

密度汎関数理論入門

内藤 智也 (Tomoya Naito)

東京大学 大学院理学系研究科 物理学専攻
理化学研究所 仁科加速器科学研究センター

December 12, 2020

第 49 回 核物理×物性 セミナー (Online)
千葉工業大学



研究内容

- **密度汎関数理論 (DFT) の手法開発**
 - (一般) DFT の逆問題的アプローチの開発
 - (一般) DFT の汎関数くりこみ群を用いたアプローチ
 - (電子系) 超重元素の電子状態の理解のための, 相対論的 DFT の開発
 - (電子系) DFT 計算結果の他分野の研究への応用
 - (原子核) 核力の荷電対称性の破れの評価のための, 電磁気力の寄与の精密計算手法の開発
 - (原子核) 相対論的 DFT でのテンソル力の取り扱い
- その他 (DFT を用いた研究が多い)
 - (一般) 量子多体系の変形の起源
 - (電子系) グラフェンの電子状態計算
 - (原子核) レプトン捕獲過程の計算
 - (原子核) α クラスタ構造とアイソスピン対称性の破れ
 - ...

研究内容

- **密度汎関数理論 (DFT) の手法開発**
 - (一般) DFT の逆問題的アプローチの開発
 - (一般) DFT の汎関数くりこみ群を用いたアプローチ
 - (電子系) 超重元素の電子状態の理解のための, 相対論的 DFT の開発
 - (電子系) DFT 計算結果の他分野の研究への応用
 - (原子核) 核力の荷電対称性の破れの評価のための, 電磁気力の寄与の精密計算手法の開発
 - (原子核) 相対論的 DFT でのテンソル力の取り扱い
- その他 (DFT を用いた研究が多い)
 - (一般) 量子多体系の変形の起源
 - (電子系) グラフェンの電子状態計算
 - (原子核) レプトン捕獲過程の計算
 - (原子核) α クラスタ構造とアイソスピン対称性の破れ
 - ...

① 密度汎関数理論入門

- 今日のメインテーマ
- 電子系と核子系を比較しながら, 密度汎関数理論を説明予定
- 逆問題的アプローチや汎関数くりこみ群を用いたアプローチも紹介

② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発

- 最近の研究結果 (電子系) を少しだけ紹介

③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発

- 最近の研究結果 (原子核) を少しだけ紹介

④ まとめ

① 密度汎関数理論入門

- ① 量子多体問題を解く
 - ② 密度汎関数理論前夜—Thomas-Fermi 近似と Hartree-Fock 近似
 - ③ 密度汎関数理論の基礎
 - ④ 密度汎関数理論の困難
 - ⑤ 密度汎関数理論の成功と発展
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ④ まとめ

より詳しく知りたい方への (独断と偏見による) 参考文献

スライド作成時にもかなり参考にしました...

- 常田貴夫. 密度汎関数理論の基礎 (講談社, 2012)
- R. M. Martin. *Electronic Structure* (Cambridge, 2020 (2nd Ed.))
邦訳 寺倉清之, 寺倉郁子訳. 物質の電子状態 (丸善出版, 2012)
- P. Ring and P. Schuck. *The Nuclear Many-Body Problem* (Springer, 1980)
- J.A. Maruhn, P.-G. Reinhard, and E. Suraud.
Simple Models of Many-Fermion Systems (Springer, 2010)
- Review Papers
 - W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999)
 - M. Bender, P.-H. Heenen, and P.-G. Reinhard.
Rev. Mod. Phys. **75**, 121 (2003)
 - T. Nakatsukasa, K. Matsuyanagi, M. Matsuo, and K. Yabana.
Rev. Mod. Phys. **88**, 0454004 (2016)
 - G. Colò. *Adv. Phys. X* **5**, 1740061 (2020)

量子多体問題

原子, 分子, 固体... 電子 (スピン 1/2) がたくさんある系

外場 原子核が作るクーロン場

相互作用 電子間のクーロン斥力

粒子数 $O(10)$ – $O(10000)$

原子核 核子 (スピン 1/2) がたくさんある系

外場 なし

相互作用 核子間の核力, 陽子間のクーロン斥力

粒子数 ≤ 300

Schrödinger (Dirac) 方程式に従う, フェルミオンがたくさんある系

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_j + \sum_{j=1}^N V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_j) + \sum_{j<k} V_{\text{int}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

基底状態の性質や励起スペクトルを, (出来る限り近似を排して) 計算する

なぜ、量子多体問題は難しいのか？

- 波動関数は、各粒子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ に依存する
そのため、粒子数 N が多くなると、計算コストが一気に増える
→ 各座標のメッシュの数だけ自由度が出てくる—計算コスト $O(e^N)$
計算コストもメモリもかなり必要になる
- したがって、量子多体問題を厳密に解くことは非常に困難
(少数系のみ数値厳密解を得ることが可能)

なぜ、量子多体問題は難しいのか？

- 波動関数は、各粒子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ に依存する
そのため、粒子数 N が多くなると、計算コストが一気に増える
→ 各座標のメッシュの数だけ自由度が出てくる—計算コスト $O(e^N)$
計算コストもメモリもかなり必要になる
- したがって、量子多体問題を厳密に解くことは非常に困難
(少数系のみ数値厳密解を得ることが可能)

これらの問題を解決するため、量子多体問題の計算手法開発が続いている

なぜ、量子多体問題は難しいのか？

- 波動関数は、各粒子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ に依存する
そのため、粒子数 N が多くなると、計算コストが一気に増える
→ 各座標のメッシュの数だけ自由度が出てくる—計算コスト $O(e^N)$
計算コストもメモリもかなり必要になる
- したがって、量子多体問題を厳密に解くことは非常に困難
(少数系のみ数値厳密解を得ることが可能)

これらの問題を解決するため、量子多体問題の計算手法開発が続いている
近年では、

- 精度向上や高次の効果の取り込み
- 機械学習との組み合わせ
- 量子コンピュータとの組み合わせ

なども研究されている

なぜ、量子多体問題は難しいのか？

- 波動関数は、各粒子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ に依存する
そのため、粒子数 N が多くなると、計算コストが一気に増える
→ 各座標のメッシュの数だけ自由度が出てくる—計算コスト $O(e^N)$
計算コストもメモリもかなり必要になる
- したがって、量子多体問題を厳密に解くことは非常に困難
(少数系のみ数値厳密解を得ることが可能)

これらの問題を解決するため、量子多体問題の計算手法開発が続いている
近年では、

- 精度向上や高次の効果の取り込み
- 機械学習との組み合わせ
- 量子コンピュータとの組み合わせ

なども研究されている

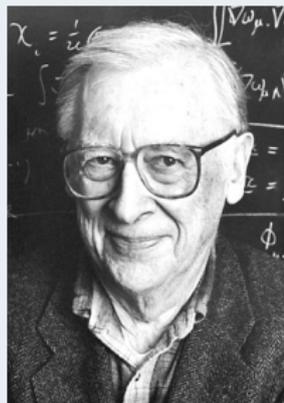
まずは、基底状態 $|\Psi_{\text{gs}}\rangle$ とそのエネルギー E_{gs} を求めよう

1998年ノーベル化学賞—量子多体問題の二大計算手法の開発者が受賞



Walter Kohn

“for his development of
the density-functional theory”



John Pople

“for his development of
computational methods
in quantum chemistry”

Photos: Taken from The official website of the Nobel Prize

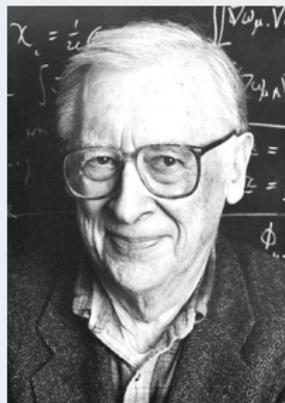
1998年ノーベル化学賞—量子多体問題の二大計算手法の開発者が受賞



Walter Kohn

“for his development of
the density-functional theory”

密度汎関数理論



John Pople

“for his development of
computational methods
in quantum chemistry”

波動関数理論

GAUSSIANの開発者

Photos: Taken from The official website of the Nobel Prize

波動関数理論と密度汎関数理論

波動関数理論 Hamiltonian の波動関数をなんとか“工夫”して直接解く
計算が非常に重く大きな系には適用しづらいが、高精度

密度汎関数理論 E_{gs} を, 密度の汎関数 (エネルギー密度汎関数: EDF) で書き,
EDF の極小値を求める
精度は劣るが, 1 体問題に帰着するので計算コストは軽い

波動関数理論と密度汎関数理論

波動関数理論 Hamiltonian の波動関数をなんとか“工夫”して直接解く
計算が非常に重く大きな系には適用しづらいが、高精度

密度汎関数理論 E_{gs} を, 密度の汎関数 (エネルギー密度汎関数: EDF) で書き,
EDF の極小値を求める
精度は劣るが, 1 体問題に帰着するので計算コストは軽い

- 今回の内容は密度汎関数理論にスポットを当てる

波動関数理論と密度汎関数理論

波動関数理論 Hamiltonian の波動関数をなんとか“工夫”して直接解く
計算が非常に重く大きな系には適用しづらいが、高精度

密度汎関数理論 E_{gs} を, 密度の汎関数 (エネルギー密度汎関数: EDF) で書き,
EDF の極小値を求める
精度は劣るが, 1 体問題に帰着するので計算コストは軽い

- 今回の内容は密度汎関数理論にスポットを当てる
- その前に, 波動関数理論を少しだけ覗いてみよう

主な波動関数理論の手法 (量子化学・物性物理)

Post Hartree-Fock 法 $|\Psi_{gs}\rangle$ を Slater det. で展開し, Hamiltonian を対角化
配置間相互作用法 (CI), 結合クラスター法 (CC) など

量子モンテカルロ法 $\langle \Psi_T | H | \Psi_T \rangle$ が最小になるように,
試行関数 Ψ_T をモンテカルロ法で最適化
変分モンテカルロ法 (VMC), 拡散モンテカルロ法 (DMC) など

電子系分野 (量子化学・物性物理)

原子・分子 波動関数理論 (特に CC) が広く用いられる
量子モンテカルロ法における原子の計算も進められている

固体 密度汎関数理論が広く用いられる
通常は擬ポテンシャル法 (後述) を用いて, 価電子のみ計算する

次に, 原子核物理 (核子多体系) の量子多体問題の手法を眺めてみよう

原子核物理の困難

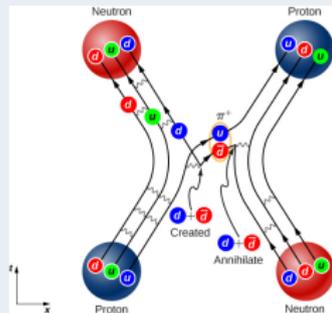
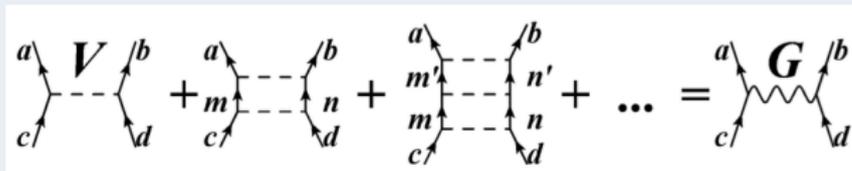
次に, 原子核物理 (核子多体系) の量子多体問題の手法を眺めてみよう

原子核物理の困難

電子系の物理 (i.e., 量子多体系の物理) の困難に加え,
核力の性質があまり良くわかっていないということが問題

核力の性質

- 量子色力学 (QCD) で記述され, 中間子によって媒介されると理解
- 陽子-陽子, 陽子-中性子, 中性子-中性子の核力は “ほぼ” 同じ
- 3 体力の存在が知られている (Δ 励起に伴う Fujita-Miyazawa type など)
- 真空中の 2 体核力は実験からよく知られている
(核子散乱実験, 重陽子の束縛状態)
- 理論的な真空中の 2 体核力を導く試みも行われている
(格子 QCD 計算, カイラル有効場理論)
- 媒質 (原子核や中性子星) 中での核力は,
真空中の核力とは異なる (媒質効果)
- 真空中の核力から媒質中の核力を導くのは困難



Left figure: Taken from slide by S. Shen (Jülich)

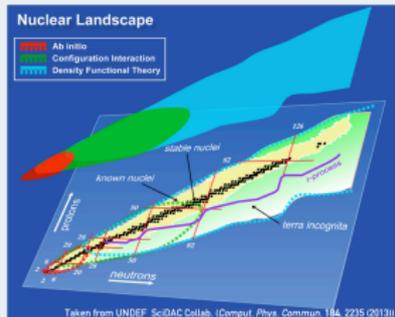
Right figure: Taken from “The Standard Model” (LibreTexts, 2020-11-25)

主な多体計算の手法 (原子核物理)

Ab initio 法 真空中の核力を使って, 波動関数理論で計算
Green's function Monte Carlo (almost same as VMC in electronic systems),
No-core shell model, Coupled cluster (CC), Nuclear lattice simulation etc

殻模型計算 特定のシェルに対する有効核力を使って,
価核子の Hamiltonian を対角化
配置間相互作用法 (CI) に相当

平均場計算 すべての領域で使える有効核力 (密度依存) を使って,
Hartree-Fock or DFT 計算



Ab initio 法 軽い核 (と一部の二重魔法核) が計算可能

殻模型計算 Xe あたりまで

(と一部の二重魔法核近傍) が計算可能
(領域ごとに違う有効核力, ただし高精度)

平均場計算 核図表全域に

同じ有効核力を用いて計算可能

一長一短で, 目的に応じて使い分ける必要がある

質量公式/模型

- 主に質量 (とその他基底状態の性質) だけを正確に予言することを目指す
- 巨視的・現象論的な項も導入される
- 精度は高いが, 現象論的, 主に基底状態しか議論できない

(Bethe-Weizäcker, FRDM, KTUY, WS4, Bayesian neural network に基づくものなど)

クラスター模型

- α 粒子を出発点にして, 原子核構造を議論
- Hoyle 状態 (^{12}C の励起状態) などの重要なクラスター状態を議論
- 中性子が “分子軌道” のように振る舞うという状態も見つかっている

反対称化分子動力学法

- 原子核の波動関数を Gaussian 波束の Slater 行列式で記述
- クラスター状態をよく再現

ここまでのまとめ

- 量子多体問題は一般に解くのが難しい
- 原子核系 (核子系) の場合は, 更に有効核力の問題もある
- おおきくわけて波動関数理論と密度汎関数理論という2つの手法
- 波動関数理論は高精度に解けるが適用範囲が狭い (計算コスト)
- 密度汎関数理論の場合は, 広範な問題に適用可能

電子系 原子・分子から固体まで

核子系 核図表全域

ここまでのまとめ

- 量子多体問題は一般に解くのが難しい
- 原子核系 (核子系) の場合は, 更に有効核力の問題もある
- おおきくわけて波動関数理論と密度汎関数理論という2つの手法
- 波動関数理論は高精度に解けるが適用範囲が狭い (計算コスト)
- 密度汎関数理論の場合は, 広範な問題に適用可能

電子系 原子・分子から固体まで

核子系 核図表全域

いまから, 密度汎関数理論の詳細に入っていきます

電子系の密度汎関数理論の大まかな歴史

1920 年代後半 量子力学の成立

–1963 前史時代 (Thomas-Fermi 近似, Hartree-Fock 近似...)

1964 基礎理論 “Hohenberg-Kohn の定理”

1965 HK 定理の実現 “Kohn-Sham Scheme”

1970 年代 経験的汎関数での先駆的研究

1980 年代前半 第一原理的 LDA 汎関数の構築

1980 年代後半– より高精度な汎関数 (GGA など) の構築
新たな理論 (TDDFT, SCDFE など) の提案

1990 年代前半– GGA 計算の成功 → 第一原理計算の隆盛
DFT とモデルを組み合わせる手法の開発 (Marzari *et al.*)

2000 年代– 様々なオープンソースコードの開発
様々な物理量計算手法の提案

2010 年代– 大規模計算と “だれでも DFT 計算” の時代に
京コンピュータの稼働開始 (2011)

原子核の密度汎関数理論の大まかな歴史

1920 年代後半 量子力学の成立

1930 年代 原子核平均場模型の提唱 (Bethe など)

1958 原子核ペアリングの提唱 (Bohr, Mottelson, Pines)
Skyrme 型有効相互作用 (Skyrme)

1972 Skyrme Hartree-Fock (DFT) 計算 (Vautherin and Brink)

1970 年代後半— 先駆的研究

1980 年代後半— 中性子過剰核への応用などが始まる
実験: 中性子ハローの発見 (1985 谷畑 @ BEVALAC (LBNL))

1990 年代後半— 今でも使えるような汎関数が構築される

2000 年代— 偶偶核に対する系統的研究が可能に
新世代 RI 実験の幕開け (2007 理研 RIBF)

2010 年代— 様々な効果 (p - n pairing, 禁制遷移, ISB, ...) の導入などが進む
殻進化の実験的確認 (2010s 理研 RIBF 等)

① 密度汎関数理論入門

- ① 量子多体問題を解く
 - ② 密度汎関数理論前夜—Thomas-Fermi 近似と Hartree-Fock 近似
 - ③ 密度汎関数理論の基礎
 - ④ 密度汎関数理論の困難
 - ⑤ 密度汎関数理論の成功と発展
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ④ まとめ

Thomas-Fermi 模型

- 1926 年に量子力学が誕生した直後に提唱 (Schödinger)
- 電子を粒子として取り扱わず, 相互作用するフェルミガスとして扱う
- しかし, 分子結合が説明できないなどの問題が露呈 (Teller)
- 平均場的描像が一切記述できない問題も

Thomas. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927)

Fermi. “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell’Atomo” (1927)

Teller. *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962)

Hartree 法, Hartree-Fock 法

- 自己無撞着に, 多体問題を “独立粒子近似” の下で解く手法が提案
 - Hartree 法 (Hartree)
 - Hartree-Fock 法 (Fock, Hartree and Hartree)
- 計算コストの問題, 電子相関が含まれていない問題などが露呈

Hartree. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 426 (1928)

Fock. *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)

Hartree and Hartree. *Proc. Royal Soc. Lond. A* **150**, 9 (1935)

密度汎関数理論の成立

- 密度汎関数でエネルギーを記述する Thomas-Fermi 模型を拡張し, “厳密なエネルギー密度汎関数の存在” を証明 (Hohenberg and Kohn)
—密度汎関数理論のはじまり
- Hohenberg-Kohn のアイデアと, Hartree-Fock 法の手法 (Slater 行列式) のあわせ技で, “密度汎関数理論” を実際に実現 (Kohn and Sham)

Hohenberg and Kohn. *Phys. Rev.* **146**, B864 (1964)

Kohn and Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

Thomas-Fermi 模型

- 密度 ρ の一様フェルミガスの運動エネルギー密度 $T_{\text{TF}}/V = C_{\text{TF}}\rho^{5/3}$ (C_{TF} は定数)
- 位置 \mathbf{r} での密度を $\rho(\mathbf{r})$ として, エネルギーを次のように近似

$$E_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int [\rho(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

- Fock 項 (交換項) を局所密度で書いた近似 (Dirac) や, 更に経験的な密度勾配補正項 (Weizsäcker) などを導入することも
- $Z \rightarrow \infty$ 極限で TF 模型は厳密解を与える (Lieb and Simon)
- 数学的な多体問題の基礎づけなどで, 出発点として今でも使われる

Dirac. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **26**, 374 (1930)

Weizsäcker. *Z. Phys.* **96**, 431 (1935)

Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)

Lieb and Simon. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 681 (1973)

Hartree-Fock 法

- 基底状態波動関数を Slater 行列式で記述して、
反対称化による“有効相互作用”(Fock 項/交換項) も考慮

$$\text{密度 } \rho(\mathbf{r}) = \sum_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2$$

1 粒子固有値問題

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi_j(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}) V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
 & - \sum_k \int \varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

エネルギー

$$E = \sum_j \varepsilon_j - \frac{1}{2} \sum_{jk} \left[\iint \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}') V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \{ \varphi_j(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}') - \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right]$$

① 密度汎関数理論入門

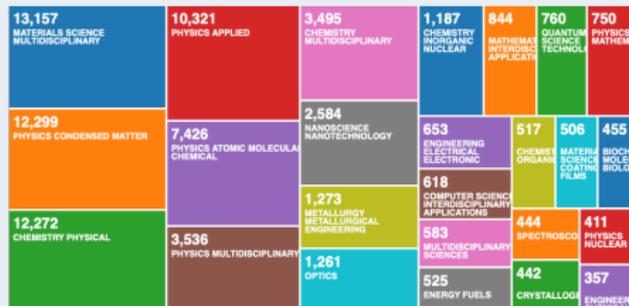
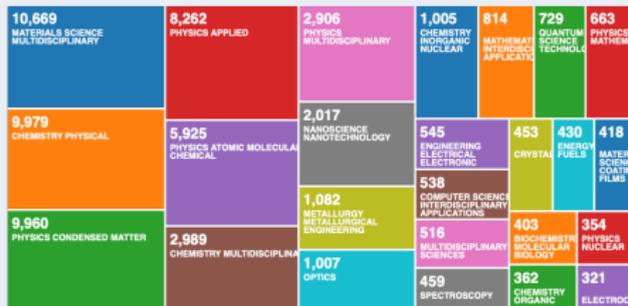
- ① 量子多体問題を解く
 - ② 密度汎関数理論前夜—Thomas-Fermi 近似と Hartree-Fock 近似
 - ③ 密度汎関数理論の基礎
 - ④ 密度汎関数理論の困難
 - ⑤ 密度汎関数理論の成功と発展
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ④ まとめ

密度汎関数理論提唱の論文の被引用件数 (Web of Science: 2020-12-11)

なぜか DFT 関係の講演ではこの図版が頻繁に描かれるので、せっかくなので真似てみた

Hohenberg & Kohn (1964) 34181 回 (左)

Kohn & Sham (1965) 41246 回 (右)



- 材料科学, 量子化学, 物性物理などいろんな分野で使われている
- 原子核物理でも使われるが, あまり HK/KS を引用していない?
—歴史的な理由? (密度汎関数理論としてあまり意識されていなかった)

Hohenberg-Kohn の定理

密度 ρ でエネルギーを記述する Thomas-Fermi 模型を一般化したもの

- ① V_{ext} と ρ_{gs} の間には一対一対応がある

厳密には、 ρ_{gs} となりうる関数に制限はある (V -表示可能性)

- ② E_{gs} は、 V_{int} に対して一意に定まる汎関数 F を用いて次式で書ける

$$E_{\text{gs}} = F[\rho_{\text{gs}}] + \int \rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

- ③ E_{gs} は 2 段階の変分原理により得られる (制限付き探索)

$$E_{\text{gs}} = \inf_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \inf_{\rho} \inf_{\{\Psi_{\rho}\}} \langle \Psi_{\rho} | H | \Psi_{\rho} \rangle$$

$$= \inf_{\rho} \left[\inf_{\psi_{\rho}} \langle \Psi_{\rho} | T + V_{\text{ext}} | \Psi_{\rho} \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]$$

Hohenberg and Kohn. *Phys. Rev.* **146**, B864 (1964)

Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979)

Levy. *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982)

Hohenberg-Kohn の定理の詳細

- 以下では V_{int} と粒子数 N は固定して考える
- V_{ext} が与えられれば, ρ_{gs} は一意に定まる (普通の量子力学)
- ρ_{gs} を与える本質的に異なる外場 V_1 と V_2 があると仮定 (V_1 と V_2 は “定数の差” ではない差異があるとする)
- 変分原理により $E_1 < E_2$ かつ $E_1 > E_2$ を満たす必要があり, 矛盾することが示される \rightarrow ρ_{gs} を与える外場は一意

- ρ_{gs} を与える波動関数 Ψ_{gs} を用いて, E_{gs} は

$$\begin{aligned} E_{\text{gs}} &= \langle \Psi_{\text{gs}} | T + V_{\text{int}} + V_{\text{ext}} | \Psi_{\text{gs}} \rangle = \langle \Psi_{\text{gs}} | T + V_{\text{int}} | \Psi_{\text{gs}} \rangle + \langle \Psi_{\text{gs}} | V_{\text{ext}} | \Psi_{\text{gs}} \rangle \\ &= F[\rho_{\text{gs}}] + \int \rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

と書ける

- $F[\rho] = \inf_{\{\Psi_\rho\}} \langle \Psi_\rho | T + V_{\text{int}} | \Psi_\rho \rangle$ は universal functional とよばれ, V_{int} に対して一意 (Ψ_ρ は $|\Psi_\rho|^2 \equiv \rho$ を満たす波動関数)

簡単のために縮退は無視したが, 縮退がある場合も同じように議論可能

Lieb. *Int. J. Quantum. Chem.* **246**, 243 (1983)

V-表示可能性

- HK 定理のオリジナルの証明では, universal functional は, 単に $F[\rho] = \langle \Psi_\rho | T + V_{\text{int}} | \Psi_\rho \rangle$ と定義していた (この時点で, ρ を与える波動関数 Ψ_ρ が unique と暗に仮定)
- その上で, $E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ を密度で変分していた
- これは, ρ を与える外場 V_{ext} が **あれば...** ということを暗に仮定
- ρ を与える外場 V_{ext} があるような密度 ρ を “V-表示可能” という
- どのような密度が V-表示可能かはまだよくわかっていない
- ただし, HK 定理の証明は, $\inf_{\{\Psi_\rho\}}$ という条件を加えることで, V-表示可能性に関する問題を回避 (Levy の制限付き探索)
- これは, “密度 ρ を与える波動関数 Ψ_ρ ” の中で探すことに相当する

Levy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979)

N-表示可能性

- 次の疑問は, どんな関数 $\rho(\mathbf{r})$ を持ってきても, その関数はちゃんと“密度”になるかということである
- Schrödinger 方程式の解から得られる密度は, どのような条件を満たす関数か?
- HK 定理の元論文でも, 気にはしていた (が示せなかったらしい) “We cannot prove whether an arbitrary positive density distribution $n'(\mathbf{r})$, which satisfies the condition $\int n'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{integer}$, can be realized by some external potential $v'(\mathbf{r})$. (中略) we believe that in fact all, except some pathological distributions, can be realized.”
- そのような密度を “N-表示可能” といい,

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \in \mathbb{N}, \quad \int |\nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})}|^2 d\mathbf{r} < \infty$$
 を満たす必要があることが示されている
- V-表示可能ならば, N-表示可能であることも知られている

Gilbert. *Phys. Rev. B* **12**, 2111 (1975)

有効作用を用いたエネルギー汎関数の記述

- 有効作用 Γ は, 古典作用 S に量子ゆらぎを取り入れたもので, 分配関数や生成汎関数を用いて (場の理論のテクニック) で計算される
- 逆温度 β を用いて, エネルギー汎関数 E は

$$E[\rho] = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\Gamma[\rho]}{\beta}$$

で記述され, Legendre 変換を用いて導かれる (Fukuda et al.)

- 有効作用を汎関数くりこみ群を使って計算する手法 (DFT-RG, FRG-DFT, KS-FRG) も提唱されている

Fukuda, Kotani, Suzuki, and Yokojima. *Prog. Theor. Phys.* **92**, 833 (1994)

Polonyi and Sailer. *Phys. Rev. B* **66**, 155113 (2002)

Kemler and Braun. *J. Phys. G* **40**, 085105 (2013)

Kemler, Pospiech, and Braun. *J. Phys. G* **44**, 015101 (2017)

Liang, Niu, and Hatsuda. *Phys. Lett. B* **779**, 436 (2018)

Yokota, Yoshida, and Kunihiro. *Phys. Rev. C* **99**, 024302 (2019)

Yokota, Yoshida, and Kunihiro. *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2019**, 011D01 (2019)

Yokota and Naito. *Phys. Rev. B* **99**, 115106 (2019)

Yokota, Kasuya, Yoshida, and Kunihiro. arXiv:2008.05919

Yokota and Naito. arXiv:2010.01712

Legendre 変換を用いた Hohenberg-Kohn の定理の記述

- 一般に, 凸関数 f の Legendre 変換 g は $g(p) = \sup_x [px - f(x)]$
- 全エネルギー E を V_{ext} の汎関数とみなすと, universal functional F との間に

$$E[V_{\text{ext}}] = \inf_{\rho} \left\{ \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \right\}$$

と記述できる

- これは, E と $-F$ (変数は V_{ext} と ρ) の間の Legendre 変換とみなせる

Q. E は V_{ext} の凸関数か?

A. Hohenberg-Kohn の定理では Yes

→ “HK 定理の実現” のときには一部疑問は残る

Lieb. *Int. J. Quantum. Chem.* **246**, 243 (1983)

Kutzelnigg. *J. Mol. Struct.* **768**, 163 (2006)

今までの議論で,

- 基底状態エネルギーを密度の汎関数 (EDF) で記述する
- EDF の最小値を求めることで, 系の基底状態が得られる

という密度汎関数理論が (ほぼ) 厳密に定式化された

ヒントになりそうなこと

今までの議論で,

- 基底状態エネルギーを密度の汎関数 (EDF) で記述する
- EDF の最小値を求めることで, 系の基底状態が得られる

という密度汎関数理論が (ほぼ) 厳密に定式化された

Q. どうやって Hohenberg-Kohn の定理を実現する??

ヒントになりそうなこと

今までの議論で,

- 基底状態エネルギーを密度の汎関数 (EDF) で記述する
 - EDF の最小値を求めることで, 系の基底状態が得られる
- という密度汎関数理論が (ほぼ) 厳密に定式化された

Q. どうやって Hohenberg-Kohn の定理を実現する??

ヒントになりそうなこと

- Thomas-Fermi 模型
- Hartree-Fock-Slater 近似

Thomas-Fermi 模型と独立粒子描像

- Thomas-Fermi 模型は “密度汎関数理論” のひとつと言える
- Fermion 多体系では “独立粒子描像” 的な性質がよく知られている
 - 原子核 魔法数 (閉殻構造)
 - 原子 希ガス (閉殻構造), 周期性
 - 分子 分子軌道 (例えば共有結合の結合性/反結合性軌道)
 - 固体 バンド構造
- しかし, Thomas-Fermi 模型では,
これらの殻構造 (独立粒子描像) が記述できなかった

Hartree-Fock-Slater 近似

- Hartree-Fock 法で一番数値的に大変なのは Fock 項
- Fock 項の部分で、平面波の波動関数を用いて、“密度汎関数”で記述—Thomas-Fermi-Dirac 模型の Dirac 交換項に置き換えたことに相当

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3} d\mathbf{r}$$

- Hartree-Fock 法や Hartree-Fock-Slater 法は、殻構造 (独立粒子的描像) を与えることに成功をした
- しかし、“相関”が足りないことが知られていた
相関—雑にいうと“HF 計算と厳密計算の違い”
反平行スピンの古典的相互作用以外の相互作用 (相関正孔) など
- これらの相関効果は無視できない寄与を与える (例: 水素分子の解離)
- 相互作用由来の項はすべて密度で書かれている—DFT?

Dirac. *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **26**, 374 (1930)

Slater. *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)

- Hohenberg-Kohn の定理の密度を, Slater 行列式で記述することで, 密度汎関数理論を “実現” する
- 密度だけでなく, Slater 行列式の一粒子軌道 φ_j でも変分する
- Kohn-Sham scheme は HK 定理の厳密な実現である (Eschrig)
- Universal functional F は運動エネルギー, 相互作用エネルギーを含む:
$$F = T + E_{\text{int}}$$
 - 運動エネルギー T_0 を, φ_j の運動エネルギーの和 $T_0 = \sum_j \tau_j$ で記述
 - 相互作用が既知の場合, 相互作用項 E_{int} の Hartree 項 E_{H} を避けておく
 - 交換相関汎関数を $E_{\text{xc}} = (T - T_0) + (E_{\text{int}} - E_{\text{H}})$ と定義する
- F が未知であることはまだ問題として残っているが, E_{xc} は F のほんの一部なのでさほど問題とならないと言われている
- 仮に E_{xc} がわかっていたら, $E(F)$ は厳密
- HK 定理により E_{xc} は V_{int} に対して一意に定まる

Kohn and Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

Eschrig. “The Fundamentals of Density Functional Theory” (Teubner, 1996)

- Hohenberg-Kohn の定理の密度を, Slater 行列式で記述することで, 密度汎関数理論を “実現” する
- 密度だけでなく, Slater 行列式の一粒子軌道 φ_j でも変分する
- Kohn-Sham scheme は HK 定理の厳密な実現である (Eschrig)
- Universal functional F は運動エネルギー, 相互作用エネルギーを含む:
$$F = T + E_{\text{int}} = T_0 + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}$$
 - 運動エネルギー T_0 を, φ_j の運動エネルギーの和 $T_0 = \sum_j \tau_j$ で記述
 - 相互作用が既知の場合, 相互作用項 E_{int} の Hartree 項 E_{H} を避けておく
 - 交換相関汎関数を $E_{\text{xc}} = (T - T_0) + (E_{\text{int}} - E_{\text{H}})$ と定義する
- F が未知であることはまだ問題として残っているが, E_{xc} は F のほんの一部分なのでさほど問題とならないと言われている
- 仮に E_{xc} がわかっていたら, $E(F)$ は厳密
- HK 定理により E_{xc} は V_{int} に対して一意に定まる

Kohn and Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

Eschrig. “The Fundamentals of Density Functional Theory” (Teubner, 1996)

- Hohenberg-Kohn の定理の密度を, Slater 行列式で記述することで, 密度汎関数理論を “実現” する
- 密度だけでなく, Slater 行列式の一粒子軌道 φ_j でも変分する
- Kohn-Sham scheme は HK 定理の厳密な実現である (Eschrig)
- Universal functional F は運動エネルギー, 相互作用エネルギーを含む:
$$F = T + E_{\text{int}} = T_0 + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}$$
 - 運動エネルギー T_0 を, φ_j の運動エネルギーの和 $T_0 = \sum_j \tau_j$ で記述
 - 相互作用が既知の場合, 相互作用項 E_{int} の Hartree 項 E_{H} を避けておく
 - 交換相関汎関数を $E_{\text{xc}} = (T - T_0) + (E_{\text{int}} - E_{\text{H}})$ と定義する
- F が未知であることはまだ問題として残っているが, E_{xc} は F のほんの一部分なのでさほど問題とならないと言われている
- 仮に E_{xc} がわかっていれば, $E(F)$ は厳密
- HK 定理により E_{xc} は V_{int} に対して一意に定まる
- 我々の課題は, より厳密な E_{xc} を探すこと

Kohn and Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

Eschrig. “The Fundamentals of Density Functional Theory” (Teubner, 1996)

Kohn-Sham Scheme による基底状態エネルギー E_{gs}

$$\begin{aligned} E_{\text{gs}} &= T_0[\rho_{\text{gs}}] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{H}}[\rho_{\text{gs}}] + E_{\text{xc}}[\rho_{\text{gs}}] \\ &= \sum_j \varepsilon_j - \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{gs}}(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - E_{\text{H}}[\rho_{\text{gs}}] + E_{\text{xc}}[\rho_{\text{gs}}], \end{aligned}$$

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_{\text{gs}}(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$

$$\rho_{\text{gs}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2, \quad \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r})$$

(E_{H} : Hartree 汎関数, E_{xc} : 交換相関汎関数) Kohn and Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965)

“密度汎関数理論”

本来 密度汎関数理論は、“一般にエネルギーを密度の汎関数で書いた”理論
→ Thomas-Fermi 模型も含まれる

現実 密度汎関数理論といえば、HK 定理 + KS Scheme を指すことが多い

原子核の場合はどうなのか？

- 原子核は自己束縛系 (外場がない: $V_{\text{ext}} \equiv 0$) \rightarrow HK 定理が適用不可
- 自己束縛系への HK 定理への拡張は議論されている
 \rightarrow 重心固定系での HK 定理という考え方に基づく

Engel. *Phys. Rev. C* **75**, 014306 (2007)

Barnea. *Phys. Rev. C* **76**, 067302 (2007)

Giraud, Jennings, and Barrett. *Phys. Rev. A* **78**, 032507 (2008)

原子核の場合はどうなのか？

- 原子核は自己束縛系 (外場がない: $V_{\text{ext}} \equiv 0$) \rightarrow HK 定理が適用不可
- 自己束縛系への HK 定理への拡張は議論されている
 \rightarrow 重心固定系での HK 定理という考え方に基づく
- では, 本当に “原子核での密度汎関数理論” は密度汎関数理論か？

Engel. *Phys. Rev. C* **75**, 014306 (2007)

Barnea. *Phys. Rev. C* **76**, 067302 (2007)

Giraud, Jennings, and Barrett. *Phys. Rev. A* **78**, 032507 (2008)

原子核での“密度汎関数理論”

- もともとは, 密度に依存する有効相互作用を使った Hartree-Fock 法
- 現在では, “密度依存相互作用” に戻せない EDF を使った計算も多い
→ 例えば Skyrme 力の多体相関項など (後述)
- 更に今では, 密度依存相互作用を考えずに,
対称性等から密度汎関数の形をいきなり考えている場合も

原子核での“密度汎関数理論”

- もともとは, 密度に依存する有効相互作用を使った Hartree-Fock 法
- 現在では, “密度依存相互作用” に戻せない EDF を使った計算も多い
→ 例えば Skyrme 力の多体相関項など (後述)
- 更に今では, 密度依存相互作用を考えずに,
対称性等から密度汎関数の形をいきなり考えている場合も
- 以上のことから, “原子核での密度汎関数理論” は
 - Density-dependent Hartree-Fock
 - 密度汎関数理論のどちらとも言われる

原子核での“密度汎関数理論”

- もともとは, 密度に依存する有効相互作用を使った Hartree-Fock 法
- 現在では, “密度依存相互作用” に戻せない EDF を使った計算も多い
→ 例えば Skyrme 力の多体相関項など (後述)
- 更に今では, 密度依存相互作用を考えずに,
対称性等から密度汎関数の形をいきなり考えている場合も
- 以上のことから, “原子核での密度汎関数理論” は
 - Density-dependent Hartree-Fock
 - 密度汎関数理論のどちらとも言われる
- このため, 原子核 DFT 業界では HK/KS 論文を引用することが少ない?

ここまでのまとめ

密度汎関数理論の基礎理論 Hohenberg-Kohn の定理

密度汎関数理論の実現方法 Kohn-Sham Scheme

- 仮に厳密な交換相関汎関数がわかっていたら...
 - (Slater 行列式で書かれる精度の範囲内で) 厳密な波動関数が得られる
 - この波動関数を使えば, 原理的にはすべての物理量が計算できる
- 密度汎関数理論での我々の課題
 - 我々の目標は, “多体問題を厳密に解く” ことから, “厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ” を求めることにすり替えられた
 - 交換相関汎関数の求め方は次で説明予定
- 原子核 DFT が “密度汎関数理論” かどうかは議論の余地がある

補足

- 第一原理計算とは?
- 励起状態・時間発展は?
- 一粒子軌道の意味は?

第一原理計算 (*ab initio* calculation, first-principles calculation) とは

- インプットに経験的パラメータを含まない
電子系 原子番号 と 原子の配置 のみを与える
原子核 陽子数 と 中性子数 のみを与える

電子系の第一原理計算

- 波動関数理論と密度汎関数理論の“第一原理”性
波動関数理論 ほぼ第一原理 (*ab initio*) 的な手法といえる
密度汎関数理論 汎関数の導入のところが第一原理か難しい問題
“非経験的汎関数”を用いた DFT は、
第一原理 (first-principles) であるといわれる
- 現実には“どういう基底関数を使うか”“擬ポテンシャルのカットオフ”などの経験的パラメータが (*ab initio* にも) 入ってくる

原子核の第一原理計算

- 現実的核力を使うものを *ab initio* 法とよぶ
- 殻模型計算や平均場計算は, 有効相互作用に経験的パラメータを含む
→ 第一原理とはよばれない (“微視的計算” として区別される)
- 現実的核力から構築した有効相互作用を使うとき,
ab initio (realistic) な殻模型計算などとよばれる
- *Ab initio* 密度汎関数理論の構築が目指されている

励起状態・時間発展

- 密度汎関数理論は、基底状態に対して (原理的に) 厳密であった
- 時間依存するポテンシャル $V(t)$ と時間発展する密度に対しても、HK-like 定理が示されている (Time-dependent DFT) (Runge and Gross)
- TDDFT を直接適用することで、時間発展する問題を解くことが出来る
- 励起状態に関しても、線形応答 TDDFT を用いて解くことが出来る
これは、乱雑位相近似 (RPA) と本質的に等価である

Runge and Gross. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984)

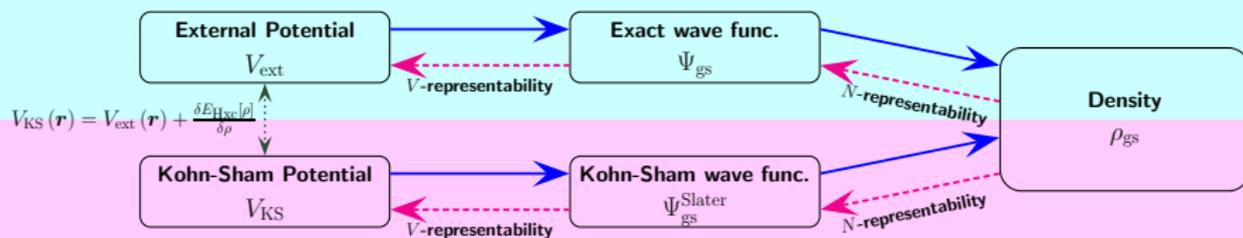
KS 一粒子軌道の意味

- Kohn-Sham 一粒子軌道やエネルギーには意味がない
- 現実には、得られた KS energy を使ってバンド構造を書き、それなりの定量性であることが多い
- KS 一粒子軌道・エネルギーと HF 一粒子軌道・エネルギーの間の関係性の議論も続いている

Stowasser and Hoffmann. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3414 (1999)

Kohn-Sham Scheme

Real system ($V_{\text{int}} \neq 0$)



① 密度汎関数理論入門

- ① 量子多体問題を解く
 - ② 密度汎関数理論前夜—Thomas-Fermi 近似と Hartree-Fock 近似
 - ③ 密度汎関数理論の基礎
 - ④ 密度汎関数理論の困難
 - ⑤ 密度汎関数理論の成功と発展
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ④ まとめ

以下では, 原則として基底状態のみを考える (一部を除く)

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

Q. で、ほんとにそんなことが出来るの？

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

Q. で、ほんとにそんなことが出来るの？

A. まあ、それなりに精度がいいものはある...

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

Q. で、ほんとにそんなことが出来るの？

A. まあ、それなりに精度がいいものはある...

Q. クーロン力なら実はラクなんですよ？

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

Q. で、ほんとにそんなことが出来るの？

A. まあ、それなりに精度がいいものはある...

Q. クーロン力なら実はラクなんですよ？

A. それがそうでもない...

Local Density Approximation (LDA)

- エネルギー密度 ε (単位粒子あたりのエネルギー) は, 密度 $\rho(\mathbf{r})$ のみに依存
- 一様電子ガスの ε に近似

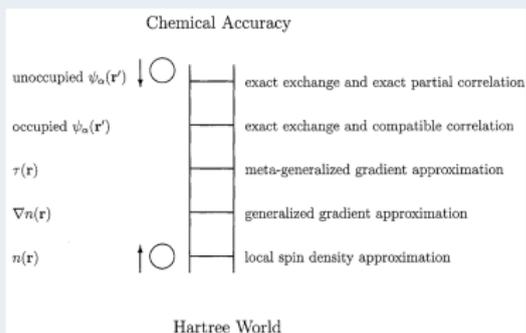
$$E_i[\rho] = \int \varepsilon_i(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (i = x, c)$$

Generalized Gradient Approximation (GGA)

- 物性物理では広く使われる手法
- エネルギー密度 ε は, 密度 $\rho(\mathbf{r})$ と, その微分 $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ のみに依存

$$E_i[\rho] = \int \varepsilon_i(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (i = x, c)$$

Jacob's Ladder



- もともとの“ヤコブの梯子”は聖書に出てくる梯子で、天と地を行き来するものらしい
- “化学的精度を得る普遍的汎関数”という天国の世界まで、**Hartree** 近似から徐々に近似精度を上げていく概念
- (余談) ところで、“上から降りてくるなにか”がいるけど、どうやって降りてくるんだろう？

Perdew and Schmidt. *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001)

電子系 (Coulomb 相互作用) の汎関数—LDA

出発点として LDA が用いられる

交換項 解析的な表式 (“Hartree-Fock-Slater 近似”) が知られている
一様電子ガスの交換エネルギーを厳密に再現する

相関項 解析的な表式は知られていないので、何かしらの近似が必要
(VWN, PZ81, PW92 など)

- ① 交換項を α 倍することで, **effective** に相関項を取り込む試み
($X\alpha$ 法)
- ② 一様電子ガスの相関エネルギーを高精度計算手法で計算し,
その結果を再現するような関数系にフィッティング
 - 現在広く使われる手法で, 通常は DMC 計算にフィッティング
 - フィッティング関数の選び方で複数のパラメータセットが存在

DMC Calc.: Ceperley and Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980)

VWN: Vosko, Wilk, and Nusair. *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980)

PZ81: Perdew and Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)

PW92: Perdew and Wang. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992)

PZ-FRG: Yokota and Naito. arXiv:2010.07172

電子系 (Coulomb 相互作用) の汎関数—Beyond LDA

- GGA は, LDA に対して $|\nabla\rho|$ の補正項を導入する (B88, PW91, PBE など)
 - 交換項も含めて, 解析的なものは知られていない
 - 物理的条件を課して, その条件を満たすようにパラメータを決める
 - 物理的条件の選び方によって, 数多くのパラメータセットが存在
 - 経験的・非経験的なものなど色々と存在
 - 分野によって“好まれる”汎関数が違う...
(量子化学: B88, 固体物理: PW91, PBE)
- 運動エネルギー密度 τ を含むもの (meta-GGA) も提唱されている
- 長距離相互作用を含むために, exact-Fock 項を“少し混ぜた”交換相関汎関数 (Hybrid) も知られている (B3LYP など)

B88: Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)

PW91: Perdew, et al. *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)

PBE: Perdew, Burke, and Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)

B3LYP: Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993)

スピン偏極自由度の導入

- スピン自由度は、2種類の密度を $\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}$ を考えることで導入
- LDA 交換汎関数 (エネルギー密度) は

$$\varepsilon_x(\rho, \zeta) = \varepsilon_x^0(\rho) + [\varepsilon_x^1(\rho) - \varepsilon_x^0(\rho)] f_{\text{LDA}x}(\zeta)$$

$$f_{\text{LDA}x}(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$$

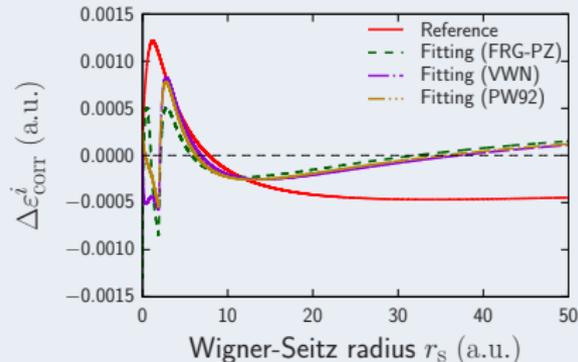
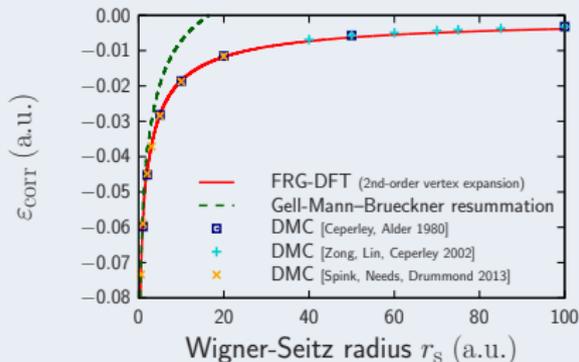
で厳密に記述される

- GGA 交換や, LDA 相関での $f(\zeta)$ は未知
→ $f_{\text{LDA}x}(\zeta)$ を用いている

($\rho = \rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$, $\zeta = \frac{\rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow}}{\rho}$, ε_x^0 : 常磁性でのエネルギー密度, ε_x^1 : 強磁性でのエネルギー密度)

困難 (1): フィッティング関数の選択

- DMC 計算による一様電子ガスの相関エネルギー $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ は、計算コストの都合上、高々10種類の密度しか計算できない
- 本来は、DMC にフィットした汎関数 (VWN, PZ81, PW92) は同じ結果を与えるべきだが、実際には結果が若干異なることも...
- 我々は FRG-DFT を用いて $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ を計算 ($r_s \in [10^{-6}, 100)$ a.u. を 65536 点!)

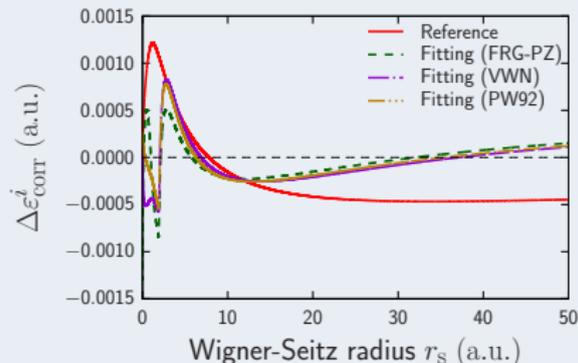
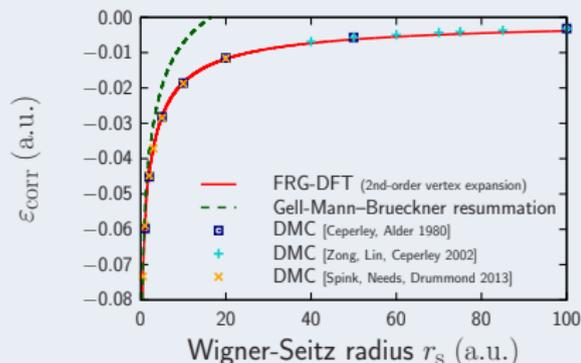


Ortiz and Ballone. *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)

Yokota and Naito. [arXiv:2010.07172](https://arxiv.org/abs/2010.07172)

困難 (1): フィッティング関数の選択

- DMC 計算による一様電子ガスの相関エネルギー $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ は、計算コストの都合上、高々10種類の密度しか計算できない
- 本来は、DMC にフィットした汎関数 (VWN, PZ81, PW92) は同じ結果を与えるべきだが、実際には結果が若干異なることも...
- 我々は FRG-DFT を用いて $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ を計算 ($r_s \in [10^{-6}, 100]$ a.u. を 65536 点!)
- “元データ $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ ” の誤差と fitting 由来の誤差が同じくらいのオーダーに

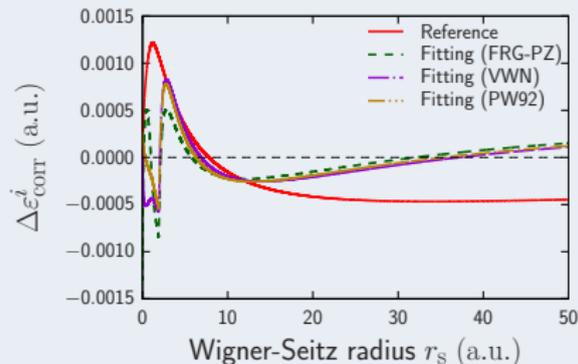
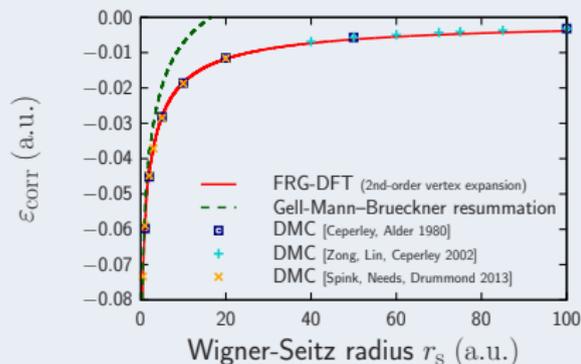


Ortiz and Ballone. *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)

Yokota and Naito. [arXiv:2010.07172](https://arxiv.org/abs/2010.07172)

困難 (1): フィッティング関数の選択

- DMC 計算による一様電子ガスの相関エネルギー $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ は、計算コストの都合上、高々10種類の密度しか計算できない
- 本来は、DMC にフィットした汎関数 (VWN, PZ81, PW92) は同じ結果を与えるべきだが、実際には結果が若干異なることも...
- 我々は FRG-DFT を用いて $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ を計算 ($r_s \in [10^{-6}, 100]$ a.u. を 65536 点!)
- “元データ $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ ” の誤差と fitting 由来の誤差が同じくらいのオーダーに
- 我々は、元データ $\varepsilon_c^{\text{LDA}}$ を直接使う “fitting-free” 法も提唱



Ortiz and Ballone. *Phys. Rev. B* **50**, 1391 (1994)

Yokota and Naito. [arXiv:2010.07172](https://arxiv.org/abs/2010.07172)

困難 (2): 長距離力などの“抜け落ちた”相互作用

- 交換相互作用は本来 non-local potential で書かれるが, LDA や GGA では local effective potential で書き直されている
- その結果, 長距離相互作用が重要な物理の記述 (分極など) がうまく記述できないことがある
- 長距離相関に由来する物理 (van der Waals 力など) も記述できない
- Hartree-Fock 法では Hartree と Fock の寄与で最終的に cancel する自己相互作用 (同一軌道間の相互作用) が生き残る
- 平均場 (1 体問題) 的記述をしているので, 多体相関が重要になる物理 (d/f -電子系などの強相関電子系) の記述がうまくいかないことも

疑問: 仮にいろいろな密度がわかったら, EDF は構築できるのか

- ρ_{gs} と V_{KS} は 1 対 1 対応があるため, ρ_{gs} から V_{KS} は導ける
—Inverse Kohn-Sham (IKS) 法 (1993 年頃提唱)
- 実験的 or 波動関数理論で得た ρ_{gs} から V_{KS} を導くことは出来るが, 汎関数 E_{xc} には戻れなかった
- 近年, 2 つのアプローチが提唱された
 - IKS と密度汎関数摂動理論 (DFPT) を組み合わせて, “既存の汎関数を改善” する手法 (IKS-DFPT)
 - 機械学習 (neural network) を用いる方法

IKS-DFPT: [Naito, Ohashi, and Liang. *J. Phys. B* **52**, 245003 \(2019\)](#)

NN: [Nagai, Akashi, Sasaki, and Tsuneyuki. *J. Chem. Phys.* **148**, 241737 \(2018\)](#)

NN: [Nagai, Akashi, and Sugino. *Npj Comput. Mater.* **6**, 43 \(2020\)](#)

断熱接続を用いたエネルギー汎関数の記述

- 相互作用 V_{int} を徐々に導入する
→ $\lambda \in [0, 1]$ を用いて, 系の相互作用を λV_{int} とする
- 密度は λ の変化の途中で固定しておく $\rho_\lambda \equiv \rho$ (for all λ)
- 密度を固定するように外場を変化させる: $V_{\text{ext}\lambda}$ ($V_{\text{ext}0} \equiv V_{\text{KS}}, V_{\text{ext}1} \equiv V_{\text{ext}}$)
- このような手法に基づいて汎関数を導く試みもあるが, 往々にして軌道依存汎関数になり計算コストが重い
- 京都グループが開発した FRG-DFT も本質的には同じセットアップ
 - λ 依存性を汎関数くりこみ群を使って処理
 - 有効作用の段階で密度汎関数 → 軌道依存性が出ていない

Harris and Jones. *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974)

Gunnarsson and Lundqvist. *Phys. Rev. B* **13**, 4272 (1975)

Langreth and Perdew. *Phys. Rev. B* **15**, 2884 (1977)

Yang. *J. Chem. Phys.* **109**, 10107 (1998)

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ”を求めることにすり替えられた

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ” を求めることにすり替えられた

Q. 原子核では有効相互作用すら未知では？

密度汎関数理論での我々の課題

我々の目標は、“多体問題を厳密に解く”ことから、
“厳密な交換相関汎関数 E_{xc} ” を求めることにすり替えられた

Q. 原子核では有効相互作用すら未知では？

A. そのとおり...なので, $E_H + E_{xc}$ を考える

どうやって汎関数を求めるか—原子核編

電子系のとくと異なり, そもそも有効相互作用が未知 $\rightarrow E_H$ すら未知

① 有効相互作用に, ある形を仮定

Skyrme 中心力成分は δ 関数型 & $\Delta \delta(\mathbf{r}_{ij})$,

スピン軌道力は $\Delta \delta(\mathbf{r}_{ij})$ (テンソル力を含む拡張もある)

Gogny 中心力成分は Gaussian 型, スピン軌道力は $\Delta \delta(\mathbf{r}_{ij})$

M3Y 中心力, スピン軌道力, テンソル力すべて Yukawa 型

Fayans LDA とその補正項という形で書かれる

BCPM LDA とその補正項という形で書かれる

Relativistic 中間子 ($\pi, \rho, \omega, \sigma$) の交換力で記述

結合定数に密度依存性などをもたせる (Walecka model)

② 実験値 ($E_{\text{bin}}, \langle r^2 \rangle_{\text{ch}}$) や一様核子ガス (核物質) からパラメータ決定

Skyrme: Vautherin and Brink. *Phys. Rev. C* **5**, 626 (1972)

Gogny: Dechargé and Gogny. *Phys. Rev. C* **21**, 1568 (1980)

Fayans: Fayans. *JETP Lett.* **68**, 169 (1998)

BCPM: Baldo, Robledo, Schuck, and Viñas. *Phys. Rev. C* **87**, 064305 (2013)

Rel.: Serot and Walecka. *Adv. Nucl. Phys.* **16**, 1 (1986)

Skyrme Effective Interaction

$$V(\mathbf{r}) = t_0 (1 + x_0 P_\sigma) \delta(\mathbf{r}) + \frac{t_1}{2} (1 + x_1 P_\sigma) \left[\mathbf{k}^{\dagger 2} \delta(\mathbf{r}) + \delta(\mathbf{r}) \mathbf{k}^2 \right] \\ + t_2 (1 + x_2 P_\sigma) \mathbf{k}^{\dagger} \cdot \delta(\mathbf{r}) \mathbf{k} + \frac{t_3}{6} (1 + x_3 P_\sigma) \delta(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{R})]^\alpha \\ + iW_0 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}^{\dagger} \times \delta(\mathbf{r}) \mathbf{k},$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{R} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{k} = \frac{i}{2} (\nabla_1 - \nabla_2),$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2, \quad P_\sigma = \frac{1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2}{2}$$

t_0-t_3, x_0-x_3, W_0 がパラメータ

Skyrme. *Nucl. Phys.* **9**, 615 (1958)

Skyrme-Hartree-Fock/Skyrme DFT 計算

- $E[\rho_p, \rho_n] = T_0 + E_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n] + E_{\text{Coul}}[\rho_{\text{ch}}]$
- E_{nucl} は Skyrme 力から Hartree-Fock 計算で導く (補正を加えることも)
- E_{Coul} は通常は Hartree-Fock-Slater 近似 (LDA 交換) を用いる

Skyrme Energy Density (単位体積あたりのエネルギー)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n] = & \frac{t_0}{2} \left[\left(\frac{x_0}{2} + 1 \right) \rho^2 - \left(x_0 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau}^2 \right] + \frac{t_1}{4} \left[\left(\frac{x_1}{2} + 1 \right) \rho t - \left(x_1 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau} t_{\tau} \right] \\
 & + \frac{t_2}{4} \left[\left(\frac{x_2}{2} + 1 \right) \rho t - \left(x_2 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau} t_{\tau} \right] - \frac{3t_1}{16} \left[\left(\frac{x_1}{2} + 1 \right) \rho \Delta \rho + \left(x_1 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau} \Delta \rho_{\tau} \right] \\
 & + \frac{t_2}{16} \left[\left(\frac{x_2}{2} + 1 \right) \rho \Delta \rho + \left(x_2 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau} \Delta \rho_{\tau} \right] + \frac{t_3}{12} \left[\left(\frac{x_3}{2} + 1 \right) \rho^2 - \left(x_3 + \frac{1}{2} \right) \sum_{\tau} \rho_{\tau}^2 \right] \rho^{\alpha} \\
 & - \frac{\theta_{\text{SO}}}{8} (t_1 x_1 + t_2 x_2) \sum_{\tau} \mathbf{J}_{\tau}^2 - \frac{\theta_{\text{SO}}}{16} [t_1 (x_1 - 1) + t_2 (x_2 + 1)] \mathbf{J}_n \cdot \mathbf{J}_p \\
 & - \frac{W_0}{2} \rho \nabla \cdot \mathbf{J} - \frac{W_0'}{2} \sum_{\tau} \rho_{\tau} \cdot \mathbf{J}_{\tau},
 \end{aligned}$$

$$E_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n] = \int \mathcal{E}_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n](\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$\tau = p, n$, θ_{SO} : switch of \mathbf{J}^2 -term, $\rho(\mathbf{r}) = \sum |\varphi_j(\mathbf{r})|^2$, $t(\mathbf{r}) = \sum |\nabla \varphi_j(\mathbf{r})|^2$, $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sum \varphi_j^{\dagger}(\mathbf{r}) \boldsymbol{\sigma} \times \nabla \varphi_j(\mathbf{r})$

Reinhard, Dean, Nazarewicz, *et al.* *Phys. Rev. C* **60**, 014316 (1999)

Stoitsov, Dobaczewski, Nazarewicz, and Ring. *Comput. Phys. Commun.* **167**, 43 (2005)

Stoitsov, Kortelainen, Bogner, *et al.* *Phys. Rev. C* **82**, 054307 (2010)

究極の EDF に向けた取り組み

- “究極の” EDF を目指す取り組みが現在活発に行われている
- SciDAC UNEDF Collaboration (米国エネルギー省予算プロジェクト) では, Skyrme-type の高精度の汎関数 “UNEDF series” を開発

UNEDF Collab. *Comput. Sci. Commun.* **184**, 2235 (2013)

第一原理 EDF に向けた取り組み

- 今のところ, 原子核 EDF は経験的で, 第一原理的ではないが, 第一原理 EDF の構築の試みも様々なグループで行われている
- 例えば, ミラノグループの開発した Skyrme 汎関数 “SAMi” series の Tensor 力や, アイソスピン非対称力部分は第一原理的に決定
 - テンソル力強度は, proton-neutron drop を用いて決定
 - CIB 強度は, nuclear matter を用いて決定
- CDFT の文脈でも, テンソル力の強度を第一原理的に決定する試み

SAMi-T: Shen, Colò, and Roca-Maza. *Phys. Rev. C* **99**, 034322 (2019)

CIB part of SAMi-ISB: Roca-Maza, Colò, and Sagawa. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 202501 (2018)

CDFT: Wang. Ph. D. Thesis (Lanzhou University) (2018)

かんたんまとめ

- 広く使われる汎関数の近似法として、局所密度近似 (LDA), 一般化勾配近似 (GGA) がある
- 電子系の LDA 相関汎関数は, 通常は DMC 計算に fit して作られる
- 電子系の GGA 汎関数では, 物理的条件を課して導出する
- 原子核の汎関数は, 第一原理的なものはまだ作られていないが, *ab initio* 汎関数を目指した取り組みが続いている
- 汎関数の系統的な精度向上の方法は未だ知られていない

① 密度汎関数理論入門

- ① 量子多体問題を解く
 - ② 密度汎関数理論前夜—Thomas-Fermi 近似と Hartree-Fock 近似
 - ③ 密度汎関数理論の基礎
 - ④ 密度汎関数理論の困難
 - ⑤ 密度汎関数理論の成功と発展
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
 - ④ まとめ

おことわり

- 密度汎関数理論では, 非常に多くの成果が得られている
- 本講演では, “内藤の身近なところ” に関連するいい結果について, 独断と偏見でいくつかを選択して紹介します

電子系 密度汎関数理論

問題のセットアップ

考える粒子 電子 (全電子 or 価電子)

相互作用 電子間クーロン力

外場 イオン (原子核) が作るクーロン外場

“生” の外場 $-Z/r$

または “内殻電子を考慮した” 外場 (擬ポテンシャル)

擬ポテンシャルとは

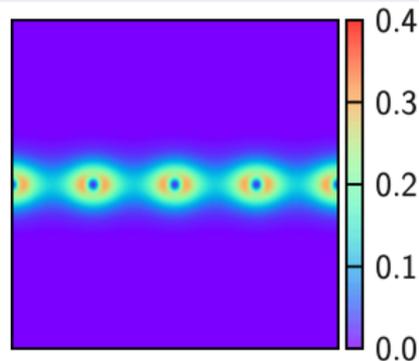
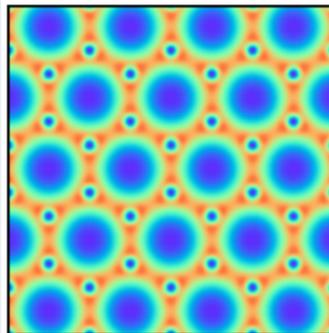
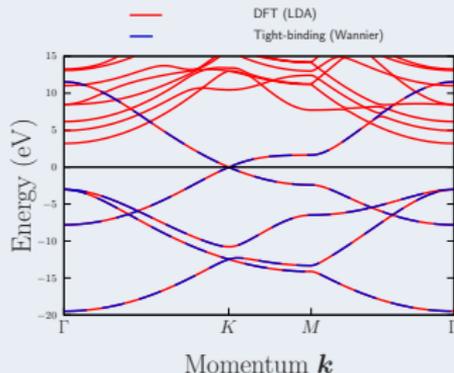
- 内殻電子を考慮した“価電子のための有効外場”
- 価電子のみを考慮することで、計算コストの削減が可能
- 更に、内殻電子はかなり原子核近傍に局在している
→ 価電子のみを考慮することでスケールの切り分けが可能
(数値安定性も向上)
- 単原子の全電子計算における ε_j および φ_j を再現するように作られる
(ただし φ_j はカットオフ半径より外側のみ)
- 様々な構築方法があるが今回は省略 (たとえば Martin を参照)
- カットオフ半径などの経験的パラメータの決定のため、
擬ポテンシャルの構築にはかなり技術と経験が必要
(そのため、普通はデータベースを参照する)

Bachelet, Hamann, and M. Schlüter. *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)

Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990)

Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)

強束縛模型 (Tight-binding Model) との橋渡し



- DFT を用いると、バンド構造 (左赤線) や電子密度分布 (右図) や、その他物理量を、見てきたように、実験したかのように確認できる
- しかし、物理を理解する上では、複雑すぎて手に負えないことがある
- Tight-binding model の matrix elements (hopping parameter t など) を DFT 計算結果を再現するように求めることが出来る (左青線)
第一原理的なモデル

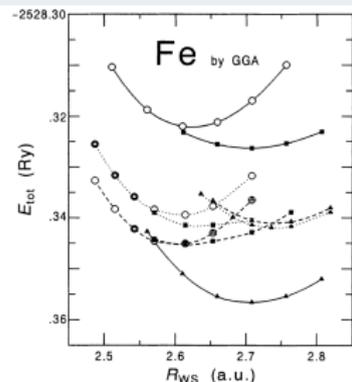
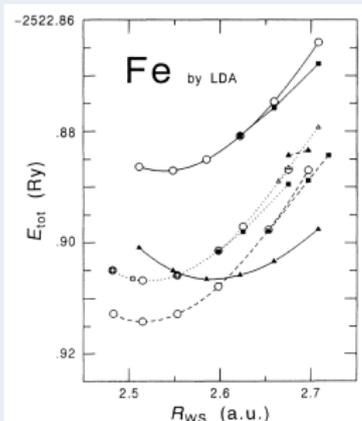
QUANTUM ESPRESSO (DFT) および WANNIER90 を用いて計算, LDA PZ81 汎関数を使用

鉄の結晶構造の予言

- 常温での鉄の結晶構造は“強磁性 体心立方格子 (BCC)”
- LDA 汎関数 (PZ81) を用いると, “非磁性 六方最密充填 (HCP)”
- GGA 汎関数 (PW86) を用いると, “強磁性 体心立方格子 (BCC)”
- この計算の成功は, DFT が広く使われるキッカケのひとつ

● 凡例

実線	体心立方格子 (BCC)
点線	面心立方格子 (FCC)
破線	六方最密充填 (HCP)
丸	非磁性
三角	強磁性
四角	反強磁性
Filled	High spin
Empty	Low spin



Asada and Terakura. *Phys. Rev. B* **46**, 13599 (1992)

ペアリング自由度の導入

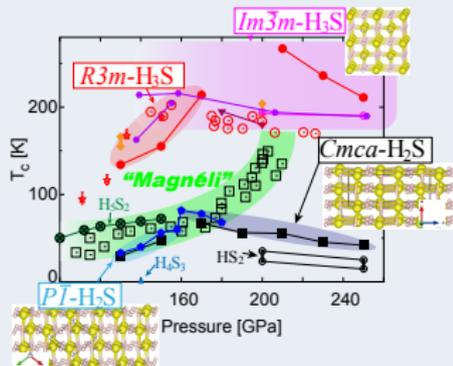
- 超伝導—物性物理 (固体物理) の重要な話題のひとつ
- 2つの電子がペア (Cooper pair) を組んで起きる現象
- 第一原理による超伝導の記述—“超伝導 DFT (SCDFT)”
- “SCDFT 版 HK 定理” として “Oliveira-Gross-Kohn の定理” がある
 - 通常の電子密度 ρ , 異常電子密度 χ , 原子核 (イオン) の密度 Γ
 - 電子に対する外場 V_{ext}^e , ペアポテンシャル Δ , イオンに対する外場 V_{ext}^Nの間に 1 対 1 対応がある
- ここから次の 3 式が得られる
 - “Kohn-Sham-Bogoliubov-de Gennes 方程式” (2 式)
 - “イオンに対する Born-Oppenheimer 方程式”
- エネルギースケールで切り分け, 次の 3 式を逐次解くことに帰着
 - ① (Normal state) Kohn-Sham 方程式
 - ② Born-Oppenheimer 方程式
 - ③ Anomalous density に関する方程式

Oliveira, Gross, and Kohn. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2430 (1988)

Lüders, Marques, et al. *Phys. Rev. B* **72**, 024545 (2005)

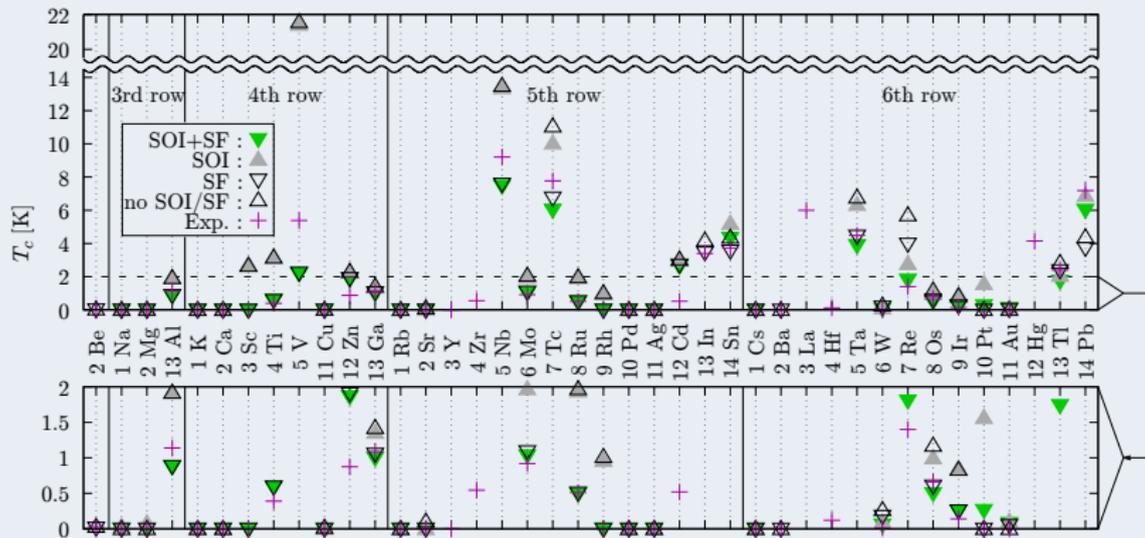
超伝導転移温度の予言と構造予測

- 硫化水素が高圧下で高温超伝導を示すことが報告された (200 GPa 程度で $T_c \approx 200$ K)
- 冷却・加圧方法によって, T_c が異なる
- 超伝導相では H_3S 組成である可能性が X 線回折で示唆された



- DFT 計算による結晶構造探索により, H_2S - H_3S の中間相が各種発見
- SCDFT によるそれらの転移温度 T_c の計算値は実験結果をよく再現
Drozdov, Erements, Troyan, Ksenofontov, and Shylin. *Nature* **525**, 73 (2015)
Akashi, Sano, Arita, and Tsuneyuki. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 075503 (2016)

超伝導転移温度の系統的計算とメカニズムの解明



- 超伝導転移温度を SCDFT で系統的に計算
- 様々な Cooper pair 生成メカニズム
(スピン軌道相互作用 (SOI) やスピンゆらぎ (SF)) の T_c への寄与を検討

Kawamura, Hizume, and Ozaki. *Phys. Rev. B* **101**, 134511 (2020)

原子核 密度汎関数理論

問題のセットアップ

考える粒子 陽子と中性子 (核子) (全核子)

相互作用 核子間の核力 (有効核力), 陽子間クーロン力

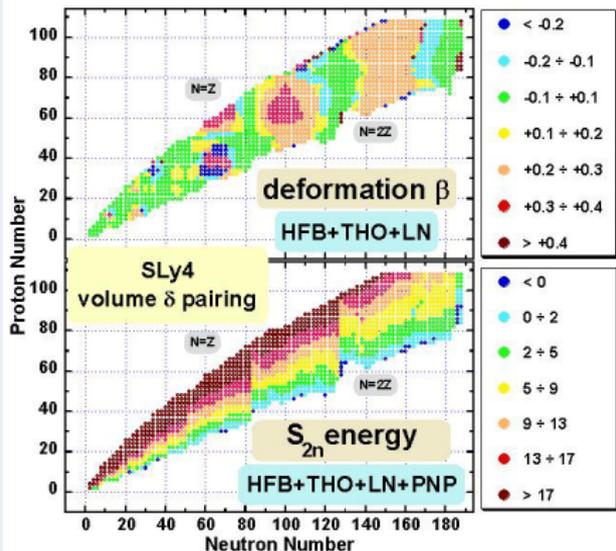
外場 なし

原子核密度汎関数法へのペアリングの導入

- 原子核構造でも核子間のペアリング (Cooper pair) は重要
特に陽子・陽子間, 中性子・中性子間
- したがって, 原子核構造計算でもペアリングの考慮は必要
- 本質的には SCDFT と同様に計算している
 - BCS 方程式よりも一般的な
“Hartree-Fock-Bogoliubov (HFB) 方程式” を解くことが多い
 (“Hartree-Fock + BCS” を解くこともある)
 - ペアリング強度を自己無撞着に決めることは出来ず,
インプットとして強度を与える

Dobaczewski, Flocard, and Treiner. *Nucl. Phys. A* **422**, 103 (1984)

核図表全体での計算

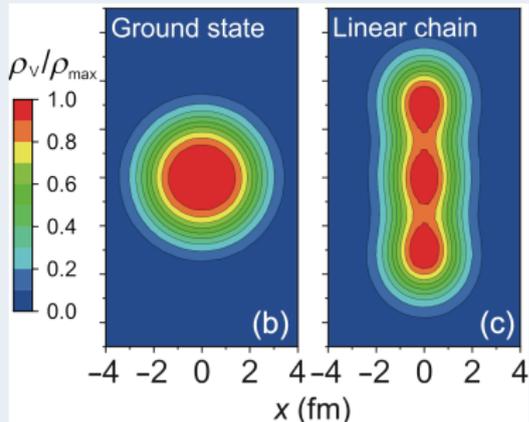


- 2000年代初頭, 偶偶核に対する効率的な計算コードが開発 (HFBTHO)
→ 核図表全域での計算が達成
- 汎関数の改善も進んでいる
 - ちょっと前の汎関数 (1998 SLy4) 4.80 MeV
 - 最近の汎関数 (2010 UNEDF0) 1.45 MeV

Stoitsov, Dobaczewski, Nazarewicz, Pittel, and Dean. *Phys. Rev. C* **68**, 054312 (2003)

Kortelainen, Lesinski, Moré, *et al.* *Phys. Rev. C* **82**, 024313 (2010)

密度汎関数理論に基づくクラスター構造計算



- ^{12}C など $N = Z$ 偶偶核では, α クラスター構造が存在
- 通常は, クラスターモデルなどで解析
- 高角運動量状態に制限することで, α クラスター構造も計算可能に (constraint を有効外場として導入—“cranking”)

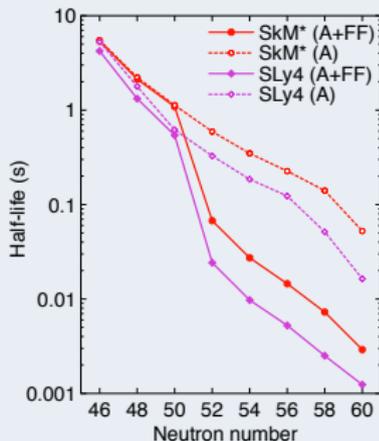
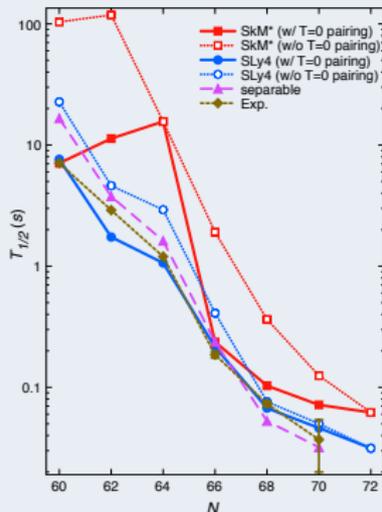
Ichikawa, Maruhn, Itagaki, and Ohkubo. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 112501 (2011)

Zhao, Itagaki, and Meng. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 025501 (2015)

Ren, Zhang, Zhao, Itagaki, Maruhn, and Meng. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **62**, 112062 (2019)

Ren, Zhao, and Meng. *Phys. Lett. B* **801**, 135194 (2020)

β 崩壊半減期の計算の改善 (e.g. 左: Zr 同位体, 右: Ni 同位体)



- β 崩壊半減期の計算は“それなりに合う”が、無視できないズレも...
- $T = 0$ pairing, First-forbidden 遷移などを導入することで、改善するように

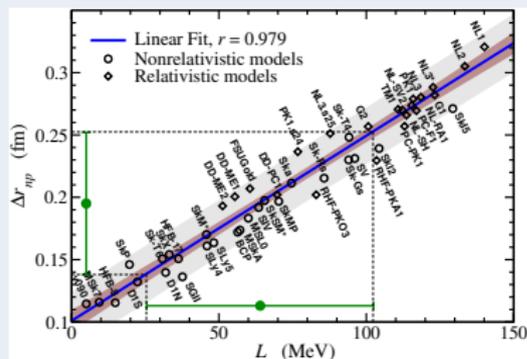
Yoshida. *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2013**, 113D02 (2013)

Yoshida. *Phys. Rev. C* **100**, 024316 (2019)

核物質の性質 (symmetry slope L) と中性子スキン厚 ΔR_{np} の関係性

$$\Delta R_{np} = a + bL, \quad E_{\text{sym}}(\rho) = J + L \left(\frac{\rho - \rho_0}{3\rho_0} \right) + \frac{1}{2} K_{\infty} \left(\frac{\rho - \rho_0}{3\rho_0} \right)^2 + \dots$$

- 原子核の対称エネルギーの性質 L は実験的には直接測定できないが、核力の性質として重要な情報
- 理論的には広い幅で予測されている (30–90 MeV)
- 中性子スキン ΔR_{np} (中性子と陽子の分布半径の差) は実験的に測定可能になりつつある
- DFT 計算による系統的な計算から、 ΔR_{np} と L の関係性が明らかに



Roca-Maza, Centelles, Viñas, and Warda. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 252501 (2011)

かんたんなまとめ (?)

- 密度汎関数理論では, 汎関数の構築という大きな困難があるものの, 実際上は非常に良い結果を与えることが多い
(もちろん, DFT では解くのが困難な問題も多くある)
- 密度汎関数理論を用いることで, 多くの物理が明らかになりつつある

電子系 DFT で今取り組まれている/認識されている課題 (一部)

- より効率的な計算手法はないのか
 - $O(N)$ 法
 - 実空間での計算
- DFT そのものに関すること
 - 長距離相互作用をより正しく取り込めないのか?
 - d/f 電子系などの局在性を正確に, 第一原理的に議論できないのか?
- 汎関数に関連すること
 - より“物理的に正しい” GGA 汎関数は? どの ansätze が正しいのか?
 - 逆問題を用いた手法—密度から, より正確な汎関数を作れないか?
 - 汎関数くりこみ群を用いた手法はどこまで出来るのか?
- 計算手法について
 - すべての物理現象は計算で再現できるのか?
 - すべての物理量は計算可能になるのか?

原子核 DFT で今取り組まれている/認識されている課題 (一部)

- 汎関数に関すること
 - 現状: 240 種類以上の Skyrme 汎関数—“Skyrme Zoo”!!
不安定核領域などで大きな違いが...
 - より精度の高い汎関数は作れないか?
cf. 質量公式 (FRDM, KTUY, WS4, Bayesian etc) では $O(100)$ keV 精度
 - 完全に第一原理的な密度汎関数は作れないか?
- 計算手法に関すること
 - 奇数質量核や奇奇核の計算手法
 - pn ペアリングの導入
 - 破れた対称性 (アイソスピン対称性など) の回復
- 精度良く α, β 崩壊は計算できるのか?
- 中性子過剰核での魔法数や、中性子ハローはより正確に計算可能か?

原子核 DFT で今取り組まれている/認識されている課題 (一部)

- 汎関数に関すること
 - 現状: 240 種類以上の Skyrme 汎関数—“Skyrme Zoo”!!
不安定核領域などで大きな違いが...
 - より精度の高い汎関数は作れないか?
cf. 質量公式 (FRDM, KTUY, WS4, Bayesian etc) では $O(100)$ keV 精度
 - 完全に第一原理的な密度汎関数は作れないか?
- 計算手法に関すること
 - 奇数質量核や奇奇核の計算手法
 - pn ペアリングの導入
 - 破れた対称性 (アイソスピン対称性など) の回復
- 精度良く α, β 崩壊は計算できるのか?
- 中性子過剰核での魔法数や、中性子ハローはより正確に計算可能か?

このように、DFT は大きく成功している一方、まだ課題も山積み...

(電子系) 超重元素の電子状態

- 1 密度汎関数理論入門
- 2 (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- 3 (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- 4 まとめ

Naito, Akashi, Liang, and Tsuneyuki. *J. Phys. B* **53**, 215002 (2020)

Hartree 原子単位系

$$a_B = e = 4\pi\epsilon_0 = \hbar = m_e = 1, \quad 1 \text{ Hartree} \simeq 27.211 \text{ eV}$$

元素周期表

- Mendelejev が 1869 年に提唱 (151 年前!)



(2019 年: ユネスコ 国際周期表年)

- “似た性質” の元素が縦の列 (族) に並ぶ
→ 価電子の電子配置が同じ

元素周期表

- Mendelejev が 1869 年に提唱 (151 年前!)



(2019 年: ユネスコ 国際周期表年)

- “似た性質” の元素が縦の列 (族) に並ぶ
→ 価電子の電子配置が同じ
- 超重元素の合成により, 周期表が “拡張” されている
- が, 超重元素の化学的性質を無視して順番においている
→

元素周期表

- Mendelejev が 1869 年に提唱 (151 年前!)



(2019 年: ユネスコ 国際周期表年)

- “似た性質” の元素が縦の列 (族) に並ぶ
→ 価電子の電子配置が同じ
- 超重元素の合成により, 周期表が “拡張” されている
- が, 超重元素の化学的性質を無視して順番においている
→ **果たして, 周期表は “周期的” なのだろうか?**

元素周期表

- Mendelejev が 1869 年に提唱 (151 年前!)



(2019 年: ユネスコ 国際周期表年)

- “似た性質” の元素が縦の列 (族) に並ぶ
→ 価電子の電子配置が同じ
- 超重元素の合成により, 周期表が “拡張” されている
- が, 超重元素の化学的性質を無視して順番においている
→ 果たして, 周期表は “周期的” なのだろうか?

超重元素の性質を考慮した周期表をちゃんと作り直したい!!

超重元素の発見と化学実験



- $Z \leq 118$ の超重元素原子核は既に合成に成功している
- これらの化学的性質の測定に関する研究も進んでおり、Sg ($Z = 106$) まではそこそこ多くの実験結果が揃っている
- Bh ($Z = 107$), Hs ($Z = 108$), Cn ($Z = 112$), Nh ($Z = 113$), Fl ($Z = 114$) の気相化学実験の結果も少し報告されている
- 超重元素の化学実験は各国で広く行われている (日本: 理研, 原研)

左: 2016/12/01 記者会見の写真—理研ウェブページより

右: 2019/12/05 国際周期表年クロージングセレモニー (at 東京プリンスホテル) にて

(電子系) 超重元素の電子状態

^{103}Lr のイオン化エネルギーの測定 (原研 タンデム加速器)

- ^{103}Lr の第一イオン化エネルギーの測定結果: 4.96 eV
- この結果は、他のランタノイド・アクチノイドとの振る舞いが違う

Sato *et al.* *Nature* **520**, 209 (2015)

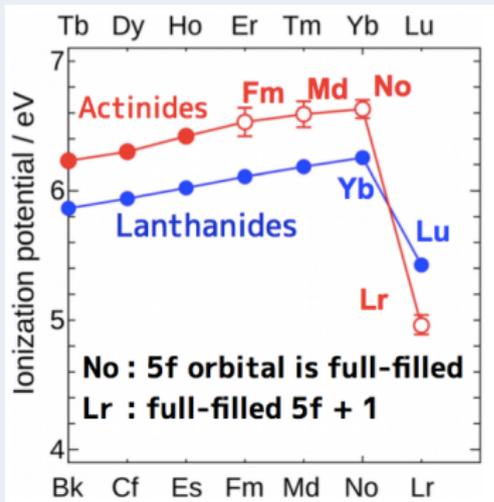


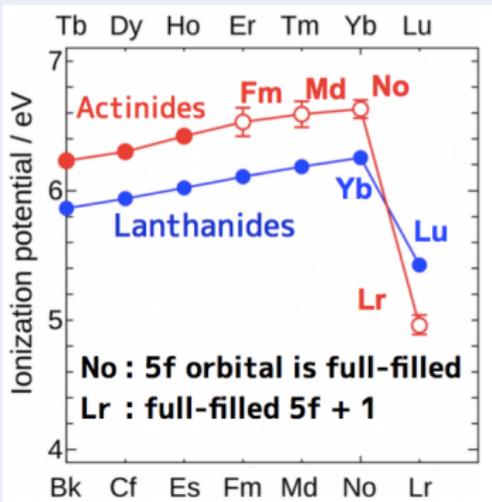
Figure from slide of JPS meeting 2017, Osaka (T. Sato)

(電子系) 超重元素の電子状態

^{103}Lr のイオン化エネルギーの測定 (原研 タンデム加速器)

- ^{103}Lr の第一イオン化エネルギーの測定結果: 4.96 eV
- この結果は, 他のランタノイド・アクチノイドとの振る舞いが違う

Sato *et al.* *Nature* **520**, 209 (2015)



“would perhaps Lu and Lr
better belong to the *d* block”

48th IUPAC Council Meeting Final Agenda Book

→ ランタノイド, アクチノイドは手前まで

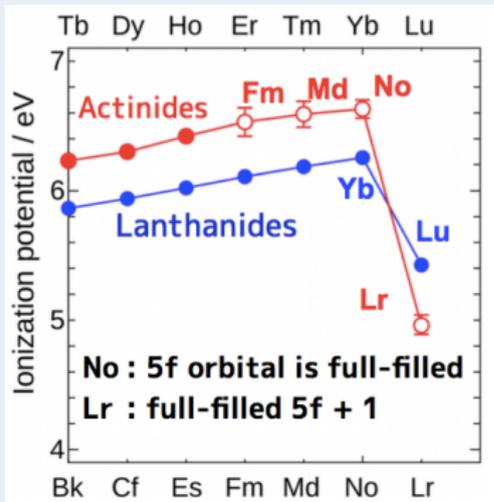
Figure from slide of JPS meeting 2017, Osaka (T. Sato)

(電子系) 超重元素の電子状態

^{103}Lr のイオン化エネルギーの測定 (原研 タンデム加速器)

- ^{103}Lr の第一イオン化エネルギーの測定結果: 4.96 eV
- この結果は, 他のランタノイド・アクチノイドとの振る舞いが違う

Sato *et al.* *Nature* **520**, 209 (2015)



“would perhaps Lu and Lr
better belong to the *d* block”

48th IUPAC Council Meeting Final Agenda Book

→ ランタノイド, アクチノイドは手前まで

→ 周期表が変わる?!?!

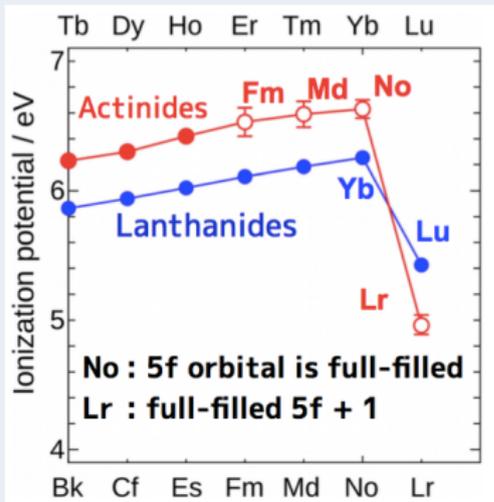
Figure from slide of JPS meeting 2017, Osaka (T. Sato)

(電子系) 超重元素の電子状態

^{103}Lr のイオン化エネルギーの測定 (原研 タンデム加速器)

- ^{103}Lr の第一イオン化エネルギーの測定結果: 4.96 eV
- この結果は, 他のランタノイド・アクチノイドとの振る舞いが違う

Sato *et al.* *Nature* **520**, 209 (2015)



“would perhaps Lu and Lr
better belong to the *d* block”

48th IUPAC Council Meeting Final Agenda Book

→ ランタノイド, アクチノイドは手前まで

→ 周期表が変わる?!?!

Lu と Lr の逆転は説明されていない

Figure from slide of JPS meeting 2017, Osaka (T. Sato)

理論的な先行研究 (元素周期表の予言)

- Dirac-Hartree-Fock による電子配置による元素周期表の予言が存在 (Coulomb 力のみを考慮)

Periodic Table 1-172

Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Orbitals																					
1	1 H	2 He											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	2 He	1s																				
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		2s2p																				
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		3s3p																				
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		4s3d4p																				
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		5s4d5p																				
6	55 Cs	56 Ba	57-71 La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		6s5d6p																				
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		7s6d7p																				
8	119	120	121-137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172		8s7d8p
9	165	166											167	168						9s9p																				
6																				4f																				
7																				5f																				
8																				6f																				
8	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138		5g																				

Pyykkö. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 161 (2011)

- この周期表は近年の実験を説明しない
- これらの元素の化学的・物理的性質は??

理論的な先行研究 (個々の原子・分子の性質計算)

- 波動関数理論による理論計算は存在 (Pershina, Eides ら)
- これらの計算では, Coulomb 力に対する有限光速補正も考慮
- 実験値をよく再現しているが...
 - 値そのものは議論されているが, 物理的メカニズムの議論がない
 - 計算コストが大きいため, 系統的な議論が大変
 - 大規模な物質 (分子, 固体) の計算に不向き

Coulomb 相互作用の補正—Breit 補正 (Current-current, retardation)

電子間の Coulomb interaction $V_C = 1/r_{12}$ に対する補正項

$$V_B(\mathbf{r}_{12}) = -e^2 \left[\frac{\mathbf{c}\alpha_1 \cdot \mathbf{c}\alpha_2}{2c^2 r_{12}} + \frac{(\mathbf{c}\alpha_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{c}\alpha_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{2c^2 r_{12}^3} \right]$$

(1-photon exchange での $O(1/c^2)$ 補正)

($\mathbf{c}\alpha \sim \mathbf{v}$ であるので, 分母の c^2 が残る)

- 周期表を予測しなおしたい!
(とりあえず) 電子配置がほしい
- 超重元素の化学的性質は??
イオン化エネルギー, 電子親和力, 沸点, 融点 ...
- 超重元素の固体の性質は??
← 実験ではできない! 計算物理の強みの見せどころ!
- 電子系の中での相対論効果・QED 効果を系統的に知りたい
超重元素はこれらに対する “Exotic” なシステム

これらを, 統一した視点で議論したい!!

- 周期表を予測しなおしたい!
(とりあえず) 電子配置がほしい
- 超重元素の化学的性質は??
イオン化エネルギー, 電子親和力, 沸点, 融点 ...
- 超重元素の固体の性質は??
← 実験ではできない! 計算物理の強みの見せどころ!
- 電子系の中での相対論効果・QED 効果を系統的に知りたい
超重元素はこれらに対する “Exotic” なシステム

これらを, 統一した視点で議論したい!!

有限光速補正 を考慮した 相対論的密度汎関数理論 (DFT)

- 周期表を予測しなおしたい!
(とりあえず) 電子配置がほしい
- 超重元素の化学的性質は??
イオン化エネルギー, 電子親和力, 沸点, 融点 ...
- 超重元素の固体の性質は??
← 実験ではできない! 計算物理の強みの見せどころ!
- 電子系の中での相対論効果・QED 効果を系統的に知りたい
超重元素はこれらに対する “Exotic” なシステム

Dirac Hamiltonian に対する DFT
これらを, 統一した視点で議論したい!!

有限光速補正 を考慮した 相対論的密度汎関数理論 (DFT)

- 周期表を予測しなおしたい!
(とりあえず) 電子配置がほしい
- 超重元素の化学的性質は??
イオン化エネルギー, 電子親和力, 沸点, 融点 ...
- 超重元素の固体の性質は??
← 実験ではできない! 計算物理の強みの見せどころ!
- 電子系の中での相対論効果・QED 効果を系統的に知りたい
超重元素はこれらに対する “Exotic” なシステム

Dirac Hamiltonian に対する DFT
これらを, 統一した視点で議論したい!!

有限光速補正 を考慮した 相対論的密度汎関数理論 (DFT)

V_{int} に有限光速補正を考慮

何を考慮するか

- Dirac Hamiltonian 由来の相対論効果
- 電磁気力由来の相対論・QED 効果のうち $O((Z\alpha)^2)$ のもの ($c < \infty$ による Coulomb 力に対する補正, Coulomb 力は $O(Z\alpha)$)

外場 V_{ext} m_e/M_{Nucl} も寄与 \rightarrow 非常に小さい

相互作用 V_{int} 相対論補正 $Z\alpha$ のみに依存: Breit 項

QED 補正 α と $Z\alpha$ に依存: 真空偏極, 自己エネルギー

Eides, Grotch, and Shelyuto. *Phys. Rep.* **342**, 63 (2001)

\rightarrow “同じ $Z\alpha$ のオーダー” でも, QED 補正は相対論補正の 1/137

結論 (First Step)

電磁気力由来の補正項 相対論補正 (Breit 補正) のみを取り込めばよい

Dirac 方程式由来の補正項 $\alpha^2 \sim 1/c^2$ のみを取り込めばよい (詳細後述)

\rightarrow これは波動関数法での先行研究と同様の枠組み

真空偏極は今後, 有効ポテンシャル (Uehling potential) を用いて導入

考慮するもの

Hamiltonian Dirac 方程式 → FW 変換

Exchange-Correlation E_{xc} Coulomb-Breit 相互作用で構築
→ LDA を本研究では使用 (既知)

Hartree E_H Coulomb-Breit 相互作用で構築
→ 知られていないので本研究で導出

Coulomb-Breit 相互作用を考慮した GGA は知られていない

Dirac 方程式の扱い方

- Dirac 方程式をそのまま解くと, 問題点が生じる
 - 計算コストが大きい
 - Breit 補正の Hartree term が密度だけで書けない
 - E_{xc} は “運動エネルギー項と V_{int} の組み合わせ” に対し一意だが, Dirac operator に対する E_{xc} は知られていない (Coulomb でも)
→ 本来は使えない (ただし, どれくらいのズレが生じるかは未知)
- Non-relativistic reduction (Foldy-Wouthuysen 変換) を使用

$$H = - \sum_j \frac{1}{2} \Delta_j - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} + \sum_j V'_1(\mathbf{r}_j) + V'_2$$

補正項 (一般の場合)

$$V'_1(\mathbf{r}) = - \frac{\Delta^2}{8c^2} + \frac{Z\pi}{2c^2} \delta(\mathbf{r}) - \sum_i \frac{Z}{2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{s} \cdot [\mathbf{r} \times i\nabla],$$

$$\begin{aligned} V'_2 = & - \sum_{j < k} \frac{\pi}{c^2} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) - \sum_{j < k} \frac{1}{2c^2} \overleftarrow{\nabla}_i \cdot \left[\frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}{r_{jk}^3} + \frac{1}{r_{jk}} \right] \cdot \overrightarrow{\nabla}_j \\ & - \sum_{j < k} \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k - \frac{1}{c^2} \mathbf{s}_j \cdot \left[\frac{3(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) - r_{jk}^2}{r_{jk}^5} \right] \cdot \mathbf{s}_k \\ & + \sum_{i \neq j} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i \cdot [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times i\nabla_j] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_j \cdot [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times i\nabla_j] \end{aligned}$$

Itoh. *Rev. Mod. Phys.* **37**, 159 (1965), Kenny, Rajagopal, and Needs. *Phys. Rev. A* **51**, 1898 (1995)

$$H = - \sum_j \frac{1}{2} \Delta_j - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_{j < k} \frac{1}{r_{jk}} + \sum_j V'_1(\mathbf{r}_j) + V'_2$$

補正項 (スピン偏極なし)

$$V'_1(\mathbf{r}) = - \frac{\Delta^2}{8c^2} + \frac{Z\pi}{2c^2} \delta(\mathbf{r}) - \sum_i \frac{Z}{2c^2} \frac{1}{r^3} \mathbf{s} \cdot [\mathbf{r} \times i\nabla],$$

$$\begin{aligned} V'_2 = & - \sum_{j < k} \frac{\pi}{c^2} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) - \sum_{j < k} \frac{1}{2c^2} \overleftarrow{\nabla}_i \cdot \left[\frac{(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}{r_{jk}^3} + \frac{1}{r_{jk}} \right] \cdot \overrightarrow{\nabla}_j \\ & - \sum_{j < k} \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k - \frac{1}{c^2} \mathbf{s}_j \cdot \left[\frac{3(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) - r_{jk}^2}{r_{jk}^5} \right] \cdot \mathbf{s}_k \\ & + \sum_{i \neq j} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_i \cdot [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times i\nabla_j] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{c^2} \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{s}_j \cdot [(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \times i\nabla_j] \end{aligned}$$

Itoh. *Rev. Mod. Phys.* **37**, 159 (1965), Kenny, Rajagopal, and Needs. *Phys. Rev. A* **51**, 1898 (1995)

s, p 軌道 非相対論 \rightarrow 相対論で強く束縛, Breit を考慮で弱く束縛

d, f 軌道 非相対論 \rightarrow 相対論で弱く束縛, Breit を考慮で強く束縛

なぜこのような振る舞いをするのか

1 体項 V_1' 引力的 \rightarrow 引力 V_{ext} を強くする (V_{KS} も強くする)

2 体項 V_2' 引力的 \rightarrow 斥力 V_{int} を弱くする

E_{H} だけを考慮すると V_{KS} を強くする

E_{xc} だけを考慮すると V_{KS} を弱くする

$\rightarrow E_{\text{xc}}$ の影響の方が大きいので, V_{KS} が弱くなった

V_1' が引力的なので

- 密度は局在化する
- $\Delta E_{\text{tot}} > 0$ (より強く束縛)

V_1' と V_2' の効果が逆向きであるので

- 密度, ΔE_{tot} , 1 粒子エネルギーに逆向きの効果を与える

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$			
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$			

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$			
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$			

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$			
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$			

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-33551.48205	Unbound	Unbound
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$	-33551.38274	Unbound	-37331.31054

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-33551.48205	Unbound	Unbound
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$	-33551.38274	Unbound	-37331.31054

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

電子配置が変わっている!!

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-33551.48205	Unbound	Unbound
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$	-33551.38274	Unbound	-37331.31054

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

電子配置が変わっている!!

IUPAC: “perhaps Lu and Lr better belong to the *d*-block”

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-33551.48205	Unbound	Unbound
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$	-33551.38274	Unbound	-37331.31054

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

電子配置が変わっている!!

IUPAC: “perhaps Lu and Lr better belong to the *d*-block”

This result: Lu: *d*-block, Lr: *p*-block???

(電子系) 超重元素の電子状態

Total Energy for Lu (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Xe] $4f^{14}5d^16s^2$	-13848.19912	-14533.23001	-14527.46807
[Xe] $4f^{14}6s^26p^1$	-13848.12376	-14533.19019	-14527.42700

Total Energy for Lr (Hartree)

Electronic config.	Schrödinger	Scalar-Rel.	SRel-CB
[Rn] $5f^{14}6d^17s^2$	-33551.48205	Unbound	Unbound
[Rn] $5f^{14}7s^27p^1$	-33551.38274	Unbound	-37331.31054

Schrödinger: 非相対論 & Coulomb, Scalar-Rel.: 相対論 & Coulomb,
SRel-CB: 相対論 & Coulomb-Breit, 1 Hartree = 27.2114 eV
球対称性を仮定, スピン軌道相互作用と QED 効果は無視

電子配置が変わっている!!

IUPAC: “perhaps Lu and Lr better belong to the *d*-block”

This result: Lu: *d*-block, Lr: *p*-block???

“周期表” はもはや周期的ではない!?

(電子系) 超重元素の電子状態

Periodic Table

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.00784(7)	2 He helium 4.002602
3 Li lithium 6.941(6)	4 Be beryllium 9.0122(2)
11 Na sodium 22.98976928(2)	12 Mg magnesium 24.304(6)
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(3)
55 Cs caesium 132.905451961(2)	56 Ba barium 137.327(7)
87 Fr francium	88 Ra radium

Key	
atomic number	name
Symbol	elemental atomic weight
	standard atomic weight

5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.011(7)	7 N nitrogen 14.00644(4)	8 O oxygen 15.999(4)	9 F fluorine 18.9984032(3)	10 Ne neon 20.180(8)
13 Al aluminum 26.9815386(8)	14 Si silicon 28.0855(8)	15 P phosphorus 30.973762(2)	16 S sulfur 32.06(5)	17 Cl chlorine 35.45(3)	18 Ar argon 39.948(1)
21 Sc scandium 44.955912(2)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938044(1)	26 Fe iron 55.845(2)
27 Co cobalt 58.933195(6)	28 Ni nickel 58.6934(4)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.630(8)
39 K potassium 39.0983(1)	40 Ca calcium 40.078(4)	41 Sc scandium 44.955912(2)	42 Ti titanium 47.867(1)	43 V vanadium 50.9415(1)	44 Cr chromium 51.9961(6)
45 Rh rhodium 101.07(2)	46 Pd palladium 106.36(2)	47 Ag silver 107.8682(8)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(1)	50 Sn tin 118.710(7)
51 Sb antimony 121.757(3)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.905(4)	54 Xe xenon 131.29(4)	55 Cs caesium 132.905451961(2)	56 Ba barium 137.327(7)
61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925(3)	66 Dy dysprosium 162.50(3)
67 Ho holmium 164.93032(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.93032(2)	70 Yb ytterbium 173.054(7)	71 Lu lutetium 174.967(1)	72 Hf hafnium 178.49(6)
73 Ta tantalum 180.94788(2)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.222(1)	78 Pt platinum 195.084(8)
79 Au gold 196.966569(5)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.38(1)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.9804(1)	84 Po polonium
85 At astatine	86 Rn radon	87 Fr francium	88 Ra radium	89 Ac actinium	90-103 actinoids
105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium
111 Rg rogersium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium
117 Ts tennessine	118 Og oganeson	119 Uu ununium	120 Uub ununbium	121 Uut ununtrium	122 Uuq ununquadium
123 Uup ununpentium	124 Uuq ununhexium	125 Uuh ununheptium	126 Uuq ununoctium	127 Uuh ununnonium	128 Uuo unundecium
129 Uuq ununtridecium	130 Uuh ununtridecium	131 Uuh ununtridecium	132 Uuh ununtridecium	133 Uuh ununtridecium	134 Uuh ununtridecium

INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

(電子系) 超重元素の電子状態

Periodic Table

IUPAC Periodic Table of the Elements

103 Lr ???

1 H hydrogen (1.0078, 1.0082)	2 He helium 4.0026	
3 Li lithium 6.941	4 Be beryllium 9.0122	
11 Na sodium 22.989	12 Mg magnesium 24.304, 24.305	
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids 09-103 actinoids

Key

Symbol
name
nominal atomic weight
standard atomic weight

13 Al aluminum 26.982	14 Si silicon 28.086	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06	17 Cl chlorine 35.45	18 Ar argon 39.948									
22 Ti titanium 47.887	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(5)	33 As arsenic 74.9216	34 Se selenium 78.9718(8)	35 Br bromine 79.904	36 Kr krypton 83.796(2)
40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.94	43 Tc technetium 98.906	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.757	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.905	54 Xe xenon 131.29
72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.948	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(2)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.967	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium 209	85 At astatine 210	86 Rn radon 222
104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganeson

57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(2)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium

INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016.
Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

超重元素の電子状態についてのまとめ

- 相対論効果 & $c < \infty$ 効果は, 超重元素 (近傍) の電子状態をよく説明
- 超重元素の化学・物理的性質の系統的な説明手法として DFT は有望
- 相対論効果を考慮すると,
Lu *d*-Block like: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$
Lr *d*-Block like: $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2$
- 一方で, 内殻電子状態は Lu と Lr は同じ
→ 周期表や“ブロック”という概念の定義を変える必要があるかも?!
- 将来的には超重元素の分子や固体の物性も計算可能にしたい
→
- 吸着エンタルピーの DFT に基づく **第一原理計算** 手法を開発した
→

超重元素の電子状態についてのまとめ

- 相対論効果 & $c < \infty$ 効果は, 超重元素 (近傍) の電子状態をよく説明
- 超重元素の化学・物理的性質の系統的な説明手法として DFT は有望
- 相対論効果を考慮すると,
Lu *d*-Block like: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2 \rightarrow \text{Unchanged}$
Lr *d*-Block like: $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2 \rightarrow p\text{-Block like: } [\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2 7p^1$
- 一方で, 内殻電子状態は Lu と Lr は同じ
→ 周期表や“ブロック”という概念の定義を変える必要があるかも?!
- 将来的には超重元素の分子や固体の物性も計算可能にしたい
→
- 吸着エンタルピーの DFT に基づく **第一原理計算** 手法を開発した
→

超重元素の電子状態についてのまとめ

- 相対論効果 & $c < \infty$ 効果は, 超重元素 (近傍) の電子状態をよく説明
- 超重元素の化学・物理的性質の系統的な説明手法として DFT は有望
- 相対論効果を考慮すると,
Lu *d*-Block like: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2 \rightarrow \text{Unchanged}$
Lr *d*-Block like: $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2 \rightarrow p\text{-Block like: } [\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2 7p^1$
- 一方で, 内殻電子状態は Lu と Lr は同じ
→ 周期表や“ブロック”という概念の定義を変える必要があるかも?!
- 将来的には超重元素の分子や固体の物性も計算可能にしたい
→ 周期性の議論に決着?!
- 吸着エンタルピーの DFT に基づく **第一原理計算** 手法を開発した
→

超重元素の電子状態についてのまとめ

- 相対論効果 & $c < \infty$ 効果は, 超重元素 (近傍) の電子状態をよく説明
- 超重元素の化学・物理的性質の系統的な説明手法として DFT は有望
- 相対論効果を考慮すると,
Lu *d*-Block like: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2 \rightarrow \text{Unchanged}$
Lr *d*-Block like: $[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2 \rightarrow p\text{-Block like: } [\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2 7p^1$
- 一方で, 内殻電子状態は Lu と Lr は同じ
→ 周期表や“ブロック”という概念の定義を変える必要があるかも?!
- 将来的には超重元素の分子や固体の物性も計算可能にしたい
→ 周期性の議論に決着?!
- 吸着エンタルピーの DFT に基づく **第一原理計算** 手法を開発した
→ なぜ Lr の吸着に *s* 軌道に寄与するか “もうすぐ” わかる!!

- ① 密度汎関数理論入門
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- ④ まとめ

Naito, Akashi, and Liang. *Phys. Rev. C* **97**, 044319 (2018)

Naito, Roca-Maza, Colò, and Liang. *Phys. Rev. C* **99**, 024309 (2019)

Naito, Roca-Maza, Colò, and Liang. *Phys. Rev. C* **101**, 064311 (2020)

原子核の荷電対称性の破れ

- 核力には“荷電対称性”があり, $V_{pp} \equiv V_{nn}$ etc. が成り立つと説明した
- 実際には, $m_p \neq m_n$ などの理由により, この対称性は破れている

Charge-symmetry breaking $V_{CSB} \equiv V_{nn} - V_{pp} \neq 0$

Charge-independence breaking $V_{CIB} \equiv V_{np} - \frac{V_{nn} + V_{pp}}{2} \neq 0$

これらの相互作用により, 原子核のアイソスピン対称性は破れる

- 陽子間の電磁気力も, 原子核のアイソスピン対称性を破る効果がある
- 実験的に測った原子核全体のアイソスピン対称性の破れから, V_{CSB} , V_{CIB} の効果を取り出すには, 電磁気力の寄与の精密な評価が欠かせない

Coon and Scadron. *Phys. Rev. C* **26**, 2402 (1982)

原子核密度汎関数の目指す精度

- 原子核密度汎関数のパラメータは実験的に決めていて、現在はおおよそ 2.0 MeV の精度
- 一方で、質量公式だと、数百 keV の精度が出ている
- 天体中の元素合成 (*r*-process) の研究には、数百 keV の精度はほしい
- そのため “よくわかる” 電磁気力の項は、可能な限り精密に評価したい

原子核密度汎関数の目指す精度

- 原子核密度汎関数のパラメータは実験的に決めていて、現在はおおよそ 2.0 MeV の精度
- 一方で、質量公式だと、数百 keV の精度が出ている
- 天体中の元素合成 (*r*-process) の研究には、数百 keV の精度はほしい
- そのため “よくわかる” 電磁気力の項は、可能な限り精密に評価したい

Q. 原子核 DFT での電磁気力部分の計算手法は？

原子核密度汎関数理論における電磁気力の取扱い

- 交換項を局所密度近似 (LDA) で記述している
↔ 物性では GGA を用いることでエネルギーを改善することも多い
- 陽子, 中性子を点電荷 (それぞれ電荷 $+e, 0$) だと思っている

核力 “点粒子” としての核子間の相互作用

クーロン力 電荷分布 間の相互作用

したがって, 本当は陽子や中性子の電荷分布は考える必要がある

原子核密度汎関数理論における電磁気力の取扱い

- 交換項を局所密度近似 (LDA) で記述している
↔ 物性では GGA を用いることでエネルギーを改善することも多い
- 陽子, 中性子を点電荷 (それぞれ電荷 $+e, 0$) だと思っている

核力 “点粒子” としての核子間の相互作用

クーロン力 電荷分布 間の相互作用

したがって, 本当は陽子や中性子の電荷分布は考える必要がある

これらをちゃんと考慮するとどうなる?

原子核密度汎関数理論における電磁気力の取扱い

- 交換項を局所密度近似 (LDA) で記述している
↔ 物性では GGA を用いることでエネルギーを改善することも多い
- 陽子, 中性子を点電荷 (それぞれ電荷 $+e, 0$) だと思っている

核力 “点粒子” としての核子間の相互作用

クーロン力 電荷分布 間の相互作用

したがって, 本当は陽子や中性子の電荷分布は考える必要がある

これらをちゃんと考慮するとどうなる?

電荷分布 ρ_{ch} と陽子・中性子分布 ρ_p, ρ_n の関係 (球対称性を仮定)

$$\tilde{\rho}_{\text{ch}}(q) = \tilde{G}_{Ep}(q^2)\tilde{\rho}_p(q) + \tilde{G}_{En}(q^2)\tilde{\rho}_n(q)$$

- $\tilde{G}_{E\tau}$: 核子電荷形状因子 (電子散乱で測定可能) (磁気形状因子は高次効果—無視)
- **我々は, $\tilde{G}_{E\tau}$ の効果を陽に, DFT (有効外場) に取り込む**

$\tilde{\rho}_\tau$: ρ_τ の Fourier 変換

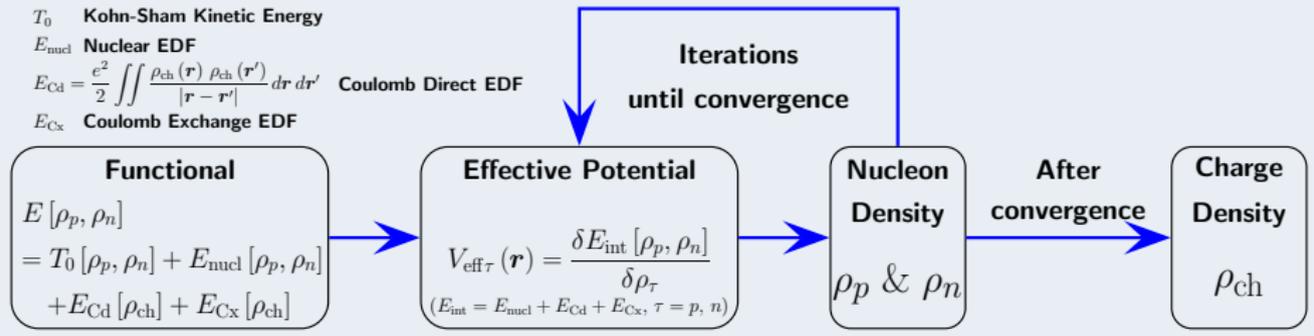
原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

T_0 Kohn-Sham Kinetic Energy

E_{nucl} Nuclear EDF

$E_{\text{Cd}} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ Coulomb Direct EDF

E_{Cx} Coulomb Exchange EDF



E_{nucl} 実験データから決まる (今回は触れない)

$E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$ 通常は逐次計算では核子を点粒子として扱う

→ $\rho_{\text{ch}} \equiv \rho_p$ **“Point-particle Approximation”**

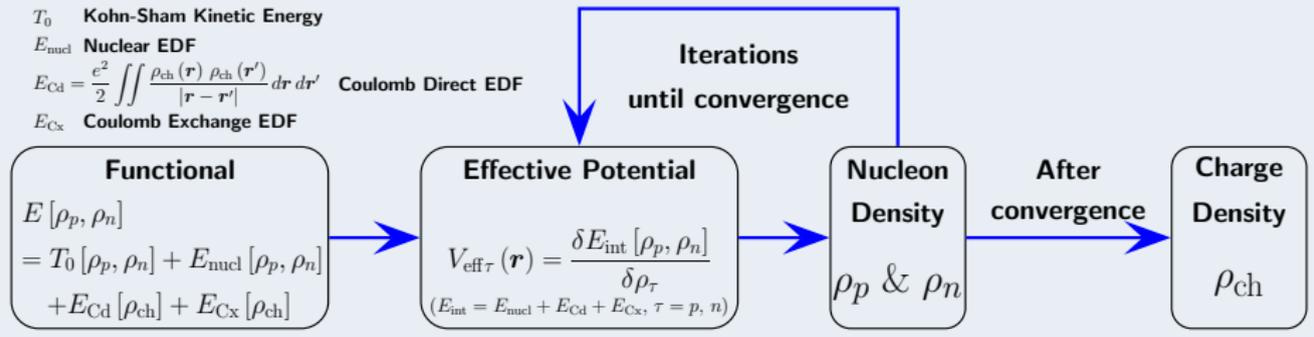
原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

T_0 Kohn-Sham Kinetic Energy

E_{nucl} Nuclear EDF

$E_{\text{Cd}} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}) \rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ Coulomb Direct EDF

E_{Cx} Coulomb Exchange EDF



E_{nucl} 実験データから決まる (今回は触れない)

$E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$ 通常は逐次計算では核子を点粒子として扱う
 $\rightarrow \rho_{\text{ch}} \equiv \rho_p$ “**Point-particle Approximation**”

ρ_{ch} をちゃんと取り扱う (有効ポテンシャル $V_{\text{eff}\tau}$ に考慮する) と何が起きる?

Energy Density Functional in Nuclear Physics

$$E[\rho_p, \rho_n] = T_0[\rho_p, \rho_n] + E_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n] + E_{\text{Cd}}[\rho_{\text{ch}}] + E_{\text{Cx}}[\rho_{\text{ch}}]$$

$E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$

- ① GGA E_{Cx} を適用
(原子核系で point-particle approximation の下 exact-Fock エネルギーを再現する)
- ② “Self-consistent” な有限半径効果 ($\rho_{\text{ch}} \neq \rho_p$) を $E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$ に考慮
- ③ 真空偏極 E_{VP} を考慮
→ ρ_{ch} 由来のクーロン場における電子・陽電子対生成
- ④ 電磁気力のスピン軌道相互作用 (摂動で考慮)
→ 核子スピンとクーロン場の相互作用

Energy Density Functional in Nuclear Physics

$$E[\rho_p, \rho_n] = T_0[\rho_p, \rho_n] + E_{\text{nucl}}[\rho_p, \rho_n] + E_{\text{Cd}}[\rho_{\text{ch}}] + E_{\text{Cx}}[\rho_{\text{ch}}] + E_{\text{VP}}[\rho_{\text{ch}}]$$

$E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$

- ① GGA E_{Cx} を適用
(原子核系で point-particle approximation の下 exact-Fock エネルギーを再現する)
- ② “Self-consistent” な有限半径効果 ($\rho_{\text{ch}} \neq \rho_p$) を $E_{\text{Cd}} + E_{\text{Cx}}$ に考慮
- ③ 真空偏極 E_{VP} を考慮
→ ρ_{ch} 由来のクーロン場における電子・陽電子対生成
- ④ 電磁気力のスピン軌道相互作用 (摂動で考慮)
→ 核子スピンとクーロン場の相互作用

$$\tilde{\rho}_{\text{ch}}(q) = \tilde{G}_{\text{Ep}}(q^2) \tilde{\rho}_p(q) + \tilde{G}_{\text{En}}(q^2) \tilde{\rho}_n(q), \quad \rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}) = \sum_{\tau} (G_{\text{E}\tau} * \rho_{\tau})(\mathbf{r})$$

Effective (Kohn-Sham) Potential for Nucleon τ

$V_{\text{eff}\tau}$ は, “点粒子” である核子に対して構築する必要がある— ρ_{τ} での変分

$$V_{\text{eff}\tau}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E[\rho_p, \rho_n]}{\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r})} \neq \frac{\delta E[\rho_p, \rho_n]}{\delta \rho_{\text{ch}}(\mathbf{r})} \quad (\tau = p, n)$$

クーロンポテンシャルに対する有限半径効果 (連鎖則を用いた計算)

Point-particle approx. $\mathcal{V}_{\text{C}}[\rho_p] = \frac{\delta E_{\text{ch}}[\rho_p]}{\delta \rho_p(\mathbf{r})}$ (Usual form)

Previous Finite-size effect $\mathcal{V}_{\text{C}}[\rho_{\text{ch}}]$ (eg. Goriely's HFB series)

Self-consistent Finite-size effect $\mathcal{V}_{\text{C}}[\rho_{\text{ch}}] * G_{\text{E}\tau}$

$V_{\text{C}n} \neq 0$ in self-consistent finite-size Coulomb potential

真空偏極

- クーロン場との相互作用過程でのバーチャルな e^-e^+ 生成
- 有効ポテンシャル: “Uehling potential” (for atoms)
→ 符号は変える必要あり

$$V_{\text{VP}}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{3} \frac{\alpha e^2}{\pi} \int \frac{\rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \mathcal{K}_1\left(\frac{2}{\lambda_e} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\right) d\mathbf{r}',$$

$$\mathcal{K}_1(x) = \int_1^\infty e^{-xt} \left(\frac{1}{t^2} + \frac{1}{2t^4} \right) \sqrt{t^2 - 1} dt,$$

$$E_{\text{VP}}[\rho_{\text{ch}}] = \frac{1}{2} \int V_{\text{VP}}(\mathbf{r}') \rho_{\text{ch}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$\lambda_e = 386.15926796$ fm: the reduced Compton wavelength of electrons

Uehling. *Phys. Rev.* **48**, 55 (1935)

スピン軌道相互作用

- 平均場であるクーロン場と核子のスピンの相互作用
→ 水素原子と同様 (ただし g 因子は異なる)

$$\Delta\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} x_i \langle \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \rangle \int_0^\infty \frac{|u_i(r)|^2}{r} \frac{dV_C(r)}{dr} dr,$$

$$x_i = \begin{cases} g_p - 1 = 5.585694702 & \text{for protons,} \\ g_n = -3.82608545 & \text{for neutrons} \end{cases}$$

- だいたい 100 keV の寄与 → 摂動論 (1 次) で考慮

アイソスピン対称性の破れ (SAMi-ISB)

CIB Brueckner HF 計算

CSB IAS energy of ^{208}Pb (Coulomb: Exact-Fock & conventional finite)

により決定されている

Roca-Maza, Colò, and Sagawa. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 202501 (2018)

原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

^{16}O & ^{208}Pb

	LDA	GGA	GGA + <i>p</i> -fin (+ <i>p</i> -fin)	GGA + <i>pn</i> -fin (+ <i>n</i> -fin)	All – EMSO (+VP)	All (+VP)	All + ISB (+ISB)
$E_{\text{tot}}(^{16}\text{O})$	-130.4800	-130.6925	-131.2765	-131.2121	-131.1245	-131.1247	-134.6588
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.2125	-0.7965	-0.7321	-0.6445	-0.6447	-4.1788
Difference		-0.2125	-0.5840	+0.0644	-0.0876	-0.0002	+3.5341
$E_{\text{tot}}(^{208}\text{Pb})$	-1636.6149	-1637.4850	-1645.7092	-1644.4772	-1640.7825	-1640.7246	-1633.4297
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.8701	-9.0943	-7.8623	-4.1676	-4.1097	+3.1852
Difference		-0.8701	-8.2242	-1.2320	+3.6947	+0.0579	+7.2949

All = GGA + *pn*-fin + VP + EMSO

P Fin. 0.5 MeV in ^{16}O and 8 MeV in ^{208}Pb

N Fin. 0.05 MeV in ^{16}O and 1.2 MeV in ^{208}Pb

V.P. 0.09 MeV in ^{16}O and 3.7 MeV in ^{208}Pb

EM SO 影響は殻構造に依存

フェルミエネルギー近傍の1粒子準位に変動あり (^{208}Pb)

原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

^{16}O & ^{208}Pb

	LDA	GGA	GGA + <i>p</i> -fin (+ <i>p</i> -fin)	GGA + <i>pn</i> -fin (+ <i>n</i> -fin)	All – EMSO (+VP)	All (+VP)	All + ISB (+ISB)
$E_{\text{tot}}(^{16}\text{O})$	-130.4800	-130.6925	-131.2765	-131.2121	-131.1245	-131.1247	-134.6588
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.2125	-0.7965	-0.7321	-0.6445	-0.6447	-4.1788
Difference		-0.2125	-0.5840	+0.0644	-0.0876	-0.0002	+3.5341
$E_{\text{tot}}(^{208}\text{Pb})$	-1636.6149	-1637.4850	-1645.7092	-1644.4772	-1640.7825	-1640.7246	-1633.4297
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.8701	-9.0943	-7.8623	-4.1676	-4.1097	+3.1852
Difference		-0.8701	-8.2242	-1.2320	+3.6947	+0.0579	+7.2949

All = GGA + *pn*-fin + VP + EMSO

P Fin. 0.5 MeV in ^{16}O and 8 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible!**

N Fin. 0.05 MeV in ^{16}O and 1.2 MeV in ^{208}Pb

V.P. 0.09 MeV in ^{16}O and 3.7 MeV in ^{208}Pb

EM SO 影響は殻構造に依存

フェルミエネルギー近傍の1粒子準位に変動あり (^{208}Pb)

原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

^{16}O & ^{208}Pb

	LDA	GGA	GGA + p -fin (+ p -fin)	GGA + pn -fin (+ n -fin)	All - EMSO (+VP)	All (+VP)	All + ISB (+ISB)
$E_{\text{tot}}(^{16}\text{O})$	-130.4800	-130.6925	-131.2765	-131.2121	-131.1245	-131.1247	-134.6588
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.2125	-0.7965	-0.7321	-0.6445	-0.6447	-4.1788
Difference		-0.2125	-0.5840	+0.0644	-0.0876	-0.0002	+3.5341
$E_{\text{tot}}(^{208}\text{Pb})$	-1636.6149	-1637.4850	-1645.7092	-1644.4772	-1640.7825	-1640.7246	-1633.4297
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.8701	-9.0943	-7.8623	-4.1676	-4.1097	+3.1852
Difference		-0.8701	-8.2242	-1.2320	+3.6947	+0.0579	+7.2949

All = GGA + pn -fin + VP + EMSO

P Fin. 0.5 MeV in ^{16}O and 8 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible!**

N Fin. 0.05 MeV in ^{16}O and 1.2 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible in ^{208}Pb !**

V.P. 0.09 MeV in ^{16}O and 3.7 MeV in ^{208}Pb

EM SO 影響は殻構造に依存

フェルミエネルギー近傍の1粒子準位に変動あり (^{208}Pb)

原子核密度汎関数理論における電磁気力の精度向上

^{16}O & ^{208}Pb

	LDA	GGA	GGA + <i>p</i> -fin (+ <i>p</i> -fin)	GGA + <i>pn</i> -fin (+ <i>n</i> -fin)	All – EMSO (+VP)	All (+VP)	All + ISB (+ISB)
$E_{\text{tot}}(^{16}\text{O})$	-130.4800	-130.6925	-131.2765	-131.2121	-131.1245	-131.1247	-134.6588
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.2125	-0.7965	-0.7321	-0.6445	-0.6447	-4.1788
Difference		-0.2125	-0.5840	+0.0644	-0.0876	-0.0002	+3.5341
$E_{\text{tot}}(^{208}\text{Pb})$	-1636.6149	-1637.4850	-1645.7092	-1644.4772	-1640.7825	-1640.7246	-1633.4297
$E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^{\text{LDA}}$		-0.8701	-9.0943	-7.8623	-4.1676	-4.1097	+3.1852
Difference		-0.8701	-8.2242	-1.2320	+3.6947	+0.0579	+7.2949

All = GGA + *pn*-fin + VP + EMSO

P Fin. 0.5 MeV in ^{16}O and 8 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible!**

N Fin. 0.05 MeV in ^{16}O and 1.2 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible in ^{208}Pb !**

V.P. 0.09 MeV in ^{16}O and 3.7 MeV in ^{208}Pb **Non-Negligible in ^{208}Pb !**

EM SO 影響は殻構造に依存

フェルミエネルギー近傍の1粒子準位に変動あり (^{208}Pb)

系統的振る舞い

- ρ_p を剛体球分布と仮定 ($\rho_p = 0.085 \text{ fm}^{-3}$, $\rho_p = \rho_n = \rho_0/2$) して計算

$$E_{\text{Cd}}^{\text{point}} \sim 0.60Z^{5/3} \text{ MeV},$$

$$E_{\text{Cx}}^{\text{point}} \sim -0.46Z \text{ MeV},$$

$$\begin{aligned} E_{\text{C}}^{\text{proton}} &\simeq E_{\text{Cd}}^{p\text{-finite}} - E_{\text{Cd}}^{\text{point}} \\ &\sim -0.11Z \text{ MeV}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{C}}^{\text{neutron}} &\simeq E_{\text{Cd}}^{pn\text{-finite}} - E_{\text{Cd}}^{p\text{-finite}} \\ &\sim 0.010N \text{ MeV}, \end{aligned}$$

$$E_{\text{VP}} \sim 0.047Z^{5/3} \text{ MeV}$$

- これらの結果は数値計算とよく一致
- スピン軌道相互作用は殻構造に依存するため系統的振る舞いはない

Mirror Nuclei Mass Difference (^{48}Ca v.s. ^{48}Ni in MeV)

Functional	^{48}Ca	^{48}Ni	Difference
SAMi & LDA	-415.6148	-352.6388	62.9760
SAMi-ISB & LDA	-415.8529	-347.1168	68.7361
SAMi-ISB & (All)	-416.0248	-347.8291	68.1957
SAMi-ISB & All	-417.2803	-349.7211	67.5592
AME2016	-416.000928	-348.72	67.28

- 核力のメイン部分は打ち消す → 実験データと比較可能
- 既存の有限サイズ効果にはまだ足りない部分がある
- すべての効果 (Coulomb, ISB) を考慮すると, 実験値を 300 keV で再現!!
- ISB の方が大きい影響は与えているが, クーロン効果も無視できない

All: Self-consistent finite-size, (All): Conventional finite-size

原子核 DFT での高精度な電磁気力の評価についてのまとめ

- 核子の有限半径, 真空偏極, スピン軌道相互作用を考慮した
- 核子の有限半径の効果により, 中性子もクーロン力の影響を受け, この効果は重い核では無視できない
- 鏡像核の質量差が 300 keV 程度で再現した
- 今後の課題
 - 質量以外の物理量への寄与は?
 - この効果を使った, 実際に CKM 行列に関連する物理へのアプローチ

まとめ?

- ① 密度汎関数理論入門
- ② (電子系) 超重元素電子状態の理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- ③ (核子系) 荷電対称性の破れの理解にむけた, 密度汎関数理論の開発
- ④ まとめ

量子多体計算の現在と未来

- 計算機の発達により、複雑だった量子多体問題が解けるようになった
- 特に近年の計算機の急速な高速化と計算コードの開発により、“誰でも” “手軽に” 微視的な量子多体計算が可能に
- 割と “何でも計算できる” かわりに、解釈が逆に困難なことも
→ 微視的計算隆盛の時代だからこそ、モデルも同じくらい重要
- 計算では、簡単にいろいろな効果を on/off したり強度を変えたり出来る
→ 種々の効果の物理現象への寄与を検討可能
→ 実験ではなく微視的計算だからこそ出来ることも多い
- これらの議論の信頼性担保と、実験への比較可能性のためにも、**精度向上** と出来る限り **第一原理** であることは重要
- したがって、**理論 (モデル計算含む)**、**計算**、**実験** の3つのすべてが重要 (計算ができるから、それだけでいい、というわけではまったくない!!)
- 私の目標: すべての量子多体問題が第一原理的に計算できるように!! (それが、物理現象をより深く理解する出発点でもあるのだが...)

密度汎関数理論

- 効率的に解く手法の一つとして密度汎関数理論 (DFT) がある
- DFT は電子系 (原子・分子・固体), 原子核双方で広く使われている
- DFT はまだ発展途上な部分もある一方,
多体系の性質を知るためには強力なツールであり,
かなり多くの成功を取めている
- 今後一番の重要な課題?
 - 電子系 より微視的な GGA/meta-GGA 汎関数
長距離相互作用
物理量の計算手法開発
 - 原子核 第一原理的で, 高精度な汎関数を構築する
より精度よく計算するためにも, 様々な効果の正確な取り込み
- 他分野 (原子核, 量子化学, 物性物理, 材料科学以外) への応用の可能性?

- 効率的に解く手法の一つとして密度汎関数理論 (DFT) がある
- DFT は電子系 (原子・分子・固体), 原子核双方で広く使われている
- DFT はまだ発展途上な部分もある一方,
多体系の性質を知るためには強力なツールであり,
かなり多くの成功を取めている
- 今後一番の重要な課題?
 - 電子系 より微視的な GGA/meta-GGA 汎関数
長距離相互作用
物理量の計算手法開発
 - 原子核 第一原理的で, 高精度な汎関数を構築する
より精度よく計算するためにも, 様々な効果の正確な取り込み
- 他分野 (原子核, 量子化学, 物性物理, 材料科学以外) への応用の可能性?

Thank you for attention!!