『有機化学のための 量子化学計算入門』

YouTube による特別講義

「DFT の基礎-おまけ

DFT に分子軌道が登場するワケ」

【補足情報】

6：05 の辺りで、説明不足な部分がありましたので、以下に補足します。

トーマス-フェルミ-ディラック（TFD）理論では、$E^{XC}[\rho]$を$-K_{EG}[\rho]$で近似しています。$E^{XC}[\rho]$と $K_{EG}[\rho]$とは、以下のような項です。

$E^{XC}[\rho]$： 異スピンも含めた全ての電子間に働く非古典的な相互作用
$K_{EG}[\rho]$： 一様電子ガスでの $K[\rho]$
ただし、$K[\rho]$は交換相互作用（同スピンの電子間にのみ働く非古典的な相互作用）

ここで、$E^{XC}[\rho]$と $K[\rho]$は一般的な系に対する項、$K_{EG}[\rho]$は一様電子ガスでのみ成り立つ項であることに注意して下さい。

$E^{XC}[\rho]$は厳密な式が不明であるものの、交換相互作用 $K[\rho]$でよく近似できることがわかっています。さらに、$E^{XC}[\rho]$や $K[\rho]$は（見かけ上）分子の原子核の位置に依存しないので、TFD 理論では $K[\rho]$を解析的な式が知られている $K_{EG}[\rho]$に置き換えてしまおうと考えます。

このようにして、$E^{XC}[\rho]$を$-K_{EG}[\rho]$で近似し、かつ、運動エネルギー項 $T[\rho]$を一様電子ガスでの運動エネルギー項 $T_{EG}[\rho]$で近似することにより、TFD エネルギーが求まります。しかし、動画でも解説している通り、そのエネルギーは化学的に全く使い物になりませんでした。