

2008年冬学期

量子化学III

1章 量子化学の理論

1.5. 密度汎関数法

2008年11月17日

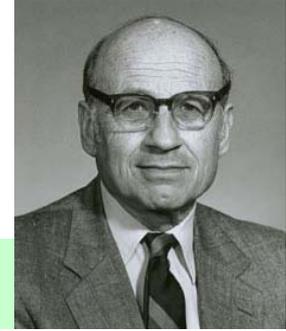
担当：常田貴夫准教授

ホーエンベルク・コーン定理

ホーエンベルク・コーンの定理



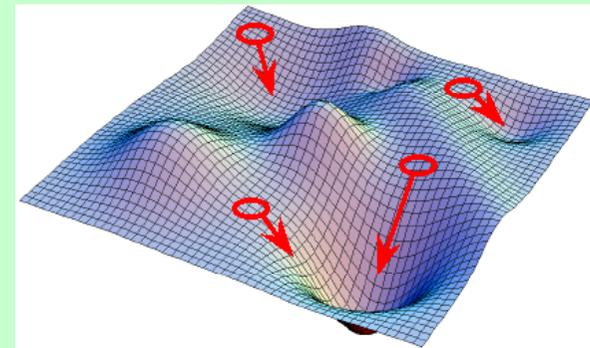
P. Hohenberg



W. Kohn

第1定理： ポテンシャルは電子密度と一対一対応
電子の波動関数 Ψ ではなく、電子密度 ρ とポテンシャル v との一対一
対応を保証することにより、電子状態のハミルトニアン演算子は
 ρ のみで表現できることを示した。

第2定理： 電子密度で表現されたハミルトニアン演算子の変分原理が成立
電子密度で表現されたハミルトニアン演算子
は、必ずエネルギー最小となる解を持つこと
を示した。



トーマス・フェルミ法

金属結晶の電子状態を取り扱うために開発された理論

$$E_{\text{トーマス・フェルミ・}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\tau_1 + \frac{\hbar^2}{72m} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\tau_1$$

ディラック・ワイツゼッカー

$$+ \int \rho(\mathbf{r}) v d\tau_1$$

$$+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$$

$$+ \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\tau_1$$



L. H. Thomas



E. Fermi



P. A. M. Dirac



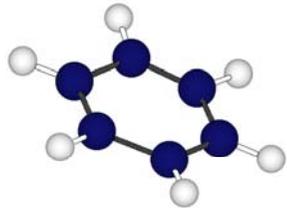
C. F. von Weizsäcker

自由電子ガス模型をもとに導出。
この方程式では、化学結合を全く再現できない。

⇒問題の原因は運動エネルギー汎関数

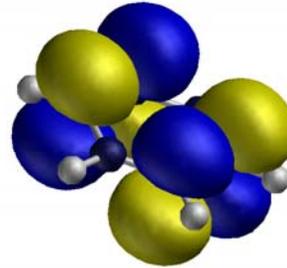
コーン・シャム法

運動エネルギーのみ
波動関数で表現

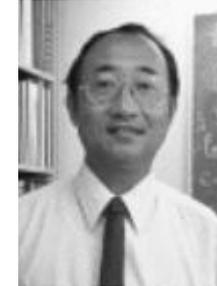


分子構造の指定

分子軌道{ ϕ_i }



W. Kohn



L. J. Sham

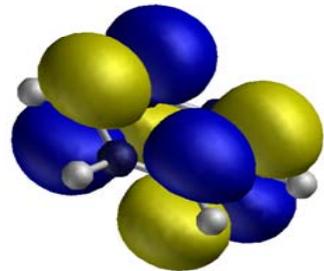
電子密度 $\rho = \sum_i^{\text{占有軌道数}} |\phi_i|^2$

各空間点における外場ポテンシャルVを電子密度の汎関数で表現

$$V(1) = v(1) + \int \frac{\rho(1)}{r_{12}} d\tau_2 + v_{xc}(1)$$

厳密運動エネルギーとVを使ったKS-SCF方程式により分子軌道{ ϕ_i }とそのエネルギー{ ϵ_i }を決定

前後の分子軌道およびエネルギーに
くい違いがなくなるまで、このプロセスを繰り返す

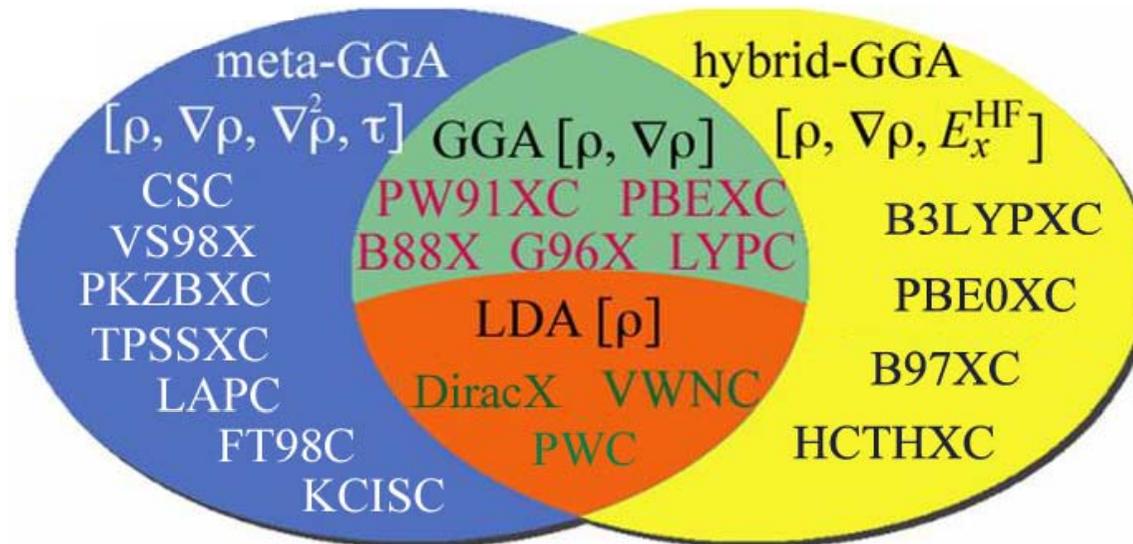


分子軌道とそのエネルギー

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

$$E = \sum_i \int \phi_i^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(1) d\tau_1 + \int \rho(1) v(1) d\tau_1 + \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + E_{xc}$$

交換・相関汎関数の種類



局所密度近似 (LDA) : 電子密度 ρ のみで表現される。

一般化勾配近似 (GGA) : LDAを密度勾配 $\nabla\rho$ を使って補正。

メタGGA (meta-GGA) : GGAを二次密度勾配 $\nabla^2\rho$ や運動エネルギー密度 τ を使って補正。

混成GGA (hybrid-GGA) : GGAをハートリー・フォック交換を使って補正。

交換汎関数

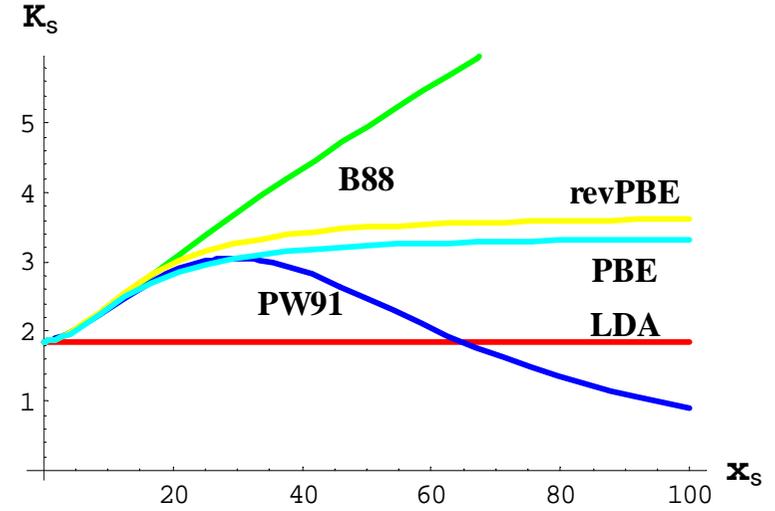
GGA交換汎関数の一般形 ($K_\sigma[x_\sigma=0]=1$)

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3} K_\sigma[x_\sigma] d\tau, \quad x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}$$

ほとんどのGGA交換汎関数は、LDA交換を密度勾配近似したのち、基礎物理条件で変数フィット。

ディラック LDA

$$K_\sigma^{\text{LDA}} = 3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$



ベック1988 GGA ($\zeta=0.0042$)

$$K_\sigma^{\text{B88}} = K_\sigma^{\text{LDA}} + 2\zeta \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma}$$

PBE GGA \rightarrow revPBE GGA

($\kappa=0.804, \mu=0.21951 \rightarrow \kappa=0.967, \mu=0.235$)

$$K_\sigma^{(\text{rev})\text{PBE}} = K_\sigma^{\text{LDA}} \left(1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3} \kappa} \right)$$

パーデュー・ワン 1991 GGA

$$K_\sigma^{\text{PW91}} = K_\sigma^{\text{LDA}} \left(\frac{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + \left(0.2743 - 0.1508 \exp[-100x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}] \right) x_\sigma^2 / (48\pi^2)^{2/3}}{1 + 6\zeta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma + 0.004 x_\sigma^4 / (48\pi^2)^{4/3}} \right)$$

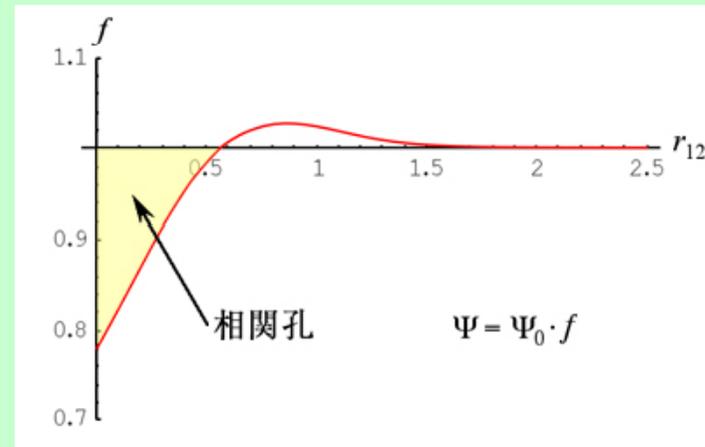
相関汎関数

密度汎関数法の最大の特長は電子相関を汎関数で簡便に取り込めること。

相関汎関数は概ね次の2種類に分類できる。

コール・サルベッティ型 (LYP、OPなど)

電子間距離 r_{12} が短いときに相関カuspをもつ相関孔を与える関数 f を掛け合わせた相関波動関数より導出された汎関数。



一般化勾配近似型 (PW91、PBEなど)

局所密度近似 (LDA) 相関汎関数を密度勾配を使って近似を高めた汎関数。基礎物理条件を満足するように定式を決定した後、さまざまな分子の電子相関を正しく与えるようにパラメータを決定して導出。

相関汎関数の形は一般的に非常に複雑なので省略。

DFTの現状

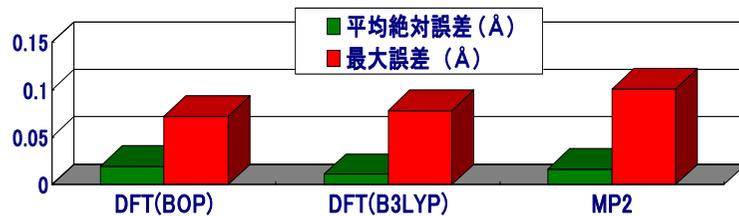
現在は、**GGA**汎関数にハートリー・フォック交換を混ぜた混成汎関数が主流だが、物理的な裏付けをもって補正しようとする試みが最近はなされている

長距離補正 (LC) 法 : **GGA**交換汎関数の長距離相互作用のみ補正する方法

電流DFT : ベクトルポテンシャルにより生じる電流の効果을考慮する方法

最適化有効ポテンシャル (OEP) 法 : **DFT**を**HF**法のように軌道依存にする方法

平衡核間距離



イオン化エネルギー

