

Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数に関する研究(2):  
分子系における数値検証

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>) 今村 穰<sup>1</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,3</sup>

Kinetic energy functional in orbital-free density functional theory (2):

Assessment on molecular systems

(Waseda Univ.<sup>1</sup>, Waseda Univ. RISE<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

Yutaka Imamura<sup>1</sup> and Hiromi Nakai<sup>1,2,3</sup>

【緒言】

Hohenberg と Kohn らにより提唱された密度汎関数理論(DFT)[1]は、エネルギーが電子密度のみで表現できることを保証している。しかし、現在最も用いられる Kohn-Sham (KS) DFT [2]では相互作用しない軌道を用いて運動エネルギーが表現されており、実質的に Hartree-Fock (HF)法と同等の計算コストとなっている。以前我々は、DFT の基本概念に立ち戻り、電子密度のみを用いる Orbital-free DFT (OFDFT)に関して、原子の場合の数値検証・理論的考察を行った[3]。本研究では、更に分子系における OFDFT における運動エネルギー(KE)汎関数の振る舞いに関して数値検証を行う。

【OFDFT における運動エネルギー】

DFT の全エネルギーは次式のように書かれる。

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{CL}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

クーロン相互作用  $E_{\text{CL}}[\rho]$  や外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  の相互作用に関しては厳密なエネルギー表現が得られているが、 $T[\rho]$  および  $E_{\text{XC}}[\rho]$  の厳密な形は知られていない。Kohn と Sham により導入された相互作用しない軌道  $\phi_i$  を用いると、運動エネルギーは以下のように表現される。

$$T_s[\rho] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})(-1/2)\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2)$$

OFDFT においては、相互作用しない KE を電子密度のみで表現する。以下に代表的な 3 つの KE を示す。

一様電子ガスの場合に厳密となる Thomas-Fermi 運動エネルギー(TFKE)[4]は、以下のよう書かれる。

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad C_{\text{TF}} = 3/10(3\pi^2)^{2/3} \quad (3)$$

ここで、 $\rho$  は、電子密度である。TFKE に対する補正として提案された von Weizäcker (vW) KE[5]は、電子密度の勾配を含んでおり、以下のように表現される。

$$T_{\text{vW}}(\rho) = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4)$$

vWKE は、1 つの軌道が関わる系および電子密度変化が極大の極限で厳密となる。さらに、TFKE と vWKE を組み合わせた以下の KE も報告されている。

$$T_{\text{TFvW}}(\rho) = T_{\text{TF}}(\rho) + \lambda T_{\text{vW}}(\rho) \quad (5)$$

代表的な  $\lambda$  として、1/9, 1/5, 1 がある。さらに、vW 項の寄与を含む以下の DePristo-Kress (DK) KE[6]も提案されている。

$$T_{\text{DK}}[\rho] = \int t_{\text{TF}}(\mathbf{r}) F_{\text{DK}}(s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}$$

$$F_{\text{DK}}[s(\mathbf{r})] = \frac{9b_3x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x^1 + 1}{b_3x^3 + b_2x^2 + b_1x^1 + 1} \quad \chi = \frac{(s(\mathbf{r}))^2}{72C_{\text{TF}}} \quad (6)$$

DKKE は、(i)電子密度勾配の大きな極限において  $vW$  汎関数を再現、(ii)電子密度勾配の小さな極限において電子密度勾配( $l=1/9$ )を再現、という 2 つの物理的条件を満たす。

#### 【OFDFT の検証：水素分子】

KE の振る舞いをより深く理解するため、TFKE、TF+ $\lambda vWKE$  ( $\lambda=1/9, 1/5, 1$ )、DKKE を水素分子の場合に検討を行なった。基底関数としてスレーター関数を用いた。Exponent として、2.0 (水素原子の場合厳密) および 1.4 を用いた。核-電子間引力・電子間反発エネルギーは、解析積分を用いて評価し、運動エネルギー・Dirac-Slater 交換汎関数は、数値積分を行なった。電子相関の寄与は今回考慮していない。電子密度の最適化は、Mathematica を用いた。水素分子の結合距離は、1.4 a.u.とした。

表 1 に TFKE、TF+ $\lambda vWKE$  ( $\lambda=1/9, 1/5, 1$ )、DKKE で得られた結果を示した。比較のため HF 法の基底関数 cc-pV6Z で得られた結果( $\approx$  HF 極限值)も示した。括弧内は、HF 極限值からのずれを表す。全エネルギーを見ると、TFKE がもっとも HF 極限值に近い値を与えることがわかる。vW 項の寄与を考慮すると、全エネルギーが大きくなり、HF 極限值からずれていく傾向を示す。DKKE も、他の KE 同様に全エネルギーを過大評価した。次に、結合エネルギーを見積もった。すべての KE が、過小評価する傾向を示した。TFKE、DKKE では、それぞれ 33.28, 43.63 kcal/mol ほど過小評価することがわかる。TF+ $\lambda vWKE$  の中では、TF+(1/5)vWKE が、もっとも少ない誤差を与える。最後に、電子密度の分布を検討する。表 1 に電子密度の(一つの)水素原子の展開係数を載せた。TF+vWKE を除きすべての場合、2.0 の Exponent の展開係数が、1 となった。これは、水素分子にもかかわらず、水素原子の電子密度と同じであることを示し、化学結合の生成による軌道の拡がりや表現できないことがわかる。これまでも指摘されていた、OFDFT の KE は化学結合を基本的に記述が出来ないという報告と矛盾しない。一方、TF+vWKE の場合は、2.0 の Exponent が 0 となり、1.4 の Exponent の展開係数が 1 となった。vW 項の寄与は、電子密度を非局在化させる効果があると思われるが、全エネルギー、結合エネルギーの振る舞いを含めて、物理的に妥当な描像を与えることに成功していない。当日の発表では、以上の数値検証を踏まえた新しい運動エネルギーの開発の内容も含めて議論したい。

Table1 Total and bonding energies and coefficients of electron density

KE	Total Energy	Bonding Energy		Coefficient of $\zeta$ for H	
	(au)	(kcal/mol)		2.0	1.4
TF	-1.090 (0.043)	50.58	(-33.28)	1.00	0.00
TF+(1/9)vW	-0.994 (0.139)	69.70	(-14.15)	1.00	0.00
TF+(1/5)vW	-0.918 (0.216)	78.10	(-5.75)	1.00	0.00
TF+vW	-0.423 (0.710)	16.15	(-67.70)	0.00	1.00
DK	-0.993 (0.140)	40.22	(-43.63)	1.00	0.00
HF limit	-1.134	83.85			

#### 【Reference】

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] 今村穰, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会(仙台), 1E05 (2012).
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge, Phil. Soc. 23 (1927) 542; E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6 (1927) 602; E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [5] C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. 96 (1935) 431.
- [6] A.E. Depristo, J.D. Kress, Phys. Rev. A 35 (1987) 438.