

## Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数の開発

### Development of kinetic energy density functional in orbital-free density functional theory

今村 穰

Yutaka Imamura

理化学研究所 計算科学研究機構

Advanced Institute for Computational Science, RIKEN, 7-1-26,  
Minatojima-minami-machi, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0047, Japan

【緒言】Hohenberg と Kohn らにより提唱された密度汎関数理論(DFT)は、エネルギーが密度のみで表現できることを保証している。しかし、現在最も用いられる Kohn-Sham (KS) DFT では相互作用しない軌道を用いて運動エネルギーが表現されており、実質的に Hartree-Fock (HF)法と同等の高い計算コストとなっている。本研究では、DFT の基本概念に立ち戻り、密度のみを用いる Orbital-free DFT (OFDFT)に関して数値検証・理論的考察を行う。具体的には、OFDFT における運動エネルギー(KE)汎関数に関して検討を行う。

#### 【OFDFT における運動エネルギー】

DFT の全エネルギーは次式のように書かれる。

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{cl}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

クーロン相互作用  $E_{\text{cl}}[\rho]$  や外部ポテンシャル  $v(\mathbf{r})$  の相互作用に関しては厳密なエネルギー表現が得られているが、 $T_s[\rho]$  および  $E_{\text{xc}}[\rho]$  の厳密な形は知られていない。Kohn と Sham により導入された相互作用しない軌道  $\phi_i$  を用いると、運動エネルギーは露な形で表現される。一方、OFDFT においては、相互作用しない KE を電子密度のみで表現される。交換相関汎関数と同様に KE として、局所密度近似に基づく Thomas-Fermi 運動エネルギー(TFKE)[1]、密度勾配近似に基づく TFKE+von Weizäcker (vW) KE[2]、一般化勾配密度近似に基づく DePristo-Kress (DK) KE[3]、が提案されている。これらの運動エネルギー項に関して数値検証を行ったところ、分子の結合領域の記述が適切でないことが確認された[4,5]。そこで、基底関数として軌道密度を採用し、運動エネルギーを軌道密度運動エネルギー(ODKE)として表現することを検討した。詳細は、当日報告する。

#### 【Reference】

- [1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge, Phil. Soc. 23 (1927) 542; E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6 (1927) 602; E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [2] C.F. von Weizäcker, Z. Phys. 96 (1935) 431.
- [3] A.E. Depristo, J.D. Kress, Phys. Rev. A 35 (1987) 438.
- [4] 今村穰, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会(仙台), 1E05 (2012).
- [5] 今村穰, 中井浩巳, 第 6 回分子科学討論会 2012(東京), 1E17 (2012).