

密度汎関数法の最近の進歩と 表面科学への応用

小林 久 芳

京都府立大学生生活科学部 ㊄606 京都市左京区下鴨半木町

(1994年2月15日受理)

Recent Development of the Density Functional Method and Its Application to Surface Science

Hisayoshi KOBAYASHI

著者

Department of Applied Chemistry, Kyoto Prefectural University
Shimogamo, Kyoto 606

(Received February 15, 1994)

密度汎関数法の最近の進歩について、理論的・実面的側面からやや詳しく説明した。特筆すべき改良点としては、①電子密度の補助関数でのフィットを最小2乗法的に行う。実際にはクーロン型3中心積分を用いて電子密度ではなく、クーロンポテンシャルをフィットする。② $X\alpha$ 法で用いられている局所交換ポテンシャルに加えて、局所相関ポテンシャルを用いる。さらに、非局所ポテンシャルによる補正を行う。③交換相関ポテンシャルの数値積分を効率よく計算するためのグリッドフレームが改良された。などが挙げられる。新しいプログラムではどれも、これらの機能をインプリメントされており、全エネルギーを精度よく計算できることはもちろん、エネルギー勾配法を用いて構造最適化や振動数解析が行える。

応用例として著者らが行った、酸化マグネシウム表面での水素分子の解離吸着を紹介し、コーナーサイトでの高い反応性が欠陥構造による“共有結合性の局所的増大”の概念で説明できることを示した。

1. はじめに

最近の密度汎関数 (DF) 法の進歩には目覚ましいものがあり、固体物理だけでなく、ようやく化学の分野の問題にも適用できるようになってきた。この解説では伝統的な原子分子の電子構造計算法である Hartree-Fock (HF) 法と比較した場合の DF 法の特徴と、最近の進歩、特に全エネルギーとその勾配を精密に計算するための工夫について紹介した後、著者らの研究例について紹介する。

2. DF 法の基礎

DF法の原型は Slater が 1951 年に発表した $X\alpha$ 法¹⁾であり、彼は HF 法に対する近似計算法をつくろうとしたが、その後 1964~5 年に Hohenberg, Kohn, Sham²⁾らにより、より一般的に理論的な裏付けがなされ、まったく

新しい考え方に基づいた計算法として確立した。HF 法では一電子波動関数 (すなわち軌道) が基本量であるが、DF 法では系の全電子密度がそれであり、電子密度からすべての物理量は計算できると主張する。汎関数という理由は、電子密度 ρ 自身が座標の関数なので、関数の関数を汎関数と呼ぶことによる。これは DF 法に限ったことではなく、HF 法でも全エネルギーは波動関数の汎関数になっている。全エネルギー E が ρ の汎関数であることを $E=E[\rho]$ のように表わすが、この表記には座標空間での積分を行うことが含まれているので、全エネルギーは個々の座標値ではなく ρ の関数形のみに依存する。

2.1 交換相関項

DF 法では全エネルギーは (1) 式、有効一電子 (Kohn-Sham) 方程式は (2) 式で表わされる。

$$E = -1/2 \sum_i \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) dr_1$$

$$+ \sum_a \int Z_a \rho(r_1) |R_a - r_1|^{-1} dr_1 \\ + 1/2 \int \rho(r_1) \rho(r_2) |r_1 - r_2|^{-1} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (1)$$

$$\left\{ -1/2 \nabla^2 + \sum_a Z_a |R_a - r_1|^{-1} + \int \rho(r_2) |r_1 - r_2|^{-1} dr_2 \right. \\ \left. + v_{xc} \right\} \phi_i(r_1) = \varepsilon_i \phi_i(r_1) \quad (2)$$

(1) 式の右辺, (2) 式の左辺において, 第 1 項は電子の運動量, 第 2 項は核からの引力項, 第 3 項は電子間のクーロン反発項であり HF 法と同じものである。最後の項のみが DF 法に特徴的である。 E_{xc} は交換相関エネルギー, v_{xc} は交換相関ポテンシャルと呼ばれており, (3) 式のような変分関係で結びつけられる。

$$v_{xc}[\rho] = \delta E_{xc}[\rho] / \delta \rho \quad (3)$$

ここまでの議論は近似なしに正しいが, 逆にこの理論は正しい E_{xc} あるいは v_{xc} を得る方法を教えてくれない。Slater は HF 法の交換項が古典的なポテンシャルの形に書けないために, 当時実用的な計算ができなかったと考え, 二つの近似を導入した。まず, HF 法の交換ポテンシャルが軌道ごとに異なっているのを軌道の電子占有数に応じた平均ポテンシャルで置き換え, つぎに自由電子ガスモデルを適用することにより, $X\alpha$ 法で用いる交換エネルギーと交換ポテンシャルを導出した。

$$E_{x\alpha} = -(9/8)\alpha(3/\pi)^{1/3}\rho^{1/3} \quad (4a)$$

$$v_{x\alpha} = -(3/2)\alpha(3\rho/\pi)^{1/3} \quad (4b)$$

その後 DF 法は (5) 式で表わされる局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) を採用する方向で発展してきた。

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (5)$$

この式の意味するところは, 電子密度の汎関数である交換相関エネルギー密度 ε_{xc} というものを考え, 電子密度と, その電子密度に対応した交換相関エネルギー密度との積を 3 次元空間で積分することにより交換相関エネルギー E_{xc}^{LDA} が求まるというものである。交換相関エネルギー密度は, 現実の電子密度と同じ密度をもつ自由電子ガスモデルから計算される。電子密度の変化に応じて 1 点ごとに異なる密度の自由電子ガスモデルでの値が採用されるのであるから, 電子密度の変動が非常に激しいところ以外では, LDA は思ったほど粗い近似ではない。

$X\alpha$ 法の場合は, $\varepsilon_{x\alpha} = -(9/8)\alpha(3\rho/\pi)^{1/3}$ とすれば (5) 式を満たしているが, 一般の場合にはこのように書ける保証はない。しかし, このような制限の下で理論を改良していく方向が取られる。さらに ε_{xc} は局所交換エネルギー密度 ε_x と局所相関エネルギー密度 ε_c の和であるとする。 ε_x は $\varepsilon_{x\alpha}$ と基本的に同じものである。 ε_c の

関数形については 2~3 のグループが提案しているが, 最も新しいのが Vosko, Wilk, Nusair によるもので VWN ポテンシャルといわれている³⁾。

しかし, さらに精度を向上させるためには ε_{xc} を評価するのに, (6a) 式のようにその点 (r) での電子密度の値だけでなく, (6b) 式のようにその微分量まで考慮して近似を上げていく方法がとられている。これを非局所補正というのが LDA の枠組みの範囲内であることは変らない。

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (6a)$$

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|, \nabla^2\rho(r), \dots] \quad (6b)$$

ε_{xc} では 1 次微分まで, v_{xc} では 2 次微分まで考慮した関数形がいくつかのグループによって提案されており, 非局所ポテンシャルと呼ばれている。非局所交換ポテンシャルとしては, Perdew, Wang⁴⁾ や Becke⁵⁾ により提案されたものが, 非局所相関ポテンシャルとしては Perdew⁶⁾ によるものがよく用いられる。いずれも結合エネルギーなどについてかなりの改善が見られた。この考え方は電子密度を個々の点でテイラー展開することにより交換相関相互作用の非局所性を表現しようとするものである。ただし, さらに高次微分項まで考慮しても HF 法での“正確な”交換項には等しくならない。

2.2 軌道の意味

DF 法と HF 法との形式的な違いは交換相関項だけであるが, このために軌道の意味が異なってくる。HF 法で全エネルギーを最小にするような軌道の組を見つけるのが Fock 方程式であり, 軌道に入る電子数は (スピンごとに) 0 または 1 の整数値である。一方, DF 法では全エネルギーを最小にするような電子密度分布を求める。電子密度は軌道の 2 乗で表わされるので, 軌道は単に最良の電子密度を得るための便宜的なものというのが本来の解釈である。軌道の電子占有数は 0~1 間の実数であってもよいがまったく制約がないわけではなく, DF 法で得られた電子密度に対応するような多配置行列式関数が存在しなければならない。これを N-representability という。これは電子密度が観測可能量であり, 電子相関を取入れたポスト HF 法で計算されたものと, DF 法の結果とが一致すべきであることを考えればむしろ当然である。

DF 法での軌道エネルギーは, その軌道から微量の電子が飛出すときのエネルギー (電子の化学ポテンシャルに相当) に等しいことが示される。この点は軌道エネルギーがイオン化ポテンシャルや電子親和力の近似値を与える HF 法と大きく異なる。また, 軌道エネルギーから計算された状態密度と UPS や XPS スペクトルとの比較において, DF 法の結果のほうが通常 HF よりも

実験値との一致が良い。このことは、DF 法での軌道は電子相関をある程度、取り込んだものと考えられることができる。

α 電子, β 電子に対して別々の軌道を考慮するような拡張は容易になされ, spin polarized DF 法あるいは Local Spin Density (LSD) 法と呼ばれている。実際の計算は HF 流の UHF 法のように行う。RHF (ROHF) 法に対応するものはない。また, 全電子密度を表わすのに複数の行列式を用いる可能性についても研究されているが, まだ一般的には至っていない。HF 的な方法ではひとつの行列式で表わせないような系でも非整数占有数の自由度を利用すれば, 実用面でのほとんどの場合に対応できるからである。

3. 実際の解法

3.1 発展の経過

初めの実際の計算では散乱波を基底にして Kohn-Sham 方程式を解く方法が採られた (Scattering Wave あるいは Multiple Scattering X α 法と呼ばれた)。この方法はマフィンティン・ポテンシャルというあまり現実的でない近似を行ったこともあり, 大雑把な電子分布を計算するに留まった。

つぎの発展は, 1970 年代に Ellis とそのグループによりなされた^{7,8)}。彼らはより現実的なポテンシャルを用い, Slater 軌道または原子軌道の数値解を基底にして LCAO 法的な取り扱いを発展させた。多中心積分の困難は 3 次元の数値積分を行うことにより解決した。この方法は Discrete Variational (DV) X α 法と呼ばれ, わが国では足立らにより広められた⁹⁾。しかし, この段階でも全エネルギーを用いての議論はできなかった。その後, DV-X α 法は Delley と Baerends, Ziegler らにより独自に改良されていった。Delley は数値基底を用い Poisson 方程式を数値的に解くやり方で Kohn-Sham 方程式を解く方法を考案し, プログラム “DMol” を作った¹⁰⁾。

3.2 補助関数

Baerends, Ziegler らは Slater 軌道を用いて DV-X α 法に近い形で発展させた^{11,12)}。彼らはこの方法を HF-Slater (HFS) 法と呼んでいる。LCAO 型の DF 法では, LDA を仮定しただけでは計算量は HF 法に比べて軽減されない。それは電子のクーロン反発の計算で $\int \rho(r_1)\rho(r_2)|r_1-r_2|^{-1}dr_1dr_2$ の積分を実行しなければならないが, もし普通に行えば原子軌道の 4 中心の積分になるからである。Baerends らの方法⁹⁾では, 電子密度を補助関数を使ってフィットする。

$$\rho \approx \tilde{\rho} = \sum_i a_i f_i \quad (7a)$$

$$D = \int (\rho - \tilde{\rho})^2 dr \quad (7b)$$

(7a)式で f_i が補助関数, a_i はフィッティングの係数, $\tilde{\rho}$ はフィットされた電子密度である。彼らはフィッティングの誤差 D が最小になるように最小 2 乗法的にフィットする方法を考案した。補助関数を用いるとクーロン反発積分は, (1)式の $\rho(r_1)$ と $\rho(r_2)$ のどちらも $\tilde{\rho}$ で置き換えた場合は 2 中心積分までで, 一方だけ置き換えた場合は 3 中心積分までで計算できる。当時は 2 中心積分方式が行われたため, 全エネルギーの計算が精度よくできなかったが, 現在では 3 中心積分方式が採用されている。

Kohn-Sham 方程式を解く他の方法として, Gauss 型基底を用いる方法が Sambe ら, Dunlap らにより提案された¹³⁾。この方法では, 交換相関ポテンシャル以外の積分は HF-Roothaan 法と同じように解析的に計算する。クーロン反発ポテンシャルは Baerends らと同じように Gauss 型補助関数でフィットする。Dunlap らは電子密度をフィットするよりもクーロン反発ポテンシャルそのものをフィットするほうが精度その他の点で優れていること。また, Kohn-Sham 方程式中のクーロン反発ポテンシャルは 3 中心積分方式で計算するが, 全エネルギーへのクーロン反発項 U_c は (8)式のように 3 中心積分方式と 2 中心積分方式の両方を用いて評価するのがフィッティングの誤差を最小にすることを指摘した。

$$U_c \approx \int \rho(r_1)\tilde{\rho}(r_2)|r_1-r_2|^{-1}dr_1dr_2 - 1/2 \int \tilde{\rho}(r_1)\tilde{\rho}(r_2)|r_1-r_2|^{-1}dr_1dr_2 \quad (8)$$

交換相関ポテンシャルの計算は数値積分を行うが, 別の Gauss 型補助関数でフィットしてから Kohn-Sham 方程式に足し込む。この方法は Andzelm (プログラム名 “DGauss”) と Salahub グループ (同 “deMon”) によって発展させられた¹⁴⁾。また, これ以外にも基底関数をまったく用いない方法が, Becke により提案されている¹⁵⁾。

3.3 グリッド

交換相関ポテンシャル (および交換相関エネルギー密度) は SW-X α 法を除くすべての DF 法で数値積分によって計算する。このため各原子の周囲に多くの点を置き, 1 点ごとに電子密度を求めてからポテンシャルを計算し, その点の重みを掛けて和を取り, 3 次元の数値積分を行う。この点の集合をグリッドと呼ぶが, どのようなグリッドを用いるかは非常に重要であり最近大きく進歩した部分である¹⁶⁾。現在広く用いられている方法は ①原子ごとにグリッドを発生させる。②各原子上で動径方向には半径の異なる同心球面をいくつも置く。③それ

それぞれの球面上に等間隔に点を分散させる方法である。具体的には球面調和関数が極値を取る方向を選ぶことがよく行われる。典型的な例は〈100〉, 〈110〉, 〈111〉方向を向く6, 12, 8個の26点を角度グリッドとして採るのであるが、化学結合による異方性の大きい原子価領域では角度グリッドを密にし、電子密度が球対称な内殻領域や、分子の外周領域では粗にする。

ここで述べた角度グリッドをそのまま用いるとかなりの数の点があるが、そのグリッドを発生させた原子のpやd原子軌道の節面上に来てしまうという問題が生じる。たとえばxy面内に置かれた点はp_z軌道の節面上に来る。節面上の点は(その原子軌道の寄与は常にゼロであるから)あまり有効には働かない。これを改善するために、各原子の各球面ごとに異なる角度で角度グリッドの座標系を回転することが行われる(この角度は乱数を使って決める)。このようにすると、節面上に乗る点がなくなるので発生させたすべての点が有効に機能する。欠点としては、対称性が少し崩れることである。

3.4 構造最適化

HF法では分子構造最適化にエネルギー勾配法を用いるのは当たり前であるが、DF法でも最近の主なプログラムはこの機能を備えている。Gauss型軌道を用いる方法でのエネルギー勾配法について簡単に説明する。全エネルギーの核座標での微分を ∇E で表わすと(9)式が得られる。

$$\nabla E = \sum_{rs} P_{rs} \{ \nabla h_{rs} + \sum_f a_f \nabla [rs | r_{12}^{-1} | f] \} \quad (9a)$$

$$+ \sum_{rs} W_{rs} \nabla S_{rs} + \nabla V_{nn} \quad (9b)$$

$$- 1/2 \sum_{ff'} a_f a_{f'} \nabla [f | r_{12}^{-1} | f'] \quad (9c)$$

$$+ \sum_{rs} P_{rs} \{ \langle \nabla r | \hat{v}_{xc} | s \rangle + \langle r | \hat{v}_{xc} | \nabla s \rangle \} \quad (9d)$$

ここで P は軌道基底での電子密度行列、 h は運動量と核からの引力項、 a_f は電子密度フィッティングの係数((7a)式参照)、 W は“軌道エネルギーで重率平均した密度行列”といわれるもので、HF法で使われている。 S は重なり行列、 V_{nn} は核間反発項全体を表わす。また $[]$ は2電子積分を、 $\langle \rangle$ は1電子積分を表わす。補助関数もGauss型関数を用いる方法ではこれらの項はすべてHF法で確立されたアルゴリズムを流用して計算できる。

(9c)項はDF法で電子間反発を計算するときに新たに付け加わった項であるが、2中心積分の微分であるので容易である。フィッティングの係数 a_f の微分が現れないが、クーロンポテンシャルのフィットは最小2乗法を用いているので、その係数の微分は消えることが保証される¹⁷⁾。

(9d)項が交換相関項の微分を表わす。本来微分すべきは(1)式の E_{xc} であるが、(2)式の一電子方程式には v_{xc} があり、式の変形の結果(9d)式が得られる。 $\hat{v}_{xc}$ はフィットされた交換相関ポテンシャルであり(10)式のように書ける(g_i が補助関数、 b_i がその係数)。

$$v_{xc} \equiv \hat{v}_{xc} = \sum_i b_i g_i \quad (10)$$

(10)式を(9d)式に代入して解析的に計算する方法もあるが、交換相関項のフィットは最小2乗法的でなく、単なる逆行列の方法であるので、係数 b_i の微分は消えない。そこで、エネルギー勾配法の計算ではグリッドの点の数を増やしたうえで、(11)式のように交換相関ポテンシャルの微分値を直接、数値的に計算する方法を採用する。

$$\sum_R W(R) (\nabla r(R) | v_{xc}(R) | s(R)) \quad (11)$$

ここで $W(R)$ はグリッド上の点 R の重みである。この方式では、グリッド上の点は原子軌道のように特定の核に束縛されていないので、 $W(R)$ や $v_{xc}(R)$ の微分は考えなくてよい(このことはグリッドが限りなく密であるときに誤差なしに正しいが、解析的に計算するよりも精度がよい)。

要約すると、交換相関ポテンシャルはSCFサイクルではフィッティングし、微分値を計算するときは直接足し込むというアルゴリズムを採用している。SCFサイクルでフィッティングすることのメリットはグリッドの点の数が少なくてもノイズを減らせることにある。その反面、二つのアルゴリズムで計算された全エネルギーは若干異なる。また、SCFサイクルのエネルギー最小値の点と勾配ゼロの点が完全には一致しない。しかし、この差は多くの化合物について化学的には問題にならない範囲である。

最近のDF法プログラムでは、振動数解析を行えるものも多い。しかし解析的2次微分の計算は理論は提出されているものの¹⁸⁾、プログラミングはまだ進行中で、現在は平衡点の近傍で1次微分を繰返し計算する差分法により2次微分を評価している。DF法の分類を含め最近の進歩についてはZieglerによる総説がある¹⁹⁾。また、DGaussプログラムのアルゴリズムがAndzelmとWimmerにより詳しく紹介されている²⁰⁾。この論文ではC, N, O, H, F原子からなる多くの分子について、最適化構造、基準振動数、結合エネルギーなどをHF法や2次のMøller-Plesset (MP 2)法と比較した結果も報告されている。非局所ポテンシャルについては原論文⁴⁻⁶⁾のほかにMlynarskiらの論文に解説がある²¹⁾。

固体などの周期系への拡張は初めMintmireによりXα法で、ついでBaerendsのグループと著者により行

われた。いずれの方法でも平面波を用いるのではなく分子系と同じローカルな基底関数系による拡張である。

4. 酸化マグネシウム表面での水素吸着への応用

酸化マグネシウム表面は水素やメタン分子を解離吸着させる興味ある挙動を示す。活性点には立方体の頂点などの配位数3の Mg, O イオンが関係しているといわれている。われわれは3配位サイトのみからなる Mg_4O_4 クラスタと5配位サイトのみからなる (Mg_4O_4 を単位胞とする) スラブ (平板) モデルを両極端として、種々のモデルクラスターを用いて、配位数依存性を調べた。小さなクラスターモデルの計算は HF 法でも可能であり、われわれや他の研究者による報告があるが、Bloch 関数によるスラブモデル計算は DF 法で可能になった²²⁾。

Mg_4O_4 クラスタへの水素分子の解離吸着は活性化エネルギーなしで進行する。局所ポテンシャルを用いた構造最適化で吸着エネルギーは 32 kcal/mol と計算された。Mg-H, O-H 結合長はそれぞれ 1.797, 0.989 Å であった。吸着エネルギーは非局所ポテンシャルを用いた計算では 25 kcal/mol に減少する。一般にいわれているように非局所ポテンシャルは局所ポテンシャルでの結合性過剰を補正するので、安定化は小さくなる。スラブモデルへの吸着では -45 kcal/mol (局所) という値が得られ、吸着は不安定であることがわかった。

配位数と活性化の関連を調べるためにスラブモデルとクラスターモデルでの Mg と O 原子の局所状態密度をそれぞれ Fig. 1(a), (b) に示す。Fig. 1(a) では HOMO (-5.2 eV) と LUMO (-1.9 eV) の間に 3.3 eV のバンドギャップが存在することがわかる。Fig. 1(b) のクラスターではバンドギャップは 1.2 eV に小さくなっている。バンドギャップの実測値はずっと大きいですが、この定性的な傾向は実験からも支持される。水素分子が解離吸着するためには表面との間で電荷移動を通じて結合の組み替えを行う必要があり、このことを考えると、バンドギャップが小さいほうが結合交代に有利であることが理解できる。

MgO 表面で水素分子が4配位, 5配位サイトでは解離しないが, 3サイトでは容易に解離する理由は, 低配位数サイトでの LUMO レベルの低下と HOMO レベルの上昇により説明された。この電子構造の変化はバンドギャップの縮小という形で現れる。結晶場理論に基づく、多くのO陰イオンに囲まれた Mg 3s, 3p 軌道のエネルギーは電子間反発によって高く押上げられ、多くの Mg 陽イオンに囲まれた O 2s, 2p 軌道は低エネ

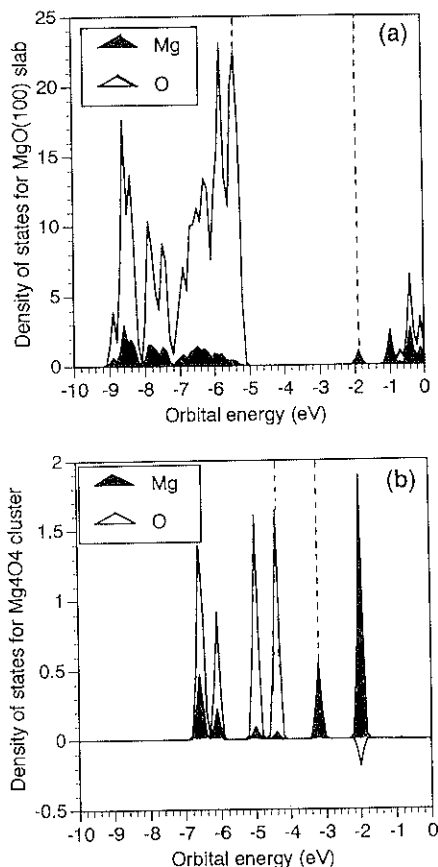


Fig. 1 Local density of states for Mg and O atoms. (a) $\text{Mg}_4\text{O}_4(100)$ slab, (b) Mg_4O_4 cluster. A vertical dashed line indicates the Fermi level.

ルギーに安定化され、イオン結晶型の安定構造を形成する。しかし、対イオンの数が減るとこの安定化機構が弱まり、その分を共有結合による安定化で補おうとし、それが計算された電子構造の変化を引き起こしたと考えられる。このような配位不飽和・欠陥サイトでの共有結合性の増大は以前に塚田らが報告したものと基本的に同じである²³⁾。

5. おわりに

“DF 法は計算時間が早く、大きな系に適用できる”点が特に期待されているようであるが、(MP や CI 法まで含めて比較すれば早い) HF 法のレベルと比較すると計算時間に関してはあまりメリットはないようである。それは、3中心積分で稼いだ分をグリッド計算で損しているためである。この点に関してのひとりの期待は、Xα 法レベルまで立ち返るとグリッドを用いない方法が可能になりつつある点である²⁴⁾。この方法で局所交

換ポテンシャルだけで収束させた解に、局所相関ポテンシャルと非局所ポテンシャルの効果を摂動的に評価することは可能であり、精度は少し落ちるが非常に大きな系への応用が期待できる方法である。

もうひとつの発展の方向として考えられるのは HF 法との融合である。DF 法流の交換ポテンシャルでは非局所ポテンシャルまで考慮しても限界があるとする立場で、HF 法の正確な交換ポテンシャルを用いて、電子相関のみを DF 法で扱おうとする立場である。このアイデアは Becke によって提案され²⁵⁾、Pople らによって発展させられつつある²⁶⁾。この方法では大きな系への応用よりも精度の向上を目指す。いずれにしても、HF 法と異なり DF 法はまだ未完成で発展途上にある方法であり、今後さらに改良されていくものと思われる。

プログラムの入手方法であるが、“DGauss” はもともと CRAY 上でのみ稼働する（計算機とともに購入する）ソフトウェアであったが、他の機種への移植も進んでいると聞く。“DMol” は典型的な商品化された高額ソフトウェアであり、米国の Biosym 社から販売されており、日本ではその代理店が扱っている。“deMon” も Biosym 社が権利をもっているが、まだ販売されていない。Baerends と Ziegler のグループはプログラム開発では協力しており、彼らのプログラム (“AMOL” または “ADF”) は商品化されておらず、また購入可能である。

余談であるが、DF 法の研究者たちはすぐに商品化してしまうので、QCPE のような機構を通じて安く入手できるプログラムがないのは残念である。Pople が DF 法に興味をもっていることはすでに記したが最近 Gaussian, Inc. からリリースされた “Gaussian 92/DFT” は、その価格 (“Gaussian 92” のアカデミックユーザは \$600 でバージョンアップ可能) と、今までの HF 計算用のほとんどの機能が DF 計算からも利用できるという点で注目される。

最後に、計算結果のレビューを期待された読者の方には、お詫びするとともに、著者が他誌に書いた解説²⁷⁾を参照していただくことでお許し願いたい。

文 献

- 1) J.C. Slater : Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- 2) P. Hohenberg and W. Kohn : Phys. Rev. **136**, B 864 (1964) ; W. Kohn and L.J. Sham : Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- 3) S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair : Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- 4) J.P. Perdew and Y. Wang : Phys. Rev. **B 33**, 8800 (1986).
- 5) A.D. Becke : Phys. Rev. **A 38**, 3098 (1988).
- 6) J.P. Perdew : Phys. Rev. **B 33**, 8822 ; **B 34**, 7406 (1986).
- 7) D.E. Ellis and G.S. Painter : Phys. Rev. **B 2**, 2887 (1970) ; F.W. Averill and D.E. Ellis : J. Chem. Phys. **59**, 6412 (1973).
- 8) E.J. Baerends, D.E. Ellis and P. Ros : Chem. Phys. **2**, 41 (1973).
- 9) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko : J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978) ; 足立裕彦 : “量子材料化学入門” (三共出版, 1991).
- 10) B. Delley : J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990).
- 11) E.J. Baerends and P. Ros : Int. J. Quantum Chem. Symp. **12**, 169 (1978).
- 12) T. Ziegler and A. Rauk : Theoret. Chim. Acta **46**, 1 (1977).
- 13) H. Sambe and R.H. Felton : J. Chem. Phys. **62**, 1122 (1975) ; B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly and J.R. Sabin : J. Chem. Phys. **71**, 3396 (1979).
- 14) D.R. Salahub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A. St-Amant and J. Ushio : Density Functional Methods in Chemistry, J. Labanowski and J. Andzelm, Eds. : (Springer-Verlag, 1991) p. 77.
- 15) A.D. Becke : J. Chem. Phys. **76**, 6073 (1982).
- 16) A.D. Becke : J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- 17) R. Fournier, J. Andzelm and D.R. Salahub : J. Chem. Phys. **90**, 6371 (1989).
- 18) R. Fournier : J. Chem. Phys. **92**, 5422 (1990).
- 19) T. Ziegler : Chem. Rev. **91**, 651 (1991).
- 20) J. Andzelm and E. Wimmer : J. Chem. Phys. **96**, 1280 (1992).
- 21) P. Mlynarski and D.R. Salahub : Phys. Rev. **B 43**, 1399 (1991).
- 22) 小林久芳, D.R. Salahub, 伊藤朋恭 : 触媒 **35**, 106 (1993) ; H. Kobayashi, D.R. Salahub and T. Ito : J. Phys. Chem., in press.
- 23) 塚田捷 : 表面科学 **3**, 87 (1982).
- 24) B.I. Dunlap and N. Rosch : J. Chim. Phys. **86**, 671 (1989).
- 25) A.D. Becke : J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- 26) P.M.W. Gill, B.G. Johnson and J.A. Pople : Int. J. Quantum Chem. Symp. **26**, 319 (1992).
- 27) 小林久芳 : JCPE (日本化学プログラム交換機構) Newsletter **5**, 3 (1994).