

いわゆる「第一原理 (First-Principle) 計算」と呼ばれる一連の計算手法の総称。「第一原理」という言葉の定義によって意味合いが変わる。大筋の一つとしては、経験的パラメータを導入しない(実験結果等を参照した計算用のパラメータを用いない)、といった解釈をされている。しかしながら、そのような計算手法であっても出発点として何らかの状態を与えなければ計算できない。その際に計算結果が出発点の情報に因れば経験的、因らなければ非経験的であると捉える。後者の計算を「第一原理」的な計算と考えているのが一般的である。もう一つの定義として、近似を用いない、という考え方がある。現在広く用いられている密度汎関数法 (Density Functional Theory; DFT) は、多電子問題を一電子問題に置き換えるテクニックである。密度汎関数法自身には近似は使われていないが、交換相関ポテンシャル項を実際の物質に対して計算する際に局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) (あるいはそれに類する近似) が用いられる。従って、LDAを使用する計算手法が果たして「第一原理計算法」なのかという疑問がでてくる。いずれにしても、「第一原理」という言葉は使う人によって微妙に定義が違うので、取り扱いには注意を要する。

## Gaussian 94 ~ で使われる basis set

## 推奨される標準基底系

基底系 [適用可能な原子] 記述		基底関数の数	
		周期表 第一周期の原子	水素原子
STO-3G [H-Xe]	最小基底系 (精度を犠牲にして、計算時間に重みを置いた)。3-21G でも大きすぎるような系に対して、定性的な結果を求める時に用いる。	5	1
3-21G [H-Xe]	スプリットバレンス系。原子価領域に二つの関数を置くので、軌道をより良く表現できる。6-31G が大きすぎるような系に対して用いる。	9	2
6-31G(d) 6-31G* [H-Cl]	重原子に分極関数を加える。中程度から大きめの系のほとんどについて用いる (この基底系は、六成分の d 関数を用いる)。	15	2
6-31G(d,p) 6-31G** [H-Cl]	水素原子にも分極関数を加える。水素が問題になるような場合 (例えば、結合エネルギー) や最終的に精度の高いエネルギーを求める計算に用いる。	15	5
6-31+G(d) [H-Cl]	分極関数を加える。孤立電子を持つ系やアニオン、励起状態に重要。	19	2
6-31+G(d,p) [H-Cl]	上の基底系に水素の p 関数を加える。6-31G(d,p) の基底系を用いる時は、diffuse 関数が必要。	19	5
6-311+G(d,p) [H-Br]	triple zeta 系。原子価関数を 6-31+G(d) に追加する (三つの s 関数と p 関数)。もう一つ + が付くと水素原子にも diffuse 関数を加えることになる。	22	6
6-311+G(2d,p) [H-Br]	二つの d 関数 (diffuse 関数も) を重原子に加え、一つの p 関数を水素に加える。	27	6
6-311+G(2df,2p) [H-Br]	二つの d 関数と一つの f 関数 (diffuse 関数とともに) を重原子に、二つの p 関数を水素原子に加える。	34	9
6-311++G(3df,2pd) [H-Br]	diffuse 関数に加えて、三つの d 関数と一つの f 関数を重原子に、二つの p 関数と一つの d 関数を水素に加える。	39	15

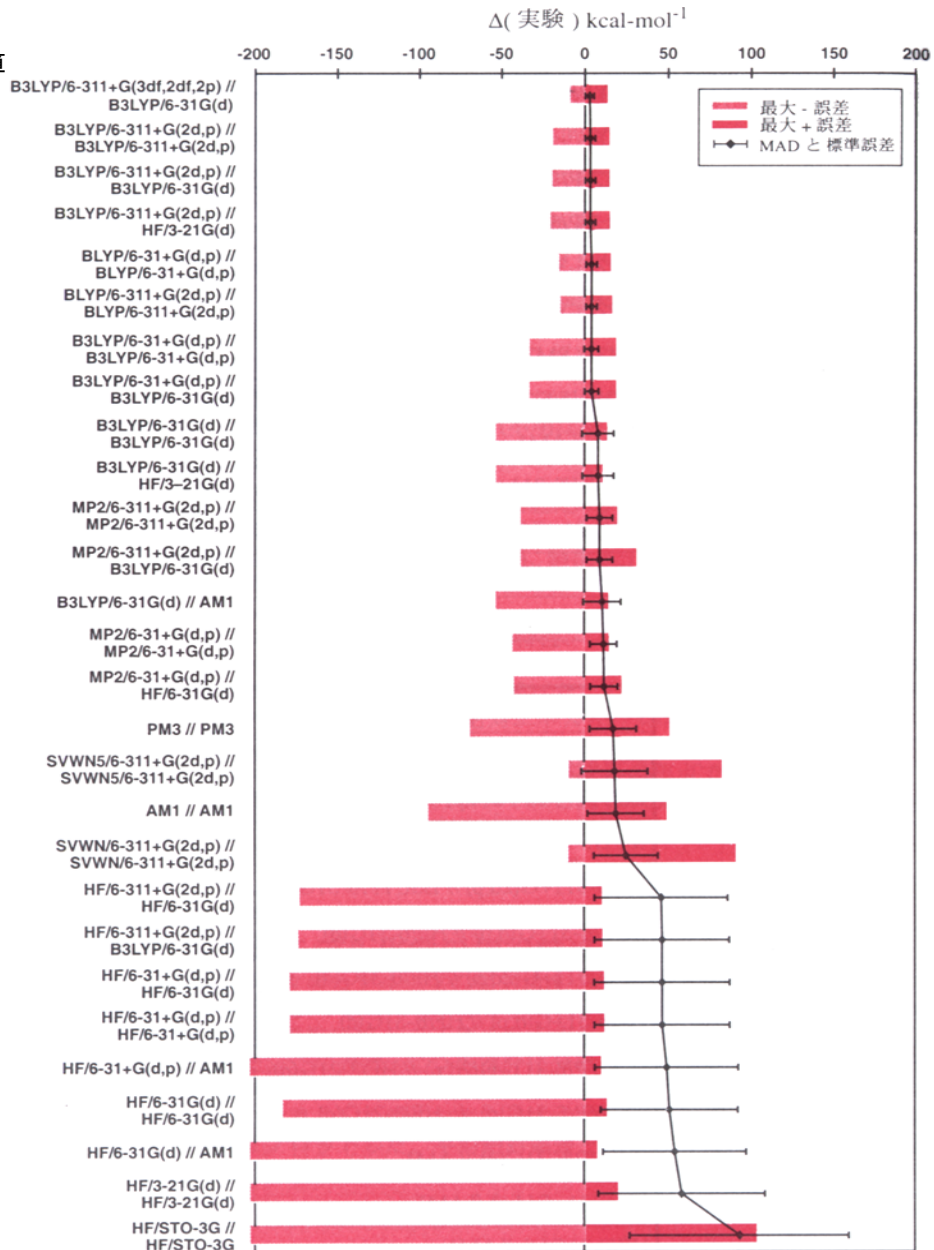
## 分子構造の計算例

基底系	結合長 (Å)
6-31G(d)	0.93497
6-31G(d,p)	0.92099
6-31+G(d,p)	0.94208
6-31++G(d,p)	0.92643

6-311G(d,p)	0.91312
6-311++G(d,p)	0.91720
6-311G(3df,3pd)	0.91369
6-311++G(3df,3pd)	0.91739

フッ化水素の結合長の実験値は、0.917Å である。

モデル化学の評価～  
高精度エネルギー計算



- ◆ 最も精度の高い方法は、B3LYP/6-311+G(3df,2df,2p)// B3LYP/6-31G(d) である。しかも、これは最も高価な方法ではないことに留意。
- ◆ 一般に、高レベルのシングルポイントエネルギー計算を、それより低いレベルで最適化された構造を用いて行った場合の結果は、同じレベルで最適化された構造を用いて行った場合に比べ、なんら遜色がないということが、このデータによりわかる。一方、より高レベルで最適化された構造を使っても、必ずしもより良い結果に繋がるわけではない。
- ◆ つまり、構造最適化において基底関数を余分に加えても、全エネルギーの計算の場合程、あまり意味はないということになる。例えば、B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31G(d) は、G2 分子セットについて、B3LYP/6-31+G(d,p) // B3LYP/6-31+G(d,p) と同様な精度を持つ。
- ◆ 半経験的方法是、Hartree-Fock 法より MAD の値が良く、パラメータ化の時に、電子相関の効果が幾分取り入れられていることを示す。ただし、その最大誤差は非常に大きい。半経験的方法是、イオン化ポテンシャルや陽子親和力を予測するのに特に弱い。
- ◆ B3LYP functional で計算されたエネルギーは、最適化に用いる計算のレベルに左右されることが驚く程ない。B3LYP/6-311+G(2d,p)// HF/3-21G(d) の結果は、B3LYP/6-31G(d) で最適化された結果とほとんど同じくらい良い。また、同じ傾向が B3LYP/6-31G(d) で最後のシングルポイントエネルギーを計算する時にも見られる。

// の前には分子軌道計算の方法を、  
後ろには構造最適化の方法を書く。  
/ の前にはハミルトニアンやプログラム名を、  
後ろには基底セットを書く。