

量子多体問題序論としての原子基底状態解析 (草稿)

佐藤駿丞 *

July 2, 2025

Contents

1	序論: 原子の基底状態のエネルギーとイオン化ポテンシャル	3
2	水素原子	5
2.1	水素類似原子の解析解	5
2.2	水素類似原子の数値計算	6
2.2.1	方程式の無次元化と原子単位系	6
2.2.2	有限差分法	7
2.2.3	射撃法	8
3	ヘリウム原子	14
3.1	2電子系の波動関数とスピン	14
3.2	ヘリウム類似原子のシュレディンガー方程式	14
3.3	1次の摂動論を用いたヘリウム原子基底状態解析	14
3.4	変分法を用いたヘリウム原子基底状態解析	16
3.4.1	変分法の復習	16
3.4.2	変分法を用いたヘリウム基底状態の解析	18
3.5	2電子系のHartree-Fock方程式	18
3.6	汎関数と汎関数微分	20
3.7	ヘリウム類似原子に対するHartree-Fock方程式の数値的求解	21
3.8	Slater行列式とN粒子系のHartree-Fock方程式	24
3.8.1	Slater行列式の性質	24
3.8.2	Hartree-Fock方程式	28
4	より重い原子	31
4.1	密度汎関数理論	31
4.1.1	加藤の定理	31
4.1.2	Hohenberg-Kohnの第一定理	32
4.1.3	Hohenberg-Kohnの第二定理	33
4.1.4	Kohn-Sham法	34
4.2	球対称性を仮定したKohn-Sham方程式の数値的求解	37
4.3	Δ SCF法を用いた原子のイオン化ポテンシャルの計算	42

*東北大学理学研究科物理学専攻物性理論研究室

まえがき

このノートは、東北大学理学研究科物性理論研究室佐藤グループで卒業研究を行う学生向けに、平均場理論や密度汎関数理論の基礎に触れてもらうことを目的として作成したものである。電子多体系としての原子を題材に取り上げ、摂動論や変分法を復習しつつ、フェルミ粒子系に対する量子多体理論の基礎について説明する。また、水素原子、ヘリウム原子、及びそれより重い原子について、量子系の基底状態を調べるための計算コードの作成を通じて、各理論への理解を深めるとともに、実際の研究で用いられる数値計算やプログラミングの基礎技能を復習・演習できるようにした。このノートの内容は、初等的な量子力学の知識と、基礎的な数値計算およびプログラミングの知識があれば読み進められるように配慮している。

本ノートで扱っている内容は、量子多体系理論のごく初歩に限られており、大学院以降の研究に取り組むには、質・量ともに十分な内容とはなっていないことに注意してほしい。大学院以降の研究に興味のある人は、定評のある教科書や論文を読み込むことを薦める。

また、本ノートは草稿版であり、内容は随時更新されている。最新の内容は下記URLの最新のノートを確認してほしい。

https://shunsuke-sato.github.io/page/etc/lecture_notes/LectureNoteForAtomDFT.pdf

1 序論: 原子の基底状態のエネルギーとイオン化ポテンシャル

このノートでは、量子多体問題の導入として、原子の基底状態を取り上げ、いくつかの近似手法、及び数値的な解析手法について解説する。原子は、正の電荷をもった原子核に、負の電荷をもった電子が束縛された量子多体系である。原子の基底状態を厳密に考えるためには、原子内での電子の運動に加え、原子核の運動も考える必要があるが、このノートでは原子核は空間のある点に静止した点電荷として取り扱う。このような取り扱いは、原子核の質量が電子の質量に比べて十分重いことによって正当化される。この近似の下では、原子の基底状態を求める問題は、点電荷の作るポテンシャルの下での多電子系の基底状態を求める問題に帰着される。したがって、このノートで取り扱う量子多体系は、フェルミ粒子である電子の量子多体系である。

実際に原子の基底状態を実際に調べる前に、原子の基底状態のエネルギーについて再考しておこう。次のような原子のハミルトニアンを考える。

$$H = \sum_j^N \left[\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \right] + \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}. \quad (1)$$

ここで、 N は電子の数、 \mathbf{r}_j は位置、 \mathbf{p}_j は電子の運動量、 Z は原子核の元素番号を表す。このハミルトニアンの基底状態のエネルギーを $E_{\text{gs}}(Z, N)$ と表すことにしよう。特に、中性原子であれば、 $N = Z$ である。

元素番号 Z の中性原子の基底状態から電子を一つ引き離すことを考えてみよう。電子を一つ引き離した後は、元の原子の一価のイオンと一つ電子の二つの部分系に分かれる。この操作を必要最小限のエネルギーによって行った場合、それぞれの部分系は取りうる最小の値を持つはずである。一価イオンの最小エネルギーは、その電子多体系の基底状態のエネルギーであり、先ほど導入した記号を用いれば $E_{\text{gs}}(Z, Z-1)$ で表される。また、引き離された電子の最小エネルギーは零である。したがって、元素番号 Z の中性原子から電子を一つ引き離すための最小エネルギーは、

$$\text{IP}_{1\text{st}} = E_{\text{gs}}(Z, Z-1) - E_{\text{gs}}(Z, Z) \quad (2)$$

によって与えられる。この時、 $\text{IP}_{1\text{st}}$ は第一イオン化エネルギー(First ionization potential)と呼ばれる。

同様に、一価のイオンから電子をさらに一つ引き離すための最小のエネルギーは、第二イオン化エネルギーと呼ばれ

$$\text{IP}_{2\text{nd}} = E_{\text{gs}}(Z, Z-2) - E_{\text{gs}}(Z, Z-1) \quad (3)$$

のように与えられる。一般に、 $N-1$ 価のイオンから電子を引き離すための最小エネルギーを第 N イオン化ポテンシャルと呼び、

$$\text{IP}_{N\text{th}} = E_{\text{gs}}(Z, Z-N) - E_{\text{gs}}(Z, Z-N+1) \quad (4)$$

によって与えられる。

次に、原子番号 Z の中性原子から電子を一つずつ引き離していき、すべての電子と原子核をばらばらにすることを考えよう。系をばらばらにするために必要最低限のエネルギーを加えた場合、ばらばらになった後の部分系のエネルギーはそれぞれ零となっており、全系のエネルギーは零となる。このような操作に対応させ、第一イオン化ポテンシャルから第 Z イオン化ポテンシャルまでの和を考えると、次のような関係があることが分かる。

$$\begin{aligned} \text{IP}_{1\text{st}} + \text{IP}_{2\text{nd}} + \cdots + \text{IP}_{Z\text{th}} &= (E_{\text{gs}}(Z, Z-1) - E_{\text{gs}}(Z, Z)) \\ &\quad + (E_{\text{gs}}(Z, Z-2) - E_{\text{gs}}(Z, Z-1)) + \cdots \\ &\quad + (0 - E_{\text{gs}}(Z, 1)) \\ &= -E_{\text{gs}}(Z, Z). \end{aligned} \quad (5)$$

したがって、第一イオン化ポテンシャルから第 Z イオン化ポテンシャルまでの和は、中性原子の基底状態のエネルギーの逆符号に等しいことが分かる。このように、原子の基底状態のエネルギーは、その原子のイオン化ポテンシャルを測定することで実験的に調べることができる。また、上記の議論より、基底状態のエネルギーの逆符号は、その原子を電子と原子核に分解するための最小エネルギーに等しく、束縛エネルギーと呼ばれることがある。

このノートでは、原点に原子番号 Z の原子核が静止している状況での電子多体系の基底状態のエネルギーを調べていく。このような問題の発展形として、与えられた原子核配置の下での電子多体系の基底状態を求める解析は、我々の身の回りの物質の性質を調べるための基本的解析手法の一つであり、物性物理学や量子化学分野では今日でも非常に重要な問題となっている。また、このノートでは電子多体系を主な対象として取り扱うが、ここで解説するような手法は、空間・時間・エネルギースケールが大きく異なる原子核内の核子(陽子や中性子)の運動を調べる原子核物理でも重要な手法となっている。

2 水素原子

2.1 水素類似原子の解析解

多体問題に取り組む前に、まずは一体問題である水素類似原子のSchrödinger方程式について復習しよう¹。原子番号 Z の原子核が原点に静止しており、その周りを一つの電子が運動している系を考える。この系のハミルトニアンは次の式によって与えられる。

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r}. \quad (6)$$

このハミルトニアンに対する座標表示したSchrödinger方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

となる。このシュレディンガー方程式を球座標表示することで次式を得る。

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) \\ &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right\} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi). \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、角運動量演算子 \mathbf{L} 及びその二乗は次のように与えられる。

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (9)$$

$$\mathbf{L}^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (10)$$

また、球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ は \mathbf{L}^2 の固有関数であり次式を満たす。

$$\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (11)$$

ここで、 l は方位量子数であり0以上の整数である。

球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を用いた変数分離解

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{\chi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (12)$$

を考えると、動径波動関数 $\chi_l(r)$ は次の方程式を満たすことが分かる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e} \frac{1}{r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right] \chi_l(r) = E\chi_l(r). \quad (13)$$

また、動径波動関数 $\chi_l(r)$ は次の境界条件を満たす。

$$\lim_{r \rightarrow 0} \chi_l(r) = \lim_{r \rightarrow \infty} \chi_l(r) = 0. \quad (14)$$

水素類似原子の問題である式(13)は解析的に解くことができる。例えば、水素類似原子の基底状態の $1s$ 軌道の波動関数は

$$\phi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \cdot 2e^{-Zr/a_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (15)$$

のように書ける。ここで、 a_0 は

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m_e} \quad (16)$$

によって定義されるBohr半径である。

¹標準的な量子力学にの教科書に詳しく説明されている

2.2 水素類似原子の数値計算

ここでは、量子多体系としての原子の基底状態を調べる前に、一体問題としての水素類似原子の問題を数値的に解く方法について解説する。ここで取り上げる数値手法は、ヘリウム原子やより重い原子を調べる際にも用いられる。

2.2.1 方程式の無次元化と原子単位系

具体的な数値計算に入る前に、解くべき方程式を無次元化することで物理定数を顕に含まない数値計算に適した形の方程式を導こう。この目的のために、水素原子のSchrödinger方程式[式(7)]について、次のような変数変換を行うことを考える。

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = a_0 \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = a_0 \mathbf{s}. \quad (17)$$

ここで、 a_0 は長さの次元を持つ量であり、その大きさは後に定めることにする。また、 \mathbf{s} は無次元量である。後の便宜のため、ベクトル変数 \mathbf{s} に関する勾配とラプラシアンを以下のように定義しておこう。

$$\nabla_{\mathbf{s}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial \xi} \\ \frac{\partial}{\partial \eta} \\ \frac{\partial}{\partial \zeta} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

$$\nabla_{\mathbf{s}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}. \quad (19)$$

このような変数変換を行うことで、Schrödinger方程式は次のように書き換えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{a_0^2} \nabla_{\mathbf{s}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0 |\mathbf{s}|} \right] \psi(\mathbf{s}) = E \psi(\mathbf{s}). \quad (20)$$

さらに両辺を $\hbar^2/m_e a_0^2$ で割ることで、次のような方程式を得る。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{s}}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a_0 m_e}{\hbar^2} \frac{1}{|\mathbf{s}|} \right] \psi(\mathbf{s}) = \frac{m_e a_0^2}{\hbar^2} E \psi(\mathbf{s}). \quad (21)$$

ここで、

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m_e} \quad (22)$$

と置き、さらに無次元量 ε を次のように導入しよう。

$$E = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \varepsilon = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \varepsilon = E_H \varepsilon. \quad (23)$$

ここで、エネルギーの次元を持つ定数 E_H を次のように導入した。

$$E_H = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2. \quad (24)$$

このような変数を用いることで、式(7)を次のように書き換えることができる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{s}}^2 - \frac{Z}{|\mathbf{s}|} \right] \psi(\mathbf{s}) = \varepsilon \psi(\mathbf{s}). \quad (25)$$

式(25)は頭に物理定数を含まない無次元の方程式であり、数値計算を実行するためのプログラムを作成するのに都合がよい。

無次元化の際に式(22)により導入した a_0 はBohr半径[16]に他ならない。また、無次元固有値 ε に定数 E_H を掛けることでSchrödinger方程式のエネルギー固有値を求めることができるが、このエネルギーの次元を持つ量 E_H はHartreeエネルギー単位と呼ばれ、およそ $E_H \approx 27.2114$ eVの値を持つ。式(25)のような無次元方程式を数値的に解析し、得られた結果を実験と比較する際には、Bohr半径 a_0 やHartreeエネルギー単位 E_H を乗じて実験と比較可能な次元・単位を持つ量へ変換する必要がある。

上記のような方程式の無次元化と同様に、数値計算に適した物理定数を頭には含まない方程式を得る方法として原子単位系 (**atomic unit**)を採用する方法もある。具体的には、次の物理定数の大きさを1とするような単位系を採用することにする。

$$\hbar = 1 \text{ a.u.} \quad (26)$$

$$m_e = 1 \text{ a.u.} \quad (27)$$

$$e = 1 \text{ a.u.} \quad (28)$$

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 1 \text{ a.u.} \quad (29)$$

ここで、a.u.は原子単位を表し、原子単位系で適当な次元を持った単位を表す。例えば、1 a.u.長さはBohr半径($a_0 \approx 0.529$ Å)である。このような単位系を採用することで、式(7)を次のように書き表すことができる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{r}|} \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}). \quad (30)$$

式(30)と式(25)は次元の有無を別にすれば等しい式であり、多くのソフトウェアではこの原子単位系を用いた標識が採用されている。

また、動径方向のSchrödinger方程式[式(13)]を原子単位系を用いて表すと次のような方程式が得られる。

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} - \frac{Z}{r} \right] \chi_l(r) = E\chi_l(r). \quad (31)$$

以下では、原子単位系を採用した式(31)を数値的に解く方法について説明する。

2.2.2 有限差分法

微分方程式を数値的に取り扱うために、微分の差分近似について考えてみよう。ある関数 $f(x)$ と微小量 Δx について次のようなTaylor展開を考える。

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{df(x)}{dx}\Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2}\Delta x^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3f(x)}{dx^3}\Delta x^3 + O(\Delta x^4). \quad (32)$$

ここで、 $O(\Delta x^4)$ は Δx に関して4次以上の項をまとめたものである。このTaylor展開より、次のような関係式を導くことができる。

$$\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} + O(\Delta x) \quad (33)$$

ここから、左辺の公式によって関数 $f(x)$ の微分係数を評価することができ、その誤差は Δx に比例していることが分かる。このような差分公式を前進差分公式と呼ぶ。

また、式(32)を用いて、次のような関係式を作ることができる。

$$f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x) = 2 \frac{df(x)}{dx} \Delta x + O(\Delta x^3). \quad (34)$$

さらに、両辺を $2\Delta x$ で割ることによって、次のような差分近似公式を導くことができる。

$$\frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} + O(\Delta x^2). \quad (35)$$

このような差分公式は中心差分公式と呼ばれ、その誤差は Δx^2 に比例することが分かる。

式(33)の前進差分公式の誤差は Δx に比例しているのに対し、式(35)の中心差分公式の誤差は Δx^2 に比例しているため、中心差分公式の誤差の方が Δx が小さくなる極限で、より速くゼロに近づくことが分かる。

同様の解析を行うことで、2階微分について次のような差分公式を作ることができる。

$$\frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x))}{\Delta x^2} = \frac{d^2 f(x)}{dx^2} + O(\Delta x^2). \quad (36)$$

2.2.3 射撃法

水素類似原子の動径Schrödinger方程式[式(31)]を境界条件[式(14)]の下で数値的に解く方法について取り上げる。このような問題を数値的に解く方法は複数があるが、ここでは射撃法(shooting method)を用いた数値解法について解説する。

まず、動径座標 r を幅 Δr で分割することを考えてみよう。原点を0番目の点とすると、 j 番目の点の座標 r_j は

$$r_j = \Delta r \times j \quad (37)$$

によって与えられる。このような離散化された座標 r_j を用いて、Schrödinger方程式を書き換えることを考える。具体的には、幅 Δr が十分小さいと仮定し、式(36)の差分公式を用いて、式(31)を次のように近似する。

$$-\frac{1}{2} \frac{\chi(r_{j+1}) - 2\chi(r_j) + \chi(r_{j-1}))}{\Delta r^2} + \left[\frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r_j^2} - \frac{Z}{r_j} \right] \chi_l(r_j) = E \chi_l(r_j). \quad (38)$$

さらにこの方程式を次のように書き換えてみよう。

$$\chi(r_{j+1}) = 2\chi(r_j) - \chi(r_{j-1}) - 2\Delta r^2 \left[E - \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r_j^2} + \frac{Z}{r_j} \right] \chi_l(r_j). \quad (39)$$

ここで、左辺は $j+1$ 番目の点の波動関数 $\chi_l(r_{j+1})$ を表し、右辺は j 番目と $j-1$ 番目の点の波動関数 $\chi_l(r_j)$ 、 $\chi_l(r_{j-1})$ だけ含む。したがって、隣接する二点の波動関数の値が分かれば、それ以降の点の波動関数の値が逐次的に求まる漸化式となっていることが分かる。

境界条件[式(14)]より波動関数は原点でゼロとなっている。すなわち、0番目の点($r_0 = 0$)の波動関数は $\chi_l(r_0) = 0$ である必要がある。また、波動関数全体を定数倍しても表される量子状態は不変のため、1番目の点($r_1 = \Delta r$)の波動関数の値は任意に選ぶことができる。このことから、計算の便宜上、0番目と1番目の波動関数の値を以下のように与えることにしよう。

$$\chi_l(r_0) = \chi_l(0) = 0, \quad (40)$$

$$\chi_l(r_1) = \chi_l(\Delta r) = \Delta r. \quad (41)$$

このように0番目と1番目の点での波動関数の値が定められれば、漸化式[式(39)]を用いて、2番目以降の点の波動関数の値が逐次的に定まる。

式(39)の漸化式の性質を調べるために、式(40)と式(41)の初期値から具体的に漸化式を評価してみよう。このとき、 $l = 0$ 、 $Z = 1$ として水素原子の s 軌道を調べることにする。また、漸化式の刻み幅 Δr として0.01 Bohrと設定する。式(39)におけるエネルギーの値 E として、-0.503, -0.501, -0.499, -0.497 Hartreeの4つの値を採用し、それぞれについて漸化式を評価してみよう。

プログラムを自作する際の参考とするため、上記の設定で式(39)の漸化式を評価するPythonコードをソースコード 1に示した。

https://github.com/shunsuke-sato/python_qe/blob/develop/note_atom_dft/src/shooting_example.py

ソースコード 1: 射撃法の様子を調べるコード

```

1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Define grid
5 radius = 20.0
6 num_grid = 2000
7 dr = radius / num_grid
8
9 rj = np.linspace(0.0, radius, num_grid)
10
11 # Define energy values
12 energy = np.array([-0.497, -0.499, -0.501, -0.503])
13 num_energy = energy.size
14
15 # Initialize chi array
16 chi = np.zeros((num_grid, num_energy))
17 chi[0, :] = 0.0
18 chi[1, :] = dr
19
20 # Compute wavefunction using finite difference method
21 factor = 2 * dr**2
22 for j in range(1, num_grid - 1):
23     chi[j + 1, :] = (
24         2 * chi[j, :]
25         - chi[j - 1, :]
26         - factor * (energy[:, j] + 1.0 / rj[j]) * chi[j, :]
27     )
28
29 # Plot results
30 plt.figure(figsize=(8, 6))
31 for i, E in enumerate(energy):
32     plt.plot(rj, chi[:, i], label=f"E={E:.3f} a.u.")
33
34 plt.xlim(0.0, 10.0)
35 plt.ylim(-1.5, 1.5)
36 plt.xlabel("Radius (Bohr)")
37 plt.ylabel(r"$\chi(r)$")
38 plt.title("Shooting Method Example")
39 plt.legend()
40 plt.grid()
41 plt.tight_layout()
42
43 # Save and show the figure
44 plt.savefig("shooting_example.pdf", dpi=300)
45 plt.show()

```

ソースコード 1を用いて、式(39)の漸化式を具体的に評価して求めた波動関数 $\chi_l(r)$ を図 1に示した。エネルギー E を -0.503 または -0.501 Hartreeに設定した場合、波動関数は常に正の値を保ったまま正の方向へ発散していることが確認できる。これに対し、エネルギー E を -0.499 または -0.497 Hartreeに設定した場合、波動関数は一度符号を変えて通過し、符号を変えて負の方向へ発散していることが分かる。このことから、エネルギーの値が -0.499 Hartreeと -0.501 Hartreeの間で、波動関数が符号を変える回数が変わり、発散の符号が変化する点があることが推測できる。

求めるべき真の固有波動関数は、遠方($r \rightarrow \infty$)でゼロとなる境界条件[式(14)]を満たす。このような境界条件を満たす波動関数のエネルギー固有値 E は、図 1より、 E の値が -0.499 Hartreeと -0.501 Hartreeの間にあることが推測できる。実際に、水素原子の基底状態($1s$ 状態)のエネルギー固有値は $E = -0.5$ a.u.である。このように、エネルギー E の値を変化させながら、課された境界条件に合致する波動関数を探索して固有値問題を解く手法を射撃法 (shooting method)と呼ぶ。その名前の意味は、固有値を求める過程から明らかであろう。

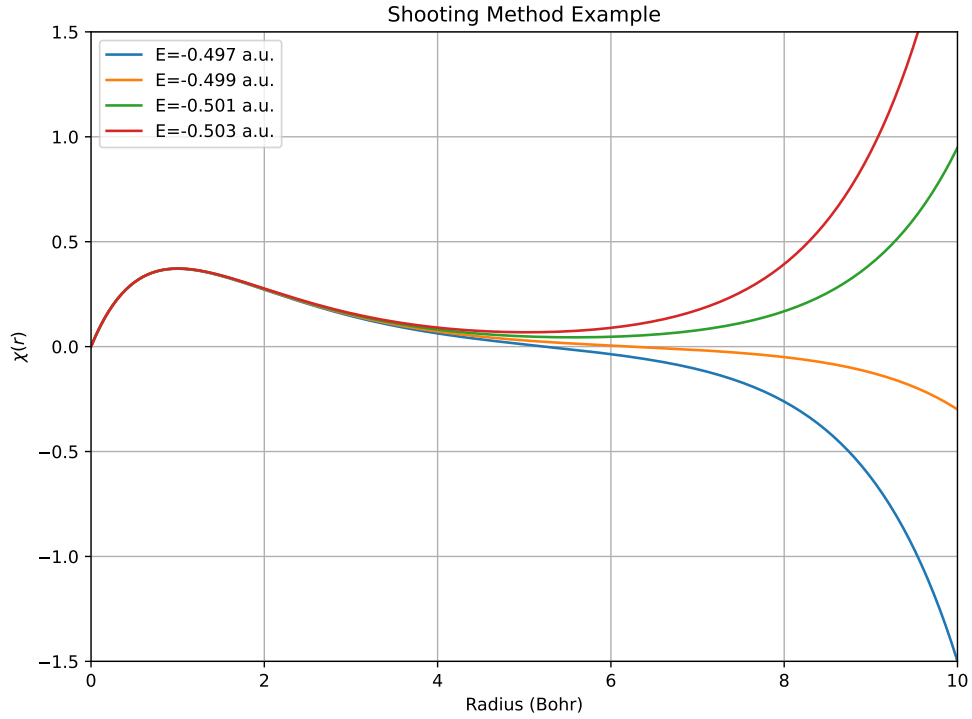


Figure 1: 射撃法によって水素原子基底状態の固有値を求める過程の様子。

ここからは、射撃法を用いて具体的に動径方向のシュレディンガー方程式を解く方法について説明する。

解くべき固有値問題の厳密な境界条件[式(14)]は、波動関数が無限遠で0となるというものだった。しかしながら、数値的に無限遠を取り扱うことは容易ではない。そこで、無限遠の点を十分遠方の点 R_p で置き換え、無限遠で波動関数がゼロとなる境界条件の代わりに、距離 R_p で波動関数がゼロとなる境界条件 $[\chi_l(R_p) = 0]$ を課すことにしよう。距離 R_p が十分に大きいかどうかは、 R_p をさらに大きくしても数値計算の結果が変わらないことによって確認することができる(収束性の確認)。

また、射撃法を用いて境界条件 $[\chi_l(R_p) = 0]$ を満たすエネルギー固有値 E を直接求めることは実は容易ではない。これは、エネルギー E の僅かな変化により、漸化式[式(39)]によって得られる $\chi_l(R_p)$ の値が大きく変化するためである。このような問題を回避する方法として、 $r = R_p$ における波動関数の値 $\chi_l(R_p)$ に注目する代わりに、領域 $(0 \leq r \leq R_p)$ において波動関数 $\chi_l(r)$ が符号を変えた回数(波動関数の節の数)に注目する方法がある。例えば、図1より、エネルギー $E = -0.501$ Hartreeの場合は波動関数が符号を変える回数は0回であり、エネルギー $E = -0.499$ Hartreeの場合はその回数が1回であるので、領域 $(0 \leq r \leq 10 \text{ Bohr})$ で波動関数が符号を変える回数が変わるエネルギー E は $-0.501 \text{ a.u.} \leq E \leq -0.499 \text{ a.u.}$ の範囲にあることが分かる。このように、波動関数の符号変化の回数が変わるエネルギーを二分探索法などで求めることで、効率的にエネルギー固有値を求めることができる。最低固有値に属する波動関数は節を持たない(符号変化がない)ため、節の数が0から1へ変化するエネルギー E が、その波動関数のエネルギー固有値となる。同様に、節の数が1から2へ変化するエネルギーは第一励起状態に対応するエネルギー固有値であり、節の数が2から3へ変化するエネルギーは第二励起状態に対応するエネルギー固有値となる。

上記の方法で波動関数を求めることができるが、求めた波動関数を規格化しておいた方が

便利なことが多い。3次元空間の波動関数は次のような規格化条件を満たす。

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2 &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left| \frac{\chi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \right|^2 \\
&= \int_0^\infty dr |\chi_l(r)|^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \\
&= \int_0^\infty dr |\chi_l(r)|^2 \\
&= 1.
\end{aligned} \tag{42}$$

したがって、動径波動関数 $\chi_l(r)$ は次の規格化条件を満たす必要がある。

$$\int_0^\infty dr |\chi_l(r)|^2 = 1. \tag{43}$$

離散化された座標 $\{r_j\}$ 上の波動関数の値 $\chi_l(r_j)$ を用いて、数値積分によって近似的に規格化条件を評価することができる。

$$\sum_{j=0}^N |\chi_l(r_j)|^2 \Delta r = 1. \tag{44}$$

これらを踏まえ、水素類似原子の固有状態を求めるPythonコードをソースコード 2に示す。

https://github.com/shunsuke-sato/python_qe/blob/develop/note_atom_dft/src/hydrogen.py

ソースコード 2: 射撃法により水素原子の固有状態を調べるコード

```

1 import numpy as np
2 from matplotlib import pyplot as plt
3
4 def calc_radial_wavefunction(zval, l, dr, rmax, num_state):
5     num_grid = int(rmax / dr) + 1
6     rj = np.linspace(0.0, rmax, num_grid)
7
8     chi = np.zeros((num_grid, num_state))
9     energy = np.zeros(num_state)
10
11     for jstate in range(num_state):
12         chi[:, jstate], energy[jstate] = shooting_method(zval, l, dr, num_grid, rj, jstate)
13
14     return rj, chi, energy
15
16
17 def shooting_method(zval, l, dr, num_grid, rj, jstate):
18     chi_s = np.zeros(num_grid)
19     ene_max = 0.1 * zval**2
20     ene_min = -0.6 * zval**2
21
22     for iter in range(100):
23         ene_t = 0.5 * (ene_max + ene_min)
24
25         chi_s, num_node = get_radial_wavefunction(zval, l, dr, num_grid, rj, jstate, ene_t)
26
27         if num_node >= jstate+1:
28             ene_max = ene_t
29         else:
30             ene_min = ene_t
31
32         if ene_max - ene_min < 1e-6:
33             break
34
35     ene_t = ene_max
36     chi_s, num_node = get_radial_wavefunction(zval, l, dr, num_grid, rj, jstate, ene_t)
37
38     # refine wavefunction
39     num_node = 0
40

```

```

41     for j in range(1, num_grid - 1):
42         if chi_s[j + 1] == 0.0:
43             num_node += 1
44         elif chi_s[j + 1] * chi_s[j] < 0.0:
45             num_node += 1
46
47         if num_node == jstate+1:
48             chi_s[j+1:] = 0.0
49             break
50
51     norm = np.sum(chi_s**2)*dr
52     chi_s = chi_s / np.sqrt(norm)
53
54     return chi_s, ene_t
55
56
57 def get_radial_wavefunction(zval, l, dr, num_grid, rj, jstate, energy):
58     chi_s = np.zeros(num_grid)
59     chi_s[0] = 0.0
60     chi_s[1] = dr / zval
61     factor = 2 * dr**2
62
63     num_node = 0
64
65     for j in range(1, num_grid - 1):
66         chi_s[j + 1] = (
67             2 * chi_s[j] - chi_s[j - 1]
68             - factor * (energy - 0.5 * l * (l + 1) / rj[j]**2 + zval / rj[j]) * chi_s[j]
69         )
70
71         if chi_s[j+1] == 0.0:
72             num_node += 1
73         elif chi_s[j+1] * chi_s[j] < 0.0:
74             num_node += 1
75
76     return chi_s, num_node
77
78 zval = 1.0
79 num_state = 3
80 dr = 0.01
81 rmax = 100.0
82 l_angular = np.array([0, 1, 2])
83
84 for l in l_angular:
85     rj, chi_l, energy = calc_radial_wavefunction(zval, l, dr, rmax, num_state)
86     print(f"l={l}, Energy levels: {energy}")
87
88     # Plot results
89     plt.figure(figsize=(8, 6))
90     for i in range(num_state):
91         plt.plot(rj, chi_l[:, i], label=f"{i}-state")
92
93     plt.xlim(0.0, 50.0)
94     plt.ylim(-0.5, 0.8)
95     plt.xlabel("Radius (Bohr)")
96     plt.ylabel(r"$\chi(r)$")
97     plt.title(f"Wavefunctions (l={l})")
98     plt.legend()
99     plt.grid()
100    plt.tight_layout()
101
102    plt.savefig(f"hydrogen_wf_l{l}.pdf", dpi=300)

```

ソースコード 2 を実行することにより得られる水素原子の固有状態の動径波動関数の振る舞いを図 2 に示す。

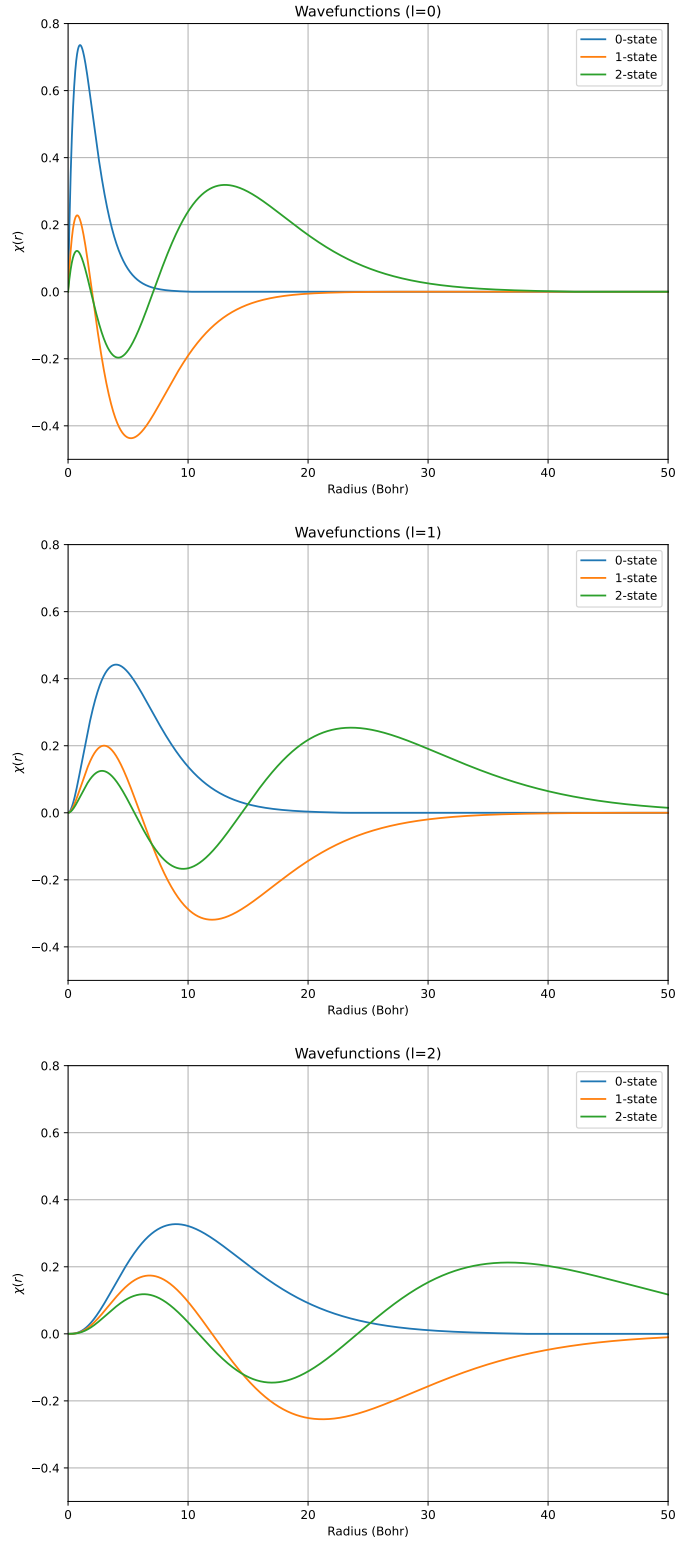


Figure 2: 射撃法によって水素原子基底状態の固有値を求める過程の様子。

3 ヘリウム原子

この節では、摂動論や変分法などの初等的な量子力学の内容について復習を行いつつ、ヘリウム原子の基底状態の解析を通じて平均場近似やHartree-Fock法について解説する。

3.1 2電子系の波動関数とスピン

水素原子のような1電子系の固有状態を求める際には顕に取り扱わなかったが、多電子系を調べる際には電子のスピン自由度は重要な役割を果たす。このスピンの自由度を表すために、各電子の z 方向のスピン値を $s_{z,1}$ や $s_{z,2}$ などと表し、スピン自由度も含めた2電子系の波動関数を $\Psi(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2})$ と表すことにしよう。この時、 $s_{z,j}$ は $+\frac{1}{2}$ または $-\frac{1}{2}$ の値を取るものとし、それぞれ $+\hbar/2$ または $-\hbar/2$ の z 方向のスピン角運動量を持つ状態に対応しているものとする。

電子はフェルミ粒子であるため、その波動関数は粒子の入れ替えについて反対称となる必要がある。2電子系の場合、波動関数は次のような反対称性を満たす必要がある。

$$\Psi(\mathbf{r}_2, s_{z,2}, \mathbf{r}_1, s_{z,1}) = -\Psi(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}). \quad (45)$$

ここで、後の便宜のためにスピン関数 $\alpha(s_z)$ と $\beta(s_z)$ を次のように導入する。

$$\alpha(s_z) = \begin{cases} 1 & s_z = +\frac{1}{2} \\ 0 & s_z = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (46)$$

$$\beta(s_z) = \begin{cases} 0 & s_z = +\frac{1}{2} \\ 1 & s_z = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (47)$$

$\alpha(s_z)$ と $\beta(s_z)$ はそれぞれアップスピンの状態($s_z = 1/2$)とダウンスピン状態($s_z = -1/2$)に対応した関数である。また、任意のスピン関数 $\chi(s_z)$ は、 $\alpha(s_z)$ と $\beta(s_z)$ の線形結合で表せることに注意しておこう。

スピン関数を用いた具体例として、水素原子の1s軌道($\phi_{1s}(\mathbf{r})$)をアップスピンの電子が占めている一粒子波動関数について考えてみよう。このような状態の波動関数は、次のように書くことができる。

$$\psi(\mathbf{r}, s_z) = \phi_{1s}(\mathbf{r})\alpha(s_z). \quad (48)$$

3.2 ヘリウム類似原子のシュレディンガー方程式

ヘリウム類似原子は二つの電子が原子番号 Z の原子核に束縛された量子多体系である。簡単のため、原子核は原点に静止した点電荷とみなし、ヘリウム類似原子を近似的に2電子系として取り扱おう。このような2電子系のSchrödinger方程式は以下のように与えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) \quad (49)$$

ここで、 Z は核電荷であり、ヘリウム原子核の場合 $Z = 2$ である。このSchrödinger方程式の基底状態を求めることで、ヘリウム類似原子の基底状態の性質を調べることができる。しかしながら、この問題は量子多体問題となっており、水素原子のように解析的に解くことはできない。この節では、ヘリウム類似原子の基底状態を近似的に調べる方法について学ぶ。

3.3 1次の摂動論を用いたヘリウム原子基底状態解析

まず、摂動論を用いてヘリウム原子の基底状態を調べてみよう。摂動論を用いるために、

式(49)のハミルトニアンを次のように無摂動項 \hat{H}_0 と摂動項 \hat{V} に分けてみよう。

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r_2}, \quad (50)$$

$$\hat{V} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (51)$$

基底状態に縮退がなければ、摂動の一次まで考慮した基底状態のエネルギーは、無摂動ハミルトニアンの基底状態 $|\Phi_0\rangle$ を用いて全ハミルトニアン($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$)の期待値を評価したものとなる。すなわち、1次までの摂動論による基底状態のエネルギー近似値は

$$E_0 \approx \tilde{E}_0^{(0)} + \tilde{E}_0^{(1)} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} + \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (52)$$

によって与えられる。ここで、 $\tilde{E}_0^{(0)}$ は0次の摂動エネルギーであり、 $\tilde{E}_0^{(1)}$ は1次の摂動エネルギーである。

具体的にこの式を評価するために、まず無摂動ハミルトニアン \hat{H}_0 の基底状態を調べよう。式(50)の無摂動ハミルトニアン \hat{H}_0 は、次のようにそれぞれの電子の座標の1体ハミルトニアンの和で表すことができる。

$$\hat{H}_0 = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \hat{h}(\mathbf{r}_2), \quad (53)$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_j^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{Z}{r_j}. \quad (54)$$

ここで、無摂動ハミルトニアン \hat{H}_0 に対するSchrödinger方程式の解として、次のような変数分離型の解 $\tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2})$ を考えてみよう。

$$\hat{H}_0 \tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) = E^{(0)} \tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}), \quad (55)$$

$$\tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) = \phi_1(\mathbf{r}_1, s_{z,1})\phi_2(\mathbf{r}_2, s_{z,2}). \quad (56)$$

式(56)を式(55)に代入することで、一粒子波動関数 $\phi_1(\mathbf{r}, s)$ および $\phi_2(\mathbf{r}, s)$ はそれぞれ一粒子ハミルトニアン $\hat{h}(\mathbf{r})$ の固有状態であり、次の関係式を満たすことが分かる。

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_1, s_{z,1}) = \varepsilon_1\phi_1(\mathbf{r}_1, s_{z,1}), \quad (57)$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_2, s_{z,2}) = \varepsilon_2\phi_2(\mathbf{r}_2, s_{z,2}), \quad (58)$$

$$E^{(0)} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \quad (59)$$

式(15)の波動関数 $\phi_{1s}(\mathbf{r})$ を用いて、式(57)と式(58)の最低エネルギーの解は

$$\phi_1(\mathbf{r}_1, s_{z,1}) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\chi_1(s_{z,1}) = \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \cdot 2e^{-Zr/a_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\chi_1(s_{z,1}), \quad (60)$$

$$\phi_2(\mathbf{r}_2, s_{z,2}) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\chi_2(s_{z,2}) = \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3}} \cdot 2e^{-Zr/a_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\chi_2(s_{z,2}), \quad (61)$$

と書ける。ここで、 $\chi_1(s_1)$ と $\chi_2(s_2)$ は任意のスピン関数である。また、これらの一粒子波動関数のエネルギー固有値は

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\frac{Z^2 m_e}{2 \hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \quad (62)$$

であることに注意しよう。

ところで、フェルミ粒子系の波動関数は粒子の入れ替えについて反対称になっている必要がある。しかし、式(56)で与えられるような波動関数($\tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2})$)は一般には反対称性を満たさない。そこで、この波動関数を次のように反対称化することを考えてみよう。

$$\begin{aligned}\Phi_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) &= \mathcal{N} \left[\tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) - \tilde{\Phi}_0(\mathbf{r}_2, s_{z,2}, \mathbf{r}_1, s_{z,1}) \right] \\ &= \mathcal{N} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) [\chi_1(s_{z,1}) \chi_2(s_{z,2}) - \chi_1(s_{z,2}) \chi_2(s_{z,1})]\end{aligned}\quad (63)$$

ここで定数 \mathcal{N} は規格化因子をあらわす。この波動関数は、電子1と電子2の両方が空間的には1s軌道を占めていることがわかる。また、電子1と電子2が同一のスピン状態を占める場合(例えば、両方がアップスピン状態 $\alpha(s_z)$ を占める場合やダウンスピン状態 $\beta(s_z)$ を占める場合)、反対称化によりスピン部分の波動関数が零となることが分かる。したがって、二つの電子が同一の空間軌道・スピンを占めることが禁止されていることが分かる。これは、**Pauliの排他原理**に他ならない。

また、電子1と電子2のスピン関数 $\chi_1(s_z)$ と $\chi_2(s_z)$ が異なるスピン状態を占める場合、式(63)の波動関数はスピン一重項状態(spin singlet state)となる。これは、それぞれのスピン関数を $\alpha(s_z)$ と $\beta(s_z)$ で展開し、規格化定数を適当に選ぶことで、式(63)の波動関数が

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha_1(s_{z,1}) \beta_2(s_{z,2}) - \alpha_1(s_{z,2}) \beta_2(s_{z,1})]\quad (64)$$

と書けることから理解できる。

式(64)の波動関数は、無摂動ハミルトニアン H_0 の固有状態であり、0次のエネルギー $\tilde{E}_0^{(0)}$ は

$$\tilde{E}_0^{(0)} = -2 \times \frac{Z^2 m_e}{2 \hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -Z^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = -Z^2 E_H.\quad (65)$$

によって与えられる。ここで、 E_H は式(24)のHartreeエネルギー単位である。

さらに、式(52)によって1次の摂動エネルギー $\tilde{E}_0^{(1)}$ を次のように評価してみよう。結果は、次のようになる。

$$\begin{aligned}\tilde{E}_0^{(1)} &= \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \\ &= \frac{5}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0} = \frac{5}{8} Z E_H.\end{aligned}\quad (66)$$

このエネルギーは、1s軌道電子の電荷密度 $|\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2$ および $|\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2$ の間のクーロンエネルギーに他ならない。

このような計算により、ヘリウム類似原子の基底状態のエネルギーは電子間相互作用の1次の項まで考慮することで次のように評価することができる。

$$E_{gs} \approx \tilde{E}_0^{(0)} + \tilde{E}_0^{(1)} = \left(-Z^2 + \frac{5}{8} Z \right) E_H.\quad (67)$$

となる。具体的に、ヘリウム原子の場合($Z = 2$)について評価すると、1次の摂動論による基底状態のエネルギーは $E_{gs} = \left(-4 + \frac{10}{8} \right) E_H = -2.75 \text{ Hartree} \approx -74.83 \text{ eV}$ となる。実験で測定されているヘリウム原子の束縛エネルギーは $-2.9033 \text{ Hartree} \approx -79.00 \text{ eV}$ であり、1次の摂動論を用いることで5%程度の誤差でその値を求められることがわかる。

3.4 変分法を用いたヘリウム原子基底状態解析

3.4.1 変分法の復習

次に、変分法を用いてヘリウム原子の基底状態について調べよう。まず、変分法について復習する。

あるハミルトニアン \hat{H} に対する固有状態と固有エネルギーを次のように導入する。

$$\hat{H}|\Phi_n\rangle = E_n|\Phi_n\rangle. \quad (68)$$

ここで、固有状態 $\{|\phi_n\rangle\}$ は正規直交系をなしているものとする。

さらに、ある波動関数 $|\Psi\rangle$ を用いてエネルギー期待値 E を評価することを考えよう。

$$E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}. \quad (69)$$

ここで、波動関数 $|\Psi\rangle$ を固有状態 $|\Phi_n\rangle$ で次のように展開する：

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle. \quad (70)$$

式(70)の展開を用いることで、エネルギー期待値を次のように評価することができる。

$$E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{\sum_n E_n |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{\sum_n E_{gs} |c_n|^2}{\sum_n |c_n|^2} = E_{gs}. \quad (71)$$

ここで、 E_{gs} は基底状態のエネルギーを表し、任意のエネルギー固有値に対して $E_n \geq E_{gs}$ であることを用いた。

このような議論により

$$E = \frac{\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \geq E_{gs} \quad (72)$$

となり、任意の波動関数を用いて評価したエネルギー期待値は基底状態のエネルギーより小さくなることはなく、その最小値は E_{gs} であることがわかる。これを**変分原理**と呼ぶ。

変分原理を用いた基底状態解析手法を**変分法**と呼ぶ。変分原理(式(72))により、エネルギー期待値の最小値が基底状態のエネルギーであることが保証されているので、可能な限りエネルギーを小さくするような波動関数を見つければ、それがより良い基底状態の波動関数の近似波動関数となっていると考えることができる。

変分法の演習問題1: 調和振動子とGauss関数

変分法の演習問題として、Gauss関数を試行波動関数とした調和振動子の基底状態解析を行ってみよう。次のような調和振動子のハミルトニアン \hat{H} を考える。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2. \quad (73)$$

さらに、試行波動関数として、次のようなGauss型の波動関数を考える。

$$\psi(x) = e^{-ax^2}. \quad (74)$$

ここで、 a は任意定数であり、エネルギー期待値を最小化するように定められる。このようなパラメータを**変分パラメータ**と呼ぶ。実際に、このGauss型の試行波動関数を用いて調和振動子ハミルトニアンの期待値を計算し、期待値を最小化するような a の値を求めよ。また、その結果得られる基底状態のエネルギー及び波動関数と、調和振動子の厳密な基底状態のエネルギーと波動関数と比較せよ。

変分法の演習問題2: 調和振動子と2次関数

式(73)で与えられる調和振動子のハミルトニアンの基底状態を、次の試行波動関数を用いた変分法により調べよ。

$$\psi(x) = \begin{cases} (a+x)(a-x) & -a \leq x \leq a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (75)$$

3.4.2 変分法を用いたヘリウム基底状態の解析

ここでは、変分法を用いてヘリウム類似原子の基底状態を近似的に調べる。節 3.3で述べたように、電子間相互作用がない場合のヘリウム類似原子の基底状態は、水素類似原子の1s軌道波動関数の積で表される。そこで、1s軌道波動関数に現れる核電荷 Z を変分パラメータとした次のような試行波動関数を考える。

$$\begin{aligned}\Phi_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) &= \frac{1}{\pi} \frac{\tilde{Z}^3}{a_0^3} \cdot \exp\left[-\tilde{Z}r_1/a_0\right] \exp\left[-\tilde{Z}r_2/a_0\right] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_{z,1})\beta(s_{z,2}) - \alpha(s_{z,2})\beta(s_{z,1})]\end{aligned}\quad (76)$$

ここで、 \tilde{Z} は変分パラメータであり、電子が感じる有効核電荷を表す。この試行波動関数を用いて、式(49)のハミルトニアンエネルギー期待値を評価すると \tilde{Z} の関数として次式を得る。

$$\begin{aligned}E(\tilde{Z}) &= 2 \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\tilde{Z}^2}{a_0^2} - 2 \cdot \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{\tilde{Z}}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\tilde{Z}}{a_0} \\ &= \tilde{Z}^2 E_H - 2Z\tilde{Z} E_H + \frac{5}{8} \tilde{Z} E_H \\ &= \left[\tilde{Z} - \left(Z - \frac{5}{16} \right) \right]^2 E_H.\end{aligned}\quad (77)$$

このエネルギー期待値を最小化するような有効核電荷は

$$\tilde{Z} = Z - 5/16 \quad (78)$$

とであり、その際のエネルギー期待値は

$$E(\tilde{Z}) = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H \quad (79)$$

となることが分かる。これは、電子が原子核から感じるクーロン引力がもう一つの電子の遮蔽効果によって、核電荷 Z から5/16分だけ実効的に小さくなっていると解釈することができる。

この時、変分法によって得られるヘリウム原子($Z = 2$)の基底状態のエネルギーは

$$E_{gs} \approx - \left(\frac{27}{16} \right)^2 E_H \approx 77.49 \text{ eV} \quad (80)$$

となる。実験で測定されているヘリウム原子の束縛エネルギーは $-2.9033 \text{ Hartree} \approx -79.00 \text{ eV}$ であり、変分法により2%程度の誤差でその値を求められることがわかる。

3.5 2電子系のHartree-Fock方程式

ここまで見てきたように、変分法による計算の近似精度は試行波動関数に強く依存する。一般に、より広い範囲の波動関数の空間を探索できる試行波動関数を用いることで、より精度の高い基底状態の解析を行うことができる。前節では、水素類似原子の1s軌道の積として試行波動関数を導入した。その際、有効核電荷 \tilde{Z} が変分パラメータであった。ここでは、変分法による探索空間を広げるために、次の形で書けるような2電子波動関数を導入する。

$$\begin{aligned}\Phi_0(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \mathbf{r}_2, s_{z,2}) &= \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_{z,1})\beta(s_{z,2}) - \alpha(s_{z,2})\beta(s_{z,1})] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(\mathbf{r}_1)\alpha(s_{z,1}) & \phi(\mathbf{r}_2)\alpha(s_{z,2}) \\ \phi(\mathbf{r}_1)\beta(s_{z,1}) & \phi(\mathbf{r}_2)\beta(s_{z,2}) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (81)$$

これは、式(76)の試行波動関数に対して、空間部分の波動関数を一般の一粒子波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ に置き換えたものに他ならない。また、式(76)の試行波動関数では有効核電荷 Z_{eff} が唯一の変分

パラメータであったが、ここでは一粒子波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ 自体を最適化することでエネルギー期待値を最低にすることを考える。

式(81)の試行波動関数を用いて、式(49)のハミルトニアン \hat{H} のエネルギー期待値を計算すると次式を得る。

$$E[\phi(\mathbf{r})] = \frac{2 \int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\left(\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2\right)^2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|\phi(\mathbf{r})|^2 |\phi(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (82)$$

ここで、一体ハミルトニアン $\hat{h}(\mathbf{r})$ は式(54)によって定義されている。また、エネルギー期待値を $E[\phi(\mathbf{r})]$ と表記し、与えられた関数 $\phi(\mathbf{r})$ に対してある値が定まることを明示的に表した。ある値 x に対して値 $f(x)$ を返すようなものが関数であるが、式(82)のエネルギー期待値 $E[\phi(\mathbf{r})]$ のようにある関数 $\phi(\mathbf{r})$ に対して値を返すようなものは汎関数と呼ばれる。汎関数については、節 3.6でもう一度触れる。

ヘリウム類似原子の基底状態を近似的に調べるため、式(82)のエネルギー期待値を最小にするような一粒子波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ を求める。これを実行するため、エネルギー期待値を最小化するような一粒子波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ と、そこからの微小なずれ $\phi(\mathbf{r}) + \delta\phi(\mathbf{r})$ を考え、波動関数の微小変化によるエネルギー期待値の変化を考える。

$$\delta E = E[\phi(\mathbf{r}) + \delta\phi(\mathbf{r})] - E[\phi(\mathbf{r})] \quad (83)$$

一粒子波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ がエネルギー期待値 $E[\phi(\mathbf{r})]$ を最小化する場合、任意の微小変化 $\delta\phi(\mathbf{r})$ に対して

$$E[\phi(\mathbf{r}) + \delta\phi(\mathbf{r})] \geq E[\phi(\mathbf{r})] \quad (84)$$

であるため、 $\delta E \geq 0$ であることが分かる。したがって、 $\phi(\mathbf{r})$ が $E[\phi(\mathbf{r})]$ を最小化する場合、 δE に対する $\delta\phi(\mathbf{r})$ の一次の寄与は零とならなければならない。

この条件を利用することで、 $\phi(\mathbf{r})$ の満たすべき方程式を得ることができる。次のように、 δE を $\delta\phi(\mathbf{r})$ により展開することを考えよう。 $\delta\phi(\mathbf{r})$ の一次の寄与 $\delta E^{(1)}$ は次のように表される。

$$\begin{aligned} \delta E^{(1)} &= \frac{2}{\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2} \left[\int d\mathbf{r} \delta\phi^*(\mathbf{r}) \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \varepsilon \right\} \phi(\mathbf{r}) \right] \\ &+ \frac{2}{\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2} \left[\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \varepsilon \right\} \delta\phi(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned} \quad (85)$$

ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ および ε は次のように定義されている。

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2} |\phi(\mathbf{r})|^2 \quad (86)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\int d\mathbf{r} |\phi(\mathbf{r})|^2} \left[\int d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \left\{ \hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \phi(\mathbf{r}) \right]. \quad (87)$$

$\phi(\mathbf{r})$ が $E[\phi(\mathbf{r})]$ を最小化する場合、上記の議論により式(85)の $\delta E^{(1)}$ は任意の微小な $\delta\phi(\mathbf{r})$ に対して零とならなければならない。これを実現するためには、式(85)の右辺の二項は互いに複素共役になっていることに注意すると、式(85)の第一項において $\delta\phi(\mathbf{r})$ 以外の被積分関数が零となっていればよい。すなわち、次式が成りたてばよい。

$$\left[\hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r}). \quad (88)$$

式(88)の方程式を見ると、一電子に対するSchrödinger方程式のような形の方程式となっており、その一体ポテンシャルは原子核からのクーロン引力と、もう一方の電子の電荷密度 $-\epsilon\rho(\mathbf{r})$ が作るクーロン斥力から成っていることが分かる。もともとのヘリウム類似原子の問題は、二つの電子が互いの位置関係によって影響を及ぼし合いながら複雑に運動する6次元空

間内の問題であった。しかし、式(88)は、一電子に対する3次元の方程式となっており、有効ハミルトニアンにはもう一方の電子の存在確率密度で平均化した電荷分布を用いたクーロンポテンシャルが含まれている。このような近似は平均場近似あるいは平均場描像と呼ばれる。また、式(88)はHartree–Fock方程式と呼ばれる方程式を2電子問題であるヘリウム原子の問題に適用したものとなっている。Hartree–Fock方程式に関してより一般的な内容については、節 3.8で述べる。

3.6 汎関数と汎関数微分

後の便宜のために、ここで汎関数という概念について触れておこう。通常の関数は、ある値からある値への写像である。例えば、関数 $f(x)$ は、ある値 x_1 が与えられた際に、それを値 $f(x_1)$ へ移す。汎関数は、“関数の関数”と説明されることもあり、ある関数から値への写像を表す。例えば、ある関数 $f(x)$ が定められた際に、ある値を返す汎関数は $F[f(x)]$ などと書かれる。汎関数の簡単な例として、次のような定積分を考えることができる。

$$F[f(x)] = \int_0^1 dx f(x). \quad (89)$$

この定積分は、関数 $f(x)$ が与えられると、ある値 $F[f(x)]$ を返すような汎関数となっている。

次に、汎関数の微分という概念に触れる。定義域 $[x_i, x_f]$ で定義された関数 $f(x)$ に依存する汎関数汎関数 $F[f(x)]$ について考える。この時、 $f(x)$ を $f(x) + \delta f(x)$ へ微小変化した際の汎関数の微小変化について評価してみよう。

$$\delta F = F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)]. \quad (90)$$

このとき、 $\delta f(x)$ が十分小さく、その二次以上の寄与が無視できる場合、 δF は次のように評価できる(理由は後述)。

$$\delta F \approx \int_{x_i}^{x_f} dx \delta f(x) G(x). \quad (91)$$

この式における $G(x)$ を、 $F[f(x)]$ の $f(x)$ による汎関数微分と呼び、次のように表記される。

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = G(x). \quad (92)$$

式(85)より2電子系のHartree–Fock方程式を導いたが、汎関数微分の表式を用いれば、これは次のように汎関数微分が零となる条件を調べていることと等価である。

$$\frac{\delta E}{\delta \phi^*(\mathbf{r})} = \left[\hat{h}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \varepsilon \right] \phi(\mathbf{r}) = 0. \quad (93)$$

ところで、式(91)のような表式は、どのようにして理解することができるのかについて考えてみよう。今、汎関数 $F[f(x)]$ は、定義域 $[x_i, x_f]$ で定義された関数 $f(x)$ の汎関数であるとしよう。この時、定義域を N 等分して、0から $N-1$ 個の座標を次のように定めよう。

$$x_j = j \times \Delta x + x_i, \quad (94)$$

$$\Delta x = \frac{x_f - x_i}{N} \quad (95)$$

ここで、 j は0から $N-1$ の整数である。さらに、それぞれの x_j について関数 $f(x)$ を評価した値を f_j と書くことにしよう。すなわち、 $f_j = f(x_j)$ としよう。

次のような N 個の変数に依存する多変数関数 $F_N(f_0, \dots, f_{N-1})$ について考えてみよう。 N 個の変数の値 $\{f_j\}$ がそれぞれ $\{f_j + \delta f_j\}$ と変化した場合の多変数関数 $F_N(f_0, \dots, f_{N-1})$ の変化につ

いて考える。 $\{\delta f_j\}$ は十分小さく、その二次以上の寄与が無視できる場合、次のような1次までのTaylor展開により関数の変化を記述できる。

$$F_N(f_0 + \delta f_0, \dots, f_{N-1} + \delta f_{N-1}) = F_N(f_0, \dots, f_{N-1}) + \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\partial}{\partial f_j} F_N(f_0, \dots, f_{N-1}) \delta f_j \quad (96)$$

したがって、多変数関数の変化量 δF_N は次のように評価できる。

$$\begin{aligned} \delta F_N &\approx \sum_{j=0}^{N-1} \frac{\partial F_N(f_0, \dots, f_{N-1})}{\partial f_j} \delta f_j \\ &= \sum_{j=0}^{N-1} \Delta x \frac{1}{\Delta x} \frac{\partial F_N(f_0, \dots, f_{N-1})}{\partial f_j} \delta f_j \end{aligned} \quad (97)$$

$$= \sum_{j=0}^{N-1} \Delta x G_j \delta f_j. \quad (98)$$

ここで、

$$G_j = \frac{1}{\Delta x} \frac{\partial}{\partial f_j} F_N(f_0, \dots, f_{N-1}) \quad (99)$$

と定義した。

ところで、汎関数 $F[f(x)]$ は、定義域内のあらゆる点での関数 $f(x)$ の値に依存している。このような依存性は、上記の議論で登場した N 変数関数について、 N が無限大の極限で実現されるだろう。したがって、そのような多変数関数を汎関数と同一視することで、汎関数 $F[f(x)]$ の微小変化は、次のように評価されるはずである。

$$\delta F = \lim_{N \rightarrow \infty} \delta F_N = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=0}^{N-1} \Delta x G_j \delta f_j = \int_{x_i}^{x_f} dx G(x) \delta f(x). \quad (100)$$

このようにして、式(91)のような表式を得ることができる。

3.7 ヘリウム類似原子に対するHartree-Fock方程式の数値的求解

ここでは、式(88)のHartree-Fock方程式を数値的に解く方法について述べる。まず、この方程式の非線形性に注目してみよう。Schrödinger方程式は波動関数に対して線形な方程式となっているが、式(88)は一粒子軌道 $\phi(\mathbf{r})$ に関して非線形な方程式となっている。この非線形性により、式(88)を通常のSchrödinger方程式のようなハミルトニアンに対する固有値問題として解こうとしても、そのハミルトニアンを構築するために予めその解として $\phi(\mathbf{r})$ を知っておく必要がでてくる。したがって、式(88)を解くためには、通常のSchrödinger方程式の求解法に加えて何らかのテクニックが必要となる。

ここでは、よく用いられる自己無撞着場(self-consistent field)の方法について説明する。大まかな流れとしては、まず、ある初期密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて式(88)の左辺にあるポテンシャルを評価し、有効ハミルトニアンを構築する。さらに、その有効ハミルトニアンの基底状態を求める。得られた基底状態の波動関数から密度 $\rho(\mathbf{r})$ を評価し、ポテンシャルとハミルトニアンを更新して再び基底状態を求める。このような手続きを繰り返すことで、ハミルトニアンを構築するために用いた密度と、そのハミルトニアンの基底状態が作る密度が等しくなれば、この非線形方程式が解けたことになる。

具体的には、次のような反復法によって解くことになる。

1. 最初の電子密度 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を自由に設定する。
2. 与えられた電子密度 $\rho^{(n)}(\mathbf{r})$ の元でHartree-Fock方程式(88)のポテンシャル項 $\int d\mathbf{r}' \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ を評価する。ここで n は整数であり、始めは $n = 0$ である。

3. 与えられたポテンシャル項を含むHartree-Fock方程式[式(88)]を解き、その際に得られた波動関数を $\phi^{(n+1)}(\mathbf{r})$ とする。
4. 解いて得られた波動関数 $\phi^{(n+1)}(\mathbf{r})$ から得られる密度 $\rho^{(n+1)}(\mathbf{r})$ がポテンシャルを作るために使った密度 $\rho^{(n)}(\mathbf{r})$ と一致すれば、非線形方程式が解けたことになる。一致しない場合は、新たな密度 $\rho^{(n+1)}(\mathbf{r})$ を用いてステップ2へと戻る。

また、具体的な数値計算を実行するために、波動関数の球対称性を仮定し、動径方向の方程式を導いていこう。水素類似原子を数値的に解いたのと同様に、次のような球対称解を仮定する。

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\chi(r)}{r}. \quad (101)$$

この球対称解を式(88)に代入することで、次のような動径方向の方程式を導くことができる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + V_{HF}(r) \right] \chi(r) = \varepsilon \chi(r). \quad (102)$$

ただし、ポテンシャル $V_{HF}(r)$ は密度の球対称性($\rho(\mathbf{r}) = \rho(r) = |\phi(\mathbf{r})|^2$)を仮定し、次のように定義されている。

$$V_{HF}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(|\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{4\pi}{r} \int_0^r dr' r'^2 \rho(r') + 4\pi \int_r^\infty dr' r' \rho(r') \right]. \quad (103)$$

式(103)の右辺は、3次元積分のうち角度方向の積分を $\rho(r)$ の球対称性を用いて実行することで得られる。

また、Hartree-Fock方程式(88)のエネルギー固有値 ε を用いることで、基底状態のエネルギー(式(82))を次のように書き換えることができる。

$$E = 2\varepsilon - 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \rho(r) V_{HF}(r). \quad (104)$$

以上のような議論により、Hartree-Fock法に基づく数値計算によってヘリウム類似原子の基底状態を調べる計算コードを作成する準備が整った。実際に、計算コードを作成し、Hartree-Fock法による基底状態計算の精度を調べてみよう。

参考のため、ソースコード 3に、ヘリウム原子に対するHartree-Fock法の計算コードの例を示す。

https://github.com/shunsuke-sato/python-qe/blob/develop/note_atom_dft/src/helium.py

ソースコード 3: ヘリウム原子に対するHartree-Fock法の計算コード例

```

1 import numpy as np
2 from matplotlib import pyplot as plt
3
4 def calc_hf_method(nscf, rmax, dr, zval):
5
6     num_grid = int(rmax/dr)+1
7     rj = np.linspace(0.0, rmax, num_grid)
8
9     phi = np.zeros(num_grid)
10
11     for iscf in range(nscf):
12
13         rho = phi**2
14         vhf = calc_potential(rho, rj, dr, num_grid)
15         phi, epsilon_s = calc_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhf, zval)
16
17         total_energy = 2*epsilon_s - 4.0*np.pi*np.sum(rj**2*rho*vhf)*dr
18
19         print("iscf,energy=", iscf, total_energy)
20

```

```

21     return rj, phi, total_energy
22
23 def calc_potential(rho, rj, dr, num_grid):
24
25     vhf = np.zeros(num_grid)
26
27     for i in range(num_grid):
28
29         v1 = 0.0
30         for j in range(i):
31             v1 = v1 + rj[j]**2*rho[j]*dr
32
33         v1 = v1 + 0.5*rj[i]**2*rho[i]*dr
34         if(i == 0):
35             v1 = 0.0
36         else:
37             v1 = 4.0*np.pi*v1/rj[i]
38
39
40         v2 = 0.5*rj[i]*rho[i]*dr
41         for j in range(i+1, num_grid):
42             v2 = v2 + rj[j]*rho[j]*dr
43
44         v2 = 4.0*np.pi*v2
45
46         vhf[i] = v1 + v2
47
48     return vhf
49
50 def calc_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhf, zval):
51
52     ene_max = 0.0 * zval
53     ene_min = -0.6 * zval**2
54
55
56     for iter in range(100):
57         ene_t = 0.5 * (ene_max + ene_min)
58
59         chi, num_node = get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhf, zval, ene_t)
60
61         if num_node >= 1:
62             ene_max = ene_t
63         else:
64             ene_min = ene_t
65
66         if ene_max - ene_min < 1e-6:
67             break
68
69     ene_t = ene_max
70     chi, num_node = get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhf, zval, ene_t)
71
72     # refine wavefunction
73     num_node = 0
74     for j in range(1, num_grid - 1):
75         if chi[j + 1] == 0.0:
76             num_node += 1
77         elif chi[j + 1] * chi[j] < 0.0:
78             num_node += 1
79
80     if num_node == 1:
81         chi[j+1:] = 0.0
82         break
83
84     norm = np.sum(chi**2)*dr
85     chi = chi/np.sqrt(norm)
86
87     phi = np.zeros(num_grid)
88     phi[1:num_grid-1] = chi[1:num_grid-1]/rj[1:num_grid-1]
89     phi[0] = 2*phi[1] - phi[2]
90     phi = phi/(np.sqrt(4.0*np.pi))
91
92
93     return phi, ene_t
94
95 def get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhf, zval, energy):
96
97     chi = np.zeros(num_grid)
98     num_node = 0
99
100    chi[0] = 0.0

```

```

101     chi[1] = dr / zval
102
103     factor = 2 * dr**2
104     for j in range(1, num_grid - 1):
105         chi[j + 1] = (
106             2 * chi[j] - chi[j - 1]
107             - factor * (energy + zval / rj[j] - vhf[j]) * chi[j]
108         )
109
110         if chi[j+1] == 0.0:
111             num_node += 1
112         elif chi[j+1] * chi[j] < 0.0:
113             num_node += 1
114
115     return chi, num_node
116
117 zval = 2.0
118 nscf = 10
119 rmax = 20.0
120 dr = 0.005
121
122
123 rj, phi, total_energy = calc_hf_method(nscf, rmax, dr, zval)
124
125
126 chi = rj*phi
127 plt.figure(figsize=(8, 6))
128 plt.plot(rj, chi)
129 plt.xlim(0.0, 8.0)
130 plt.ylim(-0.1, 0.3)
131 plt.xlabel("Radius [Bohr]")
132 plt.ylabel(r"$\chi(r)$")
133 plt.title("Wavefunctions")
134 plt.grid()
135 plt.tight_layout()
136
137 plt.savefig("helium_hf_wavefunction.pdf", dpi=300)

```

上記のHartree-Fock近似による計算では、ヘリウム原子の基底状態として -2.8617 Hartree (≈ -77.87 eV)のエネルギーが得られる。これは、ヘリウム原子の基底状態のエネルギー(束縛エネルギー)の実験値 -2.9033 Hartree (≈ -79.00 eV)に対して、99.85 %程度の精度となっている。ここまで見てきたように、一次の摂動論を用いて近似計算では、基底状態のエネルギーの近似値は $E_{1st} = -2.75$ Hartree ≈ -74.73 eVとなり、実験値に対して5%程度の誤差があった。また、指数関数型の試行波動関数を用いて変分法では、基底状態のエネルギーの近似値は $E_{val} \approx -2.85$ Hartree ≈ -77.49 eVであり、実験値に対して2%程度の誤差があった。

ここで挙げた数値を見ると、Hartree-Fock法は非常に精度の高い計算手法のように見える。しかしながら、実際の応用では計算精度が足りないこともしばしばある。そのような場合には、より高精度な計算手法が必要となる。しかし、より高度な計算手法を考える場合においても、Hartree-Fock法はそれらの基礎となる非常に重要な理論であることが多い。

3.8 Slater行列式とN粒子系のHartree-Fock方程式

前節までは粒子数 N を2に固定して議論を行っていた。ここでは、一般の粒子数 N についてSlater行列式を導入し、その性質を紹介する。また、Slater行列式を試行関数として用いた変分法によって導かれるHartree-Fock方程式について議論する。

3.8.1 Slater行列式の性質

ここでは、 N 個のフェルミ粒子の量子多体系の波動関数について考える。その波動関数を $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ としてみよう。ここで、 x_j は j 番目の粒子の一般の座標を表す。例えば、 x_j は3次元空間とスピンを合わせた座標 $x_j = (\mathbf{r}_j, s_{z,j})$ などである。

ここではまず、フェルミ粒子系の波動関数の持つ反対称性を満たす波動関数として、

Slater行列式を次のように導入する。

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_1(x_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(x_1) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \prod_j^N \phi_{\sigma(j)}(x_j) \quad (105)$$

ここで、 $\{\phi_1(x), \dots, \phi_N(x)\}$ はN個の正規直交な一粒子軌道を表し、和はすべての可能な置換 σ についてとられている。列の入れ替えに対して符号を変えるという行列式の性質より、Slater行列式が粒子の入れ替えについて反対称かされていることが直ちにわかる。また、二つの軌道が等しい場合(例えば $\phi_i(x) = \phi_j(x)$)、行列式の性質によりSlater行列式は零となる。これは、二つのフェルミ粒子が等しい量子状態を占有できない**Pauliの排他原理**を表す。さらに、粒子数が $N = 2$ の場合、式(105)のSlater行列式は式(81)に一致することが分かる。

ここでは、Slater行列式のいくつかの性質について見ていく。

規格化

式 (105) に表されるSlater行列式は規格化されている。このことは、次のように示すことができる。

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma\tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \prod_j^N \left(\int dx_j \phi_{\sigma(j)}^*(x_j) \phi_{\tau(j)}(x_j) \right) \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma\tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \prod_j^N \delta_{\tau(j), \sigma(j)} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma\tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \delta_{\tau, \sigma} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \text{sgn}^2(\sigma) \\ &= \frac{1}{N!} N! \\ &= 1. \end{aligned} \quad (106)$$

相互作用のない系の固有状態

相互作用のない粒子系のハミルトニアンは、各粒子に対する一体ハミルトニアン $\hat{h}(x)$ の和として次のように記述される。

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{h}(x_j). \quad (107)$$

ここで、一体ハミルトニアンの正規直交な固有状態を次のように導入する。

$$\hat{h}(x) \phi_j(x) = \varepsilon_j \phi_j(x). \quad (108)$$

この時、固有状態 $\phi_j(x)$ からなるSlater行列式は、多体系のハミルトニアン \hat{H} の固有状態となる。これは、次のように示すことができる。

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Phi(x_1, \dots, x_N) &= \sum_{j=1}^N \hat{h}(x_j) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \prod_k^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \left(\sum_{j=1}^N \hat{h}(x_j) \right) \prod_k^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \left(\sum_{j=1}^N \hat{\varepsilon}_{\sigma(j)} \right) \prod_k^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \left(\sum_{j=1}^N \hat{\varepsilon}_j \right) \prod_k^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \text{sgn}(\sigma) \prod_k^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \left(\sum_{j=1}^N \varepsilon_j \right) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= E\Phi(x_1, \dots, x_N).
\end{aligned} \tag{109}$$

ここで、 $E = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j$ と置いた。このように、相互作用の無い系の固有状態は単一のSlater行列式で表すことができ、Slater行列式を構成する各軌道は一粒子ハミルトニアンの固有状態となっていることが分かる。また、全系のエネルギー固有値は、各軌道のエネルギー固有値の和となっている。

一体演算子の期待値

相互作用のない粒子系のハミルトニアン $\hat{H} = \sum_j \hat{h}(x_j)$ や系の全運動量 $\hat{\mathbf{P}} = \sum_j \hat{\mathbf{p}}_j$ などは、一つの粒子の自由度のみ持つ演算子($\hat{h}(x)$ や $\hat{\mathbf{p}}$ など)の和であらわされる。このような演算子は一体演算子と呼ばれる。一般に、 N 粒子系の一体演算子 \hat{A} は、次のような形で書かれる。

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^N \hat{a}(x_j). \tag{110}$$

ここで、 $\hat{a}(x_j)$ は j 番目の粒子の自由度にのみ作用する演算子である。

このような一体演算子の期待値を、Slater行列式で評価した場合、次のような関係式が得られる。

$$\begin{aligned}
& \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \hat{A} \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= \sum_{l=1}^N \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \hat{a}(x_l) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= N \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \hat{a}(x_1) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= \frac{1}{N!} N \sum_{\sigma, \tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \int dx_1 \cdots dx_N \prod_{j=1}^N \phi_{\tau(j)}^*(x_j) \hat{a}(x_1) \prod_{k=1}^N \phi_{\sigma(k)}(x_k) \\
&= \frac{1}{N!} N \sum_{\sigma, \tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \int dx_1 \phi_{\tau(1)}^*(x_1) \hat{a}(x_1) \phi_{\sigma(1)}(x_1) \prod_{j=2}^N \left(\int dx_j \phi_{\tau(j)}^*(x_j) \phi_{\sigma(j)}(x_j) \right) \\
&= \sum_{j=1}^N \int dx \phi_j^*(x) \hat{a}(x) \phi_j(x). \tag{111}
\end{aligned}$$

したがって、Slater行列式を用いて一体演算子の期待値を計算した場合、その値は各軌道ごとに対応する一体演算子の期待値を求めたものの和と等しくなる。

二体相互作用演算子の期待値

次のような二体の相互作用ポテンシャルを考える。

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N W(x_i, x_j). \tag{112}$$

ここで、相互作用ポテンシャル $W(x_i, x_j)$ は $W(x_i, x_j) = V(x_j, x_i)$ を満たすものとする。

Slater行列式を用いて \hat{W} の期待値を求めると以下のように評価できる。

$$\begin{aligned}
\langle W \rangle &= \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) \hat{W} \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{l \neq m} \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) W(x_l, x_m) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \dots, x_N) W(x_1, x_2) \Phi(x_1, \dots, x_N) \\
&= \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{\sigma, \tau} \text{sgn}(\sigma) \text{sgn}(\tau) \int dx_1 \int dx_2 \phi_{\tau(1)}^*(x_1) \phi_{\tau(2)}^*(x_2) W(x_1, x_2) \phi_{\sigma(1)}(x_1) \phi_{\sigma(2)}(x_2) \\
&\quad \times \int dx_3 \cdots dx_N \prod_{j=3}^N \phi_{\tau(j)}^*(x_j) \phi_{\sigma(j)}(x_j) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{jk} \int dx dx' |\phi_j(x)|^2 |\phi_k(x')|^2 W(x, x') - \frac{1}{2} \sum_{jk} \int dx dx' \phi_j^*(x) \phi_k^*(x') W(x, x') \phi_k(x) \phi_j(x') \\
&= \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x) \rho(x') W(x, x') - \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x, x') \rho(x', x) W(x, x'). \tag{113}
\end{aligned}$$

ここで、1体の密度 $\rho(x)$ 及び一体の密度行列を次のように定義した。

$$\rho(x) = \frac{N \int dx_2 \cdots dx_N |\Phi(x, x_2, \cdots, x_N)|^2}{\int dx_1 \cdots dx_N |\Phi(x, x_2, \cdots, x_N)|^2} = \sum_j^N |\phi_j(x)|^2, \quad (114)$$

$$\rho(x, x') = \frac{N \int dx_2 \cdots dx_N \Phi(x, x_2, \cdots, x_N) \Phi^*(x', x_2, \cdots, x_N)}{\int dx_1 \cdots dx_N |\Phi(x, x_2, \cdots, x_N)|^2} = \sum_j^N \phi_j(x) \phi_j^*(x'). \quad (115)$$

Slater行列式を用いて計算した二体相互作用の期待値に関して、式(113)の右辺の第一項を直接項(Direct term)またはHartreeエネルギーと呼ぶ。また、第二項は交換項(Exchange term)または交換エネルギーと呼ぶ。

3.8.2 Hartree-Fock方程式

前項で導入したSlater行列式を試行波動関数として、変分法により多体系のエネルギー期待値を最小にすることを考えてみよう。具体的な計算のため、次のような多体系のハミルトニアンを考えてみよう。

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{h}(x_j) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N W(x_i, x_j). \quad (116)$$

ここで、相互作用ポテンシャル $W(x_i, x_j)$ は $W(x_i, x_j) = W(x_j, x_i)$ を満たすものとする。

正規直交な N 個の一粒子軌道 $\{\phi_j(x)\}$ からなるSlater行列式 $\Phi(x_1, \cdots, x_N)$ を用いて式(116)のハミルトニアンの期待値を評価すると以下ようになる。

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \cdots, x_N) \hat{H} \Phi(x_1, \cdots, x_N)}{\int dx_1 \cdots dx_N \Phi^*(x_1, \cdots, x_N) \Phi(x_1, \cdots, x_N)} \\ &= \sum_j^N \int dx \phi_j^*(x) \hat{h}(x) \phi_j(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x) \rho(x') W(x, x') - \frac{1}{2} \int dx dx' \rho(x, x') \rho(x', x) W(x, x'). \end{aligned} \quad (117)$$

このSlater行列式 $\Phi(x_1, \cdots, x_N)$ が式(117)のエネルギーを最小にすると、各一粒子軌道に微小な変化を加えた場合のエネルギーの変化量 δE について、変化の一次の項がゼロになっていなければならない。例えば、ある k 番目の軌道 $\phi_k(x)$ を $\phi_k(x) + \delta\phi_k(x)$ のように変化させたとき、エネルギー期待値の変化における $\delta\phi_k(x)$ の一次の項はゼロである必要がある。このような要請をもとに、各軌道の満たすべき方程式を求めることができる。ただし、式(117)の表式では、各軌道がそれぞれ正規直交化されていることが仮定されており、軌道 $\{\phi_k(x)\}$ を自由に变化させることができないことに注意してほしい。このような制限付きの最小化問題には、Lagrangeの未定乗数法を用いることができる²。エネルギー期待値 E を最小化する代わりに、次の量を最小化することを考えよう。

$$\begin{aligned} L &= E - \sum_{m=1}^N \varepsilon_{mm} \left(\int dx |\phi_m(x)|^2 - 1 \right) \\ &\quad - \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{m-1} \varepsilon_{mn}^R \int dx [\phi_m^*(x) \phi_n(x) + \phi_m(x) \phi_n^*(x)] \\ &\quad - \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{m-1} i \varepsilon_{mn}^I \int dx [\phi_m^*(x) \phi_n(x) - \phi_m(x) \phi_n^*(x)]. \end{aligned} \quad (118)$$

²式(88)のHartree-Fock方程式を導出するには、規格化因子も顕に取り扱うことで、拘束条件を用いずに方程式の導出を行った。今回の場合も、規格化因子を顕に取り扱えば制限付きの最小化問題を行わなくてもよいが、計算が煩雑になるのでLagrangeの未定乗数法を用いたほうが見通しが良い。

ここで、 ε_{mm} , ε_{mn}^R , 及び ε_{mn}^I はLangrangeの未定乗数であり、軌道の正規直交条件を満たすために導入された実数である。また、軌道の内積の実部と虚部のそれぞれに拘束条件を課していることに注意してほしい。

各軌道が満たすべき方程式は、 L の各軌道 $\{\phi_k(x)\}$ による汎関数微分が零になるという条件から導かれる。 k 番目の軌道 $\phi_k(x)$ に対する汎関数微分を評価すると、次式を得る。

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_k^*(x)} = \frac{\delta E}{\delta \phi_k^*(x)} - \varepsilon_{kk} \phi_k(x) - \sum_n^{k-1} \varepsilon_{kn}^R \phi_n(x) - \sum_{m=k+1}^N \varepsilon_{mk}^R \phi_m(x) - \sum_n^{k-1} i \varepsilon_{kn}^I \phi_n(x) + \sum_{m=k+1}^N i \varepsilon_{mk}^I \phi_m(x). \quad (119)$$

ところで、Langrangeの未定乗数 ε_{mn}^R と ε_{mn}^I は、 $m > n$ となる m と n についてしか定義されていなかった。ここで、 $m < n$ となる場合について、次のように新たな記号を導入しよう。

$$\varepsilon_{mn}^R = \varepsilon_{nm}^R, \quad (120)$$

$$\varepsilon_{mn}^I = -\varepsilon_{nm}^I. \quad (121)$$

さらに、次のような複素数 ε_{mn} を導入する。

$$\varepsilon_{mn} = \varepsilon_{mn}^R + i \varepsilon_{mn}^I. \quad (122)$$

定義より、明らかに $\varepsilon_{mn}^* = \varepsilon_{nm}$ を満たす。

このように導入した複素定数 ε_{mn} を用いることで、式(119)を書きかえ、 L の汎関数微分を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\delta L}{\delta \phi_k^*(x)} &= \frac{\delta E}{\delta \phi_k^*(x)} - \sum_{m=1}^N \varepsilon_{km} \phi_m(x) \\ &= \left[\hat{h}(x) + \int dx' \rho(x') W(x, x') + \hat{V}_F \right] \phi_k(x) - \sum_{m=1}^N \varepsilon_{km} \phi_m(x). \end{aligned} \quad (123)$$

ここで、演算子 \hat{V}_F はFock演算子と呼ばれ、次のように定義されている。

$$\hat{V}_F \phi(x) = - \int dx' \rho(x, x') W(x, x') \phi(x'). \quad (124)$$

結局、式(123)が零となる条件より、 $\phi_k(x)$ の満たすべき方程式は以下のように与えられる。

$$\left[\hat{h}(x) + \int dx' \rho(x') W(x, x') + \hat{V}_F \right] \phi_k(x) = \sum_{m=1}^N \varepsilon_{km} \phi_m(x). \quad (125)$$

ところで、Slater行列式は、次のような任意のユニタリ変換の下で不変である。

$$\phi_k(x) = \sum_{m=1}^N U_{km} \tilde{\phi}_m(x). \quad (126)$$

ここで、 U_{km} は任意のユニタリ行列 U の (k, m) 行列要素である。この任意性を用いて、方程式をより簡便な形に書き換えることを考えよう。

ユニタリ行列 U の逆行列 U^{-1} の (n, k) 行列要素を $(U^{-1})_{nk}$ とし、式(125)の両辺に $(U^{-1})_{nk}$ を掛けて k について和をとることを考えよう。これにより、次式を得る。

$$\sum_{k=1}^N (U^{-1})_{nk} \left[\hat{h}(x) + \int dx' \rho(x') V(x, x') + \hat{V}_F \right] \phi_k(x) = \sum_{k=1}^N (U^{-1})_{nk} \sum_{m=1}^N \varepsilon_{km} \phi_m(x). \quad (127)$$

さらに、式(126)のユニタリ変換を代入することで、次式を得る。

$$\left[\hat{h}(x) + \int dx' \rho(x') V(x, x') + \hat{V}_F \right] \tilde{\phi}_n(x) = \sum_{k=1}^N (U^{-1})_{nk} \sum_{m=1}^N \varepsilon_{km} \sum_{l=1}^N U_{ml} \tilde{\phi}_l. \quad (128)$$

式(126)のような任意のユニタリ変換に対してSlater行列式は不変であるから、このユニタリ行列 U は自由に選んでも結果は等価である。そこで、 ε_{mn} を行列要素として持つエルミート行列 K を対角化するようにユニタリ行列 U を選ぶことにする。すなわち、

$$U^{-1} K U = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & & & 0 \\ & \varepsilon_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & \varepsilon_N \end{pmatrix} \quad (129)$$

となるように U を選ぶ。ここで、 ε_k はエルミート行列 K の固有値である。

$\tilde{\phi}_k(x)$ を $\phi_k(x)$ と書き改めることで、結局、一粒子軌道 $\phi_k(x)$ が満たすべき方程式は以下のようになる。

$$\left[\hat{h}(x) + \int dx' \rho(x') V(x, x') + \hat{V}_F \right] \phi_k(x) = \varepsilon_k \phi_k(x). \quad (130)$$

この方程式は、Hartree–Fock方程式と呼ばれる方程式である。もともと多体問題を取り扱っていたが、式(130)は一粒子のSchrödinger方程式と似たような形の方程式となっている。この時、一粒子軌道の運動を規定するハミルトニアンは、もともとの一体ハミルトニアン $\hat{h}(x)$ に加え、粒子密度 $\rho(x)$ が作る古典的なポテンシャル(Hartreeポテンシャル),

$$\int dx' \rho(x') V(x, x'), \quad (131)$$

及びフェルミ粒子の反対称性からくるFock演算子 \hat{V}_F がポテンシャルとして加えられている。このように、ほかの粒子の効果が“平均的な一体ポテンシャル”として取り入れられた方程式となっており、このような近似は平均場近似と呼ばれることがある。

4 より重い原子

この節では、ヘリウム原子よりも重い原子の基底状態を調べてみよう。このような問題は、前節で述べたHartree-Fock方程式を用いても調べることも可能だが、ここでは近年の固体物理の物性計算でよく用いられる密度汎関数理論を用いて原子基底状態を調べることにしよう。

4.1 密度汎関数理論

具体的に原子基底状態を調べる前に、密度汎関数理論の基礎について説明する。

4.1.1 加藤の定理

密度汎関数理論について考える前に、原子核のクーロンポテンシャルのもとで運動する N 電子系について考えてみよう。このような N 電子系は、次のようなハミルトニアンによって記述される。

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} - \sum_a \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_a|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (132)$$

ここで、 Z_a 及び \mathbf{R}_a は a 番目の原子核の電荷及び位置を表す。

系の電子数 N と原子核の電荷と位置 $\{Z_a, \mathbf{R}_a\}$ が与えられれば、多電子系のハミルトニアンが定まる。また、そのハミルトニアンに対してシュレディンガー方程式を解くことで基底状態の波動関数 $\Psi_{\text{gs}}(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \dots, \mathbf{r}_N, s_{z,N})$ を求めることができ、そこからさらに電子密度を次のように求めることができる。

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{s_{z,1}, \dots, s_{z,N}} \int d\mathbf{r}_2 \cdots \mathbf{r}_N |\Psi_{\text{gs}}(\mathbf{r}, s_{z,1}, \dots, \mathbf{r}_N, s_{z,N})|^2. \quad (133)$$

したがって、電子数 N と原子核の電荷・位置 $\{Z_a, \mathbf{R}_a\}$ が与えられれば、基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が定まることがわかる。

では、ある電子系に関して、基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられたとき、その系の電子数 N と原子核の電荷・位置 $\{Z_a, \mathbf{R}_a\}$ を $n(\mathbf{r})$ の情報だけから知ることはできるだろうか。これは、実際に可能であり加藤の定理として知られている [5]。具体的に、どのように電子数 N と原子核の電荷・位置 $\{Z_a, \mathbf{R}_a\}$ を、 $\rho(\mathbf{r})$ の情報から調べるか見てみよう。

もっとも簡単な量は電子数 N であり、与えられた電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を全空間で積分することで電子数を得ることができる。

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (134)$$

また、電子密度から原子核の位置 $\{\mathbf{r}_a\}$ を知るために、水素原子の $1s$ 軌道の波動関数について振り返ってみよう。式(15)のような水素原子の $1s$ 軌道の波動関数は、原子核の位置で尖った構造(カスプ; Cusp)を持っていることが分かる。このような尖った構造を持つ波動関数に運動エネルギー演算子を作用させると波動関数が尖っている点において発散を示す。この運動エネルギー演算子による正の発散と、原子核の位置でのクーロンポテンシャルの発散が相殺することで、 $1s$ 軌道の波動関数が水素原子のシュレディンガー方程式の固有状態となっている。このように、原子核が存在する位置でクーロンポテンシャルが発散するため、その発散を打ち消すために波動関数に尖った構造が生じ、電子密度にもそのような尖った構造が現れることになる。したがって、電子密度に現れる尖った構造の位置を調べることで、系を構成する原子核の位置 $\{\mathbf{R}_a\}$ を知ることができる。

さらに、電子密度の尖り具合からその点における原子核の電荷を知ることができる。具体的には、次の関係式が成り立つ。

$$\frac{Z_a}{a_0} = - \frac{1}{2\rho(\mathbf{r})} \frac{d\rho(\mathbf{r})}{dr} \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_a} \quad (135)$$

したがって、基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が分かれば、系の電子数 N 及び原子核の位置・電荷 $\{\mathbf{R}_a, Z_a\}$ が分かることになる。さらに、これらの情報から式(132)のハミルトニアンを定めることができ、シュレディンガー方程式を解くことで基底状態の波動関数を求めることができる。すなわち、原子核と電子からなる N 電子多体系において、基底状態の波動関数は、基底状態の電子密度の汎関数となっていることが分かる： $\Psi_{\text{gs}}[\rho(\mathbf{r}')](\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \dots, \mathbf{r}_N, s_{z,N})$ 。これは、基底状態のあらゆる物理量の期待値は基底状態の電子密度の汎関数であることを意味する。

4.1.2 Hohenberg–Kohnの第一定理

前節では、原子核が作るクーロンポテンシャル内での電子の運動に限って議論を行った。ここでは、より一般的な一体ポテンシャルの下での電子の運動について考える。具体的には、次のようなハミルトニアンについて考えてみよう。

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} + v(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (136)$$

ここで、 $v(\mathbf{r})$ は一体ポテンシャル、 $w(|\mathbf{r}|)$ は二粒子間の相互作用ポテンシャルである。

ここでは、ある相互作用ポテンシャル $w(|\mathbf{r}|)$ を持つ多粒子系について考える。一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ が与えられた場合、式(136)のハミルトニアンに対するシュレディンガー方程式を解くことで、基底状態の波動関数 $\Psi_{\text{gs}}(\mathbf{r}_1, s_{z,1}, \dots, \mathbf{r}_N, s_{z,N})$ 及び基底状態の粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ を求めることができる。では、基底状態の粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられたときに、その基底状態を与える一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を一意に定めることはできるだろうか。この問題に答えを与えるのがHohenberg–Kohnの第一定理である。

Hohenberg–Kohnの第一定理は、式(136)のハミルトニアンに関して、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と基底状態の粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ の間に一対一の対応関係があるという定理である。ただし、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に定数 c を足したようなポテンシャルは物理的にはエネルギーの原点を変えたものにすぎず、それらは同一のポテンシャルとして考える。

まず、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と基底状態の粒子数密度 $n(\mathbf{r})$ の一対一対応関係を考えるために、写像 $f: v(\mathbf{r}) \rightarrow n(\mathbf{r})$ について考えてみよう。この写像 f は、ある一体ポテンシャルが与えられたときに一つの $n(\mathbf{r})$ が決まるようなものであるが、これは一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ を用いたハミルトニアン(式 136)の基底状態の波動関数を求め、そこから密度を評価することで実現できる。したがって、考えるべき一対一関係で非自明な点は写像 f の逆写像 $f^{-1}: n(\mathbf{r}) \leftarrow v(\mathbf{r})$ が存在するかどうかという点である。HohenbergとKohnは、式(136)のハミルトニアンの基底状態に縮退がないことを仮定し、この逆写像の存在を以下のように示した。

ここでは背理法を用いて、「ある基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられたときに、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ がただ一つ決まる」ことを証明しよう。このために、「ある基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ を与えるような異なるポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ が存在する」ことを仮定しよう。この時、 $v(\mathbf{r})$ からなるハミルトニアンを \hat{H} とし、 $v'(\mathbf{r})$ からなるハミルトニアンを \hat{H}' とする。さらに、 \hat{H} の基底状態の波動関数とエネルギーを $|\Psi\rangle$ と E とし、 \hat{H}' の基底状態の波動関数とエネルギーを $|\Psi'\rangle$ と E' としよう。

この時、変分原理により次の関係式が成り立つ。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E' + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \quad (137)$$

ところで、変分原理により次の関係式も成り立つ。

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \quad (138)$$

ここで、式(137)と式(138)の両辺をそれぞれ足すと次の関係式をける。

$$E + E' < E + E'. \quad (139)$$

これは、明らかに矛盾してる。したがって、「ある基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ を与えるような異なるポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と $v'(\mathbf{r})$ が存在する」という仮定が誤りであることがわかる。すなわち、「ある基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられたときに、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ がただ一つ決まる」ことが示された。

4.1.3 Hohenberg–Kohnの第二定理

前節では、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ と基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ の間には一対一の関係があるというHohenberg–Kohnの第一定理について述べた。この定理により、ある基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ が与えられれば、ただ一つの $v(\mathbf{r})$ が定まることが分かる。したがって、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ は基底状態の密度の汎関数となっていることが分かる: $v[n(\mathbf{r})](\mathbf{r})$ 。さらに、この一体ポテンシャル $v[n(\mathbf{r})](\mathbf{r})$ を用いたハミルトニアンに対してSchrödinger方程式を解いて基底状態を求めることができるので、基底状態の波動関数 $|\Psi_{gs}[n(\mathbf{r})]\rangle$ とエネルギー $E[n(\mathbf{r})]$ もまた、基底状態の密度 $n(\mathbf{r})$ の汎関数となっていることが分かる。すなわち、系のあらゆる物理量はその系の基底状態の密度の汎関数となっていることがわかる。

ここで、ある一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ からなる式(136)のハミルトニアン \hat{H} について、その基底状態の波動関数 $|\Psi_{gs}\rangle$ とエネルギー E_{gs} 及び密度 $n(\mathbf{r})$ を考える。また、ある一体ポテンシャル $\tilde{v}(\mathbf{r})$ とそのポテンシャルを用いた式(136)の基底状態の密度を $\rho(\mathbf{r})$ とする。ここで、 $\tilde{v}(\mathbf{r})$ と $\rho(\mathbf{r})$ は、 $v(\mathbf{r})$ と $n(\mathbf{r})$ に一致していてもよいし異なってもよい。また、上記の議論により、 $\rho(\mathbf{r})$ を基底状態に持つような波動関数は $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として $|\tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})]\rangle$ のように表すことができる。

ここで、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の依存性を顕に示した形で、次のようなエネルギー汎関数を導入する。

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{H} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (140)$$

波動関数に対する変分原理により、直ちに以下のHohenberg–Kohnの第二定理が成り立つことが分かる。

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] \geq E_v[n(\mathbf{r})] = E_{gs}. \quad (141)$$

ここで、 $n(\mathbf{r})$ は一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に対する基底状態の密度であることに注意しておく。

式(141)より、エネルギー汎関数 $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ は任意の $\rho(\mathbf{r})$ に対して、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ からなるハミルトニアン \hat{H} の基底状態のエネルギー E_{gs} より小さくなることはない。また、 $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ の最小値は、 \hat{H} の基底状態のエネルギー E_{gs} であり、そのような値を与える密度は $\rho(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$ しかない。

このHohenberg–Kohnの第二定理により、真の基底状態の密度を見つけるために、エネルギー汎関数を最小化する変分原理を採用することが可能となる。実用上のDFT計算を行う際にも、エネルギー汎関数を最小化する密度を見つけることが、DFT計算の主要な計算コストを占めることになる。

ここで、式(140)のエネルギー汎関数を詳しく見るために、ハミルトニアン \hat{H} を

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W} \quad (142)$$

と分けて書くことを考える。ここで、 \hat{T} は運動エネルギー演算子、 \hat{V} は一体ポテンシャル演算子、 \hat{W} は二体相互作用ポテンシャル演算子である。このような演算子の分解を行うことで、エネルギー汎関数 $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ を次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{V} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle + \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{W} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{W} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (143)$$

ここで、エネルギー汎関数 $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ は、一体ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ に依存する項と、一体ポテンシャルに依存しない項

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{W} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle \quad (144)$$

の和で書かれていることが分かる。 $F_{KH}[\rho(\mathbf{r})]$ は一体ポテンシャルに依らないことから(系に依らないことから)、**普遍汎関数(Universal Functional)**と呼ばれる。原理的には、この普遍汎関数が明示的な形で分かれば、任意の $v(\mathbf{r})$ (任意の系)に関して、式(143)のエネルギー汎関数を最小化することで、その系の基底状態を調べることができる。しかしながら、現実的には普遍汎関数 $F_{KH}[\rho(\mathbf{r})]$ を明示的に求めるのは困難であり、様々な近似を用いることで実用的な計算が行われているのが現状である。また、このような議論からも明らかなように、この普遍汎関数をどれだけ精度よく近似できるかが、DFT計算の精度に大きくかかっていることが分かるであろう。

4.1.4 Kohn-Sham法

普遍汎関数 $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ を明示的に求めることは困難あることに加え、精度の良い近似汎関数を作ることも容易ではない。特に、普遍汎関数の運動エネルギー項を密度によって記述することは単純ではない³。

KohnとShamは、この運動エネルギー項を相互作用のない仮想系(Kohn-Sham系)を導入することで評価する手法を提案した。この手法は、**Kohn-Sham法**として、実用的なDFT計算の根幹をなす方法となっている。

Kohn-Sham法について議論するために、まずKohn-Sham系と呼ばれる相互作用のない仮想粒子径を導入しよう。もともとの興味ある多体問題は、式(136)の相互作用のある多体系のハミルトニアンによって記述されていた。これに対し、次のような相互作用のない粒子系のハミルトニアン \hat{H}_s を考えてみよう。

$$\hat{H}_s = \sum_{j=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_e} + v_s(\mathbf{r}_j) \right] \quad (145)$$

このようなハミルトニアン \hat{H}_s で記述される系の基底状態の密度を $\rho(\mathbf{r})$ とすると、Hohenberg-Kohnの第一定理により $v_s(\mathbf{r})$ と $\rho(\mathbf{r})$ の間には一対一の対応関係がある。さらに、 \hat{H}_s の基底状態の波動関数 $|\Phi_s[\rho(\mathbf{r})]\rangle$ は $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数である。

このようにして導入されたKohn-Sham系の基底状態の波動関数 $|\Phi_s[\rho(\mathbf{r})]\rangle$ を用いて、普遍汎関数 $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ を次のように書き換えてみよう。

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] &= \langle \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{W} | \tilde{\Psi}_{gs}[\rho(\mathbf{r})] \rangle \\ &= \langle \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} | \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] \rangle + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (146)$$

ここで、右辺第一項がKohn-Sham系の運動エネルギーであり、第二項がHartreeエネルギーであり、第三項は交換・相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ と呼ばれる量である。この交換・相関エネルギーは、第一項と第二項で取り入れられなかったすべてのエネルギーを担う項として導入されている。すなわち、交換・相関エネルギーは、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] - \langle \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} | \Phi_s[\rho(\mathbf{r})] \rangle - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (147)$$

によって定義されている。

ここまで、Kohn-Sham系を導入して、普遍汎関数 $F_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ を式(146)のように書き換えてきた。ここまでの議論では、一切の近似を用いていないことに注意しよう。つまり、式(146)は依然として厳密な普遍汎関数となっている。また、 $F_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ の明示的な表式を知らなかったのと同様に、依然として我々は $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ の明示的な表式を知らず、具体的な計算のためにはこの交換・相関エネルギー汎関数を近似する必要がある。

³例えば、[1]の第6章を参照。

このような書き換えにより、普遍汎関数 $F_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ の中の運動エネルギー項をKohn-Sham系の波動関数を用いて、近似的に、しかし精度よく評価することができるようになる。また、運動エネルギーに加えてHartreeエネルギー項を頭書き下すことで、 $F_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ に占める大部分の寄与を分離することが可能となり、残りの僅かな補正項を交換・相関汎関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ として未知の量として導入している。このようなエネルギー汎関数の切り分けによって、相対的に小さな寄与を持つ交換・相関汎関数の近似及びその補正の開発が可能となり、DFT計算が実用に耐えうる計算精度を獲得する基礎を構築した。

ここで、**Kohn-Sham方程式**と呼ばれるKohn-Sham法を用いたDFT計算の基礎方程式を導いておこう。Kohn-Sham系が相互作用の無い系であることに注意すれば、その基底状態の波動関数 $|\Phi_s[\rho(\mathbf{r})]\rangle$ は正規直交な一粒子軌道 $\{\phi_k(\mathbf{r})\chi_k(s_z)\}$ から成るSlater行列式で書けるであろう。このような一粒子軌道はKohn-Sham軌道と呼ばれる。式(140)のエネルギー汎関数は、Kohn-Sham法を用いて次のように書き直せる。

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\mathbf{r})] &= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}) \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (148)$$

ここで、Kohn-Sham系の定義により、密度 $\rho(\mathbf{r})$ は次のように与えられる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k^N |\phi_k(\mathbf{r})|^2. \quad (149)$$

さらに、Kohn-Sham軌道の満たすべき方程式を、変分原理によって導出しよう。節3.8.2でHartree-Fock方程式を導入したのと同様に、Kohn-Sham軌道に正規直交条件を課したエネルギーの最小化問題を考える。Lagrangeの未定乗数法を用いれば、次のような量 L を最小化すればよいことが分かる。

$$L = E_v[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{mn}^N \lambda_{mn} \left(\int d\mathbf{r} \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) \sum_{s_z} \chi_m^*(s_z) \chi_n(s_z) - \delta_{mn} \right) \quad (150)$$

ここで、 L のKohn-Sham軌道による汎関数微分を評価すると次のようになる。

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \phi_k(\mathbf{r}) - \sum_m \varepsilon_{km} \phi_m(\mathbf{r}). \quad (151)$$

ここで、複素数 ε_{mn} を $\varepsilon_{mn} = \lambda_{mn} \sum_{s_z} \chi_m^*(s_z) \chi_n(s_z)$ により導入した。

Kohn-Sham軌道が L を最小化するとき、この汎関数微分が零となる。したがって、Kohn-Sham軌道は次の方程式を満たす。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \sum_m \varepsilon_{km} \phi_m(\mathbf{r}). \quad (152)$$

ところで、Slater行列式は軌道のユニタリ変換のもとで不変であるから、この任意性を用いて ε_{mn} を対角化することができる⁴。結局、Kohn-Sham軌道は次の方程式を満たす。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})](\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \quad (153)$$

この方程式は、**Kohn-Sham方程式**と呼ばれ、密度汎関数理論の基礎方程式である。また、 $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})](\mathbf{r})$ は交換・相関ポテンシャルと呼ばれ、

$$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (154)$$

⁴詳しくは、節3.8.2のHartree-Fock方程式の導出を確認せよ。

によって定義されている。

厳密な交換相関汎関数 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ の明示的な形は知られていないので、具体的なDFT計算を行うためには $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ を近似する必要がある。現在では様々な近似交換相関汎関数が開発されており、近似精度と計算コストの兼ね合いで色々な選択肢がある。ここでは、局所密度近似(**Local density approximation; LDA**)と呼ばれる最も簡単な近似について紹介しよう。

交換相関汎関数は、多くの場合、交換エネルギーと相関エネルギーの和として書かれる。

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (155)$$

交換エネルギー $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ は、式(113)の交換エネルギーに対応するエネルギーであり、相関エネルギー $E_c[\rho(\mathbf{r})]$ はそれ以外のエネルギーに対応する。

局所密度近似について考えるために、まずは一様電子ガスの問題について取り上げよう。ある体積 V の領域に、電子が N 個閉じ込められているような状況を考える。この時、粒子数密度 $\rho = N/V$ を固定しながら、体積 V と粒子数 N が無限大となる極限について考えてみよう。また、系の電荷中性を保つために、体積 V の領域には一様な正電荷 $e\rho$ が敷き詰められているとする。系の体積 V が大きくなるにつれて、表面に対応する体積は相対的に小さくなる。さらに体積が無限大の極限で、物理量に対する表面領域の寄与は相対的に無視できるようになる。このような条件の下では、単位体積当たりのエネルギー $\varepsilon = E/V$ は密度 ρ にのみ依存する量となる。

このような一様電子ガスの系に対して節 3.8.2で議論したHartree-Fock近似を用いると、単位体積当たりのエネルギー密度は次のように評価できる⁵。

$$\varepsilon_{HF}(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi)^{\frac{3}{2}} \rho^{\frac{5}{3}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}. \quad (156)$$

ここで、第一項は電子の運動エネルギーからくる寄与であり、第二項は交換エネルギーからくる寄与である。また、直接項(Hartree項)の寄与は、背景にある正電荷に由来する静電ポテンシャルと打ち消し合い零となる。一様電子ガスでは、系を特徴づけるパラメータは電子密度 ρ のみであり、エネルギー密度などの物理量は、すべて ρ の関数となる。

ここで、交換エネルギー汎関数 $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ に対する局所密度近似を導入しよう。式(156)の第二項の交換エネルギーの表式を用いて、次のような近似交換エネルギー汎関数を導入する。

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (157)$$

$$\varepsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}). \quad (158)$$

これは、空間の各点でその点の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて、自由電子ガスの交換エネルギー密度の表式によって交換エネルギー密度を評価し、それを全空間で足し合わせることを意味している。このように、空間の各点ごとに密度を用いて局所的にエネルギーを評価する近似を局所密度近似(Local Density Approximation; LDA)と呼ぶ。また、式(157)の交換エネルギー汎関数に対する交換ポテンシャル $v_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ は次のように求められる。

$$v_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r}). \quad (159)$$

また、相関エネルギー汎関数の局所密度近似についても触れておこう。上記の議論では、Hartree-Fock近似を用いて自由電子ガスのエネルギー密度を評価した。しかし、厳密な電子ガスのエネルギーとHartree-Fock近似のエネルギーには当然ながら差がある。このように、Hartree-Fock近似と厳密な計算結果のエネルギー差を相関エネルギーまたは電子相関と呼ぶ。相関エネルギー汎関数は、この電子相関を取り入れるためのエネルギー項である。

自由電子ガスの厳密な基底状態のエネルギー密度を解析的に求めること困難だが、モンテカルロ法などを用いて数値的に求めることは可能である。このようにして求めた厳密な基底状態のエネルギー密度を $\varepsilon_{\text{exact}}^{\text{HEG}}(\rho)$ と表したとき、自由電子ガスの相関エネルギー密度は

$$\varepsilon_c^{\text{HEG}}(\rho) = \varepsilon_{\text{exact}}^{\text{HEG}}(\rho) - \varepsilon_{HF}(\rho) \quad (160)$$

⁵例えば[2]に詳細な計算が説明されている

によって与えられる。また、このような密度依存性が与えられれば、相関エネルギー汎関数の局所密度近似は

$$E_c^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})), \quad (161)$$

$$\varepsilon_c^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_c^{\text{HEG}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (162)$$

のように与えられる。具体的な相関汎関数の局所密度近似の表式については、例えば文献 [3] に与えられている。

4.2 球対称性を仮定したKohn–Sham方程式の数値的求解

前節で導入した密度汎関数理論を用いて原子の基底状態を調べる数値計算の解説に移ろう。交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ が与えられている場合、解くべきKohn–Sham方程式は次のように与えられる。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}). \quad (163)$$

ここで、Hartreeポテンシャル $v_H(\mathbf{r})$ は次式によって定義されている。

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (164)$$

ここで、 $v_H(\mathbf{r})$ と $v_{xc}(\mathbf{r})$ が球対称性を持っている場合、水素原子やヘリウム原子の数値計算と同様に、次のような形の解を仮定することができる。

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \frac{\chi_{k,l}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (165)$$

また、このように導入された動径波動関数 $\chi_{k,l}(r)$ は次の動径Kohn–Sham方程式を満たす。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + v_H(r) + v_{xc}(r) \right] \chi_{k,l}(r) = \varepsilon_{k,l} \chi_{k,l}(r). \quad (166)$$

このような固有値方程式は、節 2.2.3 で導入した射撃法により解くことができる。

ところで、式(163)に現れる $v_H(\mathbf{r})$ と $v_{xc}(\mathbf{r})$ が球対称かどうかは全く明らかではない。実際、局所密度近似を用いて式(163)のKohn–Sham方程式を自己無撞着に解くと、開殻原子に対して密度 $\rho(\mathbf{r})$ や $v_H(\mathbf{r})$ 、 $v_{xc}(\mathbf{r})$ の球対称性が破れることがある。一方で、希ガスなどの閉殻原子については、顕に球対称性を仮定しない計算でも、計算の結果として球対称性を持つ解が自動的に得られる。

開殻系で対称性が破れてしまう理由を説明する前に、閉殻系で球対称な解が得られる理由を説明しよう。ある閉殻原子において、最外殻電子が占める軌道の方位量子数が l であったとしよう。この時、軌道は $2l+1$ 重に縮退しており、すべての軌道が等しい電子数によって占有されている。このような条件下では、次のように密度を評価した際、球面調和関数の性質により球対称な密度が得られる。

$$\rho_{kl}(\mathbf{r}) = \sum_{m=-l}^l \left| \frac{\chi_{kl}(r)}{r} \right|^2 |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \left| \frac{\chi_{kl}(r)}{r} \right|^2 = \rho(r). \quad (167)$$

ここで、球面調和関数の性質⁶

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (168)$$

⁶例えば、文献 [4] を見よ。

を用いた。

上記のような場合、縮退した $2l+1$ 個の軌道が等しい占有数で占有されていることが、球対称な密度を作るために重要な役割を果たしている。一方で、開殻原子は最外殻の $2l+1$ 本の軌道のうち一部が占有された系になっている。そのような系では、異なる磁気量子数 m の球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ が異なる重みで占有されているため、和をとった際に対称性が崩れてしまい、密度の球対称性が失われてしまう。

このような対称性の破れは、平均場近似に由来するものであるが、今回は計算を簡便に行うために球対称性を顕に課すことで計算を進めていくことにしよう。具体的には、縮退した $2l+1$ 個の軌道には等しい数の電子が占めていると仮定して計算を進める。例えば、炭素原子は6つの電子からなる電子多体系であるが、スピンの縮退を考慮することで、 $1s$ 軌道に電子が2つ、 $2s$ 軌道に電子が2つ、 $2p$ 軌道に電子が2つ詰まっているような原子であると考えることができる。この時、 $2p$ 軌道は開殻となるが、占有数が有理数となることを許容して、 $m = +1, 0, -1$ の3つの軌道がそれぞれ2/3個の電子に占有されていることを仮定する。このような状況で電子密度を計算すれば、次のような表式を得ることができる。

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= 2 \left| \frac{\chi_{1s}(r)}{r} \right|^2 |Y_{00}(\theta, \phi)|^2 + 2 \left| \frac{\chi_{2s}(r)}{r} \right|^2 |Y_{00}(\theta, \phi)|^2 \\ &\quad + \frac{2}{3} \left| \frac{\chi_{2p}(r)}{r} \right|^2 |Y_{1,1}(\theta, \phi)|^2 + \frac{2}{3} \left| \frac{\chi_{2p}(r)}{r} \right|^2 |Y_{1,0}(\theta, \phi)|^2 + \frac{2}{3} \left| \frac{\chi_{2p}(r)}{r} \right|^2 |Y_{1,-1}(\theta, \phi)|^2 \\ &= \frac{2}{4\pi} \left| \frac{\chi_{1s}(r)}{r} \right|^2 + \frac{2}{4\pi} \left| \frac{\chi_{2s}(r)}{r} \right|^2 + \frac{2}{4\pi} \left| \frac{\chi_{2p}(r)}{r} \right|^2 = \rho(r).\end{aligned}\tag{169}$$

このような有理数の占有数を許容することで、密度の球対称性を保つことが可能となる。また、球対称な密度から作られる $v_H(\mathbf{r})$ や $v_{xc}(\mathbf{r})$ も球対称となっている。

結局、ここで導入した軌道の占有数を f_k と書くことにすれば、電子密度は次のように書くことができる。

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_k f_k \left| \frac{\chi_{k,l}(r)}{r} \right|^2.\tag{170}$$

また、系の全エネルギーについても次のように便利な表式を導入しておこう。

$$\begin{aligned}E_{tot} &= \sum_{k=1}^N f_k \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi_k(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_H(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \sum_k^N f_k \epsilon_k - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_H(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})].\end{aligned}\tag{171}$$

ここで、各Kohn-Sham軌道が、Kohn-Sham方程式の解であることを用いた。

さて、ここまで説明した内容と、ヘリウム原子のHartree-Fock計算で学んだ内容を合わせれば、原子の基底状態を調べる計算コードを書くことができる。しかし、ヘリウム原子よりも問題が複雑になったことで、自己無撞着場(self consistent field)の計算が収束しない問題が生じることがある。そのような場合の対処法として、線形混合法を導入しておこう。

単純な自己無撞着場の方法では、予め推定した密度 $\rho^n(\mathbf{r})$ を用いて $v_H(\mathbf{r})$ や $v_{xc}(\mathbf{r})$ を構成し、それらのポテンシャルからなるKohn-Shamハミルトニアンを対角化することでKohn-Sham軌道を計算する。さらに得られたKohn-Sham軌道から新たな密度 $\rho^{\text{new}}(\mathbf{r})$ とし、この新たな密度を次の反復の密度の推定値に用いる：

$$\rho^{n+1}(\mathbf{r}) = \rho^{\text{new}}(\mathbf{r}).\tag{172}$$

このような一連の手続きを繰り返すことで、運が良ければ、反復回数を増やすごとに、入力に用いた密度 $\rho^n(\mathbf{r})$ と出力された密度 $\rho^{\text{new}}(\mathbf{r})$ の差が小さくなり、やがて入出力が一致することで自己無撞着場を得ることができる。

しかし、このような手続きは、必ず収束するとは限らない。特に、一度の密度の更新の際に、入力に用いた密度 $\rho^n(\mathbf{r})$ と出力された密度 $\rho^{\text{new}}(\mathbf{r})$ の差が大きいときに、収束に困難が生じることが多い。このような問題を緩和するために、新たな反復で用いる推定密度 $\rho^{n+1}(\mathbf{r})$ を、前回の密度 $\rho^n(\mathbf{r})$ と新たなKohn-Sham軌道から作った密度 $\rho^{\text{new}}(\mathbf{r})$ とを混ぜ合わせて作る方法がある。例えば、ある定数 α をもちいて、新たな推定密度を次のように作ることができる。

$$\rho^{n+1}(\mathbf{r}) = \alpha \rho^{\text{new}}(\mathbf{r}) + (1 - \alpha) \rho^n(\mathbf{r}). \quad (173)$$

このような方法を単純混合法 (**Simple mixing**) または線形混合法 (**Linear mixing**) と呼ぶ。定数 α が大きいほど、新たな密度の混合比が高まり、 α が小さくなれば古い密度の混合比が高まる。

ここまで解説してきた内容を踏まえて、球対称性を課して、原子の密度汎関数理論計算を行う計算コードを自作してみよう。参考のため、ソースコード 4に、原子に対するDFT計算のコードの例を示した。ここでは、交換汎関数に局所密度近似を用いて、相関汎関数は零とする近似を用いてる。

https://github.com/shunsuke-sato/python_qe/blob/develop/note_atom_dft/src/atom.py

ソースコード 4: 局所密度近似を用いた原子の基底状態計算コード例

```

1 import numpy as np
2 from matplotlib import pyplot as plt
3
4
5 def calc_atom_gs(orb_name, orb_occ, nscf, rmax, dr, zval):
6
7     num_orb, l_ang_mom, occupation, num_node = list_of_orbitals(orb_name, orb_occ)
8     num_grid = int(rmax/dr)+1
9     rj = np.linspace(0.0, rmax, num_grid)
10    phi = np.zeros((num_grid, num_orb))
11    rho_old = np.zeros(num_grid)
12    update_rate = 0.5
13
14    for iscf in range(nscf):
15
16        rho = calc_density(num_orb, phi, occupation)
17        rho = update_rate*rho + (1.0 - update_rate)*rho_old
18        rho_old = rho
19
20        vhxc, vh, vxc = calc_potential(rho, rj, dr, num_grid)
21        phi, epsilon_s = calc_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, num_orb, l_ang_mom,
22                                           num_node)
23
24        total_energy = calc_total_energy(rj, dr, num_grid, phi, epsilon_s, rho, num_orb, vhxc,
25                                          vh, occupation)
26
27        print("iscf,energy=", iscf, total_energy, "Hartree")
28
29    return num_orb, rj, phi, epsilon_s, total_energy
30
31 def calc_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, num_orb, l_ang_mom, num_node):
32
33    phi = np.zeros((num_grid, num_orb))
34    epsilon_s = np.zeros(num_orb)
35
36    for iorb in range(num_orb):
37
38        phi_t, ene_t = shooting_method(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, l_ang_mom[iorb], num_node[
39            iorb])
40        phi[:,iorb] = phi_t[:]
41        epsilon_s[iorb] = ene_t
42
43    return phi, epsilon_s
44
45 def list_of_orbitals(orb_name, orb_occ):
46
47    num_orb = len(orb_name)
48
49    l_ang_mom = np.zeros(num_orb)
50    occupation = np.zeros(num_orb)
51    num_node = np.zeros(num_orb, dtype=int)

```

```

50     num_node_s = 0
51     num_node_p = 0
52     num_node_d = 0
53     num_node_f = 0
54
55     for iorb in range(num_orb):
56         occupation[iorb] = orb_occ[iorb]
57         if('s' in orb_name[iorb].lower()):
58             l_ang_mom[iorb] = 0.0
59             num_node[iorb] = num_node_s
60             num_node_s = num_node_s + 1
61         elif('p' in orb_name[iorb].lower()):
62             l_ang_mom[iorb] = 1.0
63             num_node[iorb] = num_node_p
64             num_node_p = num_node_p + 1
65         elif('d' in orb_name[iorb].lower()):
66             l_ang_mom[iorb] = 2.0
67             num_node[iorb] = num_node_d
68             num_node_d = num_node_d + 1
69         elif('f' in orb_name[iorb].lower()):
70             l_ang_mom[iorb] = 3.0
71             num_node[iorb] = num_node_f
72             num_node_f = num_node_f + 1
73
74     return num_orb, l_ang_mom, occupation, num_node
75
76
77 def calc_density(num_orb, phi, occupation):
78
79     rho = np.zeros(phi.shape[0])
80     for iorb in range(num_orb):
81         rho += occupation[iorb]*phi[:,iorb]**2
82
83     return rho
84
85 def calc_potential(rho, rj, dr, num_grid):
86
87     vhxc = np.zeros(num_grid)
88     vh = np.zeros(num_grid)
89
90     for i in range(num_grid):
91
92         v1 = 0.0
93         for j in range(i):
94             v1 = v1 + rj[j]**2*rho[j]*dr
95
96         v1 = v1 + 0.5*rj[i]**2*rho[i]*dr
97         if(i == 0):
98             v1 = 0.0
99         else:
100             v1 = 4.0*np.pi*v1/rj[i]
101
102
103         v2 = 0.5*rj[i]*rho[i]*dr
104         for j in range(i+1, num_grid):
105             v2 = v2 + rj[j]*rho[j]*dr
106
107         v2 = 4.0*np.pi*v2
108
109         vh[i] = v1 + v2
110
111
112         vxc = -((3.0/np.pi)*rho)**(1.0/3.0)
113         vhxc = vh + vxc
114
115     return vhxc, vh, vxc
116
117
118
119 def shooting_method(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, l_ang_mom_in, num_node_in):
120
121     ene_max = 0.1 * zval**2
122     ene_min = -0.6 * zval**2
123
124
125     for iter in range(100):
126         ene_t = 0.5 * (ene_max + ene_min)
127
128         chi, num_node_t = get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, ene_t, l_ang_mom_in)
129

```



```

130         if num_node_t >= num_node_in+1:
131             ene_max = ene_t
132         else:
133             ene_min = ene_t
134
135         if ene_max - ene_min < 1e-6:
136             break
137
138     ene_t = ene_max
139     chi, num_node_t = get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, ene_t, l_ang_mom_in)
140
141     # refine wavefunction
142     num_node_t = 0
143     for j in range(1, num_grid - 1):
144         if chi[j + 1] == 0.0:
145             num_node_t += 1
146         elif chi[j + 1] * chi[j] < 0.0:
147             num_node_t += 1
148
149         if num_node_t == num_node_in + 1:
150             chi[j+1:] = 0.0
151             break
152
153     norm = np.sum(chi**2)*dr
154     chi = chi/np.sqrt(norm)
155
156     phi_t = np.zeros(num_grid)
157     phi_t[1:num_grid-1] = chi[1:num_grid-1]/rj[1:num_grid-1]
158     phi_t[0] = 2*phi_t[1] - phi_t[2]
159     phi_t = phi_t/(np.sqrt(4.0*np.pi))
160
161
162     return phi_t, ene_t
163
164 def get_wavefunction(rj, dr, num_grid, vhxc, zval, energy, l_ang):
165
166     chi = np.zeros(num_grid)
167     num_node = 0
168
169
170     chi[0] = 0.0
171     chi[1] = dr / zval
172
173     factor = 2 * dr**2
174     for j in range(1, num_grid - 1):
175         potential = - zval / rj[j] + vhxc[j] + 0.5*l_ang*(l_ang+1.0)/rj[j]**2
176         chi[j + 1] = (
177             2 * chi[j] - chi[j - 1]
178             - factor * (energy - potential) * chi[j]
179         )
180
181         if chi[j+1] == 0.0:
182             num_node += 1
183         elif chi[j+1] * chi[j] < 0.0:
184             num_node += 1
185
186     return chi, num_node
187
188 def calc_total_energy(rj, dr, num_grid, phi, epsilon_s, rho, num_orb, vhxc, vh, occupation):
189     total_energy = np.sum(occupation*epsilon_s)
190     total_energy = total_energy - 4.0*np.pi*np.sum(rho*vhxc*rj**2)*dr
191     total_energy = total_energy + 0.5*4.0*np.pi*np.sum(rho*vh*rj**2)*dr
192     total_energy = total_energy - 4.0*np.pi*(3.0/4.0)*(3.0/np.pi)**(1.0/3.0)*np.sum(rho
193         *(4.0/3.0)*rj**2)*dr
194
195     return total_energy
196
197 zval = 10.0
198 nscf = 30
199 rmax = 20.0
200 dr = 0.005
201
202 orb_name = ['1s', '2s', '2p' ]
203 orb_occ = [2.0, 2.0, 6.0 ]
204
205
206 num_orb, rj, phi, epsilon_s, total_energy = calc_atom_gs(orb_name, orb_occ, nscf, rmax, dr,
207     zval)

```

```

208 # The conversion factor from Hartree to electronvolt (eV)
209 ev = 27.2114
210
211 print("Total energy=", total_energy, "Hartree", total_energy*ev, "eV")
212 print("Single particle energies")
213 for iorb in range(num_orb):
214     print(orb_name[iorb], ":", epsilon_s[iorb], "Hartree", epsilon_s[iorb]*ev, "eV")

```

上記のPythonコードを実行することでNe原子の基底状態を計算することができるが、実行に時間が掛かる。より高速に計算を実行するためには、Numbaを用いて高速化をはかったり、Julia言語を使って高速なコードを書くことができる。以下のURLに、Numbaを用いて高速化を行ったPythonコードと、Julia言語を用いて高速化したコードを置いた。

Numbaを用いたPythonコード

https://github.com/shunsuke-sato/python_qe/blob/develop/note_atom_dft/src/atom_numba.py

Juliaコード

https://github.com/shunsuke-sato/python_qe/blob/develop/note_atom_dft/src_jl/atom.jl

4.3 Δ SCF法を用いた原子のイオン化ポテンシャルの計算

原子の基底状態計算コードの応用例として、原子のイオン化ポテンシャルを密度汎関数理論に基づいて評価してみよう。序論で議論したように、原子のイオン化ポテンシャルは、原子とそのイオンの基底状態のエネルギー差によって定義される。したがって、前節で自作したコードによって中性原子と一価イオンの基底状態のエネルギーを計算し、それらの差を取ればよい。このような方法は、 Δ SCF法と呼ばれる。

原子のイオン化ポテンシャルを Δ SCF法により計算し、実験値と比較してみよう。必要であれば、文献[CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th edition)]のイオン化ポテンシャルの値が下記のページに抜き出されているので利用してみよう。 [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_(data_page))

実際に Δ SCF法でイオン化ポテンシャルを計算すると、用いた近似(例えば局所密度近似)の単純さの割には、高い精度で実験値を再現できていることに気づくであろう。この結果は、 Δ SCF計算によって中性原子とイオンの基底状態のエネルギー差を計算する際に、それぞれの基底状態に含まれる誤差が互いに打ち消し合う(Error cancelation)ことによって実現されている。実際の物性計算を行う際には、局所密度近似のような単純な近似では不十分な場合も多い。その場合は、より高級な近似汎関数を用いる必要が出てくる。

References

- [1] R. G. Parr and W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press USA (1989).
- [2] A. L. Fetter and J. D. Walecka, "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw-Hill (1971).
- [3] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", Physical Review B, 23, 5048 (1981).
- [4] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, V. K. Khersonskii, "Quantum Theory of Angular Momentum", World Scientific Pub Co Inc (1988).
- [5] T. Kato, "On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics", Communications on Pure and Applied Mathematics, 10, 151 (1957)