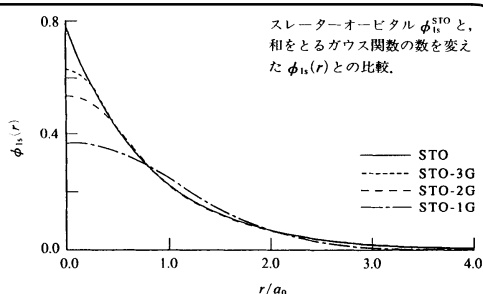


いわゆる「第一原理 (First-Principle) 計算」と呼ばれる一連の計算手法の総称。「第一原理」という言葉の定義によって意味合いが変わる。大筋の一つとしては、経験的パラメータを導入しない(実験結果等を参照した計算用のパラメータを用いない) といった解釈をされている。しかしながら、そのような計算手法であっても出発点として何らかの状態を与えなければ計算できない。その際に計算結果が出発点の情報に因れば経験的、因らなければ非経験的であると捉える。後者の計算を「第一原理」的な計算と考えているのが一般的である。もう一つの定義として、近似を用いない、という考え方があり。現在広く用いられている密度汎関数法 (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		基底関数の数	
基底系 [適用可能な原子] 記述		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

付録 Slater-type orbital を Gaussian で近似する様子



フッ化水素の結合長の実験値は、0.917Å である。

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

アンモニア分子に対して6-31G**基底セットを使い、構造最適化を含む制限ハートリー-フォック計算をするための入力ファイル。

```

Line #
 1      %chk=ammonia
 2      #rhf/6-31G** geom=coord opt
 3
 4      Restricted Hartree Fock Calculation of
      Ammonia with the 6-31G** basis set
 5
 6      0      1
 7      N      0.000000      0.000000      0.000000
 8      H      0.962752      0.000000      -0.373049
 9      H      -0.450719      -0.803397      -0.466363
10      H      -0.440104      0.826195      -0.435709
11
  
```

4原子に対して与えた座標(オングストローム単位)は計算の出発点での推定値である。計算の一部として、分子の立体構造の最適化をする(第2行で指定したopt制御語)ので、出発構造の推定は粗いもので十分である。

表 11-8 アンモニアの計算結果

アンモニアについて6-31G**基底セットを用いた制限ハートリー-フォック計算

分子オービタルのエネルギー

オービタル エネルギー-/MJ mol⁻¹

1a ₁	-40.79
2a ₁	-2.99
e	-1.65
e	-1.65
3a ₁	-1.10
合計	-147.53

結合長

結合	計算値/pm	実験値/pm
N-H	100.0	101.2
H-H	160.9	

結合角

角	計算値	実験値
H-N-H	107.1°	106.7°

正味の原子電荷

原子	正味の電荷
N	-1.11
H	+0.37

双極子モーメント

計算値	2.0
<u>配置間相互作用を使えば</u>	もっと正確な値を得ることができる。
実験値	1.5

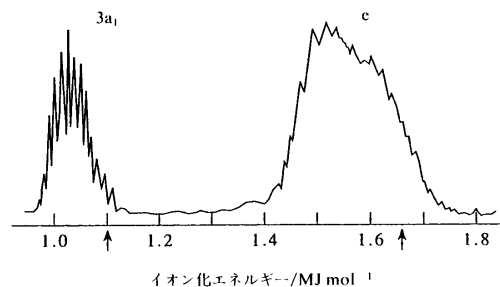
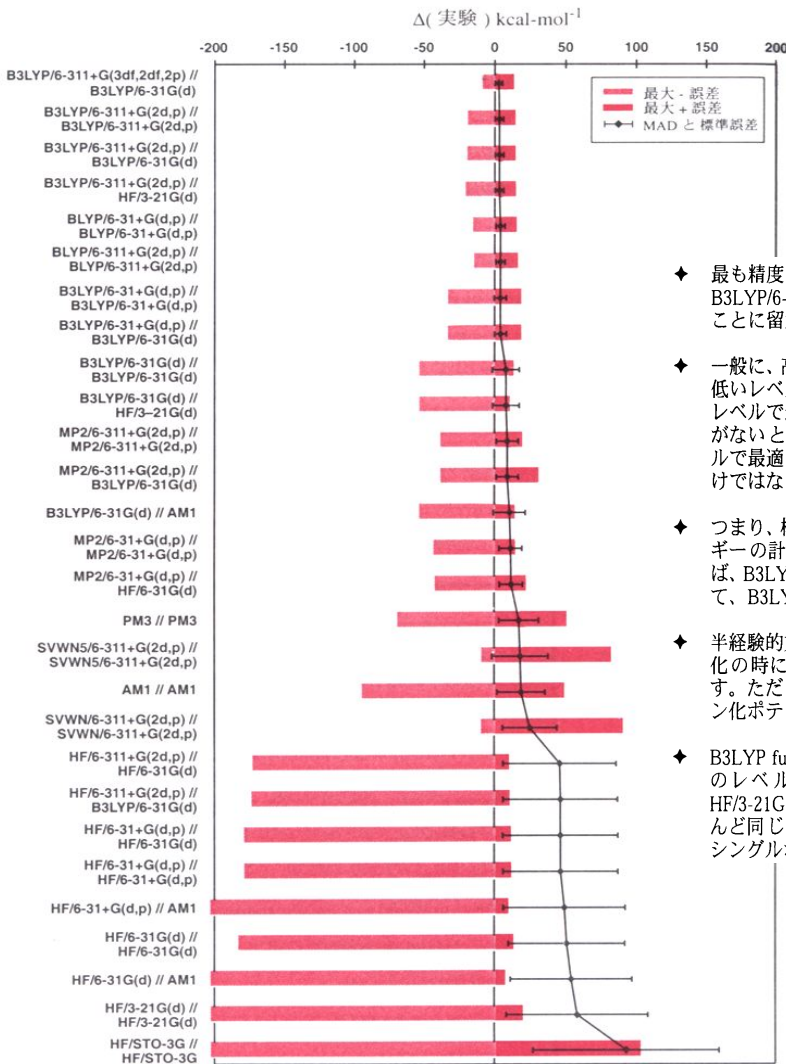


図 11-5 アンモニアの光電子スペクトル。この領域は二つの最高被占分子オービタル e と 3a₁ からのイオン化に対応する。各バンドの微細構造はいろいろな振動準位からのイオン化に対応する。矢印はクーブマンズの近似を使って RHF/6-31G** の精度で(表 11-8) v=0 の振動状態からのイオン化エネルギーの計算値の場所を示す。

モデル化学の評価～
高精度エネルギー計算

// 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。



- ◆ 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。
- ◆ 半経験的方法は、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。半経験的方法は、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。

電子構造論による化学の探求第二版
ガウシアン社 (1993-98).

密度汎関数法

近年、三番目のクラスの電子構造論として、密度汎関数 (density functional theory、DFT) 法[‡] がよく使われるようになってきた。これは ab initio 法とよく似た方法で、ab initio 法の中で一番安価な Hartree-Fock 法と同程度の計算コストで済む。DFT 法は、電子相関の効果—分子中の電子同士が相互作用し、お互い避けあう効果—が含まれているので魅力的である。一方、Hartree-Fock 法は、この効果を平均化する形で扱っている。つまり、一つの電子は平均化された電子密度と相互作用するような取り扱いとなっている。電子相関をあらわに含む方法では、スピンの異なる電子対の相互作用を平均化せずに考慮に入れる。[§] このような理由のため、Hartree-Fock 法による結果は系によっては精度が劣る場合もある。よって、DFT 法はより高価な ab initio 法で得られるような結果を、Hartree-Fock 法並みの安価さで得ることができると言ってもいいだろう。DFT 法についての詳細は付録 A を参照すること。

[‡] 密度汎関数法が、ab initio 法の一つであるかどうかという問題については、議論の分かれるところであり、本書ではあえてこの点についてはふれない。

[§] これは、多少単純化しすぎた表現である (付録 A を参照のこと)。

密度汎関数法 (Density Functional Theory [DFT]) に基づいた方法は、基本的には 1920 年代の量子力学、特に Thomas-Fermi-Dirac モデル、それから 1950 年代の Slater による量子化学の基本的な仕事から派生したものである。DFT によるアプローチは、電子相関を電子密度の一般的な functional[†] でモデル化しようとするものである。

[†] functional の定義は、それ自身が関数であるようなもので、関数の関数といえる。

このような方法は、1964 年に発表された Hohenberg-Kohn の定理にその起源をたどることができる。これは、基底状態のエネルギーと密度を正確に決定する唯一の functional が存在することを立証したものである。ただし、この定理は functional の形を与えるものではない。

Kohn と Sham の仕事に従うと、現在の DFT 法に用いられている近似的な functional は、電子エネルギーをいくつかの項に分ける。

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad [54]$$

ここで、 E^T は運動エネルギー項 (電子の運動による)、 E^V は核-電子引力と核間の反発のポテンシャルエネルギーを記述するもの、 E^J は、電子-電子反発項 (電子密度の Coulomb 自己相互作用とも呼ばれる)、 E^{XC} は交換相関項で電子-電子相互作用の残りの部分を含む。

核間反発を除いてすべての項は、電子密度 ρ の関数である。 E^J は次式で与えられる。

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad [55]$$

$E^T + E^V + E^J$ は、電荷分布 ρ の古典的なエネルギーに相当する。式 54 の E^{XC} は、以下のエネルギーに当たる。

- ◆ 量子力学波動関数の反対称性からくる交換エネルギー。
- ◆ 個々の電子の運動における動的相関。

Hohenberg と Kohn は、 E^{XC} が電子密度で完全に決定できること (電子密度の関数であることを) を証明した。実際には、 E^{XC} はスピン密度とおそらくそのグラディエントだけ含む積分として通常近似される。

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad [56]$$

ここでは、 ρ_α を用いて α スピン密度を表わし、 ρ_β で β スピン密度を、また ρ で全電子密度 ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) を表わす。

E^{XC} は、通常、交換部分と相関部分と呼ばれる独立した部分に分かれるが、実際には、同スピンと混合スピン相互作用にそれぞれ相当する。

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad [57]$$

これら三つのすべての項は、また電子密度の functional でもあり、式 57 の右辺の二項を定義する functional は、それぞれ交換 functional と相関 functional と呼ばれる。二項とも、二種類の異なったタイプとなることがある。一つは、局所 functional で電子密度 ρ にのみ依存し、もう一つはグラディエント補正 functional で、 ρ とそのグラディエント $\nabla \rho$ に依存する。[†]

[†] この“局所”と言う言葉は、数学的な局所とは意味が異なる。局所 functional もグラディエント補正 functional も数学的には局所である。

Functional に関発者の頭文字が使われている。

B3LYP は Becke の 3-パラメータグラディエント補正交換 functional と Lee-Yang-Parr のグラディエント補正交換 functional を一緒にしたもの。