, 普通はこれを近似することを考える. HF では $E_{\text{xc}} \sim X(\gamma)$ としているが⁴, たとえば $1/2 \leq p < 1$ について $E_{\text{xc}} \sim X(\gamma^p)$ としても定義できる. $X(\gamma^{1/2})$ としたモデルは Müller 汎関数といわれ, 実際のエネルギーの下限を与えると予想されている. 明らかに⁴) $E_{V_{\underline{R}}} \leq E_{V_{\underline{R}}}^{\text{HF}}$ であることと, $X(\gamma^p)$ が p について単調な関数であることをあわせると, 適切な p を定めればかなり正確なエネルギーを得ることが期待され, そういった数値計算もある. 数学的に難しいのは, $1/2 \leq p < 1$ のときは Euler-Lagrange 方程式を使えるか微妙な点で, 比較的取り扱いがやさしい Müller 汎関数についても自己共役拡張の問題から open problem になっている⁵).

ところで Solovej の結果は偏微分方程式の解の性質⁶) を使っておらず, 変分的な計算しかしていないことに特徴とメリットがある. よって偏微分方程式が数学的に定義されていないこれらのモデルの基底状態についても同様の計算が可能で, Solovej と類似の結果が証明されている [16, 25]. Solovej の結果は汎用性があるため, 密度行列でない普通の密度汎関数モデルについても有効で, Thomas-Fermi-Dirac-von Weizsäcker モデルについても同様の結果が証明されている [15] が⁷, それらはすべて原子についてしかいっていない. 分子の場合に拡張するために必要なのは原子同士が近づいたときの挙動を解析することで, これには Sommerfeld asymptotics という TF モデルの普遍性が必要になる. 一般に, TF 基底状態 ρ^{TF} についての普遍的挙動 $\rho^{\text{TF}}(x) \sim |x|^{-6}$ を Sommerfeld asymptotics といい, これの定数まで含めた解析が Solovej の証明には重要になっている. 近年, 分子モデル $K = 2$ について [36]⁷) で拡張され, $K > 2$ については [17] で証明された. これらの結果を使うと, 分子モデルについても最大イオン化 $N \leq Z + \text{const.}$ が証明できる [17, 19].

さらに, 分子についてはつぎの Born-Oppenheimer エネルギーを考えることが自然になる:

$$D^{\text{TF}}(\underline{Z}, \underline{R}) := E_{V_{\underline{R}}}^{\text{TF}}(Z) - \sum_{j=1}^K E_{Z_j/|x-R_j|}^{\text{TF}}(Z_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq K} Z_i Z_j |R_i - R_j|^{-1},$$

$$D(\underline{Z}, \underline{R}) := E_{V_{\underline{R}}}(Z) - \sum_{j=1}^K E_{Z_j/|x-R_j|}(Z_j) + \sum_{1 \leq i < j \leq K} Z_i Z_j |R_i - R_j|^{-1}.$$

⁴) 数学的には非自明だが, 証明はされている.

⁵) Müller モデルについては [14] が詳しい.

⁶) 正則性や Agmon 流の指数減衰評価など.

⁷) Solovej の学生の Ph.D 論文.

このエネルギーの挙動はいくらか知られており、TF についてはどの Z_j にも依存しないある $\Gamma(\underline{R}) > 0$ で $\lim_{l \rightarrow \infty} D^{\text{TF}}(l^3 \underline{Z}, \underline{R}) = \lim_{l \rightarrow \infty} l^7 D^{\text{TF}}(\underline{Z}, l \underline{R}) =: \Gamma(\underline{R})$ となっている [6]⁸⁾。これは原子間距離 R が大きくなると $D^{\text{TF}} \sim R^{-7}$ であることをいっている。その直観的理由としては、TF モデルでは無限遠が $R \sim Z^{-1/3}$ なので原子間のクーロン力が $Z^2/R \sim R^{-7}$ になるといったところ。一方、第一原理ハミルトニアンについては無限遠で $D(\underline{Z}, \underline{R}) \sim -R^{-6}$ であり [34]、輻射⁹⁾がはいると $D(\underline{Z}, \underline{R}) \sim -R^{-7}$ になることが知られている [8]。これまでの観察から TF での無限遠がだいたい原子の大きさの限界なので、原子間距離が近くなると TF モデルの無限遠の性質が出ると考えてもよさそうに思える。また Solovej になるが、以下の予想がされている [38]。

Solovej の予想

二つの原子からなる分子を考える。 $Z_1 = Z_2 = Z/2$ とすると、 $R = |R_1 - R_2| \rightarrow 0$ で以下が成立。

$$\limsup_{Z \rightarrow \infty} |D(\underline{Z}, \underline{R}) - \Gamma(\underline{R})| = o(R^{-7}).$$

これはいまだに open problem だが、HF モデルから $X(\gamma)$ をなくした reduced HF モデルについては前述の [36] で肯定的に解決された。その結果を HF に一般化することはできていない。もうすこしかんたんなモデルだと、 E_{xc} を局所密度近似することが考えられる。つまり、

$$E_{\text{xc}} \approx \int_{\mathbb{R}^3} g(\rho_\gamma(x)) dx$$

とする。ここで g はなにかの関数で、典型的なのは LDA¹⁰⁾ 交換汎関数といわれる $g^{\text{LDA}}(\rho) = 3/4(3/\pi)^{1/3}\rho^{4/3}$ 。こうして得られるモデルを Kohn-Sham LDA という。そのエネルギーを E^{KS} とかくことにする。Kohn-Sham LDA は rHF の一般化だが、交換相関汎関数を局所的に取り扱っているので HF よりも扱いやすく、広く使われている¹¹⁾。数学的には、すくなくとも $N \leq Z$ の基底状態が存在するし、遠方での指数減衰も出る [1]。さらに、つぎが成立する。

Solovej 予想 (Kohn-Sham LDA) [18]

$Z_{\min} = \min_{1 \leq i \leq K} Z_i$ としておく。 $R_{\min} \rightarrow 0$ とすると

$$\limsup_{Z_{\min} \rightarrow \infty} |D^{\text{KS}}(\underline{Z}, \underline{R}) - \Gamma(\underline{R})| = o(R_{\min}^{-7}).$$

この結果では $K \geq 2$ としてもよい。

5 未解決問題など

最後に、いくつか未解決問題を挙げておくことにする。

1. $H_{V_{\underline{R}}}(N)$ の基底状態が $N \geq Z + C$ のときに存在しないこと。

さらに、もっとむずかしいのは $N = Z + 1$ の基底状態の存在・非存在になる。まず、なんらかの Z ¹²⁾ で $E_{Z/|x|}(Z+1) = E_{Z/|x|}(Z)$ のエネルギー評価を得ることがむずかしいし、HVZ 定理ではたとえこ

⁸⁾さらに、どの $i \neq j$ についてもつねに $c_1 |R_i - R_j|^{-7} \leq \Gamma(\underline{R}) \leq c_2 |R_i - R_j|^{-7}$ と $K = 2$ のとき $\Gamma(\underline{R}) = D_{\infty}^{\text{TF}} |R_1 - R_2|^{-7}$ が証明されているが、 c_1, c_2 の最良定数や D_{∞}^{TF} の正確な値は未解決。

⁹⁾retardation effect.

¹⁰⁾local density approximation.

¹¹⁾物理や化学の人たちは補正項をばかばかつけて計算している。

¹²⁾たとえばヘリウム $Z = 2$ 。

れがわかっても $E_{Z/|x|}(Z+1)$ が固有値にならないことは保証してくれない。実際、本質的スペクトルでありながら固有値になっている例はある [5, 20].

2. 長距離で $D(\underline{Z}, \underline{R}) \sim -R^{-6}$ であることはよく知られているが、実は HF などの近似モデルでこれが出ることは証明されていない。それどころか、HF モデルでは分子の安定配位が存在すること、つまり $D^{\text{HF}}(\underline{Z}, \underline{R}) < 0$ であることも特殊な場合をのぞいて未解決¹³⁾になっている [7, 9–12].
3. 原子半径は Z に依らずに有界であることが予想されており、HF モデルなどでは Solovej の方法で証明されている。関連して、分子の安定配位が存在すれば、それぞれの原子間距離も有界なはずだが、これは HF でも未解決問題のままである。Kohn-Sham LDA については、すくなくとも $R_{\min} \geq C$ であることは証明された [18].

この種の問題でもっとも物理的に興味深いのは、分子が結晶構造をもつことだと思われる。つまり、分子は $\underline{R} = (R_1, \dots, R_K) \in \mathbb{Z}^{3K}$ のときがもっとも安定¹⁴⁾になるはずだが、当然未解決¹⁵⁾

4. Born-Oppenheimer エネルギーについての Solovej 予想。これは HF モデルについても証明されていない。

ここで書かれている内容はおそらく物理的には自然なことばかりで自明といってもいいものばかりかもしれないが、それらを数学的に証明するのはむずかしく、おもしろい数理が潜んでいると思う。たとえば普通は雑な近似として説明される Thomas-Fermi 理論の重い原子系としての理解は個人的にとっても興味深く、研究しているうちに原子構造についての洞察が得られた気がする。また、原子の周期律や殻構造の数学的理解はどう定式化すればよいのかすら不明な難問だが、これらの研究はすくなくともそうした問題へのあるアプローチにはなっていると考えている。

参 考 文 献

- [1] A. Anantharaman and E. Cancés Existence of minimizers for Kohn-Sham models in quantum chemistry, *Ann. Henri Poincaré* **26** 2425–2455 (2009).
- [2] I. Anapolitanos and I. M. Sigal, Long-range behavior of the van der Waals force. *Comm. Pure Appl. Math.* **70** 1633–1671 (2017).
- [3] T. Andersen, H. K. Haugen and H. Hotop, Binding energies in atomic negative ions: III, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 1511–1533 (1999).
- [4] R. Benguria and E. H. Lieb, Proof of the stability of highly negative ions in the absence of the Pauli Principle, *Phys. Rev. Lett.* **50** 1771 (1983).
- [5] J. Bellazzini, R. L. Frank, E. H. Lieb, and R. Seiringer, Existence of ground states for negative ions at the binding threshold, *Rev. Math. Phys.* **26** 1350021 (2014).
- [6] H. Brezis and E. H. Lieb, Long range atomic potentials in Thomas-Fermi theory, *Commun. Math. Phys.* **65** 231–246 (1979).
- [7] C. L. Bris and P. L. Lions From atoms to crystals: a mathematical journey, *Bull. Amer. Math. Soc.* **42** 291–363 (2005).

¹³⁾水素イオン $Z_1 = Z_2 = 1$ でも未解決.

¹⁴⁾エネルギーが最小の意味.

¹⁵⁾わたしが生きているうちに解決されるかも微妙だと思う.

- [8] H. B. G. Casimir and D. Polder, The influence of retardation on the London-van der Waals forces, *Phys. Rev.* **73** 360–372 (1948).
- [9] I. Catto and P. L. Lions, Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories, Part 1: A necessary and sufficient condition for the stability of general molecular systems, *Commun Part Diff Equ.* **17** 1051–1110 (1992).
- [10] I. Catto and P. L. Lions, Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories, Part 2: Stability is equivalent to the binding of neutral subsystems, *Commun Part Diff Equ.* **18** 305–354 (1993).
- [11] I. Catto and P. L. Lions, Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories, Part 3: Binding of neutral subsystems, *Commun Part Diff Equ.* **18** 381–429 (1993).
- [12] I. Catto and P. L. Lions, Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories, Part 4: Binding of neutral systems for the Hartree model, *Commun Part Diff Equ.* **18** 1149–1159 (1993).
- [13] A. J. Coleman, Structure of fermion density matrices, *Rev Mod Phys.* **35** 668 (1963).
- [14] R. L. Frank, E. H. Lieb, R. Seiringer, and H. Siedentop, Müller’s exchange-correlation energy in density-matrix-functional theory, *Phys. Rev. A*, **76** 052517 (2007).
- [15] R. L. Frank, P. T. Nam, H. Van den Bosch, The ionization conjecture in Thomas-Fermi-Dirac-von Weizsäcker theory, *Comm. Pure Appl. Math.* **71** 577–614 (2018).
- [16] R. L. Frank, P. T. Nam, H. Van den Bosch, The maximal excess charge in Müller density-matrix-functional theory, *Ann. Henri Poincaré* **19** 2839–2867 (2018).
- [17] Y. Goto, The maximal excess charge in reduced Hartree-Fock molecule, *Rev. Math. Phys.* **33** 2150008 (2021).
- [18] Y. Goto, Born-Oppenheimer potential energy surfaces for Kohn-Sham models in the local density approximation, Preprint, arXiv:2104.09057.
- [19] Y. Goto, in preparation.
- [20] D. K. Gridnev, Bound states at threshold resulting from Coulomb repulsion, *J. Math. Phys.* **53** 102108 (2012).
- [21] O. J. Heilmann and E. H. Lieb, Electron density near the nucleus of a large atom, *Phys. Rev. A* **52** 3628 (1995).
- [22] R. N. Hill, Proof that the H^- ion has only one bound state. Details and extension to finite nuclear mass, *J. Math. Phys.* **18** 2316 (1977).
- [23] H. Hogreve, On the maximal electronic charge bound by atomic nuclei, *J. Phys. B* **31** L439–446 (1998).
- [24] H. Hogreve, Destabilization of atomic anions: The case of F^- and O^{2-} , *Phys. Scr.* **58** (1998).
- [25] C. Kehle, The maximal excess charge for a family of density-matrix-functional theories including Hartree-Fock and Müller theories, *J. Math. Phys.* **58** 011901 (2017).
- [26] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **76** 6062–6065 (1979).

- [27] E. H. Lieb, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, *Rev. Mod. Phys.* **53** 603–641 (1981).
- [28] E. H. Lieb, Density functionals for Coulomb systems, *Int. J. Quantum Chem.* **24** 243–277 (1983).
- [29] E. H. Lieb, Bound on the maximum negative ionization of atoms and molecules, *Phys. Rev. A* **29** 3018–3028 (1984).
- [30] E. H. Lieb and M. Loss, *Analysis*, Second Edition, American Mathematical Society, Providence (2001).
- [31] E. H. Lieb, B. Simon, The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids, *Adv. Math.* **23** 22–116 (1977).
- [32] E. H. Lieb, B. Simon, The Hartree-Fock theory for Coulomb systems, *Commun. Math. Phys.* **53** 185–194 (1977).
- [33] E. H. Lieb and R. Seiringer, *The stability of matter in quantum mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge 2010.
- [34] E. H. Lieb and W. E. Thirring, Universal nature of van der Waals forces for Coulomb systems, *Phys. Rev. A* **34** 40–46 (1986).
- [35] M. B. Ruskai and J. P. Solovej, Asymptotic neutrality of polyatomic molecules, *Schrödinger operators the quantum mechanical many-body problem*, Springer, Berlin, Heidelberg, 153–174 (1992).
- [36] A. Samojlow, Universality of Born-Oppenheimer curves, Ph.D thesis, University of Copenhagen (2018).
- [37] J. P. Solovej, The ionization conjecture in Hartree-Fock theory, *Ann. of Math.* **158** 509–576 (2003).
- [38] J. P. Solovej, A new look at Thomas-Fermi theory, *Mol. Phys.* **114** 1036–1040 (2016).
- [39] Gerald Teschl, *Mathematical methods in quantum mechanics: With applications to Schrödinger operators*, Second Edition, American Mathematical Society, Providence (2014).