

ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	1. 理論化学
中項目	1-1. 電子状態
小項目	1-1-4. 密度汎関数法

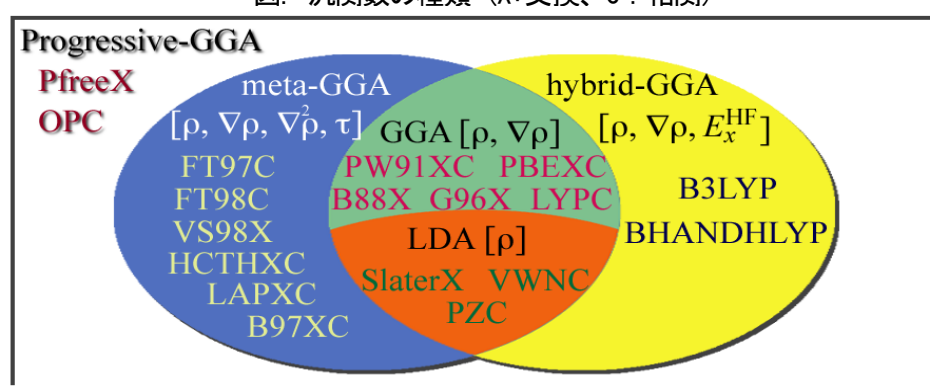
概要（200字以内）	
<p>密度汎関数法は、高速に化学的精度の計算を行なえる方法として、量子化学計算において主に利用されている。その精度を決めるのは交換相関汎関数であり、多種多様な汎関数がこれまで開発されてきた。しかし同時に、さまざまな問題点が指摘されてきた。それらの問題点を解決するため、汎関数に対する補正法が最近開発され、大きな成功を収めている。近い将来には、大規模分子計算における理論上の問題点は解決されると予測される。</p>	<p><u>現状と最前線</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・量子化学における密度汎関数法 ・交換相関汎関数 ・汎関数の補正法 <p><u>将来予測と方向性</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ・5年後までに解決・実現が望まれる課題 ・10年後までに解決・実現が望まれる課題 <p style="text-align: center;">図 (Table of contents)</p>

現状と最前線
<p>・量子化学における密度汎関数法</p> <p>量子化学計算に密度汎関数法（DFT）が利用されはじめたのは1990年ごろからと比較的最近であるが、それ以後着実に増え続け、現在では量子化学計算の9割がDFT計算であると考えられている。DFTが量子化学計算で主流となったのは、電子相関をバランスよく与えなければ到達不可能である化学的精度の計算を、それまでのab initio分子軌道法による計算とは比較にならないほど高速かつ簡便に実行できるためである。</p> <p>・交換相関汎関数</p> <p>DFT計算の精度を決めるのは、用いる交換相関汎関数の特性である。交換相関汎関数にはこれまで多種多様なものが提案されてきた。主要な汎関数では、Slater交換やVWN相関などの電子密度のみで表現された局所密度近似（LDA）汎関数、B88交換やLYP相関などの電子密度勾配を含む一般化勾配近似（GGA）汎関数、B3LYP汎関数などのHartree-Fock交換と組み合わせた混成汎関数、GGAに2次密度勾配や運動エネルギー項を加えたメタGGA汎関数、組み合わせた汎関数によって形を変えるプログレッシブGGA汎関数などが存在する。これらの汎関数は、物理的基礎条件を満足することや物性値を再現することを基準に開発されてきたが、経験的パラメータの増加による信頼性の低下の問題が指摘されている。</p>

・汎関数の補正法

DFT は、計算の高速性にもかかわらず、化学物性の再現性において非常に優れている。しかし、化学反応障壁の過小評価や光応答物性値の過小評価など、さまざまな問題が指摘されている。現在、これらの問題を解決するために、汎関数の長距離電子間相互作用を補正する長距離補正 (LC) 法、汎関数を軌道依存にする最適化有効ポテンシャル (OEP) 法、電流密度を使って汎関数を拡張する電流密度法などさまざまな補正法が開発されており、さまざまな問題の解決が報告されている。

図. 汎関数の種類 (X: 交換, C: 相関)



将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

大規模分子の平衡状態計算におけるあらゆる理論上の問題点を一括して顕著に解決するような補正法が開発されていることが望まれる。特に、生体分子の機能やナノ材料の物性の計算において、主に利用される簡便な理論になっていることが望ましい。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

DFT にもとづく大規模分子の光化学反応のシミュレーションを実現するような補正法が完成していることが望まれる。

キーワード

密度汎関数法、局所密度近似、一般化勾配近似、混成汎関数、長距離補正法

(執筆者: 常田 貴夫、平尾 公彦)