

Born-Oppenheimer Potential Energy Surfaces for Kohn-Sham Models in the Local Density Approximation

九州大学数理学研究院 後藤ゆきみ^{*1}
YUKIMI GOTO

Abstract

Kohn-Sham 模型の局所密度近似において、分子が近づくときの反発力について考察する。

1 分子モデルのハミルトニアン

N 個の電子が K 個の原子核の周囲を運動している分子系の最低エネルギーは以下の最小化問題で記述される（密度汎関数理論 [6, 8]）。

$$E_{V_{\underline{R}}}^{\text{GS}}(N) := \inf \left\{ F_{\text{LL}}(\rho) - \int_{\mathbb{R}^3} V_{\underline{R}}(x) \rho(x) dx : \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\},$$

$$V_{\underline{R}}(x) := \sum_{j=1}^K \frac{z_j}{|x - R_j|}, \quad \underline{R} = (R_1, \dots, R_K) \in \mathbb{R}^{3K}.$$

ここで $z_1, \dots, z_K > 0$ は原子核の電荷で、その位置 $R_1, \dots, R_K$ は静止しているとする。 $F_{\text{LL}}(\rho)$ は Levy–Lieb の汎関数で

$$F_{\text{LL}}(\rho) := \inf_{\substack{\psi \in \bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3) \\ \|\psi\|_{L^2} = 1 \\ \rho_\psi = \rho}} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^{3N}} |\nabla_j \psi(\underline{X})|^2 d\underline{X} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{|\psi(\underline{X})|^2}{|x_i - x_j|} d\underline{X} \right\},$$

$$\rho_\psi(x) := N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi(x, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N, \quad \underline{X} = (x_1, \dots, x_N) \in \mathbb{R}^{3N}.$$

$\bigwedge^N L^2(\mathbb{R}^3)$ は $L^2(\mathbb{R}^3)$ の N 個の反対称テンソルをとった空間を表す。

以下の分子間力（Born-Oppenheimer potential energy surfaces）を考えたい：

$$D^{\text{GS}}(\underline{Z}, \underline{R}) := E_{V_{\underline{R}}}^{\text{GS}}(\underline{Z}) - \sum_{j=1}^K E_{z_j/|x-R_j|}^{\text{GS}}(z_j) + \underbrace{\sum_{i < j} z_i z_j |R_i - R_j|^{-1}}_{=: U_{\underline{R}}}. \quad (1)$$

ここで $D^{\text{GS}}(\underline{Z}, \underline{R}) < 0$ であれば分子をつくり、そうでなければ分子をつくらない。よく知られているように、分子間には遠距離で $D^{\text{GS}} \sim -R^{-6}$ なる van-der Waals 力がはたらく [2, 9]。ここで遅延効果を入れると $D^{\text{GS}} \sim -R^{-7}$ になると信じられている [4] が、この証明は存在しない。

^{*1} 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744 E-mail: yukimi@math.kyushu-u.ac.jp

一方で、近距離では分子間距離 R による反発力がはたらくはずである。J. P. Solovej は以下の予想をしている。

Solovej の予想 [11]

$R \rightarrow 0$ のとき $D^{\text{GS}} \sim R^{-7}$ となる。

この予想は Thomas–Fermi モデルの性質からきている。

ところでつぎを (extended) Kohn–Sham model という。

$$\mathcal{E}_V^{\text{KS}}(\gamma) := \text{tr} \left[\left(-\frac{1}{2} \Delta - V \right) \gamma \right] + \underbrace{\frac{1}{2} \iint_{\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x-y|} dx dy}_{=: D(\rho)} - E_{\text{xc}}(\rho_\gamma),$$

$$E_V^{\text{KS}}(n) := \inf \{ \mathcal{E}_V(\gamma) : \gamma \in \mathcal{DM}, \text{tr} \gamma = n \}, \quad \mathcal{DM} := \{ \gamma : 0 \leq \gamma \leq 1, \gamma = \gamma^\dagger, \text{tr}(-\Delta \gamma) < \infty \}.$$

ここで E_{xc} は交換相関エネルギーといわれ

$$-E_{\text{xc}}(\rho) := \min_{\substack{\rho = \sum_j \lambda_j \rho_j \\ \sum_j \lambda_j = 1 \\ \sqrt{\rho_j} \in H^1(\mathbb{R}^3) \\ \int_{\mathbb{R}^3} \rho_j = n}} \sum_j \lambda_j F_{\text{LL}}(\rho_j) - \inf_{\substack{\gamma \in \mathcal{DM} \\ \rho_\gamma = \rho \\ \text{tr} \gamma = n}} \text{tr} \left(-\frac{\Delta}{2} \gamma \right) - D(\rho).$$

これは正確な基底状態エネルギーを与える： $E_{\text{H}}^{\text{GS}}(n) = E_{\text{H}}^{\text{KS}}(n)$ 。つぎのように交換相関エネルギーを近似することが多い（局所密度近似）：

$$E_{\text{xc}}(\rho) \approx E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}(\rho) := \int_{\mathbb{R}^3} g(\rho(x)) dx,$$

ここで $g: \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}_+$ を二階微分可能で以下を満たすものとする。

$$\begin{aligned} g(0) &= 0, \\ g' &\geq 0, \\ \exists 0 < \beta_- \leq \beta_+ \leq \frac{2}{5} \quad &\sup_{t \in \mathbb{R}_+} \frac{|g'(t)|}{t^{\beta_-} + t^{\beta_+}} < \infty, \\ \exists 1 \leq \alpha < \frac{3}{2} \quad &\limsup_{t \rightarrow 0+} \frac{g(t)}{t^\alpha} > 0. \end{aligned}$$

この条件のもとで $E_{\text{H}}^{\text{KS}}(Z)$ は基底状態 (minimizer) をもつ [1]。たとえば LDA exchange とよばれる典型的な $g^{\text{LDA}}(\rho) = (3/4)(3/\pi)^{1/3} \rho^{4/3}$ はこの条件を満たす。

(1) のエネルギーを Kohn–Sham モデルのものに変えた分子間力を $D^{\text{KS}}(\underline{Z}, \underline{R})$ とかき、同様に Thomas–Fermi モデルの分子間力を $D^{\text{TF}}(\underline{Z}, \underline{R})$ とする。このとき、局所密度近似を入れた Kohn–Sham モデルについて Solovej の予想が証明できる。

G. 2022 [5]

$z_{\max} = \max_{1 \leq i \leq K} z_i$ and $z_{\min} = \min_{1 \leq i \leq K} z_i$ とする。もし $z_{\min} \geq 1$ である $\delta_0 > 0$ について $z_{\min} \geq \delta_0 z_{\max}$ なら、ある $\varepsilon > 0$ が存在し任意の $R_{\min} \in (0, 4]$ で以下が成立：

$$|D^{\text{KS}}(\underline{Z}, \underline{R}) - D^{\text{TF}}(\underline{Z}, \underline{R})| \leq C R_{\min}^{-7+\varepsilon}.$$

ここで $K = 2$, $R := |R_1 - R_2| \rightarrow 0$ のとき $D^{\text{TF}}(\underline{Z}, \underline{R}) \rightarrow cR^{-7}$ が知られている [3]。つまり $D^{\text{KS}}(\underline{Z}, \underline{R}) \sim cR^{-7}$ ($R \rightarrow 0$) となる。

さらにもし $\inf_{\underline{R}}(E_{V_{\underline{R}}}^{\text{KS}}(Z) + U_{\underline{R}}) = E_{V_{\underline{R}_0}}^{\text{KS}}(Z) + U_{\underline{R}_0}$ をみたす配位 $\underline{R}_0 = (R_0^{(1)}, \dots, R_0^{(K)})$ が存在すれば $R_M := \min_{i \neq j} |R_0^{(i)} - R_0^{(j)}| \geq C_0$ が証明できる。これは $N \approx Z \approx K \rightarrow \infty$ で $\underline{R}_0 \in \mathbb{Z}^K$ の予想 (crystallization) の極一部。ただし、こうした近似モデルにおいてはこのような minimize $\underline{R}_0$ の存在は自明でなく、実際証明もされていない。

また、上の結果は [10] ($K = 2, g \equiv 0$ の場合) の拡張である。

参 考 文 献

- [1] A. Anantharaman and E. Cancés Existence of minimizers for Kohn-Sham models in quantum chemistry, *Ann. I. H. Poincaré-AN* **26** 2425–2455 (2009).
- [2] I. Anapolitanos and I. M. Sigal, Long-range behavior of the van der Waals force, *Comm. Pure Appl. Math.* **70** 1633–1671 (2017).
- [3] H. Brezis and E. H. Lieb, Long range atomic potentials in Thomas-Fermi theory, *Commun. Math. Phys.* **65** 231–246 (1979).
- [4] H. B. G. Casimir and D. Polder, The influence of retardation on the London-van der Waals forces, *Phys. Rev.* **73** 360–372 (1948).
- [5] Y. Goto, Born-Oppenheimer potential energy surfaces for Kohn-Sham models in the local density approximation, *Ann. Henri Poincaré* **23** 1765–1790 (2022).
- [6] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **76** 6062–6065 (1979).
- [7] E. H. Lieb, Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules, *Rev. Mod. Phys.* **53** 603–641 (1981).
- [8] E. H. Lieb, Density functionals for Coulomb systems, *Int. J. Quantum Chem.* **24** 243–277 (1983).
- [9] E. H. Lieb and W. E. Thirring, Universal nature of van der Waals forces for Coulomb systems, *Phys. Rev. A* **34** 40–46 (1986).
- [10] A. Samojlow, Universality of Born-Oppenheimer curves, Ph.D thesis, University of Copenhagen (2018).
- [11] J. P. Solovej, A new look at Thomas-Fermi theory, *Mol. Phys.* **114** 1036–1040 (2016).