

分子電子構造論（木曜日二コマ目）資料 1

評価方法：授業の出欠はとらない。評価は試験、レポートによる。ただし、片方だけでもよい。(具体的にはレポートの点数を A、試験の点数を B とすると評価 S は $S = A + B - A*B/100$) で計算する。もし、他に評価項目 C がある場合には $S = A + B + C - A*B/100 - B*C/100 - C*A/100 + A*B*C/100^2$ 以下略)

試験：予想問題をだしますのでそれを参考に。

予備知識：線形代数、簡単な微積分、物理化学程度の量子論

進め方：プリント or 論文 (英文 or 日本語) を読みながら理解していきます。適宜、当てます。また簡単な発表をしてもらうこともあります。予定は随時変わります。

H27 年度の講義予定

4 / 1 6 1 回目 ガイダンス+数学的準備

4 / 2 3 2 回目 HF 理論+ α

4 / 3 0 3 回目 構造最適化、振動解析

5 / 7 4 回目 制限、非制限の HF 理論

5 / 1 4 5 回目 postHF (その 1)

5 / 2 1 休講 (学会参加) レポートを宿題としてだします。

5 / 2 8 6 回目 波動関数の解説 (基底関数を中心に)

6 / 4 7 回目 postHF(その 2)

6 / 1 1 休講 (学会参加) レポートを宿題としてだします。

6 / 1 8 8 回目 密度汎関数法 基礎

6 / 2 5 9 回目 密度汎関数法 応用

7 / 2 1 0 回目 TD-DFT 法

7 / 9 1 1 回目 DFT の種類、開発など

7 / 1 6 1 2 回目 補足

7 / 2 3 1 3 回目 試験

0. 数学的準備

線形代数、微積、量子力学の簡単な復習をおこなう。

0-1. 基底と線形独立性

与えられたベクトル空間に対して任意のベクトル x は r 個の一次独立なベクトルの集合 $\{a_1, a_2, \dots, a_r\}$ に対してそれらの一次結合として

$$x = c_1 a_1 + c_2 a_2 + \dots + c_r a_r$$

と表され、その表現が一意的である。すなわち係数 $c_i (1 \leq i \leq r)$ は x によって一意的に定まるこのとき、ベクトルの集合 $\{a_1, a_2, \dots, a_r\}$ を基底という。またこの数を次元という。

例、カルテシヤンの座標系では x, y, z

ベクトル以外の関数にも拡張できて、これらも基底と呼ばれる

テーラー展開における x^m ただし m は自然数

フーリエ級数における $\sin mx, \cos nx$ ただし m, n は自然数

0-2. 正規直交系

互いに直交してその内積が 0 であり、かつその大きさ(*ノルム)が 1 であるベクトルの集まり

$$\langle a_i, a_j \rangle = \delta_{ij} (i = j \text{ のとき } 1, i \neq j \text{ のとき } 0)$$

*ノルム=ベクトルの長さを一般化した概念で距離を定義するために用いられる。距離空間を形成するための条件を満たす。たとえば 2 つのノルム $\|a\|, \|b\|$ は次の式を満たす。

$$\|a\| \geq 0,$$

$$\|c\| \|a\| = \|c\| \|a\|,$$

$$\|a + b\| \leq \|a\| + \|b\|$$

良く使われる例

$$\text{距離 } \|x\|_2 := \sqrt{|x_1|^2 + \dots + |x_n|^2},$$

$$2 \text{ つの関数 } f(x), g(x) \text{ の差、 } \max |f(x) - g(x)|$$

0-3. 空間の完全性

任意のベクトル (関数も含む) を基底をつかって線形結合で表せるとき完全系をなす。

つまり任意の x がつねに $x = c_1 a_1 + c_2 a_2 + \dots + c_r a_r$ で表せる。

関数の場合の完全系するとき

任意関数がある直交関数（基底が関数に相当する場合の直交系）で展開できるとき完全系という。

例、球面調和関数、ラゲール多項式、Hermite 多項式、フーリエ級数

0-4. Euler-Lagrange 方程式

ラグランジアン L は運動エネルギー $mv^2/2$ とポテンシャル $V(x)$ の差の形をしており

$$L(x,v,t) = \frac{mv^2}{2} - V(x) \text{ と書ける。}$$

L を極小にするように物体が運動することが知られており、運動の軌跡は変分法で求めることができる。そのとき満たすべき条件式は作用 δL が 0 になることであり

$$\delta L = \frac{\partial L}{\partial x} - \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial v} \right\} = 0$$

これを Euler-Lagrange 方程式という。 L の式に代入すると

$$\frac{\partial}{\partial x} (-V(x)) - \frac{d}{dt} \{mv\} = 0 \text{ となり } f = ma \text{ の運動方程式に一致する。}$$

変分法では Euler 方程式と呼ばれ汎関数 $J[y] = \int_a^b F(x,y,y')dx$ に対して

$$F_y - \frac{d}{dx} F_{y'} = 0 \text{ で定義される。この式が満たされるとき汎関数が極小値をとる。}$$

(Euler 方程式は解くべき微分方程式を与えるもので解そのものではないことに注意)

エネルギー E が波動関数によって極小化される場合にも適用され、

HF 法や DFT の定式であるロータン方程式やコーンシャム方程式の導出にも用いられる。

0-5. Lagrange 未定定数法

変分法において拘束条件 $K[y] = \int_a^b G(x,y,y')dx = l$ のもとで、 $J[y] = \int_a^b F(x,y,y')dx$

に極値を与えるには $K[y]$ が $J[y]$ の極値曲線でない場合、 $\int_a^b F + \lambda G dx$ の極値曲線になるよう

な λ が存在する。つまり、Euler 方程式は $F_y - \frac{d}{dx} F_{y'} + \lambda \left(G_y - \frac{d}{dx} G_{y'} \right) = 0$ となる。

このときの λ を未定乗数と呼ぶ。波動関数は積分すると電子の個数 N となることからそのような拘束条件をいれて上記の最適化を実行することでエネルギーの定式を得る。

0-6. 対角化、行列式

一般的に正方行列に適当な変換してもとの行列と相似な対角行列を得るような変形をいう。

Hermite 行列という転置自己共役にたいして不変 $[A_{ij}] = [A_{ji}^*]$ な行列はユニタリ行列によって対角化 (= 対角成分以外 0 に変形) 可能である。

n 個の線形方程式で表される場合、基底が直交しかつ演算子に対してスカラー倍として表現できる場合を指す。良く用いられるのは Hermite 演算子で任意の基底 a, b に対して内積 $\langle ax, b \rangle = \langle a, xb \rangle$ をみたす演算子を Hermite 演算子 (自己共役演算子) という。量子化学でとりあつかうエネルギーに対応する Hamilton 演算子は Hermite 演算子であり、固有値が実数でかつ、ユニタリ演算子によって対角可能である。

0-7. 固有値、固有ベクトル

関数 (ベクトル) が演算子 (行列) に対してスカラー倍 (固有値) として表現できる場合、固有関数 (固有ベクトル) という。量子力学では主に波動関数に対する固有値問題を対象としてエネルギーを波動関数の Hamilton 演算子に対する固有値として求める。通常の方程式は解を求めるのに対して、固有値問題は固有関数である波動関数と固有値であるエネルギーを同時に求めるという点の特徴である。また、量子力学において固有値がとびとびの値をとる量子化という現象が見られることも重要である。そのような値に対応する固有関数は固有状態とよばれる状態に対応する。これらの系は無数個の基底からなるが実際には有限基底の中で近似解を求めるためいろいろな問題点に直面するがそれについては後で詳細に説明する。

1.基礎方程式

量子力学の中で古典的な軌跡の概念に取って代わる波のことを波動関数 Ψ という。1926年、オーストリアの物理学者 Schrödinger は任意の系の波動関数を求めるための方程式を提案した。この方程式を Schrödinger 方程式という。Schrödinger 方程式は量子力学の基本的方程式であり、波動関数がどんな系をも完全に記述できる。今回は、時間を変数として含まない型の Schrödinger 方程式を提示し説明する。時間に依存しない Schrödinger 方程式は時間とは無関係なので、その解は定常状態の波動関数という。化学者にとって興味ある原子、分子の電子状態などの問題が、定常状態の波動関数のみを用いて扱える。

1-1.Schrödinger 方程式

時間を含まない Schrödinger 方程式は、

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1.1)$$

で与える。 E は電子のエネルギー、 $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ は波動関数、 \hat{H} は Hamilton 演算子である。 x_i は電子 i の座標であり、空間座標 r_i とスピン座標 s_i からなっている。 N 個の電子と M 個の核に対する \hat{H} は、

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.1.2)$$

である。 M_α は核 α の質量と電子の質量比であり、 Z_α および Z_β は核 α と核 β の電荷である。ラプラシアン演算子 ∇_i^2 と ∇_α^2 はおのおの i 番目の電子と α 番目の核の座標に関する微分を含む。第1項は、電子の運動エネルギーに対応する演算子、第2項は核の運動エネルギーに対応する演算子で、第3項が電子と核の間のクーロン引力を、第4と第5項はそれぞれ電子間、核間の斥力をあらわしている。

次に、Born-Oppenheimer 近似を導入する。この近似は、核は電子と比べると非常に重いので、電子が核に対して相対的に動いているとき核は静止している、という考え方である。この近似のもとでは、式 (1.1.2) の第2項の核の運動エネルギーは無視できて、最後の項の核間反発は定数とみなせる。これより

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.3)$$

となる。原子核間の反発エネルギー V_{mn} は

$$V_{mn} = \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.1.4)$$

である。全エネルギー W は電子エネルギー E と原子核間の反発エネルギー V_{mn} の和で

$$W = E + V_{mn} \quad (1.1.5)$$

である。式 (1.1.1) を E について解いてから V_{mn} を加えても、あるいは \hat{H} の定義に V_{mn} を含めておいて $\hat{H} \Psi = W \Psi$ の形の Schrödinger 方程式を解いても、どちらでもかまわない。

1-2. Born の解釈

波動関数は、それによって記述される系に関するあらゆる力学的な情報を含んでいる、というのが量子力学の主張の中心にある。ここで粒子の位置に関して波動関数もっている情報に注目してみる。粒子の位置に関しての波動関数の解釈として、Born の解釈がある。この解釈は、波動関数の 2 乗 (または、もし Ψ が複素関数なら絶対値の 2 乗、 $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$) の値が、その粒子を見出す確率に比例する、というものである。具体的にいうと、「ある点 r において、ある粒子の波動関数が Ψ という値をもつなら、 r と $r+dr$ の間にその粒子を見出す確率は $|\Psi|^2 dr$ に比例する」ということである。

1-3. 波動関数 Ψ の制限

Schrödinger 方程式は固有値方程式であるから、一般に Ψ がその固有関数の解であれば、 N を任意の定数とすると $N\Psi$ もその方程式の解である。これより、Born の解釈の比例を等号にかえるような、規格化定数 N をいつでも見つけることができることになる。また、 $|\Psi|^2$ は粒子の確率密度として解釈されるので、 $|\Psi|^2$ を全空間で積分したとき、その解は 1 でなければならない。これらの要請から、次の等式が成り立たなければならない。

$$N^2 \int \Psi^* \Psi dr = 1 \quad (1.3.1)$$

さらに、波動関数 Ψ には Pauli の原理を満たすことが条件づけられている。これはつまり、フェルミ粒子である二つの電子は座標の交換に対して反対称でなければならないというものである。

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (1.3.2)$$

1.4. スピン軌道と空間軌道

1 個の粒子、つまり 1 電子に対する波動関数を軌道と定義する。分子の中の 1 電子の波動関数に対しては分子軌道を使っていくことにする。空間軌道 $\Phi_i(\mathbf{r})$ は位置ベクトル \mathbf{r} の関数で、その電子の空間分布を記述しており、 $|\Phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ が \mathbf{r} にある微小体積要素 $d\mathbf{r}$ の中にその電子を見出す確率を与える。空間分子軌道は、普通は規格直交系をなすと仮定されている。

$$\int \Phi_i(\mathbf{r})^* \Phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (1.4.1)$$

ここで、 δ_{ij} は Kronecker のデルタ記号であり、 $i = j$ では 1、 $i \neq j$ では 0 となる。空間軌道の組 $\{\Phi_i\}$ が完全系だとすれば、任意の関数 $f(\mathbf{r})$ は正確に次のように展開できる。

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.4.2)$$

ここで、 a_i は定数の係数である。完全系であるためには無限個からなる組でなければならないが、実際には無限個の集合は扱えないので K 個の軌道からなる有限個の組 $\{\Phi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ のみを考える。この有限の組は、完全系の張る空間の中のある部分空間を張るにすぎないが、得られた結果はこの有限個の軌道で得られる部分空間の中での“正確”な結果といういい方ができる。

1 個の電子を完全に記述するためには、スピンの特定が不可欠である。電子のスピンを記述する完全系は、2つの規格直交関数 $\alpha(\omega)$ と $\beta(\omega)$ 、すなわちスピン上向き (\uparrow) とスピン下向き (\downarrow) からなっている。1 個の電子の空間分布とスピンをともに記述する波動関数が、スピン軌道 $\chi(x)$ である。 x は空間とスピン、両方の座標をあらわしている。各空間軌道、 $\Phi(\mathbf{r})$ から 2つのスピン軌道をつくることができる。一方はスピン上向き、もう一方はスピン下向きに対応していて、おのおのその空間軌道に α または β のスピン関数をかけたものである。

$$\chi(x) = \begin{cases} \Phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{or} \\ \Phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (1.4.3)$$

K 個の空間軌道の組 $\{\Phi_i | i = 1, 2, \dots, K\}$ が与えられれば、 $2K$ 個のスピン軌道の組 $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$ をつくることができる。

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(x) &= \Phi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) &= \Phi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, K \quad (1.4.4)$$

空間軌道が規格直交ならば、スピン軌道も規格直交である。

$$\int \chi_i(x)^* \chi_j(x) dx = \delta_{ij} \quad (1.4.5)$$

2.Hartree-Fock 理論

電子の Schrödinger 方程式に対する近似解を見つけることは、量子力学の誕生以来、量子化学者の第一の目的であり、我々は常に多電子問題を取り扱わねばならない。この多電子問題を解く試みの中心となるのが Hartree-Fock 法である。この方法では、1 個の配置関数で波動関数を近似し、変分法によって最良のスピン軌道の組 $\{\chi_i\}$ を求めることができる。

2-1.Slater 行列式

Ψ を近似的に表現するのに、ここでは規格直交化された N 個のスピン軌道 $\chi_i(x)$ の反対称積を用いる。この反対称積が Slater 行列式

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.1)$$

である。変分原理法によると、電子座標に関するいかなる反対称規格化波動関数 Ψ の、基底状態に対するエネルギーの期待値 $\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx$ は、常に正確な波動関数 Ψ_0 のエネルギー E_0 より高くなる。

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx \geq E_0 \quad (2.1.2)$$

等号は $\Psi = \Psi_0$ のときのみ成り立つ。ここで規格化された Slater 行列式に対する、簡略で便利な記法を導入する。この記法では、規格化定数をすでに含んでいるとし、その行列式の対角成分のみを書く。

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \cdots \chi_k(x_N) \quad (2.1.3)$$

もし電子の座標がつねに x_1, x_2, \dots, x_N の順に並べてあるとすると、さらに次のように略記できる。

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i \chi_j \cdots \chi_k \quad (2.1.4)$$

この記法を用いると、式 (2.1.1) は次のように書ける。

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N] \quad (2.1.5)$$

また、 $\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx$ は通常ブラケット表示を用い次のように書かれる。

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.1.6)$$

2-2.Hartree-Fock 方程式

N 電子系の基底状態を記述するのに使うことのできる最も単純な反対称波動関数は 1 個の Slater 行列式である。

$$\Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \quad (2.2.1)$$

変分原理によれば、この汎関数形をもつ最良の波動関数は、可能な限り低いエネルギー

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.2.2)$$

を極小にするようなものである。ここで

$$h_i = \int \chi_i^*(x) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \chi_i(x) dx \quad (2.2.3)$$

$$J_{ij} = \iint \chi_i(x_1) \chi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(x_2) \chi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.2.4)$$

$$K_{ij} = \iint \chi_i(x_1) \chi_j^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) \chi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (2.2.5)$$

である。これらの積分はすべて実数値をとり、 $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ である。 J_{ij} はクーロン積分、 K_{ij} は交換積分と呼ばれる。次の等式

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (2.2.6)$$

は重要である。式 (2.2.2) の 2 重和に $i = j$ の項を含めてある理由は、この等式にある。式 (2.2.2) を規格直交化の条件 $\int \chi_i(x)^* \chi_j(x) dx = \delta_{ij}$ のもとで最小にすると、Hartree-Fock の微分方程式

$$\hat{f}(i) \chi_i(x) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \chi_j(x) \quad (2.2.7)$$

$$\hat{f}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v(i) \quad (2.2.8)$$

が得られる。ここで、 ϵ_{ij} はスピン軌道 $\chi_i(x)$ と $\chi_j(x)$ を占めたときの軌道エネルギー、 $v(i)$ は他の電子が存在することによって電子 i が感じる平均ポテンシャルであり、 $\hat{f}(i)$ は Fock 演算子と呼

ばれる。また $\hat{f}(i) = \hat{f}^*(i)$ 、 $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^*$ より、 $\hat{f}(i)$ は Hermite 演算子、 ε_{ij} は Hermite 行列 ε の要素である。 $\hat{f}(i)$ と波動関数 Ψ は $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, N\}$ の間の任意の Unitary 変換に不変である。また、Hermite 行列は適当な Unitary 行列で対角化することができる。この任意性を利用すると、式 (2.2.7) は次のように書き換えることができる。

$$\hat{f}(i)\chi_i(x) = \varepsilon_{ii}\chi_i(x) \quad (2.2.9)$$

こうして多電子問題が 1 電子問題に帰着されたわけである。この方程式の解は反復計算により求めなければならない。それは解として求めるべき $\chi_i(x)$ が演算子 $\hat{f}(i)$ の中に現れるからである。

2-3.Hartree-Fock 法の利点と問題点

Hartree-Fock 法の利点は、電子構造をみながら相互作用を数え上げることにより、エネルギーの表現が得られることである。これは閉殻構造ばかりでなく、開殻構造の電子状態であっても、波動関数が単一行列式で表現されていれば、いつでも相互作用を数えあげられることを意味する。Hartree-Fock 法は、多くの系について初期的な予測を提供してくれるので非常に便利である。また、安定分子や遷移状態のいくつかの構造や振動数についても妥当な計算結果を与える。つまり、基本的なレベルの良い方法ということができる。

Hartree-Fock 法では、二個の電子を交換しても $|\Psi|^2$ は変化しないという要請を、波動関数を反対称化することで満たしている。これは、同じスピンを持った一对の電子から来る主な相関を自動的に含む。この相関を交換相関という。しかし、反対スピンを持った電子の運動は相関のないままとなっている。このため、反応や結合解離のエネルギーを正確に調べるのには不十分である。そのため、我々は次に述べる電子相関を含む密度汎関数法を用いる。

3.密度汎関数理論

密度汎関数理論(DFT)とは、波動関数 Ψ のかわりに電子密度 ρ を変数として用いて、電子密度のみで電子状態のエネルギーが表せるという点である。つまり、電子密度の空間分布さえ知ることができれば、基底状態の電子状態を記述する理論である。 N 電子系では $3N$ 次元空間の Schrödinger 方程式を解かなくても、三次元空間における電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ と、これに関連した相関交換汎関数から、基底状態のエネルギーが求められる。そのため、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が定まれば、基底状態に対応する反対称化された波動関数が得られるはずである。このとき、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は N 表示可能であ

るという。また、基底状態のエネルギーと、基底状態に対応した反対称化された波動関数の二つが定めれば、固有値問題から基底状態のHamilton演算子も完全に決定される。そのため、Hamilton演算子の外部ポテンシャル $v(r)$ も決定される。このとき、電子密度 $\rho(r)$ は v 表示可能であるという。 N 表示可能の条件は、 $\rho(r)$ が非負で連続、かつ全空間を積分すると N になることである。しかし、 v 表示可能の成立条件は、いくつかの必要条件しか明らかでない。電子密度 $\rho(r)$ が N 、 v 表示可能であるとき密度汎関数理論は意味を持つ。逆に電子密度 $\rho(r)$ が N 表示可能でないときには、最小解に対応した波動関数から得られた電子密度ではないし、 v 表示可能でないときには、エネルギーを密度の汎関数 $E[\rho(r)]$ として最小化させることが、基底状態のエネルギーを求めることに一致しない。

3-1.Hohenberg-Kohn の定理

オリジナルの密度汎関数理論はHohenberg-Kohn の定理に基づいている。まず、大きな箱中の時間に依存しない局所外部ポテンシャル $v(r)$ の影響下で運動する N 電子系を考える（ここでは縮退していない基底状態のみを考慮する。）。Hohenberg-Kohnの第一の定理は、電子密度 $\rho(r)$ によってポテンシャル $v(r)$ が決定されることを示している（ただし、重要でない定数が付随する。）。つまり、電子密度 $\rho(r)$ と波動関数には一対一の関係があるということである。このことは以下で背理法によって証明する。同じ密度 $\rho(r)$ および $v \neq v' + const.$ で関係づけられる別のポテンシャル $v(r)$ が存在すると仮定する。この仮定により、二つの外部ポテンシャル $v(r)$ および $v'(r)$ とそれに対応する二つの異なる基底状態波動関数 Ψ および Ψ' が存在する。言い換えると、基底状態エネルギー E_0 および E_0' を持つ異なるHamilton演算子、 \hat{H} と \hat{H}' が存在するということも表している。Hamilton演算子は

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (3.1.1)$$

で与えられる。Rayleigh-Ritzの変分原理により

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &< E_0' + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

を得るが、 H と H' とを入れ替えることにより、

$$E_0' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\langle E_0 + \int \rho(r)[v'(r) - v(r)]dr \quad (3.1.3)$$

を得る。二つの式を足すとにより符号が矛盾することが分かる。従って密度から一意に外部ポテンシャルが求められ、さらには、系のHamilton演算子や電子特性を決めることが可能であると結論づけられる。 $T[\rho]$ を電子の運動エネルギー項、 $V_{ne}[\rho]$ を核-電子引力と核間の反発のポテンシャルエネルギー、 $V_{ee}[\rho]$ を電子-電子反発項としたとき、全エネルギーは $E_v[\rho]$ は

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

で与えられる。ここで

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3.1.5)$$

である。 $F_{HK}[\rho]$ は全運動エネルギーと電子間反発エネルギーの和である。

一方、Hohenberg-Kohnの第二の定理は、いかなる試行密度 $\tilde{\rho}$ に対して

$$E_0[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (3.1.6)$$

が成り立つことを示している。ただし、 $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ 、 $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ である。証明は試行波動関数 $\tilde{\Psi}$ のエネルギー

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr + F[\tilde{\rho}] = E_v[\tilde{\rho}] \geq E_v[\rho] \quad (3.1.7)$$

に対する変分原理から示される。ここで、等号は真の基底状態の時を表す。さらに電子数を一定にする拘束条件を課すことにより、変分

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r)dr - N \right] \right\} \quad (3.1.8)$$

から、Euler方程式

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.1.9)$$

を得る。ここでLagrange未定乗数 μ は化学ポテンシャル(あるいは負の電気陰性度)を表す。もし $F_{HK}[\rho]$ の厳密な形を知っていれば、式(3.1.7)は基底状態の電子密度についての厳密な方程式となる。ただし $F_{HK}[\rho]$ は外部ポテンシャル $v(r)$ とは独立に定義されることに注意しなければならない。これは $F_{HK}[\rho]$ が、 $\rho(r)$ の普遍的汎関数であることを意味する。

Hohenberg-Kohnの定理は、電子密度 $\rho(r)$ から外部ポテンシャル $v(r)$ が一意的に定まることを示しているが、電子密度 $\rho(r)$ から基底状態の外部ポテンシャルを与えることまでは保証していない。

これを補う役割を果たしているのが v 表示可能性である。そこで、Hohenberg-Kohnの第一の定理を言い換える。すなわち、基底状態の波動関数と、 v 表示可能である電子密度とは一対一の対応がある。この対応関係によって v 表示可能な密度から、これに付随する基底状態の性質が決まる。したがって、基底状態の全ての性質がその電子密度の汎関数であるというときには、これらの汎関数が全て v 表示可能な密度についてのみ定義されていることを理解する必要がある。また、汎関数および変分法に現れる密度に対する条件を弱めても、いわゆる N 表示可能性を要求すれば、密度汎関数理論の定式化が可能であることが知られている。

3-2.Kohn-Sham 方程式

Kohn と Sham は、運動エネルギー汎関数 $T[\rho]$ に対する巧妙な間接的アプローチを創出した。これにより密度汎関数理論は厳密な計算を行うための道具となった。Kohn と Sham が提案した内容は、運動エネルギーを精度よく、しかも単純な方法で計算できるように軌道を取り入れることにし、このとき生じる小さな補正を別に取り扱うことであった。Kohn と Sham は、Hohenberg と Kohn の普遍的な汎関数 $F_{HK}[\rho]$ の定義 (式 (3.1.5)) にならい、これに対応する形で相互作用のない参照系を導入した。その Hamilton 演算子は

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (3.2.1)$$

である。この系には電子-電子反発項が含まれておらず、基底状態の電子密度は近似なしに ρ となっている。この系では、基底状態の波動関数は近似なしに

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N] \quad (3.2.2)$$

である。ここで χ_i は1電子 Hamilton 演算子 \hat{h}_s の固有状態で、エネルギーの低いほうから N 個を採用する。すなわち

$$\hat{h}_s \chi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r) \right] \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (3.2.3)$$

である。運動エネルギー $T_s[\rho]$ は

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_s | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle \quad (3.2.4)$$

である。ここで式 (3.1.5) を書き換えて

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.2.5)$$

とする。ただし

$$E_{xc}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (3.2.6)$$

である。ここで定義された量 $E_{xc}[\rho]$ は交換-相関エネルギーと呼ばれる。そこに含まれるものは、おそらく十分に小さいと考えられる $T[\rho]$ と $T_s[\rho]$ の差、および非古典的な部分の $V_{ee}[\rho]$ である。

こうすると式 (3.1.9) の Euler 方程式は

$$\mu = v_{eff}(r) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.2.7)$$

となる。ここで Kohn-Sham 有効ポテンシャル $v_{eff}(r)$ は

$$\begin{aligned} v_{eff}(r) &= v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ &= v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

で定義される。さらに

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (3.2.9)$$

は交換-相関ポテンシャルである。

制限条件 $\int \rho(r) dr = N$ のもとで、外部ポテンシャル $v_s(r) = v_{eff}(r)$ の中で互いに相互作用なく運動する電子の系に、通常密度汎関数法を適用したときに得られる式と、式 (3.2.7) は完全に一致する。従って、与えられた $v_{eff}(r)$ に対して、単に N 個の 1 電子方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}(r) \right] \chi_i = \epsilon_i \chi_i \quad (3.2.10)$$

を解いて

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^N |\chi_i(r,s)|^2 \quad (3.2.11)$$

とすれば、式 (3.2.7) を満たす $\rho(r)$ を得る。この N 個の方程式が Kohn-Sham 方程式と呼ばれる。

Kohn-Sham 方程式は、相互作用のある電子の運動を独立粒子系として扱うことができることを示

している。つまり、電子は共通の局所ポテンシャル v_{eff} の中で運動している1個の電子として記述される。非常に複雑な多電子の関与する電子間相互作用は全て局所ポテンシャル v_{eff} へ押し込められている。

また、Kohn と Sham の考え方の狙いは、真の運動エネルギー $T[\rho]$ の中心的な部分である $T_s[\rho]$ をどのように決めれば、Kohn と Sham の補助的軌道を用い、明示的な形で、 $T_s[\rho]$ を書けるようにできるかというところにある。しかし、縮退していない基底状態に対する相互作用のない、 v 表示可能な密度については、

$$T_s[\rho] \leq T[\rho] \quad (3.3.1)$$

が成り立つ。これより、式 (3.2.6) で定義した交換-相関エネルギーには、正の運動エネルギー分が含まれている。

3-3.密度汎関数理論利点の問題点

Kohn と Sham の理論では、一様な電子ガスモデルに基づく局所交換相関ポテンシャルを用いているので、局所密度近似(LDA)と呼ばれる。このモデルでは、実際には一様でない電子分布を微小部分にわけ、個々の微小部分 dr に関して一様な電子ガスモデルの結果を適用し、それらを足し合わせることで、電子分布からエネルギーを求めている。そのため個々の微小部分 dr の電子密度が分かればよいという局所的性質を持っている。

しかし、不対電子を有する系にLDAを当てはめて系を記述すると、半整数の電子を縮退した軌道に詰めねばならず、系を適切に記述できない。そのため、全電子密度 $\rho(r)$ だけでなく、新たに電子スピン密度 $q(r,s)$ を導入し、開殻系でもより正確に記述できるようになった。このスピン分極を考慮した方法は、全電子密度だけの場合と区別してスピン密度汎関数と呼ばれ、LDAに対してスピン分極がある場合は局所スピン密度近似(LSDA)と表記される。スピン分極を持ち込むことで、密度汎関数理論による分子の計算精度は格段に上がる。しかし、電子が自分自身と相互作用してしまうこと(自己相互作用)や、交換エネルギーの誤差が大きいことなどが欠点として依然として残っている。

また、密度汎関数理論は、相互作用のない v 表示可能な密度についてだけ成り立つという意味において、制限されたものとなっている。すなわち、きちんと定義された相互作用のない系の基底状態密度にだけしか成り立たない。

さらに密度汎関数理論ではしばしば Korn-Sham 方程式を解く際に、HOMO-LUMO ギャップが小さく、SCF の収束が遅いことが問題となっている。そのために安定な波動関数を SCF の初期状態に与えることが重要になる。もし最初に不適切な波動関数が与えられてしまうと、SCF の収束が困難になってしまうか、基底状態ではない状態に収束してしまうおそれがある。

3.4.hybrid 法

Hartree-Fock (HF) 法は同一電子のクーロン反発項と交換項は完全にキャンセルする性質を持つ。このように電子が自分自身と相互作用しないことを“正確な交換”という。しかし密度汎関数法の交換エネルギーは、前節で述べたように自己相互作用をもつために制度が悪くなっている。特に交換エネルギーは相関エネルギーに比べて絶対値が大きいので、交換エネルギーの誤差は全エネルギーの精度に影響する。そのため HF 法の交換エネルギーの厳密な取り扱いを密度汎関数法に取り込み、自己相互作用をなくそうという試みが Becke により提案された。今までの密度汎関数法を純粋な密度汎関数というのに対して、Becke により提案された新しい汎関数は hybrid 汎関数と呼ばれる。ここでは hybrid 汎関数の一つである、B3LYP 法(Becke Three Parameter Hybrid Functionals) を紹介する。

$$E_{XC}[\rho] = A^* E_X^{HF}[\rho] + (1-A) E_X^{Slater} + B^* E_X^{Becke}[\rho] + (1-C) E_C^{VWN}[\rho] + C^* E_C^{LYP}[\rho] \quad (3.3.1)$$

ここで、 $E_{XC}[\rho]$ は交換-相関エネルギー、 $E_X^{HF}[\rho]$ は HF の交換エネルギー、 $E_X^{Slater}[\rho]$ は Slater の交換エネルギー、 $E_X^{Becke}[\rho]$ は Becke の非局所的な部分の交換エネルギー、 $E_C^{VWN}[\rho]$ の相関エネルギー、 $E_C^{LYP}[\rho]$ の相関エネルギーである。

パラメータ A は HF と LSDA の交換エネルギーの混合比を決定する。汎関数を局所項と非局所項に分割したときの、非局所的な部分の交換エネルギー、相関エネルギーの割合がパラメータ B と C である。そしていろいろな分子や原子に DFT 計算を実行し、汎関数の混合比を最適化した。計算の対称は G1 データベースと呼ばれる 56 分子の原子化エネルギー、42 分子のイオン化エネルギー、8 分子のプロトン親和力、及び周期表第一周期元素の原子エネルギーである。最終的に得られた $A=0.20$ 、 $B=0.72$ 、 $C=0.81$ は実験値に合致するように調整された半経験的に係数である。その結果、G1 データベース 116 個の実験値からのずれを根二乗平均したものは 3.35 kcal/mol となり満足のいくものとなった。また、LYP 汎関数は局所項と非局所項に分けることができないので、LYP

汎関数の局所部分と VWN 汎関数を足して 1.00 になるように工夫されている。