

# 密度汎関数法 (DFT 法)

Kohn-Sham 方程式を解く

$$F_{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

Kohn-Sham 演算子

固有値方程式

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \frac{Z_A}{|R_A - r|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r)$$

運動エネルギー

核の引力

クーロン相互作用

交換・相関エネルギー

$$\rho(r) = \sum_i^n \varphi_i^*(r)\varphi_i(r)$$

電子密度

- Hartree-Fock 法の Fock 演算子に似ている

違い：交換演算子  $K$  が  $V_{xc}$  交換・相関演算子に置き換わっている

- Kohn-Sham 方程式を解けば、電子相関を含む正確なエネルギーが計算できる。

Hartree-Fock 法と同様にして解ける

→ Hartree-Fock 法と同様の計算労力で、電子相関を考慮できる。N 依存性低い

正確な電子密度が分かれば，電子数  $N$  が分かる

$$\int \rho(r) dr = N$$

$\rho(r)$  の cusps(尖ったところ)から，原子核の位置が分かる．（原子核の付近は電子密度が高い）

→ハミルトニアンが定義できる

### <Hohenberg-Kohn の定理>

系の電子密度とエネルギーの間には，1対1の対応関係がある

#### ◎証明

異なる外部ポテンシャル（異なる核配置が生じる） $V_{ext}$  と  $V'_{ext}$  が同じ電子密度  $\rho$  を与えるとする．

異なるポテンシャルに異なるハミルトニアン， $H, H'$ ，最低エネルギーを与える波動関数  $\Psi, \Psi'$  を考える

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle > E_0 \quad (1)$$

両辺から， $\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$  を引くと，

$$\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle > E_0 \quad (2)$$

したがって,

$$E_0' + \langle \Psi' | V_{ext} - V_{ext}' | \Psi' \rangle > E_0 \quad (3)$$

よって,

$$E_0' + \int \rho(r) (V_{ext} - V_{ext}') dr > E_0 \quad (4)$$

同様にして,  $\Psi$  を  $H'$  の近似関数とすると,

$$\langle \Psi | H' | \Psi \rangle > E_0' \quad (5)$$

両辺から,  $\langle \Psi | H' | \Psi \rangle$  を引くと,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi | H - H' | \Psi \rangle > E_0' \quad (6)$$

したがって,

$$E_0 - \langle \Psi | V_{ext} - V_{ext}' | \Psi \rangle > E_0' \quad (7)$$

よって,

$$E_0 - \int \rho(r) (V_{ext} - V_{ext}') dr > E_0' \quad (8)$$

式(4)と式(8)を足すと,

$$E_0' + E_0 > E_0' + E_0$$

矛盾した結果が得られてしまう。(証明終わり)

エネルギーは電子密度の汎関数  $E[\rho]$

(注) 基底状態についてのみ成立. 励起状態についてはそのままでは, 適用できない.

### ★ 分子軌道法との違い

分子軌道法・・・波動関数を改善することで, エネルギーを真の値に近づける

DFT・・・汎関数そのものを改善して, 近似を高める  
核の引力

$$E_{ne}[\rho] = \sum_A \frac{Z_A \rho(r)}{|R_A - r|} dr$$

クーロンエネルギー

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

運動エネルギー

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.8712$$

交換エネルギー

$$K_D[\rho] = -C_D \int \rho^{4/3}(r) dr, \quad C_D = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} = 0.7386$$

エネルギー汎関数は,

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

交換・相関エネルギー

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

交換項

相関項

この項をいかに表現するかが重要

- ★ 全てのエネルギーを密度の汎関数で表す
- ★ 電子密度を使って運動エネルギー  $T_S[\rho]$  を計算する. (Kohn-Sham 近似)
- ★ 運動エネルギー →

正確に計算できる項 + それ以外の補正項

(相互作用のない電子の仮定)

(交換-相関項に取り込む)

$$N \text{ 電子系の電子密度 } \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2$$

Hartree-Fock 法と同様

- ★ Kohn-Sham 軌道の導入 → 化学への応用

- LDA(Local Density Approximation, 局所密度近似)・・・電子密度は、一様な電子ガス(電子密度はゆっくりと変化する関数)として取り扱う。  
電子密度のみに依存 (交換エネルギー項をみてみよう)

$$E_X^{LDA}[\rho] = -C_D \int \rho^{4/3}(r) dr$$

$$\epsilon_X^{LDA}[\rho] = -C_D \rho^{1/3}$$

- GGA(Generalized Gradient Approximation)・・・  
一様でない電子ガスを考える。交換・相関エネルギーは、**電子密度**ばかりでなく、**電子密度の導関数**にも依存するとする。

**GGAの導入によって、化学への定量的応用が可能になった。**

<Beckeの汎関数>

Beckeにより、交換項  $E_x$  が大幅に改善された。

(B または B88 : Becke の補正, 幅広く使われている)

LDA よりも 2桁以上精度が高い。

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA} + \Delta\epsilon_x^{B88}$$

$$\Delta \varepsilon_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}$$

$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \quad \beta = 0.0042$$

勾配変数

6個の希ガスで原子の交換エネルギーを再現するように決められている

## < Perdew と Wang の汎関数 >

### PW86

$$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LDA} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15}$$

LDA の交換項を改善

### PW91

$$\varepsilon_c^{PW91}(x) = -2a\rho(1 + ax^2) \ln \left\{ 1 + \frac{1}{2a(\beta_1 x + \beta_2 x^2 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)} \right\}$$

電子相関のエネルギーの汎関数

## < Miehlich らの汎関数 >

### 改良された LYP

$$E_c = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr$$

電子相関エネルギー

$$-ab \int \omega \rho^2 \left\{ C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left( \frac{5}{12} - \delta \frac{7}{72} \right) - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 \right\} dr$$

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}, \quad \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}}$$

$$a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533, d = 0.349$$

(He 原子の相関エネルギーを再現するように決められた)

交換汎関数と相関汎関数は、お互いに関連している  
るので、まとめて定義すべきだが、別々に提唱さ  
れてきた。

→交換汎関数と相関汎関数は組み合わせて  
利用されている。

次のような手法がある。

化学の問題によく使われている2つの汎関数

◎**BLYP**・・・Dirac の交換汎関数+Becke の補正+LYP

の相関汎関数            LYP・・・Lee, Yang, Parr

◎**BOP**・・・Dirac の交換汎関数+Becke の補正+OP

の相関汎関数            OP・・・one parameter progressive



相互作用のない系と現実の相互作用系のポテンシャルは次式で表される.

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda$$

$\lambda = 1$  : 相互作用している現実の電子系

$\lambda = 0$  : 相互作用のない電子系

$V_{xc}$  が  $\lambda$  に関して線形なら,

$$E_{xc} \cong \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle$$

交換積分のみ(電子相関なし)

Hartree-Fock 近似

2 項目に, LDA 近似を採用すると,

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{exact} + \frac{1}{2} (E_x^{LDA} + E_c^{LDA})$$

HF 交換エネルギー      交換-相関エネルギー

half and half 近似

これを一般化して,

交換エネルギーを Hartree-Fock, LDA, 勾配補正などの適当な組み合わせで表現 → 混成法

$$E_{xc}^{hybrid} = c^{HF} E_x^{HF} + c^{DFT} E_{xc}^{DFT}$$

次のような手法がある.

◎B3 . . . Becke の混成汎関数

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + c\Delta E_c^{GGA}$$

◎B3LYP . . . Becke の B3 と LYP 汎関数を組み合わせた, 混成汎関数. 信頼性が高く, 最もよく使われている汎関数.

Hartree-Fock 法と同様に, 基底関数系で展開して, Kohn-Sham 軌道を求めている.

$$F_{KS}C = SC\varepsilon$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | F_{KS} | \chi_s \rangle$$

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}$$

$V_{xc}$  は、電子密度とその導関数で表現される。

$$\int \chi_r(r) V_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \chi_s(r) dr$$

積分変数に依存するため解析的には求められない

→ 数値積分によって求める → 格子点を切る

(grid)

$$\int \chi_r(r) V_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] \chi_s(r) dr$$

$$\cong \sum_{k=1}^G V_{xc}[\rho(r_k), \nabla \rho(r_k)] \chi_r(r_k) \chi_s(r_k) \nabla v_k$$

**Grid** が多ければより正確

通常 1000-10000 個／原子

表 2.9 G1, G2 セットの平衡状態の分子構造(結合距離  $r_e$ , 結合角  $\alpha$ )

	BOP	BLYP	PW91	B3LYP	B88
平均誤差					
$r_e/\text{\AA}$	0.020	0.019	0.011	0.016	0.043
$\alpha/^\circ$	1.092	0.901	0.879	1.083	1.057
最大誤差					
$r_e/\text{\AA}$	0.072	0.075	0.078	0.106	0.138
	(Cl <sub>2</sub> )	(Cl <sub>2</sub> )	(Si <sub>2</sub> )	(PH <sub>2</sub> )	(Na <sub>2</sub> )
$\alpha/^\circ$	4.9	4.7	5.8	6.4	4.1
	(H <sub>2</sub> CO)	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )

表 2.10 原子化エネルギー( $\Delta E$ ), イオン化エネルギー(IP), 電子親和力(EA). 単位は kcal mol<sup>-1</sup>.

	BOP	BLYP	PW91	B3LYP	B88
平均誤差					
$\Delta E$	3.1	4.1	7.1	3.0	51.4
IP	4.2	3.9	3.2	3.9	20.8
EA	2.8	2.5	3.0	2.5	16.1
最大誤差					
$\Delta E$	12.3	13.9	24.3	20.2	136.9
IP	10.1	12.2	11.3	12.5	30.7
EA	8.3	10.4	8.5	12.7	21.7

Table 1

Optimized geometries for several small molecules using traditional ab initio and DFT-based model chemistries (bond lengths in Å; angles in degrees).

	H <sub>2</sub> : R <sub>HH</sub>		HF: R <sub>HF</sub>	
	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
HF	0.732	0.734	0.901	0.897
MP2	0.734	0.737	0.921	0.918
SVWN5	0.765	0.766	0.933	0.932
BLYP	0.747	0.747	0.937	0.933
B3LYP	0.743	0.743	0.925	0.923
B3PW91	0.743	0.744	0.922	0.920
Experiment <sup>a</sup>	0.741		0.917	
	N <sub>2</sub> : R <sub>NN</sub>		F <sub>2</sub> : R <sub>FF</sub>	
	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
HF	1.078	1.067	1.345	1.330
MP2	1.131	1.114	1.421	1.410
SVWN5	1.111	1.096	1.389	1.388
BLYP	1.118	1.104	1.434	1.437
B3LYP	1.106	1.092	1.403	1.400
B3PW91	1.105	1.091	1.393	1.388
Experiment <sup>a</sup>	1.098		1.412	
	CO: R <sub>CO</sub>		Formaldehyde: R <sub>CO</sub>	
	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
HF	1.114	1.104	1.184	1.179
MP2	1.151	1.138	1.220	1.213
SVWN5	1.142	1.128	1.207	1.199
BLYP	1.150	1.138	1.218	1.213
B3LYP	1.138	1.126	1.207	1.201
B3PW91	1.137	1.125	1.205	1.199
Experiment <sup>a</sup>	1.128		1.203	
	Formaldehyde: R <sub>CH</sub>		Formaldehyde: A <sub>CHC</sub>	
	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	6-31G(d,p)	6-311+G(2d,2p)
HF	1.093	1.091	115.7	116.4
MP2	1.100	1.098	115.5	116.7
SVWN5	1.126	1.121	115.1	116.3
BLYP	1.120	1.114	114.9	116.1
B3LYP	1.110	1.105	115.2	116.1
B3PW91	1.111	1.107	115.3	116.1
Experiment <sup>a</sup>	1.099		116.5	

<sup>a</sup> Reference [14].

### 3.4.3. *Syn* Elimination Reaction of Organic Amine Oxide and Sulfoxide

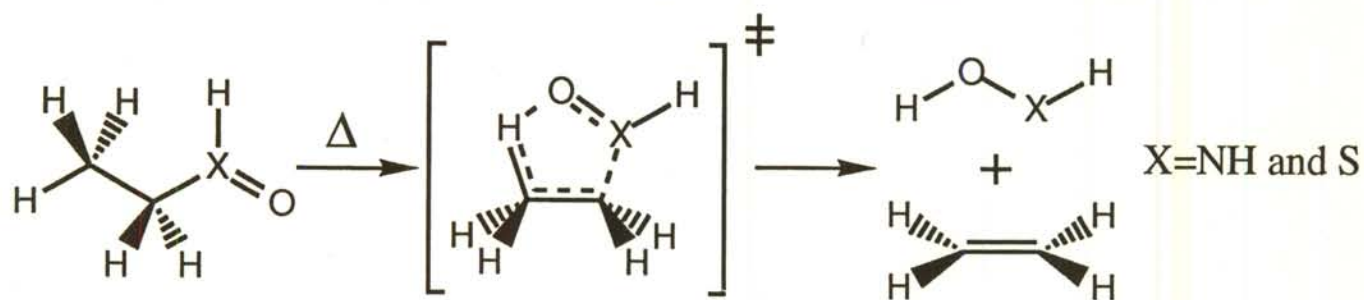


Figure 3. The transition structures for *syn* elimination of the oxides calculated with MP2/6-31G(d), SVWN/6-31G(d) (in parentheses) and BLYP/6-31G(d) (in brackets)

Table 20. Estimated activation energies (kcal/mol) for the elimination reactions [135]

Structure	RHF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	SVWN/6-31G(d)	BLYP/6-31G(d)
7a	37.1	20.3	12.9	12.9
7b	45.0	26.4	15.6	16.3
8a	42.0	28.4	18.5	18.3
8b	47.2	32.7	21.1	21.3

<sup>a</sup>calculated with the reactant in eclipsed conformation

<sup>b</sup>calculated with the reactant in global minima