

【序】 Kohn-Sham(KS)密度汎関数理論 (DFT) は基底状態の物理量、特にエネルギーを精度良く与える事が数値的に示されており、現在、様々な系の量子化学計算に用いられている。しかし、その結果は交換相関エネルギーの選択に強く依存しているが、厳密な相関エネルギー汎関数の構築法やそのシステムティックな改良法はいまだ知られていない。厳密な汎関数を構築するため、DFT と Green 関数(GF)法の関係は長年にわたって研究されてきた。DFT と GF 法の顕著な違いは、KS 方程式中の交換相関ポテンシャルは局所的で、エネルギーに依存しないのに対し、Dyson 方程式中の自己エネルギーは非局所的でエネルギーに依存するという点である。さらに DFT では交換相関汎関数が密度のみの関数で表されるということも大きな違いである。

Sham と Schülter は自己エネルギーから局所的でエネルギーに依存しない交換相関ポテンシャルを導くための方法を考案した (Sham-Schlüter 方程式)。その後、Casida は線形応答近似の Sham-Schlüter 方程式が最適化有効ポテンシャル (OEP) 法の 1 種であることを示し、相関エネルギー汎関数も構築した。近年 Bartlett らによって、OEP 法を用いた第一原理 DFT が提唱されている。この方法は経験的なパラメーターを一切含んでおらず、求める表式はエネルギーに依存しない。しかし、相関エネルギーの解析的表式を必要とするため、基底状態のエネルギー計算に制限される。したがって、解析的表式が必要なく、かつエネルギー依存のない理論形式を確立することは非常に有意義であると考えられる。本研究は、Sham-Schlüter 方程式を一般化し、様々な系において局所ポテンシャルを求める統一的方法を確立することを目的としている。例として、電子相関の問題、超伝導の問題[1]等に適用する。

【理論的背景】 Green 関数法における基本方程式である Dyson 方程式は、KS 方程式と類似の OEP 方程式から導かれる Green 関数 ($g(\omega)$) と厳密な Green 関数 ($G(\omega)$) を用いて

$$G(\omega) = g(\omega) + g(\omega) (\Sigma(\omega) - v^{xc}) G(\omega)$$

で与えられる。ここで、 $\Sigma(\omega)$ は自己エネルギーを v^{xc} は系の交換相関ポテンシャルを表す。Sham-Schlüter 方程式では、各々の Green 関数で求められる密度が一致するという条件 $\rho^{\text{exact}} = \rho^{\text{OEP}}$ から導かれる。任意の 1 電子演算子に関してこの等式が成り立つと仮定すると、

$$\hat{P} [\hat{O} [G(\omega) - g(\omega)]] = \hat{P} [\hat{O} [g(\omega) (\Sigma(\omega) - v^{xc}) G(\omega)]] = 0$$

という等式が与えられる。ここで O は 1 電子演算子、 P は期待値を計算するための操作を表すシンボルである。この方程式を一般化 Sham-Schlüter 方程式と呼ぶ事にする。例えば、エネルギーと密度が同時に一致するという条件を考えると、

$$L = \sum_{i=E,\rho} \lambda_i \hat{P}_i [\hat{O}_i [g(\omega) (\Sigma(\omega) - v^{xc}) G(\omega)]]$$

という Lagrangian を最小化することになる。最小化問題を同時に解くのは困難であるため、主要な問題である密度に関する方程式を解いた後、その補正としてエネルギーに関する問題を付加することに

する。G(ω)をg(ω)で近似（線形応答近似）すると、密度に関する Sham-Schlüter 方程式は

$$q(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{xc}^{OEP}(\mathbf{r}') + C$$

の形の積分方程式となる。ここで、Cは積分定数であるが、エネルギーに関する Sham-Schlüter 方程式の Lagrange 未定常数法で決められる定数であるとする。ここで積分方程式にあらわれる ω に依存しない関数は、

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{d\omega}{2\pi i} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad q(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \int \frac{d\omega}{2\pi i} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Sigma(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) g(\mathbf{r}'', \mathbf{r}, \omega)$$

である。つまり、 ω に関する平均化を事前に行ったことに相当する。 χ は至る所で特異点を持つため数値的に求めることは難しい。実際の数値計算では、積分方程式を解く代わりに基底関数展開法を用い、 χ の逆関数を

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\mu\nu} X_{\mu\nu}^{-1} \theta_\nu(\mathbf{r}) \theta_\mu(\mathbf{r}'), \quad X_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \theta_\mu(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \theta_\nu(\mathbf{r}')$$

で求めることで、一義的に有効ポテンシャルを決定できる。

【計算結果】 2電子の問題では、OEPは自己相互作用を与えるだけであるため、HFの結果と等価になる。したがって、OEPが正しく機能しているかどうかはHe様イオンの計算をすることでチェック可能である。表1はHe様原子イオンに対するOEPと*ab initio*法を比較したものである。期待通り、HFの結果と交換項だけのOEP(OEP(X))が同じ結果を示すことが分かる。相関エネルギーはOEP(2)では高次のダイアグラムが繰り込まれるため、MP2よりもより良い結果を与えている。その他の系に関する詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] Y. Shigeta, *Int. J. Quantum Chem.* **101**, 774 (2005).

表1 2電子 He 様原子イオンの全エネルギー：OEP(X)は Exchange-only のエネルギー、OEP(X)-MP2 は OEP(X)で求めた軌道を用いた1ショットMP2計算、OEP(2)は2次の自己エネルギーを用いたOEP計算をそれぞれ表す（基底関数:6-311g、補助基底:even tempered 10s10p5d 基底）

	HF	OEP	MP2	OEP(X)-MP2	OEP(2)
H	-0.48488068	-0.48488066	-0.51316998	-0.51579854	-0.53770460
He	-2.85959467	-2.85959467	-2.89435610	-2.89816554	-2.89808882
Li	-7.21935809	-7.21935808	-7.25530502	-7.25846061	-7.25842940
Be	-13.53891881	-13.53891880	-13.57537586	-13.57790417	-13.57788922
B	-21.77022392	-21.77022390	-21.80707801	-21.80915520	-21.80914758
C	-31.84418053	-31.84418056	-31.88112827	-31.88288232	-31.88287856
N	-43.67278191	-43.67278190	-43.70941975	-43.71092265	-43.71092085
O	-57.15305474	-57.15305478	-57.18896555	-57.19027321	-57.19027231
F	-72.17181904	-72.17181903	-72.20662833	-72.20777241	-72.20777150
Ne	-88.61041986	-88.61041989	-88.64383565	-88.64483884	-88.64483735