

量子多体系の密度汎関数アプローチ

筑波大学数理物質科学研究科
計算科学研究センター

矢花一浩

目次

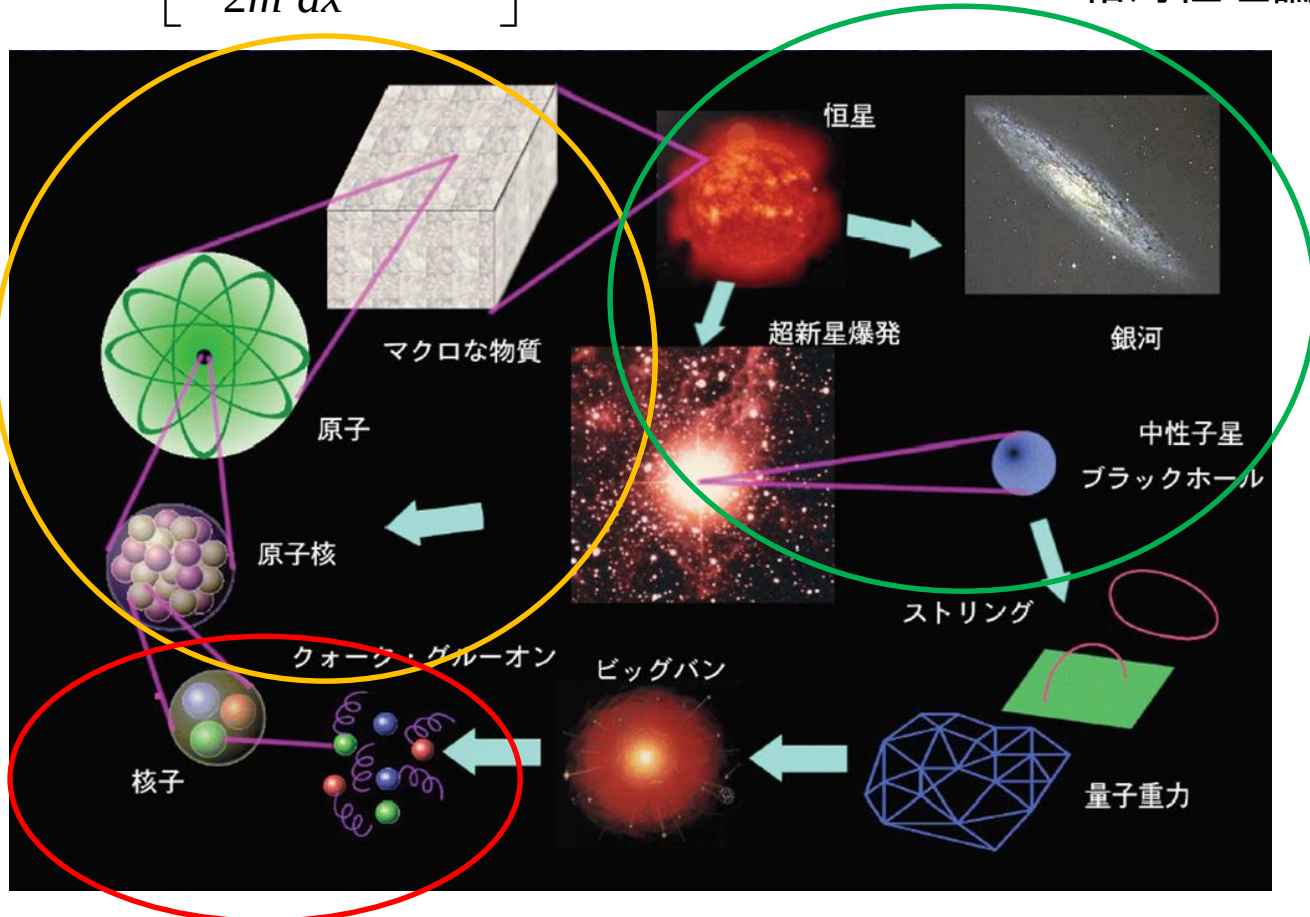
1. 基底状態の記述
平均場方程式の導出
計算の方法
例：分子と原子核
2. 時間依存問題への拡張
低エネルギー原子核衝突
線形応答と光吸収： 分子と原子核
3. 配位混合計算 ^{12}C 原子核を例に-
4. 光と物質の相互作用を記述する大規模計算
戦略プログラム分野2の課題として

物理法則と基礎方程式

量子力学(シュレディンガー方程式)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x,t)$$

ニュートン力学
相対性理論



量子色力学

様々な物質階層のフェルミ多粒子系

原子核

核子(陽子と中性子)の多体系(フェルミ粒子)
非相対論的量子力学

物質科学(原子・分子・ナノ物質・バルク物質)

原子核と電子の多体系
電子はフェルミ粒子、非相対論的量子力学
原子核の運動は、多くの場合、古典力学的
例外: 液体ヘリウム、極低温原子ガスの凝縮

非相対論的な取り扱いの妥当性

	運動エネルギー	質量
原子核(核子多体系)	$\epsilon_F = 40 \text{ MeV}$	940 MeV
物質(電子多体系)	$\epsilon_F = 5 \sim 20 \text{ eV}$	511000 eV

cf: ハドロンの世界では相対論的な取り扱いが必須
核子の質量 (940 MeV) $\gg$ クォークの質量 (u, d : 数 MeV)

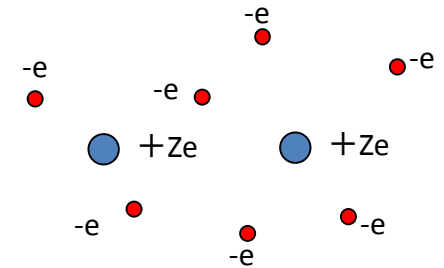
ハミルトニアンとシュレディンガー方程式

$$H\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = E\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N)$$

物質科学： 電子と原子核の多体系

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

1体ポテンシャル(電子と原子核のクーロン力)と
2体力(電子間のクーロン斥力)



核子多体系としての原子核： 陽子と中性子の多体系

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} v(\vec{r}_i \vec{p}_i \vec{\sigma}_i, \vec{r}_j \vec{p}_j \vec{\sigma}_j)$$

1体ポテンシャルはない。

2体力(核力)が主、3体力も。

核子がクォークの複合粒子であるために、
核力は複雑な状態依存性を持つ。

原子核(核子多体系)と物質科学(電子多体系)

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} v_{ij}$$

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

	原子核(核子)	原子・分子(電子)
大きさ	10^{-15}m	10^{-10}m
エネルギー	1MeV	1eV
時間	10^{-23}s	10^{-17}s
質量	10^9eV	$5 \times 10^5\text{eV}$
相互作用	核力(強い相互作用)	クーロン力
統計性	フェルミ粒子	フェルミ粒子

量子多体系の計算の難しさ

N粒子の運動を記述する時間依存シュレディンガー方程式

$$\left[\sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^N v(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$$

同種(フェルミ)粒子波動関数の対称性

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N, t) = -\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, t)$$

直接計算が可能なのは、高々数粒子系(2, 3, 4, ...)

古典力学であれば、

$$M_i \frac{d^2 \vec{R}_i(t)}{dt^2} = \sum_j \vec{F}_{ij}$$

自由度の数は、粒子数をNとして
 $3N$

量子力学では、座標を100点に分割
すると、自由度の数は、粒子数をN
として

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t)$$
$$100^{3N}$$

多粒子系の記述: $\Rightarrow$ 何かしらの近似(例えば平均場近似)が不可避

フェルミオン多粒子系の計算方法(理論)の分類

- ・厳密計算か近似計算か
- ・対象とする系のサイズ(粒子数)の制約
- ・基底状態のみか、励起状態・ダイナミクスへ応用可能か

少数粒子系の直接解法
(ガウス関数展開、
Faddeev方程式、
超球座標系、・・・)

VMC、GFMC
(原子核 ^{12}C 、電子1000?)

配位混合(CI)
殻模型

クラスター模型
反対称化分子動力学

多粒子系の波動関数を
厳密に求めていく。

Hartree-Fock理論

量子多体摂動論



(Kadanoff-Baym方程式)

1体グリーン関数を調べる
(多体相関を近似する)

DFT

(Density functional theory)
密度汎関数理論

TDDFT

(Time-dependent DFT)
時間依存密度汎関数理論

密度を基本変数とする

Nuclear Landscape

- Ab initio
- Configuration Interaction
- Density Functional Theory

密度汎関数理論

殻模型

AMD

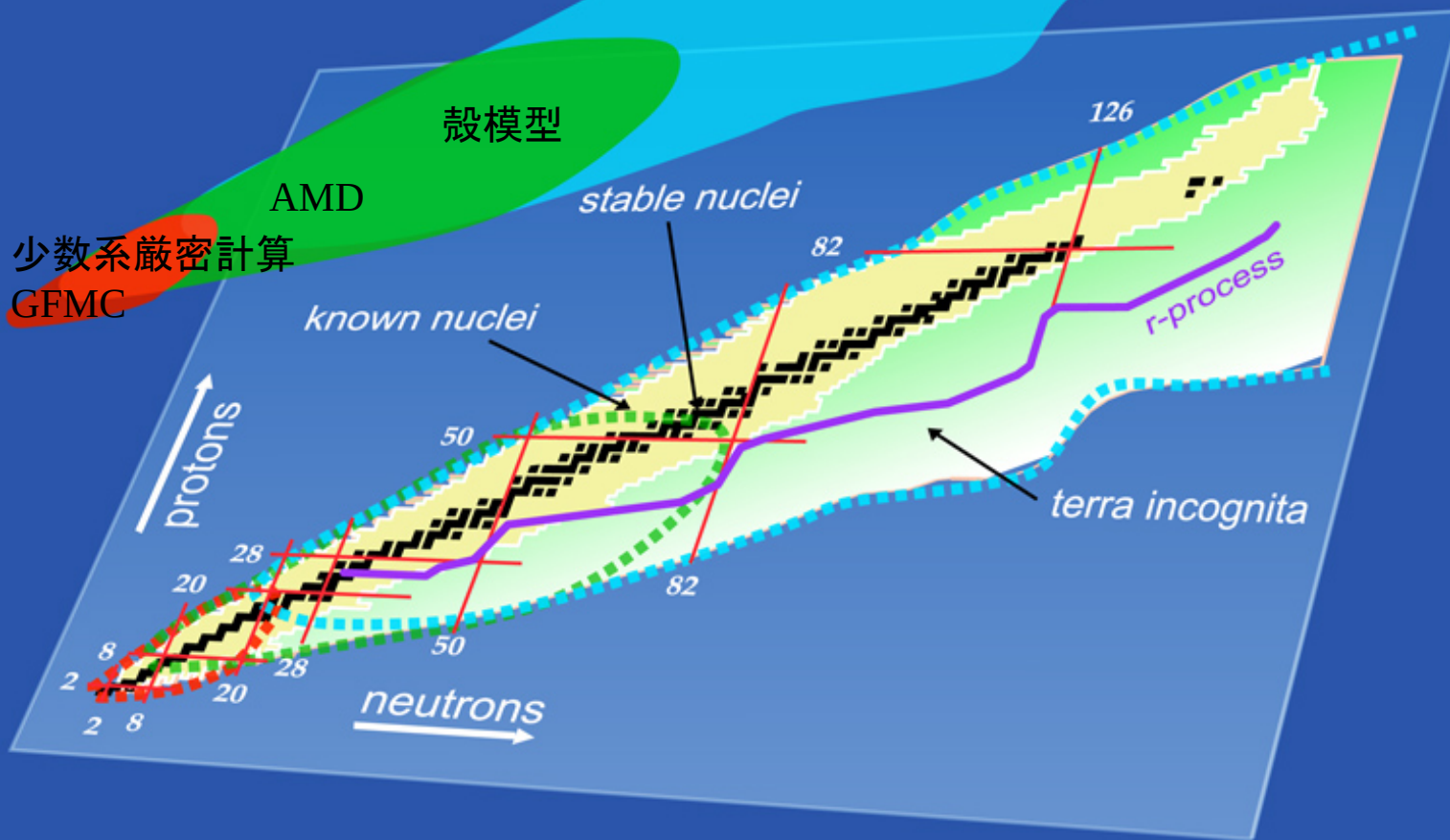
少数系厳密計算
GFMC

stable nuclei

known nuclei

r-process

terra incognita



「平均場中の独立粒子運動」を支持する様々な現象

原子核(陽子と中性子の1粒子運動)

スピン軌道力を含むポテンシャルによる魔法数の説明
核子弾性散乱に対する光学ポテンシャルの成功

...

物質中の電子の1粒子運動

原子: 周期律(魔法数としての希ガス元素)

分子: 分子軌道理論の成功。
自然界に存在する分子は、電子が閉殻となっている。

固体: バンド理論の成功(金属と絶縁体の区別、光応答)

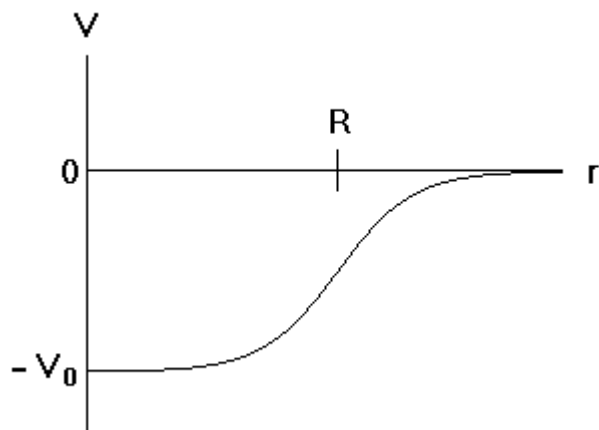
多くの物質の基本的な性質が独立粒子運動により理解できることから、平均一体ポテンシャルの中の運動を考えることに意味がある。

多体ハミルトニアンから1体ハミルトニアンを得るにはどうしたら良いか？

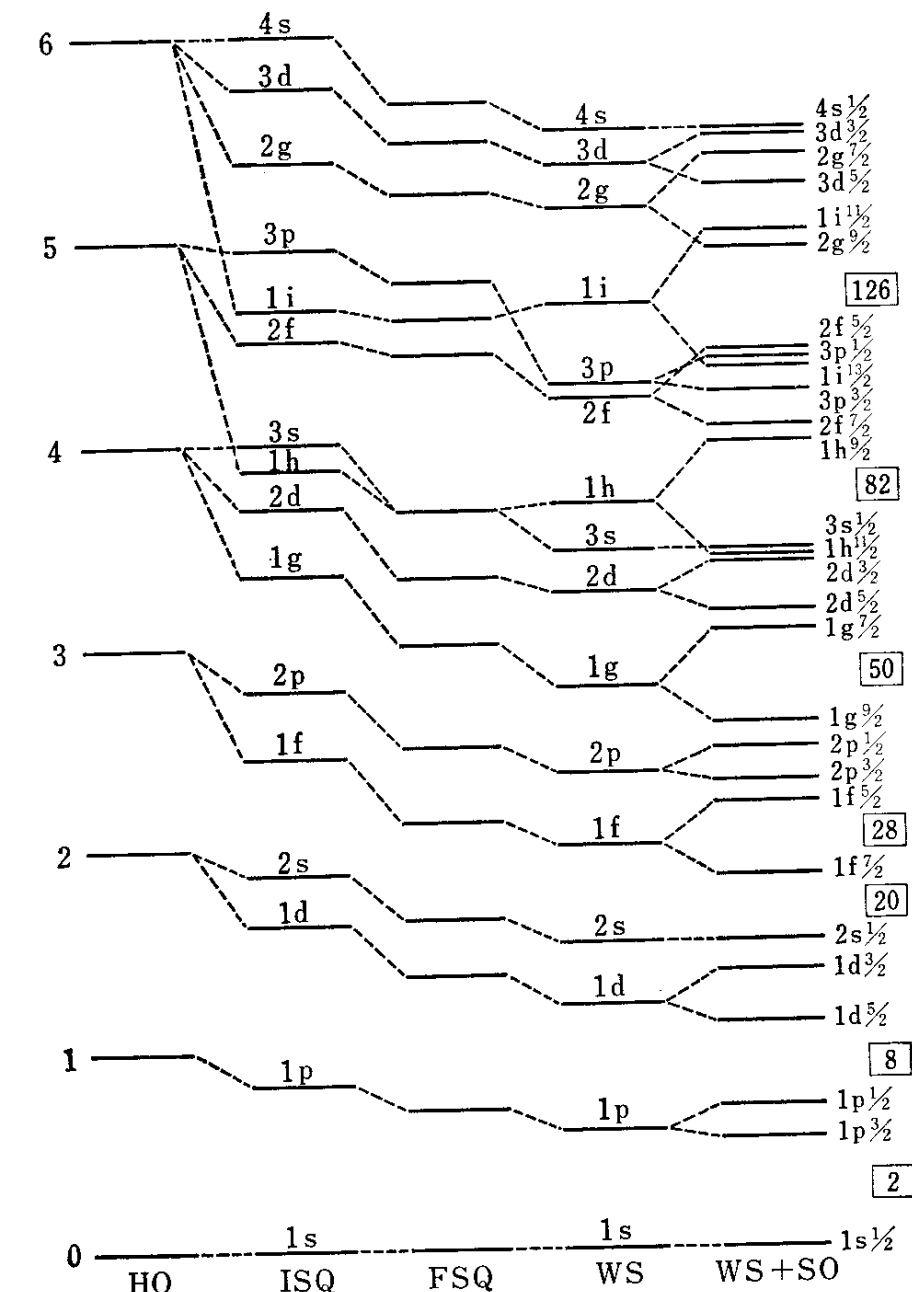
原子核の魔法数

2, 8, 20, 28, 50, 82, 126

ポテンシャル中の1粒子軌道を
パウリ排他率が満たされるように
陽子と中性子を詰めていくことで
原子核の魔法数が得られる。



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$



調和振動子

Woods-Saxon

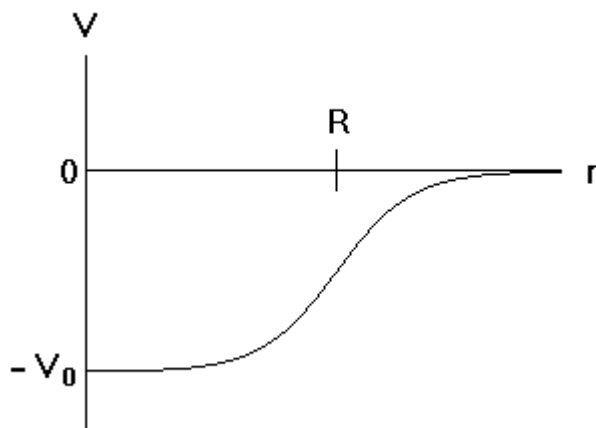
井戸型ポテンシャル

スピン軌道力

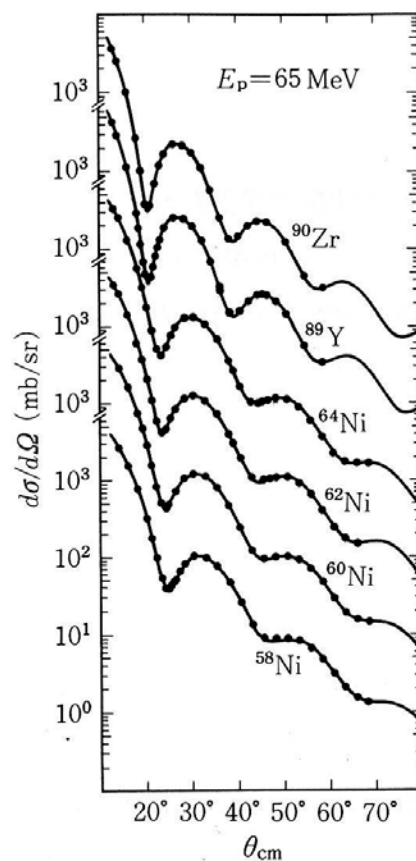
核子弾性散乱に対する光学ポテンシャル模型

原子核による陽子の弾性散乱は、
複素1体ポテンシャルで精密に記述できる。

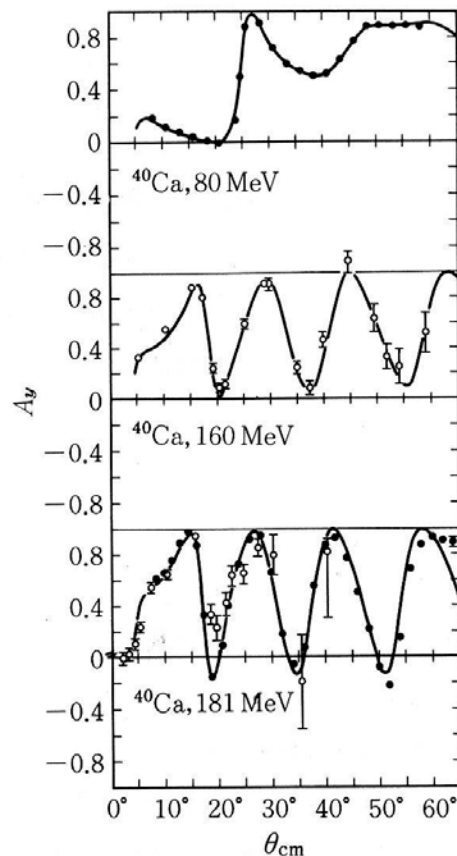
- ・実数部は、入射粒子と標的核の間の力を与える。
- ・虚数部は、入射／標的核の励起による、弾性チャンネルからの流束の減少を記述する。



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$



(a)



(b)

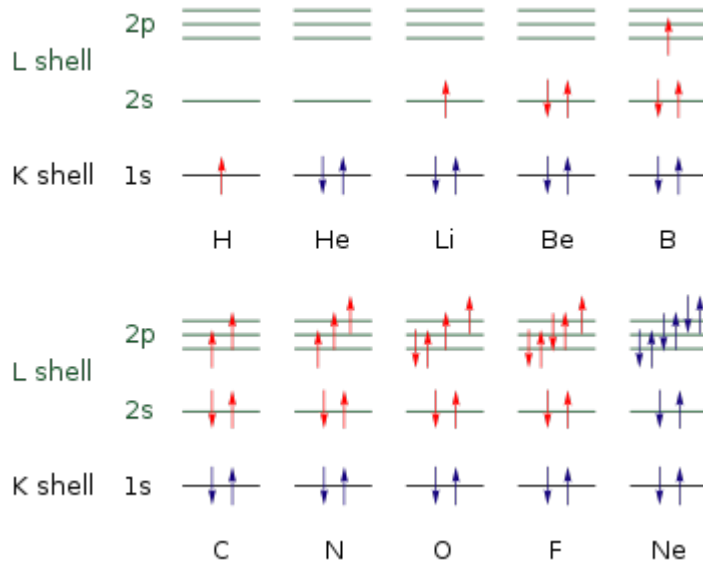
図 10-1 現象論的光学ポテンシャルによる計算結果と実験値の比較。(a) 65 MeV の陽子の弾性散乱微分面積。(H. Sakaguchi *et al.*: Phys. Rev. C26(1982) 944.) (b) p+⁴⁰Ca 弾性散乱の偏極分解能。計算値は大局的光学ポテンシャルによる。(P. Schwandt *et al.*: Phys. Rev. C26(1982)55.)

物質構造における1粒子軌道の重要性

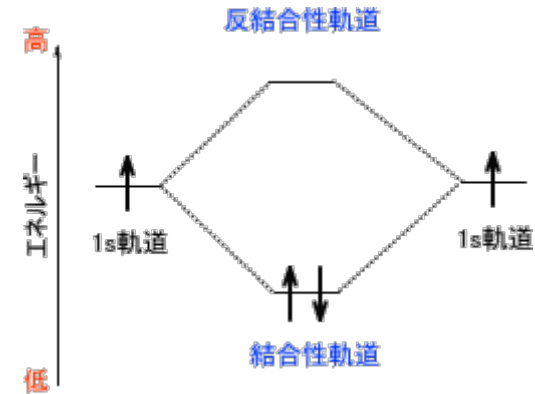
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

原子の電子配置と周期律

希ガスの原子番号＝原子の魔法数
2, 10, 18, 36, 54, 86, (118)

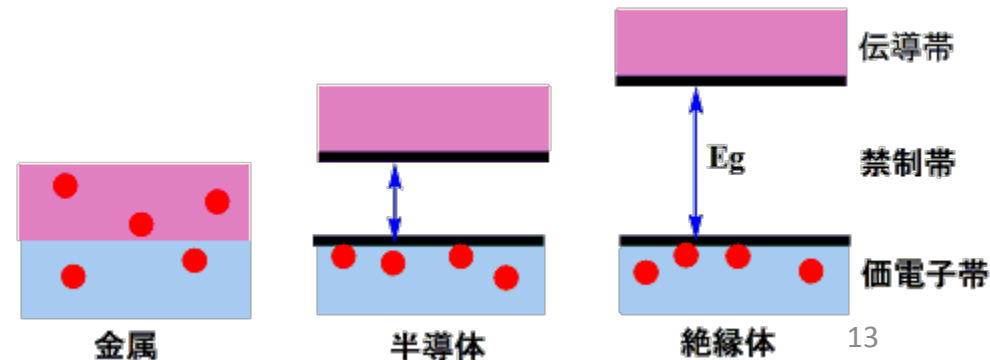


分子：共有結合による安定化



固体のエネルギーバンド構造

導体か絶縁体か
光に対して透明か、不透明か



「平均場中の独立粒子運動」を支持する様々な現象

原子核(陽子と中性子の1粒子運動)

スピン軌道力を含むポテンシャルによる魔法数の説明
核子弾性散乱に対する光学ポテンシャルの成功

...

物質中の電子の1粒子運動

原子: 周期律(魔法数としての希ガス元素)

分子: 分子軌道理論の成功。
自然界に存在する分子は、電子が閉殻となっている。

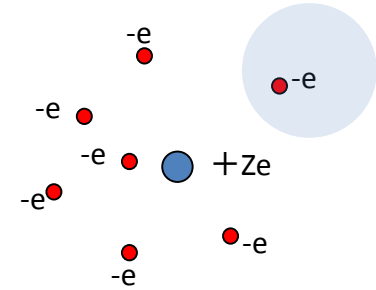
固体: バンド理論の成功(金属と絶縁体の区別、光応答)

多くの物質の基本的な性質が独立粒子運動により理解できることから、平均一体ポテンシャルの中の運動を考えることに意味がある。

多体ハミルトニアンから1体ハミルトニアンを得るにはどうしたら良いか？

Hartree近似(原子の場合)

i 番目の電子に着目すると、その電子は、原子核からのクーロン引力と、他の電子からのクーロン斥力を受ける。



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_i(\vec{r}')$$

$\rho_i(\vec{r}')$ は、 i 番目の電子を除く他の全ての電子の密度を表す。
 j 番目の電子の軌道関数を $\phi_j(\vec{r})$ と書けば、

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} |\phi_j(\vec{r})|^2$$

軌道関数の満たすHartree方程式(密度と軌道は自己無撞着となるよう解くことが必要)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho_i(\vec{r}') \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

- ・軌道毎にハミルトニアンが異なり、異なるエネルギーに属する軌道が互いに直交しない。
- ・もとの多体シュレディンガー方程式との関係が明らかではない。

Hartree-Fock近似(1)

まず、量子力学の変分原理の復習から：
あらゆる波動関数で変分を行うと、
時間に依存しないシュレディンガー方程式が得られる。

$$E[\Psi] \equiv \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$
$$\frac{\delta}{\delta \Psi^*} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \quad \Rightarrow \quad H | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle$$

$$H\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = E\Phi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N)$$

$$\Phi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = -\Phi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)$$

物質科学：
電子と原子核の多体系

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

核子多体系としての原子核：
陽子と中性子の多体系

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} v(\vec{r}_i \vec{p}_i \vec{\sigma}_i, \vec{r}_j \vec{p}_j \vec{\sigma}_j)$$

Hartree-Fock近似(2)

波動関数に対して1粒子軌道の積の形を仮定する。

波動関数の反対称性を満たすようにする。

$$\Phi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \phi_1(\vec{r}_1\sigma_1)\phi_2(\vec{r}_2\sigma_2)\cdots\phi_N(\vec{r}_N\sigma_N)$$

$$\Phi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = -\Phi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)$$



スレーター行列式

$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

$$\Phi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \{ \phi_1(x_1)\phi_2(x_2) - \phi_1(x_2)\phi_2(x_1) \}$$

スレーター行列式によるエネルギー期待値が最小になるように、
変分原理から軌道関数を決める。(軌道関数に規格直交性を課す)。

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left\{ \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right\} = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{Hartree-Fockの方程式}$$

Hartree-Fock近似(3)

$$\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left\{ \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right\} = 0$$

$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(x_i) \right) + \sum_{i < j} v(x_i, x_j)$$



$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right\} \phi_i(x) + V_H(x) \phi_i(x) + \int dx' V_F(x, x') \phi_i(x') = \varepsilon_i \phi_i(x)$$

Hartree-Fock方程式

$$V_H(x) = \int dx' v(x, x') \rho(x')$$

$$V_F(x, x') = v(x, x') \rho^{(1)}(x, x')$$

$$\rho(x) = \sum_i |\phi_i(x)|^2$$

$$\rho^{(1)}(x, x') = \sum_i \phi_i(x) \phi_i^*(x')$$

- ・変分的な基礎がある(基底状態エネルギーの上限値を与える)。
- ・1粒子ハミルトニアンは、軌道に対して共通であり、軌道は互いに直交する。
- ・ハミルトニアンは解である軌道を含むので、自己無撞着に解くことが必要。
- ・一様無限系に対しても近似解である。
- ・Hartree-Fock近似を0次近似と考え、摂動論により系統的に近似の精度を高めることができる(グリーン関数を用いた多体摂動論)。

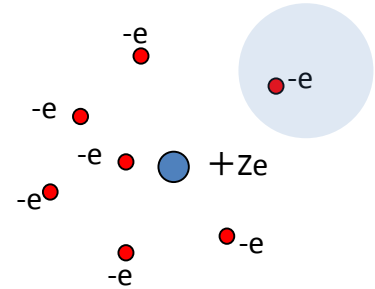
密度を基本にする考え方： Thomas-Fermi近似(原子)

ランダウ=リフシッツ 量子力学 § 70

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$



$$E[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} - \int d\vec{r} \frac{Ze^2}{r} \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$



空間の各点で、フェルミガス模型によるエネルギーを用い、運動エネルギーを密度で表す。(局所密度近似)

運動エネルギーに局所密度近似を用いると、重要な量子効果が入らない。

- ・原子の周期律、原子核の魔法数は記述できない。
- ・共有結合が記述できないため、分子の存在を記述できない。

原子に対するThomas-Fermi近似

$$E[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{3}{5} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} - \int d\vec{r} \frac{Ze^2}{r} \rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

密度で変分

$$\longrightarrow C\rho(\vec{r})^{\frac{2}{3}} = \frac{Ze^2}{r} - e^2 \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

原子の全結合エネルギーの結果

$$E_{tot} = -0.7687 Z^{\frac{7}{3}} \text{ au}$$

軽い原子で30%、重い原子で15%のoverbinding

	TF	TFDWx	HF	Exp
He (Z=2)	0.7687		0.5678	0.5754
Ne (10)		0.6049	0.5967	0.5985
Ar (18)		0.6241	0.6204	0.6213
Kr (36)		0.6464	0.6431	
Xe (54)		0.6588	0.6562	

$$E_{tot} / Z^{\frac{7}{3}} \text{ unit}$$

TFDW: Thomas-Fermi-Dirac-Weizacker*0.186

密度汎関数理論

Hohenberg-Kohn(1964)

原理的には密度の変分により基底状態を厳密に求めることができる。

$$\min \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \min_{\rho(\vec{r})} \left[\frac{\min_{\Psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{E[\rho(\vec{r})]} \right] \quad H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(x_i) \right) + \sum_{i < j} v(x_i, x_j)$$

(Levyの考え方)

第一段階の最小化:

与えられた密度分布 $\rho(r)$ を与える、あらゆる多体波動関数 Ψ を考え、その空間の中でエネルギーを最小化することにより、密度の汎関数としてのエネルギー $E[\rho(r)]$ を作ることができる。

第二段階の最小化:

エネルギー $E[\rho(r)]$ を、密度で最小化する。

これら2つのステップは、はじめからあらゆる波動関数 Ψ でエネルギーを最小化したのと同じはず。

ただし、この説明は、 $E[\rho(r)]$ をどうやって作れば良いかに関して何ら指針を与えてはくれない。

密度汎関数理論

Hohenberg-Kohn(1964)

原理的には密度の変分により基底状態を厳密に求めることができる。

$$\min \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \min_{\rho(\vec{r})} \left[\frac{\min_{\Psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \Psi | H | \Psi \rangle}{E[\rho(\vec{r})]} \right] \quad (\text{Levyの考え方})$$

Kohn-Sham (1965)

原理的に基底状態を、ある自己無撞着な平均場方程式を解くことにより求めることが可能である。

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{(E[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})])}{V[\rho(\vec{r})]} \quad \begin{array}{l} \text{エネルギー汎関数を、相互作用のない} \\ \text{仮想的な系の一汎関数 } T_s[\rho(\vec{r})] \\ \text{と、その残り } V[\rho(\vec{r})] \text{ に分ける。} \end{array}$$

$$= \sum_i \langle \phi_i | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \phi_i \rangle + V[\rho(\vec{r})] \quad \left(\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \right)$$

軌道関数で変分を行うことで、Kohn-Sham方程式が得られる。

$$\frac{\delta}{\delta \phi^*} \left[E[\rho] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\vec{p}^2}{2m} \phi_i + v[\rho(\vec{r})] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$$

2体相互作用のない仮想的な物理系に対して2つの考え方をとる。

Levyの考え方をうければ、

$$H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V(\vec{r}_i)$$

$$\min \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle = \min_{\rho(\vec{r})} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho(\vec{r})} \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle \right]$$
$$\equiv T_s[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$



相互作用のない系の運動エネルギー汎関数

一方、1体ポテンシャル $V(x)$ だけの(2体の相互作用のない)系を考えると、そのような系の厳密解はSlater行列式となる。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$
$$\Psi = \det \{ \phi_i(\vec{r}_j) \}$$

従って、運動エネルギー汎関数は軌道関数を用いて書くことができる。

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T | \Psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 | \phi_i \rangle$$

密度汎関数理論： 局所密度近似

$$E[\phi_i] \equiv \sum_i \langle \phi_i | t + V | \phi_i \rangle + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v[\rho(\vec{r})] \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$

空間の各点で、密度 $\rho(\vec{r})$ の無限系を考えて、 $v[\rho(\vec{r})]$ を構成する。

密度 ρ の無限一様系のエネルギー密度を用いて、 $v[\rho]$ は次のようになる。

$$\varepsilon[\rho] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{\frac{2}{3}} + v[\rho]$$

- ・無限一様系に対しては、定義から厳密になる。
(Hartree-Fock近似では、無限一様系でも近似にしかない)。
- ・軌道関数の導入により、軌道効果(殻効果)を取り入れることができる。
- ・局所密度近似のもとでは、ポテンシャルは局所的になり、解くのが容易。
(Hartree-Fock近似では交換ポテンシャルが非局所)
- ・局所密度近似から系統的に近似を上げる指針がない。

電子ガスのエネルギー密度

VOLUME 45, NUMBER 7

PHYSICAL REVIEW LETTERS

18 AUGUST

Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method

D. M. Ceperley

National Resource for Computation in Chemistry, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California 947

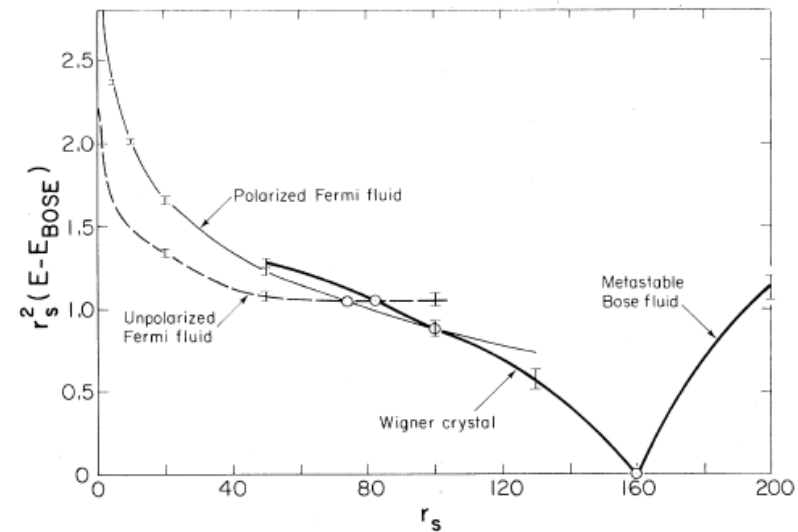
and

B. J. Alder

Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Livermore, California 94550

(Received 16 April 1980)

An exact stochastic simulation of the Schrodinger equation for charged bosons and fermions has been used to calculate the correlation energies, to locate the transitions to their respective crystal phases at zero temperature within 10%, and to establish the stability at intermediate densities of a ferromagnetic fluid of electrons.



- ・一様な電子ガスの正確なエネルギー密度は1980年頃に求められている。
(高密度では摂動展開、中低密度ではモンテカルロ法による数値計算)
- ・局所密度近似だけでは定量的に不十分
- ・1990年頃に、密度勾配補正が取り入れられ、分子の計算に用いられる。
⇒ 1998年にKohnがノーベル化学賞

原子核の場合

現実的核力に対して、直接Hartree-Fock近似を使うことはできない。

- ・現実的核力は、硬い芯を持っている。
- ・そもそも、引力の2体相互作用で束縛している系にHartree-Fock近似は使えない。

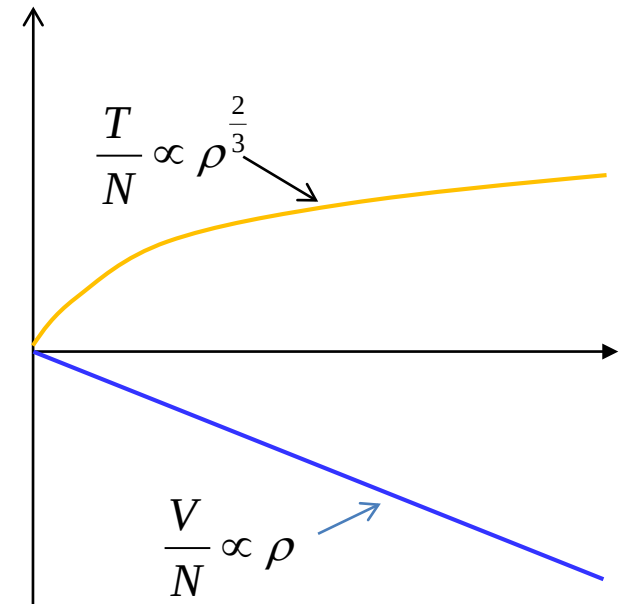
$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

一様物質の場合、波動関数はフェルミガス

$$\langle \Phi | \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \Phi \rangle = N \cdot \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \propto N \cdot \rho^{\frac{2}{3}}$$

$$\langle \Phi | \sum_{i < j} v_{ij} | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \rho(\vec{r}) v(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') - \text{exch.}$$

$\propto N \cdot \rho \int d\vec{r} v(\vec{r})$



エネルギー期待値は、密度が上がるほど下がるので、つぶれてしまう。

原子核の場合： ハミルトニアンとエネルギー密度(1)

Skyrme-Hatree-Fock法

ハミルトニアンは、デルタ関数からなる2体力と3体力を用いる。
3体力は、物理的なものではなく、つぶれるのを防ぐため。

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij}^{(2)} + \frac{1}{6} \sum_{ijk} v_{ijk}^{(3)}$$

$$\begin{aligned} v_{ij}^{(2)} &= t_0(1 + x_0 P_\sigma) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) + \frac{1}{2} t_1 [\delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) k^2 + k'^2 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \\ &\quad + t_2 \vec{k}' \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{k} + i W_0 (\vec{\sigma}_i + \vec{\sigma}_j) \cdot \vec{k}' \times \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{k} \\ v_{ijk}^{(3)} &= t_3 \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_k) \end{aligned} \quad \vec{k} = -i(\vec{\nabla}_i - \vec{\nabla}_j), \quad \vec{k}' = -i(\vec{\nabla}_i - \vec{\nabla}_j)$$

エネルギー期待値は、(交換項を含めて)密度を用いて書くことができる。
2体力の場合：

$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

$$\langle \Phi | \sum_{i < j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \langle \phi_k \phi_l | \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) | \phi_k \phi_l \rangle_a = \frac{3}{8} \int d\vec{r} \rho(\vec{r})^2$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k |\phi_k(\vec{r})|^2$$

原子核の場合：ハミルトニアンとエネルギー密度(2)

エネルギー期待値の一般的な表式

$$E = \int d\vec{r} H(\vec{r}) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad \Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

$$\begin{aligned} H(\vec{r}) = & \frac{\hbar^2}{2m} \tau(\vec{r}) + \frac{1}{2} t_0 \left[\left(1 + \frac{1}{2} x_0 \right) \rho^2 - \left(x_0 + \frac{1}{2} \right) (\rho_n^2 + \rho_p^2) \right] + \frac{1}{4} (t_1 + t_2) \rho \tau + \frac{1}{8} (t_2 - t_1) (\rho_n \tau_n + \rho_p \tau_p) \\ & + \frac{1}{16} (t_2 - 3t_1) \rho \Delta \rho + \frac{1}{32} (3t_1 + t_2) (\rho_n \Delta \rho_n + \rho_p \Delta \rho_p) + \frac{1}{16} (t_2 - t_1) (\vec{J}_n^2 + \vec{J}_p^2) + \frac{1}{4} t_3 \rho_n \rho_p \rho + H_C \\ & - \frac{1}{2} W_0 (\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \rho_n \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n + \rho_p \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_p) \end{aligned}$$

$$\rho_q(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i(\vec{r}, \sigma, q)|^2$$

$$\tau_q(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma} |\vec{\nabla} \phi_i(\vec{r}, \sigma, q)|^2$$

$$\vec{J}_q(\vec{r}) = (-i) \sum_{i,\sigma,\sigma'} \phi_i^*(\vec{r}, \sigma, q) [\vec{\nabla} \phi_i(\vec{r}, \sigma', q) \times \langle \sigma | \vec{\sigma} | \sigma' \rangle]$$

ハミルトニアンの期待値に書けない項も追加するのが普通。例えば

$$E[\rho] \propto \rho^{4/3}$$

Skyrme力に含まれるパラメータの 物理的な意味

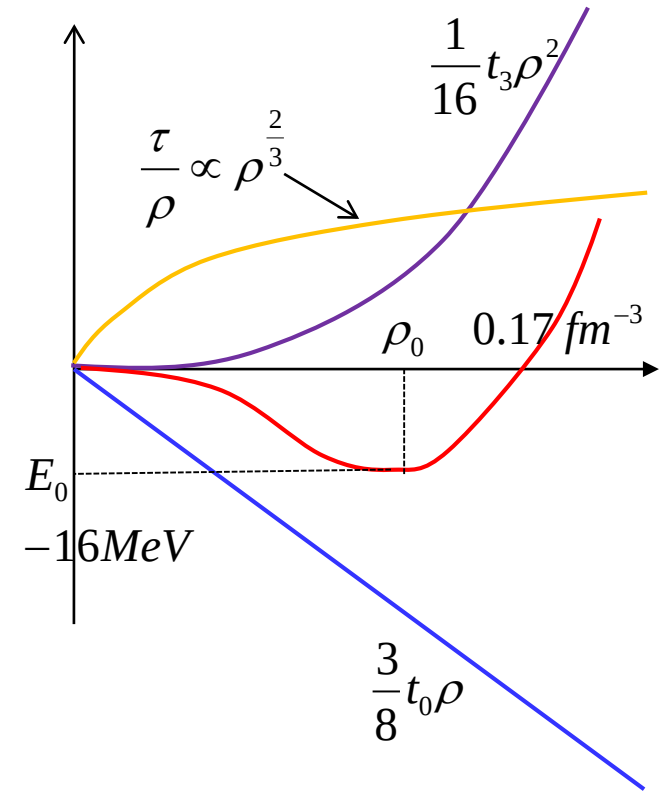
空間一様で、陽子数と中性子数が等しい場合
エネルギー密度は

$$E = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon(\vec{r})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma,q} |\phi_i(\vec{r}, \sigma, q)|^2$$

$$\tau(\vec{r}) = \sum_{i,\sigma,q} |\vec{\nabla} \phi_i(\vec{r}, \sigma, q)|^2$$

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\tau}{\rho} + \frac{3}{8} t_0 \rho + \frac{1}{16} t_3 \rho^2 + \frac{1}{16} (3t_1 + 5t_2) \tau \quad \tau \propto \rho^{5/3}$$



核物質の平衡密度 ρ_0 、体積結合エネルギー E_0 、
体積圧縮率は、パラメータに3つの条件を加える。

パラメータの値は、核図表の多くの原子核の性質（結合エネルギー等）が
系統的に記述されるという条件から決められている。

ハミルトニアンに含まれる“核力”と、核子間の2体力は、直接結びつかない。
⇒ エネルギー密度を出発点とした、密度汎関数理論と捉える方が自然。

対相関とHartree-Fock-Bogoliubov近似

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int dx \psi^\dagger(x) \nabla^2 \psi(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x') v(x, x') \psi(x') \psi(x)$$

Hartree-Fock

変分空間

Hartree-Fock-Bogoliubov

$$|\Phi\rangle = \prod_{k=1}^N a_k^\dagger |0\rangle$$

$$a_k^\dagger = \int dx \phi_k(x) \psi^\dagger(x)$$



$$\Phi(x_1 \cdots x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \phi_i(x_j)$$

$$|\Phi\rangle = \prod_{k=1}^{N/2} \{u_k + v_k a_k^\dagger a_{\bar{k}}^\dagger\} |0\rangle$$

$$a_k^\dagger = \int dx \phi_k(x) \psi^\dagger(x)$$

$$E = \int d\vec{r} H(\vec{r}) = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

密度 $\rho(x) = \langle \psi^\dagger(x) \psi(x) \rangle$ に加え、
対凝縮密度 $\tilde{\rho}(x) = \langle \psi^\dagger(x) \psi^\dagger(x) \rangle$
を含む汎関数となる。

Hartree-Fock方程式・Kohn-Sham方程式の具体的な解き方

$$\frac{\delta}{\delta\phi^*} \left[E[\rho] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \phi_i + v[\rho(\vec{r})] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$$

2つの捉え方

- ・エネルギー汎関数を軌道関数に対して最小化する。
- ・1粒子の時間によらないシュレディンガー方程式を自己無撞着に解く。
(ハミルトニアンは解いた解に依存する。)

いずれにしろ、1粒子のシュレディンガー方程式を数値的に解くことが基本になる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \phi_i(\vec{r}) + V(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$$

シュレディンガー方程式を解く方法(1)

関数展開

1次独立な関数系で波動関数を展開する。

$$\phi(x) = \sum_{n=1}^N C_n w_n(x) \quad \{w_n(x), n=1, 2, \dots, N\}$$

シュレディンガー方程式に代入

$$H\phi(x) = E\phi(x) \Rightarrow H\left(\sum_{n=1}^N C_n w_n(x)\right) = E\left(\sum_{n=1}^N C_n w_n(x)\right)$$

前から $\int dx w_m^*(x)$ を作用させ、行列方程式を得る。

$$\sum_{n=1}^N h_{mn} C_n = E \sum_{n=1}^N n_{mn} C_n$$

$$h_{mn} = \langle w_m | H | w_n \rangle = \int dx w_m^*(x) H w_n(x)$$

$$n_{mn} = \langle w_m | w_n \rangle = \int dx w_m^*(x) w_n(x)$$

あとは、密行列を対角化するソルバーを使えばよい。
一般に次元は小さく抑えられるが、密行列となる。

行列の次元(基底の数) N に対して、メモリは N^2 、演算量は N^3

関数系の例

分子や固体の場合：
各原子を中心に持つ
関数を用いる。
(例えばGaussian)

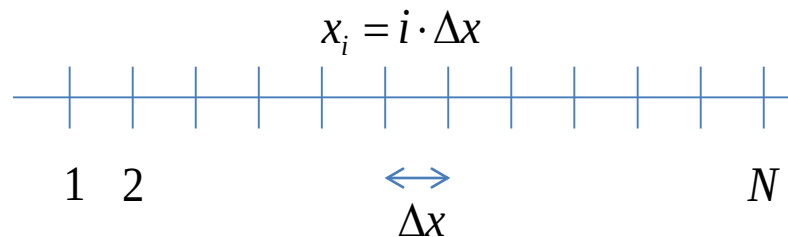
原子核の場合：
3次元調和振動子基底
ガウス関数

シュレディンガー方程式を解く方法(2)

差分法

座標を離散化する。

$$x_i = i\Delta x \quad \phi(x_i) \rightarrow \phi_i \quad V(x_i) \rightarrow V_i$$



運動量(2階微分)を差分で近似する。

$$\left. \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) \right|_{x=x_i} \approx \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{\Delta x^2}$$

行列表示でのシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{\Delta x^2} + V_i \phi_i = E \phi_i \quad (\phi_0 = \phi_{N+1} = 0)$$

$$\sum_j H_{ij} \phi_j = E \phi_i \quad H_{ij} = -\frac{\hbar}{2m} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & - & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & 1 & \ddots & & 1 \\ 0 & & & 1 & -2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} V_1 & & & & \\ & V_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & V_N \end{bmatrix}$$

疎行列になる。行列次元は大きくなるが、ゼロでない行列要素は少ない。

差分法あれこれ

なるべく粗い格子で高い精度の結果を得るために**高次差分法**が重要

・よく用いられるのは9点公式
(ラプラシアンに対して25点)

$$\frac{d^2}{dx^2} f(0) \approx -\frac{1}{\Delta x^2} \left[2f_0 \sum_{l=1}^N \frac{1}{l^2} - \sum_{k=1}^N (f_k + f_{-k}) \frac{1}{k^2} \prod_{\substack{l=1 \\ (l \neq k)}}^N \left(\frac{l^2}{l^2 - k^2} \right) \right]$$

$$N=1 \quad -\frac{1}{\Delta x^2} [2f_0 - (f_1 + f_{-1})]$$
$$\vdots$$

$$N=\infty \quad -\frac{1}{\Delta x^2} \left[\frac{\pi^2}{3} f_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2(-1)^k}{k^2} (f_k + f_{-k}) \right]$$

考え方:

- $x-h, x, x+h$ の3点の関数値 $f(x-h), f(x), f(x+h)$
を2次関数でフィットし、2回微分 → 3点公式
- $x-2h, x-h, x, x+h, x+2h$ の5点の関数値を4次
関数でフィットし、2回微分をすれば、5点公式

High order finite difference in DFT calculation
K.T.R. Davies et.al, Nucl. Phys. A342(1980)111 (AN)
J.R. Chelikowsky et.al, Phys. Rev. Lett. (1994) (CM)

O₂分子の軸上での
ポテンシャル

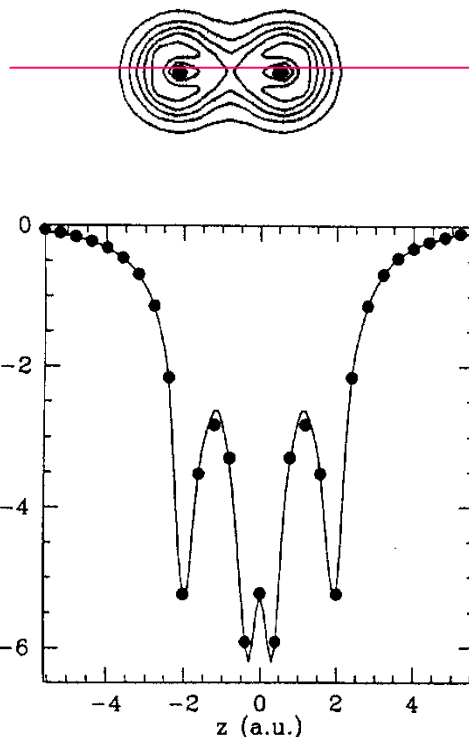


FIG. 5. The O₂ self-consistent local potential obtained from a large (24-a.u. box) supercell plane-wave calculation, solid line, and a small cell higher-order finite-difference calculation, filled dots. The oxygen atoms are at ± 1.14 a.u.

(参考) ラグランジュメッシュ

一差分公式を与える基底関数展開

$$x_k = a + \frac{b-a}{N}k \quad k = 0, 1, \dots, N$$

$$\text{直交関数系 } \phi_n(x) \equiv \sqrt{\frac{1}{b-a}} \sin \left[\frac{n\pi(x-a)}{b-a} \right]$$

$$\text{を用いて作られる関数系 } \chi_k(x) = \sqrt{\frac{b-a}{N}} \sum_{n=1}^{N-1} \phi_n(x_k) \phi_n(x)$$

で行列要素を評価すると、差分法に類似した形になる。

運動エネルギーに対して

$$\int dx \chi_k(x) \frac{d^2}{dx^2} \chi_l(x) = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{1}{b-a} \right)^2 \begin{cases} \frac{2N^2-1}{3} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi k}{N}} & (k=l) \\ (-1)^{k-l} \left(\frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(k-l)}{N}} - \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi(k+l)}{N}} \right) & (k \neq l) \end{cases} \rightarrow -\frac{1}{\Delta x^2} \begin{cases} \frac{\pi^2}{3} & (k=l) \\ (-1)^{k-l} \frac{2}{(k-l)^2} & (k \neq l) \end{cases} \quad \begin{matrix} a-b \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty \\ \frac{a-b}{N} = \Delta x \end{matrix}$$

ポテンシャルエネルギーに対して

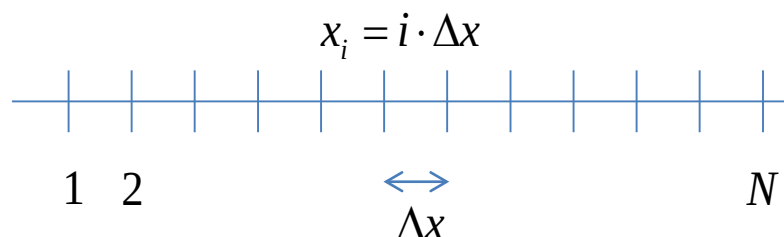
$$\int dx \chi_k(x) V(x) \chi_l(x) \approx \delta_{kl} V(x_k)$$

ラグランジュメッシュと高次差分の関係を議論

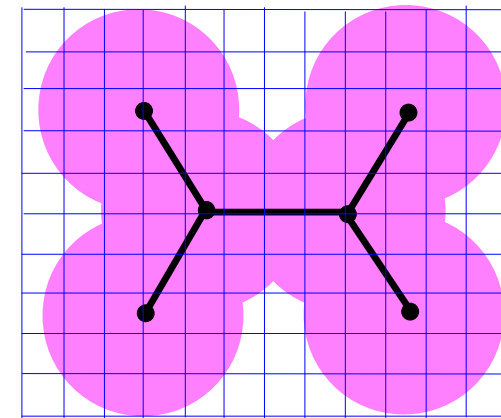
D. Baye, P.-H. Heenen, J. Phys. A19(1986)2041

離散変数表示について

eg. D.T. Colbert, W.H. Miller, J. Chem. Phys. 96 (1992)1982.

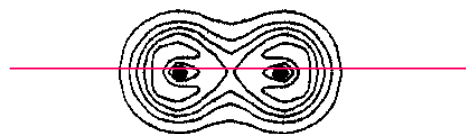


高次差分法の例



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\sum_{n_1=-N}^N C_{n_1} \psi(x_i + n_1 h, y_j, z_k) + \sum_{n_2=-N}^N C_{n_2} \psi(x_i, y_j + n_2 h, z_k) + \sum_{n_3=-N}^N C_{n_3} \psi(x_i, y_j, z_k + n_3 h) \right] + [V_{\text{ion}}(x_i, y_j, z_k) + V_H(x_i, y_j, z_k) + V_{\text{xc}}(x_i, y_j, z_k)] \psi(x_i, y_j, z_k) = E \psi(x_i, y_j, z_k) .$$

酸素分子(電子軌道)
の場合に用いられる
格子点の様子



O₂ molecule: density (up) and
potential on the axis (right)

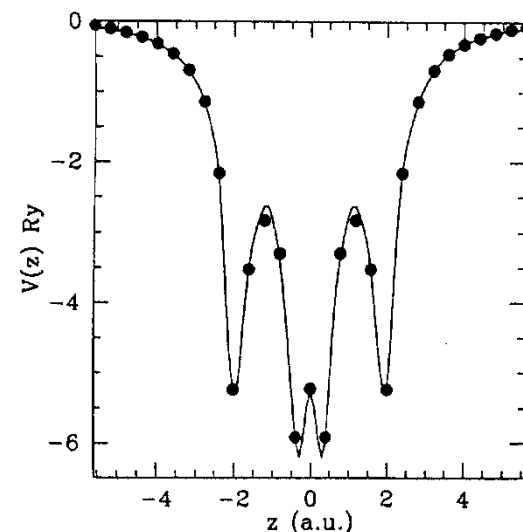


FIG. 5. The O₂ self-consistent local potential obtained from a large (24-a.u. box) supercell plane-wave calculation, solid line, and a small cell higher-order finite-difference calculation, filled dots. The oxygen atoms are at ± 1.14 a.u.

基底関数展開か、差分法か

基底関数展開

- ・次元の小さい密行列
- ・行列要素計算で、コーディングが複雑
- ・超大規模計算は難しい？
- ・非局所交換ポテンシャルを扱える

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \right\} \phi_i(x) + V_H(x) \phi_i(x) + \int dx' V_F(x, x') \phi_i(x') = \varepsilon_i \phi_i(x)$$

- ・量子化学計算で主流
- ・原子核では調和振動子基底
(殻模型、Gogny力を用いた計算)

差分法

- ・次元の大きい疎行列
- ・コーディングは比較的容易
- ・自然な大規模並列化が可能(RSDFT)
- ・非局所交換ポテンシャルは困難

- ・物性物理学で主流
(座標空間・運動量空間)
- ・原子核では実空間差分
Skyrme-Hartree-Fock計算

反復解法を用いたシュレディンガー方程式の解法： 虚時間法

ハミルトニアン H の固有値と固有関数を

$$H\phi_n(x) = E_n\phi_n(x) \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

とするとき、任意の関数 $\psi(x)$ に対して、

$$\lim_{T \rightarrow \infty} e^{-HT} \psi(x) = \phi_0(x) \quad (\text{基底状態})$$

が成り立つ。

証明:

完全性の関係 $1 = \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n|$ を用いて、

$$\begin{aligned} e^{-HT} \psi(x) &= \sum_n e^{-E_n T} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle \\ &= e^{-E_0 T} \left[\sum_n e^{(E_0 - E_n)T} |\phi_n\rangle\langle\phi_n|\psi\rangle \right] \\ &\rightarrow e^{-E_0 T} |\phi_0\rangle\langle\phi_0|\psi\rangle \quad (T \rightarrow \infty \text{ で } n=0 \text{ のみ残る}) \end{aligned}$$

実際の計算では、短時間のステップを多数回繰り返す。

$$e^{-HT} |\psi\rangle = \underbrace{e^{-H\Delta T} \cdot e^{-H\Delta T} \cdots e^{-H\Delta T}}_{N \text{ 回繰り返す。}(N\Delta T=T)} |\psi\rangle$$

短時間の虚時間発展は、

$$e^{-H\Delta T} |\psi\rangle \approx (1 - H\Delta T) |\psi\rangle$$

実際のアルゴリズム

1. $\psi^{(0)} = \psi$ (任意の関数を設定する。)
2. $\psi^{(n+1)} = \psi^{(n)} - \Delta T \cdot H\psi^{(n)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$
3. $\lim_{n \rightarrow \infty} \psi^{(n)}(x) \propto \phi_0(x)$ (基底状態)

励起状態まで求めるために

$\phi_0, \phi_1 \cdots \phi_N$ まで既に得られているとする。

$\psi^{(0)}$ を任意に設定する。

$$\tilde{\psi}^{(n+1)} = \psi^{(n)} - \Delta T \cdot H\psi^{(n)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\psi^{(n+1)} = \underbrace{\left(1 - \sum_{k=0}^N |\phi_k\rangle\langle\phi_k| \right)}_{\text{既に得られている固有関数に直交化させる。}} \tilde{\psi}^{(n+1)}$$

既に得られている固有関数に直交化させる。

固有値問題に対する共役勾配法

一般化された固有値問題に対する共役勾配法

W.W. Bradbury, R. Fletcher, Num. Math. 9 (1966)259.

$$A\vec{x} = kB\vec{x} \quad (A, B \text{ はエルミート行列})$$

$$\Leftrightarrow f(\vec{x}) = \frac{(\vec{x}A\vec{x})}{(\vec{x}B\vec{x})} \text{ の最小化と等価}$$

$$f(\vec{x}) = \frac{(\vec{x}A\vec{x})}{(\vec{x}B\vec{x})}$$

$$a\alpha_i^2 + b\alpha_i + c_i = 0$$

$$\vec{g}_i = \vec{\nabla} f(\vec{x}_i)$$

$$a = (\vec{p}_i A \vec{p}_i)(\vec{x}_i B \vec{p}_i) - (\vec{x}_i A \vec{p}_i)(\vec{p}_i B \vec{p}_i)$$

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \alpha_i \vec{p}_i$$

$$b = (\vec{p}_i A \vec{p}_i)(\vec{x}_i B \vec{x}_i) - (\vec{x}_i A \vec{x}_i)(\vec{p}_i B \vec{p}_i)$$

$$\vec{p}_i = -\vec{g}_i + \beta_{i-1} \vec{p}_{i-1}$$

$$c = (\vec{x}_i A \vec{p}_i)(\vec{x}_i B \vec{x}_i) - (\vec{x}_i A \vec{x}_i)(\vec{x}_i B \vec{p}_i)$$

$$\beta_{i-1} = \frac{(\vec{g}_i \cdot \vec{g}_i)}{(\vec{g}_{i-1} \cdot \vec{g}_{i-1})}$$

原子核のSkyrme-Hartree-Fock計算では虚時間法を用いる場合が多い。

物質科学の密度汎関数計算では、共役勾配法・共役残差法などが使われる場合が多い。

平均場方程式の計算法

$$\frac{\delta}{\delta \phi^*} \left[E[\rho] - \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\vec{p}^2}{2m} \phi_i + v[\rho(\vec{r})] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$$

エネルギー汎関数の
最小化問題

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2$$

自己無撞着な1粒子方程式

$\{\psi_i^{(0)}\}$ を任意に設定する。

$$\rho^{(n)} = \sum_i |\phi_i|^2$$

$$\tilde{\psi}_i^{(n+1)} = \psi_i^{(n)} - \Delta T \cdot h[\rho^{(n)}] \psi_i^{(n)} \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$\tilde{\psi}_i^{(n+1)}$ を規格直交化する。

物質科学計算では、共役勾配法、
共役残差法などが用いられる。

収束を加速する方策：Broyden法
左に手続きは、

$$\rho^{(n+1)}(\vec{r}) = F[\rho^{(n)}(\vec{r})]$$

とみることができる。収束した解は、

$$\rho(\vec{r}) = F[\rho(\vec{r})]$$

40

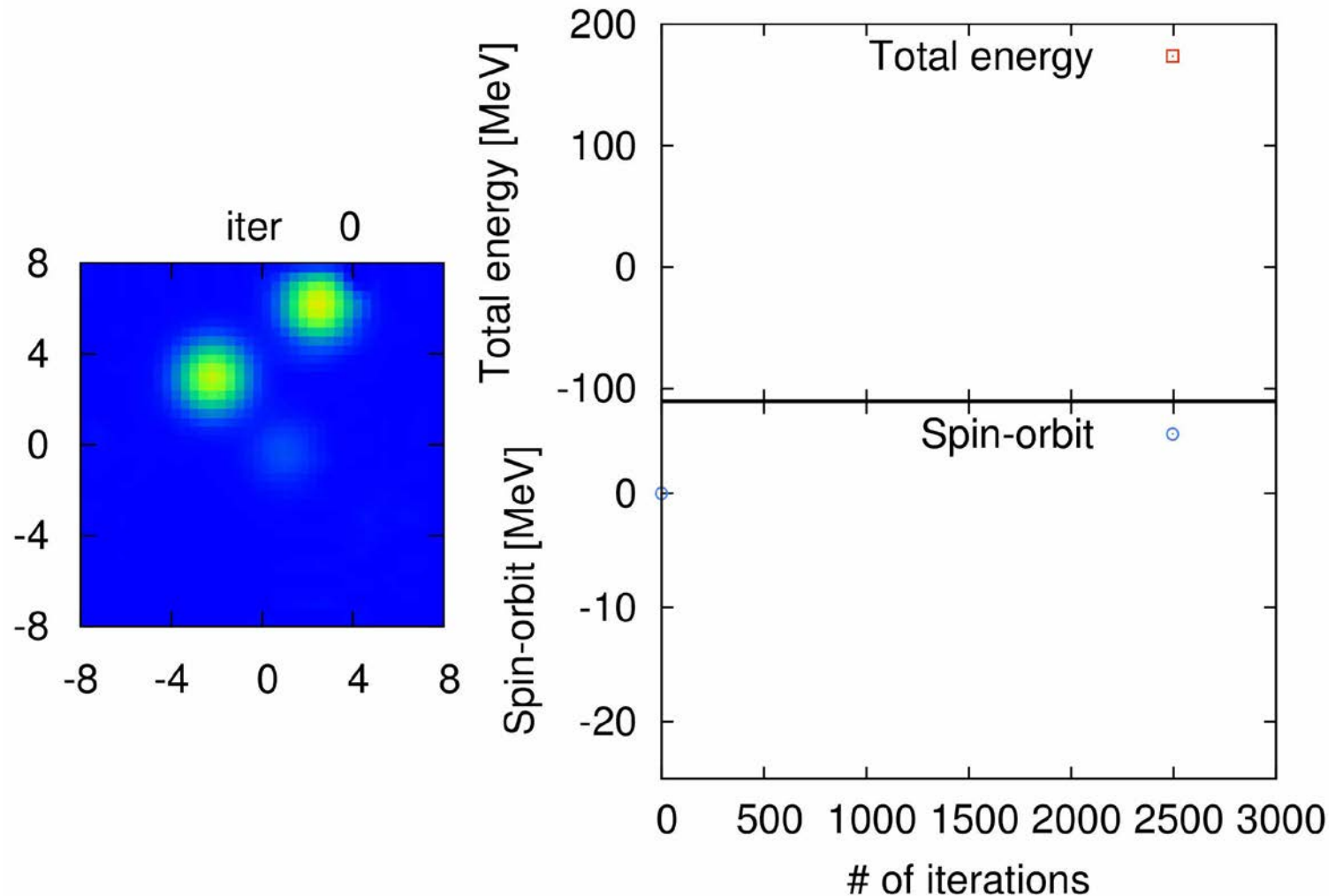
を満たすので、この式を準ニュートン
法で解く。

各ステップで部分対角化を実施する

$$h_{ij}^{(n)} = \langle \psi_i^{(n)} | h[\rho^{(n)}] | \psi_j^{(n)} \rangle$$

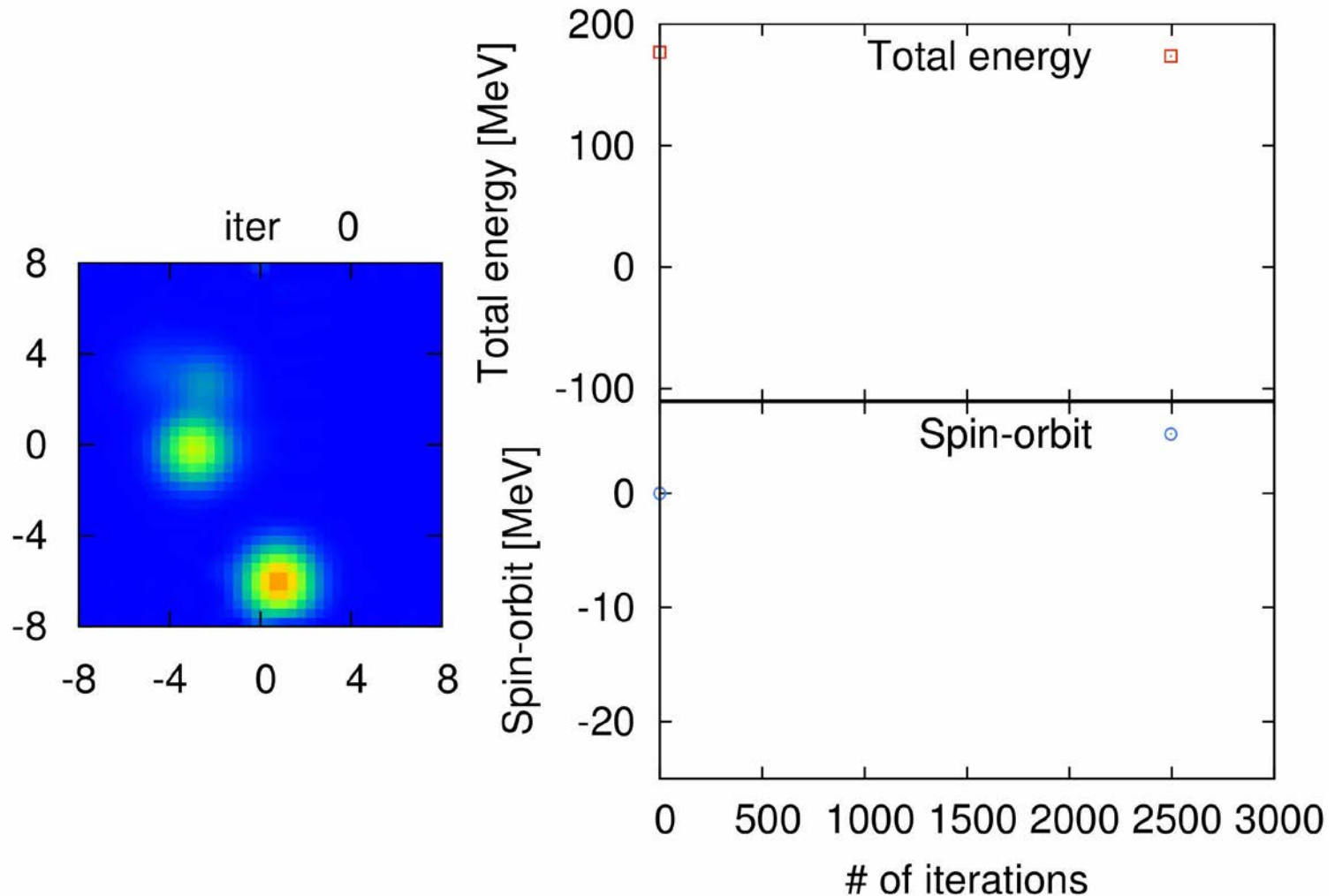
Cluster correlation seen in the density functional calculation (imaginary-time evolution)

- Prepare initial orbitals (Randomly distributed Gaussian functions)
- Imaginary-time iteration to obtain self-consistent solution
(A steepest descent solver for the Kohn-Sham problem)



Cluster correlation seen in the imaginary-time evolution (2)

- Prepare initial orbitals (Randomly distributed Gaussian functions)
- Imaginary-time iteration to obtain self-consistent solution
(A steepest descent solver for the DFT Kohn-Sham problem)



密度汎関数計算のパフォーマンス：分子の場合

VOLUME 91, NUMBER 14

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
3 OCTOBER 2003

Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids

Jianmin Tao and John P. Perdew

Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118, USA

Viktor N. Staroverov and Gustavo E. Scuseria

Department of Chemistry, Rice University, Houston, Texas 77005, USA

(Received 8 June 2003; published 30 September 2003)

TABLE I. Statistical summary of the errors of five density functionals for various properties of molecules, solids, and surfaces. 1 kcal/mol = 0.0434 eV = 0.001 59 hartree. For jellium, $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ characterizes bulk density.

Property (units)	Test set	Mean value of property	Mean absolute errors					Mean error of TPSS
			LSD	PBE	PBE0	PKZB	TPSS	
Atomization energy ΣD_0 (kcal/mol)	G2 (148 mols.)	478	83.8	17.1	5.1	4.4	6.2	5.4
Ionization potential (eV)	G2 (86 species)	10.9	0.22	0.22	0.20	0.29	0.23	-0.11
Electron affinity (eV)	G2 (58 species)	1.4	0.26	0.12	0.17	0.14	0.14	-0.01
Bond length r_e (Å)	96 molecules	1.56	0.013	0.016	0.010	0.027	0.014	0.014
Harmonic frequency ω_e (cm ⁻¹)	82 diatomics	1430	48.9	42.0	43.6	51.7	30.4	-18.7
H-bond dissociation energy D_0 (kcal/mol)	10 complexes	13.4	5.8	1.0	0.7	2.9	0.6	0.2
H-bond lengths r_e (Å)	11 H-bonds	2.06	0.147	0.043	0.032	0.179	0.021	0.021
H-bond angles (deg)	13 angles	111	4.0	2.6	1.8	3.5	2.0	2.0
Lattice constant (Å)	18 solids	4.47	0.069	0.057	...	0.078	0.040	0.039
Bulk modulus (GPa)	18 solids	116	15.1	7.6	...	7.8	8.2	-0.5
XC surface energy (erg/cm ²)	$r_s = 2, 4, 6$	1245	22	55	39	5	13	-10

LSD 局所スピン密度近似

PBE 密度勾配を用いる

PBE0 非局所交換エネルギーを混合

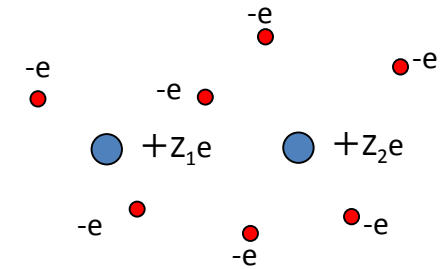
PKZB, TPSS 運動エネルギー密度を用いる

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}),$$

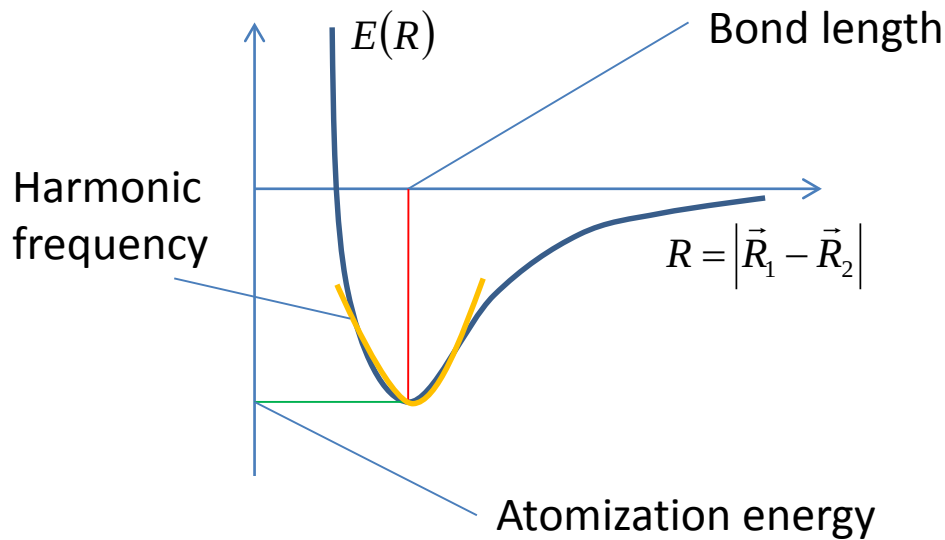
$$\tau_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occup}} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$$

分子の計算(2原子分子の場合)

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$



原子核の位置 R_1, R_2 を固定して、
電子の基底状態を計算(ボルン・オッペンハイマー近似)



汎関数を改善していく際の考え方

空間的にゆっくりと密度が変化する極限で、正しい振る舞いを与えること
例えば、交換エネルギーの場合

$$E_x = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \left(1 - c x_{\sigma}^2 + O(x_{\sigma}^4) \right) \quad x_{\sigma} = \frac{|\vec{\nabla} \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}$$

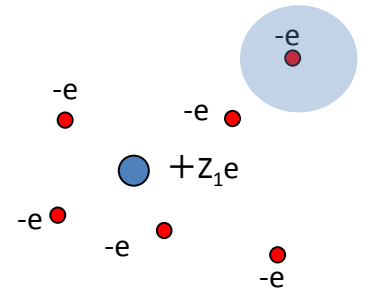
自己相互作用の問題は、いろいろな局面で深刻

電氣的に中性の原子や分子では、
十分離れた電子には $-e^2/r$
のクーロン力が働くべき。

$$\left\{ -\frac{Ze^2}{r} + \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') \right\} \phi_i(\vec{r}) - \int d\vec{r}' V_F(\vec{r}, \vec{r}') \phi_i(\vec{r}')$$

遠方でキャンセルしている。

厳密な交換ポテンシャルは、
 $-e^2/r$ を作り出す。
しかし、局所近似では
長距離力は作れない。

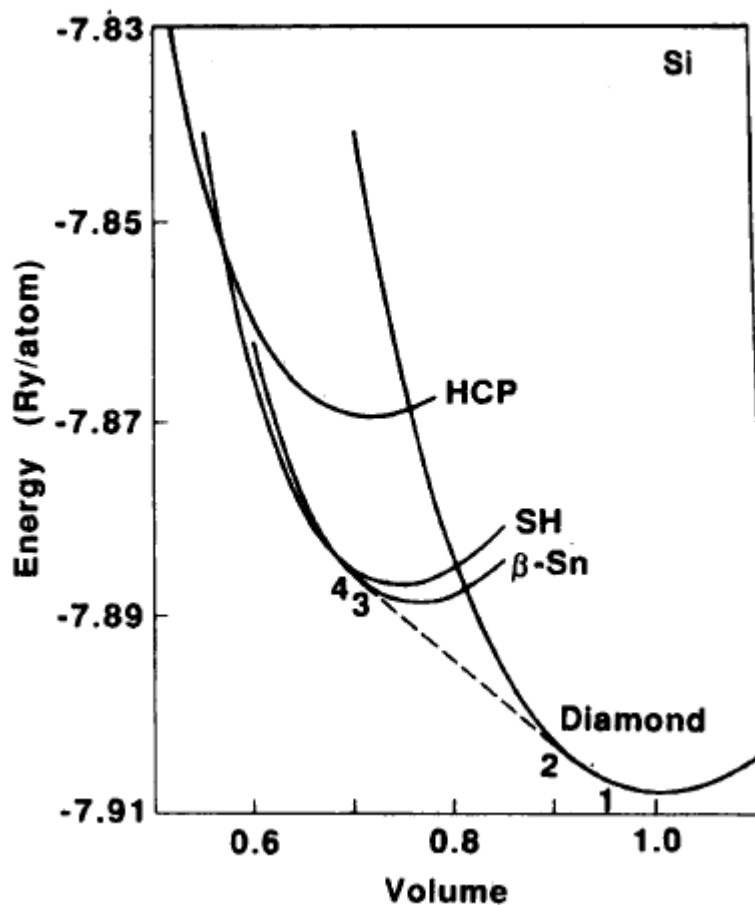


密度汎関数計算のパフォーマンス：結晶の場合

Predicting New Solids and Superconductors

MARVIN L. COHEN

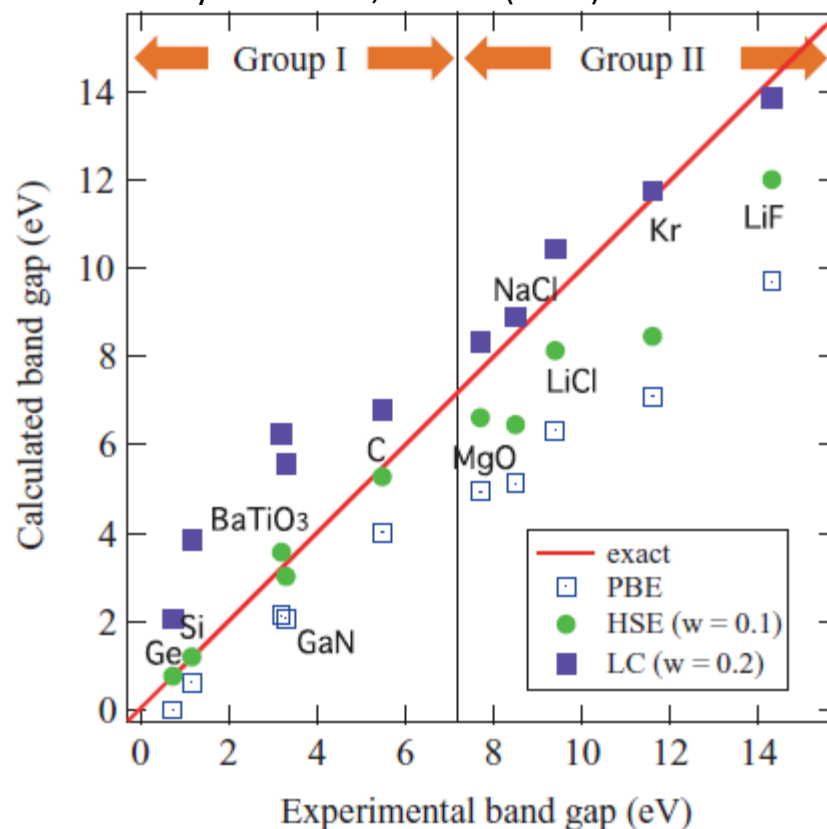
SCIENCE 1986



密度を変化させたとき(圧力をかけて)の
Si結晶の結晶構造とエネルギーの変化

さまざまな結晶のバンドギャップ

Y. Matsushita, K. Nakamura, A. Oshiyama,
Phys. Rev. B84,075205 (2011)



PBE $\Rightarrow$ GGA (一般化勾配近似)

HSE ハイブリッド汎関数

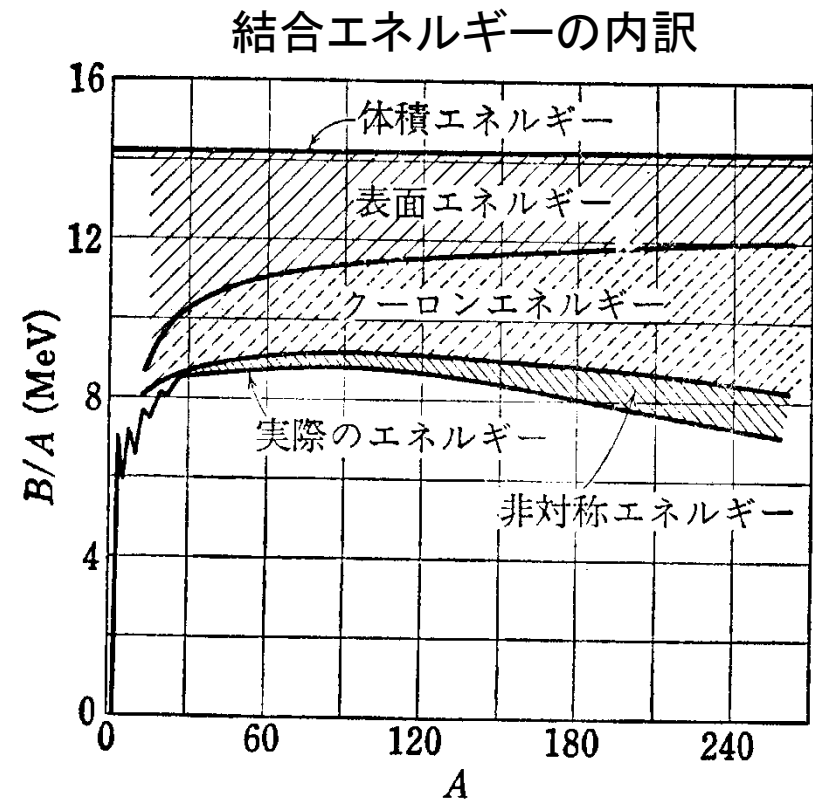
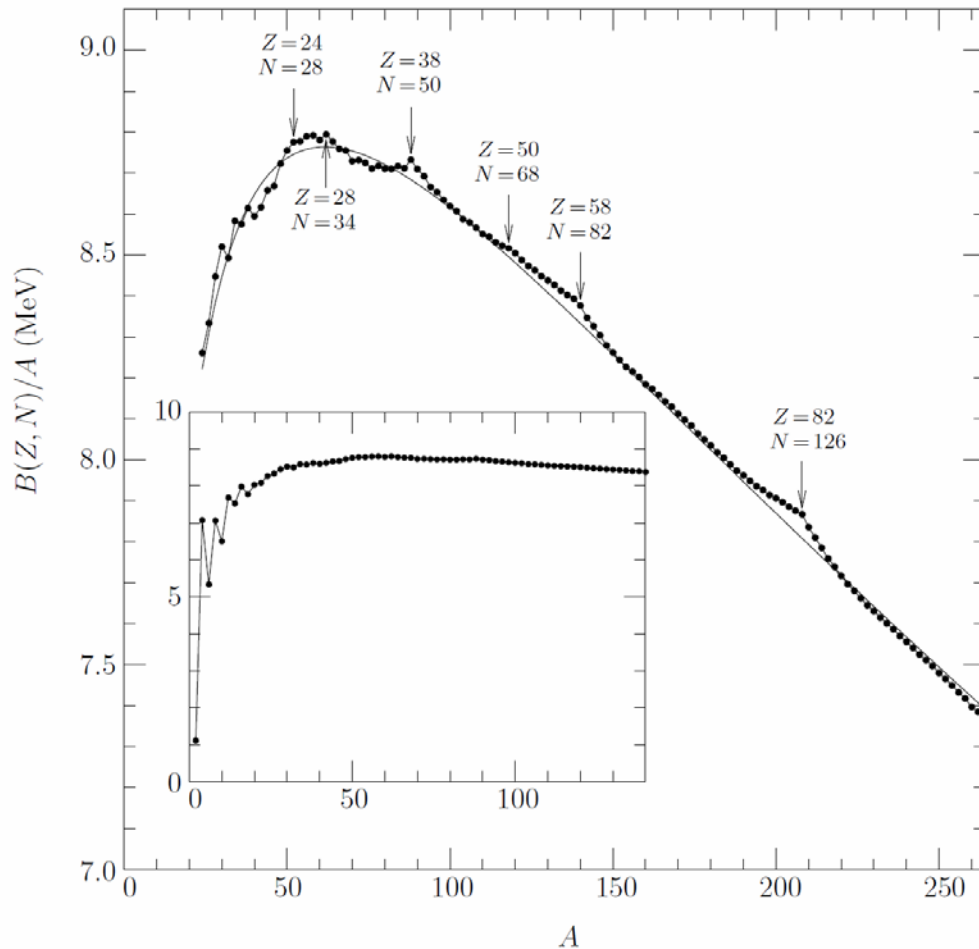
LC Long-range corrected

H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao,
J. Chem. Phys. 115, 3540 (2001).

原子核の結合エネルギー＝質量欠損 に対する計算

原子核の質量公式 (Bethe-Weizsaker mass formula)

$$B(N, Z) = a_v A + a_s A^{\frac{2}{3}} + a_c \frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}} + a_I \frac{(N - Z)^2}{A} - \delta(A)$$

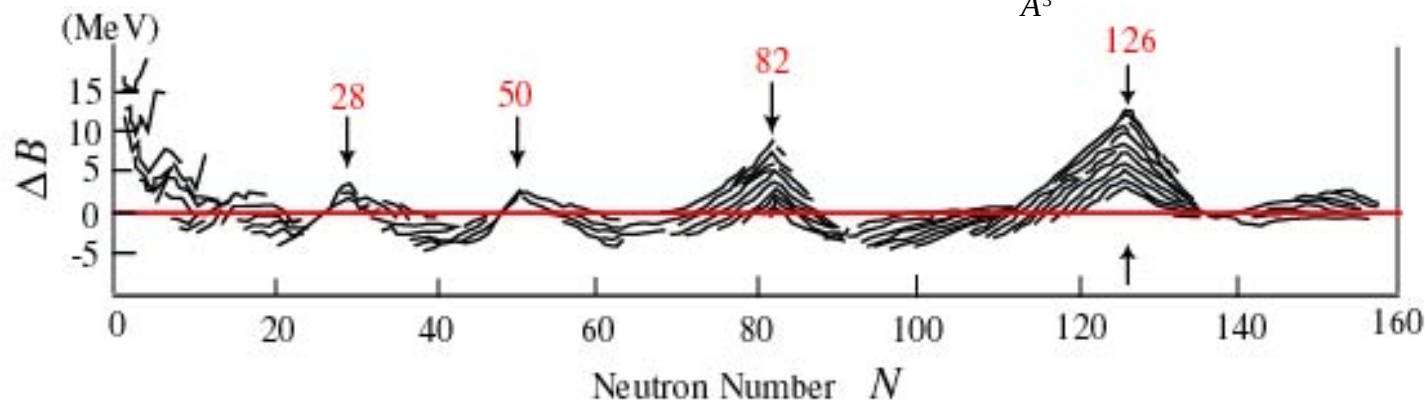


様々な理論による原子核の質量予測

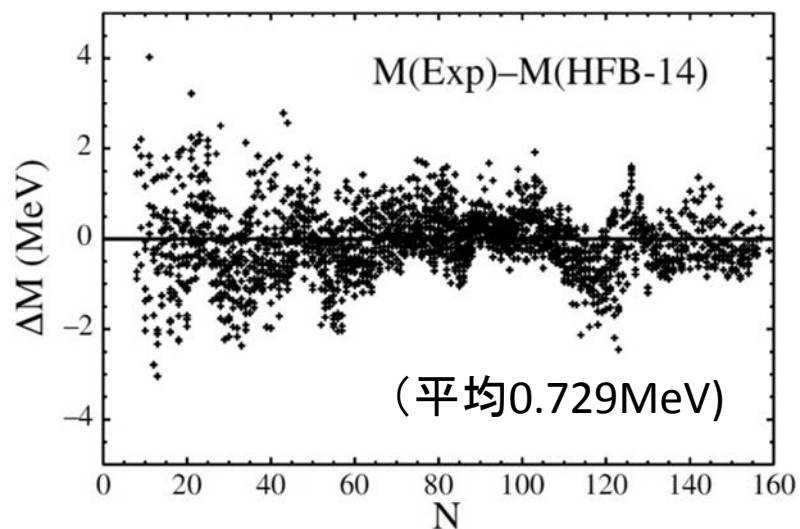
Model	r.m.s. error	# of nuclei	# of parameters	References
Bethe-Weizsäcker formula	2.97 MeV	1768	5	Lunney et al., RMP 75 (2003) 1021
Finite-Range Droplet Model	0.609 MeV	1654	30	Möller, Mix et al., At. Data Nucl. Data Tables 59, 185(1995)
KUTY	0.68 MeV	2921	34	Koura, Uno, Tachibana, Yamada, NPA 674 (2000) 47
DZ	0.375 MeV	1571	28	Duflo, Zucker, PRC52 (1995) R23
Extended Thomas-Fermi + Strutinsky integral	0.709 MeV	1719		Goriely, AIP Conf. Prec. No. 529 (2000), p. 287
Hartree-Fock + BCS	2 - 3 MeV	1029	About 10	Tajima et al., NPA603 (1996) 23
Relativistic Mean-Field	2.6 MeV	1315		Lalazissis et al., At. Data Nucl. Data Tables 71, 1 (1999)
HFB-8	0.635 MeV	2149	About 15	Samyn and Goriely et al., PRC70, 044309 (2004)
HFB-15	0.678 MeV	2149	About 15	Gorirly and Samyn et al., PRC77, 031301 (2008)

原子核質量のBethe-Weizsaker mass formulaからのずれ（平均偏差2.97MeV）

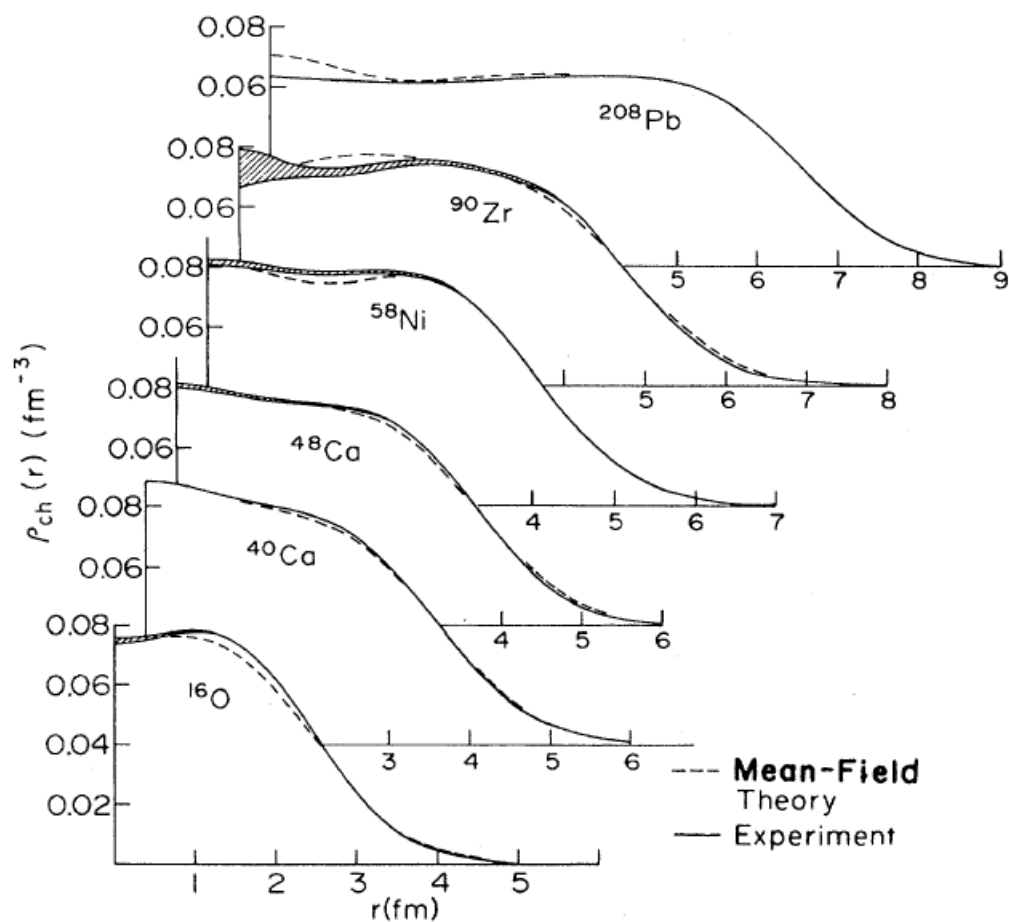
$$B(N, Z) = a_v A + a_s A^{\frac{2}{3}} + a_c \frac{Z^2}{A^{\frac{1}{3}}} + a_l \frac{(N-Z)^2}{A} - \delta(A)$$



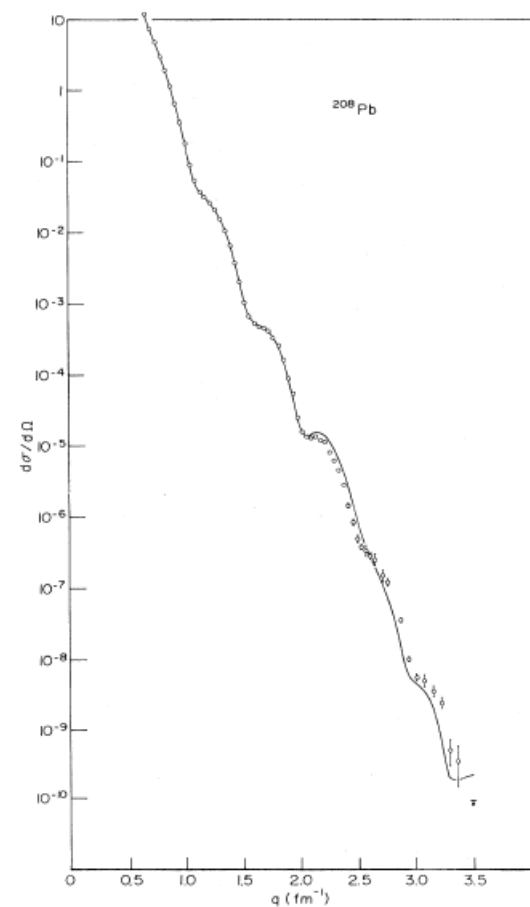
密度汎関数計算 (Hartree-Fock-Bogoliubov計算) からのずれ



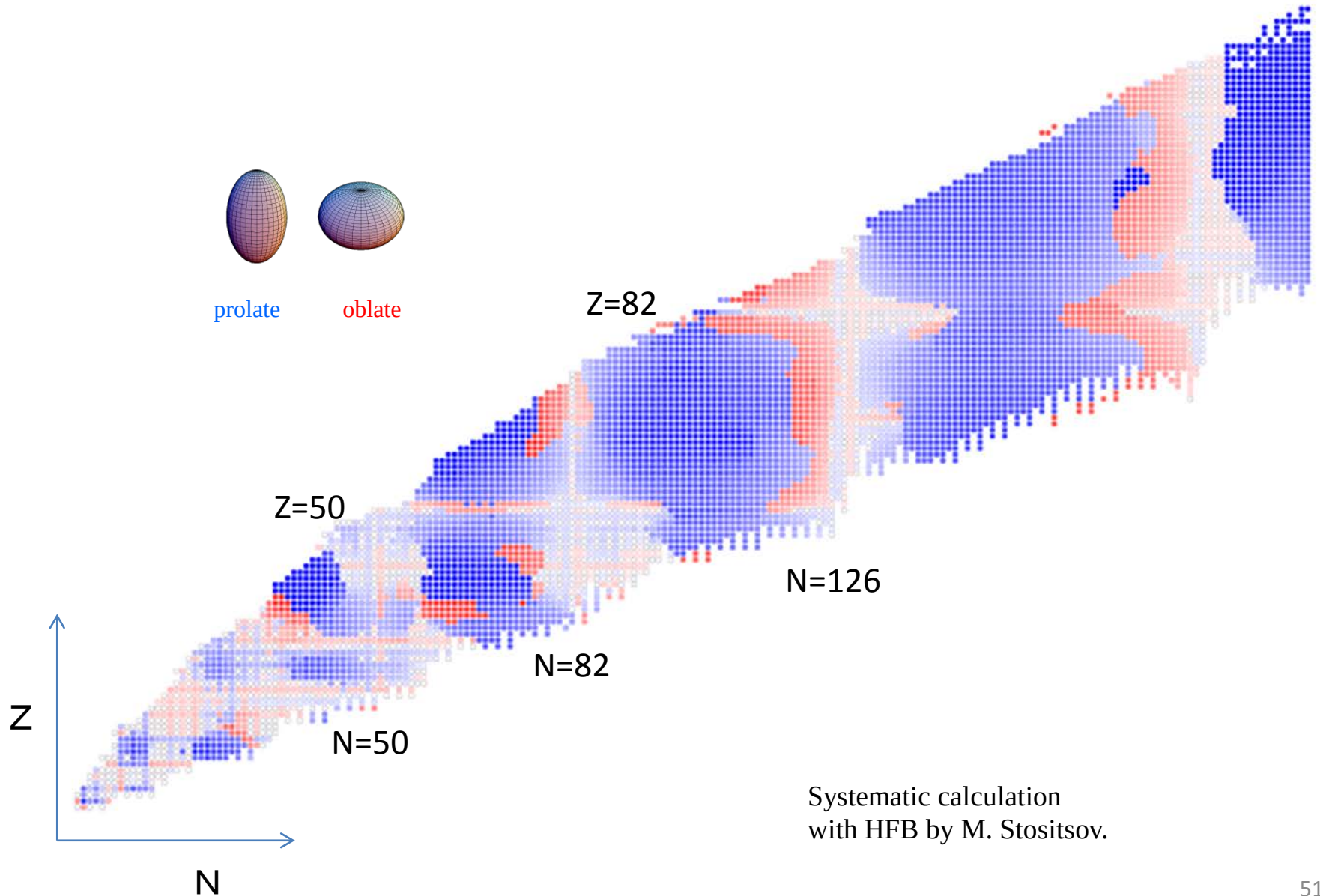
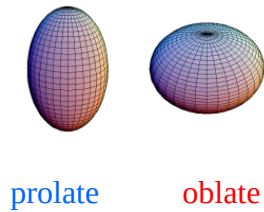
原子核の密度分布



電子散乱断面積



原子核の形に対する平均場計算(HFB)



Systematic calculation
with HFB by M. Stositsov.