

計算科学で探索するナノ・バイオの世界

筑波大学 押山淳

まえがき

本稿は 2006 年の 8 月に愛知県蒲郡で開催された、第 51 回物性若手夏の学校における講義ノートである。講義は 3 日間に亘り、延べ 9 時間行われた。電子構造理論、あるいは計算物質科学という範疇の内容であり、近年進展の著しい計算科学的アプローチの雰囲気伝えることができればと思って、講義を引き受けた。ナノ物質にせよバイオ物質にせよ、原子核と電子で構成されていることに疑いはない。従って計算物質科学の問題は、実際の物質内で互いに相互作用しあっている粒子系を量子論に則って記述する、現象を解明・予測するというところに他ならない。そこで講義では、電子系の多体問題の基礎から話を始めた。さらに実際の物質に対する計算で、大きな理論的道具立てとなっている密度汎関数理論、さらにはそれに基づく分子動力学法 (Car-Parrinello 分子動力学法) を概観した。密度汎関数理論以外のアプローチにも簡単に触れた。実際の講義では、ナノ・バイオ物質に対するいくつかの計算例をプロジェクターで紹介したが、本稿では残念ながらそれは含まれていない。なにぶん講義時間は限られていたので、計算物質科学の全貌を紹介することはできなかったが、一番大事なところは説明できたと思っている。

計算科学的アプローチというのは、ある意味大変なアプローチである。電子系の多体問題に対する深い洞察が必要である。時には原子核の量子性が重要になる現象もある。また実際の物質での諸現象はダイナミカルな側面が重要である。あらゆる理論的手法を動員する必要がある。さらに、物質は周期表の実際の元素から構成されているわけで、それらのケミストリーも考慮しなければいけない。多くの計算手法を駆使する必要がある。さらにそれらをコンピュータ上にインプリメントするためには、数学的アルゴリズムの開発からプログラムのコーディングまで、様々なフェーズでの努力が必要である。

ナノテクノロジー、バイオテクノロジーを引き合いに出すまでもなく、我々の生活を支えているのは物質・材料である。それらの性質を調べる物性物理の重要性は、様々な科学の中でも上位をしめているだろう。その中でも、計算物質科学は、実際の物質を舞台とする実際の現象に対する、真剣勝負のアプローチであり、21 世紀の科学と工学を支えるひとつの基盤を形成するものと考えている。多くの若者がこの分野に参画し、コンピュータを用いた科学的新発見にチャレンジすることを願っている。

目次

1 断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似)	666
2 Hartree-Fock 近似	669
2.1 Hartree-Fock 方程式	669
2.2 Koopmans の定理	672
2.3 交換正孔 (Exchange Hole)	672

3	電子ガス	673
3.1	Hartree 近似	673
3.2	Hartree-Fock 近似	674
3.3	相関効果 (Correlation Effect)	678
4	密度汎関数法	683
4.1	基礎	683
4.2	Kohn-Sham の理論	686
4.3	Kohn-Sham 方程式の固有値の意味	687
4.4	局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA)	689
4.5	局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA)	690
4.6	交換相関正孔	690
4.7	一般化 (スピン) 密度勾配近似	693
5	時間依存密度汎関数法	696
5.1	外部ポテンシャルと一電子密度の対応	696
5.2	最小作用の原理と時間依存 Kohn-Sham 方程式	699
5.3	外場に対する線型応答	702
6	密度汎関数法の困難とそれを越えた計算手法	703
6.1	密度汎関数法における交換相関ポテンシャルの不連続性	704
6.2	GW近似	705
6.3	量子モンテカルロ法	707
6.3.1	変分モンテカルロ法	709
6.3.2	グリーン関数 (拡散) モンテカルロ法	709
7	大規模計算に向けて	711
7.1	擬ポテンシャル	711
7.1.1	擬ポテンシャル (Pseudo-potential) の概念	711
7.1.2	ノルム保存擬ポテンシャル	713
7.2	再帰的エネルギー極小化	715
7.3	イオンに働く力の計算と Car-Parrinello 法	717
8	有限温度の第一原理計算	719
8.1	分子動力学 (Molecular Dynamics) 法	719
8.2	熱力学積分法	720
9	フォノン	721
9.1	格子力学	721
9.2	密度汎関数法によるフォノン計算	724
9.2.1	凍ったフォノン近似	724
9.2.2	密度汎関数摂動理論	724

「計算科学で探索するナノ・バイオの世界」ということで、3時間 x 3コマほどお付き合いいただきます。昔から物理学でのアプローチの仕方として、実験的アプローチと理論的アプローチがあります。物理学は自然現象を扱う学問ですから、そもそも実験と理論というふうに分かれているのは不自然だといえます。でもいつのころからか、一人の人間が理論的な計算をして、それを確かめるために実験をする、あるいはその逆で、実験的に見出した現象を説明するために理論計算をする、というのがかなり難しくなってきました。あるいは理論だけの世界、実験だけの世界にもそれなりの楽しみがあるのかもしれませんが。1980年代ごろから始まった、計算物理学のアプローチは、第3のアプローチとも云われ、ある意味では理論と実験の橋渡しの意味合いがあります。物理の原理に立脚した基本方程式を、コンピュータ上で実質的に正確に解き、実際の物質を舞台とした自然現象のからくりを解き明かす、実験結果を解釈する、新しい自然現象を予測する、という営みです。

今では、コンピュータを用いて自然現象を解き明かしていくアプローチは、物理学に限らず、自然科学のあらゆる分野での有用な方法として認識されています。その意味で、計算物理という言葉は、発展的に計算科学という言葉で置き換えられたといっても良いかもしれません。計算科学にも、様々な現象をターゲットとした様々なアプローチがあります。本講で説明するのは、密度汎関数理論に立脚したアプローチです。これは電子同士の相互作用を扱うためのひとつの理論手法です。これまで様々な物質に適用され、大きな成功をおさめてきました。時々「第一原理計算」という言葉で呼ばれることもありますが、このよび方は内容を表してはいないので、あまり適当ではないかもしれません。

物質は原子核と電子でできています。従って基本的には、それら粒子の従うべき基本方程式、Schrödinger 方程式（あるいは相対論的効果が重要ならば Dirac 方程式）を解けばよいことになります。実際の物質でそれを解くことは、たとえ高性能コンピュータがあっても不可能です。莫大な数の原子核とそれに倍する電子群が相互作用しあっている系を解くには、それなりの工夫が必要です。本講で説明するのは、そうした工夫のひとつとしての断熱近似、そして電子同士の相互作用を扱う密度汎関数理論です。

最初に参考書、参考文献をあげておきましょう。

藤原 固体電子構造 朝倉書店 これは計算物理学的な視点からの良くかけた本です。盛りだくさんの内容が要領よくまとめられています。文献リストも充実しています。

岩波講座 現代の物理学 7 固体 この第2章から第5章に寺倉先生がうまくまとめて書いています。良く書けていると思います。

Reviews of Modern Physics というのはアメリカ物理学会発行の Review 雑誌です。密度汎関数法については、R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989); Payne, Teter, Allan, Arias and Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., vol 64, 1045 (1992); W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999) などがあります。

さて何を考えるべきか？まずは物質をその構成要素に分解したい。原子核と電子。原子核は電子に比べて無茶苦茶重い。従って、原子核の自由度と電子の自由度を分離することが可能になるだろう。それを断熱近似という。

次に電子の自由度、これが大変。実際の物質の中で電子は互いに相互作用し合っている。その相互作用を満足のいくやり方で記述しなければ、実際の物質での現象は記述できない。その意味で計算科学による物質計算は、電子の多体問題を何とか解きたいという努力とも云える。物理屋のモデルではなく実際の物質を相手にしているので、実験で検証することが可能であり、さらにはテクノロジーを支える物質設計に結びついているので、真剣勝負の物質科学ともいえるかもしれない。

1 断熱近似 (Born-Oppenheimer 近似)

物質は原子核と電子で構成されている。そこには恐ろしい数の電子と原子核が存在し、それらは互いに相互作用しあっている。従ってその振る舞いを調べることはたやすいことではなく、逆に難しいからこそ多くの人々が

物性物理学を研究しているわけであろう。しかしともかくも構成粒子の従うべき方程式を調べれば、何がしかの知見は得られるだろう。この原子核と電子の系の場合、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_n(\mathbf{R}) + \mathcal{H}_{en}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1-1)$$

とかける。ここで $\mathcal{H}_e$ 、 $\mathcal{H}_n$ 、 $\mathcal{H}_{en}$ はそれぞれ、電子系、原子核系、電子と原子核の間の相互作用、のハミルトニアンである。電子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ をまとめて $\mathbf{r}$ と書き、原子核の座標 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_\alpha}$ をまとめて $\mathbf{R}$ と書いた。それぞれのハミルトニアンは、具体的には

$$\mathcal{H}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1-2)$$

$$\mathcal{H}_n = -\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + U(\mathbf{R}) \quad (1-3)$$

$$\mathcal{H}_{en} = \sum_i^N \sum_\alpha^{N_\alpha} v_\alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \quad (1-4)$$

で与えられる。ここで $U(\mathbf{R}) = (1/2) \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$ は原子核同士の相互作用であり、 $v_\alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)$ は電子 $\mathbf{r}_i$ が感じる核 $\mathbf{R}_\alpha$ からのポテンシャルである。

このハミルトニアンの固有波動関数を電子系の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ と原子核の波動関数 $\Xi(\mathbf{R})$ との積で書こう。

$$\Phi = \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Xi(\mathbf{R}) \quad (1-5)$$

電子系の座標と原子核系の座標に対して非対称に書いた理由は、通常の凝縮物質（固体、アモルファス、...）においては、少なくとも低温では、原子核はエネルギー最小の位置に静止し、電子系はその静止した核からのポテンシャルを感じながら運動している、と考えられるからである。その場合には電子系の波動関数は、

$$\mathcal{H}_e + \sum_i \sum_\alpha v_\alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \quad (1-6)$$

の固有状態とみなせる（断熱近似、Born-Oppenheimer 近似）：

$$\left(\mathcal{H}_e + \sum_i \sum_\alpha v_\alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \right) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_k(\mathbf{R}) \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1-7)$$

すなわち $\mathbf{R}$ は電子系の運動に対しては単なるパラメータとして入ってくるだけである。しかし実際は原子核は平衡点のまわりで熱運動している。この核振動の電子状態に対する影響があるはずである。それを考えても (1-7) の断熱近似が成り立つのだろうか？

それをみるために、波動関数 (1-5) に全ハミルトニアン (1-1) を作用させた Schrödinger 方程式

$$\{\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_{en}\} \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Xi(\mathbf{R}) = W_k \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Xi(\mathbf{R}) \quad (1-8)$$

に代入してみよう。すると

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Phi &= \Psi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left\{ -\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + U(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R}) \right\} \Xi(\mathbf{R}) \\ &\quad - \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left\{ 2 \frac{\partial \Xi}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \cdot \frac{\partial \Psi_k}{\partial \mathbf{R}_\alpha} + \Xi \nabla_\alpha^2 \Psi_k \right\} \end{aligned} \quad (1-9)$$

を得る。従ってもし上式で最後の項を無視してよいのなら、解くべき固有値問題は次のような原子核の波動関数に対する Schrödinger 方程式

$$\left\{ -\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} + U(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R}) \right\} \Xi(\mathbf{R}) = W_k \Xi(\mathbf{R}) \quad (1-10)$$

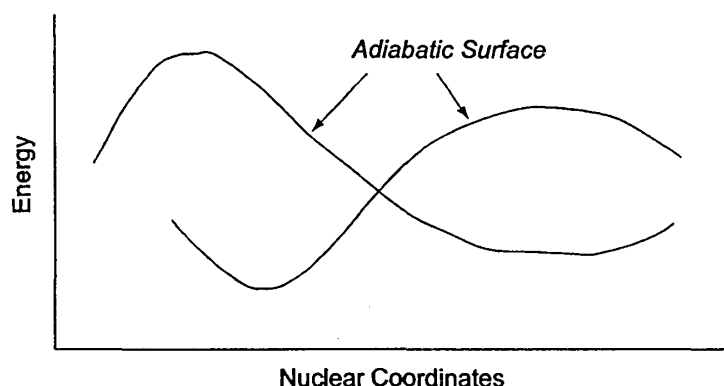


図 1-1: 断熱ポテンシャル面の模式図。

が満たされれば解けたことになる。(1-10) は原子核の自由度だけにに関する方程式である。電子系の固有エネルギー、すなわち原子核群を静止させたときの電子系の全エネルギー $E_k(\mathbf{R})$ が原子核同士のポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{R})$ に加わっている。この $U(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R})$ はあたかも原子核の運動を記述するポテンシャル・エネルギーの役目をしているので、これを断熱ポテンシャルとよぶ。これは原子核を静止していると考えたときの電子系の固有方程式の解 k に依存している。つまり断熱ポテンシャルは電子系の固有状態の数だけ存在する。つまり (1-9) での最後の項を無視すれば、まず原子核を静止させて、電子系に対する (1-7) を解き、その全エネルギー E_k を用いて今度は原子核に関する運動方程式 (1-10) を解けば良いことになる。原子核の自由度と電子の自由度がある意味で分離できた。これを断熱近似 (adiabatic approximation) あるいは Born-Oppenheimer 近似という。(1-1) は断熱ポテンシャル面の模式図である。電子励起による原子移動とか、複数の断熱ポテンシャル間の遷移というのは実際面白い現象を引き起こすことが知られている。

さて (1-9) で無視した項は本当に無視できるのだろうか? まず第一項の期待値はゼロとなる。それは $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ が次のような積分を含むからである。

$$\text{Re} \left[\int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right] = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} \quad (1-11)$$

第2項はどうだろう? 電子の感じる、各原子核からのポテンシャルはそれぞれの原子核からのポテンシャルの和で書ける。それぞれの原子核からのポテンシャルはその距離に依存しているだろう。従って電子系の波動関数の $\mathbf{r}_i$ と $\mathbf{R}_\alpha$ に関する依存性は、ふたつのベクトルの差の関数になっているであろう。象徴的に書けば、

$$\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_\alpha) = \Psi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) \quad (1-12)$$

そうすると第二項の期待値は

$$\begin{aligned} - \int \Psi^* \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{R}_\alpha^2} d\mathbf{r} &= - \int \Psi^* \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{r}_i^2} d\mathbf{r} \\ &= - \frac{m}{M_\alpha} \int \Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \mathbf{r}_i^2} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1-13)$$

つまり第2項は電子の運動エネルギーの m/M 倍である。この比はとても小さい ($m/M_{\text{proton}} \approx 2000$)。通常の原子核は陽子に比べて一桁大きいので、断熱近似は妥当な近似といえる。非常に軽い原子、水素であるとかあるいは μ 中間子とかの場合は非断熱的效果が重要になってくる。

以上の議論は、(1-9) の最後の項の期待値つまり対角項がゼロ、あるいは小さいということを云ったにすぎない。特に第一の項の非対角要素は決してゼロではない。原子核の振動によって、異なる電子状態間に遷移が起きる。これを電子-フォノン (格子、原子核) 相互作用 (electron-phonon interaction) という。詳しくはまた後で....

以上の議論で、ひとまずは原子核をある位置に止めておき、そこでの電子系の Schrödinger 方程式 (1-7) を解けばよいことがわかった。しかしそれはまだまだ難しい問題である。電子電子相互作用 (electron-electron interaction) があるからである。電子同士の相互作用は、古典的な静電相互作用だけではなく、電子がフェルミオンであるということに起因する量子論的な相互作用もある。これが問題を一筋縄ではいかになくしている要因である。そうした電子-電子相互作用を取り扱う方法として Hartree-Fock 近似がある。相互作用する電子系での重要な概念である、交換相互作用、相関相互作用を学ぶために、まずは Hartree-Fock 近似から始めよう (の復習をしよう)。

2 Hartree-Fock 近似

2.1 Hartree-Fock 方程式

互いに相互作用している N 個の電子系のハミルトニアンは一般的に、

$$H_e = \sum_{p=1}^N f_p + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N g_{pq} \quad (2-1)$$

と書ける。ここで、 f_p は p 番目の電子の運動エネルギーと原子核との相互作用であり、具体的には

$$f_p = -\frac{\hbar^2 \nabla_p^2}{2m} + \sum_{\mathbf{R}_I} v_I(\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_I)$$

で与えられる。ここで、 $v_I(\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_I)$ は $\mathbf{R}_I$ に位置する原子核からのポテンシャルである。(2-1) の第2項は電子同士の Coulomb 相互作用であり、

$$g_{pq} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q|} = \frac{e^2}{r_{pq}}$$

である。全系のハミルトニアンはこれに原子核の運動エネルギーと原子核間のクーロンエネルギー、

$$H_n = \sum_I \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M} \right) + \sum_{\langle I, J \rangle} \frac{e^2}{R_{IJ}} \quad (2-2)$$

を足したものであることはすでに述べた。当面は (2-1) の電子系のハミルトニアンを考える。相互作用している N 個の電子系における波動関数は、多体のハミルトニアン (2-1) を解いて初めて得られるものであるが、それは特殊なモデルを除き、限りなく不可能に近い。何らかの近似が必要である。そのために、電子間相互作用を考える前の、1 電子波動関数 $u_\mu(x)$ というものを考えよう。ここで x は空間座標 $\mathbf{r}$ とスピン座標 ξ をあわせたものであり、

$$u_\mu(x) = \psi_i(\mathbf{r})\chi_\sigma(\xi).$$

ここで、 ψ_i は軌道状態 i の波動関数、 χ_σ はスピン状態 σ の波動関数であり、 $\mu = (i, \sigma)$ はスピン状態も含めた量子数である。この 1 電子波動関数は規格直交条件を満たしているものとする。

$$\int u_{\mu'}^*(x) u_\mu(x) dx = \delta_{\mu'\mu}$$

Hartree-Fock 近似では、多電子系の波動関数を、 $\mu = 1, 2, \dots, N$ の状態が占有されていたとして、ひとつの Slater 行列式で書けるとする。

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(x_1) & u_1(x_2) & \cdots & u_1(x_N) \\ u_2(x_1) & u_2(x_2) & \cdots & u_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(x_1) & u_N(x_2) & \cdots & u_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2-3)$$

この形は電子が Pauli Principle を満たすという要請のもとでの、最も簡単な波動関数の形である。一般的には、様々な 1 電子波動関数から成る、いくつかの Slater 行列式 Ψ_ν を考えて、それによる展開

$$\Psi = \sum_{\nu} C_{\nu} \Psi_{\nu}$$

を考える方法がある。これは量子化学の世界では、しばしば行われている計算方法であり、小さな分子に対しては、実際計算実行可能である。これを配置間相互作用 (configuration interaction) とよぶ。しかし凝縮物質に対して、配置間相互作用を系統的に取り入れて計算することは、現時点では不可能といえる。

Hartree-Fock 近似に話を戻そう。ここまででは、(2-3) を構成している 1 電子波動関数の正体は定義されていない。ここで電子系の全エネルギーに対して、変分原理を適用する。すなわち、全エネルギーの期待値

$$\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (2-4)$$

が 1 電子波動関数 u_{μ}^* の変分に対して、極小となる条件を課するのである。結果として導出される Euler 方程式が、良く知られた以下の Hartree-Fock 方程式である。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1) \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j \parallel} \left[\int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2-5)$$

ここで各原子核からのポテンシャルの和はまとめて v_{ext} と書いた。

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{R}_I} v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I).$$

(2-5) の左辺第 3 項は、状態 i と同じスピン状態についてだけ和を取ることを意味する。以下の導出で明らかのように、この項は電子が Fermi 統計に従うことから生じる項で、交換項とよばれる。左辺第 2 項は、古典的な電子間の静電的相互作用で、Hartree 項ともよばれる。(2-5) は自己無撞着 (self-consistent) に解く必要がある。

Hartree-Fock 方程式の導出 (これは講義ではやらないので、今まで計算したことのない人は、一度は計算しといてください)

まずハミルトニアンの一部部分。

$$\langle \Psi | \sum_{p=1}^N f_p | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{p=1}^N \sum_{P^{(1)}} \sum_{P^{(2)}} \text{sgn}(P^{(1)}) \text{sgn}(P^{(2)}) \int dx_1 \cdots dx_N u_{P_1^{(1)}}^*(x_1) \cdots u_{P_N^{(1)}}^*(x_N) f_p u_{P_1^{(2)}}(x_1) \cdots u_{P_N^{(2)}}(x_N)$$

ここで、 $P^{(1)}$ 、 $P^{(2)}$ は permutation (順列) を表す。 x_p 以外の積分は重なり積分に他ならず、規格直交条件より、 $P_q^{(1)} = P_q^{(2)}$ ($p \neq q$) が帰結される。従って $P^{(1)} = P^{(2)}$ でなければならない。

$$\langle \Psi | \sum_{p=1}^N f_p | \Psi \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{p=1}^N \sum_P \int dx_p u_{P_p}^*(x_p) f_p u_{P_p}(x_p)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{\mu=1}^N \int dx u_{\mu}^*(x) f u_{\mu}(x) \\
 &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) f \psi_i(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

最終行では、一体のポテンシャルはスピンに依存しないとして、スピン座標の内積を取った。
次に二体の部分。

$$\langle \Psi | \sum_{p \neq q} g_{pq} | \Psi \rangle = \frac{1}{2N!} \sum_{p \neq q} \sum_{P^{(1)}} \sum_{P^{(2)}} \text{sgn}(P^{(1)}) \text{sgn}(P^{(2)}) \int dx_1 \cdots dx_N u_{P_1^{(1)}}^*(x_1) \cdots u_{P_N^{(1)}}^*(x_N) g_{pq} u_{P_1^{(2)}}(x_1) \cdots u_{P_N^{(2)}}(x_N)$$

規格直交条件よりゼロでない項は、

$$P^{(1)} = P^{(2)}$$

と

$$P_p^{(1)} = P_q^{(2)} \quad \text{and} \quad P_q^{(1)} = P_p^{(2)}$$

である。後者の場合、二つの permutation の符号は異符号である。従って、

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{p \neq q} g_{pq} | \Psi \rangle &= \frac{1}{2N!} \sum_{p \neq q} \sum_P \int dx_p dx_q [u_p^*(x_p) u_q^*(x_q) g_{pq} u_p(x_p) u_q(x_q) - u_p^*(x_p) u_q^*(x_q) g_{pq} u_p(x_q) u_q(x_p)] \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \mu'} \int dx_1 dx_2 [u_{\mu}^*(x_1) u_{\mu'}^*(x_2) g_{12} u_{\mu}(x_1) u_{\mu'}(x_2) - u_{\mu}^*(x_1) u_{\mu'}^*(x_2) g_{12} u_{\mu}(x_2) u_{\mu'}(x_1)]
 \end{aligned}$$

g_{12} はスピンに依存しないので、スピン座標について内積を取る。すると、第2項は μ と μ' のスピン状態が等しいとき以外はゼロになる。従ってディラックの記号を使って、

$$\frac{1}{2} \langle \Psi | \sum_{p \neq q} g_{pq} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{i \neq j} \langle \psi_i \psi_j | g_{12} | \psi_i \psi_j \rangle - \sum_{i \neq j, j \parallel i} \langle \psi_i \psi_j | g_{12} | \psi_j \psi_i \rangle \right\}$$

となる。

以上から Hartree-Fock 近似でのハミルトニアン期待値、すなわち系の全エネルギーの期待値が求まった。この全エネルギーを、1 電子波動関数 ψ_i^* の変分に対して、極小となる条件を課そう。波動関数は規格化されていなければならないので、Lagrange の未定係数を ε_i とし、

$$\delta \{ \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle - \varepsilon_i \langle \Psi | \Psi \rangle \} = 0$$

これを計算すると (1/2 は i と j をひっくり返すことで消えて)

$$\langle \delta \psi_i | f | \psi_i \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \delta \psi_i \psi_j | g_{12} | \psi_i \psi_j \rangle - \sum_{i \neq j, j \parallel i} \langle \delta \psi_i \psi_j | g_{12} | \psi_j \psi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle$$

これが任意の変分に対して成り立つために

$$f \psi_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}_2 g_{12} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j \parallel i} \left[\int d\mathbf{r}_2 \psi_j^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1)$$

となる。これが Hartree-Fock 方程式。exchange ポテンシャルは単純なポテンシャルではなく、非局所的な演算子である。

(2-5) の左から $\psi_i^*(\mathbf{r}_1)$ をかけて $\mathbf{r}_1$ について積分すると、

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle + \sum_j \{ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \} \quad (2-6)$$

が得られる。右辺の $\langle ij | g | ij \rangle$ 、 $\langle ij | g | ji \rangle$ はそれぞれ Coulomb 積分、交換積分とよばれる。結局、 N 電子系の全エネルギー E は

$$\begin{aligned}
 E &= \int \Psi H_e \Psi dx_1 \cdots dx_N \\
 &= \sum_{i=1}^N \langle i | f | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \} \quad (2-7)
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \{ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \} \quad (2-8)$$

と表される。

2.2 Koopmans の定理

Hartree-Fock 方程式は、全エネルギーを 1 電子軌道について変分を取ったときの Euler 方程式に他ならない。その固有値は Lagrange の未定係数であり、厳密に言えば物理的な意味をもたない。しかし (2-6) で与えられる ϵ_i は、適当な近似のもとでは、確かな物理的意味を持つ。状態 l にあった電子を抜き去り、無限遠に持っていったとしよう。無限遠での電子の状態をエネルギーの基準とし (ゼロとし)、もとの N 電子系と残された $N-1$ 電子系の全エネルギーの差を計算する。このとき仮定として、1 電子波動関数は電子を 1 つ抜き去っても変化しないとしよう。そうすると (2-6)、(2-8) より、

$$E_{N-1} - E_N = -\epsilon_l$$

が得られる。すなわち状態 l の電子を取り出すのに必要なエネルギー (状態 l のイオン化エネルギー) が $-\epsilon_l$ で与えられる。Hartree-Fock 法での軌道エネルギーは、この意味で 1 電子励起エネルギーに対応している。ただし、1 電子励起により他の状態の波動関数が変化する効果を無視している。

2.3 交換正孔 (Exchange Hole)

N 電子系において、空間の 2 点 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ に同時に電子が存在する確率 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を計算してみよう。それは多体の波動関数 Ψ を用いて、

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) d\xi_1 d\xi_2 dx_3 dx_4 \dots dx_N$$

と一般的に書ける。右辺では、空間座標 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ を除いて積分 (内積) を取っている。多体の波動関数が (2-3) のように Slater 行列式で書けるときは上記の積分は実行できる。Hartree-Fock 方程式を導いたときと同様に、

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{i,\sigma} \sum_{j,\sigma'} \{ |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{j\sigma'}(\mathbf{r}_2)|^2 - \delta_{\sigma\sigma'} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{j\sigma'}(\mathbf{r}_1) \psi_{j\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) \} \quad (2-9)$$

が得られる。(一般的に軌道 $\psi_i(\mathbf{r})$ はスピン状態 σ にも依存するので、 $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ と書いた)。さて $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ の電子のスピンが、互いに平行な場合と反平行な場合で、上記の確率は異なる。それぞれを $P_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 、 $P_{antpara}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 、と書くと ($P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\sigma} (P_{\sigma\sigma} + P_{\sigma-\sigma}) = P_{para} + P_{antpara}$)、

$$P_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) \{ n^{\sigma}(\mathbf{r}_2) + n_X^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \} \quad (2-10)$$

$$P_{antpara}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) n^{-\sigma}(\mathbf{r}_2) \quad (2-11)$$

となる。ここで

$$n^{\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2-12)$$

$$n_X^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv - \sum_i \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) / n^{\sigma}(\mathbf{r}_1) \quad (2-13)$$

である。まず (2-11) は 2 つの電子のスピンが反平行であれば、2 電子の分布は 1 電子の分布の単なる積であることを示している。つまり Hartree-Fock 近似では異なるスピンを持つ電子同士は独立に振舞う。一方、2 つの電子のスピンが平行なときは、 $\mathbf{r}_1$ に電子が存在すると、 $\mathbf{r}_2$ に電子が存在する確率は、 $n^{\sigma}(\mathbf{r}_2)$ ではなく

$$n^{\sigma}(\mathbf{r}_2) + n_X^{\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

と修正される。この第2項について調べてみよう。まずこれは(2-13)より全ての $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ に対して負である。従っていたるところで、電子密度を減らす働きをしている。 $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_1$ では

$$n_X^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = -n^\sigma(\mathbf{r}_1)$$

であるから、 $P_{para}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$ である。これは同じ向きのスピンを持つ2つの電子が同じ場所にいる確率はゼロであることを示しており、Pauliの排他率(exclusive principle)のことである。次に(2-13)を $\mathbf{r}_2$ について積分してみよう。すると

$$\int n_X^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$$

を得る。すなわち電子密度を減らす働きをしているこの項は、全空間でのその減り分を積分すると、ちょうど電子1個分となっている。このようにHartree-Fock近似では、各々の電子は、それと同じスピンの向きをもつ電子を近傍から排除しながら運動している。言い換えれば、自分のまわりに(他の場所とくらべて)電子密度の低い領域、すなわち正孔を伴っていると解釈できる。この正孔のことを交換正孔(Exchange Hole)という。

3 電子ガス

金属に対する最も単純なモデルは電子ガスとよばれるものである。それは体積 Ω の中に N 個の電子をつめこんだものである。系を中性に保つために、電子の平均電荷密度に等しい電荷密度 $\rho_0^+ = (N|e|)/\Omega$ をもつ正電荷の均一なバックグラウンドが加えてある。前節で求めたHartree-Fock方程式は、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \int d\mathbf{r}_2 \rho_0^+ \frac{|e|}{r_{12}} \right\} \psi_i(\mathbf{r}_1) + \left[\sum_j \int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} |\psi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \right] \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j \neq i} \left[\int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3-1)$$

である。

3.1 Hartree 近似

左辺最後の交換項を無視する近似をHartree近似とよぶ。Hartree近似での上記方程式の解は、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3-2)$$

であることは容易に確かめられる。つまりHartree近似では、電子ガスの問題は自由電子問題と変わらないことになる。従って電子ガスの全エネルギーは純粋に運動エネルギーの総和である。それを1電子あたりに換算すると、

$$\varepsilon_H = \frac{3}{5} \cdot \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (3-3)$$

となる。フェルミ波数 k_F は

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = N \quad (3-4)$$

により決定される。1電子あたりの平均半径 r_0 を

$$\Omega = N \frac{4\pi}{3} r_0^3$$

により定義すると(3-4)より、

$$k_F = \frac{1}{\alpha r_0}, \quad \alpha \equiv \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} = 0.52106... \quad (3-5)$$

となり、1 電子あたりの全エネルギーは、

$$\epsilon_H = \frac{3\hbar^2}{10\alpha^2 m r_0^2} \quad (3-6)$$

となる。ここ電子ガスので多体問題で頻繁に現れる無次元パラメータ r_s を

$$r_s = r_0/a_H = (me^2/\hbar^2)r_0 \quad (3-7)$$

のように導入する。要するに Bohr 半径 $a_H = 0.529 \text{ \AA}$ を単位とした、1 電子あたりの平均半径である。実際の金属の電子密度は $2 < r_s < 5$ の程度である。この r_s を用いると

$$\begin{aligned} \epsilon_H &= \frac{3}{10} \frac{me^4}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 r_s^2} \\ &= \frac{3}{5\alpha^2 r_s^2} \quad (\text{Rydberg}) \\ &= \frac{2.21}{r_s^2} \quad (\text{Ryd}) \end{aligned} \quad (3-8)$$

と書ける。¹ この値は正であり、電子ガスを Hartree 近似で解いても金属の凝集を説明できないことになる。良く見てみると、凝集を与え得る正電荷と電子とのクーロン引力は、正電荷同士、電子同士のクーロン斥力と打ち消しあっているのである。

3.2 Hartree-Fock 近似

それでは近似を一步進めて、Hartree-Fock 近似を考えよう。平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ の形が解になるかどうかを見てみよう。この場合、(3-1) で左辺の第 2 項と第 3 項は打ち消しあうので、結局 Hartree-Fock 方程式は

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi_i(\mathbf{r}_1) - \sum_{j\parallel} \left[\int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \right] \psi_j(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (3-9)$$

である。最後の交換項に (3-2) を代入して計算してみよう。すると (3-9) の左辺第 2 項は

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{\Omega} \sum_{j\parallel} \left[\int d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{r_{12}} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \right] e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}_1} \psi_j(\mathbf{r}_1) \\ &= -\sum_{j\parallel} G(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \psi_i(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{e^2}{r} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Omega} \cdot \frac{4\pi e^2}{\delta^2 + k^2}$$

はクーロン相互作用ポテンシャルのフーリエ変換である。この形からわかるように、電子ガスに対する Hartree-Fock 方程式は (3-2) の平面波を固有関数としてもち、その固有値は

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \sum_j G(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \quad (3-10)$$

である。右辺第 2 項は初等積分であり、計算を実行すると、

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_i^2}{k_i} \log \left| \frac{k_F + k_i}{k_F - k_i} \right| + 2k_F \right) \quad (3-11)$$

が得られる。

¹ 1 Hartree = 2 Rydberg = $(me^4)/\hbar^2$

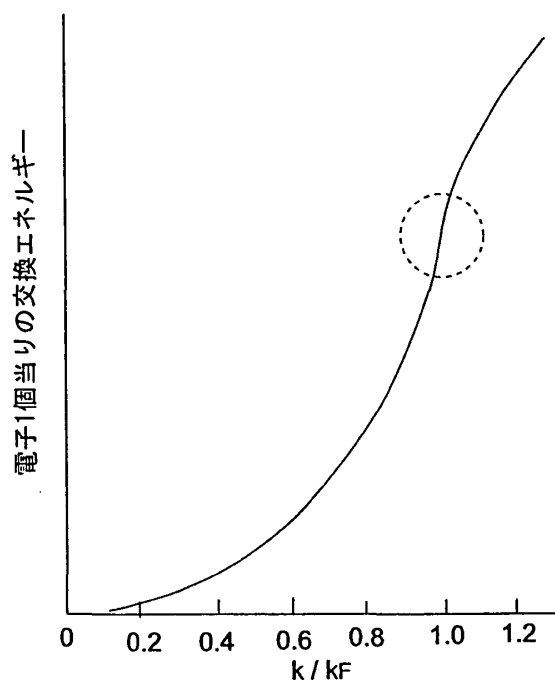


図 3-1: (3-11) の第 2 項、すなわち交換相互作用の寄与。

$$\begin{aligned}
 \sum_j G(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) &= \frac{e^2}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^1 dt \frac{1}{k^2 + k_i^2 - 2kk_i t} \\
 &= \frac{e^2}{\pi k_i} \int_0^{k_F} dk k \log \frac{|k + k_i|}{|k - k_i|} \\
 &= \frac{e^2}{2\pi} \left(\frac{k_F^2 - k_i^2}{k_i} \log \left| \frac{k_F + k_i}{k_F - k_i} \right| + 2k_F \right)
 \end{aligned}$$

k_i/k_F の関数として、第 2 項の第 1 項に対する比を図示したものが図 (3-1) である。

さて Hartree-Fock 近似での (1 電子あたりの) 全エネルギーを計算してみよう。(2-6)、(2-8) を見比べると、1 電子あたりの全エネルギーの (3-6) に対する補正は (ε_{ex} と書こう)、

$$\varepsilon_{ex} = -\frac{1}{2N} \sum_{i, \text{spin}} \sum_j G(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \quad (3-12)$$

である。クーロン相互作用ポテンシャルのフーリエ変換は、

$$G(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} \frac{e^2}{r} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}} = \frac{4\pi e^2}{\Omega(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)^2}$$

なので、実質的には

$$I = \int_{k_1 < k_F} dk_1 \int_{k_2 < k_F} dk_2 \frac{1}{|k_1 - k_2|^2} \quad (3-13)$$

を計算すればよい。

(3-13) の計算

$\mu = \cos \theta$ 、 $s = k_2/k_1$ とすると

$$\frac{1}{|k_1 - k_2|^2} = \frac{1}{k_1^2} \frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu}$$

$s < 1$ ならば、展開式

$$\frac{1}{1 + s^2 - 2s\mu} = \left[\sum_{L=0}^{\infty} s^L P_L(\mu) \right]^2 = \sum_{L\lambda} s^{L+\lambda} P_L(\mu) P_\lambda(\mu)$$

が成り立つ。ここで $P_L(\mu)$ はルジャンドル多項式である。従って、

$$I = 2 \int_{k_1 < k_F} dk_1 \int_{k_2 < k_1} 2\pi k_2^2 dk_2 d\mu \sum_{L\lambda} \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{L+\lambda} \frac{1}{k_1^2} P_L(\mu) P_\lambda(\mu)$$

となる。ここで

$$\int_{-1}^1 P_L(\mu) P_\lambda(\mu) d\mu = \frac{2}{2L+1} \delta_{L\lambda}$$

を用いると、

$$\begin{aligned} I &= 8\pi \int_{k_1 < k_F} dk_1 \int_0^{k_1} dk_2 \sum_L \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{2L+2} \frac{1}{2L+1} = 8\pi \int_{k_1 < k_F} dk_1 k_1 \sum_L \frac{1}{(2L+1)(2L+3)} \\ &= 8\pi^2 k_F^4 \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{(2L+1)(2L+3)} = 4\pi^2 k_F^4 \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2L+1} - \frac{1}{2L+3} \right) \\ &= 4\pi^2 k_F^4 \end{aligned}$$

を得る。結局

$$\epsilon_{EX} = -\frac{4\pi e^2}{(2\pi)^6 n} I = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_0} \quad (3-14)$$

(3-14) を Rydberg 単位で書きなおすと、

$$\epsilon_{ex} = -\frac{3 \times 2}{4\pi\alpha r_s} \text{ (Ryd)} = -\frac{0.916}{r_s} \text{ (Ryd)} \quad (3-15)$$

となる。結局 Hartree-Fock 近似での 1 電子当りの全エネルギー ϵ_{HF} は、

$$\epsilon_{HF} = \epsilon_H + \epsilon_{ex} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \text{ (Ryd)} \quad (3-16)$$

となる。この第 2 項の存在により、 r_s の大きいところでは、全エネルギーは負に成り得る。すなわち凝集し得る。電子が fermion であることを無視した Hartree 近似に比べたら大きな進歩である。しかしながら、この負の効果は (r_s に依存するわけだが) まだ小さすぎる。これは反平行スピンをもった電子対に対して、対を離れさせるような効果が Hartree-Fock 近似では入らないことに起因している。

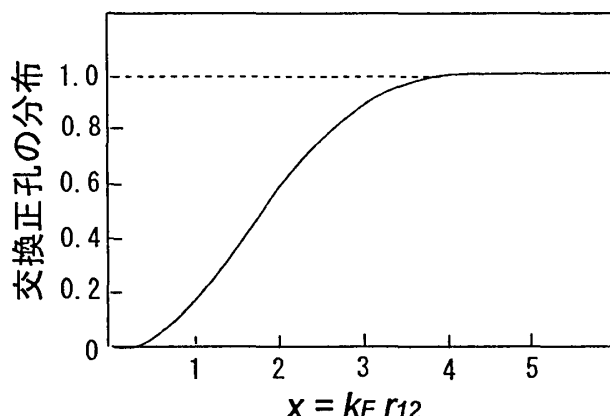


図 3-2: 電子ガスにおける交換正孔（Exchange hole）の分布。（3-17）で $n/2$ を除いた $1 - 9\{j_1(x)/x\}^2$ が示してある。

さてここで、前節で学んだ交換正孔（2-13）の具体的な形を、電子ガスの場合に求めてみよう。波動関数 $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ は Hartree-Fock 近似の範囲では平面波（3-2）である。従って、1 電子密度分布は一様であり、

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = n/2$$

ただし n は電子ガス系の電子密度であり、スピン偏極はしていないとした。

$$\sum_i \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} (k < k_F)} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}$$

和を

$$\sum_{\mathbf{k} (k < k_F)} \rightarrow \frac{\Omega}{8\pi^3} \int_{k < k_F} d\mathbf{k}$$

と積分で置きかえ、計算を実行すると

$$n_X^\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{9}{2}n \left[\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right]^2 \quad (3-17)$$

となる。ここで $j_1(x)$ は球ベッセル関数であり、

$$j_1(x) \equiv x^{-2} [\sin x - x \cos x]$$

である。 $x \ll 1$ ではこれは $j_1(x) \sim x/3$ となる。

この交換正孔が前節で導いた一般的な関係式を満たすことを確かめよう。また、図示してみよう。

Hartree-Fock 近似は決して万能な近似法ではない。例えば、（3-11）で導いた準粒子エネルギー ε_i から状態密度

$$D(\varepsilon) = \sum_{k_i} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$$

を求めることを考えてみよう。和を積分に直し、また準粒子エネルギーが等方的であることに注意すると、被積分関数として $dk_i/d\varepsilon_i$ という形が現われることは容易にわかる。この値は（3-11）より、 ε がフェルミ・エネルギーに等しい時に（ $\varepsilon = \varepsilon_F$ ）ゼロになってしまう。何も相互作用を考えない自由な電子ガスの場合は（あるいは相互作用を Hartree 近似で考えた範囲では）、

$$D(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon}$$

であり、金属の最も簡単な模型であると云えないことはなかったが、相互作用を Hartree-Fock 近似のレベルで考えると、金属の特徴であるフェルミ面での状態密度がなくなってしまう。これを改善するためには、Hartree-Fock 近似よりも進んだ近似を行わなければならないことを示唆している。

3.3 相関効果 (Correlation Effect)

一般に Hartree-Fock 近似で取り入れられていない効果のことを相関効果 (correlation effect) とよぶ。あるいは正確な全エネルギーと Hartree-Fock 近似による全エネルギーの差を相関エネルギー (correlation energy) ともいう。

$$\varepsilon_c = \varepsilon_{\text{exact}} - \varepsilon_{\text{HF}} \quad (3-18)$$

(3-16) の ε_{HF} の表式から推測されるように、 r_s が小さい (すなわち電子密度が大きい) 電子ガスでは運動エネルギーが最も大きな要素である。次に交換エネルギー、そしてさらに相関エネルギーが出てくる。その意味で、 r_s が小さい領域で相関エネルギーを求めることは、 r_s の大きい領域で求めるよりも簡単である。相関効果を考慮した最も良く知られた近似に Random Phase Approximation (RPA: 乱雑位相近似) がある。ここではそれを少し詳しくみてみよう。

そのために誘電関数を用いた全エネルギーの解析を紹介しよう。まず電子同士の相互作用ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &= \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \frac{4\pi}{\Omega k^2} \\ &= \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - N) \end{aligned} \quad (3-19)$$

と書ける。ここで Ω は系の体積、 $\rho_{\mathbf{k}}$ は電子の密度揺らぎの演算子 $\rho(\mathbf{r})$ を Fourier 変換したものである。密度揺らぎの演算子とは電子密度 $n(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ からその平均値 n_0 を差し引いたものである。

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}) - n_0 \quad (3-20)$$

また Fourier 変換は一般に

$$A(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] A(\mathbf{k}, \omega) \quad (3-21)$$

$$A(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d\mathbf{r} \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] A(\mathbf{r}, t) \quad (3-22)$$

と定義しておこう。そうすれば密度揺らぎ演算子の Fourier 変換は

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} - N \delta_{\mathbf{k}0} \quad (3-23)$$

と求まる。(3-19) の導出では、

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

あるいは

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] A_{\mathbf{k}} \\ A_{\mathbf{k}} &= \int d\mathbf{r} \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] A(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

などの式を用いた。また相互作用の $\mathbf{k} = 0$ の部分、すなわち空間的に一様な部分は、電子ガスの場合、電子・イオン、及びイオン・イオンの相互作用と打ち消しあっているので、(3-19) から除いてある。

さてここで誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ を導入しよう。これは外部からの電磁気的な力に対する系の応答を表している。外部から波数 $\mathbf{k}$ 、振動数 ω の電磁場が加わったときの、その波数、振動数に対応する系の応答である。外部電荷 $\rho_t(\mathbf{r}, t)$ を持ち込んだときに誘起される電荷を $-e\rho_{ind}(\mathbf{r}, t)$ としよう。マックスウェル方程式とポアソン方程式により

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3-24)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = (-e)4\pi\rho_t(\mathbf{k}, \omega) \quad (3-25)$$

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = (-e)4\pi\{\rho_t(\mathbf{k}, \omega) + \rho_{ind}(\mathbf{k}, \omega)\} \quad (3-26)$$

である。電磁場の方向と波数ベクトル $\mathbf{k}$ の方向が平行な場合は、これを解いて

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} = 1 + \frac{\rho_{ind}(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_t(\mathbf{k}, \omega)} = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} \chi(\mathbf{k}, \omega) \quad (3-27)$$

を得る（縦誘電関数： longitudinal dielectric function という）。ここで誘電応答関数 $\chi(\mathbf{k}, \omega)$ を定義した。誘起電荷 ρ_{ind} がわかれば誘電関数が計算される。

外部から電荷 $(-e)\rho_t(\mathbf{r}, t)$ を持ち込んだときの摂動ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}' = \sum_i \int d\mathbf{r} \frac{e^2 \rho_t(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\rho_{-\mathbf{k}}}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \rho_t(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (3-28)$$

である。ここで $\mathcal{H}'$ に関して 1 次の摂動論を適用する。 $\mathcal{H} + \mathcal{H}'$ で表される外場中の多電子系の基底状態 $\Psi(t)$ は、外場がないときの固有状態

$$\mathcal{H}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

を用いて、

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \Psi_n^{(0)}$$

と展開される。Schrödinger 方程式に代入して $a_n(t)$ に関して $\mathcal{H}'$ の 1 次まで考慮すると、結局

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} E_0^{(0)} t} \Psi_0^{(0)} + \frac{1}{i\hbar} \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(0)} t} \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-\frac{i}{\hbar} (E_n^{(0)} - E_0^{(0)}) t_1 + \delta t_1} (\mathcal{H}')_{n0} \Psi_0^{(0)} + \dots \\ &= \Psi_0^{(0)}(t) + \Psi^{(1)}(t) \dots \end{aligned} \quad (3-29)$$

を得る。ここで $\mathcal{H}'$ に関する行列要素は

$$\begin{aligned} (\mathcal{H}')_{n0} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \mathcal{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}}{k^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \rho_t(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t} \\ (\rho_{-\mathbf{k}})_{n0} &= \langle \Psi_n^{(0)} | \rho_{-\mathbf{k}} | \Psi_0^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

である。 δ は正の微小量であり、これにより因果律の成り立つことが保証される。

電子ガスの場合、

$$\langle \Psi_0^{(0)} | \rho_{-\mathbf{k}} | \Psi_0^{(0)} \rangle = 0$$

に注意し、若干気合をいれて計算すると

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t) | \rho(\mathbf{r}, t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi_0^{(0)}(t) | \rho(\mathbf{r}, t) | \Psi_0^{(0)}(t) \rangle + (\text{complex conjugate}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \left\{ -\frac{4\pi e^2}{\hbar \Omega k^2} \rho_t(\mathbf{k}, \omega) \sum_n |(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}|^2 \right. \\ &\quad \left. \left[\frac{1}{\omega_{n0} - \omega - i\delta} + \frac{1}{\omega_{n0} + \omega + i\delta} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3-30)$$

を得る。従って (3-21)、(3-22) の定義より

$$\rho_{ind}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{4\pi e^2}{\hbar\Omega k^2} \rho_t(\mathbf{k}, \omega) \sum_n |(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{n0} - \omega - i\delta} + \frac{1}{\omega_{n0} + \omega + i\delta} \right] \quad (3-31)$$

となる。これを (3-27) に代入して、結局

$$\frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar\Omega k^2} \sum_n |(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{n0} - \omega - i\delta} + \frac{1}{\omega_{n0} + \omega + i\delta} \right] \quad (3-32)$$

となる。これは外場のない時の固有状態が正しく求められ、その間の行列要素 $|(\rho_{\mathbf{k}})_{n0}|^2$ が求まれば、(外場に対して 1 次の範囲での) 正しい誘電関数の表式である。相互作用している電子系に外部電荷を導入すると、その電子系は外部電荷の効果をスクリーニングしようとする。誘電関数はそのスクリーニングの度合いを表している。電子系が基底状態にいたままでは、外部電荷をスクリーニングすることはできない。励起状態に (仮想) 遷移する (あるいは励起状態を混ぜる) ことにより、スクリーニングを達成する。(3-32) に $(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}$ が表れるのはそのためである。

もうひとつ重要な定理を学ぼう。誘電関数が求まれば外場のない時の電子系の全エネルギーも正確に求まる。外場のない時の電子系のハミルトニアン $\mathcal{H}_e = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \\ \mathcal{H}_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2}{k^2} (\rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} - N) \end{aligned}$$

である。 $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}$ の基底状態 Ψ_0 (さきほどは $\Psi_0^{(0)}$ と書いた) のエネルギー E_0 は

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$

である。これを相互作用の強さ e^2 で微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0}{\partial e^2} &= \langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e^2} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \frac{\partial \Psi_0}{\partial e^2} \rangle \\ &= E_0 \frac{\partial}{\partial e^2} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial e^2} | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{e^2} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

を得る。これを積分すれば

$$E_0 = E_0^{(0)} + \int_0^{e^2} \frac{1}{e^2} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi_0 \rangle de^2 \quad (3-33)$$

となる。ここで $E_0^{(0)}$ は相互作用がないとき ($e^2 = 0$) の基底状態のエネルギーである。これを Feynmann の定理ということもある。 $\mathcal{H}_{int}$ の具体的な形を用いると、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_{int} | \Psi_0 \rangle &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2}{k^2 \Omega} \sum_n |(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}|^2 - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2 N}{k^2 \Omega} \\ &= -\hbar \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \text{Im} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2 N}{k^2 \Omega} \end{aligned}$$

となる。これを (3-33) に代入すれば、相互作用している電子系の全エネルギー

$$E_0 = E_0^{(0)} - \hbar \int_0^{e^2} de^2 \frac{1}{e^2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \text{Im} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)} - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{2\pi e^2 n_0}{k^2} \quad (3-34)$$

が得られる。誘電関数が厳密に求められれば、この式から全エネルギーも厳密に求められる。

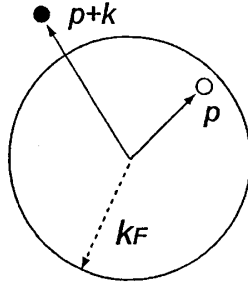


図 3-3: Hartree-Fock 近似における電子・正孔対の励起。

実際に誘電関数を求めるときには相互作用している電子系の基底状態 Ψ_0 、励起状態 Ψ_n を求め、行列要素 $(\rho_{-k})_{n0}$ がわからなければならない。Hartree-Fock 近似では、フェルミ波数 k_F よりも小さい波数の 1 電子状態（フェルミ球）がすべて占有されているのが基底状態である。励起状態としては図 3-3 に示すように、フェルミ球内部の状態 p が励起され（従って正孔がつけられ）、フェルミ球外部の状態 $p+k$ に遷移したものを考える（電子・正孔対の励起）。このような Hartree-Fock 近似では

$$(\rho_{-k})_{n0} = n_p(1 - n_{p+k}) \quad (3-35)$$

$$\hbar\omega_{n0} = \varepsilon_{p+k} - \varepsilon_p \quad (\varepsilon_p = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}) \quad (3-36)$$

である。² これを (3-34) に代入して計算する。励起状態 n についての和と波数 k についての和は、いまの場合、フェルミ球の中の波数 p についての和となり $k+p$ はフェルミ球の外である、という条件がつく。計算を実行すると (3-34) の第 2 項と第 3 項は (3-14) に等しくなることがわかる。つまり Hartree-Fock 近似におけるスクリーニングとは、ひとつの電子・正孔対を作るということに対応している。

さて本題の相関効果である。相関効果を取り入れるということは、Hartree-Fock 近似における電子・正孔対を考えた誘電関数の計算を 1 歩進めることである。ひとつのアプローチは、スクリーニングに電子・正孔対の励起が大事だとしたら、1 個の電子・正孔対の励起だけではなく、2 個、3 個、…、無限個の電子・正孔対の励起の可能性を考えることである。1 個の電子・正孔対の励起を図 3-4 のように図示してみよう（こうした図をファイマン・ダイアグラムという）。³ そうすると無限個の電子・正孔対を考えるということは、図 3-5 のような励起の可

² (3-35)、(3-36) の計算には第 2 量子化を行った方が便利かもしれない。波数 p をもつ電子の生成演算子、消滅演算子をそれぞれ $a_p^\dagger$ 、 a_p と書けば、第 2 量子化での電子の密度揺らぎの演算子は、

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_{pp'} a_p^\dagger a_{p'} \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'} \left[\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{n_0}{N} \right] e^{-i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}'} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{pq} e^{iq\cdot r} a_{p-q}^\dagger a_p - \frac{1}{\Omega} \sum_p a_p^\dagger a_p \end{aligned}$$

となる。Hartree-Fock 近似においては

$$\begin{aligned} |0\rangle &= \prod_{k; k < k_F} a_k^\dagger |\text{Vacuum}\rangle \\ |\text{電子・正孔対}\rangle &= a_{k_1}^\dagger a_{k_2}^\dagger \cdots a_{p-1}^\dagger a_{p+k}^\dagger a_{p+1}^\dagger \cdots |\text{Vacuum}\rangle \end{aligned}$$

である。

³ ファイマン・ダイアグラムは無限次までの摂動展開を系統的かつ容易に行えるようにする工夫である。図のそれぞれの項が仮想的な遷移のそれぞれを表している。詳しい計算法は

高野：多体問題（培風館）

Abrikosov 他（松原他訳）：統計物理学における場の量子論の方法（東京図書）

Fetter and Walecka：Quantum Theory of Many-Particle Systems（McGraw-Hill）

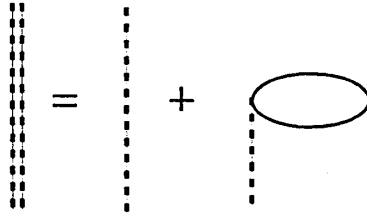


図 3-4: Hartree-Fock 近似における電子・正孔対の励起のファイマン・ダイアグラム。点線は 2 個の裸の電子の相互作用を表し、実線は電子（正孔）の励起を表す。1 個の閉曲線で 1 個の電子・正孔対の励起を表す。閉曲線を 1 個はさむことにより、そのプロセスによるスクリーニングを勘定したことに相当する。

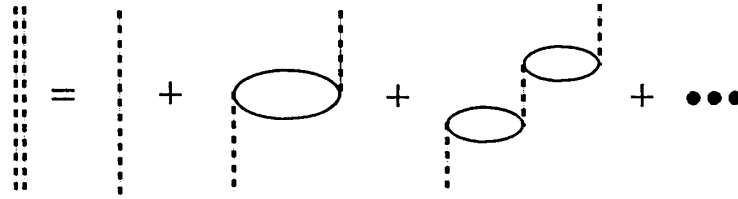


図 3-5: RPA 近似における電子・正孔対の複数励起のファイマン・ダイアグラム。

能性を考えるということである。式に書いてみるとどうなるだろうか。Hartree-Fock 近似におけるスクリーニングを考慮した 2 個の電子の間の有効相互作用 $g_{HF}(\mathbf{k}, \omega)$ は Hartree-Fock 近似での誘電関数 $\epsilon_{HF}(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて

$$g_{HF}(\mathbf{k}, \omega) \equiv \frac{g_0(\mathbf{k})}{\epsilon_{HF}(\mathbf{k}, \omega)} = g_0(\mathbf{k}) + \{-4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, \omega)\}g_0(\mathbf{k})$$

である。ここで g_0 はスクリーニングを考慮しない裸の 2 電子間の相互作用の Fourier 変換である。また $\alpha_0(\mathbf{k}, \omega)$ は単一の電子-正孔対励起による分極率である。従って RPA による有効相互作用は図 3-5 のように無限次まで足し合わせるのだから、

$$\begin{aligned} g_{RPA}(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{g_0(\mathbf{k})}{\epsilon_{RPA}(\mathbf{k}, \omega)} \\ &= g_0(\mathbf{k}, \omega) + \{-4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, \omega)\}g_0(\mathbf{k}) + \{-4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, \omega)\}^2g_0(\mathbf{k}) + \dots \\ &= \{1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, \omega)\}^{-1}g_0(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (3-37)$$

となる。一方このようにして得られた高次の項の取り込みにより、誘電関数は

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{k}, \omega) &= 1 + 4\pi\alpha_0(\mathbf{k}, \omega) \\ &= 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar\Omega k^2} \sum_{\mathbf{n}} |(\rho_{-\mathbf{k}})_{n0}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{n0} - \omega - i\delta} + \frac{1}{\omega_{n0} + \omega + i\delta} \right] \end{aligned} \quad (3-38)$$

となる。ここでの行列要素は (3-35) で与えられる。計算を実行すると、有名な RPA での誘電関数の表式

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} \frac{r_s}{\pi q^3} \left[2q + f\left(q - \frac{\alpha}{q}\right) + f\left(q + \frac{\alpha}{q}\right) \right] \quad (3-39)$$

を得る。ここで

$$q = \frac{k}{k_F}, \quad \alpha = \frac{\hbar\omega + i\delta}{\epsilon_F}, \quad f(z) = \left(1 - \frac{z^2}{4}\right) \ln\left(\frac{z+2}{z-2}\right)$$

などを参照。

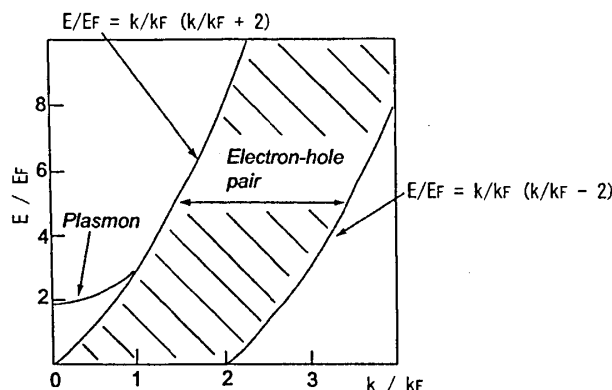


図 3-6: RPA 近似における電子ガスでの励起モードに関する分散関係。横軸の波数の励起モードに対応する励起エネルギーがプロットしてある。灰色に塗った部分は、電子・正孔対の励起モードで許されるエネルギー・波数の領域。左の実線はプラズマ振動モードの分散関係。

である。これより RPA における全エネルギーを計算することができる。結果は多体問題の教科書を参照されたい。一言でいえば対数的な相関エネルギー項

$$\epsilon_{\text{corr}} \propto \ln r_s$$

が出現する。また長波長 ($k \sim 0$) かつ $\hbar\omega \gg \epsilon_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{p}}$ の場合には

$$\epsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3-40)$$

と近似できる。すなわち長波長の誘電応答として、 $\omega = \omega_p$ の振動モードが存在することがわかる。これは電子密度の疎密波を表しており、プラズマ振動とよばれる。図 3-6 に電子ガスにおける励起モードを示しておく。

一般の r_s で相関エネルギーを求めることは非常に難しい問題であり、はっきりした計算の処方箋があるわけではない。しかし計算物理学の手法により、実際上は答えが見つかっている。それは量子モンテカルロ法という計算で、多体の波動関数を数値的に求めていく手法である。こうした計算は電子ガスの問題に対してはすでに実行されている。だが実際の物質に対してはいくつかの困難があり、いまだはっきりした結果は得られていない。詳しくは後で学ぼう。ともかく、電子ガスという比較的簡単なハミルトニアンでは、そうした方法により r_s の関数として基底状態エネルギーが求まっている。図 3-7 にその計算結果を示す。

4 密度汎関数法

今までみてきたように、Hartree-Fock 近似では、反平行なスピンの向きをもった電子の間の相関は充分に取り入れられていなかった。それを正確に取り入れることを相関効果を取り入れるというのが、それは一般的には困難である。ただし、電子ガスの問題では、量子モンテカルロ法によって数値的に相関エネルギーの計算が成されていることをみた。それでは一般的なハミルトニアン、多数の原子核と電子から成る集合体に対して、相関エネルギーを求め、物理量を計算する処方箋はないだろうか。ひとつの有力なアプローチが密度汎関数法である。

4.1 基礎

与えられた系（物質）において、電子に及ぼす原子核からのポテンシャルを前節のように v_{ext} と書こう。

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{R}_I} v_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I).$$

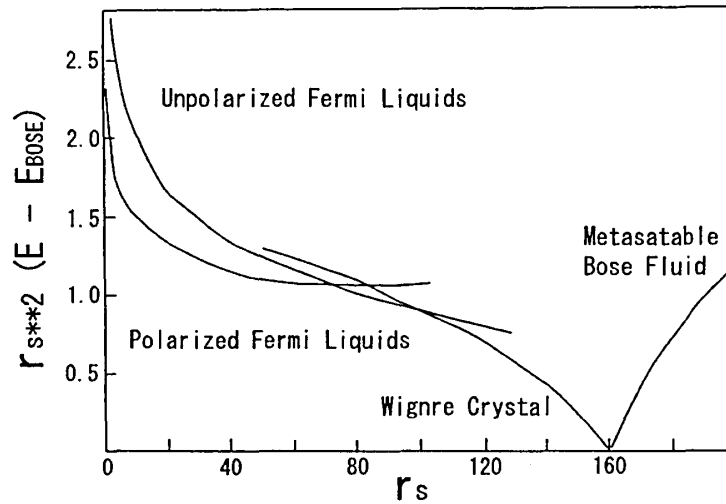


図 3-7: r_s の関数としての電子ガスの基底状態エネルギー。スピンの偏極しているフェルミ液体、スピンの偏極していないフェルミ液体、ウィグナー結晶、ボーズ液体、の1つの相についての全エネルギーが計算してある。エネルギーの単位は Rydberg。量子モンテカルロ法による計算結果 [D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Physical Review Letters* 45, 566 (1980)] の一部を図示してある。

系の基底状態に縮退がないとすると、 v_{ext} が与えられれば基底状態は一義的に定まる。従ってそのときに一電子密度 $n(\mathbf{r})$ も一義的に定まる。逆に、基底状態の一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与えるような外部ポテンシャル v_{ext} が一義的に決まるならば（つまり原子核の種類と配置が異なるのに、一電子密度が同一であるようなことが起こらないとすると）、系の基底状態は一電子密度によって一義的に決まることになる。密度汎関数法は Hohenberg と Kohn によって定式化されたが（P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev.* 136 (1964) B864）、そこではこの“与えられた $n(\mathbf{r})$ に対して v_{ext} が一意的に存在すること”が示された。

$$n(\mathbf{r}) \Longleftrightarrow v_{\text{ext}} \rightarrow \text{Hamiltonian} \rightarrow \Psi_{\text{GS}}(\text{ground state wavefunction}) \Longleftrightarrow n(\mathbf{r})$$

しかしそこでは、“与えられた $n(\mathbf{r})$ に対して、そもそも対応する v_{ext} が存在すること（このことを v-representability（v-表示可能性）という）”は仮定された。

$$\text{v-representability: } n(\mathbf{r}) \rightarrow v_{\text{ext}}$$

この仮定はもっともらしくは思えるが証明はできない（あるいは反証は可能かもしれない）。そこでこれよりもっと緩やかな制約が考えられた。それは“一電子密度は反対称波動関数 ψ^n から

$$n(\mathbf{r}) = N \int |\psi^n(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 d\xi_1 dx_2 \cdots dx_N, \quad x \equiv (\mathbf{r}, \xi) \quad (4-1)$$

により得られる”というものである。これを N-representability（N-表示可能性）という（M. Levy: *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 76 (1979) 6062）。

$$\text{N-representability: } \psi^n \rightarrow n(\mathbf{r})$$

もし量子力学を信じるとしたら、これはもっともらしい制約である。この N-表示可能性は v-表示可能性よりはゆるやかな制約である。すなわち v-表示可能であるならば、 $n(\mathbf{r})$ を基底状態の一電子密度とするような外部ポテンシャル v_{ext} が存在し、するとその系の基底状態の波動関数が求まり、従って $n(\mathbf{r})$ は (4-1) で求められ、N-表示可能性が満たされている。

ところで一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える波動関数は一義的に定まるとは限らない。例えば簡単な一電子問題を考えたとき、 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}[n(\mathbf{r})]^{1/2}$ は $\mathbf{k}$ の値によらず、一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える。そこで一電子密度 $n(\mathbf{r})$ を与える反対称波動関数の内で、電子系の運動エネルギー T と電子間相互作用 V_{ee} の和の期待値を最小にするものを ψ_{min}^n とかこう。

$$F[n] = \langle \psi_{min}^n | T + V_{ee} | \psi_{min}^n \rangle \quad (4-2)$$

この値 F は、 $n(\mathbf{r})$ を定めれば決まる値であり、その意味で $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。また F の値は外部ポテンシャルには依存しない量である。外部ポテンシャルに依存しない演算子を、波動関数の空間の中のある関数で平均したものである。その意味で (4-2) は特定の系 (物質) に依らない $n(\mathbf{r})$ の汎関数である。さてこの $F[n]$ を用いて密度汎関数法の基本定理は次の二つに表現できる。

1. 基底状態エネルギー汎関数についての変分原理： N -表示可能性を満足する $n(\mathbf{r})$ に対して、そのエネルギー汎関数 $E[n]$ を

$$E[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (4-3)$$

で定義すると、系の基底状態のエネルギー E_{GS} は $E[n]$ の下限となっている。

2. 基底状態の一電子密度表示可能性： 基底状態のエネルギー E_{GS} は基底状態の一電子密度 n_{GS} の汎関数として、

$$E_{GS} = \int v_{ext}(\mathbf{r})n_{GS}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n_{GS}] \quad (4-4)$$

と与えられる。

さて証明をしてみよう。まず第一の証明。

基底状態のエネルギーは基底状態の波動関数 ψ_{GS} を用いて、

$$E_{GS} = \langle \psi_{GS} | V + T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle$$

と書ける。ここで $V = \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i)$ である。一方、 $\langle \psi_{min}^n | V | \psi_{min}^n \rangle$ を丁寧に計算すれば

$$\langle \psi_{min}^n | V | \psi_{min}^n \rangle = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

が示せる。従って (4-3) は、

$$E[n] = \langle \psi_{min}^n | V + T + V_{ee} | \psi_{min}^n \rangle$$

とかける。上記の式を見比べると、 E_{GS} と $E[n]$ は同一のハミルトニアン の期待値である。基底状態の定義そのものより、 E_{GS} は $E[n]$ の下限である。

続いて第2の証明。基底状態の一電子密度 $n_{GS}(\mathbf{r})$ を与える反対称波動関数のうち、 $T + V_{ee}$ の期待値を最小にする波動関数を $\psi_{min}^{n_{GS}}$ としよう。それと ψ_{GS} は一致するとは限らない。第一の定理より、

$$\langle \psi_{GS} | V + T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle \leq \langle \psi_{min}^{n_{GS}} | V + T + V_{ee} | \psi_{min}^{n_{GS}} \rangle$$

が成り立つ。 ψ_{GS} と $\psi_{min}^{n_{GS}}$ は同一の $n_{GS}(\mathbf{r})$ を与えるので、

$$\langle \psi_{GS} | V | \psi_{GS} \rangle = \langle \psi_{min}^{n_{GS}} | V | \psi_{min}^{n_{GS}} \rangle$$

従って上の不等式は、

$$\langle \psi_{GS} | T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle \leq \langle \psi_{min}^{n_{GS}} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{n_{GS}} \rangle$$

である。ところがこの式の右辺は $F[n_{GS}]$ であり、定義 (4-2) より不等号の向きは逆でなければならない。言い換えると等号が成り立たなければならない。

$$\langle \psi_{GS} | T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle = \langle \psi_{min}^{n_{GS}} | T + V_{ee} | \psi_{min}^{n_{GS}} \rangle$$

従って

$$E_{GS} = \langle \psi_{GS} | V + T + V_{ee} | \psi_{GS} \rangle = \langle \psi_{min}^{n_{GS}} | V + T + V_{ee} | \psi_{min}^{n_{GS}} \rangle = \int v_{ext}(\mathbf{r}) n_{GS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n_{GS}]$$

である。

以上で証明が終わった。なんだか狐につままれたような印象があるかもしれないが、実は非常に重要なことを云っている。つまり一電子密度 $n(\mathbf{r})$ のユニバーサルな関数 $F[n]$ の存在が示されて、それによって基底状態の全エネルギーが判る、ということである。多体のシュレディンガー方程式を解いて多体の波動関数を手にいれなくても、単に一電子密度 $n(\mathbf{r})$ が判りさえしたら、基底状態の全エネルギーが求まるのである。

4.2 Kohn-Sham の理論

上の一般定理だけでは実は何も計算できない。枠組みが与えられただけである。具体的な計算の処方箋は次のように与えられる (W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. 140 (1965) A1133)。まず $F[n]$ を次のように分解する。

$$F[n] = T_s[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n] \quad (4-5)$$

ここで右辺第1項は一電子密度が $n(\mathbf{r})$ であるような、電子間相互作用がない仮想的な系の基底状態での運動エネルギーである。第2項は電子間のクーロン相互作用、第三項は交換・相関エネルギーであり、第二項以外の多体効果を全て含むものである。この電子間の相互作用がない、しかも一電子密度が本物の相互作用しあっている多体の系と同一であるような、そういう仮想的な系の存在を導入したのが、Kohn と Sham の理論の骨子である。

この仮想系の導入 (仮定) によって、多体問題は次のような有効一電子問題に置き換えられる。すなわちこの仮想系は、ある有効一電子ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ のもとで次のような方程式 (Kohn-Sham 方程式とよぶ) を満たすとする。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4-6)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4-7)$$

ただしここで、 i についての和は、スピンの自由度も考慮して、 ϵ_i の小さい順に電子数の分だけ行うものとする。すると運動エネルギー $T_s[n]$ はその定義からして

$$T_s[n] = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

なので

$$T_s[n] = \sum_i \epsilon_i - \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

となる。これを用いると、相互作用がある、考えている系の全エネルギーは

$$E[n] = \sum_i \epsilon_i - \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n] \quad (4-8)$$

となる。さてさきほど導入した正体のわからない $v(\mathbf{r})$ を定める指針は変分原理である。すなわち、全エネルギーが正しい基底状態の一電子密度 $n_{GS}(\mathbf{r})$ に対して最小値を取る、という変分方程式 (Euler 方程式) を導くべきである。以下 $n_{GS}(\mathbf{r})$ を $n(\mathbf{r})$ と略記しよう。(4-6) より、

$$\sum_i \delta \epsilon_i = \int \delta v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

が示せる。これを用いると (4-8) についての変分は

$$\delta E[n] = \int \delta v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \delta n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \int \delta v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} d\mathbf{r}$$

となる。⁴ 電子数不変の条件

$$\int \delta n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$$

のもとで、上記の $E[n]$ についての変分がゼロになる条件は、 $\mathbf{r}$ によらない一定値の任意性を除いて

$$v(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4-9)$$

である。ここで

$$\mu_{XC}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (4-10)$$

のことを交換相関ポテンシャルとよぶ。もし E_{XC} の形が判ったら、それを汎関数微分することによって得られるものである。上の (4-6)、(4-7)、(4-9) はセルフ・コンシスタントに解かれるべき非線型の方程式であり、これを Kohn-Sham 方程式と呼ばれている。

ここまでの導出には近似は一切含まれていない。したがって E_{XC} の形さえわかれば、正確な一電子密度、全エネルギーが求まるはずである。ただし、多体系と同一の $n(\mathbf{r})$ を持つ有効一電子系の存在は、何ら保証されたものではないことに注意しよう。

4.3 Kohn-Sham 方程式の固有値の意味

Hartree-Fock 方程式では、その固有値 ϵ_i は Koopmans の定理により、状態 i のイオン化エネルギーと関連付けられた。それに対して、(4-6) での ϵ_i はどのような意味をもっているだろうか。それをみるために、各状態の占有数 f_i を考えよう。この f_i は 0 または 1 の数であるが、これを $0 \leq f_i \leq 1$ に拡張する。そうして、

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

⁴ $n(\mathbf{r})$ の汎関数 $A[n]$ の汎関数微分

$$\frac{\delta A}{\delta n}(\mathbf{r})$$

は次のように定義される。すなわち $n(\mathbf{r})$ が $n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$ に変化したとき、 A の値が $A + \delta A$ に変化したとする。このとき

$$\delta A = \int \delta n(\mathbf{r}') \frac{\delta A}{\delta n}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

となっているような関数

$$\frac{\delta A}{\delta n}(\mathbf{r})$$

のことを A の $n(\mathbf{r})$ に関する汎関数微分という。 $A[n]$ が

$$A[n] = \int a(n)d\mathbf{r}$$

で与えられているとすると、

$$\delta A \equiv A[n + \delta n] - A[n] = \int \{a(n + \delta n) - a(n)\} d\mathbf{r} = \int \frac{\partial a(n(\mathbf{r}))}{\partial n} \delta n d\mathbf{r}$$

なので、

$$\frac{\delta A}{\delta n}(\mathbf{r}) = \frac{\partial a(n(\mathbf{r}))}{\partial n}$$

である。

で与えられる一電子密度を考え、この一電子密度の汎関数としての全エネルギー $E[n]$ を考える。それは (4-3)、(4-5) で与えられ、そこでの運動エネルギーは

$$T_S[n(\mathbf{r}), f_i] = \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

である。そうすると簡単な計算から、

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial f_i} \quad (4-11)$$

が導かれる。⁵ 従って形式的には状態 i のイオン化エネルギーは、

$$E_{N-1}|_{f_i=0} - E_N|_{f_i=1} = - \int_0^1 \varepsilon_i(f) df \quad (4-12)$$

とかける。もしも ε_i の f 依存性が無視できれば、(4-12) は Hartree-Fock 近似で学んだ Koopmans の定理に一致する。状態 i の軌道が、系全体にわたって広がっているならば、 ε_i の占有数依存性は、 $1 / (\text{系のサイズ})$ の程度の量であり、系のサイズが大きくなれば無視できる。しかし何らかの原因で状態 i の状態が局在しているならば（例えば原子・分子、あるいは欠陥によって誘起された固体中の状態）、 ε_i の占有数依存性は無視できない。(4-12) の右边を $-\varepsilon_i(0.5)$ で近似するのが、Slater による遷移状態の考え方であり、局在状態に関連した励起エネルギーの計算に時々使われる。

実際上は、(4-12) で ε_i の占有数依存性は小さいとして、 ε_i が 1 電子励起エネルギーを近似的に表現している、とすることがしばしばある。密度汎関数法で得られた ε_i をエネルギー帯とみなす考え方である。大雑把な構造としては、密度汎関数法が与える ε_i と実験的に測定されたエネルギー帯とは一致する。しかし詳しく見ていくと、定量的には両者は一致していない。最も顕著な例は、半導体の禁制帯幅（エネルギー・ギャップ）の問題である。密度汎関数法が与えるエネルギー・ギャップは実験値の半分かそれ以下の程度の値を与える。実際の計算では、交換・相関エネルギーに近似を用いるので、その近似の問題もあるが、原理的には Kohn-Sham 方程式の固有値は 1 電子励起エネルギーとは対応していないことに注意すべきであろう。このことについては、GW 近似のセクションでまた議論しよう。

⁵ 定義より

$$\frac{\partial T_S}{\partial f_i} = \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} | \psi \rangle$$

また、 $\partial n(\mathbf{r}) / \partial f_i = |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ に注意すれば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial f_i} \left[\int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] &= \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ \frac{\partial}{\partial f_i} \left[\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right] &= \int \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

が示される。交換相関項は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial f_i} E_{XC}[n] &= \lim_{\Delta f_i \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta f_i} (E_{XC}[n + \Delta n] - E_{XC}[n]) = \lim_{\Delta f_i \rightarrow 0} \int d\mathbf{r} \frac{\Delta n(\mathbf{r})}{\Delta f_i} \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \mu_{XC}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

となる。結局

$$\begin{aligned} \frac{\partial E[n]}{\partial f_i} &= \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \varepsilon_i \end{aligned}$$

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

Kohn-Sham 方程式によって多電子問題が1電子問題に書き直されたが、 $E_{XC}[n]$ およびその $n(\mathbf{r})$ についての汎関数微分 $\mu_{XC}(\mathbf{r}) = \delta E_{XC}[n] / \delta n(\mathbf{r})$ がわからないかぎり、これ以上は先に進めない。しかし $E_{XC}[n]$ がわかるということは、一般的に多電子問題が解けたということに等しく、それは容易なことではない。比較的によく知られた系からの類推によって $E_{XC}[n]$ の形を推定(近似)することが必要である。比較的良く知られた系の代表は、前セクションで調べた一様な電子密度をもつ電子ガスの系である。

一般的にはどんな物質をもってきても、電子密度は空間的に変動している。しかしその変動が緩やかであるなら、局所的にはその点での電子密度 $n(\mathbf{r})$ をもった一様な電子ガスとみなせないだろうか。つまり各点 $\mathbf{r}$ で微小な体積の電子ガス(密度 $n(\mathbf{r})$)があり、その集合体として、実際の空間的に変動している電子密度をもつ系があると考えるのである。そうすると、各点 $\mathbf{r}$ の“微小電子ガス”に対しては、その交換相関エネルギーは $\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}$ で書け、全体の交換相関エネルギーは

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4-13)$$

となる。ここで $\varepsilon_{XC}(n_0)$ は密度 n_0 をもつ一様な電子ガスの交換相関エネルギーである。これより、交換相関ポテンシャルは定義により、

$$\mu_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}(n)}{dn} \quad (4-14)$$

と与えられる。 ε_{XC} の具体的な形は解析的には求まらないが、前セクションで紹介した量子モンテカルロ法計算 (D. M. Ceperley and B. J. Alder: PRL 45 (1980) 566) により、数値的には求まっている。その計算値を内挿した表式が実際の局所密度近似計算では用いられている(内挿の例として、J. P. Perdew and A. Zunger: PRB 23 (1981) 5048)。

相関 (correlation) 効果も含めた ε_{XC} の具体的な形は簡単ではないが、交換効果だけを考えた場合の交換エネルギー ε_X は前セクションの計算で求まっている。(3-14) より、

$$\varepsilon_X = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_0}$$

密度 n_0 と r_0 との間の関係を思い起こせば、

$$\varepsilon_X(n_0) = -\frac{3e^2}{4\pi} [3\pi^2 n_0]^{1/3}$$

である。従って局所密度近似での交換エネルギーは、

$$E_X[n] = -e^2 \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4\pi} \int (n(\mathbf{r}))^{4/3} d\mathbf{r} \quad (4-15)$$

と書ける。また交換ポテンシャルは、

$$\mu_X(\mathbf{r}) = \varepsilon_X(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\varepsilon_X(n)}{dn} = -\frac{e^2(3\pi^2)^{1/3}}{\pi} (n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (4-16)$$

となる。(4-16) の形は、密度汎関数法が確立する以前に、J. C. Slater によって提唱された交換ポテンシャルと形が似ている。Slater による取り扱いでは、Hartree-Fock 近似における軌道状態に依存した交換ポテンシャルを、適当な重みをつけて平均し、具体的な表式の導出では、軌道を平面波で置き換えて計算している。結果として

$$\mu_{X\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \frac{e^2(3\pi^2)^{1/3}}{\pi} (n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (4-17)$$

が得られた。これは密度汎関数法の局所密度近似から得られた値の $(3/2)$ 倍になっている。また Slater は経験的パラメーター α を導入し、 $\alpha \approx 2/3$ の適当な値を用いて、電子相関効果を取り入れようとした。このアプローチは $X\alpha$ 法とよばれている。

4.5 局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation: LSDA)

これまでの議論では電子スピンの自由度を考えてこなかった。しかし Hartree-Fock 近似での交換ポテンシャルはスピンの向きによって異なっていた。それからも類推されるように、密度汎関数法での交換相関エネルギー $E_{XC}[n]$ は、上向きスピンの 1 電子密度 $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と下向きスピンの 1 電子密度 $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ の両方に依存するはずである。実際、電子ガスの系での交換相関エネルギーは、上向きスピンの 1 電子密度 $n_{\uparrow}$ 、下向きスピンの 1 電子密度 $n_{\downarrow}$ の和である全 1 電子密度 $n_{\uparrow} + n_{\downarrow}$ だけでなく、スピン分極の大きさ $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ にも依存していた (図 3-7 参照)。従ってスピン自由度を考えた局所密度近似 (局所スピン密度近似) での交換相関エネルギーは、

$$E_{XC}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) (n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (4-18)$$

とかける。ここで、 $\epsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ は前述の電子ガスに対する最も正確な交換相関エネルギーの表式を用いる。全エネルギーの $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ に対する Euler 方程式を導くと、Kohn-Sham 方程式 (4-6)、(4-7) のスピン自由度も考慮した場合の結果として、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4-19)$$

$$n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (4-20)$$

が得られ、ここでの有効ポテンシャルは

$$v_{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mu_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4-21)$$

である。ここで

$$\mu_{XC}^{\sigma}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}} \quad (4-22)$$

となることが示される。

得られた表式は、Hartree-Fock 近似における、スピンに依存した Hartree-Fock 方程式と一見似ているが、電子相関効果も ϵ_{XC} を通じて入っているところが似て非なるものである。

4.6 交換相関正孔

さてここで近似に依らない一般的な総和則を導いておこう。それは Hartree-Fock 近似で導いた交換正孔に関する結果が、相関効果を取り入れたときにどうなるか、という問題である。厳密な表式として (煩雑さを避けるため、スピンの自由度を忘れよう。一般化は容易である)、交換相関エネルギーは、

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4-23)$$

と書けることが示される。ここで $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は次のように定義される。今、電子間相互作用を λ 倍にスケールし、同時に外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ も λ に依存している ($v_{\lambda}(\mathbf{r})$) ような系を考え、この外部ポテンシャルの調整によって、もともとのハミルトニアンから導かれる 1 電子密度 $n(\mathbf{r})$ が不変であるとしよう。このような系に対して、電子密度の相関を考えると、この仮想的な系での 2 体分布関数 $g_{\lambda}(\mathbf{r})$ を用いて、

$$n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') g_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_{\lambda} - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r})$$

と書ける。ここで、 $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ は演算子の λ ハミルトニアンの基底状態での期待値を意味する。この g_{λ} を用いて、(4-23) の $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は、

$$\begin{aligned} n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= n(\mathbf{r}) \{ \bar{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \} \\ \bar{g}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \int_0^1 d\lambda g_{\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned}$$

と与えられる。

(4-23) の導出

ハミルトニアン

$$H(\lambda) \equiv T + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{\lambda e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}$$

を考えよう。本当のハミルトニアンは $H(\lambda = 1)$ であり、そこでの1電子密度は $n(\mathbf{r})$ であるとしよう。今何か余分な一体のポテンシャル (しかし $n(\mathbf{r})$ に依存するポテンシャル)

$$V[n, \lambda]$$

を $H(\lambda)$ に加え、結果として生じたハミルトニアン

$$\hat{H}(\lambda) \equiv H(\lambda) + V[n, \lambda]$$

の基底状態での1電子密度が、今解きたいハミルトニアン $H(\lambda = 1)$ の1電子密度と等しいとしよう。ここで次のようなエネルギーを定義する。

$$E(\lambda) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle$$

ここで $\Psi(\lambda)$ は $\hat{H}(\lambda)$ の基底状態である。これを λ で微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \int \Psi^*(\lambda) \hat{H}(\lambda) \Psi(\lambda) dx \\ &= \langle \Psi(\lambda) | \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle + \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle \end{aligned}$$

最終行第2項は定数 (規格化されている) の微分なのでゼロ。従って

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} E_{int}(\lambda) + \langle \Psi(\lambda) | \frac{dV[n, \lambda]}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle$$

ここで

$$E_{int}(\lambda) \equiv \langle \Psi(\lambda) | \frac{\lambda e^2}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} | \Psi(\lambda) \rangle$$

である。これを λ で積分すると、

$$E(\lambda) = E(0) + \int_0^\lambda d\lambda' \langle \Psi(\lambda') | \frac{dV[n, \lambda']}{d\lambda'} | \Psi(\lambda') \rangle + \int_0^\lambda d\lambda' \frac{1}{\lambda'} E_{int}(\lambda')$$

となる。 $V[n, \lambda']$ は1電子のポテンシャルなので、

$$\langle \Psi(\lambda) | \frac{dV[n, \lambda]}{d\lambda} | \Psi(\lambda) \rangle = \int d\mathbf{r} \frac{dV[n, \lambda]}{d\lambda} n(\mathbf{r})$$

である。従って

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\lambda' \langle \Psi(\lambda') | \frac{dV[n, \lambda']}{d\lambda'} | \Psi(\lambda') \rangle &= \int_0^1 d\lambda' \int d\mathbf{r} \frac{dV[n, \lambda]}{d\lambda} n(\mathbf{r}) \\ &= - \int d\mathbf{r} V[n, \lambda = 0] n(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

となる。

$$E(0) = T_0[n] + \int d\mathbf{r} \{v_{ext}(\mathbf{r}) + V[n, \lambda = 0]\} n(\mathbf{r})$$

に注意すれば、

$$E(\lambda) = T_0[n] + \int d\mathbf{r} v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int_0^\lambda d\lambda' \frac{1}{\lambda'} E_{int}(\lambda')$$

を得る。(4-5) と見比べて、

$$E_{XC}[n] = \int_0^1 d\lambda' \frac{1}{\lambda'} E_{int}(\lambda') - \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (4-24)$$

を得る。さて密度演算子は

$$\hat{n}(\mathbf{r}) \equiv \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

であり、

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi(\lambda) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(\lambda) \rangle \equiv \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle_\lambda$$

が一般的な表式である。ここで密度の相関関数 $\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda$ を用いた次の表式を計算してみよう。

$$\begin{aligned} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\langle \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &= \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left(\sum_{i \neq j} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle_\lambda + \sum_i \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) \rangle_\lambda \right) \\ &= \int_0^1 d\lambda \left(\sum_{i \neq j} \langle \Psi(\lambda) | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi(\lambda) \rangle + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \Psi(\lambda) | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi(\lambda) \rangle \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{2}{e^2 \lambda} E_{\text{int}}(\lambda) + \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned}$$

ここで平均値からのずれを表す密度演算子を

$$\bar{n}(\mathbf{r}) \equiv \hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$$

で導入する。(4-24) と上記の密度の相関関数に対する表式をくらべると、結局、

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{2} \int \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^1 d\lambda [\langle \bar{n}(\mathbf{r}) \bar{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r})] &= \\ \int_0^1 d\lambda \frac{1}{\lambda} E_{\text{int}}(\lambda) + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} & \\ = E_{XC}[n] & \end{aligned} \quad (4-25)$$

を得る。通常、2 体分布関数 g_λ は、

$$\begin{aligned} \langle \bar{n}(\mathbf{r}) \bar{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) &= \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda - n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) \\ &= n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \\ &= n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') [g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1] \end{aligned}$$

で定義されるので、

$$E_{XC}[n] = \frac{e^2}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4-26)$$

と書くと、 n_{XC} は、

$$n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \left(\int_0^1 d\lambda g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1 \right) \quad (4-27)$$

となる。

この $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ のことを交換相関正孔 (exchange-correlation hole) とよぶ。重要なことは交換正孔のときと同様に次の総和則を満たしていることである。

$$\int n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1 \quad (4-28)$$

証明は、2 体分布関数を上記の導出で行ったように、密度演算子の相関関数で書き直し、積分を実際に行うれば容易である【宿題】。交換正孔の時と同様に、電子は自分自身のまわりから電子を排除する (正孔をひきつける) が、その総和は丁度自分自身と同じ量である。

現実の系で 2 体分布関数を正確に求めることは難しいので、なんらかの近似を導入することになる。局所密度近似での $n_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は、点 $\mathbf{r}$ での $n(\mathbf{r})$ の値に対応する密度の 1 様電子ガスを考え、その電子ガスの系での 2 体分布関数 $g_h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; n(\mathbf{r}))$ を用いて、

$$n_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}) \{ [g_h(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; n(\mathbf{r})) - 1] \} \quad (4-29)$$

としている。総和則は 2 体分布関数の一般的な性質から導かれるので、この局所密度近似での交換相関正孔も、 g_h が正確に求まってさえいたら、総和則

$$\int n_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1$$

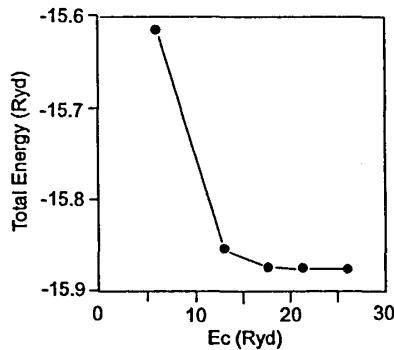


図 4-1: 全エネルギーを基底関数としての平面波の数でプロットした図。縦軸は Si 結晶の単位胞当りのエネルギーを Rydberg 単位で表し、横軸は平面波の数をその最大波数の平面波のエネルギー $(\hbar^2 k^2)/(2m)$ で表したもの。基底関数系を完備に近づけるにつれて、全エネルギーが一定値に収束していく。A. Oshiyama and M. Saito: Journal of Physical Society of Japan, 56, 2104 (1987)。

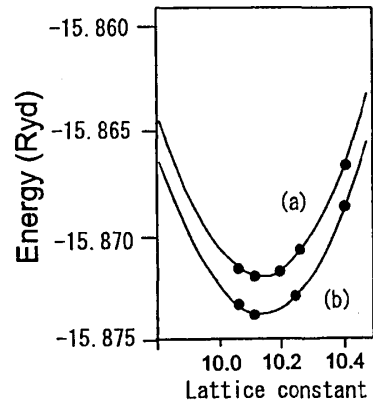


図 4-2: Si 結晶の全エネルギーを格子定数の関数として計算した図。縦軸は単位胞当りのエネルギーを Rydberg 単位で表し、横軸は立方結晶の格子定数をボーア半径 (0.529 Å) 単位で表したもの。(a)、(b) はそれぞれ、平面波基底のカットオフをエネルギー単位で、17.5 rydberg、21.2 Rydberg とした結果。A. Oshiyama and M. Saito: Journal of Physical Society of Japan, 56, 2104 (1987)。

は満たされる。しかし厳密な表式 (4-27) に比べれば、点 $\mathbf{r}'$ での電子密度に比例すべき量が、点 $\mathbf{r}$ での電子密度に比例していることなど、顕著な違いがある。

局所密度近似によって得られる、実際の物質の構造的性質（格子定数、圧縮率など）は実験値と非常に良い一致を示す。実験値との相違は、格子定数において 1 % 以下、圧縮率において数% の程度である。以下、いくつかの計算例を見てみよう。

まず構造がわかっている物質の格子定数（原子間距離）を求めることは現在では極めて容易に行える。計算機の中で格子定数を変化させながら全エネルギーを計算すれば、その最小の点を与える格子定数が理論的格子定数である（図 4-1 及び 4-2）。

またいくつかの可能な構造について、原子間距離を変えながら全エネルギーを計算すれば、安定な相を計算することもできる。実験的には高压を印加することにより構造相転移を誘起できる。図 4-3 は Si 原子からなる結晶に対していくつかの可能な構造を考え、その全エネルギーを体積に対してプロットしたものである。この計算結果と、熱力学的関係式

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)$$

より構造相転移が生じる臨界圧力（2 相のエンタルピーが等しくなる圧力）を求めることができ、そのときの体積を求めることができる。この Si 結晶の場合、LDA 計算によれば、ダイヤモンド構造から配位数の多い β スズ構造に相転移する圧力は、99 kbar と計算されている。実験値は 125 kbar である。誤差は比較的大きく 20 % である。一方構造相転移が生じる圧力での 2 相の体積は 1 % 程度の誤差で実験値と一致している（表 4-1）。

4.7 一般化（スピン）密度勾配近似

局所密度近似は確かに実験と定量的に一致する結果を与えるが、しかしそれが良い近似であるためには、単純に考えれば、

$$\left| \frac{1}{k_F(\mathbf{r})} \frac{\nabla n_\sigma(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} \right| \ll 1$$

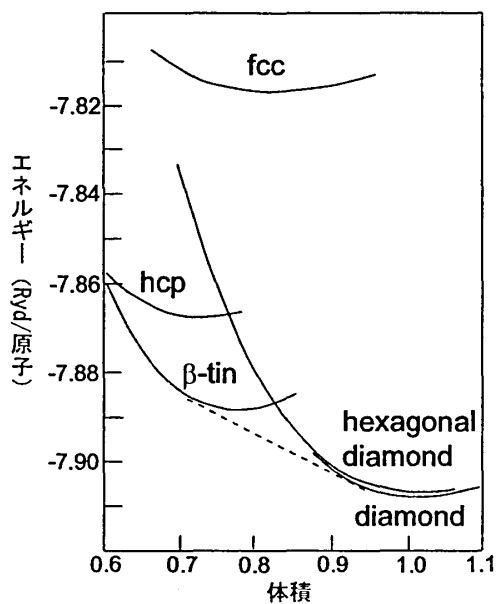


図 4-3: ダイヤモンド構造、六方ダイヤモンド構造、 β スズ構造、六方最密充填構造、面心立方構造のそれぞれに対して Si のエネルギーを計算したもの。横軸は規格化した体積。[M. T. Yin and M. L. Cohen, Physical Review Letters, 45, 1004 (1980)]。

表 4-1: ダイヤモンド構造 Si と β スズ構造 Si の圧力誘起相転移点での各相の体積と臨界圧力。ダイヤモンド相での体積 V_t^d 、 β スズ相での体積 V_t^β 、臨界圧力 P_t 。体積は圧力 0 の時の体積でノーマライズしてある。

	V_t^d	V_t^β	P_t	
LDA 計算値	0.928	0.718	99	s
実験値	0.918	0.710	125	
誤差	1.1 %	1.1 %	- 20 %	

表 4-2: 典型的半導体である Si と GaAs の格子定数 a と体積弾性率 (Bulk Modulus) B に対する LDA 計算値と GGA 計算値。

	LDA	GGA	Expt
Si			
a (Å)	5.38	5.47	5.43
B (kbar)	999	972	960 - 994
GaAs			
a (Å)	5.63	5.79	5.68
B (kbar)	754	656	756

が成り立つ必要があるように思える。ここで $k_F(\mathbf{r})$ は $n(\mathbf{r})$ から逆算される位置 $\mathbf{r}$ での局所的なフェルミ波数である。この条件式は決して緩やかなものではなく、成立していないこともままある。それではなぜ局所密度近似が実際の物質に対して良い結果を与えるのだろうか。

それを考えるためには、局所密度近似を超えて 1 電子密度の空間変化

$$\nabla n_\sigma(\mathbf{r})$$

の相関エネルギーへの影響を考える必要があるだろう。詳しい議論は原著論文 (J. P. Perdew et al: Phys. Rev. B46, 6671 (1992)) とそこでの文献)、あるいは解説書 (藤原毅夫: 固体電子構造、朝倉書店、(1999) p61) に譲るが、話の筋道は以下のとおりである。交換相関エネルギーに対する正しい表式 (4-23) から出発して、長波長の密度揺らぎを考慮した結果の式として、

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{16\pi^2} \int d\mathbf{r} \{ \nabla k_F(\mathbf{r}) \}^2 [2e^{-\frac{2\sqrt{3}}{\epsilon k_{TF}}} - \frac{7}{9}]$$

を得る。ここで k_{TF} は Thomas-Fermi 波数 $k_{TF} \equiv \sqrt{4k_F/(\pi a_0)}$ である。また導出の過程から、局所密度近似の適用範囲として、上の条件式より緩い

$$\left| \frac{1}{6k_F(\mathbf{r})} \frac{\nabla n_\sigma(\mathbf{r})}{n_\sigma(\mathbf{r})} \right|^2 \ll 1$$

が得られる。この左辺の値は多くの系において 0.1 の程度である。

もうひとつ重要なことは、やみくもに E_{XC} を $n_\sigma(\mathbf{r})$ 、 $\nabla n_\sigma(\mathbf{r})$ で展開したとしても、それは決して局所密度近似の改善とはならない。そうした展開では、前節で示した交換相関正孔の総和則 (4-28) を満たさなくなってしまう。総和則を満たすように、空間変化 $\nabla n_\sigma(\mathbf{r})$ の効果を取り入れた電子相関エネルギーの表式がいくつか得られている。これを一般化 (スピン) 密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) という。

典型的な半導体の構造定数を表 4-2 に示す。この場合には LDA 近似ですでに実験値と良い一致をみせているので、GGA 近似でそれが改善されるということはないようである。しかし LDA 近似と GGA 近似で定性的な違いを示す例もある。

一般化密度勾配近似は原理的に局所密度近似よりも進んだ近似である。しかし上の例でみたように、近似を行っても局所密度近似に比べて顕著な改善は見られない物理量もあるし、一方、例えば、原子振動スペクトル、遷移金属の磁気状態、原子移動の活性化エネルギーなどでは、局所密度近似と一般化密度勾配近似では結果が違ってくる。

5 時間依存密度汎関数法

密度汎関数法は、実際の物質の構造的性質、及び電子的性質を計算するひとつの処方箋を与えている。実際、局所密度近似、一般化密度勾配近似は、物質の構造的性質あるいは電子的性質を驚くほどよく記述することがわかっていて。しかし、ここまでの枠組みは、あくまで熱平衡状態ないしは定常状態の記述である。時間に依存した現象（例えば時間に依存した外場に対する応答）を記述するのに、密度汎関数法は使えないだろうか？これに対するひとつのアプローチが、時間依存密度汎関数法（Time Dependent Density Functional Theory）である。⁶

Kohn-Sham 方程式（4-6）、（4-7）、（4-9）は時間に依存しない Schrödinger 方程式のような形をしている。従って非常にナイーブには、電子は原子核等からのポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ に加えるに、時間に依存する外場ポテンシャルを感じるとし、それを $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ と表して、時間に依存した Schrödinger 方程式からの類推で、以下のような時間に依存した Kohn-Sham 方程式を考えることが可能かもしれない。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \right] \psi_i(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (5-1)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (5-2)$$

実際初期（80年代）の計算では、（5-1）、（5-2）が成立することを仮定して計算が行われていた。しかし、元々の Kohn-Sham 方程式は、全エネルギーが一電子密度の汎関数で一意的に書けるという正確な定理、そして正しい一電子密度はその全エネルギーの極小を与えるという変分原理、に基づいて導出されたものである。（5-1）、（5-2）も、もし成り立つのなら、同様に厳密に量子力学によって証明されなければならない。

本セクションでは、その証明と、応答係数計算への応用を紹介する。

5.1 外部ポテンシャルと一電子密度の対応

証明すべきことは、時間変化している系の物理量、あるいは波動関数とその系の時間に依存する一電子密度の汎関数となっているのかどうか、ということである。時間依存している多体系のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = T + V + V_{ee}$$

ここで、

$$T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

であり、多体系は、原子核等からのポテンシャル及び時間に依存した外場ポテンシャルのもとにある。それをまとめて、

$$V = \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t) \quad (5-3)$$

と書いた。系の波動関数 Ψ は多体の Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \mathcal{H} \Psi(t) \quad (5-4)$$

を解いて得られる。一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ は時間に依存しない場合と同様に、波動関数を用いて、

$$n(\mathbf{r}, t) = N \int |\Psi^n(x_1, x_2, \dots, x_N; t)|^2 d\xi_1 dx_2 \cdots dx_N, \quad x \equiv (\mathbf{r}, \xi) \quad (5-5)$$

⁶E. Runge and E. K. U. Gross, Physical Review Letters, 52, 997 (1984); E. K. U. Gross, J. F. Dobson and M. Petersilka, in *Density Functional Theory* edited by R. F. Nalewajski, Springer Series Topics in Current Chemistry (Springer, Heidelberg, 1996) p81.

と与えられる。

さて時間依存密度汎関数法における基本定理は次のように言い表される。

定理： 外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ と $v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ のもとで運動している2つの多体系を考える。ある時刻 t_0 では2つの系は同一の波動関数 $\Psi_0 = \Psi(t_0)$ で記述される状態にあったとする。その後の系の時間変化を考える。それぞれの系の電子密度を、 $n(\mathbf{r}, t)$ 及び $n'(\mathbf{r}, t)$ とすると、もしも2つの外部ポテンシャルが空間的に異なるならば、すなわち時間にしか依存しない関数 $c(t)$ を用いて

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \neq v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + c(t) \quad (5-6)$$

であるならば、

$$n(\mathbf{r}, t) \neq n'(\mathbf{r}, t) \quad (5-7)$$

である。

この対偶を考えれば、一電子密度が等しいならば、外部ポテンシャルは等しいことになる。言い換えれば、時間に依存する外部ポテンシャルと一電子密度は1対1に対応している。

さて証明だが、まず外部ポテンシャルは Taylor 展開できるとしても一般性は失わないだろう：

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v_k(\mathbf{r}) (t - t_0)^k \quad (5-8)$$

$$v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v'_k(\mathbf{r}) (t - t_0)^k \quad (5-9)$$

すると上の定理は、ある整数 k が存在してそれに対して

$$v_k(\mathbf{r}) - v'_k(\mathbf{r}) = \frac{\partial^k}{\partial t^k} (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)) \Big|_{t=t_0} \neq \text{constant} \quad (5-10)$$

が成り立つような2つのポテンシャル v_{ext} 、 v'_{ext} に対して証明すればよい。

証明の第1歩として、上の外部ポテンシャルの異なる2つの系に対して、電流密度が異なる事を示そう。電流密度演算子は、

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2i} \sum_{i=1}^N (\nabla_{\mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \nabla_{\mathbf{r}_i}) \quad (5-11)$$

であるから、2つの系での電流密度はそれぞれの系での多体の波動関数を $\Psi(t)$ 、 $\Psi'(t)$ として、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle$$

$$\mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi'(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi'(t) \rangle$$

で与えられる。⁷ 一般的に演算子 $\hat{O}$ の期待値の時間変化に対して

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \left(\frac{\partial \hat{O}}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} [\hat{O}(t), \hat{\mathcal{H}}(t)] \right) | \Psi(t) \rangle \quad (5-12)$$

⁷電流演算子が1体の演算子であることに気をつければ、実際

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = & \frac{\hbar}{2i} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_{i-1} d\mathbf{r}_{i+1} \cdots d\mathbf{r}_N [\Psi^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1} \cdots \mathbf{r}_N) \nabla_{\mathbf{r}} \Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1} \cdots \mathbf{r}_N) \\ & - \Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1} \cdots \mathbf{r}_N) \nabla_{\mathbf{r}} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1} \cdots \mathbf{r}_N)] \end{aligned}$$

と見慣れた形になる。

が成り立つので、

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(t) | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}(t)] | \Psi(t) \rangle \quad (5-13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi'(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi'(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi'(t) | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}'(t)] | \Psi'(t) \rangle \quad (5-14)$$

となる。 Ψ と Ψ' は時刻 t_0 では等しかったので、

$$\Psi(t_0) = \Psi'(t_0) = \Psi_0 \quad (5-15)$$

これより、交換関係を計算することにより、

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)) \right|_{t=t_0} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi_0 | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{\mathcal{H}}(t_0) - \hat{\mathcal{H}}'(t_0)] | \Psi_0 \rangle \\ &= -n_0(\mathbf{r}) \nabla (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t_0)) \end{aligned} \quad (5-16)$$

を得る。ここで初期一電子密度を

$$n_0(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}, t_0) \quad (5-17)$$

と書いた。

条件式 (5-10) が $k=0$ に対して成り立つならば、(5-16) の最右辺はゼロにはならない。従って時刻 t_0 よりほんの僅かでも後の時刻において、 $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ と $\mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)$ は異なることになる。もしも条件式 (5-10) がゼロでないある k に対してはじめて満たされる場合には、上記の交換関係の計算を $(k+1)$ 回行うことにより、

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{k+1} (\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)) \Big|_{t=t_0} = -n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r}) \neq 0 \quad (5-18)$$

が成り立つ事が示される。⁸ ここで

$$w_k(\mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^k (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - v'_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)) \Big|_{t=t_0} \quad (5-19)$$

である。これより $t=t_0$ より僅かでも後の時刻では、2つの系の電流密度は異なることになる。すなわち (5-16)、(5-18) より、いずれの場合にも外部ポテンシャルが異なれば

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \neq \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) \quad (5-20)$$

が証明できた。

さて次は一電子密度である。外部ポテンシャルが異なれば一電子密度も異なることを証明したい。それには連続方程式を使う。

$$\frac{\partial}{\partial t} (n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)) = -\nabla \cdot (\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)) \quad (5-21)$$

この両辺を時間について $(k+1)$ 回微分すると、

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^{k+2} (n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)) \Big|_{t=t_0} = \nabla \cdot (n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})) \quad (5-22)$$

を得る。この式の右辺はゼロにならないことが示されれば、 $n(\mathbf{r}, t)$ と $n'(\mathbf{r}, t)$ は異なることが証明できたことになる。右辺がゼロにならないことを背理法 (reductio ad absurdum) で証明してみよう。まず

$$\nabla \cdot (n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})) \equiv 0$$

⁸証明せよ。 $k=1, 2$ の場合に証明できれば後は容易に一般の場合に示せるはず。

と仮定する。次に積分

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r} n_0(\mathbf{r}) [\nabla w_k(\mathbf{r})]^2 \\ &= - \int d\mathbf{r} w_k(\mathbf{r}) \nabla \cdot (n_0(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})) + \oint d\mathbf{S} \cdot (n_0(\mathbf{r}) w_k(\mathbf{r}) \nabla w_k(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

を考える。右辺を得るのに Green の定理を用いた。右辺第1項は仮定によりゼロである。第2項の表面積分も、物理的に意味のある外部ポテンシャルに対してはゼロとしてよいだろう ($w_k(\mathbf{r})$ が少なくとも $1/r$ でゼロになればよい)。左辺の積分は負になることはないから、結局

$$n_0(\mathbf{r}) [\nabla w_k(\mathbf{r})]^2 \equiv 0$$

である。今2つの外部ポテンシャルに対して

$$w_k(\mathbf{r}) \neq 0$$

となっているのだから、これは矛盾である。以上で証明が終わった。

すなわち、時間に依存した2種類の異なる外部ポテンシャルのもとでの2つの多体系では、その時間に依存した一電子密度は異なることが示された。対偶を考えれば、一電子密度と外部ポテンシャルは1対1に対応していることが示されたことになる。言い換えれば、一電子密度が決まればそれに対応する外部ポテンシャルがユニーク（一意的）に決まり、従ってハミルトニアンさらには多体の波動関数も位相因子を除いて一意的に決まることになる。すなわち一電子密度の汎関数である：

$$\Psi = \Psi[n](t)$$

波動関数が決まれば任意の物理量はそれによって計算できるわけだから、任意の物理量は一電子密度が決まれば決まることになる、すなわち一電子密度の汎関数である：

$$O[n](t) = \langle \Psi[n](t) | \hat{O}(t) | \Psi[n](t) \rangle$$

5.2 最小作用の原理と時間依存 Kohn-Sham 方程式

さて次に導きたいのは時間に依存した Kohn-Sham 方程式 (5-1) である。実はこれは最小作用の原理から導かれることを以下に示そう。

次のような作用 (action) を考える。

$$\mathcal{A} = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) | \Psi(t) \rangle \quad (5-23)$$

この作用は、ある初期値 (5-15) をもつ様々な波動関数 Ψ に応じて、いろいろな値をとるが、Schrödinger 方程式 (5-4) は、この作用が最小値（停留値）を取るような波動関数が満たすべき方程式として導出される。前節で示したように波動関数は一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ と1対1の対応があり、従って $n(\mathbf{r}, t)$ の汎関数なので、この作用は一電子密度の汎関数と捉えることもできる：

$$\mathcal{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(t) | \Psi[n](t) \rangle \quad (5-24)$$

この作用は、Schrödinger 方程式を満たす Ψ のところで停留値を取るのだから、その波動関数に対応した、すなわち求めたい一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ のところで停留値を取ることになる。すなわち正しい一電子密度は、この作用に対する Euler 方程式

$$\frac{\delta \mathcal{A}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad (5-25)$$

を解くことによって求められる。

上の作用をいくつかの部分に分けよう。まず外部ポテンシャルに関係した部分は、

$$\begin{aligned}\mathcal{V}[n] &\equiv \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | V | \Psi[n](t) \rangle \\ &= \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)\end{aligned}\quad (5-26)$$

となる。作用 $\mathcal{A}[n]$ からこの外部ポテンシャルの項を取り除いた部分、

$$\mathcal{B}[n] \equiv \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T - V_{ee} | \Psi[n](t) \rangle \quad (5-27)$$

は、原子核からのポテンシャル、与えた外場などには依存しない。一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ を与える波動関数が決まれば一意に決まる。その意味でこれは $n(\mathbf{r}, t)$ のユニヴァーサルな汎関数である。

次のステップに進むために、ここでひとつの仮想的な系を考える。この系では電子はある有効なポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ の中を運動しており、互いに相互作用をしていないように見える。しかしその一電子密度は、いま考えている相互作用しあっている本物の系の一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ と等しいとするのである。この手続きは、(時間に依存しない) 密度汎関数法での Kohn-Sham の理論と全く同じである。このような仮想的な系が存在することを証明することはできない。あくまでひとつの仮定である。あるいは数学的に言えば、 $n(\mathbf{r}, t)$ で構成される関数空間全体の内、ある限られた空間で作用を最小にする $n(\mathbf{r}, t)$ を探し出すことに相当している。

この仮想的な系では、一電子軌道 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 状態に各電子は収容され、この一電子軌道は有効的な方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t) \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (5-28)$$

を解くことによって得られる。この仮想系は本当の一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ に対応して考えたものなので、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$ は $n(\mathbf{r}, t)$ の汎関数である。この仮想系全体の波動関数は一電子軌道から作られるスレーター行列式

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \equiv \frac{1}{N!} |\phi_j(\mathbf{r}_i, t)|$$

である。従ってこの仮想系での一電子密度 $\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ は

$$\begin{aligned}\bar{n}(\mathbf{r}, t) &= N \int |\Psi^n(x_1, x_2, \dots, x_N; t)|^2 d\xi_1 dx_2 \dots dx_N, \quad x \equiv (\mathbf{r}, \xi) \\ &= \sum_j |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2\end{aligned}\quad (5-29)$$

となる。この $\bar{n}(\mathbf{r}, t)$ が、本当の一電子密度 $n(\mathbf{r}, t)$ と等しいとするのである。注意すべきは、多体の波動関数 Ψ そのものがひとつのスレーター行列式 Φ の形に書けることを仮定してはいないことである。

さてこの仮想系の運動エネルギーに関係した作用の部分はスレーター行列式 Φ を用いて計算できて、

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi[n](t) | T | \Phi[n](t) \rangle \quad (5-30)$$

$$= \sum_j \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (5-31)$$

となる。ここで記号 $\mathcal{B}_s$ を以下のように導入しよう。

$$\mathcal{B}_s[n] \equiv \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi[n](t) | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T | \Phi[n](t) \rangle \quad (5-32)$$

この作用は簡単に計算できて

$$\mathcal{B}_s[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum_j \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (5-33)$$

となる。

(5-24)、(5-26)、(5-27)、(5-32) より、

$$\mathcal{A}[n] = \mathcal{B}_s[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}, t) n'(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mathcal{A}_{\text{XC}}[n] \quad (5-34)$$

と書ける。ここで $\mathcal{A}_{\text{XC}}$ は交換相関作用ともいうべき寄与で、

$$\mathcal{A}_{\text{XC}}[n] = \mathcal{B}_s[n] - \mathcal{B}[n] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}, t) n'(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5-35)$$

となる。(5-28)、(5-33) より、

$$\mathcal{B}_s[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t)$$

と書けるので、上の作用 $\mathcal{A}[n]$ は、

$$\begin{aligned} \mathcal{A}[n] = & \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t) - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \\ & - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}, t) n'(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mathcal{A}_{\text{XC}}[n] \end{aligned}$$

である。 $n(\mathbf{r}, t) \rightarrow n(\mathbf{r}, t) + \delta n(\mathbf{r}, t)$ なる変分を取ると、

$$\delta \mathcal{A}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}, t) \left[v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t) - v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) - \int d\mathbf{r}' \frac{n'(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{\delta \mathcal{A}_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \right] \quad (5-36)$$

である。これが停留値（極小値）をとるという条件（Euler 方程式）は、従って

$$v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{n'(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta \mathcal{A}_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (5-37)$$

である。すなわち、本当の一電子密度と等しい一電子密度をもつ仮想的な一電子系があるならば、その一電子系は (5-37) で与えられる有効ポテンシャルの中を独立に運動しているものと考えられ、各々の Kohn-Sham 軌道は (5-28) を解くことによって得られる。有効ポテンシャルに表われる一電子密度は (5-29) によって与えられる。この一連の連立方程式群が、時間依存密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式である。交換相関相互作用からの寄与については、時間に依存しない密度汎関数法における

$$\mu_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

の代わりに

$$\mu_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}, t) = \frac{\delta \mathcal{A}_{\text{XC}}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (5-38)$$

が登場している。

この有効的な一電子の系での電流密度は、

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^N (\phi_j^*(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_j(\mathbf{r}, t) - \phi_j(\mathbf{r}, t) \nabla \phi_j^*(\mathbf{r}, t)) \quad (5-39)$$

で与えられる。この電流密度と、相互作用しあっている本当の系の電流密度とは等しいだろうか。本当の系では波動関数は Φ ではなく Ψ で与えられ、電流密度は (5-11) の対角成分によって与えられる。両者が等しいことは証明を要する。詳細は省略するが、二つの波動関数は時刻 t_0 で一致していたこと、及び連続の方程式から、ふたつの電流密度は等しいことが証明される。

5.3 外場に対する線型応答

時間依存密度汎関数法の応用の代表例は、多体系の応答係数の計算であろう。線形応答から非線形応答までいくつかの計算例があるが、ここでは線形光学応答を決めている誘電関数あるいは誘電応答関数（あるいは density-density response function ともいう）の計算を紹介しよう。

次のような外部ポテンシャルの中にある多体系を考える。

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} v_0(\mathbf{r}) & ; t \leq t_0 \\ v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t) & ; t > t_0 \end{cases} \quad (5-40)$$

すなわち、 $t \leq t_0$ では外場はかかっておらず、 $v_0(\mathbf{r})$ は原子核からのポテンシャルであり、系は非摂動状態にある。 $t = t_0$ で時間に依存した外場ポテンシャル $v_1(\mathbf{r}, t)$ が加わり、系はそれに対して応答する。 $t \leq t_0$ での一電子密度 $n_0(\mathbf{r})$ は通常の Kohn-Sham 方程式、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}[n_0](\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (5-41)$$

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (5-42)$$

を解くことによって与えられる。 $t > t_0$ での一電子密度は、 $n_0(\mathbf{r})$ あるいは対応する波動関数 Ψ_0 を初期条件として一意的に定まるので、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ の汎関数とみなせる：

$$n(\mathbf{r}, t) = n[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t) \quad (5-43)$$

また一電子密度と外部ポテンシャルは 1 対 1 の対応があるので、逆に v_{ext} は $n(\mathbf{r}, t)$ の汎関数である。

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}[n](\mathbf{r}, t) \quad (5-44)$$

さて外場 v_1 が摂動と考えられる場合には、 $n(\mathbf{r}, t)$ を v_1 に関して展開することは意味があるだろう。その 1 次、2 次の項を n_1 、 n_2 と書こう。

$$n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}, t) + n_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (5-45)$$

密度応答関数（density-density response function）は与えた外場と誘起された密度の比として、

$$n_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') v_1(\mathbf{r}, t) \quad (5-46)$$

のように定義される。⁹ 汎関数微分で書けば、

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta n[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0} \quad (5-47)$$

である。この密度応答関数は誘電関数と (3-27) のような関係がある。誘電関数のフーリエ成分の極は、考えている系のエネルギー・スペクトルを与える。すなわち外場に対して系がどのように応答するかは、この誘電関数あるいは密度応答関数の振る舞いで決まる。実際、誘電関数の実部は系の反射率、虚部は吸収率を与える。

それではこの密度応答関数を計算する処方箋を与えよう。まず時間依存の Kohn-Sham 方程式で記述されるような有効一電子系を考える。そこでの有効ポテンシャル (5-37) は $n(\mathbf{r}, t)$ の汎関数であるが、逆に $n(\mathbf{r}, t)$ は v_{eff} の汎関数でもある。

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}, t)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = n[v_{\text{eff}}](\mathbf{r}, t)$$

⁹ (3-27) で我々は、誘電応答関数（本節でいう密度応答関数）を

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \chi(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\rho_{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega)}{\rho_t(\mathbf{r}, \omega)}$$

のように導入した。この定義と本節の定義は同等である。実空間で畳み込みになっている場合は、フーリエ空間では積になることに注意。

対応する密度応答関数 χ_s を

$$\chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \equiv \frac{\delta n[v_{\text{eff}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}', t')} \Big|_{v_{\text{eff}}=n_0} \quad (5-48)$$

と定義する。標準的な計算（例えば、キッテル：固体の量子論）により、一電子系の応答関数は計算できて、そのフーリエ変換は

$$\chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{j,k} (f_k - f_j) \frac{\phi_j(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_j - \varepsilon_k) + i\delta} \quad (5-49)$$

となる。ここで f は Fermi 分布関数である。登場してくる Kohn-Sham 固有値、軌道は Kohn-Sham 方程式を解くことによって得られる。

求めたい応答関数 (5-47) は汎関数微分を書き直すことにより、

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{x} \int d\tau \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \tau)} \frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{x}, \tau)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n_0} \quad (5-50)$$

となる。上式右辺の二つ目の汎関数微分は (5-37) より、

$$\frac{\delta v_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n_0} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') + \int d\mathbf{x} \int d\tau \left(\frac{\delta(t - \tau)}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}|} + \frac{\delta\mu_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{x}, \tau)} \right) \frac{\delta n(\mathbf{x}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \quad (5-51)$$

と計算される。(5-47)、(5-48)、(5-50)、(5-51) より、結局

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') + \int d\mathbf{x} \int d\tau \int d\mathbf{x}' \int d\tau' \chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{x}, \tau) \\ &\quad \times \left(\frac{\delta(\tau - \tau')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + \nu_{\text{XC}}[n_0](\mathbf{x}, \tau, \mathbf{x}', \tau') \right) \chi(\mathbf{x}', \tau', \mathbf{r}', t') \end{aligned} \quad (5-52)$$

という χ に対する Dyson 型の方程式を得る。ここで ν_{XC} は交換相関相互作用からの寄与で

$$\nu_{\text{XC}}[n_0](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \equiv \frac{\delta\mu_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \Big|_{n_0} \quad (5-53)$$

と定義される。(5-52) あるいは (5-46) により、相互作用している多体系の線形応答が完全に記述される。しかし勿論、 $\mu_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}, t)$ 、及び $\nu_{\text{XC}}[n](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ に対する何らかの近似が必要である。

交換相関相互作用に関して最も良く使われる近似は、断熱局所密度近似 (Adiabatic Local Density Approximation; ALDA) である。これは時間に依存しない密度汎関数法における局所密度近似と同じ表式を用いるものである：

$$\mathcal{A}_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}, t)] = E_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}, t)] \quad (5-54)$$

時間依存密度汎関数法において、交換相関相互作用に関して系統的に調べた例はまだあまりないようである。

6 密度汎関数法の困難とそれを越えた計算手法

密度汎関数法の局所密度近似、一般化密度勾配近似は、物質の構造的性質を驚くほどよく記述することがわかっている。しかし、それはこれらの計算手法が万能であることを意味してはいない。ひとつの良く知られた例は、励起エネルギーの計算における局所密度近似、一般化密度勾配近似の破綻である。そもそも密度汎関数法は基底状態に対する理論なので、例えば光学的に励起された状態のエネルギー・スペクトルを与える保証はない。しかしひとつのナイーブな考え方は、Kohn-Sham 方程式の固有状態 i を準粒子の固有状態と考え、例えば N 電子からなる半導体のエネルギー・ギャップはそれらの固有値の差、 $\varepsilon_{N+1} - \varepsilon_N$ で与えられるとするものである。実際こうした考え方によって、半導体、絶縁体のエネルギー・ギャップを局所密度近似によって見積もってみると、実験値より常に 50% 程度過小評価されることがわかっている。

もうひとつの例は電子相関効果である。電子同士の相互作用の効果が重要であるような系では、密度汎関数法は必ずしも成功していない。良く知られた例は、銅酸化物でできた高温超伝導体である。高温超伝導体は大体が、母体となる磁性体に価数の異なる原子をドーピングし、それによって電子あるいは正孔を系に導入することによって、金属さらには超伝導体となっている。最初の例は、Muller-Bednortz のノーベル賞受賞で有名な、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ である。この超伝導体の母体物質である La_2CuO_4 は実験的には反強磁性の絶縁体であることが知られている。しかし、密度汎関数法の局所スピン密度近似では、常磁性の金属となることが示される。¹⁰ これは、一般化スピン密度勾配近似を行っても変わらない。密度汎関数法の現在行われている近似法では正しい答えが得られていないということになる。

本セクションではこの2点に話題を絞り、前者の問題でのGW近似、後者の問題での量子モンテカルロ法、を紹介しよう。

6.1 密度汎関数法における交換相関ポテンシャルの不連続性

そもそも密度汎関数法は基底状態の理論とはいえ、以下のようにエネルギー・ギャップを計算することができる。すなわち N 電子系の基底状態の全エネルギーを $E\{N\}$ とかくと、エネルギー・ギャップは

$$\varepsilon_{\text{gap}} = (E\{N+1\} - E\{N\}) + (E\{N-1\} - E\{N\}) \quad (6-1)$$

とかける。これはいわば2つの同一な系を用意し、片方の系から電子を1個奪って、もう片方の系に電子を1個付け加えるのに要するエネルギーであり、2つの同一な系をまとめてみれば、1電子の励起に対応している。(4-12)を思い出せば、これは

$$\varepsilon_{\text{gap}} = \int_0^1 \varepsilon_{N+1}^{N+1}(f) df - \int_0^1 \varepsilon_N^N(f) df \quad (6-2)$$

である。ここで、 $\varepsilon_N^M(f)$ の上付き添字は、 M 電子系についての Kohn-Sham 方程式を解いて得られた N 番目の電子状態であることを表している。厳密な密度汎関数法によれば、Kohn-Sham 方程式の最高占有状態の固有値は占有数 f には依らないことが示される (C.-O. Almbladh and U. von Barth: Phys. Rev. B31, 3231 (1985))。従ってその場合上式は

$$\varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_{N+1}^{N+1} - \varepsilon_N^N \quad (6-3)$$

と書ける。通常局所密度近似によって見積もられているエネルギーギャップは、

$$\varepsilon_{\text{gap}}^{\text{LDA}} \simeq \varepsilon_{N+1}^N - \varepsilon_N^N$$

である。あるいはLDAより近似を上げて、密度汎関数法の枠内で最も正確な値を得ることも可能かもしれない。それを $\varepsilon_{\text{gap}}^{\text{DFT}}$ と書こう：

$$\varepsilon_{\text{gap}}^{\text{DFT}} \simeq \varepsilon_{N+1}^N - \varepsilon_N^N$$

すると(6-3)で与えられる真のギャップは

$$\varepsilon_{\text{gap}} = \varepsilon_{\text{gap}}^{\text{LDA}} + (\varepsilon_{\text{gap}}^{\text{DFT}} - \varepsilon_{\text{gap}}^{\text{LDA}}) + (\varepsilon_{N+1}^{N+1} - \varepsilon_{N+1}^N) \quad (6-4)$$

右辺第3項は、一般的にはゼロではない。 N がいくら大きくなってもこの項は有限に残ることが知られている。全エネルギーを占有数について微分したものが Kohn-Sham 方程式の固有値であり(4-11 参照)、また全エネルギーの電子密度に関する汎関数微分が交換相関ポテンシャルであった。従ってこのことは、占有数の関数としての交換相関ポテンシャルに飛びがあることを示している。従って、局所密度近似(あるいは一般化密度勾配近似)

¹⁰例えば、

1. "Mechanisms of High Temperature Superconductivity" edited by H. Kamimura and A. Oshiyama (Springer-Verlag, 1988)
2. K. Shiraishi *et al.*, Solid State Communications 66, 269 (1988).

によるエネルギー・ギャップの評価にはふたつの問題がある。ひとつは (6-4) において、近似の度合いを上げて、 $\Delta\epsilon$ について正確な値を得ること、そしてもうひとつは、交換相関ポテンシャルの飛びの大きさを計算することである。現状ではふたつの補正のどちらが重要であるかについての系統的な研究は、筆者の知る限り、存在しない。

6.2 GW近似

エネルギー・ギャップあるいはもっと一般的に励起エネルギーを求めるもっと一般的な処方箋がある。それはグリーン関数を用いるものである。相互作用している N 電子系での 1 電子励起スペクトル (準粒子 1 個が関与する励起過程のエネルギー・スペクトル) を求めたいときには、1 電子グリーン関数を計算しその極を求めれば良い。温度 0 での 1 電子グリーン関数は、 N 電子系の基底状態を $|N\rangle$ 、電子の場の演算子を $\psi(x, t)$ として ($x \equiv (\mathbf{r}, \xi)$)、

$$G(x, t, x', t') = -i \langle N | T[\psi(x, t) \psi^\dagger(x', t')] | N \rangle \quad (6-5)$$

と定義される。ここで $T[\]$ は T 積を表す (詳しくは、1. アプリコソフ他: 統計物理学における場の量子論の方法 (東京図書, 1962), 2. 高野文彦: 多体問題 (培風館), などを参照)。グリーン関数の時間部分についてフーリエ変換したものを $G(x, x'; \omega)$ と書くと、それに対する運動方程式は、 f をハミルトニアン (2-1) 中の 1 電子演算子、 $v_H(\mathbf{r})$ をハートリー・ポテンシャルとすると、

$$[\omega - f(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r})]G(x, x'; \omega) - \int dx'' \Sigma(x, x''; \omega)G(x'', x'; \omega) = \delta(x - x')$$

と書ける。ここで Σ は自己エネルギー (self energy) とよばれる非局所的かつエネルギー (振動数) に依存する複素演算子である。相互作用の効果はこの自己エネルギーに押し込めた形となっている。今 N 電子系のひとつの準粒子 (quasi-particle) 状態 i の波動関数を $\varphi_i(\mathbf{r})$ 、その固有エネルギーを ϵ_i とすると (前節までの局所密度近似などによる Kohn-Sham 方程式の固有状態は正しい準粒子状態へのひとつの近似であった)、同様の運動方程式、

$$[\epsilon_i - f(\mathbf{r}) - v_H(\mathbf{r})]\varphi_i(\mathbf{r}) - \int dx' \Sigma(x, x'; \epsilon_i)\varphi_i(\mathbf{r}') = 0 \quad (6-6)$$

が得られる。この際、グリーン関数は、

$$G(x, x'; \omega) = \sum_i \frac{\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_i^*(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - \epsilon_i - i0_+ \text{sgn}(\epsilon_F - \epsilon_i)} \quad (6-7)$$

となる。ここで自己エネルギーの虚数部分を無視したため (準粒子が準粒子間の相互作用によって別の準粒子状態に変化することを考えなかったため、あるいは系の基底状態は正しく現在の準粒子状態で記述できるとしたため)、グリーン関数の極は実軸上に存在することになる。

自己エネルギーおよびグリーン関数については、次のようにして正確な表式を導くことができる。まず動的に遮蔽されたクーロン相互作用 $W(x_1 t_1, x_2 t_2)$ を次のように定義する。

$$W(1, 2) = v(1, 2) + \int d(3, 4) v(1, 3) P(3, 4) W(4, 2) = \int d(3) v(1, 3) \epsilon^{-1}(3, 2) \quad (6-8)$$

ここで $W(1, 2)$ などの数字は、座標、時刻をまとめて書いたものであり、 $(1) = (x_1, t_1)$ 、 $d(3, 4) = dx_3 dt_3 dx_4 dt_4$ などである。また $v(1, 2) = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ である。ここで導入された関数 P は分極関数とよばれており、また誘電関数 ϵ はこの関係式によって定義されていると思っても良い。 W は従って動的に遮蔽されたクーロン相互作用と考えることができ、その遮蔽の様子は誘電関数によって記述される。分極関数は、グリーン関数を用いて、

$$P(1, 2) = -i \int d(3, 4) G(1, 3) G(4, 1) \Gamma(3, 4; 2) \quad (6-9)$$

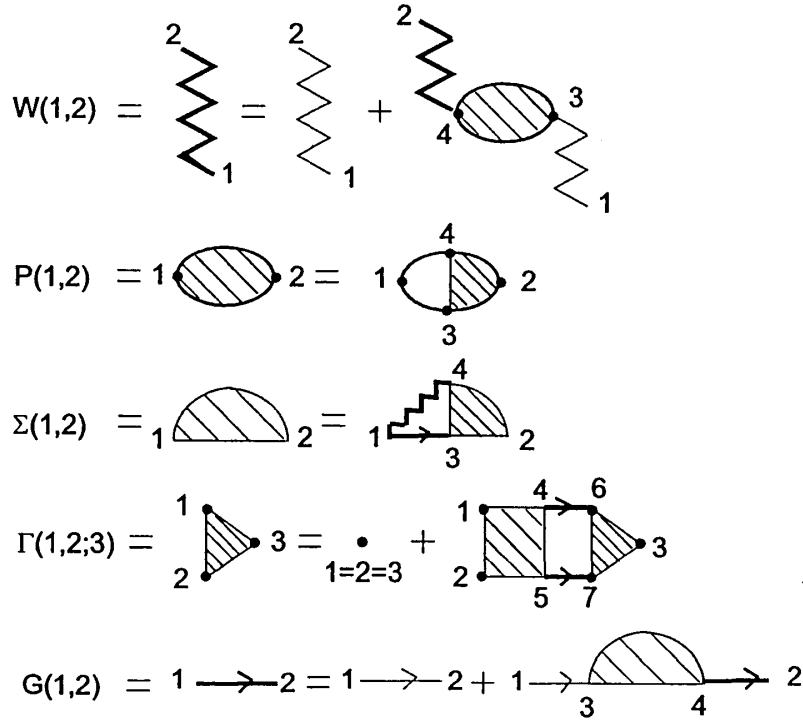


図 6-1: 式 (6-8)、(6-9)、(6-11)、(6-10)、(6-12) に対応するファインマン図形。

と書け、また自己エネルギーは、

$$\Sigma(1,2) = i \int d(3,4) G(1,3) \Gamma(3,2;4) W(4,1^+) \quad (6-10)$$

で与えられる。ここで $1^+ = (x_1, t_1 + 0_+)$ である。上の二つの式に現れた Γ はバーテクス (vertex) 関数とよばれるものであり、自己エネルギーを用いて、

$$\Gamma(1,2;3) = \delta(1,2)\delta(1,3) + \int d(4,5,6,7) \frac{\delta \Sigma(1,2)}{\delta G(4,5)} G(4,6) G(7,5) \Gamma(6,7;3) \quad (6-11)$$

と書ける。またグリーン関数は、相互作用が存在しないとき (自己エネルギー部分を考えないとき) のグリーン関数 G_0 を用いて、ダイソン (Dyson) 方程式

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G \quad (6-12)$$

によって与えられる。上の (6-8)、(6-9)、(6-10)、(6-11)、(6-12) は自己無撞着 (self consistent) に解かれるべき方程式群であり、正確に正しい表式である。これを図で表したものをファインマン (Feynman) 図形という (図 6-1)。

さて上の方程式群は正しい表式とはいえ、それを正確に解くことは通常はできない。なんらかの近似を導入しなければならない。そのひとつとして GW 近似とよばれるものがある (L. Hedin and S. Lundqvist: Solid State Phys. 23, 1 (1969))。それは、分極関数、自己エネルギーの表式において、バーテクス関数を 1 としてしまう ((6-11) で右辺第 2 項を無視する) ものである。その結果として上の方程式群は、

$$\begin{aligned} W(1,2) &= v(1,2) + \int d(3,4) v(1,3) P(3,4) W(4,2) \\ P(1,2) &= -i \int d(3,4) G(1,3) G(4,1^+) \end{aligned}$$

表 6-1: 種々の物質のエネルギー・ギャップの実験値と計算値 (eV)。a) Zhu and Louie: Phys. Rev. B43, 14142 (1991).
b) Godby, Schluter and Sham: Phys. Rev. B37, 10159 (1988).

	LDA	GW	実験値
C (diamond)	3.90 ^{b)}	5.33 ^{b)}	5.48
Si	0.54 ^{a)}	1.38 ^{a)} , 1.24 ^{b)}	1.17
LiCl	6.07 ^{a)}	9.21 ^{a)}	9.40
AlAs	1.25 ^{a)} , 1.37 ^{b)}	2.06 ^{a)} , 2.18 ^{b)}	2.23
GaAs	0.37 ^{a)} , 0.67 ^{b)}	1.29 ^{a)} , 1.58 ^{b)}	1.52
InAs	-0.39 ^{a)}	0.40 ^{a)}	0.41
InSb	-0.51 ^{a)}	0.18 ^{a)}	0.23

$$\Sigma(1,2) = i \int d(3,4) G(1,3) W(4,1^+)$$

となる。【 対応するファインマン図形を描いてみよう。】 自己エネルギーが G と W の積の形になっているので、GW近似の名前がついている。

ここで注意すべきことがある。ひとつはバーテクス関数に対する補正である。上の (6-13) で得られた自己エネルギーを (6-11) のバーテクス関数に対する表式に代入しなおせば第2項は決してゼロではない。バーテクス関数は1ではないのである。その意味でGW近似では、自己無撞着に解くべき方程式群が自己無撞着に解かれていない。バーテクス補正の必要がある。しかしバーテクス関数に対して進んだ近似を採用すれば、それはまた自己エネルギーを変化させるので、自己無撞着な解を得ることは容易ではない。

GW近似を用いて実際の物質のエネルギー・ギャップを計算した例を表に示す。

LDA近似での実験値との不一致は劇的に改善される。またエネルギー・ギャップだけでなく、バンド幅などについてもGW近似はLDA近似よりも実験値に近い結果を与える。しかし、GW近似には上で述べたバーテクス補正に加えて、もうひとつの問題もある。現在のGW近似計算では、LDA近似あるいはGGA近似で現れたKohn-Sham 方程式の固有状態の波動関数と固有値を用いて、グリーン関数を計算し、それから分極関数、動的遮蔽クーロン相互作用、自己エネルギーを計算する。その自己エネルギーを用いて、Kohn-Sham 固有値に対する1次の摂動を行い、新たな固有値（準粒子エネルギー）を求めている。表の値はそうした計算の結果である。本来的には、出てきた自己エネルギーを用いて、グリーン関数を再度計算し、分極関数、 W 、自己エネルギー、...、と計算を無撞着に進めるべきものである。そうした計算を進めると実験値との一致は悪くなるとの報告も最近なされた (Schone and Eguiluz: Phys. Rev. Lett. 81, 1662 (1998); *ibid.*, 83, 241 (1999))。これはやはり根源的にはバーテクス補正の問題と絡み合った問題であり、今後解決すべき大きな課題であろう。

以上は1電子励起スペクトルを求める問題であったが、2電子励起スペクトル（例えば励起子スペクトルなど）を計算するには2電子グリーン関数に対する計算を行う必要がある。それはBethe-Salpeter 方程式を解くことに他ならないが、実際の物質に対しての試みもいくつか報告されている。

6.3 量子モンテカルロ法

さて第2の問題、電子相関の効果が重要であると思われる系についてのLDAとGGAの限界、についての解決策は未だわかっていない。密度汎関数法の枠内で近似を上げれば正しい解に到達できるのかの見通しはない。原理的には到達できるはずであるが、efficient な近似が編み出せるかが問題である。密度汎関数法の今までのや

り方は、近似的なハミルトニアンを導入して、それをともかくも厳密に正確に解く、というものであった。別のアプローチとしては、ハミルトニアンはともかくも正しい多体のハミルトニアン (1-2)

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

を考え、正確な多体の波動関数を何とかして計算しよう、というものがある。そのアプローチのひとつが、いわゆる量子モンテカルロ法である。この手法は、既に述べたように、電子ガスという比較的簡単な系については計算が実行されている。しかし、実際の物質に対してはまだまだ信頼できる結果は得られていない。¹¹ ここでは、その方法の概略を述べ将来への布石としよう。

多電子系のハミルトニアン (1-2) で決まる Schrödinger 方程式の解 Ψ がもしわかったとしても、物理量 $\mathcal{A}$ を計算するためにはその物理量の期待値を、波動関数を用いて計算せねばならない。電子数が N だとすると $3N$ 次元の自由度についての積分

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} \Psi^* \mathcal{A} \Psi \quad (6-13)$$

を実行する必要がある。それは決して易しいことではない。 Ψ を解析的に求めることは不可能であるから、通常は $3N$ 次元の変数の関数として数値的に（求められるものならば）求められる。その $3N$ 次元の数値積分は通常のやり方では実行不可能である。それを可能にしたのがモンテカルロ (Monte Carlo) 法である。それは基本的に (6-13) の連続量の積分を離散的な n_s 点での値の和で近似する試みである。

$$\langle \mathcal{A} \rangle \cong \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} \Psi^*(\mathbf{Q}_i) \mathcal{A} \Psi(\mathbf{Q}_i) W_i \quad (6-14)$$

ここで $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$ をまとめて $\mathbf{Q}$ と書いた。 W_i は各離散的な点での重みである。数値積分でよく登場するガウス公式とかシンプソン公式とかもこの形をしている。しかし $3N$ 次元でその公式を適用するのは実際的ではない。いわゆるモンテカルロ法では、離散的な点がある種の処方箋に従って次々と選びだし、(6-14) に従って積分値を推定する。 n_s が十分大きいならば、推定値は正しい積分値に収束するであろう。しかし必ずそこには $\sqrt{n_s}$ に比例する分散が生じる。その分散を小さくする方法があるならば、少ない n_s 点でも正しい積分値に近づけることになる。しばしば使われるそうした処方箋のひとつに Metropolis 法¹² がある。そこではまず “importance sampling” という概念が導入される。 $3N$ 次元の位相空間の各点を平等にサンプル点として採用するわけではなく、積分値に寄与する点を重点的にサンプリングしようという意味である。すなわち

$$\langle \mathcal{A} \rangle \cong \int d\mu(\mathbf{Q}) \Psi^* \mathcal{A} \Psi \quad (6-15)$$

なる積分を考え、この積分を (6-14) のように離散化して値を推定するのである。そのときの “importance function” として使われるのが波動関数の絶対値の大きさである。

$$d\mu(\mathbf{Q}) = |\Psi(\mathbf{Q})|^2 d\mathbf{Q} \quad (6-16)$$

すなわち求めたい積分値に寄与するのは、波動関数の絶対値の2乗が大きな値をもつ位相空間の点であるから、そこからサンプル点を取ってこようというものである。具体的にサンプル点を次々と選んでいくやり方にはいくつかの工夫がいる。離散的な和が漸近的に (6-15) に近づいていくやり方でなくてはならない。詳しくは脚注の文献を参照されたい。

¹¹ 電子モンテカルロ法の中にも、波動関数の形を仮定してしまう変分モンテカルロ法というものがある。その方法で実際の物質を計算した例は、例えば S. Fahy, X. W. Wang, and S. G. Louie, *Physical Review B* **42**, 3503 (1990)、とそこでの文献を参照されたい。また、波動関数の形そのものを、時間的に依存した Schrödinger 方程式を解いて求めていく手法 (Green 関数モンテカルロ法、あるいは拡散モンテカルロ法とよばれる。最近の計算例として、L. Mitas, *Computer Physics Communications* **96**, 107 (1996)。

¹² N. Metropolis et al., *Journal of Chemical Physics*, **21**, 1087 (1953)。あるいは教科書として、例えば、Binder and Heermann, “Monte Carlo Simulations in Statistical Physics (Springer, Berlin, 1988)。

6.3.1 変分モンテカルロ法

いろいろな多次元空間積分をモンテカルロ法で計算するやり方は概観したが、それでは肝心の波動関数そのものはどのように求めたら良いのだろうか。一番簡単なやり方は、波動関数の形を仮定し、そこに適当なパラメータを導入し、全エネルギーが最小になるようにパラメータを定めるものである。最初に仮定した波動関数の形の範囲では、Schrödinger 方程式の解に最も近いものが得られるはずである。¹³ このように波動関数を求めるやり方を変分モンテカルロ法という。今最もよく使われる変分波動関数は次のような Jastrow 型のものである。

$$\Psi_T(\mathbf{Q}) = D(\mathbf{Q})\Psi_J(\mathbf{Q}) \quad (6-17)$$

まず第1項の $D(\mathbf{Q})$ は Hartree-Fock 近似で登場した Slater 行列式 (2-3) である。そこに登場する1電子軌道については、Hartree-Fock 近似で求めるなり、あるいは前セクションで登場した密度汎関数法の LDA 近似なり GGA 近似なりの Kohn-Sham 軌道を用いることができる。一般に1電子軌道はスピンの向きに依存しているので、Slater 行列式 $D(\mathbf{Q})$ はそれぞれの向きのスピン軌道で構成されたふたつの Slater 行列式 $d_\uparrow, d_\downarrow$ の積で書ける。

$$D(\mathbf{Q}) = d_\uparrow(\mathbf{Q}) d_\downarrow(\mathbf{Q})$$

Hartree-Fock 近似を越えた相関効果を考慮するために、(6-17) では Ψ_J が Slater 行列式に掛かっている。 Ψ_J は、

$$\Psi_J(\mathbf{Q}) = \exp \left[\sum_{i\sigma} \chi_\sigma(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{(i\sigma) \neq (j\sigma')} u_{\sigma\sigma'}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] \quad (6-18)$$

という形で与えられる。第1項の χ は後で説明するとして、重要な相関項は $u_{\sigma\sigma'}$ で与えられる項である。この $u_{\sigma\sigma'}(r)$ は概ね正の値をもち、しかも r の関数として減少関数とする。そうすると2つの電子が近傍に来る確率が小さくなり、その結果 $\mathcal{H}_e$ の第2項、電子相互作用のエネルギーは小さくなる。しかし運動エネルギーはその結果として大きくなる可能性があるので、 u の形は変分的に決める必要がある。

通常用いられる u の形は

$$u(r) = A \frac{(1 - e^{-r/F})}{r} \quad (6-19)$$

のようなものである。 A, F は変分パラメータである。基本的に A, F を各スピン配置について、全エネルギーを最小にするように定めるわけである。しかし u はある極限では決まった値を持つ必要がある。ひとつの極限はカスプ条件とよばれるものである。すなわち2つの電子の距離が0に近づいたとき、クーロン・エネルギーは負の無限大に発散する。全エネルギーが発散しない理由は、その場合運動エネルギーが正の無限大に発散するためである。両者の発散の程度は一致しなければいけない。そのための条件がカスプ条件である。具体的には

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=0} = \begin{cases} -\frac{1}{2} & \text{for opposite spin} \\ -\frac{1}{4} & \text{for parallel spin} \end{cases}$$

となる。従って上の A, F の変分パラメータの内独立なものは1つとなる。

最初の $\sum_{i\sigma} \chi_\sigma(\mathbf{r}_i)$ の項は実は Slater 行列式の中に押し込めることができる。Slater 行列式に登場する1電子軌道 $\phi_\sigma(r)$ の代わりに、 $\phi_\sigma(r) \exp(\chi_\sigma(r))$ とおけばいいだけである。しかしここではそれを変分パラメータとして残しておく。というのは、Slater 行列式を密度汎関数法の Kohn-Sham 軌道で構成した場合、それから計算される1電子密度分布は正しい値に近いことが知られている。そこで χ を u の導入によってずれた電子密度分布を補正する変分自由度として残しておくことが、しばしば行われている。

6.3.2 グリーン関数 (拡散) モンテカルロ法

変分モンテカルロ計算では、物理的には意味付けはあるかもしれないが、厳密な意味では正当化されない波動関数の形を仮定して、計算を行っている。もう少し厳密な取り扱いはいできないだろうか。それがグリーン関数 (拡

¹³Schrödinger 方程式とは、全エネルギーを波動関数について変分した Euler 方程式に他ならないことを思い出そう。

散) モンテカルロ計算である。要は Schrödinger 方程式を解けばよいのである：

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \mathcal{H}\Phi$$

しかしそれは、言うは易く行うは難し、である。しかしこの時間を虚数の時間に見たらどうだろうか。

$$\tau = it \quad (6-20)$$

そうすると Schrödinger 方程式は

$$-\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \tau} = \mathcal{H}\Phi \quad (6-21)$$

あるいは積分して

$$\Phi(\mathbf{Q}, \tau) = e^{-(\tau/\hbar)\mathcal{H}}\Phi(\mathbf{Q}, 0) \quad (6-22)$$

である。最初の虚時刻 0 での波動関数として何らかの試行関数 Ψ_T を考えよう。この試行関数はハミルトニアン $\mathcal{H}$ の正しい固有関数 Ψ_k で展開されるはずである。

$$\Psi_T(\mathbf{Q}) = \sum_k C_k \Psi_k$$

従ってその時間発展は、

$$\Phi(\mathbf{Q}, \tau) = \sum_n C_k e^{-(\tau E_k)/\hbar} \Psi_k(\mathbf{Q})$$

となる。ここで E_k は固有値方程式 $\mathcal{H}\Psi_k = E_k \Psi_k$ の固有値である。ここでこの虚時間での時間発展を十分な時間だけ追いかけていく。そうすると高いエネルギー固有値を持つ状態は減衰していき、残るのは基底状態だけである。

$$\Phi(\mathbf{Q}, t) \cong e^{-(\tau E_0)/\hbar} \Psi_0(\mathbf{Q}) \quad (6-23)$$

すなわち多電子系ハミルトニアン $\mathcal{H}$ の基底状態が求められることになる。

具体的な時間発展の式を導いておこう。波動関数自身の時間発展を追いかけてもいいが、実際上は確率密度関数

$$f(\mathbf{Q}, \tau) \equiv \Phi(\mathbf{Q}, \tau) \Psi_T(\mathbf{Q}) \quad (6-24)$$

の時間発展を追いかける。エネルギーの原点を E_{ref} にずらし、¹⁴ Φ に対する虚時間での Schrödinger 方程式を用いると、

$$\frac{\partial f(\mathbf{Q}, \tau)}{\partial \tau} = D\nabla^2 f - D\nabla \cdot [f \mathbf{F}(\mathbf{Q})] + \frac{1}{\hbar} \left\{ E_{ref} - \frac{\mathcal{H}\Psi_T}{\Psi_T} \right\} f \quad (6-25)$$

を得る。ここで

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) \equiv \nabla \ln \Psi_T^2 \quad (6-26)$$

である。拡散方程式に似た形の方程式が得られた。これが拡散モンテカルロの名前の由来である。

しかしこの拡散方程式 (6-25) は古典的な拡散方程式とは異なる。確率密度関数は正值確定ではない。マイナスになることもあるし、フェルミオン系なので、どこかでノードを持つだろう。その場合に (6-25) を解いていくことは極めて困難である。現在では **fixed node approximation** と称して、最初の試行関数 Ψ_T とノードの位置は変わらないとして、計算を実行する近似が行われている。

¹⁴通常の計算では、時刻 0 の試行関数 $\Phi(\mathbf{Q}, 0) = \Psi_T(\mathbf{Q})$ として前節の変分モンテカルロ計算で得られた波動関数を用いる。従ってその固有エネルギー E_T を E_{ref} としてエネルギーの原点をずらしておいた方が、数値計算上は便利である。

7 大規模計算に向けて

さて前節までに説明した密度汎関数法あるいはGW近似で実際の物質を扱う場合、計算規模はどうしても大きくなる。通常の結晶ならば、単位格子に含まれる原子の数は高々20～30個であり、関与する電子状態の数も高がしている（それでも充分大規模な計算ではあるが）。しかし物の境界である表面とか界面では、扱うべき原子数は飛躍的に増大する（原理的に云えば、周期的境界条件が失われているので無限大個の原子を扱うことになるというわけではない）。また生体物質、高分子などの原子構造、電子状態を調べようとすると、すぐに何百、何千の原子を扱う必要がでてくる。大規模な計算を効率よく行う“技術”が必要となる。“技術”と云ったが、それは凝縮物質の電子の振る舞い、イオンの運動の本質をうまく利用した計算手法のことである。本節ではそうした“技術”のいくつかを説明する。

7.1 擬ポテンシャル

7.1.1 擬ポテンシャル（Pseudo-potential）の概念

Kohn-Sham 方程式を解くことを考えよう。直接解こうとすると、それは3次元の微分方程式を解くことになる。しかしそれを数値的に行うのは得策ではなく、通常は基底関数系 $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ を導入し、波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ をその基底関数で展開する。

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) C_{i\mu} \quad (7-1)$$

この展開により、微分方程式は行列方程式に変形される。

$$\sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} = \epsilon_i \sum_{\mu'} S_{\mu\mu'} C_{i\mu'} \quad (7-2)$$

ここで $H_{\mu\mu'}$ はハミルトニアン of the 行列表示であり、 $S_{\mu\mu'}$ は重なり行列である。基底関数系としてはいくつかの取り方があるが、重要なことは完全系を成していること、完全性を系統的に増強できることである。その意味で平面波基底 $\{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}$ は最も素直な基底関数系と言える。

さてそれでは具体的に、平面波による波動関数の展開は、どの程度の数の平面波を必要とするかを考えてみよう。例えばナトリウム金属を例にとると、体心立方格子を組んでいて最近接原子間の距離は大体 $b = 3.7 \text{ \AA}$ である。その一番下の $1s$ 軌道は水素原子のポテンシャルが11倍強くなったようなものなので、水素原子のボア半径 $0.529 \text{ \AA}$ の大体11分の1、 $a = 0.05 \text{ \AA}$ くらいと考えられる。この実空間で急峻な関数を平面波 $\{\exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r})\}$ で展開するわけである（結晶の場合を考えているので逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ が登場した）。展開には、 $2\pi/a$ ぐらいの波数の波が必要になる。一方、一番小さい逆格子ベクトルの大きさは $2\pi/b$ の程度なので、平面波展開に必要な $\mathbf{G}$ の数は $(b/a)^3 = 405,224$ 個ということになる。莫大な数である。しかしちょっと考えてみると、ナトリウム原子の $1s$ 状態のエネルギーは水素類似と考えると、 11^2 倍だけ深くなる、つまり $-121 \text{ Ryd} = -1645 \text{ eV}$ 。一方一番外側の $3s$ 状態のエネルギーは -2 eV ぐらいである。そして金属性なりの物性を担っているのは主にこの $3s$ 状態であろう。1000倍くらい深いエネルギーを持ち、その波動関数の広がり原子間距離の100分の1程度の $1s$ 状態がナトリウム金属の物性を左右するとは考えられない。そこで $3s$ 状態だけを平面波で展開しようとする $3s$ 軌道の広がり最近接の原子間距離の半分の程度。ですから必要な平面波、逆格子ベクトルの数は $2^3 = 8$ 個程度になるわけである。劇的な減少といえる。殆ど自由電子のモデル（Nearly Free Electron model）というのが金属に対する悪くない近似だったことを思い起こせば、おそらくは、 $1s$ などの殻電子（core electron）の軌道は忘れて、外側の軌道、価電子（valence electron）の軌道だけを考慮して、計算の効率を上げることは正しい方策であるように思われる。その方針に従って考え出されたのが擬ポテンシャルの概念である。

擬ポテンシャルの概念自体は60年代からある。それが80年代、90年代に洗練化され、Car-Parrinello法とい

う最近の計算手法（後述）と結合して大きな成功をおさめている。何らかの周期性のある（例えば結晶）の系での固有関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を平面波で展開することを考える。ここで量子数 i は 結晶内波数 $\mathbf{k}$ とそれ以外の量子数である： $i = (\mathbf{k}, n)$ 。すると逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ を用いて、

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}) C_{n\mu} \quad (7-3)$$

と展開できる。ここで直交化された平面波（Orthogonalized Plane Wave; OPW）というものを考えてみよう。その際にはさきほど出てきた殻電子（core electron）の状態という概念がどうしても必要になる。つまり物性に与しない電子状態、原子核に近い軌道を持つ電子状態、というものを導入する必要がある。こういう曖昧な言い方ではなくてもっときちっとした定義がないのか、ということはありません。殻電子という概念自体が曖昧だから。物性に与しない、と云ったって少しは関与するはずです。だからもう少しきちっとした言い方をすると、考えたい物質の考えたい物性について、必要なだけの正確さ（精度）で、ある物理量を計算するときに、考えなくてもよい電子状態のことを殻電子の状態、というふうに云える。だから場合によって、研究のテーマによって殻電子というものは違ってくる。

それはさておき、殻電子というものを何とか定義できたら、その結晶内での波動関数を $b_{\mathbf{k}c}(\mathbf{r})$ と書こう。それは通常原子核のそばに振幅をもつので、孤立原子の軌道 $b_c(\mathbf{r})$ の重ね合わせで書けるだろう。全体として Bloch の条件を満たすような重ね合わせは、

$$b_{\mathbf{k}c}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} b_c(\mathbf{r} - \mathbf{l}) \quad (7-4)$$

ここで $\mathbf{l}$ は格子ベクトルである。これは、単位胞に原子が 1 個ある場合の表式であるが複数個ある場合への拡張は殆ど自明なので省略する。すると今考えたいもっとエネルギー的に上の状態（価電子状態）は、これと直交しなければならない。そこで OPW として

$$\zeta_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \sum_c b_{\mathbf{k}c}(\mathbf{r}) \langle b_{\mathbf{k}c} | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rangle \quad (7-5)$$

を考えることができる。

そして求めたい波動関数を (7-3) ではなく

$$\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \zeta_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{\mu}} C_{n\mu} \quad (7-6)$$

と展開するのである。この展開はきわめて速やかに収束する。あるいは上のナトリウム原子の軌道の広がり議論から考えて、速やかに収束するはずである。それをみるにはまず (7-6) がある決まった係数 $C_{i\mu}$ をもった正確な解であるとしよう。その対応物として、同じ係数をもった

$$\phi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\mu}) \cdot \mathbf{r}) C_{n\mu} \quad (7-7)$$

を考える。すると Kohn-Sham 方程式、

$$H\psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}n}\psi_{\mathbf{k}n} \quad (7-8)$$

は

$$(H + V_{ad})\phi_{\mathbf{k}n} = \varepsilon_{\mathbf{k}n}\phi_{\mathbf{k}n} \quad (7-9)$$

となる。¹⁵ つまりもともとのシュレディンガー方程式はなにか特別なポテンシャル V_{ad} （といってもオペレーターだが）を付け加えたハミルトニアンでの固有値問題に変換された。そこでの波動関数 ϕ は平面波で展開され、速や

¹⁵ 詳しくかくと、

$$\psi_{\mathbf{k}n} = \phi_{\mathbf{k}n} - \sum_c \langle b_{\mathbf{k}c} | \phi_{\mathbf{k}n} \rangle b_{\mathbf{k}c}$$

かに収束する（はずである）。もともとのハミルトニアンに含まれていたポテンシャル V とこの余計なポテンシャル V_{ad} を加えた $V + V_{ad}$ のことを擬ポテンシャル（pseudo-potential）、 ϕ のことを擬波動関数（pseudo wave function）という。この擬ポテンシャルは非局所的な演算子である：

$$V_{ad}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \sum_c (\epsilon_{\mathbf{k}_n} - \epsilon_{\mathbf{k}_c}) b_{\mathbf{k}_c}(\mathbf{r}) b_{\mathbf{k}_c}^*(\mathbf{r}') \quad (7-10)$$

として

$$V_{ad} \phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}) = \int V_{ad}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (7-11)$$

のように作用する。もしも $b_{\mathbf{k}_c}$ が原子の殻軌道 $b_c(\mathbf{r})$ でよく記述されるなら、(7-10) の c 和は各軌道角運動量についての和になる。したがって V_{ad} は求めようとしている結晶内波動関数の対称性が異なれば、全く違ったポテンシャルとなる。一般に V_{ad} は正であり【なぜか？直感的理由を述べよ。】、マイナスの V とキャンセルして小さくなる。

実は注意しなければいけないのは、擬ポテンシャルはユニークでは無い、何でもありなのは、エネルギー固有値（バンドエネルギー）を求めたい場合だけだということである。波動関数自身が必要な場合は注意を要する。 V_{ad} の取り方によって擬波動関数は変わってくる。いろいろな物理量を計算するときは波動関数が必要なわけで、その場合は V_{ad} をうまく取らねばならない。原子核の近くまで正しい波動関数を得ることは擬ポテンシャルのアプローチでは無理だが、ある程度外側の振舞いは正しく求めたい。こうした要請に応えたのが、ノルム保存の擬ポテンシャルというものである。

7.1.2 ノルム保存擬ポテンシャル

擬波動関数を用いて計算した物理量が、本物の波動関数を用いたものと同一の結果を与えるにはどうしたらいいだろうか。計算したい物理量が凝縮物質の物性であるならば、原子核ないしは殻電子の分布領域（内殻領域）の外側、価電子の分布領域で本物の波動関数と擬波動関数が一致すればよいのではないだろうか。これがノルム保存擬ポテンシャルの始まりとなった発想である。

今ひとつの原子を考え、その内殻領域の半径を r_c としよう。内殻の外領域 $r > r_c$ で価電子状態の本物の波動関数 $\phi_t(\mathbf{r})$ に一致し、 $r < r_c$ では節を持たないような擬波動関数 $\phi_{ps}(\mathbf{r})$ を与える擬ポテンシャルがあったとしよう。一般に節のない波動関数は最低エネルギー状態になるので、そのような擬ポテンシャルでは、価電子状態が最低エネルギー状態として与えられることになる。殻電子状態は問題から除外されることになる。また殻電子状態に比べてエネルギー固有値の浅い価電子状態が最低エネルギー状態となっているのならば、そのポテンシャルは本当のポテンシャルに比べて浅くなっている、実空間での変化が緩やかになっていることが期待できる。平面波による波動関数の展開、ポテンシャルの展開が容易に行われるはずである。一方、密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式では、ポテンシャルは 1 電子密度の汎関数として与えられ、その 1 電子密度は解いた波動関数の 2 乗の和とより、

$$\begin{aligned} H\psi_{\mathbf{k}_n} &= H\phi_{\mathbf{k}_n} - \sum_c Hb_{\mathbf{k}_c} \langle b_{\mathbf{k}_c} | \phi_{\mathbf{k}_n} \rangle \\ &= H\phi_{\mathbf{k}_n} - \sum_c \epsilon_{\mathbf{k}_c} b_{\mathbf{k}_c} \langle b_{\mathbf{k}_c} | \phi_{\mathbf{k}_n} \rangle \\ \epsilon_{\mathbf{k}_n} \psi_{\mathbf{k}_n} &= \epsilon_{\mathbf{k}_n} \phi_{\mathbf{k}_n} - \epsilon_{\mathbf{k}_n} \sum_c b_{\mathbf{k}_c} \langle b_{\mathbf{k}_c} | \phi_{\mathbf{k}_n} \rangle \end{aligned}$$

である。従って V_{ad} として

$$(V_{ad} \phi_{\mathbf{k}_n})(\mathbf{r}) = \sum_c (\epsilon_{\mathbf{k}_n} - \epsilon_{\mathbf{k}_c}) \langle b_{\mathbf{k}_c} | \phi_{\mathbf{k}_n} \rangle b_{\mathbf{k}_c}(\mathbf{r})$$

と定義すれば (7-9) は導かれる。

して求められる。従って擬ポテンシャルを用いる時には、その擬ポテンシャルを用いて解かれた擬波動関数は、内殻領域の外側で本物の波動関数と一致していることが、内殻領域の外側で正しいポテンシャルが与えられるための条件である。また $r < r_c$ の領域でも擬波動関数のノルム（内殻での積分値）と本物の波動関数のノルムは一致している必要がある。さもないと静電ポテンシャルが正しく与えられない（ガウスの定理）。以上、擬ポテンシャルに対する条件をまとめると、

1. 擬波動関数は $r < r_c$ で節をもたない。
2. $r > r_c$ では $\phi_{ps}(\mathbf{r}) = \phi_t(\mathbf{r})$ 。
3. ノルム保存が成り立っている：

$$\int_{r < r_c} d\mathbf{r} |\phi_{ps}(\mathbf{r})|^2 = \int_{r < r_c} d\mathbf{r} |\phi_t(\mathbf{r})|^2 \quad (7-12)$$

となる。3つ目の条件がノルム保存擬ポテンシャルの名前の由来である。

ノルム保存の条件 (7-12) にはもう少し別の意味もある。原子に対するシュレディンガー方程式あるいは Kohn-Sham 方程式は変数分離できて、動径波動関数 $R_l(r)$ に対する方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + v(r) \right] r R_l(r; \epsilon) = \epsilon r R_l(r; \epsilon) \quad (7-13)$$

の形になる。両辺を ϵ について微分すると、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + v(r) \right] r \dot{R}_l(r; \epsilon) = r R_l(r; \epsilon) + \epsilon r \dot{R}_l(r; \epsilon) \quad (7-14)$$

が得られる。ここで $\dot{R}_l(r; \epsilon) = \partial R_l(r; \epsilon) / \partial \epsilon$ である。(7-14) に左から $r R_l$ をかけ、それから (7-13) に左から $r \dot{R}$ をかけたものを引くことにより、

$$[r R_l(r; \epsilon)]^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[r R_l(r; \epsilon) \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \dot{R}_l(r; \epsilon) - r \dot{R}_l(r; \epsilon) \frac{\partial^2}{\partial r^2} r R_l(r; \epsilon) \right] \quad (7-15)$$

を得る。この式の両辺を 0 から r_c まで積分すると（第1項を2度部分積分）、

$$\int_0^{r_c} dr \{r R_l(r; \epsilon)\}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\{r_c R_l(r_c; \epsilon)\}^2 \frac{\partial}{\partial \epsilon} \frac{d}{dr} \ln R_l(r; \epsilon) \right]_{r=r_c} \quad (7-16)$$

を得る。右辺に表われる動径波動関数の対数微分は、散乱の位相シフトを決めている（量子力学の教科書参照）。凝縮物質内での電子状態を求めることは、真空での固有状態（すなわち平面波状態）が原子との散乱によってどのように変調されるかを求めることでもある。擬ポテンシャルに対する、前述の2と3の条件は、内殻領域からの散乱が、本物のポテンシャルと擬ポテンシャルで同一であることを保証している。また (7-16) からわかることは、その散乱体としての性質が、エネルギー ϵ をもつ電子ばかりでなく、それからずれたエネルギーをもつ電子に対しても、本物ポテンシャルと擬ポテンシャルで同一であることを示唆している。凝縮物質の中では、孤立原子の場合と異なるエネルギー固有値をもつはずなので、この異なるエネルギー領域に対する、散乱問題の同等性は重要である。

さて以上は孤立原子に対する本物ポテンシャルと擬ポテンシャルの議論である。凝縮物質の中では価電子状態は孤立原子の場合とは大きく異なる。従って上の擬ポテンシャルをそのまま使うことはできない。しかし殻電子の状態は孤立した原子でも凝縮物質でも変わらないと期待される（Frozen core の近似）。そこで、孤立原子で作った擬ポテンシャルから、価電子部分の寄与を取り除いたイオンの擬ポテンシャルを作り、それを実際の凝縮物質での原子配置のように置き、価電子状態を新たに解けば、凝縮物質での（価）電子状態が求まるはずである。孤立原子の擬ポテンシャルからイオンの擬ポテンシャルを作るには以下のようにすればよい。原子の擬ポテンシャル

を $v_l^{atom}(r)$ としよう。ここで前述したように擬ポテンシャルは各軌道 l に依存したものとなる。原子の擬波動関数から得られた価電子密度を $n_v(r)$ として、

$$v_l^{ion}(r) = v_l^{atom}(r) - e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n_v(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \mu_{XC}[n_c(r) + n_v(r)] + \mu_{XC}[n_c(r)] \quad (7-17)$$

を用意すればこれがイオンの擬ポテンシャルとみなせる。ここで $n_c(r)$ は内殻電子の密度分布である。交換相関ポテンシャル μ_{XC} は電子密度に対して非線形であるが、もし $n_v(r)$ と $n_c(r)$ が空間的に離れているならば、

$$\mu_{XC}[n_c(r) + n_v(r)] \cong \mu_{XC}[n_c(r)] + \mu_{XC}[n_v(r)] \quad (7-18)$$

となり、(7-17) のイオン擬ポテンシャルには 内殻電子密度はいっさい顔を出さない。典型的な半導体などではそうした取り扱いで充分であるが、そうでない物質群もいくつかある。その場合には殻電子を効率よく扱う手法が必要になる（部分内殻補正の方法）。

擬ポテンシャルが、内殻領域の外で正しい波動関数を与えるように課した条件が、前述のノルム保存の3つの条件であった。この条件を課してもまだ擬ポテンシャルはユニーク（一意的）には決まらない。そのため、より効率的な擬ポテンシャル、「柔らかポテンシャル」、「超柔らかポテンシャル」、などの開発が今でも行われている。

7.2 再帰的エネルギー極小化

さて適当な基底関数系 $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ の導入により波動関数 $\psi_i(\mathbf{r})$ を (7-1) のように展開

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) C_{i\mu}$$

すると、Kohn-Sham 方程式は (7-2) のような行列方程式

$$\sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} = \epsilon_i C_{i\mu}$$

になった（簡単のため重なり行列を 1 とした：例えば平面波基底の場合）。通常この方程式を解くためには、行列を計算し、行列式（永年方程式）を解いて、固有値と固有ベクトルを求める。しかし計算が大規模になると、行列の次元 M は莫大なものとなる。数値計算を行うときに、行列要素の収納場所は M^2 に比例し、対角化のための計算時間は通常 M^3 に比例する。系が大きくなると急激に計算が困難になる所以である。そこで問題 (7-2) を別の視点から眺めよう。密度汎関数法によれば、与えられた外部ポテンシャル（原子核からのポテンシャルあるいはイオン擬ポテンシャル）のもとでの電子系の基底状態のエネルギーは正しい基底状態の 1 電子密度に対して最小値をとる。一方、1 電子密度は Kohn-Sham 方程式の占有された軌道の波動関数から作られる。従って電子系の全エネルギーは、 i を占有された Kohn-Sham 方程式の固有状態として、(7-1) の $\{C_{i\mu}\}$ の関数と考えることができる。それを $E[\{C_{i\mu}\}]$ と書くことにすると、Kohn-Sham 方程式を解く、あるいは行列方程式 (7-2) を解く、ということは、 $E[\{C_{i\mu}\}]$ を最小にする $\{C_{i\mu}\}$ を求めるという最適化問題を解くということと同じである。行列方程式 (7-2) は実際そうした最適化問題を変分原理で解く際の Euler 方程式に他ならない。すなわち、規格化条件

$$\sum_{\mu} C_{i\mu}^* C_{i\mu} = 1$$

のもとで $E[\{C_{i\mu}\}]$ を最小にするには、 λ を Lagrange の未定乗数として、

$$\frac{\partial}{\partial C_{i\mu}^*} \left(E[\{C_{i\mu}\}] - \lambda \sum_{\mu'} C_{i\mu'}^* C_{i\mu'} \right) = 0$$

である。ここで、

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial C_{i\mu}^*} &= \int d\mathbf{r} \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \cdot \frac{\partial \psi_i^*(\mathbf{r})}{\partial C_{i\mu}^*} = \int d\mathbf{r} \chi_\mu(\mathbf{r}) H \psi_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'}\end{aligned}$$

を用いれば、上記の Euler 方程式は

$$\sum_{\mu'} (H_{\mu\mu'} - \lambda \delta_{\mu\mu'}) C_{i\mu'} = 0$$

となり、(7-2) の行列方程式と同等である。 λ は Kohn-Sham 方程式の固有値となっている。

さて最適化問題を解く手法にはいくつかある（例えば、Press, teukolsky, Vetterling, Flannery: Numerical Recipie, Cambridge, 1992 を参照）。ここではその内の再帰的手法を紹介しよう。まず解 $\{C_{i\mu}\}$ として $\{C_{i\mu}^0\}$ を仮定してみる。すると

$$r_{i\mu}^0 \equiv \sum_{\mu'} (H_{\mu\mu'} - \lambda \delta_{\mu\mu'}) C_{i\mu'}^0$$

は当然ゼロではない。そこで適当な定数 s^0 を用いて、

$$C_{i\mu'}^1 = C_{i\mu'}^0 - s^0 r_{i\mu}^0$$

という新たな解の候補を作ることができる。この手続きを繰り返していけば、より正確な $\{C_{i\mu}\}$ に到達可能である。上の Euler 方程式の表式からわかるように、実は $r_{i\mu}^j$ は、 $\{C_{i\mu}\}$ を一般化座標と考えたとき、その空間の中の全エネルギー $E[\{C_{i\mu}\}]$ の曲面の $\{C_{i\mu}\}$ 方向の勾配になっている。従って上記の手続きは、一般的な最小値問題を、最急降下法（Steepest Decent 法）で解いていることになる。

再帰的最小化の手法は最急降下法が最良の方法ではない。特にエネルギー曲面が狭い谷の形状を持っているときには、最急降下法はしばしば無力である。そうした場合の方法として、共役勾配法（Conjugate Gradient）法が知られている。これはエネルギー曲面を下り降りるときに、最急降下法のように最大の傾斜方向に降りるのではなく、何回かの方向探索の内に、極小に到達できるような方向（共役な方向）に降りる、というものである。詳細は参考文献に譲るが、凝縮物質での電子状態計算では、概して良い結果を与えている。

エネルギー曲面が複雑で、いくつもの極小点がある場合には、そのうちの最小点に行き着くのは容易ではない。勾配だけを考えると、最小ではない極小点に捕らえられてしまう可能性が高くなる。それを避けるために考え出されたのが 仮想焼き鈍し法（Simulated Annealing）法である。これは一般化座標に仮想的な運動エネルギーを与え、その運動エネルギーから定義されるような仮想的な温度のもとで、エネルギー $E[\{C_{i\mu}\}]$ の変化を追っていき、適当なところで温度を下げて最小点に到達しようというものである。（仮想）温度を挙げて、最小ではない極小点に捕らえられるのを防いでいる。この方法を凝縮物質の電子状態計算に初めて応用したのは、R. Car と M. Parrinello である（Car and Parrinello: Phys. Rev. Lett., 55, 2471 (1985)）。彼らは Kohn-Sham 方程式を解くために次のような Lagrangean を導入した。

$$L = \eta \sum_i \sum_\mu |\dot{C}_{i\mu}|^2 - E[\{C_{i\mu}\}] + \sum_{ij} \left\{ \sum_\mu C_{i\mu}^* C_{j\mu} - \delta_{ij} \right\} \lambda_{ij} \quad (7-19)$$

ここで $\dot{C}_{i\mu} = dC_{i\mu}/dt$ は仮想的な係数の速度であり、 η は仮想的なその質量である。この Lagrangean から運動方程式を導くことができる。

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{C}_{i\mu}^*} - \frac{\partial L}{\partial C_{i\mu}^*}$$

より、

$$\eta \ddot{C}_{i\mu} = - \sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} + \sum_j C_{j\mu} \lambda_{ji} \quad (7-20)$$

を得る。もし $\{C_{i\mu}\}$ の仮想的運動が止まれば (7-20) の左辺は 0 となり、

$$\sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} - \sum_j C_{j\mu} \lambda_{ji} = 0 \quad (7-21)$$

が得られる。これは Kohn-Sham 方程式を行列表示したものにほかならない。(λ_{ij} が対角化されていないが、これは $E[\{C_{i\mu}\}]$ が電子密度のみの汎関数であり、Kohn-Sham 方程式の固有状態間のユニタリー変換に対して不変だからである)。具体的には、(7-20) の時間変化を追っていき、適当なところで仮想運動エネルギーを減少させて、最小点に到達させるわけである。

以上簡単に再帰的手法を紹介したが、どの方法がベストかはエネルギー曲面に依るわけで一概には言えない。いくつかの方法を試してみるのが实际的であろう。

7.3 イオンに働く力の計算と Car-Parrinello 法

前節では、主に与えられた原子核配置 (イオン配置) での Kohn-Sham 方程式を解く問題を論じた。それでは原子核配置 (イオン配置) そのものを理論的に決定するのはどうしたらいいだろう。それは原理的には極めてはっきりした問題である。全エネルギーは 1 電子密度の汎関数であったが、原子核 (イオン) の位置 $\{X_u\}$ の関数でもある。ここで u は原子核の種類、座標の成分、をまとめて表している。全エネルギーがこれらの関数であることを

$$E = E[\{\psi_i; X_u\}]$$

と明示しよう。問題は $\{X_u\}$ の関数として全エネルギーを最小化 (極小化) するということである。 $\{X_u\}$ を与えれば、それに対応した Kohn-Sham 方程式を解き、 $\{\psi_i\}$ について E を最小化できる。いくつもの $\{X_u\}$ の組に対してそうした計算を繰り返し、 $\{X_u\}$ 、 $\{\psi_i\}$ の双方に対して全エネルギーを最小化 (極小化) すれば、それが理論的に求めた安定 (準安定) 構造である。しかし通常考えるべき原子核 (イオン) の個数は決して少なくはなく、従って原子核 (イオン) に働く力を計算し、それに従って安定 (準安定) 構造を探索する方が効率的である。

原子核 (の座標成分) に働く力は、上の全エネルギーを X_u で微分すればよい。

$$\frac{d}{dX_u} E[\{\psi_i; X_u\}] = \left[\frac{\partial E}{\partial X_u} \right]_{\psi} + \sum_{i; \text{occupied}} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\delta E}{\delta \psi_i(\mathbf{r})} \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dX_u} + \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} \frac{d\psi_i^*(\mathbf{r})}{dX_u} \right\} \quad (7-22)$$

と計算される。第 1 項は Kohn-Sham 方程式のハミルトニアン H の X_u 依存性に起因する項であり、Hellmann-Feynman 力とよばれている。第 2 項以降は、Kohn-Sham 方程式を解くことによって、間接的に入ってくる ψ_i の X_u 依存性である。あるいは基底関数系が X_u に依存していると、そこからも依存性が生じてくる。さて

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = H \psi_i(\mathbf{r})$$

が成り立っているので、上の力は

$$\frac{d}{dX_u} E[\{\psi_i; X_u\}] = \left[\frac{\partial E}{\partial X_u} \right]_{\psi} + \sum_{i; \text{occupied}} \left\{ \langle \psi_i | H | \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dX_u} \rangle + \langle \frac{d\psi_i^*(\mathbf{r})}{dX_u} | H | \psi_i \rangle \right\} \quad (7-23)$$

と書ける。もしも ψ_i が H の正確な固有状態であるならば、

$$\langle \psi_i | H | \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dX_u} \rangle + \langle \frac{d\psi_i^*(\mathbf{r})}{dX_u} | H | \psi_i \rangle = \epsilon_i \frac{d}{dX_u} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 0$$

なので、Helmann-Feynman 力だけが残る。しかし通常は ψ_i はある基底関数系 $\{\chi_\mu\}$ を用いて、

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) C_{i\mu}$$

と展開されている。従って満たされている関係式は

$$H | \psi_i \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle$$

ではなく、式 (7-2)、すなわち

$$\sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} = \varepsilon_i \sum_{\mu'} S_{\mu\mu'} C_{i\mu'}$$

である。 ψ_i が規格化されている条件

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\mu'} C_{i\mu} S_{\mu\mu'} C_{i\mu'}$$

に注意して式を変形すると、

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | H | \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dX_u} \rangle + \langle \frac{d\psi_i(\mathbf{r})}{dX_u} | H | \psi_i \rangle - \varepsilon_i \frac{d}{dX_u} \langle \psi_i | \psi_i \rangle \\ = \sum_{\mu\mu'} C_{i\mu'}^* C_{i\mu} \left\{ \langle \frac{d\chi_{\mu'}}{dX_u} | H - \varepsilon_i | \chi_{\mu} \rangle + \langle \chi_{\mu'} | H - \varepsilon_i | \frac{d\chi_{\mu}}{dX_u} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (7-24)$$

を得る。この寄与を Pulay 補正とよぶこともある。この Pulay 補正が消える条件は、

1. 基底関数系が X_u に依らない。
2. 基底関数系が完全系を作っている。

のいずれかが満たされれば良い。例えば平面波基底は原子核（イオン）位置に依存していないので、Pulay 補正は消える。いずれにしても、Pulay 補正が残るにせよ消えるにせよ、原子核（イオン）に働く力は上の表式によって計算することが可能である。

さてこの力を用いて、安定（準安定）構造を決定するには通常は次のようなステップをふむ。

1. 原子核（イオン）の座標 $\{X_u\}$ を与え、そこでの Kohn-Sham 方程式を解いて、 $\{\psi_i\}$ について E を最小化する。
2. 得られた $\{\psi_i\}$ を用いて原子核に働く力を計算する。
3. その力に従って、最急降下法、共役勾配法などの再帰的最小化の技法により、新たな原子核の座標 $\{X_u\}$ を得る。
4. 以上の計算を、原子核に働く力が 0 になるまで繰り返し、安定（準安定）構造に到達する。

実際多くの安定（準安定）構造は上のような手続きにより、効率的に求めることができる。この方法は、原子核の配置を与えて、そこで電子状態を計算し、それから次の原子核配置を考えるという意味で、電子系はいつも原子核系に追従している。断熱ポテンシャル面上を沿って、安定（準安定）構造を探索していることになる。

前節で登場した Car-Parrinello 法では、エネルギー極小の探索は断熱ポテンシャル面上に沿って行う必要はない、と考える。(7-19) で導入した Lagrangean に原子核系（イオン系）の自由度も考慮した以下のような Lagrangean を考える。

$$L = \eta \sum_i \sum_{\mu} |\dot{C}_{i\mu}|^2 + \frac{1}{2} \sum_u M_u |\dot{X}_u|^2 - E[\{C_{i\mu}; X_u\}] + \sum_{ij} \left\{ \sum_{\mu} C_{i\mu}^* C_{j\mu} - \delta_{ij} \right\} \lambda_{ij} \quad (7-25)$$

対応する運動方程式は、

$$\eta \ddot{C}_{i\mu} = - \sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} + \sum_j C_{j\mu} \lambda_{ji} \quad (7-26)$$

$$M_u \ddot{X}_u = - \nabla_u E[\{C_{i\mu}; X_u\}] \quad (7-27)$$

という連立方程式になる。Car-Parrinello 法ではこの連立方程式を $\{X_u\}$ と $\{\psi_i\}$ はあたかも独立な変数と考えて、時間発展を追跡していく。適当なところでクエンチ（原子核および電子系の運動エネルギーを減少）させれば、全エネルギー最小（極小）点に到達できる。このような取り扱いでは、 $\{X_u\}$ に対して全エネルギーが波動関数の汎関数として最小化されていない。原子核系と電子系を同時に変化させ、全エネルギーの極小点を探索している。いわば断熱ポテンシャル面から離れて、原子核座標と波動関数の係数の関数としての全エネルギーの最小点を探していることになる。

8 有限温度の第一原理計算

さて以上の議論には温度というものは入ってきていない。Car-Parrinello 法で仮想的な運動エネルギーと仮想的な温度が導入されたが、普通の意味での温度ではない。有限温度での凝縮物質の振る舞いを調べるのにはどうしたらいいだろう。

8.1 分子動力学 (Molecular Dynamics) 法

最も素直なやり方は分子動力学法であろう。実際凝縮系を構成している要素（粒子）間に適当な力を仮定し、その力を及ぼしあっている古典力学系の運動の時間発展を追いかけて、物理量の平均値を手に入れる、というやり方は昔から行われてきた。そこでの構成要素は“分子”とおもわれていたわけで、分子動力学法の名前の所以である。これを密度汎関数法と結合させるとどうなるだろうか。それは (7-26)、(7-27) で、仮想的な波動関数の係数の運動を封じ込めたものとなる。

$$0 = - \sum_{\mu'} H_{\mu\mu'} C_{i\mu'} + \sum_j C_{j\mu} \lambda_{ji} \quad (8-1)$$

$$M_u \ddot{X}_u = - \nabla_u E[\{C_{i\mu}; X_u\}] \quad (8-2)$$

つまり原子核に働く力を、密度汎関数法で電子系を量子論的に解くことにより求め、その力に従って原子核の運動を追跡していくのである。温度は簡単には等分配則を仮定し、原子核の運動エネルギーの平均値として定義する。系がカノニカル集合になるためには、Lagrangian に適当な項（サーモスタット）を付け加える必要がある。能勢のサーモスタットが有名であるが詳細は文献を参照されたい（S. Nose: Mol. Phys. 52, 255 (1984); J. Phys. Chem. 81, 511 (1984)）。

(8-1)、(8-2) を解いていけばいいのだが、実際上はなかなか難しい。微分方程式を解くための時間ステップはフェムト秒以下に取る必要がある（系のエネルギー・スペクトラムから決まる時間スケールよりも短く取る必要がある）。一方原子核の運動あるいは振動はピコ秒の程度である。時間ステップを少なくとも $10^3 - 10^4$ 回追う必要がある。密度汎関数法により (8-1) を解くのはそんなに簡単なことではないので、全体として恐ろしく時間がかかってしまう。また原子核が活性化エネルギーを超えて運動するような場合には、その活性化エネルギーを超える確率は通常極めて低い。分子動力学法でそうした事象を追うのは、かなり難しい。

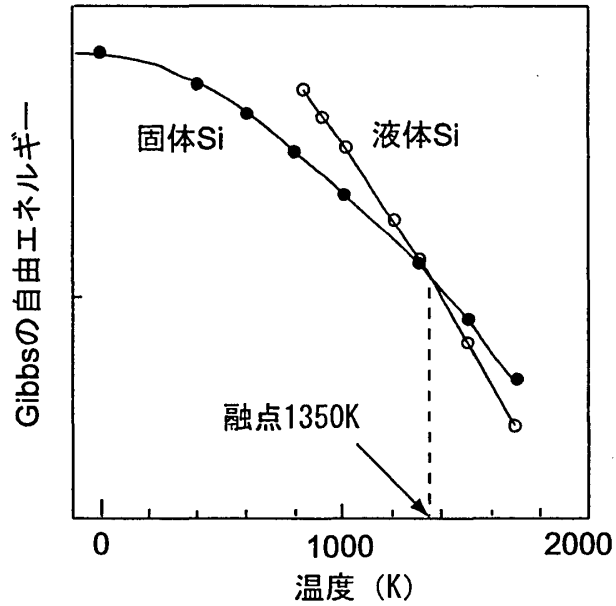


図 8-1: 熱力学積分法で計算された Si の自由エネルギー。電子間相互作用については密度汎関数法の LDA を採用している。
[O. Sugino and R. Car, Physical Review Letters **74**, 1823 (1995)].

8.2 熱力学積分法

相補的なアプローチとして熱力学積分法がある (O. Sugino and R. Car: Phys. Rev. Lett. **74**, 1823 (1995))。これは二つの熱平衡系 (系 0 と系 1) の間の自由エネルギーの差はエンタルピーの平均で表されることを利用したものである。二つの系のハミルトニアンを H_0 と H_1 としよう。ここで仮想的な中間のハミルトニアン

$$H(\lambda) \equiv \lambda H_1 + (1 - \lambda) H_0 \quad (8-3)$$

を導入する。 $\lambda = 0$ が H_0 に対応し、 $\lambda = 1$ が H_1 である。ここで自由エネルギーの λ についての微分を考える。温度 T 、圧力 P を一定とすると Gibbs の自由エネルギー $G(\lambda)$ が分配関数の対数から求められ、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T,P} &= -k_B T \frac{d}{d\lambda} \ln \left[\sum \exp \left\{ -\frac{H(\lambda)}{k_B T} \right\} \right] \\ &= \frac{\sum (H_1 - H_0) \exp \left\{ -\frac{H(\lambda)}{k_B T} \right\}}{\sum \exp \left\{ -\frac{H(\lambda)}{k_B T} \right\}} \end{aligned} \quad (8-4)$$

が得られる。これはハミルトニアンの差の熱平均値

$$\langle H_1 - H_0 \rangle_\lambda$$

である。 λ について積分して、二つの系の自由エネルギーの差として、

$$G_1 - G_0 = \int_0^1 d\lambda \langle H_1 - H_0 \rangle \quad (8-5)$$

が得られる。今ターゲットにしたい実際の物質のハミルトニアンを H_1 としよう。そのモデルとして (例えば Einstein 模型) のハミルトニアン H_0 を考え、その自由エネルギー G_0 が求まっていれば (G_0 が計算可能なモデルを作ることは普通は容易である)、上の (8-5) より実際の物質の自由エネルギーが求められる。

表 8-1: 熱力学積分法で求めた Si の固体・液体転移点での熱力学的諸量

	計算	実験
融点 (K)	1.35×10^3	1.685×10^3
固体のエントロピー	$6.9 k_B$	$7.4 k_B$
液体のエントロピー	$9.9 k_B$	$11.0 k_B, 10.7 k_B$
液体のエンタルピー (eV / atom)	$H_s (0 \text{ K}) + 0.33$	$H_s (0 \text{ K}) + 0.41$
潜熱 (eV / atom)	0.35	0.532, 0.47
固体の比熱 (eV / K · atom)	3.0×10^{-4}	3.03×10^{-4}
液体の比熱 (eV / K · atom)	2.7×10^{-4}	3.03×10^{-4}
固体の体積 ((a.u.) ³ / atom)	1.350×10^2	1.380×10^2
融解時の体積変化	10 %	11.9 %, 9.5 %
固体の熱膨張率 (K ⁻¹)	0.3×10^{-5}	0.44×10^{-5}
液体の熱膨張率 (K ⁻¹)	4.8×10^{-5}	5.2×10^{-5}
融点の圧力係数 (K / GPa)	-50	-38

具体的に (8-5) を計算するときにはいくつかの工夫が必要になる。 λ を固定して、そこでのハミルトニアン $H(\lambda)$ を用いて、分子動力学法でエンタルピーの熱力学的平均を求め、それをいくつかの異なる λ で計算して、右辺を得る方法が正統的であろう。あるいは λ に仮想的な時間依存性を持たせ、分子動力学法を λ を変化させながら行う方法 (potential switch 法) も行われている。今までそれほど多くの計算例はないが、シリコンの融点などが精度よく計算される (図 8-1 及び表 8-1)。

また拡散の活性化エネルギーと活性化エントロピーの計算例も報告されている。その場合には拡散のスタート位置と鞍点位置での自由エネルギーの差を計算する必要がある。拡散経路 u に沿って力を積分することによりそれは求められる：

$$\Delta F = \int_0^1 \langle \partial E / \partial u \rangle_{uT} du$$

9 フォノン

セクション 1 で、物質中の原子核と電子の運動を断熱近似によって分離した。以後、前セクションまでは、原子核の配置を止めた時に、相互作用しあっている電子系がどのような基底状態を取るのか、また外場に対してどのようにレスポンスするのかを調べてきた。電子系がどのような状態にあるかに依存して、原子核には力が働く (断熱ポテンシャル面)。その力を計算して、安定な原子核配置あるいは有限温度でのダイナミクスを議論することも行った。しかしそれらは、あくまで電子系から世界を見た話しである。原子核系から見た場合、電子系は通常目まぐるしく時間的に変動し、原子核はいわばその媒質中をゆっくりと運動している。これが原子振動あるいは結晶であれば格子振動 (フォノン) である。この格子振動に対しても量子力学の第一原理に立脚した手法で、物事を調べるわけにはいかないだろうか。答えはイエスである。本セクションでは、密度汎関数法に基づいた格子振動、特に結晶におけるフォノンの理論を紹介しよう。

9.1 格子力学

基底状態の原子の集団は、その全エネルギーが最低になるような原子核の配置と、それに付随した電子状態にある。低い励起状態は、この基底状態から原子核が僅かに動いて、(おそらくは) 振動している状態である。原

子核の座標をシンボリックに $\mathbf{R}$ と書くと、その原子核の運動は (1-10) で与えられる：

$$\left\{ -\sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + U(\mathbf{R}) + E_k(\mathbf{R}) \right\} \Xi(\mathbf{R}) = W_k \Xi(\mathbf{R}) \quad (9-1)$$

で記述される。ここで Ξ は原子核の波動関数、 $U(\mathbf{R})$ が原子核同士のポテンシャル、 $E_k(\mathbf{R})$ が $\mathbf{R}$ が与えられた時の、電子状態 k の全エネルギーであった。前セクションまでで、密度汎関数法などを用いて、一生懸命計算しようとしていたのは、この多電子系の全エネルギー $E_k(\mathbf{R})$ であった。

さて厳密には原子核も量子力学的対象であるから、(9-1) を解いて波動関数を求めなければならないが、物質科学における現象では、原子核は古典的対象としても通常は問題ない（ひとつひとつの原子核は定まった場所において運動している）。基底状態では、各原子核 I は平衡位置 $\mathbf{R}_I^{(0)}$ に位置している。結晶の場合、この $\mathbf{R}_I^{(0)}$ は格子の並進ベクトル $\mathbf{l}$ と単位胞中の位置ベクトル $\boldsymbol{\tau}_s$ によって指定される：

$$\mathbf{R}_I^{(0)} = \mathbf{l} + \boldsymbol{\tau}_s \quad (9-2)$$

励起状態（あるいは有限温度）では、原子核はこの平衡位置からずれて運動する。そのずれを $\mathbf{u}_{s\mathbf{l}}$ と書こう：

$$\mathbf{R}_I = \mathbf{l} + \boldsymbol{\tau}_s + \mathbf{u}_{s\mathbf{l}} = \mathbf{R}_I^{(0)} + \mathbf{u}_{s\mathbf{l}} \quad (9-3)$$

このずれにより全エネルギーは増加する。その増加分はずれが小さいならば Taylor 展開で見積もることができるであろう。原子核の配置の関数としての全エネルギーを $\mathcal{E}$ と書こう。これは (9-1) での $E_k(\mathbf{R}) + U(\mathbf{R})$ のことである。すると、

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \sum_{s\mathbf{l}j} u_{s\mathbf{l}}^j \left[\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{s\mathbf{l}}^j} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{ss', \mathbf{l}\mathbf{l}', jj'} u_{s\mathbf{l}}^j u_{s'\mathbf{l}'}^{j'} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{s\mathbf{l}}^j \partial u_{s'\mathbf{l}'}^{j'}} \right]_0 + \cdots \quad (9-4)$$

となる。ここで、 $u_{s\mathbf{l}}^j$ は $\mathbf{u}_{s\mathbf{l}}$ のデカルト座標成分であり、微分の添字の 0 は平衡位置での値を表す。平衡位置からのずれが小さい場合は、上の 2 次の展開で充分であろう（調和近似）。運動エネルギーは、

$$\text{Kinetic Energy} = \sum_{s\mathbf{l}} \frac{1}{2} M_s |\dot{\mathbf{u}}_{s\mathbf{l}}|^2 \quad (9-5)$$

であるから、古典的な運動方程式として、

$$M_s \ddot{u}_{s\mathbf{l}}^j = - \sum_{s'\mathbf{l}'j'} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{s\mathbf{l}}^j \partial u_{s'\mathbf{l}'}^{j'}} \right]_0 u_{s'\mathbf{l}'}^{j'} \quad (9-6)$$

を得る。

これは莫大な数の次元の連立方程式である。しかしあきらめずに右辺の係数を考えてみよう。

$$\mathcal{G}_{s\mathbf{l};s'\mathbf{l}'}^{jj'} \equiv \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial u_{s\mathbf{l}}^j \partial u_{s'\mathbf{l}'}^{j'}} \right]_0 \quad (9-7)$$

とかけば $\mathcal{G}$ はテンソルであるから、(9-6) は

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{s\mathbf{l}} = - \sum_{s'\mathbf{l}'} \mathcal{G}_{s\mathbf{l};s'\mathbf{l}'} \mathbf{u}_{s'\mathbf{l}'} \quad (9-8)$$

といくぶんすっきりとは書ける。この行列 $\mathcal{G}$ は $\mathbf{l}'$ 番目の単位胞中の s' 番目の原子が $\mathbf{u}_{s'\mathbf{l}'}$ だけ変位したことによって生じた、 $\mathbf{l}$ 番目の単位胞の s 番目の原子に働く力を表している。しかしまだまだ大次元（単位胞の数 N に単位胞中の原子の数 n をかけて 3 倍した次元）の連立方程式であることに変わりはない。

ここで格子の並進対称性を使おう。 $\mathcal{G}$ は原子に働く力を表しているが、その力は結晶中の絶対的な位置 $\mathbf{l}$ と $\mathbf{l}'$ の両方に依存しているわけではない。物理的に考えて、その相対的な位置ベクトル $\mathbf{h} \equiv \mathbf{l}' - \mathbf{l}$ にだけ依存するはずである。

$$\mathcal{G}_{\mathbf{l},\mathbf{s}';\mathbf{l}'} = \mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{h}) \quad (9-9)$$

従って運動方程式 (9-8) は、

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{s},\mathbf{l}} = - \sum_{\mathbf{s}',\mathbf{h}} \mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{h}) \mathbf{u}_{\mathbf{s}',\mathbf{l}+\mathbf{h}} \quad (9-10)$$

となる。我々はこの運動方程式を満たす時間的に変化する変位の組 $\{\mathbf{u}_{\mathbf{s},\mathbf{l}}(t)\}$ を求めたいのである。(9-10) の形をみると、これは $\mathbf{l}$ を別の並進ベクトル $\mathbf{l}'$ に変えても不変である。まったく同じ運動方程式を解くことになる。これはポテンシャル・エネルギーの形が、結晶の並進ベクトルに対して不変であることに起因している。ここで我々はブロッホの定理を思い出す。電子に対するシュレディンガー方程式を考え、そのポテンシャル・エネルギーが結晶の並進対称性を持つときには、電子の波動関数はブロッホの定理を満たした。そのときの証明にはシュレディンガー方程式の具体的な形は使っていない。どのような波動方程式であれ、ポテンシャル・エネルギーが結晶の並進対称性をもっているときには、その波動は一般的にブロッホ関数の形をもつべきであることが証明されていた。従って今考えている格子の波もブロッホの条件を満たさなければならない。すなわち

$$\mathbf{u}_{\mathbf{s},\mathbf{l}}(t) = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \mathbf{u}_{\mathbf{s},\mathbf{0}}(t) \quad (9-11)$$

を満たすような波動ベクトル $\mathbf{q}$ が存在する。あらゆる単位胞の中で、格子位置 $\mathbf{s}$ にある原子は全て同じ方向に変位する。ただその位相だけが単位胞毎に変化するのである。ここで $\mathbf{0}$ は原点として選ばれた単位胞をあらわす並進ベクトル（格子ベクトル）である。

(9-11) を (9-10) に代入すれば

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{s},\mathbf{0}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} = - \sum_{\mathbf{s}',\mathbf{h}} \mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{h}) \mathbf{u}_{\mathbf{s}',\mathbf{0}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{l}} \quad (9-12)$$

ここで原点の選び方は任意であり、 $\mathbf{u}_{\mathbf{s},\mathbf{0}}$ の添字には意味がない。むしろある (9-11) を満たす波動ベクトル $\mathbf{q}$ に対する解という意味がある。そこで

$$\mathbf{u}_{\mathbf{s},\mathbf{0}} = \mathbf{U}_{\mathbf{s},\mathbf{q}} \quad (9-13)$$

と置こう。すると運動方程式は

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{\mathbf{s},\mathbf{q}} = - \sum_{\mathbf{s}'} \mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{q}) \mathbf{U}_{\mathbf{s}',\mathbf{q}} \quad (9-14)$$

とかける。ここで $\mathcal{G}$ のフーリエ変換

$$\mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} \quad (9-15)$$

を導入した。(9-14) はもともとの方程式に比べると著しく次元が少なくなっている。 $3n$ 次元である。もちろんそれはトリックである。その代わりに許される全ての $\mathbf{q}$ に対して、(9-14) を解かなければならない。いくつかの $\mathbf{q}$ があり得るか？ それは電子のエネルギー帯 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ で $\mathbf{k}$ がどのような値をとり得たかと全く同じ議論である。すなわち $\mathbf{q}$ は第一ブリルアン・ゾーンの中の値をとり、その取り得る個数は単位胞の個数 N に等しい。その意味で解くべき方程式の個数は同じである。しかしながら、電子のエネルギー帯のところで学んだように、全ての $\mathbf{k}$ に対して $\epsilon_{\mathbf{k}}$ を計算する必要はない。なぜなら $\epsilon_{\mathbf{k}}$ は滑らかな関数であり、いくつかの主だった点で計算したあと、それを内挿することによって十分信頼できる $\epsilon_{\mathbf{k}}$ が得られるのである。今の格子の波でも全く同じことが言える。その意味で (9-6) を系の並進対称性を用いて (9-14) の形に書き直したことは、大きな前進である。

ここから先は通常の手続きである。(9-14) において $\mathbf{U}_{\mathbf{s},\mathbf{q}}$ が時間依存性 $e^{i\mathbf{v}t}$ を持つとすると次のような $3n$ 次元の方程式を得る。

$$\sum_{\mathbf{s}',\mathbf{j}'} \{\mathcal{G}_{\mathbf{s},\mathbf{s}'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 M_s \delta_{\mathbf{s},\mathbf{s}'} \delta_{jj'}\} \mathbf{U}_{\mathbf{s}',\mathbf{q}}^{j'} = 0 \quad (9-16)$$

これは固有値方程式であり、行列式をゼロとおいてその解が得られる。この固有値方程式を各 $\mathbf{q}$ に対して解くことにより、格子波の全ての解が得られる。

上の固有値方程式を解く事は、(9-16) の行列を対角化することに他ならない。その対角化を行うことにより、振動数 $\nu_{\alpha\mathbf{q}}$ が得られ、 $\mathbf{U}_{s\mathbf{q}}$ の線型結合として対応する固有ベクトル $\mathbf{U}_{\alpha\mathbf{q}}$ が得られる。言い換えると格子波の $3n$ 次元の方程式は $3n$ 個の独立な単振動の方程式に分解できるのである。格子振動に対する最も単純な模型であるアインシュタイン模型では、各原子はポテンシャルの井戸の中を単振動しながら運動している、と考えられた。上記の固有値方程式はその一般化とも考えられる。今までの議論は古典的な波動の議論である。量子論によればすべてのオブジェクトは波であると同時に粒子でもある。この格子波を粒子的描像でみたものが、フォノン (phonon) である。あるモード ($\alpha\mathbf{q}$) の格子波が立つということは、フォノンの言葉でいえば、波数 $\mathbf{q}$ 振動数 $\nu_{\alpha\mathbf{q}}$ (あるいはエネルギー $\hbar\nu_{\alpha\mathbf{q}}$) のフォノンを励起されたといえる。振動子を量子化したわけだから、この量子、フォノンはボゾンである。

9.2 密度汎関数法によるフォノン計算

前節の定式化より、(9-7) で与えられる $\mathcal{G}_{s\mathbf{l};s'\mathbf{l}'}^{jj'}$ あるいはそのフーリエ変換 (9-15) を何らかの方法で求められれば、フォノンの振動数が計算できることになる。“何らかの方法”として有用なのが密度汎関数法である。

9.2.1 凍ったフォノン近似

$\mathcal{G}_{s\mathbf{l};s'\mathbf{l}'}^{jj'}$ は要するに全エネルギーの原子核の座標についての2階微分である。1階微分は原子核に働く力であり、それは基底状態の原子核配置を決定するのに使われた。2階微分も(精度良く数値的に求めるためのテクニックはあるが)原理的に計算可能な量である。原子核を適当にずらして全エネルギーの変化分を計算し、それから2次微分を求め、行列式 (9-16) を解いてフォノンの振動数を求めることが可能である。これを“凍ったフォノン (frozen phonon) の近似”という。しかしこれには限界がある。(9-11) からわかるように、ある波数 $\mathbf{q}$ を有するあるフォノンモードは、結晶全体に亘る波であり、その波の波数に従って、各単位胞中の各原子核が決まった動きをし、その動きに対するエネルギー変化が欲しい2階微分、行列である。例えば $\mathbf{q} = 0$ のフォノンに対しては、結晶中の原子核全体がある決まった変位をするときの2次微分を計算すればよい。ブリルアン域の端の場合は、隣り合う単位胞での動きを逆向きにすれば対応できるであろう。しかし、ブリルアン域全体にわたったフォノンの振動数 $\nu(\mathbf{q})$ をこの frozen phonon の方法で求めることは不可能である(莫大な数の単位胞を持ってきて、それぞれの原子核を適当に動かす必要がある)。

9.2.2 密度汎関数摂動理論

Frozen phonon 近似を越えて、任意の波数のフォノンの振動数を求めるのに適当な方法が密度汎関数摂動理論 (Density Functional Perturbation Theory) である¹⁶。各原子核の位置 $\{\mathbf{R}_I\}$ が決まれば、電子系に対するハミルトニアンは定まる：

$$\mathcal{H} = T + V + V_{ee}$$

ここで、

$$T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

¹⁶S. Baroni, S. de Gironcoli and A. Dal Corso, Review of Modern Physics, 73, 515 (2001).

であり、原子核からのポテンシャルは、

$$V = \sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)$$

である。系の波動関数 Ψ は多体の Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

を解いて得られる。原子核同士の相互作用も含めた全系のエネルギー $\mathcal{E}$ は

$$\mathcal{E} = E + U(\mathbf{R}) = E + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

である。

各原子核の座標は、電子系のハミルトニアンに対しては、ある種の外部パラメータとみなせる。実際の外場のパラメータなど同様の働きである。一般的にハミルトニアンが外部パラメータ λ に依っている場合 (従って固有値、固有関数も λ に依存している場合)、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \left\langle \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \left| \mathcal{H}_\lambda \right| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \left| \mathcal{H}_\lambda \right| \frac{\partial \Psi_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \end{aligned} \quad (9-17)$$

が成り立つ。これは Ψ_λ が正確に多体の Schrödinger 方程式の解の場合にしか成り立たない。近似的な解の場合には、Pulay 補正が重要であることは前セクションですでに学んだ。

λ として原子核の座標 $\mathbf{R}_I$ を考えると、

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial \mathcal{E}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = -\left\langle \Psi_{\mathbf{R}} \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{\mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\mathbf{R}} \right\rangle - \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (9-18)$$

ハミルトニアン $\mathcal{H}$ のうち、原子核の座標に陽に依存しているのは外部ポテンシャル V の部分だけである。従って

$$\mathbf{F}_I = -\left\langle \Psi_{\mathbf{R}} \left| \frac{\partial V_{\mathbf{R}}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_{\mathbf{R}} \right\rangle - \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int d\mathbf{r} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial v_{\text{ext}}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (9-19)$$

となる。ここで $v_{\text{ext}}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ は原子核配置 $\mathbf{R}$ における電子の感じるポテンシャルであり、 $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ はその際の多体系の一電子密度である。さらにこの表式をもういちど微分すると

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial v_{\text{ext}}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + \int d\mathbf{r} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 v_{\text{ext}}^{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} + \frac{\partial^2 U(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad (9-20)$$

を得る。これからわかることは、全エネルギーの2階微分を得るためには、基底状態の一電子エネルギーとともに、その原子核の配置の変化に対する1次の応答、 $(\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_J)$ が必要になる。

この1次の応答 (微分) を計算するためにはどうするか？ ここで Kohn-Sham 方程式を用い、原子核の配置の変化に対する摂動論を用いる。基底状態での Kohn-Sham 軌道を $\phi_i(\mathbf{r})$ 、原子核配置が変化した状態でのそれを $\phi_i(\mathbf{r}) + \Delta\phi_i(\mathbf{r})$ と書こう。するとそれぞれでの Kohn-Sham 方程式は、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}[n](\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (9-21)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9-22)$$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}') + \Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\ \left. + \mu_{XC}[n + \Delta n](\mathbf{r}) \right] (\phi_i(\mathbf{r}) + \Delta\phi_i(\mathbf{r})) = (\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i) (\phi_i(\mathbf{r}) + \Delta\phi_i(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (9-23)$$

$$n(\mathbf{r}) + \Delta n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}) + \Delta\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9-24)$$

となる。(9-24)、(9-22) より、 Δ の 2 乗のオーダーを無視すると、

$$\Delta n(\mathbf{r}) = \sum_i [\phi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \phi_i(\mathbf{r}) + \phi_i(\mathbf{r}) \Delta \phi_i^*(\mathbf{r})] \quad (9-25)$$

を得る。また (9-21)、(9-23) より、再び Δ の 2 乗のオーダーの項を無視して、

$$(H_{\text{SCF}} - \varepsilon_i) \Delta \phi_i(\mathbf{r}) = -(\Delta V_{\text{SCF}} - \Delta \varepsilon_i) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (9-26)$$

を得る。ここで

$$H_{\text{SCF}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}[n](\mathbf{r}) \quad (9-27)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{SCF}} &\equiv \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{XC}[n + \Delta n](\mathbf{r}) - \mu_{XC}[n](\mathbf{r}) \\ &= \Delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta \mu_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}(\mathbf{r}) \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (9-28)$$

である。(9-26) は Sternheimer 方程式として知られている。(9-25) と (9-26) は self-consistent に解くべき連立方程式である。これにより密度汎関数法の枠内で正しい $\Delta n(\mathbf{r})$ が求まり、それから 1 次の応答、 $(\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_J)$ も計算できる。