電子構造論による化学の探求　第二版　より

密度汎関数法

近年、三番目のクラスの電子構造論として、*密度汎関数（density functional theory、DFT）法*[‡] がよく使われるようになってきた。これは ab initio 法とよく似た方法で、ab initio 法の中で一番安価な Hartree-Fock 法と同程度の計算コストで済む。DFT 法は、*電子相関*の効果－分子中の電子同士が相互作用し、お互い避けあう効果－が含まれているので魅力的である。一方、Hartree-Fock 法は、この効果を平均化する形で扱っている。つまり、一つの電子は平均化された電子密度と相互作用するような取り扱いとなっている。電子相関をあらわに含む方法では、スピンの異なる電子対の相互作用を平均化せずに考慮に入れる。[§] このような理由のため、Hartree-Fock 法による結果は系によっては精度が劣る場合もある。よって、DFT 法はより高価な ab initio 法で得られるような結果を、Hartree-Fock 法並みの安価さで得ることができると言ってもいいだろう。DFT 法についての詳細は付録 A を参照すること。

---

‡ 密度汎関数法が、ab initio 法の一つであるかどうかという問題については、議論の分かれるところであり、本書ではあえてこの点についてはふれない。

§ これは、多少簡単化しすぎた表現である（付録 A を参照のこと）。

付録 A（一部）

密度汎関数法 (Density Functional Theory [DFT]) に基づいた方法は、基本的には 1920 年代の量子力学、特に Thomas-Fermi-Dirac モデル、それから 1950 年代の Slater による量子化学の基本的な仕事から派生したものである。DFT によるアプローチは、電子相関を電子密度の一般的な functional[†] でモデル化しようとするものである。

† *functional* の定義は、それ自身が関数であるようなもので、関数の関数といえる。

このような方法は、1964 年に発表された Hohenberg-Kohn の定理にその起源をたどることができる。これは、基底状態のエネルギーと密度を正確に決定する唯一の functional が存在することを立証したものである。ただし、この定理は functional の形を与えるものではない。

Kohn と Sham の仕事に従うと、現在の DFT 法に用いられている近似的な functional は、電子エネルギーをいくつかの項に分ける。

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \qquad [54]$$

ここで、E^T は運動エネルギー項（電子の運動による）、E^V は核－電子引力と核間の反発のポテンシャルエネルギーを記述するもの。E^J は、電子－電子反発項（電子密度の Coulomb 自己相互作用とも呼ばれる）、E^{XC} は交換相関項で電子－電子相互作用の残りの部分を含む。

核間反発を除いてすべての項は、電子密度 ρ の関数である。E^J は次式で与えられる。

$$E^J = \frac{1}{2}\iint \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1}\rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \qquad [55]$$

$E^T+E^V+E^J$ は、電荷分布 ρ の古典的なエネルギーに相当する。式 54 の E^{XC} は、以下のエネルギーに当たる。

- 量子力学波動関数の反対称性からくる交換エネルギー。
- 個々の電子の運動における動的相関。

Hohenberg と Kohn は、E^{XC} が電子密度で完全に決定できること（電子密度の関数であることを）を証明した。実際には、E^{XC} はスピン密度とおそらくそのグラディエントだけ含む積分として通常近似される。

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r}))d^3\vec{r} \qquad [56]$$

ここでは、ρ_α を用いて α スピン密度を表わし、ρ_β で β スピン密度を、また ρ で全電子密度（$\rho_\alpha+\rho_\beta$）を表わす。

E^{XC} は、通常、*交換*部分と*相関*部分と呼ばれる独立した部分に分かれるが、実際には、同スピンと混合スピン相互作用にそれぞれ相当する。

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \qquad [57]$$

これら三つのすべての項は、また電子密度の functional でもあり、式 57 の右辺の二項を定義する functional は、それぞれ*交換 functional* と*相関 functional* と呼ばれる。二項とも、二種類の異なったタイプとなることがある。一つは、*局所* functional で電子密度 ρ にのみ依存し、もう一つは*グラディエント補正* functional で、ρ とそのグラディエント ∇ρ に依存する。[†]

† この"局所"と言う言葉は、数学的な局所とは意味が異なる。局所 functional もグラディエント補正 functional も数学的には局所である。

Functional に開発者の頭文字が使われている。
B3LYP はBecke の3-パラメータグラディエント補正交換functional と Lee-Yang-Parr のグラディエント補正交換functional を一緒にしたもの。