

密度汎関数理論の発展—拡張された制限つき探索理論—

樋口克彦
樋口雅彦

〈 広島大学先端物質科学研究科 739-8530 広島県広島市鏡山 1-3-1 e-mail: khiguchi@hiroshima-u.ac.jp 〉

〈 信州大学理学部 390-8621 長野県松本市旭 3-1-1 e-mail: higuchi@shinshu.ac.jp 〉

密度汎関数理論のホーエンベルグ・コーンの定理には、基底状態を決める物理量(基本変数)の選択に対する任意性(自由度)がある。この任意性を利用して、基本変数として電子密度よりも多くの情報を有した物理量を系に応じて選択することが可能である。このような一般化を実現したのが拡張された制限つき探索理論である。拡張された制限つき探索理論は、電子密度以外の物理量も再現可能であるという利点がある一方で、それが実用上機能するためには、通常密度汎関数理論と同様に交換相関エネルギー汎関数の近似形の開発が不可欠である。本稿では、拡張された制限つき探索理論のアイデア、利点、課題、そしてその対処法について解説する。

1. はじめに

われわれが日常接する固体や液体などの凝縮系は、通常アボガドロ数のオーダーの原子により構成されている。凝縮系の示す性質、例えば超伝導性や磁性といったさまざまな性質は、構成する電子と原子核が複雑に絡み合った結果あらわれる。多数の電子と原子核がどのような環境のときにどのように絡み合い、その結果、凝縮系としてどのような性質を示すのか。凝縮系の諸物性を理解するとは、こう言った電子と原子核の絡み合った多体問題をいかにして解くかということに他ならない。

通常、このような大きな自由度の系の多体問題は、それを表すハミルトニアンをモデル化するなど単純化するところから出発し、系の性質を定性的あるいは半定量的に説明しようとする方法がとられることが多い。しかしながら近年の計算機および計算技術の発展に伴い、凝縮系をモデル化せずにありのまま取り扱おうとする手法が実行可能になってきた。このような手法が物性論における「第一原理計算」と呼ばれている手法である¹⁾。

第一原理計算手法の一つとして、計算機および計算技術を駆使して直接多体のシュレディンガー方程式を解くやり方がある。拡散モンテカルロ法や配置間相互作用法、トランスコリレーテッド法などに代表されるいわゆる波動関数理論である²⁾。これらは、系のすべての情報を包含した波動関数を直接求めるものであり、まさに第一原理計算手法の王道的な方法であろう。しかしながら、莫大な計算資源を必要とすることが多く、計算機の発展に負うところが大きいのも確かである。

その一方で、多体問題を見かけ上、一体問題に還元する第一原理計算手法も存在する。もし凝縮系の中の一粒子の感じる局所ポテンシャルが適切に用意できたならば、多体問題は取り扱いが比較的容易な一体問題に還元できるというアイデアである。このアイデアに対する巧妙かつ具体的な処方箋が、1964年、1965年に W. Kohn らによって示された^{3, 3)}。これが「密度汎関数理論 (Density Functional Theory, 以降 DFT と略す)」である。DFT は近年最も利用されている第一原理計算手法の一つであり、計算機の発展とともに適用物質は凝縮系全般にわたっている⁴⁾。

DFT における一体の有効ポテンシャルはコーン・シャム

ポテンシャルと呼ばれ、その中でも多体効果を押し込めた部分は「交換相関ポテンシャル」と呼ばれている。DFT を基礎とした第一原理計算の良し悪しは、いかに適切に交換相関ポテンシャルを工夫するかにかかっている。

交換相関ポテンシャルの開発の歴史は、DFT が提案された際に Kohn 自身が提案した「局所密度近似 (local density approximation, LDA)」に始まる³⁾。それ以降の発展は、J. P. Perdew による「Jacob's ladder」(旧約聖書の創世記にある地上世界と天上世界をつなぐ梯子)の例えがあるように⁴⁾、天上世界(化学的精度の実現した世界、第一原理計算のゴール)を目指し、現在も種々の近似形が提案され試行されている状況である。あまたある近似の中でも、とくに Perdew らによる電子密度の空間的な勾配の効果をあらわに取り込んだ近似(一般化された密度勾配近似を出発点とする一連の近似)は、簡便な形を有していることもあって多種の凝縮系で成功を収めてきており、特筆すべきものである⁵⁾。

それでは、DFT における交換相関ポテンシャルを成熟させる方向 (Jacob's ladder) で、凝縮系の諸物性はすべて説明あるいは予言が可能となるであろうか。答えはノーである。Jacob's ladder を登った先に第一原理計算手法の一つのゴールがあるのは確かであるが、凝縮系の「様々な物理量」の説明あるいは予言を目標とした場合には、このルートではゴールは見えてこない。DFT は系の基底状態の電子密度と基底エネルギーの再現は保証しているが、その他の物理量に関しては予言能力がないのである⁶⁾。DFT には予言できる物理量に限界があるということである。

この DFT の原理的な限界を超えるために、再現を保証する物理量が電子密度以外にも広がった第一原理計算手法を構築しようとするのは自然な流れであろう。本稿で紹介する「拡張された制限つき探索理論 (Extended Constrained-Search Theory, 以降 ECS 理論と略す)」はまさに「様々な物理量」を第一原理的に予言するために DFT を一般化した理論である^{7, 8, 9, 10, 11)}。以下、ECS 理論の詳細を説明していこう。

2. 密度汎関数理論の一般化へ向けての二つの課題

「様々な物理量」を再現するための方法として、どのようなものが有望かを考えてみよう。DFT ではホーエンベル

グ・コーンの定理 (HK 定理) により, 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態を決める物理量 (基本変数) であることが示され, それを利用してコーン・シャムポテンシャルを有する一粒子方程式 (コーン・シャム方程式, KS 方程式) を導いている^{2, 3)} この KS 方程式の解を用いれば, 基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ および基底エネルギーの再現ができる^{2, 3)} これら以外の物理量 X (例えばスピン密度 $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ など) の基底状態での値は, 原理的には $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $X[\rho]$ として与えられる. しかし, この汎関数は極めて複雑になると思われ, またその具体的な表式も知られていない. それゆえ基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ および基底エネルギー以外の物理量に関しては, それを基本変数に加える方針, すなわち $\rho(\mathbf{r})$ と同等にその物理量を再現する方法論の開発を目指す方が有望と思われる. このような方向で DFT を一般化したのが ECS 理論である^{7, 8, 9, 10, 11)}

上述の DFT の一般化を実現するためには, 二つの課題がある. 一つ目の課題は, 系に応じて「様々な物理量」を基本変数に選択できるように HK 定理を拡張し, それを利用して一粒子方程式を導出することである (図 1). これについては 3 章で説明する.

ECS 理論の一粒子方程式には通常の DFT と同様に多体効果を押し込めた交換相関ポテンシャルが含まれる. ECS 理論を具体的な凝縮系へ適用するためには, この交換相関ポテンシャルの近似形が必要不可欠である. 後述するが, 交換相関ポテンシャルは交換相関エネルギー汎関数と呼ばれる量を基本変数で汎関数微分した形で定義される. 二つ目の課題とは, この交換相関エネルギー汎関数の近似形を開発することである (図 1).

新しい密度汎関数理論を開発するとは, 単に HK 定理の拡張とそれを利用した一粒子方程式の導出だけでなく, 交換相関エネルギー汎関数の近似形を開発することがセットになっていることを強調しておきたい (図 1). この両者は, 新しい理論を構築する際の両輪であり, 特に後者については扱いやすいものを開発しなければ理論は機能しない. ECS 理論ではこの交換相関エネルギー汎関数を, $\rho(\mathbf{r})$ と電子密度以外の物理量の両方を使って表わすことができるという利点がある. 交換相関エネルギー汎関数を電子密度のみで表そうとすると上述したような複雑な汎関数形 ($X[\rho]$) が入らざるを得ないが, 同等な基本変数とした場合には, 扱

いやすい近似形の創意工夫が期待できるのである. 4 章および 5 章では, ECS 理論における交換相関エネルギー汎関数の近似形の開発例を紹介する.

3. 拡張された制限つき探索理論

スカラーポテンシャル $v_{ext}(\mathbf{r})$ が外部から印加された系を考えよう. この系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \int v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

で与えられる. ここで, $\hat{T}$, $\hat{W}$, $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ はそれぞれ運動エネルギー, 電子間相互作用エネルギー, 電子密度の演算子である. オリジナルの DFT はこのようなハミルトニアンで表わされる系を扱い, v 表示可能な電子密度¹²⁾ に対して HK 定理が成り立つことが示されている²⁾ これを N 表示可能な電子密度¹³⁾ に拡張したのが M. Levy による制限つき探索理論である¹⁴⁾ さらに Levy の理論を, 任意の物理量を基本変数に選択できるように拡張したものが ECS 理論である.^{7, 8, 9, 10, 11)} ECS 理論における普遍汎関数は, Levy の理論を拡張して次のように定義されている⁷⁾

$$F[\rho, X] = \min_{\Psi \rightarrow (\rho, X)} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2)$$

ここで X は, 系に応じて選択された物理量を表す. 右辺はあらかじめ決められた N 表示可能な $\rho(\mathbf{r})$ と X の組 (ρ, X) を生む反対称波動関数の集合の中で, 運動エネルギーと電子間相互作用エネルギーの和の期待値が最小値となるような波動関数を探索することを意味している. このようにして $\rho(\mathbf{r})$ と X に対して決まる最小値が $F[\rho, X]$ である. 通常の Levy の理論と比べ波動関数の探索の範囲が, 同じ $\rho(\mathbf{r})$ と X を生む波動関数の集合に細分化されていることが特徴である⁷⁾ ここで, 右辺の最小値は必ず存在すると仮定しておく¹⁵⁾ この普遍汎関数を用いると, 基本変数を $\rho(\mathbf{r})$ と X とした拡張された HK 定理を証明することができる⁷⁾

次に通常の Levy の理論と同様に相互作用の無い参照系を導入して, 参照系の運動エネルギー汎関数を

$$T_s[\rho, X] = \min_{\Phi \rightarrow (\rho, X)} \langle \Phi | \hat{T} | \Phi \rangle \quad (3)$$

と定義する. ここで右辺は, (ρ, X) を生む単一のスレーター行列式 Φ の集合の中で, 運動エネルギーの期待値が最小値になるような Φ を探索することを意味している. 右辺の最小値は必ず存在すること, さらに参照系における (ρ, X) の集合が N 表示可能な (ρ, X) の集合に等しいことを仮定しておく¹⁵⁾ $T_s[\rho, X]$ を用いて, $F[\rho, X]$ を次のように分解する.

$$F[\rho, X] = T_s[\rho, X] + U[\rho] + E_{xc}[\rho, X] \quad (4)$$

ここで $U[\rho]$ は古典的なクーロン相互作用のエネルギーである. また $E_{xc}[\rho, X]$ は (4) 式により定義される ECS 理論

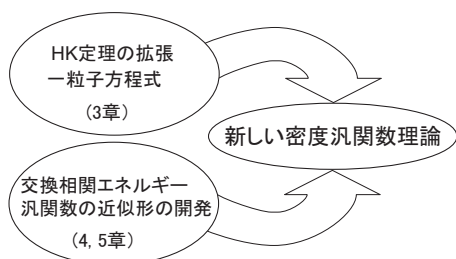


図 1: 理論開発の両輪

の交換相関エネルギー汎関数である。拡張された HK 定理 ($\rho(\mathbf{r})$ と $\mathbf{X}$ に関する変分原理) を実行すると, ECS 理論の一粒子方程式が得られる。 $\mathbf{X} = \mathbf{X}(\mathbf{r})$ とかける物理量の場合, ECS 理論の一粒子方程式は

$$-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \phi_k(\mathbf{r}) + \lambda(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) + \int \mu(\mathbf{r}') \cdot \frac{\delta \mathbf{X}(\mathbf{r}')}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \quad (5)$$

となる。⁷⁾ ここで, $\lambda(\mathbf{r})$ と $\mu(\mathbf{r})$ は ECS 理論における一粒子の有効ポテンシャルで, $E_{xc}[\rho, \mathbf{X}]$ を用いて次のように与えられる。

$$\lambda(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho, \mathbf{X}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\substack{\rho=\rho_0 \\ \mathbf{X}=\mathbf{X}_0}} \quad (6)$$

$$\mu(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[\rho, \mathbf{X}]}{\delta \mathbf{X}(\mathbf{r})} \right|_{\substack{\rho=\rho_0 \\ \mathbf{X}=\mathbf{X}_0}} \quad (7)$$

ここで (6) の右辺第三項目と (7) の右辺が ECS 理論における交換相関ポテンシャルである。(5) は通常の DFT における KS 方程式に比べ, $\mathbf{X}(\mathbf{r})$ を誘起する有効ポテンシャル ((5) の第三項目) が付加された形をしている。通常の DFT と同様に, この一粒子方程式を自己無撞着に解くことで基底状態の基本変数 $\rho_0(\mathbf{r})$ と $\mathbf{X}_0(\mathbf{r})$ を得ることができる。

ECS 理論の有効性は, 次のようにして確認されている。物理量 $\mathbf{X}$ として, $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ を選んだとき, ECS 理論の一粒子方程式 ((5) 式) はすぐさまスピン密度汎関数理論 (spin-density functional theory, SDFT)^{16, 17)} の KS 方程式に帰着する (図 2)。⁸⁾ 同様に, $\mathbf{X}$ として常磁性電流密度 $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$ を選ぶと, ECS 理論の一粒子方程式は電流密度汎関数理論 (current-density functional theory, CDFT)^{8, 19, 20)} の KS 方程式になることが確認できる。⁸⁾ さらに強相関電子系などでしばしば用いられる LDA+U 法^{21, 22)} も, $\mathbf{X}$ として局在軌道の占有行列 n^σ (一次簡約化密度行列の一部) を取ると, ECS 理論から導かれることがわかっている。⁸⁾ また KS 方程式とハートレー・フォック方程式のそれぞれ利点をあわせたハイブリッド法²³⁾ と呼ばれる方法も, $\mathbf{X}$ として交換エネルギー汎関数 E_x を選ぶことで導かれる。⁸⁾ 以上のように, ECS 理論は従来の様々なタイプの密度汎関数理論を包含していることが確認され (図 2), 新しい有効理論を構築する際の良い基盤となることが期待される。^{7, 8)}

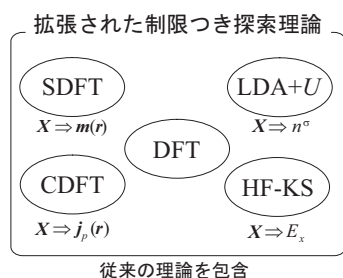


図 2: 拡張された制限つき探索理論の有効性

4. 交換相関エネルギー汎関数の開発

2 章で述べたように, ECS 理論のような新しい理論の開発における両輪のもう一つは, 通常の DFT と同様に, 交換相関エネルギー汎関数 $E_{xc}[\rho, \mathbf{X}]$ をいかに与えるかである (図 1)。1 章でも述べたが通常の DFT においては, 提唱されてから数多くの近似的汎関数が考え出されてきている。通常の DFT における交換相関エネルギー汎関数の開発の歴史は長く, その手法を $E_{xc}[\rho, \mathbf{X}]$ の開発にも利用するのは賢明である。DFT における交換相関エネルギー汎関数の開発手法には, 以下で述べる主要な二つがある。

(A) 交換相関エネルギー汎関数は, 結合定数積分を施した交換相関ホールを用いて厳密に表わすことができる。この厳密な表式を出発点として, そこに含まれる関数を近似する方法がある。例えば, 結合定数積分を施した交換相関ホールを一樣電子ガスの結果に置き換える LDA,³⁾ 重み付け密度近似, 平均密度近似^{28, 29, 30, 31)} などである。

(B) 交換相関エネルギー汎関数が満たす厳密な関係式^{32, 33, 34)} を導いておき, それらを満たすように近似形を開発する方法がある。つまり, 厳密な関係式を近似形に対する必要条件として用いる方法である。たとえば, 1 章で紹介した Perdew らによる PW91²⁴⁾ PBE²⁵⁾ PBEsol²⁶⁾ またモーメント展開近似^{35, 36)} ではこの方法により近似形を開発している。

上記の DFT の場合と同様の戦略で, ECS 理論の交換相関エネルギー汎関数の開発が進められている。(A) に関する結合定数積分を用いた厳密な表式は既に示され, それを基礎に, LDA などの表式も提案されている。⁹⁾ さらに (B) に関しても, ヴィリアル定理, 電子座標の均一および不均一スケールリング, 断熱接続などを用いて, 既に多くの関係式が導かれている。^{9, 10, 11, 37)} 例えば, 交換エネルギー汎関数 $E_x[\rho, \mathbf{X}]$, および相関エネルギー汎関数 $E_c[\rho, \mathbf{X}]$ が満たす関係式として

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{dE_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{d\lambda} = 2 \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{E_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{\lambda} \quad (8)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda} \frac{dE_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{d\lambda} = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{E_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{\lambda^2} \quad (9)$$

$$\frac{E_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{\lambda} \leq \frac{dE_c[\rho_\lambda, \mathbf{X}_\lambda]}{d\lambda} \quad (10)$$

が, 電子座標の均一スケールリングと断熱接続の手法を用いて導びかれている。¹¹⁾ ここで $\rho_\lambda(\mathbf{r})$ と $\mathbf{X}_\lambda$ は, 電子座標を均一にスケールリングするという変換 (電子座標 $\mathbf{r}_i$ を $\lambda \mathbf{r}_i$ する) を施した後の基本変数である。³⁸⁾ このような関係式は, $\mathbf{X}$ として $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ や $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$ を選べばそれぞれ SDFT や CDFT の交換相関エネルギー汎関数の満たすべき関係式となる。もちろん $\mathbf{X}$ に対する依存性をなくした式は DFT における交換相関エネルギー汎関数に対する関係式となる。

次章で ECS 理論の一適用例と見なせる CDFT (図 2) の

交換相関エネルギー汎関数の近似形を戦略 (B) に従って開発した例を紹介する。

5. vorticity 展開近似

CDFT の交換相関汎関数に関しては戦略 (A) に沿って開発された CDFT-LDA がある^{18, 19, 39, 40)}。しかし、それを固体や磁場下量子ドットに適用した結果、CDFT-LDA では軌道電流の効果が十分に記述できないことが指摘されている^{41, 42)}。本章では、戦略 (B) に沿って開発された Vorticity 展開近似について説明する。

CDFT の交換相関エネルギー汎関数が満たすべき関係式は、電子座標の均一および不均一スケールリング、ピリアル定理、断熱接続、ゲージ不変性を用いて求められている^{9, 10, 11, 18, 19, 40, 43, 44, 45)}。最近、われわれが開発した vorticity 展開近似 (VEA)⁶⁾ では、まずゲージ不変性より交換相関エネルギー汎関数が vorticity $\nu(\mathbf{r}) (= \nabla \times \{\mathbf{j}_p(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})\})$ を介して $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$ に依存することを用い、交換相関エネルギー汎関数を $\nu(\mathbf{r})$ について展開する。次に合計 19 個の関係式を満たすように、その展開係数 (一般に $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数) を決める。このようにして、次式に示すような固体に適用可能な交換エネルギー汎関数 $\bar{E}_x[\rho, \nu]$ および相関エネルギー汎関数 $\bar{E}_c[\rho, \nu]$ の近似形 (原子単位) を提案した⁴⁶⁾

$$\bar{E}_x[\rho, \nu] = E_x[\rho] + \bar{D}_x \int |\nu(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \tag{11}$$

$$\bar{E}_c[\rho, \nu] = E_c[\rho] + \bar{C}_0 \int \frac{e^{-\bar{\alpha}\rho(\mathbf{r})}\rho(\mathbf{r})^3}{\{\rho(\mathbf{r}) - \bar{\delta}\}^3} |\nu(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \tag{12}$$

ここで、 $E_x[\rho]$ と $E_c[\rho]$ は例えば PBE^{25, 26)}, AM05²⁷⁾ などの DFT における交換相関エネルギー汎関数である (11) および (12) で与えられる近似形を VEA と呼んでいる (11) と (12) 中の定数 $\bar{D}_x$, $\bar{C}_0$, $\bar{\alpha}$ および $\bar{\delta}$ の値は、一様極限で交換相関エネルギーの値を再現するように決定されている⁴⁶⁾。具体的には、高田らによる一様磁場下の一様電子液体の交換相関エネルギー⁴⁷⁾ を再現するように決定されている。

VEA における交換相関ポテンシャルは (11) および (12) 式を $\rho(\mathbf{r})$ または $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$ で汎関数微分することで得られ、具体的な形も既に求められている⁴⁸⁾。これら VEA の交換相関ポテンシャルを一粒方程式の有効ポテンシャルに用いることで、CDFT による電子構造計算が可能になっている。

VEA は導出のために用いた 19 個の関係式以外にも、交換相関エネルギー汎関数が多くの関係式を満たすことが確認されている。例えば、PBE の開発で重要な役割を果たした相関エネルギー汎関数の漸近的境界条件を、従来の局所密度近似 (CDFT-LDA) は満たさないが VEA は満たす (表 1 の一番目の関係式)⁴⁵⁾。これまでに知られている 60 個の関係式で VEA の評価した結果¹¹⁾ を表 1 に示した (紙面の都合上、結果の一部を掲載)。VEA は 77 % の関係式を満たすのに対し、従来の CDFT-LDA はわずか 12 % であるこ

表 1 厳密な関係式による VEA および CDFT-LDA の評価 (一部)。表中の記号 $\rho_\lambda^x, \mathbf{j}_{p\lambda}^x$ は電子の x 座標を λ 倍するという変換後の基本変数、記号 $\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}$ は電子の x, y 座標をそれぞれ λ, λ^{-1} 倍するという変換後の基本変数を表わす⁴⁰⁾

厳密な関係式	CDFT-LDA	VEA
$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_\lambda, \mathbf{j}_{p\lambda}] = \text{const}$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_c[\rho_\lambda^x, \mathbf{j}_{p\lambda}^x] = 0$	Yes	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[\rho_\lambda^x, \mathbf{j}_{p\lambda}^x] = 0$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-2} E_c[\rho_\lambda^x, \mathbf{j}_{p\lambda}^x] = \text{const}$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = 0$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = 0$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^2 E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = \text{const}$	No	Yes
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = 0$	No	No
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-1} E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = 0$	No	No
$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \lambda^{-2} E_c[\rho_{\lambda\lambda^{-1}}^{xy}, \mathbf{j}_{p\lambda\lambda^{-1}}^{xy}] = \text{const}$	No	No
Eq. (8)	No	Yes
Eq. (9)	Yes	Yes
Eq. (10)	No	Yes

とが明らかになっている。より多くの条件を満足していることから、VEA が CDFT-LDA の難点を改善すると期待できる。現在、VEA の有効性を数値的に検証中である。

6. まとめ

本稿では、DFT の一般化である ECS 理論を紹介した。ECS 理論では、系に応じて様々な物理量を基本変数に選ぶことが可能である。ECS 理論は従来の様々な DFT の発展形 (SDFT, CDFT, LDA+ U 法, HF-KS 法) を包含し、新しい密度汎関数理論の基盤を与えると期待される。実際に、縮退のある系や⁴⁹⁾、磁場の印加された系や⁵⁰⁾、磁場下超伝導体や⁵¹⁾、Lieb 流⁵²⁾ の Legendre 変換を用いた書き換え理論や⁵³⁾、さらには対密度汎関数理論^{54, 55, 56, 57, 58)} などが、発展してきている。

また、理論開発の両輪の一つとして、ECS 理論における交換相関エネルギー汎関数の開発の現状を紹介した。交換相関エネルギー汎関数の開発は、通常の DFT でも今なお盛んに改良が加えられているホットエリアである⁵⁹⁾。ECS 理論およびそこから生まれた個々の理論においても、交換相関エネルギー汎関数の開発の重要性が増すと考えられる。

参考文献

- 赤井久純、白井光雲編著:「密度汎関数法の発展 - マテリアルデザインへの応用 -」(シュプリンガー・ジャパン, 2011 年 9 月)
- P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. **136** (1964) B864.
- W. Kohn and L. J. Sham: Phys. Rev. **140** (1965) A1133.

- 4) 詳しくは J. P. Perdew and K. Schmidt, in *Density Functional Theory and Its Application to Materials*, edited by V. Van Doren, C. Van Alsenoy, and P. Geerlings (AIP, Melville, NY, 2001).
- 5) Perdew らによる代表的な近似 (Ref. 25) は, Web of Science によれば, 2012 年 3 月の時点で被引用回数が 2 万を超えている. また, J. Chem. Theory Comput. の 2009 年 4 月号 (Volume 5, Issue 4) は彼に関する special issue 号となっている.
- 6) 有限温度に理論を拡張したとしても, 熱平衡状態の電子密度とグランドポテンシャルが予言できるのみである.
- 7) M. Higuchi and K. Higuchi: Phys. Rev. B **69** (2004) 035113.
- 8) K. Higuchi and M. Higuchi: Phys. Rev. B **69** (2004) 165118.
- 9) K. Higuchi and M. Higuchi: Phys. Rev. B **71** (2005) 035116.
- 10) K. Higuchi and M. Higuchi: Phys. Rev. A **79** (2009) 022113.
- 11) M. Higuchi and K. Higuchi: Phys. Rev. A **81** (2010) 042505.
- 12) あるポテンシャルに対する基底状態における電子密度のこと.
- 13) 反対称波動関数から与えられる電子密度のこと.
- 14) M. Levy: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **76** (1979) 6062.
- 15) この仮定は従来の DFT の発展形 (SDFT, CDF, LDA+ U , etc) でも導入されている. この仮定の正しさを数学的に議論し解明することはもちろん大切であるが, DFT の発展形で行われているように, 実際に数値計算をして問題点の有無あるいは軽重を具体的に検証していくのも一つの方法と思われる. ECS 理論においても, この問題については具体的な X に応じて証明または検証が必要である.
- 16) U. von Barth and L. Hedin: J. Phys. C **5** (1972) 1629.
- 17) M. M. Pant and A. K. Rajagopal: Solid State Commun. **10** (1972) 1157.
- 18) G. Vignale and M. Rasolt: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2360.
- 19) G. Vignale and M. Rasolt: Phys. Rev. B **37** (1988) 10685.
- 20) M. Higuchi and A. Hasegawa: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 149; **67** (1998) 2037.
- 21) A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen: Phys. Rev. B **52** (1995) 5467.
- 22) V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen: Phys. Rev. B **44** (1991) 943.
- 23) R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989), Chap. 8.4, and references therein.
- 24) J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991), p. 11.
- 25) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
- 26) J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406; **102** (2009) 039902(E).
- 27) R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B **72** (2005) 085108; **79** (2009) 155101.
- 28) O. Gunnarsson and P. Johansson, Int. J. Quantum Chem. **10** (1976) 307.
- 29) O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, Solid State Commun. **24** (1977) 765; Phys. Rev. B **20** (1979) 3136.
- 30) O. Gunnarsson and R. O. Jones, Phys. Scr. **21** (1980) 394.
- 31) J. A. Alonso and L. A. Girifalco, Solid State Commun. **24** (1977) 135; Phys. Rev. B **17** (1978) 3735.
- 32) M. Levy and J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32** (1985) 2010.
- 33) M. Levy, Int. J. Quantum Chem. **S23** (1989) 617.
- 34) A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **45** (1992) 1509.
- 35) S. Liu and R. G. Parr, Phys. Rev. A **53** (1996) 2211.
- 36) S. Liu, Á. Nagy, and R. G. Parr, Phys. Rev. A **59** (1999) 1131.
- 37) Á. Nagy, Int. J. Quantum Chem. **106** (2006) 1043.
- 38) たとえば, 均一スケーリング後の電子密度 $\rho_\lambda(\mathbf{r})$ は $\lambda^3 \rho(\lambda \mathbf{r})$ となる. 従って, $\lambda \rightarrow 0$ は低密度極限, $\lambda \rightarrow \infty$ は高密度極限を意味する.
- 39) P. Skudlarski and G. Vignale, Phys. Rev. B **47** (1993) 16647.
- 40) M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. B **65** (2002) 195122.
- 41) H. Ebert, M. Battocletti, and E. K. U. Gross, Europhys. Lett. **40** (1997) 545.
- 42) H. Saarikoski, E. Räsänen, S. Siljamäki, A. Harju, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, Phys. Rev. B **67** (2003) 205327.
- 43) S. Erhard and E. K. U. Gross, Phys. Rev. A **53** (1996) R5.
- 44) S. Liu, Phys. Rev. A **54** (1996) 1328.
- 45) M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. B **75** (2007) 195114.
- 46) K. Higuchi and M. Higuchi, Phys. Rev. B **74** (2006) 195122; **75** (2007) 159902(E).
- 47) Y. Takada and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 11315.
- 48) K. Higuchi and M. Higuchi, J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) SA123.
- 49) Á. Nagy, S. Liu, and L. Bartolotti, J. Chem. Phys. **122** (2005) 134107.
- 50) S. Rohra and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 013005.
- 51) K. Higuchi, K. Koide, T. Imanishi and M. Higuchi, Int. J. Quantum Chem. in press.
- 52) E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24** (1983) 243.
- 53) P. W. Ayers and P. Fuentealba, Phys. Rev. A **80** (2009) 032510.
- 54) M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. A **75** (2007) 042510.
- 55) M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. B **78** (2008) 125101.
- 56) K. Higuchi and M. Higuchi, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064206 (2009).
- 57) K. Higuchi and M. Higuchi, Phys. Rev. B **82** (2010) 155135.
- 58) M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. A **84** (2011) 044502.
- 59) 例えば, Proceedings of the 14th International Density Functional Theory Conference; Int. J. Quantum Chem. (2012).

(2012 年 3 月 14 日原稿受付)

Progress of the density functional theory - Extended constrained-search theory -

Katsuhiko Higuchi and Masahiko Higuchi

abstract: The Hohenberg-Kohn theorem of the density functional theory (DFT) has the arbitrariness of choosing basic variables that determine the ground-state properties. By means of this arbitrariness, we can choose as basic variables the physical quantities that have more information than the electron density. Such a generalization of the density functional theory is realized by the extended constrained-search (ECS) theory. While the ECS theory has a significant advantage in guaranteeing the reproduction of physical quantities other than the electron density, the developments of the approximate form of the exchange-correlation energy functional are indispensable in order to make the theory work well in practice. In this article, we present the idea and merits of the ECS theory, and mention the problems and their coping strategies.