

Gaussian講習会 2024

日時 2024年2月19日(月), 2月20日(火) 13:00~17:00

会場 横浜市立大学 金沢八景キャンパス 情報実習室A

主催 量子物理化学研究室

講師 大野 周平 (D1), 高桑 美央 (M2)

監修 立川 仁典 (教授)

資料について

1

公開先

このスライドとインポートファイルはGitHubリポジトリにアップロードしてある。

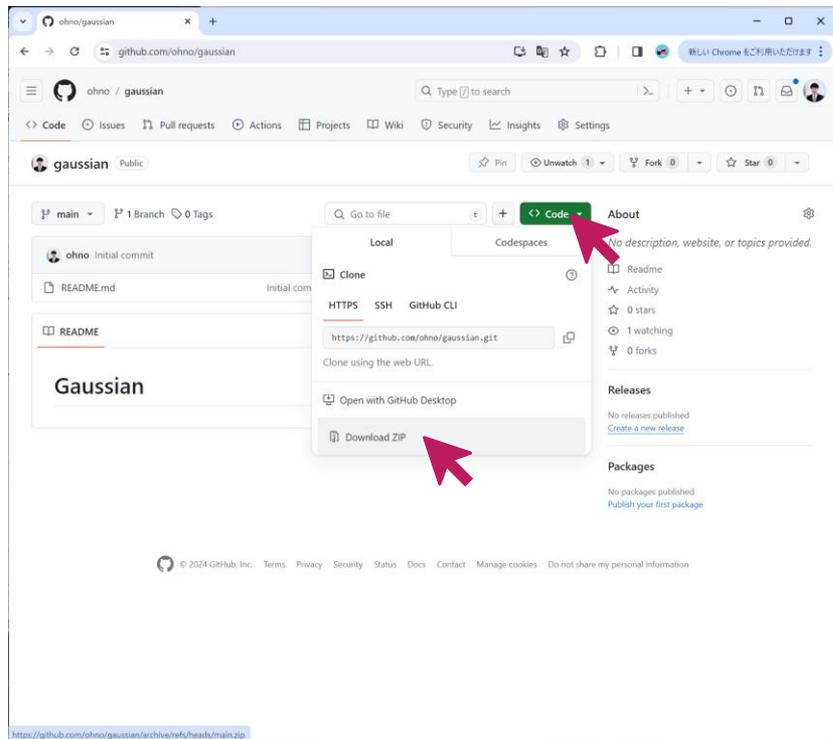
<https://github.com/ohno/gaussian>

ダウンロード方法

Code > Download Zip からダウンロードできる。

使用方法

常に最新版を取得することを勧める。Zipファイルを解凍してから使うこと。examplesフォルダ内にこの講習会で用いるインポートファイルが置いてある。



表示 © 2024 Shuhei Ohno

著者 大野 周平

所属 横浜市立大学大学院 生命ナノシステム科学研究科 物質システム科学専攻 計算物質科学部門
量子物理化学研究室 博士後期課程 1 年 (D1)

理化学研究所 仁科加速器研究センター 原子核研究部門
少数多体系物理研究室 大学院生リサーチ・アソシエイト (JRA)

リポジトリ <https://github.com/ohno/gaussian>

ライセンス このリポジトリ内のスライド, 文章, 図表, プログラムは [CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) ライセンスに基づいて公開する*. 要は名前とライセンスだけ残せばほぼフリー素材. 通常の学術的な慣例に則って引用すれば問題ない. また, 著作権の所在やライセンスの不明なプログラムは研究活動の妨げになることから, プログラム上部の表示を削除させないため上記ライセンスを選択した**.

引用方法 大野 周平 『Gaussian講習会 2024』 (2024) <https://github.com/ohno/gaussian>

*インプットファイルについては著作権は生じえないと考えており, 生じる場合のライセンスはCC0とする. 出典の表示は不要である.
** プログラム等に関してはMITライセンス等が推奨されるが, ファイルごとにライセンスが異なると面倒なためCC-By 4.0に統一した.
<https://github.com/ohno/gaussian/blob/main/LICENSE>

1 日目

1. はじめに

計算の面白さ, 目標, 教科書の紹介, 計算手法の分類, インプットの比較

2. 基本操作

最低限の計算, 最小基底系, 軌道の可視化, 演習 (結合次数), 演習 (フロクティア軌道理論), 演習 (分子モデリング), データベースの活用

3. Hartree-Fock法

ハミルトニアン, BO近似とPEC, HF近似, 変分原理, 基底関数の比較, CI法の計算例

4. 相関法

HF極限と相関エネルギー, CI法の計算例, 電子相関の具体例, CI・MP・CC・DFTの比較, PECの計算

5. 密度汎関数法

汎関数の比較, DFTによるPECの計算いろいろな補正

2 日目

6. 構造最適化

構造最適化, 10電子系, NMRスペクトル, 溶媒効果, 周期的境界条件

7. 振動解析

零点振動, 調和振動子近似, 非調和振動解析, 平衡結合長と期待値のズレ, ヘッシアン, IRスペクトル, ラマンスペクトル, 同位体効果

8. 化学反応

解離チャンネル, 反応障壁, 遷移状態, IRC計算, 触媒反応, 界面

9. 電子励起

吸光・蛍光・燐光, 3重項励起, CIS, TD-DFT, CASSCF, UV-Vis

10. おわりに

伝えきれなかったこと, アンチパターン集, 各自演習, 随時質問対応

はじめに

目標, 教科書の紹介, 計算手法の分類, インプットの比較, 原子単位について

目標

- 卒業研究に向けてGaussian16およびGaussView6を使いこなせるようになること.
- インプットファイルを読んで何の計算をしているのかわかるようになること.
- ザボゼミ（電子状態理論）の内容の理解を深めること.

おことわり

- Gaussian16の全ての機能をカバーするものではない. GaussView6はあくまで補助.
- 理論は概要だけ説明し, 詳細は文献に譲る. ここでは入力と出力に基づいて手法の理解を深める.

最終課題（3月に発表）

- 計算対象の分子を1つまたは複数決めなさい. 卒業研究に関連する分子や, 簡略化した分子でもよい.
- 生成熱, 紫外可視吸収・蛍光・IR・NMR・ESR等のスペクトルや波長に関する先行研究（実験 or 計算）をGoogle Scholar等で検索して1つ見つけなさい. その物理量をGaussianを用いて計算して比較しなさい.
- 必ず構造最適化計算および振動解析を行い, 虚振動が出ていないか（極小点であるか）確認すること.
- 4種類以上の基底関数を用いて計算し, 基底関数依存性を評価せよ.

理論に関しては下記文献を参照.

A. Szabo, N. S. Ostlund 著 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』 (東京大学出版会, 1987)

独学で使う場合はあまりお勧めしないが, Hartree-Fock法について実装レベルで詳しく解説されている. 弊研究室では全員必修. この講習会では, この教科書で学んだことを実際に計算して理解を深める.

A. Szabo, N. S. Ostlund 著 『新しい量子化学電子構造の理論入門 下』 (東京大学出版会, 1988)

相関法に関して解説されている. ゼミでは網羅していないため, この講習会で補完する.

D. A. McQuarrie, J. D. Simon 著 『マッカーリ・サイモン物理化学 上 分子論的アプローチ』 (東京化学同人, 1999)

Gaussian94の具体的なインプットファイルも含めた解説がある. 分子分光やNMRにも解説がある.

常田 貴夫 『密度汎関数法の基礎』 (講談社サイエンティフィック, 2012)

DFTについて参考にした. 研究でDFTを使う場合は一度は読んだ方がよい.

原田義也 『量子化学 下巻』 (裳華房, 2007)

経験的・半経験的分子軌道法から相関法, DFTまで解説がある. 化学反応について参考にした.

ソフトウェアや具体的な計算に関しては下記文献を参照.

大野周平 著『計算科学のためのWindowsセットアップ』(2022)

Visual Studio Code, Gaussian16, Gauss View 6, GAMESS, SMASH等のソフトウェアや各種コンパイラのインストール手順を丁寧に解説している. コロナ禍, 後輩の環境構築を直接指導できない中で執筆したもの. 無料で読める.

平尾公彦・監修, 武次徹也・編著『新版 すぐできる 量子化学計算 ビギナーズマニュアル』(2015)

Gaussianの使い方などを丁寧に解説した初心者向けの入門書. 分子モデリングソフトが紹介されている.

J. B. Foresman, A. Frisch 著『電子構造論による化学の探究』(2017)

Gaussianの公式マニュアル的な位置づけ. 各研究室で1冊購入してもらおうとよい. (第三版が最新)

Gaussian 16 Documentation

Gaussian社の公式ドキュメント. 慣れてきたらこれが一番参考になる.

Gaussian日本語マニュアル

上記の和訳に相当する. 情報量は英語のドキュメントよりやや少ないが, 日本語のため初心者にはおすすめ.

分類	手法	パッケージ
経験的分子軌道法 empirical MO	Hückel法, 拡張Hückel法	Gaussian等でも初期推定等で使用
半経験的分子軌道法 semi-empirical MO	PPP, CNDO, NDDO, INDO, MINDO, MNDO, AM1, PM3, etc.	MOPAC, (Winmostar), Spartan, etc. Gaussian等でも使用可
非経験的分子軌道法 non-empirical MO 第一原理分子軌道法 <i>ab initio</i> MO	HF, CI, MP, CC, CASSCF, etc.	Gaussian , GAMESS, SMASH, Firefly, Molpro, Q-Chem, etc.
密度汎関数法 DFT	(汎関数) B3LYP, etc.	Gaussian , GAMESS, SMASH, etc.
第一原理量子モンテカルロ法 <i>ab initio</i> QMC	VMC, FN-DMC	CASINO, QWalk, QMCPACK, CHAMP, TurboRVB, etc.

講習会
の内容

インプットファイルの比較

SMASH version 3.0.2

examples/software/smash.inp

```
job runtime=energy method=HF
basis=6-31G(d) ※改行しない

control bohr=.true.

geom
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

```
RHF Energy = -1.126742701
```

Gaussian 16, Revision C.01

examples/software/gaussian.gjf

```
# HF/6-31G(d) units=au

title

0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

```
SCF Done: E(RHF) = -1.12674270070
```

GAMESS (2021 R2 P2)

examples/software/gamess.inp

```
$contrl
  runtime=energy scftyp=rhf
  icharg=0 mult=1 units=bohr
$end

$scf dirscf=.true. $end

$basis
  gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1
$end

$data
  title
  C1
  H 1.0 0.0 0.0 0.0
  H 1.0 0.0 0.0 1.4
$end
```

```
TOTAL ENERGY = -1.1267427007
```

- 上記はH₂の $R = 1.4 a_0$ の計算例. いずれのソフトウェアでもジョブタイプ, 手法, 基底関数, 多重度, 電荷, 分子構造を入力する. 今回扱う手法では, 結合の情報などはインプットに含まれない.

原子単位系を用いる。例えば、水素原子の基底状態のエネルギーは $-0.5 E_h$ であり、「マイナスれいてんごハートリー」と読む。

なお E_h ではなく E_h である。LaTeX では `'E_¥mathrm{h}'` と書く。同様に m_e ではなく m_e である。

数学の定数は π や i のようにローマン体で書く。しかし、 m_e や e などの物理定数はイタリックで書くルールが国際純正応用化学連合 (IUPAC) の勧告である[1]。なお、上にも書いたが m_e の m はイタリックだが e はローマン体である。

記号	読み方	他の単位との関係[2]
m_e	電子質量	$1 m_e = 9.109\ 383\ 7015(28) \times 10^{-31} \text{ kg}$
e	イー	$1 e = 1.602\ 176\ 634 \times 10^{-19} \text{ C}$ 定義値のため誤差無し
\hbar	エイチバー	$1.054\ 571\ 817... \times 10^{-34} \text{ J s}$ 定義値を円周率で割るため誤差無しだが桁数が無限大
a_0	ボアア	$1 a_0 = 5.291\ 772\ 109\ 03(80) \times 10^{-11} \text{ m}$ $= 0.05.291\ 772\ 109\ 03(80) \text{ nm}$ $= 0.5291\ 772\ 109\ 03(80) \text{ Å}$
E_h	ハートリー	$1 E_h = 4.359\ 744\ 722\ 2071(85) \times 10^{-18} \text{ J}$ $= 27.211\ 386\ 245\ 988(53) \text{ eV}$

これらの値は“2018年CODATA推奨値”を引用したものである。
Gaussian16の内部で使用されている定数[3]とは異なるため注意。

[1] J. G. Frey, H. L. Strauss 著, (社) 日本化学会監修, (独) 産業技術総合研究所計量標準総合センター訳『物理化学で用いられる量・単位・記号第3版』(講談社, 2009) p.8
 [2] E. Tiesinga, P. J. Mohr, D. B. Newell, B. N. Taylor, “CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2018”, *Rev. Mod. Phys.*, **93**, 025010 (2021)
 [3] Gaussian16で用いられている定数: <https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/keywords/constants/>

IUPACのGreen Bookを読んだことがあるだろうか？もしないなら、あなたは原子単位の正しい扱いをほぼ確実に理解していないだろう。とはいえ、2022年頃に[Wikipedia](#)にも書いておいたから、このような煽り文句は使えなくなってしまった。Green Bookでは右のような間違いが指摘されている。

原子単位の扱いに関する間違いとは別に、方程式を無次元化した際に $r_e^* = r_e/a_0 = 2.1$ の*を省略して r_e^* と r_e に同じ記号を使うこと（記号の乱用）も混乱の原因である。

3.9.2 和訳版p.117より

「原子単位では e , m_e , \hbar , E_h , a_0 などの定数はすべて1である」という表現がよく使われるが、これはまちがった表現である。正しくは「原子単位では電気素量は $1 e$, 電子質量は $1 m_e$ である」と表現しなければならない。

...中略...

多くの研究者は原子単位を使う場合に、上の表にある単位記号を使わないで、単に“a.u.”あるいは“au”と書く。しかし、この習慣はやめるべきである。なぜならば、これはあらゆるSI単位を“SI”, あらゆるCGS単位を“CGS”と書くようなものだからである。

《例》水素分子の結合距離 r_e と解離エネルギー D_e は、
 $r_e = 2.1 a_0$ および $D_e = 0.16 E_h$ と書くべきであって、
 $r_e = 2.1 \text{ a.u.}$ および $D_e = 0.16 \text{ a.u.}$ と書いてはならない。

2. 基本操作

実際に計算を行いながら理論の理解を深めていくため、まずはGaussian16とGaussView6の最低限度の使い方を身に付けよう！

まず右図を参考に拡張子を表示しよう。
Gaussian16で扱うファイルは主に4種類。

gifファイル

`sample.gif`といった名前のファイル。拡張子には`.com`や`.inp`が使われることもある。手法や基底関数, 分子構造などを記入したファイル。

logファイル

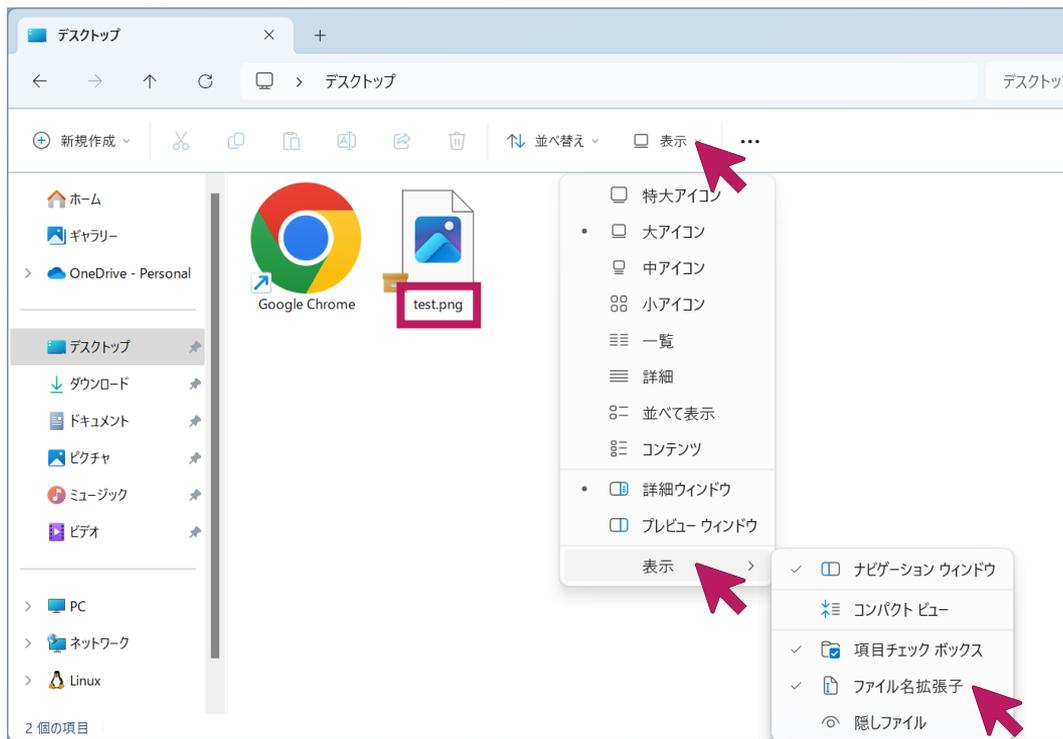
計算結果。`.out`が使われることもある。エネルギーや分子構造などの情報を持っている。

chkファイル

計算結果。軌道を可視化する場合などに必要。例えばスパコン等で計算した`.chk`ファイルはWindowsやMac等で開けない。

fchkファイル

Windows等で開けるように`.chk`ファイルを変換したもの。詳しくは"formchk"で検索。



入力

```
%chk=H2.chk  
%mem=4GB  
%nprocshared=4  
# HF/STO-3G Units=AU
```

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

意味

チェックポイントファイル名. 可視化の時などに必要. 省略可
使用するメモリの容量. 省略可

並列数. 省略可

手法/基底関数 キーワード=(オプション1,オプション2)

空行

タイトルセクション (何を書いても良い. 説明など)

空行

電荷 n重項

元素記号 x座標 y座標 z座標 (標準では Å 単位)

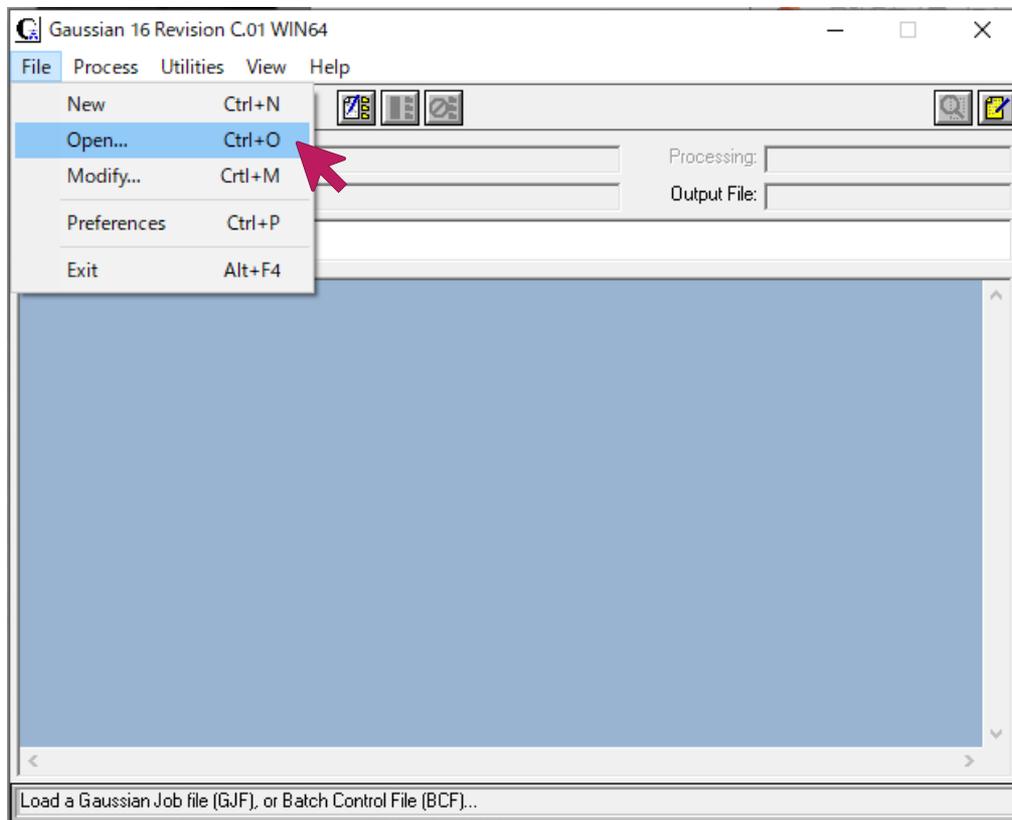
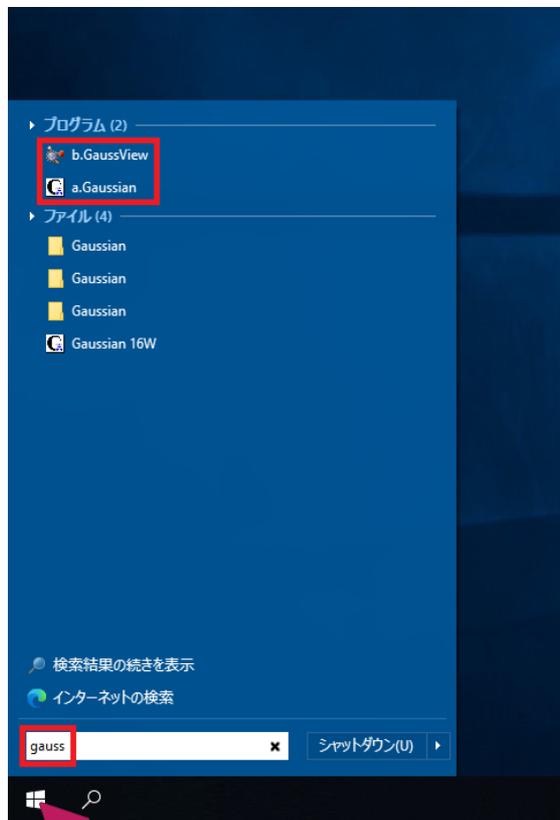
元素記号 x座標 y座標 z座標 (標準では Å 単位)

最後の3行は空行

最後の3行は空行

最後の3行は空行

手法・基底関数・ジョブタイプの一覧はホームページ (Gaussian日本語マニュアル) を参照



※ 横浜市立大学 金沢八景キャンパス 情報実習室での起動方法

計算の流し方

16

1. 入力ファイルを作成する。
できれば[Visual Studio Code](#)
[のインストール](#)・使用を推奨。

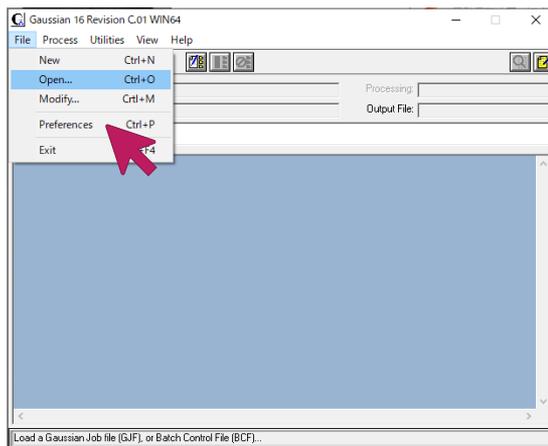
examples/hello/R=1.40.gjf

```
# HF/STO-3G units=au

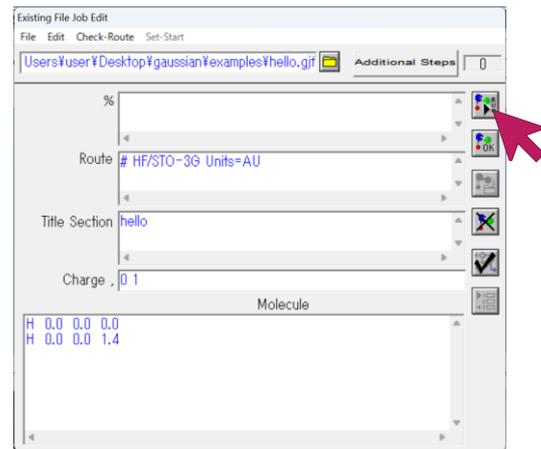
minimal basis

0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.40
```

2. Gaussianを起動する。
3. File > Openをクリック。
4. 入力ファイルを選択。
→ 新しいウィンドウが開く。



5. 特に変更が無ければそのまま
右上の[RUN]をクリック。
6. 出力ファイルの保存先を聞かれるので、デスクトップ等を選択して[OK]をクリック。



```
Normal termination of Gaussian 16 at Sun Feb 26 15:38:17 2023.
```

最終行. 正常終了している.

```
Job cpu time:      0 days  0 hours  0 minutes  2.0 seconds.
Elapsed time:      0 days  0 hours  0 minutes  0.6 seconds.
```

CPU時間 = CPUの数に依存
経過時間 = 実際にかかった時間

```
Unable to Open any file for archive entry.
1|1|UNPC-SURFACELAPTOP4|SP|RHF|STO-3G|H2|USER|26-Feb-2023|0||# HF/STO-
3G Units=AU||hello||0,1|H,0,0.,0.,0.|H,0,0.,0.,0.7408480953||Version=E
M64W-G16RevC.01|State=1-SGG|HF=-1.1167143|RMSD=0.000e+000|Dipole=0.,0.
,0.|Quadrupole=-0.1043149,-0.1043149,0.2086297,0.,0.,0.|
```

結果まとめ

```
Cite this work as:
Gaussian 16, Revision C.01,
```

バージョン情報・引用方法

```
# HF/STO-3G Units=AU
```

指定した手法など

```
Input orientation:
```

```
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type        X           Y           Z
-----
           1           0           0.000000    0.000000    0.000000
           1           0           0.000000    0.000000    0.740848
-----
```

入力が正しく反映されているか確認しよう. ボーア a_0 からオングローム Å に変換されている.

エネルギーは手法によって読むべきところが異なる。
構造最適化の場合は複数あるので最後のものを読む。

```
SCF Done: E(RHF) = -1.11671432518 A.U. after 1 cycles
           NFock= 1 Conv=0.00D+00 -V/T= 1.9298
```

$E_{\text{tot}} = -1.116\ 714\ 325\ 18 E_h$
平衡構造かつ厳密解なら $-V/T = 2$

```
*****
```

```
Population analysis using the SCF Density.
```

電子密度解析

```
*****
```

```
Mulliken charges:
```

```
      1
  1  H   0.000000
  2  H   0.000000
Sum of Mulliken charges =  0.00000
```

Mullikenの密度解析は標準で出力。

```
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
```

```
  X=      0.0000  Y=      0.0000  Z=
0.0000 Tot=      0.0000
```

```
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
```

```
  XX=    -1.8477  YY=    -1.8477  ZZ=
-1.4267
  XY=      0.0000  XZ=      0.0000  YZ=
0.0000
```

双極子や四極子モーメントも標準。

HF/STO-3Gによる水素分子 H_2 のエネルギー

$$E_{\text{tot}}(H_2) = -1.116\,714\,325\,18 E_h$$

という値から何を感じ取れるだろうか？

水素原子Hの電子エネルギーは厳密解では

$$E_{\text{elec}}(H) = -0.5 E_h$$

という値を取ることを量子力学の講義で習う。

つまり H_2 が壊れて、2つのHにバラバラになったとき



でのエネルギーは水素原子2個分であるから、

$$2 \times E_{\text{elec}}(H) = -1.0 E_h$$

という値となる。 H_2 は $2H$ よりも安定であろうから、 -1.0 より低い値は妥当であると考えられるのである。

ただし、注意点が2つある。まず、同じ基底関数での値を比較すべきである。 $E_{\text{elec}}(H) = -0.5 E_h$ という値は厳密解であって、実際にHF/STO-3Gで計算した値は $E_{\text{elec}} = -0.466\,581\,850 E_h$ である。つまり、 -1.0 より低くなくても $-0.93 \dots$ 以下なら結合している可能性がある。いずれにせよ、エネルギーに関しては複数の計算結果の「差」をもって議論することになるから、基底関数や手法は揃える必要がある。

次に全エネルギー E_{tot} の意味である。後に3章で説明するが、ハミルトニアン \hat{H} の5種類の項、電子の運動、核の運動、電子間反発、核間反発、核-電子間引力のうち、全エネルギー E_{tot} には核の運動は含まれていない。実際には核の運動を考慮しなければ結合するか否かを判断することはできない。

examples/hello/R=1.40.gjf

HF/STO-3GによるH₂の一点計算：エネルギー E_{HF}/E_h

```
# HF/STO-3G units=au
                    原子単位で指定
minimal basis

0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.40
                    ここを書き換える
```

核間距離 R/a_0	ザボ 表3.2 [1]	Gaussian16
1.32	-1.117 31	-1.117 308 000 91
1.34	-1.117 50	-1.117 495 784 02 計算してみよう
1.36	-1.117 45	-1.117 449 932 04
1.38	-1.117 19	-1.117 184 921 88
1.40	-1.116 72	-1.116 714 325 18

メモ帳やエディタ等でCtrl + Fで検索機能を起動し，“SCF Done”を検索する。またはPowerShell上で下記のコマンドでも検索できる。

```
grep “SCF Done” *.out
```

通常はÅで核の座標を指定するが、教科書との比較のため a_0 を使用した。これをグラフにすればポテンシャルエネルギー曲線（PEC）が描ける。通常はOptやFreqを指定して、エネルギーが低くなる点を自動的に探す。その場合は`# HF/STO-3G Opt Freq`のように指定する。上の表から、最小になる点は $R = 1.34 a_0$ 付近であろうと予想される。

examples/hello/freq.gjf

```
# HF/STO-3G opt freq
      書き換えた
Opt+Freq example
```

```
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 0.7
      近い値ならOK
      さっきとは違い
      Åで指定した
```

FreqはOptの後に行うべき計算なのでOptと併せて指定する。まずは先ほどと同様にOpt計算が収束しているか確認する。IRスペクトルやエンタルピー、Gibbsエネルギーなどが計算できる。

“NImag”で検索 → 0なら虚振動が出ていないので平衡構造に収束。

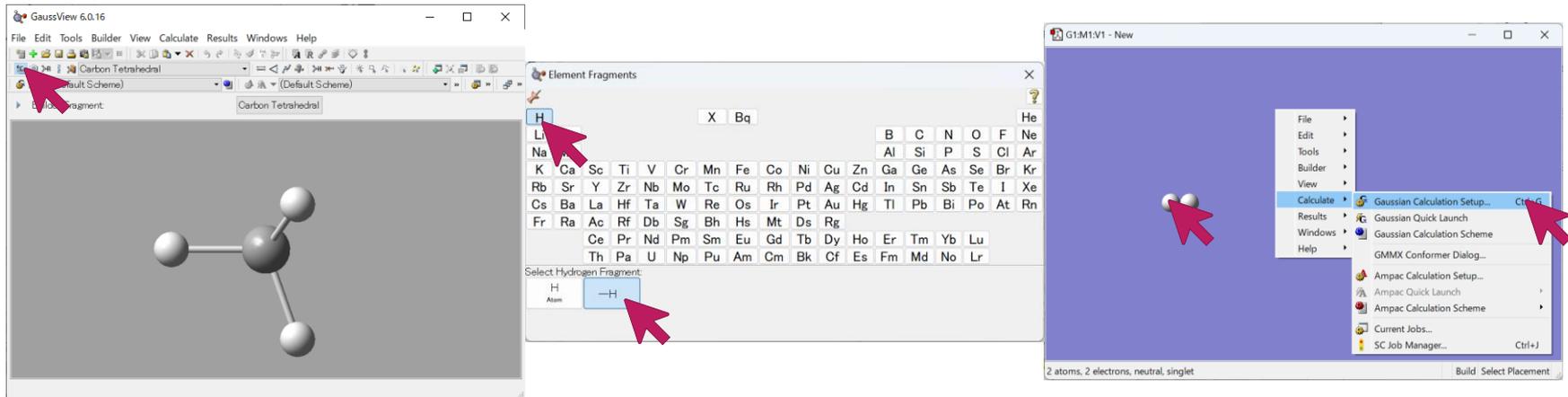
```
|NImag=0||0.00000624,0.,0.00000624,0.,0.,0.57290747,0.00000624,0.,0.,...
```

“Harmonic frequencies”で検索 → 振動数やIR強度が確認できる。

```
Frequencies -- 5481.1154
Red. masses -- 1.0078
Frc consts -- 17.8391
IR Inten -- 0.0000
Raman Activ -- 20.6323
```

“Thermochemistry”で検索 → エンタルピーなどの計算に使える。

```
Zero-point correction= 0.012487
(Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.014847
Thermal correction to Enthalpy= 0.015792
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.001079
Sum of electronic and zero-point Energies= -1.105019
Sum of electronic and thermal Energies= -1.102659
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1.101714
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1.116427
```

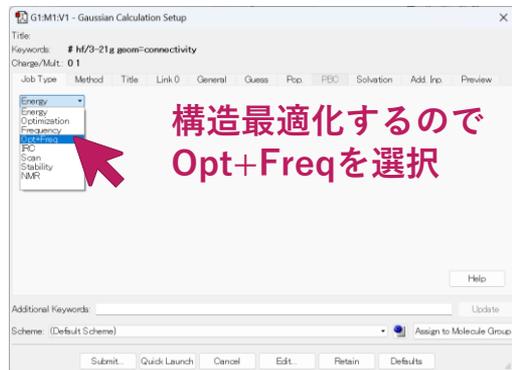


最初にメタンCH₄が表示されているが、この画面は絵の具を出すパレットのようなものである。実際に絵を描くキャンバスは紫色の画面であり、ここに計算対象の分子を作っていく。まずは水素分子H₂を置いてみよう！
右クリック > Calculate > Gaussian Calculation Setup から計算をセットアップしていく。

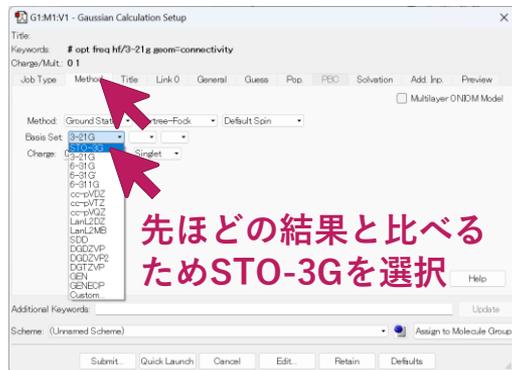
https://www.comp.tmu.ac.jp/minoria/3nen_jikken/how_to_use_gaussian_gaussview.pdf

核間距離は右クリック>Builder>Modify Bondをクリックして2つのHをダブルクリックすれば調整できる。
H₂の場合は初期構造に依存しないが、多原子分子の場合は直線型や平面型などよりも少し曲げておくとよい。

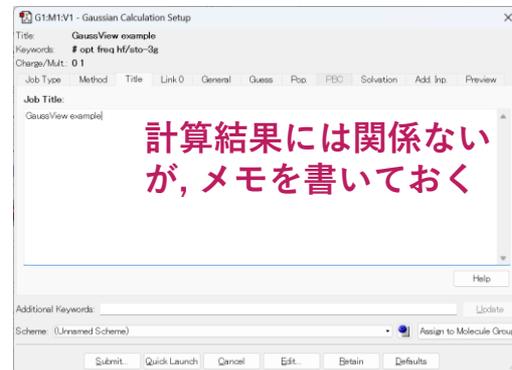
計算のセットアップ



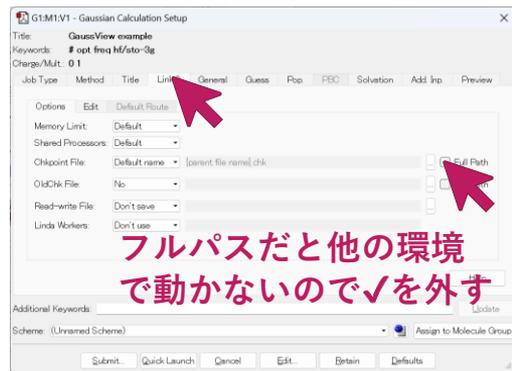
構造最適化するので
Opt+Freqを選択



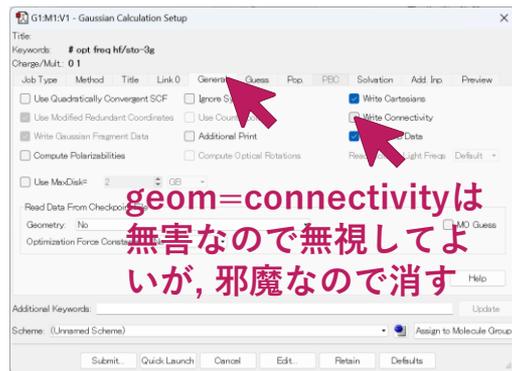
先ほどの結果と比べる
ためSTO-3Gを選択



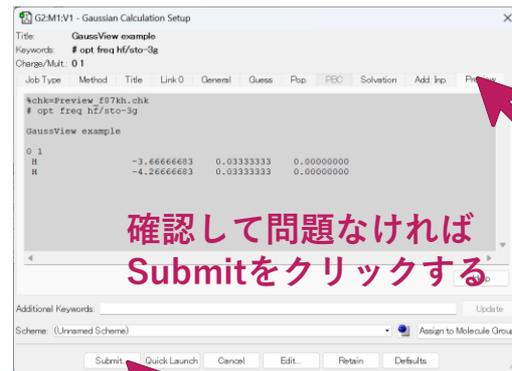
計算結果には関係ない
が、メモを書いておく



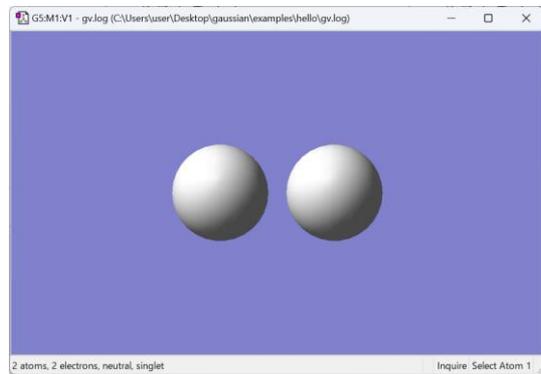
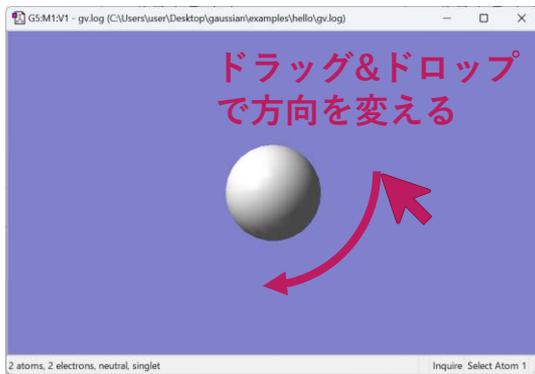
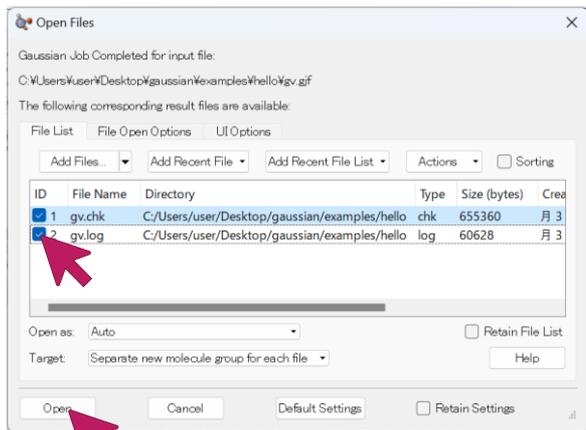
フルパスだと他の環境
で動かないので✓を外す



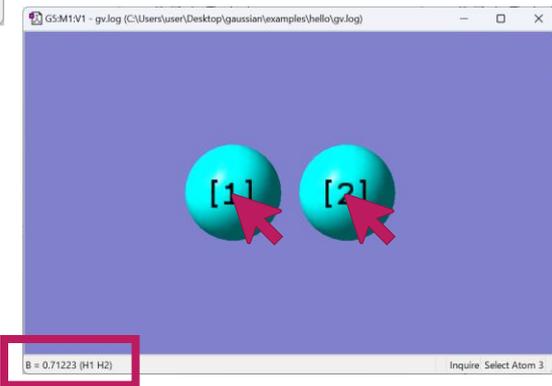
geom=connectivityは
無害なので無視してよ
いが、邪魔なので消す



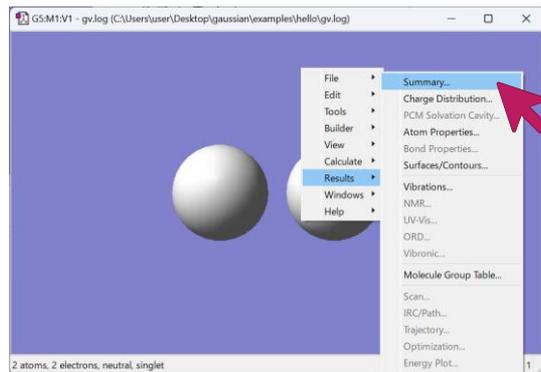
確認して問題なければ
Submitをクリックする



計算が終わるとlogファイルとchkファイルを選ぶ画面が表示されるので両方チェックを付けて読み込む。まずlogファイルの方を開く。



原子を選択すれば距離がわかる



右クリックから詳細を確認する

chkファイルでは軌道のデータが含まれているため軌道を可視化できるが、熱力学量や構造最適化の収束判定などが含まれていないので、まずlogファイルを確認する。

Overview Thermo Opt

Title Card Required		
C:\Users\user\Desktop\gaussian\exampl...		
File Type		.log
Calculation Type		FREQ
Calculation Method		RHF
Basis Set		STO-3G
Charge		0
Spin		Singlet
Solvation		None
E(RHF)	-1.117506	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000000	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	0.000000	Debye
Polarizability (α)	0.962333	a.u.
Point Group		D*H
Job cpu time:	0 days 0 hours 0 minute...	

Ok File Help

先ほどと同じ値

虚振動が出ていないか確認

Overview Thermo Opt

Imaginary Freq	0	
Temperature	298.150	Kelvin
Pressure	1.00000	atm
Frequencies scaled by	1.0000	
Electronic Energy (EE)	-1.117506	Hartree
Zero-point Energy Correction	0.012487	Hartree
Thermal Correction to Energy	0.014848	Hartree
Thermal Correction to Enthalpy	0.015792	Hartree
Thermal Correction to Free Energy	0.001079	Hartree
EE + Zero-point Energy	-1.105019	Hartree
EE + Thermal Energy Correction	-1.102658	Hartree
EE + Thermal Enthalpy Correction	-1.101714	Hartree
EE + Thermal Free Energy Correction	-1.116427	Hartree
E (Thermal)	9.317	kcal/mol
Heat Capacity (Cv)	4.968	cal/mol-ke
Entropy (S)	30.965	cal/mol-ke

Ok File Help

色々な熱力学量が得られる*

Overview Thermo Opt

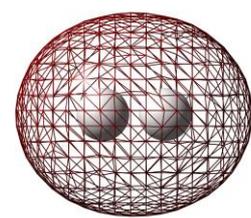
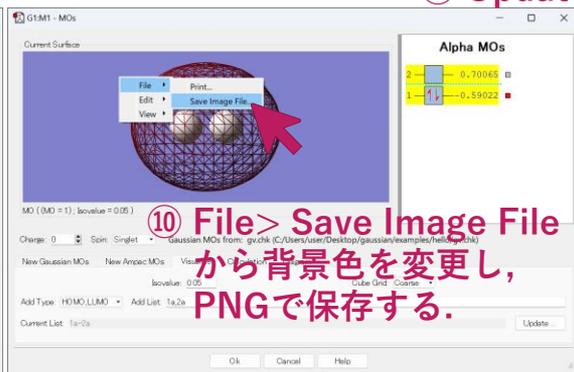
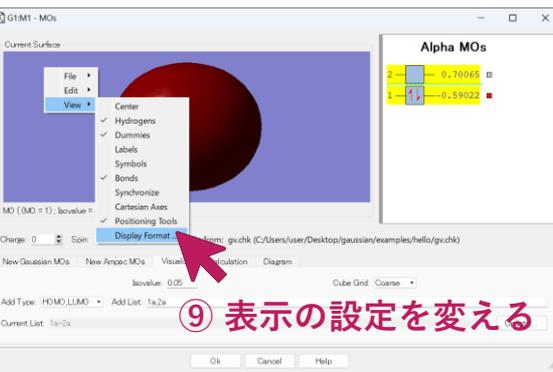
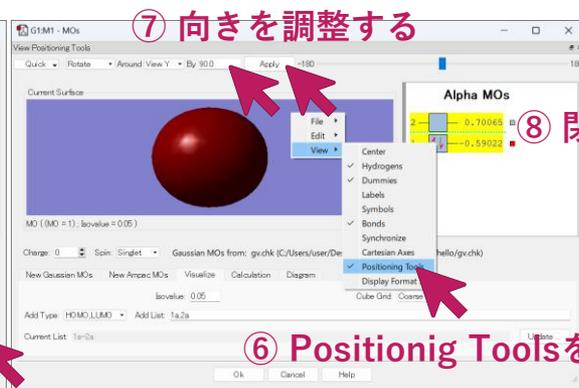
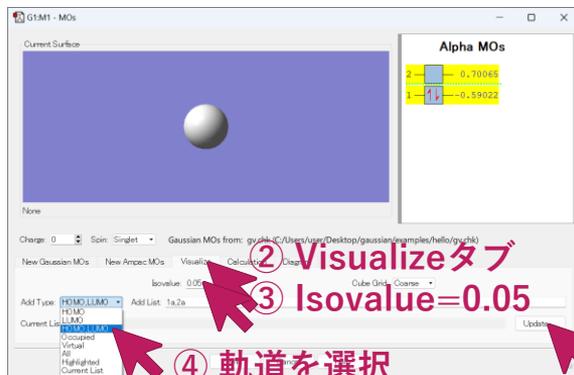
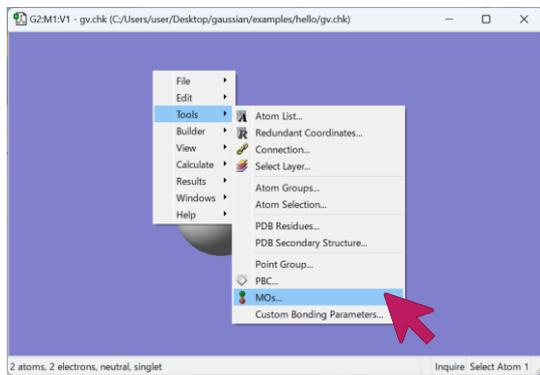
Step number	1	
Maximum force	0.000000	Converged
RMS force	0.000000	Converged
Maximum displacement	0.000000	Converged
RMS displacement	0.000000	Converged
Predicted energy change	-3.53e-14	Hartree

Ok File Help

収束判定を満たしたか確認*

* 右クリック > Results > Summary にThermoやOptのタブが表示されない場合, chkファイルではなくlogファイルかoutファイルを開いていることを確認しよう。

① Chkファイルを開く



- ① Chkファイルを開く
- ② Visualizeタブ
- ③ Isovalue=0.05
- ④ 軌道を選択
- ⑤ Updateをクリック
- ⑥ Positioning Toolsを起動
- ⑦ 向きを調整する
- ⑧ 閉じる
- ⑨ 表示の設定を変える
- ⑩ File> Save Image Fileから背景色を変更し、PNGで保存する。

examples/bond内のファイルを用いて計算を実行し、 $C_2H_6 \cdot C_2H_4 \cdot C_2H_2$ の炭素間距離と分子軌道を比較せよ。結合次数の伝統的な定義は次式で与えられる[1].

$$\text{結合次数} = \frac{N_B - N_{AB}}{2}$$

ただし、 N_B は結合性軌道に入った電子の数、 N_{AB} は反結合性軌道に入った電子の数である。

chkファイルをGaussViewで開き、右クリック
>Tools>MOs>Gaussian Mos form>Add Type:
Occupied>Updateで占有軌道をまとめて描写できる。

正確な数え方ではないが、ここではC-C間の中央に逆位相の節があるものを反結合性軌道、そうでないものを結合性軌道と数えてよい。また、サンプルのファイルの計算レベルはHF/6-311++G(d,p)である。

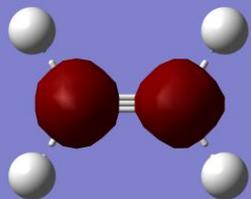
炭素間距離	計算値* / Å	実験値[2]/ Å
C_2H_6	1.5407	1.5360
C_2H_4	計算してみよう	1.3390
C_2H_2	1.1834	1.2026

	N_B	N_{AB}	結合次数
C_2H_6	10	8	1
C_2H_4	10	計算してみよう	2
C_2H_2	10	4	3

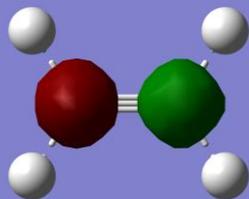
[1] D. A. McQuarrie, J. D. Simon著『マッカーリ・サイモン物理化学 上 分子論的アプローチ』(東京化学同人, 1999) p.370

[2] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, <https://cccbdb.nist.gov/exp1x.asp>

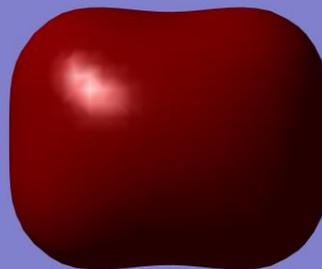
結合性



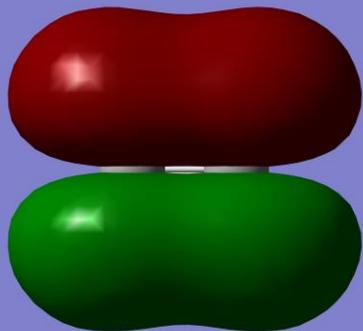
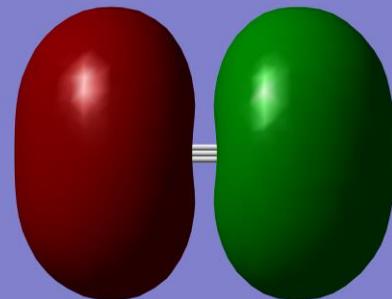
反結合性



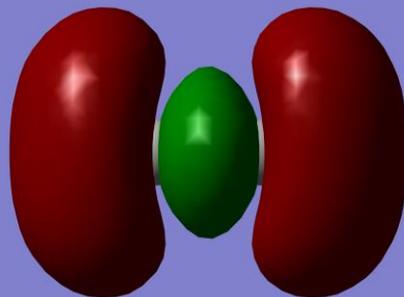
結合性



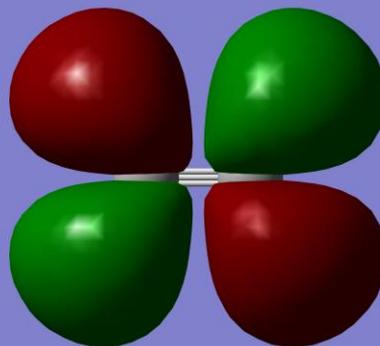
反結合性



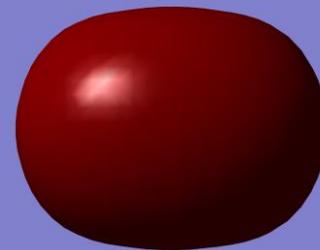
結合性



結合性



反結合性

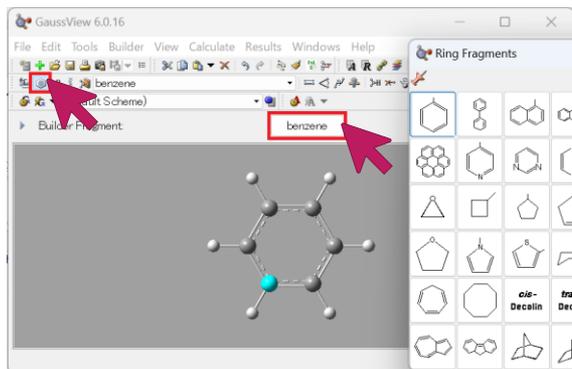
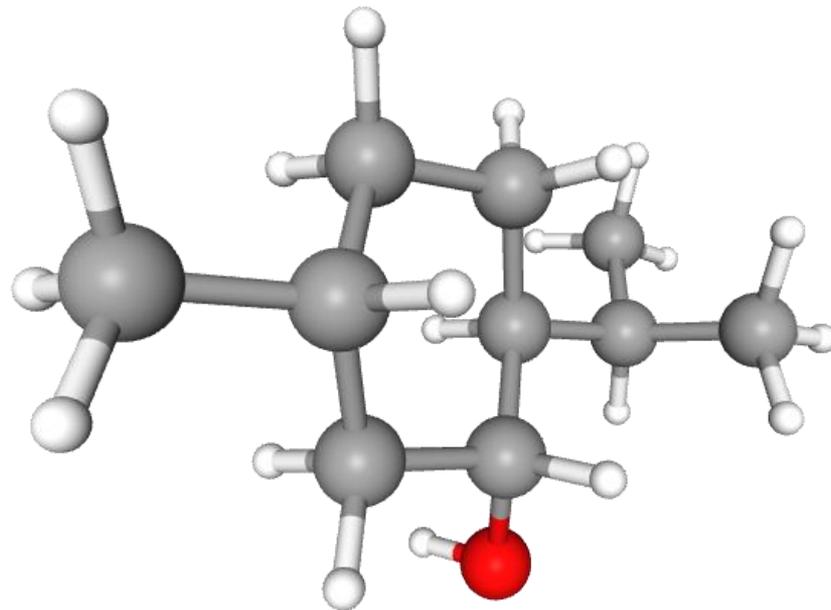


結合性

$$\text{結合次数} = \frac{10 - 6}{2} = 2$$

DL-メントールを作りPM6で
Opt+Freqを計算しなさい。

- ドラッグで角度を変える
- Ctrl + ドラッグで拡大
- Shift + ドラッグで平行移動



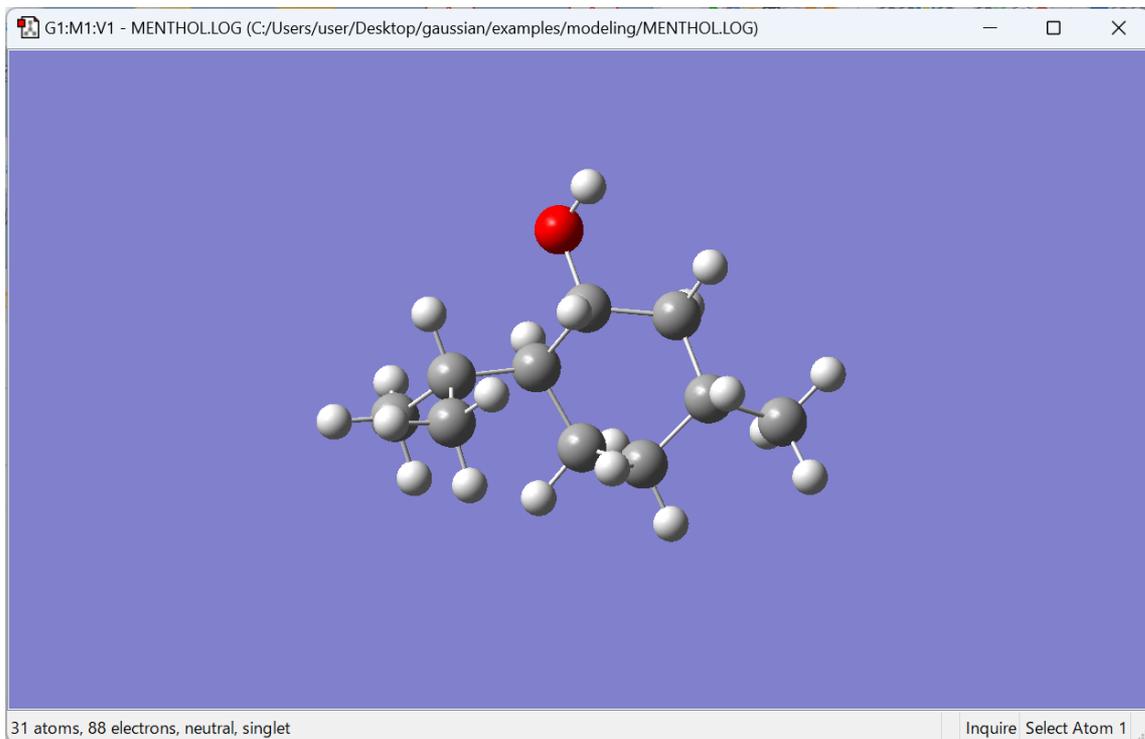
収束判定も確認せよ

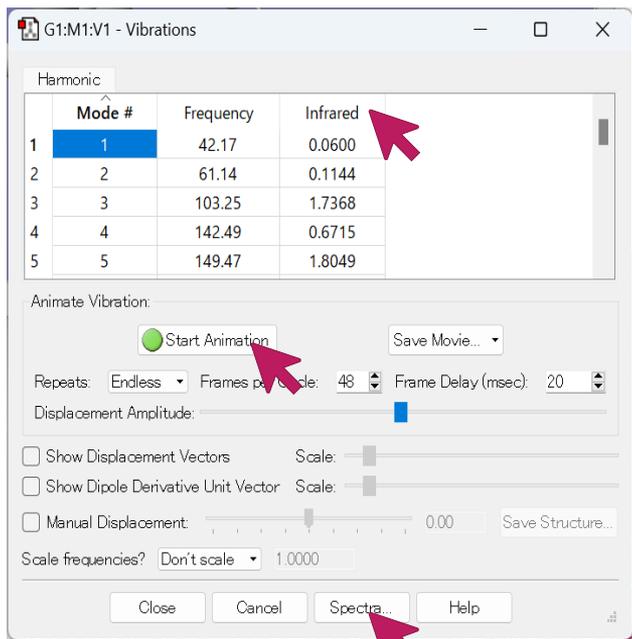
G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

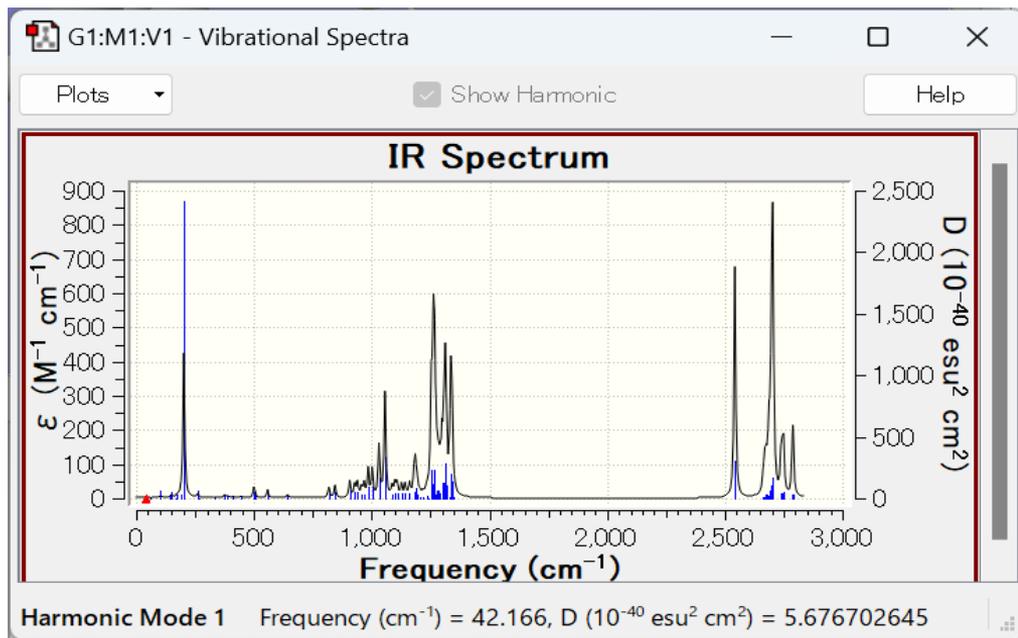
Title Card Required		
C:/Users/user/Desktop/gaussian/examples/...		
File Type		.log
Calculation Type		FREQ
Calculation Method		RPM6
Basis Set		ZDO
Charge		0
Spin		Singlet
Solvation		None
E(RPM6)	-0.142194	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000014	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	1.910057	Debye
Polarizability (α)	70.032667	a.u.
Point Group		C1
Job cpu time:	0 days 0 hours 0 minute...	

Ok File Help

虚振動が出ていない
極小点には到達した



振動数や振動子強度でソートできる。
 ● Start Animationをクリックすると振動の様子を可視化でき、ピークを帰属できる。



スペクトルをクリックしてピークを選択しよう。右クリック>Propertiesから軸の向きや色合いなどの設定を変えることもできる。数値データとして書き出すこともできる。実験値と比較してみよう。

基底関数データベース

- [Basis Set Exchange](#)

計算値・実験値データベース

- [PubChem](#) - 各種情報
- [The PubChemQC Project](#) - 最適化構造
- [Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase](#) - 各種物性, 計算値&実験値
- [Benchmark Energy & Geometry Database](#) - エネルギー&構造
- [OQMD](#) - DFTによるエネルギー&構造
- [Chem Tube 3D](#) - 遷移構造
- [CHESHIRE](#) - NMRスペクトル
- [COD](#) - 結晶構造データベース

The image consists of two side-by-side screenshots of the PubChem website. The left screenshot shows the main search page with the search term 'menthol' entered in the search bar. A red box highlights the search term, and a green arrow points to the 'Compound' column in the search results table. The right screenshot shows the 'Menthol (Compound)' page, with a red box highlighting the 'Save' button in the 'Download' menu, and a green arrow pointing to it. The 'Download' menu is open, showing options for SDF, JSON, XML, and ASNT, each with 'Save' and 'Display' buttons. A 3D ball-and-stick model of menthol is visible in the background of the 'Download' menu.

Compound	Gene	Taxonomy
MENTHOL	Mentl-1	Trichophyton mentagrophytes
Mentholum	Mentl-2	
MENTHOL (II)	Meiotic central spindle	
MENTHOL (MART)	Methionyl-tRNA synthetase	
MENTHOL_UNSPECIFIED	methionyl-tRNA synthetase 1	
MENTHOL (USP MONOGRAPH)	sterol methyltransferase 1	
MENTHOL_UNSPECIFIED FORM	neurofilament medium chain	
MENTHOL COMPONENT OF SALO...	catechol-O-methyltransferase	
Menthol racemic	no mechanoreceptor potential A	
Menthol acetoacetate	no mechanoreceptor potential B	

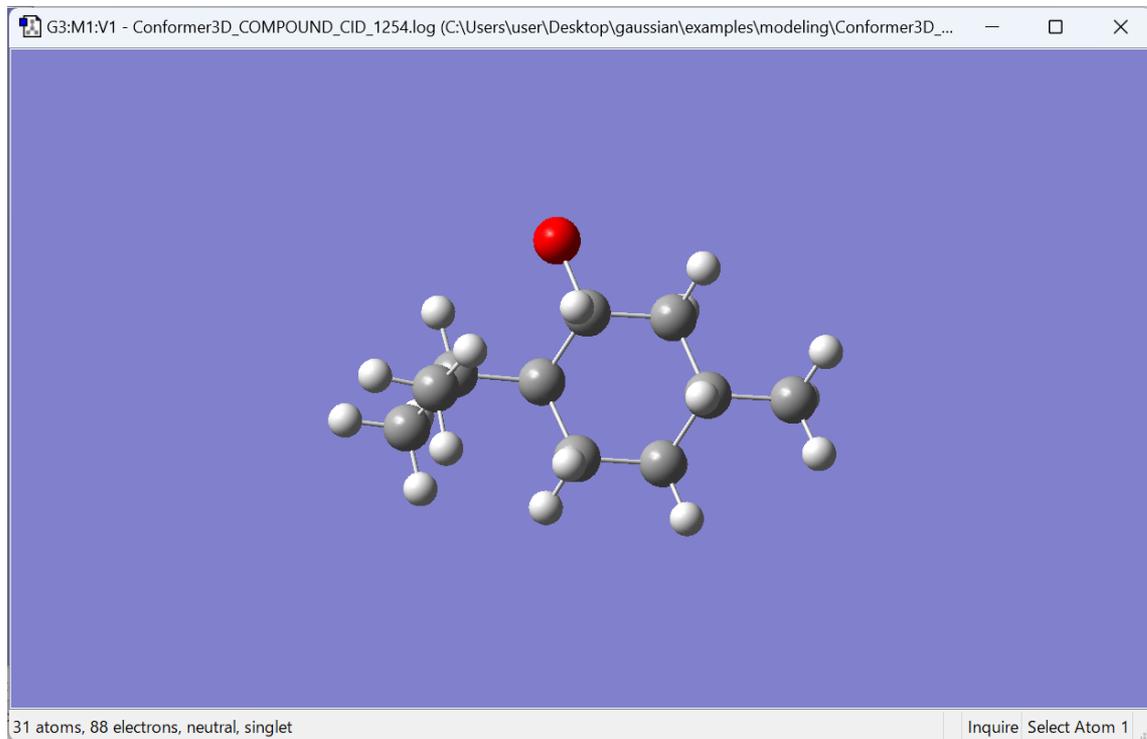
SDF ファイルをGaussViewで開いて同じ計算を行い、自分で作った構造とエネルギーを比べてみよう！

G3:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

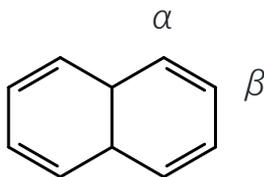
1254	
C:\Users\user\Desktop\gaussian\example...	
File Type	.log
Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RPM6
Basis Set	ZDO
Charge	0
Spin	Singlet
Solvation	None
E(RPM6)	-0.150799 Hartree
RMS Gradient Norm	0.000009 Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0
Dipole Moment	2.175647 Debye
Polarizability (α)	70.691333 a.u.
Point Group	C1
Job cpu time:	0 days 0 hours 0 minute...

Ok File Help



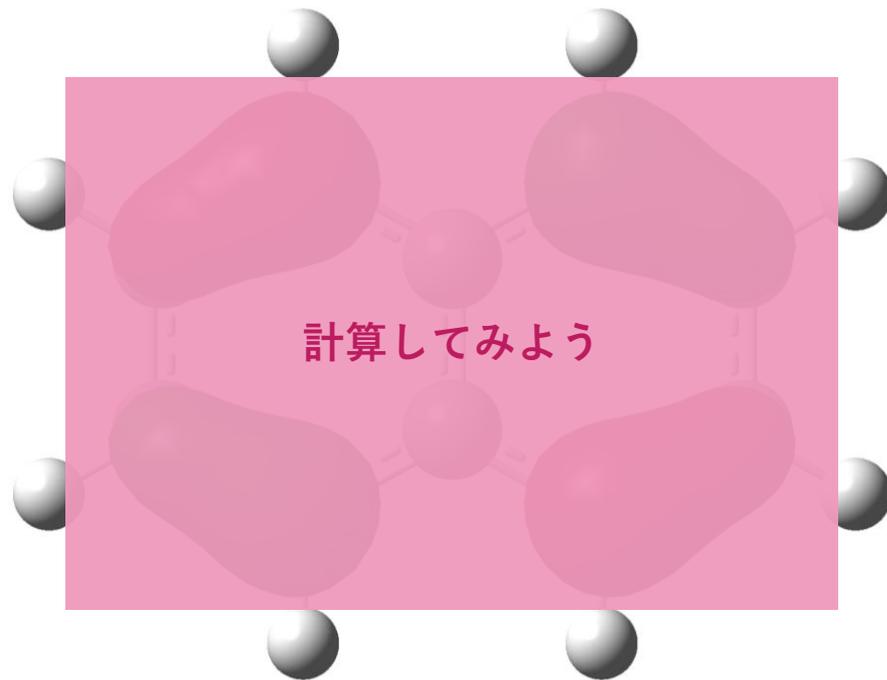
より安定な極小点に到達

ナフタレン $C_{10}H_8$ のHOMOを可視化し、 α 位と β 位の値を比較せよ。



|Isovalue|はMO=0.05とせよ。

ナフタレンの求電子置換反応では β 位よりも α 位の方が反応性が高い。福井謙一博士はこれをフロンティア軌道（HOMOとLUMO）の密度から説明した。これらの功績で1958年にノーベル化学賞を受賞している。詳細は下記文献に譲る。



3. Hartree-Fock法

HF法の入力を一言で言えばハミルトニアンと基底関数であり, 近似的なエネルギーと固有関数を出力する. このハミルトニアンを決めるために核の座標と電荷 (原子番号) が必要なのである.

HF法に限らず, 電子状態理論における分子の全ハミルトニアン(2.2)は共通であり

- 質点, 点電荷とみなされた核, 電子のクーロン相互作用のみを考える (質点*, クーロン相互作用)
- 非相対論的な運動エネルギーを扱う (非相対論**)

というモデルの下で定式化される.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

電子の運動
電子-核間引力
電子間反発
核の運動
核間反発

演習：水素原子, 水素分子イオン, ヘリウム原子, 水素分子の全ハミルトニアンを書き下しなさい。

上記に加え, 次の近似によって電子のみを考えていく.

- 電子と核の運動を分け, 電子の運動のみを考える (Born-Oppenheimer近似)

* 「量子力学では電子は雲のように分布している」と言われるが, これは電子が大きくなっているという意味ではなく, 質点・点電荷である電子の存在する位置がただ1点には決まらず, その位置を決める波動関数 (および確率密度関数として解釈されるその絶対値の2乗) が空間的な広がりを持っているという意味である.

** 相対論的な運動エネルギー $\sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3 c^2} + \dots$ のうち, 我々は \mathbf{p}^2 の項のみを扱っている. 相対論補正として摂動的に \mathbf{p}^4 の項を取り入れることがある.

A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.43 (2.2)

電子と核を分離して扱う

(2.1) $\hat{H}\Phi = E\Phi$ ← 本来の方程式

(2.11) $\hat{H}_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}}$ ← HF, DFT等で解く

(2.16) $\hat{H}_{\text{nuc}}\Phi_{\text{nuc}} = E\Phi_{\text{nuc}}$ ← freq, VSCF等で解く

(2.10) 分子の全ハミルトニアン

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

(2.10) 電子ハミルトニアン

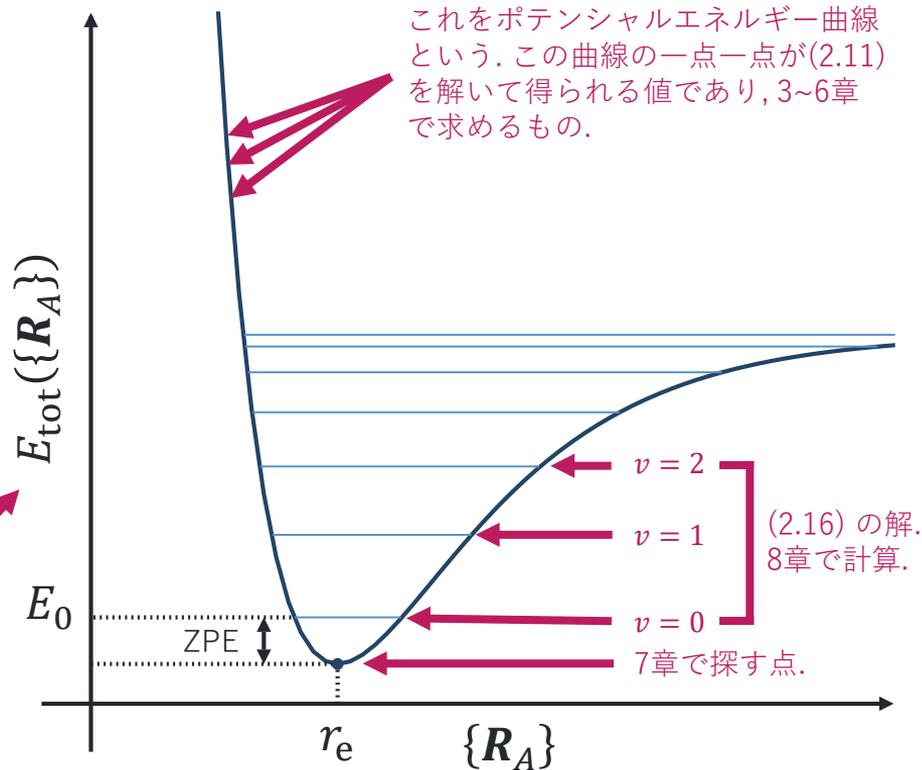
$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

(2.11)を解いて $E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$ を得る

(2.15) 核ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\})$$

$=: E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$



HF法では、さらに次の近似*を用いる。

- Pauliの排他原理を満足する試行波動関数としてSlater行列式(2.37)を用いる (Hartree-Fock近似)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

そして分子軌道の空間部分 $\psi_j(\mathbf{r})$ は基底関数 $\phi_\mu(\mathbf{r})$ の線形結合で作られる:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_j(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi_j(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}, \quad \psi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu$$

この展開係数 $C_{\mu i}$ を決める方法 (付録を参照) は既にあるので、ユーザーとしてはどのような基底関数 $\phi_\mu(\mathbf{r})$ を使えば良いかを知りたい。基底関数を増やすほどに正確さは増すだろうが、計算コストも増える。何を基準に基底関数を選ぶべきか? そもそも、どのような基底関数があるのか?

Schrödinger方程式

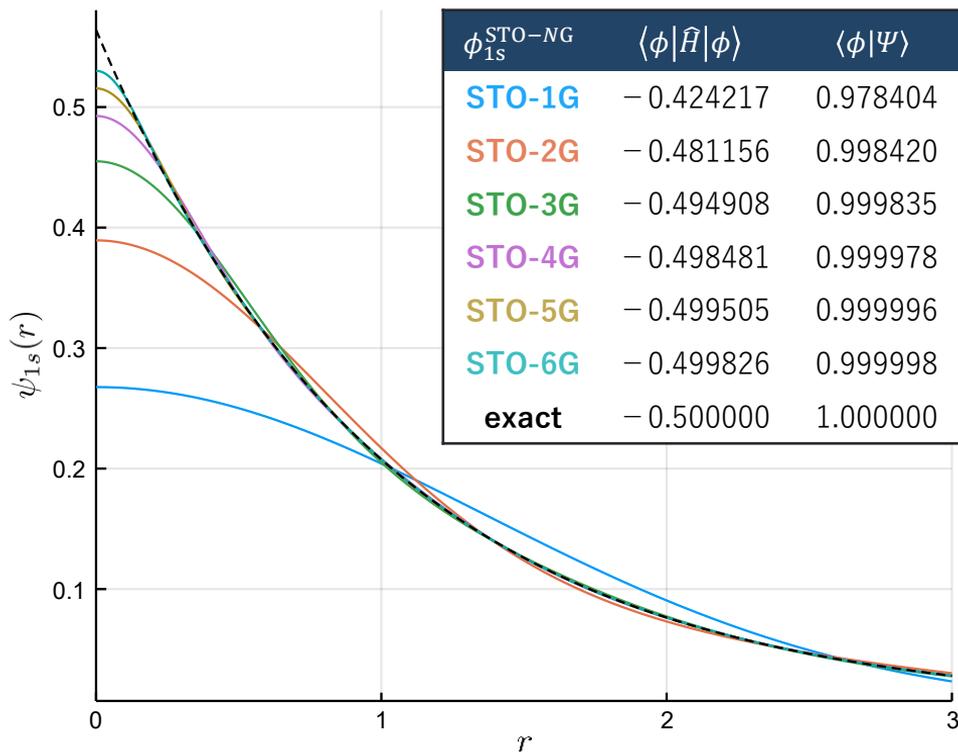
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

解 = 固有値と固有関数の組 $(E_0, \Psi_0), (E_1, \Psi_1) \dots$
 一般に、厳密な解を得ることはできない。
 そこで、変分原理を利用して近似解を探す。

Rayleigh-Ritzの変分原理

$$\frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_0$$

厳密解 E_0 よりは下がらないので、低ければ低いほど正解に近いと言える。試行波動関数 ϕ を変え、より低いエネルギー $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ を探せばよい。

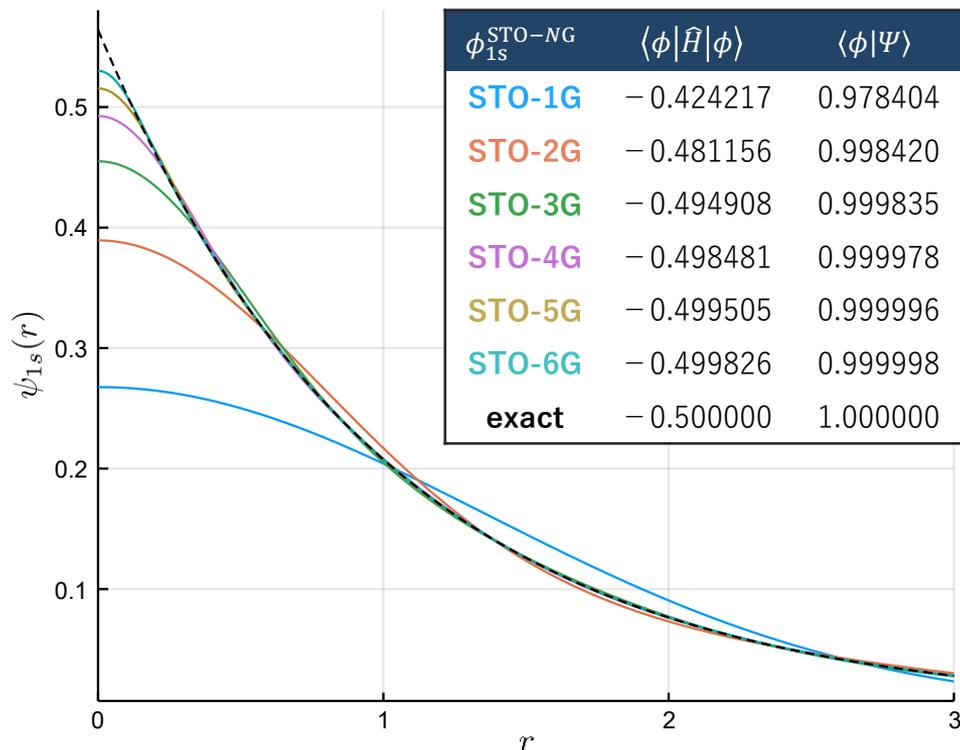


STO- n G基底関数

STO-NGの軌道指数 α_i と短縮係数 c_i は水素原子の
厳密な波動関数の最小自乗近似として決定され
ている. 変分的に決定されるわけではない.

$$\phi_{1s}^{\text{STO-NG}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N c_i \left(\frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_i r^2)$$

STO-1G	α_i	c_i
$i = 1$	0.270900	1.0
STO-2G	α_i	c_i
$i = 1$	0.151623	0.678914
$i = 2$	0.851819	0.430129
STO-3G	α_i	c_i
$i = 1$	0.109818	0.444635
$i = 2$	0.405771	0.535328
$i = 3$	2.227660	0.154329



STO-2Gの場合は $c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2$ の4変数の最適化を行う必要があり, さらに規格化条件 $\int d\mathbf{r} |\phi_{1s}^{\text{STO-2G}}(\mathbf{r})|^2 = 1$ が束縛条件として課されている. $n = 2$ 以上は難しい.
Pérez-Torres, J. F. (2019). Dilemma of the "Best Wavefunction": Comparing Results of the STO-NG Procedure versus the Linear Variational Method. Journal of Chemical Education, 96(4), 704-707. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00959>
STO- n Gに限らず, 基底関数のデータは <https://www.basissetexchange.org/> から入手可能である.

いろいろな基底関数

基底関数	特徴	同じ										同じ	
		H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Ar	Kr
STO-3G	最小基底系。練習用。3つの原始Gauss基底関数を短縮した1つの短縮Gauss基底を用いる。	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	9	18
3-21G	スプリットバレンス基底系。内殻軌道に3個、原子価軌道の内側に2個と外側に1個の原始Gauss基底。	2	2	9	9	9	9	9	9	9	9	13	23
4-31G	スプリットバレンス基底系。内殻軌道に4個、原子価軌道の内側に3個と外側に1個の原始Gauss基底。	2	2	9	9	9	9	9	9	9	9	-	-
6-31G	スプリットバレンス基底系。内殻軌道に6個、原子価軌道の内側に3個と外側に1個の原始Gauss基底。	2	2	9	9	9	9	9	9	9	9	13	24
6-31G(d)	6-31GをベースとしてLi以降に分極関数 (p型やd型などの関数) を足したもの。よく使われる。	2	2	15	15	15	15	15	15	15	15	19	30
6-31G(d,p)	HとHeにもp型に分極関数を足したもの。水素が重要なとき使う。Hでは2s1pなので $2 \times 1 + 1 \times 3 = 5$ 。	5	5	15	15	15	15	15	15	15	15	19	30
6-31G(3df,3pd)	6-31G(d,p)をベースとしてLi以降にはd型を増やし、f型も足す。HとHeにもp型を増やしてd型も足す。	17	17	34	34	34	34	34	34	34	34	38	49
6-31+G	6-31GをベースにLi以降に分散関数 (広がった関数) を足す。アニオンや励起状態、分子間力で重要。	2	2	13	13	13	13	13	13	13	13	17	28
6-31+G(d)	6-31GをベースにLi以降に分極関数と分散関数を両方足したものの。	2	2	19	19	19	19	19	19	19	19	23	34
6-31+G(d,p)	6-31+G(d)をベースにHとHeにもp型に分極関数を足したものの。	5	5	19	19	19	19	19	19	19	19	23	34
6-31+G(3df,3pd)	6-31+G(d,p)をベースにLi以降にはd型を増やし、f型も足す。HとHeにもp型を増やしてd型も足す。	17	17	38	38	38	38	38	38	38	38	42	53
6-31++G	6-31GをベースにLi以降だけでなくHとHeにも分散関数を足したものの。	3	3	13	13	13	13	13	13	13	13	17	28
6-31++G(d)	Li以降で6-31++Gに分散関数を足したものの。	3	3	19	19	19	19	19	19	19	19	23	34
6-31++G(d,p)	6-31++G(d)をベースにHとHeにもp型に分極関数を足したものの。	6	6	19	19	19	19	19	19	19	19	23	34
6-31++G(3df,3pd)	6-31++G(d,p)をベースにLi以降にはd型を増やし、f型も足す。HとHeにもp型を増やしてd型も足す。	18	18	38	38	38	38	38	38	38	38	42	53
6-311G	スプリットバレンストリプルゼータ基底系。原子価軌道に3個の短縮Gauss基底を用いたもの。	3	3	13	13	13	13	13	13	13	13	21	39
6-311G(d)	Li以降で6-311Gに分散関数を足したものの。	3	3	18	18	18	18	18	18	18	18	26	44
6-311G(d,p)	以下略	6	6	18	18	18	18	18	18	18	18	26	44
6-311G(3df,3pd)		17	17	35	35	35	35	35	35	35	35	43	61
6-311+G		3	3	17	17	17	17	17	17	17	17	25	43
6-311+G(d)		3	3	22	22	22	22	22	22	22	22	30	48
6-311+G(d,p)		6	6	22	22	22	22	22	22	22	22	30	48
6-311+G(3df,3pd)		17	17	39	39	39	39	39	39	39	39	47	65
6-311++G		4	4	17	17	17	17	17	17	17	17	25	43
6-311++G(d)		4	4	22	22	22	22	22	22	22	22	30	48
6-311++G(d,p)		7	7	22	22	22	22	22	22	22	22	30	48
6-311++G(3df,3pd)	GaussView6のGUIで指定可能なPople系の基底関数だと最大のもの。	18	18	39	39	39	39	39	39	39	39	47	65
cc-pVDZ	Correlation-Consistent系。pは分極、Vは原子価軌道を意味するダブルゼータ基底。	5	5	14	14	14	14	14	14	14	14	18	27
cc-pVTZ	上記のトリプルゼータ版。D→T→Q→…と完全基底系(CBS)に収束するよう設計されている。	14	14	30	30	30	30	30	30	30	30	34	43
cc-pVQZ		30	30	55	55	55	55	55	55	55	55	59	68
cc-pV5Z		55	55	91	91	91	91	91	91	91	91	95	104
aug-cc-pVDZ	cc-pVDZに分散関数を加えたもの。	9	9	23	23	23	23	23	23	23	23	27	36
aug-cc-pVTZ		23	23	46	46	46	46	46	46	46	46	50	59
aug-cc-pVQZ	GaussView6のGUIで指定可能なDunning系の基底関数だと最大のもの。	46	46	80	80	80	80	80	80	80	80	84	93
aug-cc-pV5Z		80	80	127	127	127	127	127	127	127	127	131	140

解説は[英語版](#)または[日本語版](#)の公式HPまたは石田先生による[講義資料](#)などを参照されたい。右の数字はアウトプット内のNBasisを抜き出して表にしたもの。

基底関数の内訳

基底関数の内訳や軌道指数は
GFPintキーワードで出力できる。

例えばHの4-31Gでは、内殻という
概念は存在しないので「4」は使
われない。原子価軌道では「3」は
s型の原始ガウス基底を3つ用いて
1つの短縮ガウス基底を作り、残り
の「1」は原始ガウス基底をその
まま用いている。合計すると2sで
あり、NBasis=2である。また、Hの
6-31G(d,p)では「6」と「d」は使
われない。先ほどの「31」に「p」
が加わった2s1pである。p型関数
はx,y,z方向に対して計3つ使われ
るので、Nbasis= 2 + 1 × 3 = 5。

基底関数	H	He	Li	Ne	Ar	Kr
STO-3G	1s	1s	1s1sp1p	1s1sp1p	1s2sp2p	1s3sp3p1d
3-21G	2s	2s	1s2sp2p	1s2sp2p	1s3sp3p	1s4sp4p1d
4-31G	2s	2s	1s2sp2p	1s2sp2p	-	-
6-31G	2s	2s	1s2sp2p	1s2sp2p	1s3sp3p	6s4p1d
6-31G(d)	2s	2s	1s2sp2p1d	1s2sp2p1d	1s3sp3p1d	6s4p2d
6-31G(d,p)	2s1p	2s1p	1s2sp2p1d	1s2sp2p1d	1s3sp3p1d	6s4p2d
6-31G(3df,3pd)	2s3p1d	2s3p1d	1s2sp2p3d1f	1s2sp2p3d1f	1s3sp3p3d1f	6s4p4d1f
6-31+G	2s	2s	1s3sp3p	1s3sp3p	1s4sp4p	6s1sp5p1d
6-31+G(d)	2s	2s	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	1s4sp4p1d	6s1sp5p2d
6-31+G(d,p)	2s1p	2s1p	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	1s4sp4p1d	6s1sp5p2d
6-31+G(3df,3pd)	2s3p1d	2s3p1d	1s3sp3p3d1f	1s3sp3p3d1f	1s4sp4p3d1f	6s1sp5p4d1f
6-31++G	3s	3s	1s3sp3p	1s3sp3p	1s4sp4p	6s1sp5p1d
6-31++G(d)	3s	3s	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	1s4sp4p1d	6s1sp5p2d
6-31++G(d,p)	3s1p	3s1p	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	1s4sp4p1d	6s1sp5p2d
6-31++G(3df,3pd)	3s3p1d	3s3p1d	1s3sp3p3d1f	1s3sp3p3d1f	1s4sp4p3d1f	6s1sp5p4d1f
6-311G	3s	3s	1s3sp3p	1s3sp3p	6s5p	8s7p2d
6-311G(d)	3s	3s	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	6s5p1d	8s7p3d
6-311G(d,p)	3s1p	3s1p	1s3sp3p1d	1s3sp3p1d	6s5p1d	8s7p3d
6-311G(3df,3pd)	3s3p1d	3s3p1d	1s3sp3p3d1f	1s3sp3p3d1f	6s5p3d1f	8s7p5d1f
6-311+G	3s	3s	1s4sp4p	1s4sp4p	6s1sp6p	8s1sp8p2d
6-311+G(d)	3s	3s	1s4sp4p1d	1s4sp4p1d	6s1sp6p1d	8s1sp8p3d
6-311+G(d,p)	3s1p	3s1p	1s4sp4p1d	1s4sp4p1d	6s1sp6p1d	8s1sp8p3d
6-311+G(3df,3pd)	3s3p1d	3s3p1d	1s4sp4p3d1f	1s4sp4p3d1f	6s1sp6p3d1f	8s1sp8p5d1f
6-311++G	4s	4s	1s4sp4p	1s4sp4p	6s1sp6p	8s1sp8p2d
6-311++G(d)	4s	4s	1s4sp4p1d	1s4sp4p1d	6s1sp6p1d	8s1sp8p3d
6-311++G(d,p)	4s1p	4s1p	1s4sp4p1d	1s4sp4p1d	6s1sp6p1d	8s1sp8p3d
6-311++G(3df,3pd)	4s3p1d	4s3p1d	1s4sp4p3d1f	1s4sp4p3d1f	6s1sp6p3d1f	8s1sp8p5d1f
cc-pVDZ	2s1p	2s1p	3s2p1d	3s2p1d	4s3p1d	5s4p2d
cc-pVTZ	3s2p1d	3s2p1d	4s3p2d1f	4s3p2d1f	5s4p2d1f	6s5p3d1f
cc-pVQZ	4s3p2d1f	4s3p2d1f	5s4p3d2f1g	5s4p3d2f1g	6s5p3d2f1g	7s6p4d2f1g
cc-pV5Z	5s4p3d2f1g	5s4p3d2f1g	6s5p4d3f2g1h	6s5p4d3f2g1h	7s6p4d3f2g1h	8s7p5d3f2g1h
aug-cc-pVDZ	3s2p	3s2p	4s3p2d	4s3p2d	5s4p2d	6s5p3d
aug-cc-pVTZ	4s3p2d	4s3p2d	5s4p3d2f	5s4p3d2f	6s5p3d2f	7s6p4d2f
aug-cc-pVQZ	5s4p3d2f	5s4p3d2f	6s5p4d3f2g	6s5p4d3f2g	7s6p4d3f2g	8s7p5d3f2g
aug-cc-pV5Z	6s5p4d3f2g	6s5p4d3f2g	7s6p5d4f3g2h	7s6p5d4f3g2h	8s7p5d4f3g2h	9s8p6d4f3g2h

d型の場合はデカルト基底関数のxx,xy,xz,yy,yz,zz計6個が
使われる場合と純粋基底関数の5個の場合があるため注意。
<https://gaussian.com/basissets/>

基底関数を変えて計算してみよう。

STO-3Gを書き換えればよい。

入力ファイルの例

```
# HF/STO-3G Units=AU
```

```
H2
```

```
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
```

なぜ同じ値なのか
考えてみよう！

基底関数の数を
比べてみよう！

HF/	E(RHF)
STO-3G	-1.116 714 325
3-21G	-1.122 933 366
4-31G	-1.126 742 701
6-31G	-1.126 742 701
6-31G(d)	-1.126 742 701
6-311G	-1.127 977 947
6-31G(d,p)	-1.131 284 347
6-31G(3df,3pd)	-1.132 144 451
6-311G(3df,3pd)	-1.133 036 542
HF極限	-1.133 629 573

2つ選んで
計算してみよう

基底関数を変えて計算してみよう。

cc-pVDZを書き換えればよい。

入力ファイルの例

```
# HF/cc-pVDZ Units=AU
```

```
H2
```

```
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
```

Pople系と基底関数の数や指数を比べてみよう！

6-31G(d,p) →

6-311G(3df,3pd) →

HF/	E(RHF)
cc-pVDZ	-1.128 709 449
cc-pVTZ	-1.132 960 525
cc-pVQZ	-1.133 459 034
cc-pV5Z	-1.133 608 187
cc-pV6Z	-1.133 625 506
<hr/>	
aug-cc-pVDZ	-1.128 787 753
aug-cc-pVTZ	-1.133 026 847
aug-cc-pVQZ	-1.133 473 021
aug-cc-pV5Z	-1.133 610 655
aug-cc-pV6Z	-1.133 626 526
HF極限	-1.133 629 573

2つ選んで
計算してみよう

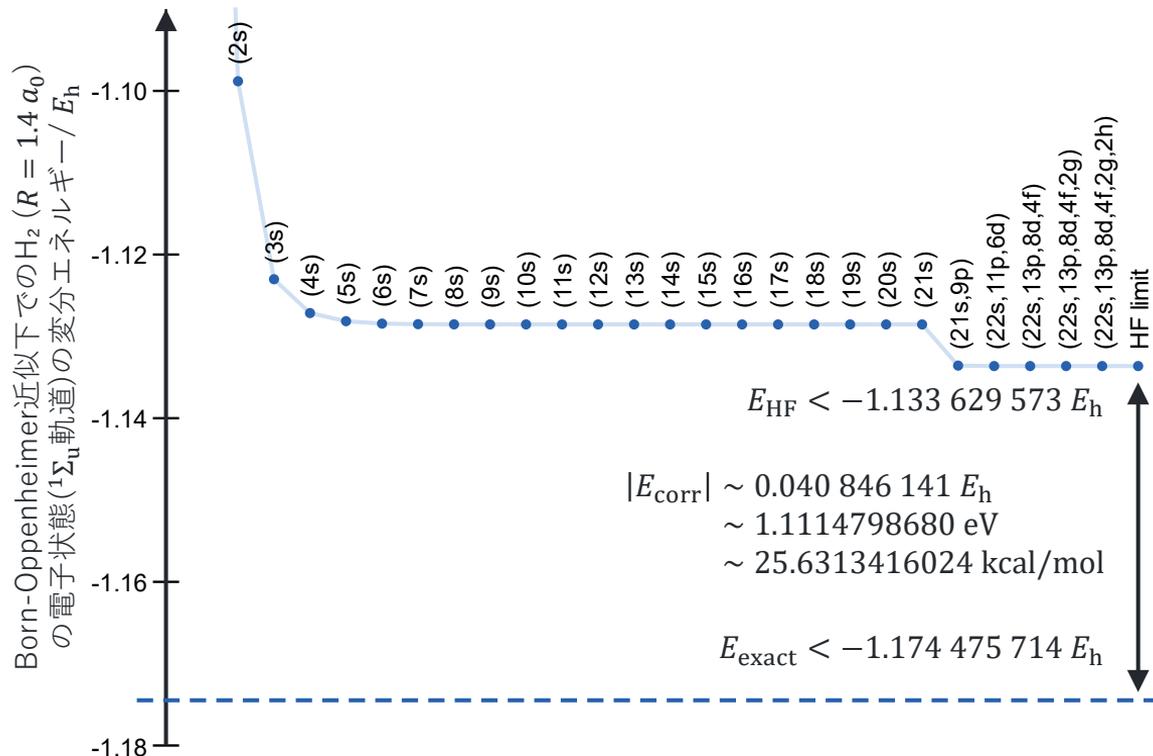
Hartree-Fock極限

多電子系に対してHartree-Fock法を用いるとき、**どんなに基底関数を増やしてもエネルギーが厳密解まで下らないことが知られている。**
この下限を**Hartree-Fock極限**という。

相関エネルギー

Hartree-Fock極限のエネルギー E_{HF} と厳密解のエネルギー E_{exact} の差を**相関エネルギー**(correlation energy)といい、 E_{corr} で表す。

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$



1 Attila Szabo, Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory (McGraw-Hill, 1989)

2 HF極限への収束の様子: Jensen, F. (1999). *The Journal of chemical physics*, **110**(14), 6601-6605. <https://doi.org/10.1063/1.478567>

3 E_{HF} の上限: Sundholm, D. (1988). *Chemical physics letters*, **149**(3), 251-256. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85022-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85022-X)

4 E_{exact} の上限: Kurokawa, Y., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. (2005). *Physical Review A*, **72**(6), 062502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

5 $1E_h = 27.21138 \text{ eV} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$: IUPAC GreenBook 3rd edition (2007) <https://doi.org/10.1039/9781847557889>

HFで基底関数をリッチにしても
厳密解には収束しない。

入力ファイルの例

```
# CISD/STO-3G Units=AU
```

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
```

```
grep "E(Corr)" *.out
```

	HF	CID	CISD
STO-3G	-1.116 714 325	-1.137 275 945	-1.137 275 945
4-31G	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G(d)	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G(d,p)	-1.131 284 347	-1.164 951 649	-1.165 153 434
6-31++G(d,p)	-1.131 358 751	-1.165 081 615	-1.165 280 378
6-311++G(d,p)	-1.132 486 303	-1.168 199 185	-1.168 371 523
6-311++G(3df,2pd)	-1.132 995 537	-1.172 212 927	-1.172 346 814
aug-cc-pVDZ	-1.128 787 753	-1.164 499 846	-1.164 607 792
aug-cc-pVTZ	-1.133 026 847	-1.172 509 120	-1.172 632 582
aug-cc-pVQZ	-1.133 473 021	-1.173 736 761	-1.173 866 594
aug-cc-pV5Z	-1.133 610 655	-1.174 118 836	-1.174 251 842
aug-cc-pV6Z	-1.133 626 526	-1.174 225 530	-1.174 359 685
HF極限	-1.133 629 573	最良変分	-1.174 475 714

計算詳細：H₂, 核間距離 $R = 1.4a_0$, Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

HF 極限：Sundholm, D. (1988). *Chemical physics letters*, **149**(3), 251-256. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85022-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85022-X)

最良変分：Kurokawa, Y., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. (2005). *Physical Review A*, **72**(6), 062502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

4. 相関法

Szaboの下巻の4章(CI)のp.305-310では「系の正確な非相対論的エネルギー(ϵ_0)と基底関数系が完全系の場合のHartree-Fock エネルギー(E_0)の差」として相関エネルギー E_{corr} を定義している. これへの理解を深めるため, Hartree-Fock法以外の手法を使ってみよう.

配置間相互作用法 (CI)

$$\Phi_{\text{CI}} = C_{\text{HF}}\Phi_{\text{HF}} + \sum_a^{\text{occ}} \sum_r^{\text{vir}} C_a^r \Phi_a^r + \sum_{a>b}^{\text{occ}} \sum_{r>s}^{\text{vir}} C_{ab}^{rs} \Phi_{ab}^{rs} + \dots$$

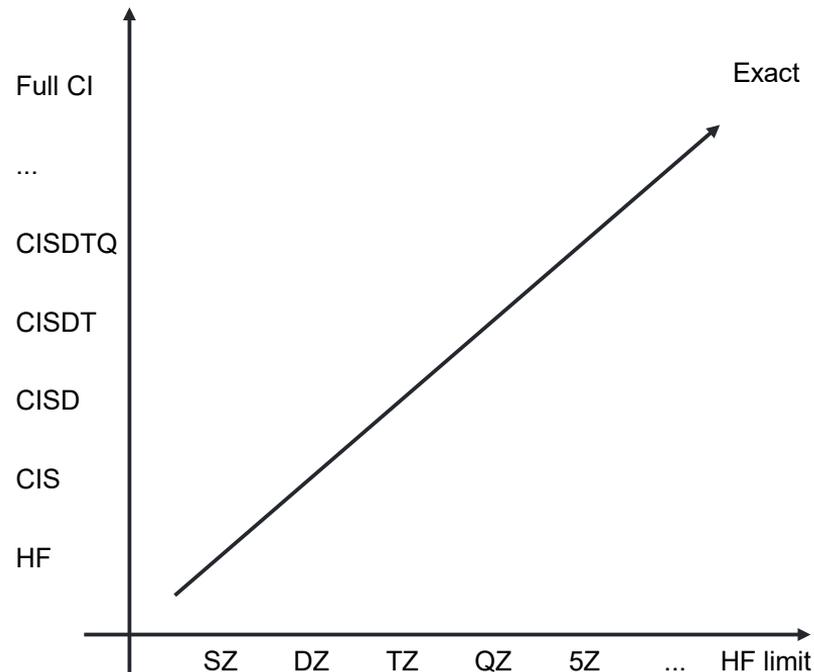
Hartree-Fock法が1つのSlater行列式を試行波動関数とするのに対して, CI法では複数のSlater行列式の線形結合を取る. CIの試行関数は初項にHFの試行関数(基底配置)を含むので, 基底関数が同じならばCI法の方が低いエネルギーを与える.

Full CI

考えうる全ての配置を含むCI

CISD

一電子励起配置(S)と二電子励起配置(D)を含むCI



この図を数値的に理解しよう!

水素原子ではHFとCIに差は無い。
相関エネルギーは0である。

入力ファイルの例

```
# CISD/aug-cc-pVTZ
```

```
H
```

```
0 2
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
```

```
grep "E(Corr)" *.out
```

	HF	CID	CISD
STO-3G	-0.466 581 850	-0.466 581 850	-0.466 581 850
4-31G	-0.498 232 909	-0.498 232 909	-0.498 232 909
6-31G	-0.498 232 909	-0.498 232 909	-0.498 232 909
6-31G(d)	-0.498 232 909	-0.498 232 909	-0.498 232 909
6-31G(d,p)	-0.498 232 909	-0.498 232 909	-0.498 232 909
6-31++G(d,p)	-0.498 801 102	-0.498 801 102	-0.498 801 102
6-311++G(d,p)	-0.499 817 916	-0.499 817 916	-0.499 817 916
6-311++G(3df,2pd)	-0.499 817 916	-0.499 817 916	-0.499 817 916
aug-cc-pVDZ	-0.499 334 315	-0.499 334 315	-0.499 334 315
aug-cc-pVTZ	-0.499 821 176	-0.499 821 176	-0.499 821 176
aug-cc-pVQZ	-0.499 948 321	-0.499 948 321	-0.499 948 321
aug-cc-pV5Z	-0.499 994 785	-0.499 994 785	-0.499 994 785
aug-cc-pV6Z	-0.499 999 276	-0.499 999 276	-0.499 999 276
厳密解	-0.500 000 000		

水素原子ではHFとCIに差は無い。
相関エネルギーは0である。

入力ファイルの例

```
# CISD/aug-cc-pVTZ Units=AU
```

```
H2+
```

```
1 2
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 2.0
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
grep "E(Corr)" *.out
```

	HF	CID	CISD
STO-3G	-0.582 695 369	-0.582 695 369	-0.582 695 369
4-31G	-0.584 036 393	-0.584 036 393	-0.584 036 393
6-31G	-0.584 036 393	-0.584 036 393	-0.584 036 393
6-31G(d)	-0.584 036 393	-0.584 036 393	-0.584 036 393
6-31G(d,p)	-0.594 355 331	-0.594 355 331	-0.594 355 331
6-31++G(d,p)	-0.595 375 641	-0.595 375 641	-0.595 375 641
6-311++G(d,p)	-0.601 166 144	-0.601 166 144	-0.601 166 144
6-311++G(3df,2pd)	-0.602 256 704	-0.602 256 704	-0.602 256 704
aug-cc-pVDZ	-0.601 247 738	-0.601 247 738	-0.601 247 738
aug-cc-pVTZ	-0.602 301 708	-0.602 301 708	-0.602 301 708
aug-cc-pVQZ	-0.602 535 332	-0.602 535 332	-0.602 535 332
aug-cc-pV5Z	-0.602 622 271	-0.602 622 271	-0.602 622 271
aug-cc-pV6Z	-0.602 632 509	-0.602 632 509	-0.602 632 509
厳密解	-0.602 634 619		

H₂は二電子系であるため、
相関エネルギーは0ではない。

入力ファイルの例

```
# CISD/aug-cc-pVTZ Units=AU
```

H2

```
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
grep "E(Corr)" *.out
```

CIのアウトプット内にHFのエネルギーも書いてあるため注意せよ。

	HF	CID	CISD
STO-3G	-1.116 714 325	-1.137 275 945	-1.137 275 945
4-31G	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G(d)	-1.126 742 701	-1.151 609 960	-1.151 679 083
6-31G(d,p)	-1.131 284 347	-1.164 951 649	-1.165 153 434
6-31++G(d,p)	-1.131 358 751	-1.165 081 615	-1.165 280 378
6-311++G(d,p)	-1.132 486 303	-1.168 199 185	-1.168 371 523
6-311++G(3df,2pd)	-1.132 995 537	-1.172 212 927	-1.172 346 814
aug-cc-pVDZ	-1.128 787 753	-1.164 499 846	-1.164 607 792
aug-cc-pVTZ	-1.133 026 847	-1.172 509 120	-1.172 632 582
aug-cc-pVQZ	-1.133 473 021	-1.173 736 761	-1.173 866 594
aug-cc-pV5Z	-1.133 610 655	-1.174 115 836	-1.174 251 842
aug-cc-pV6Z	-1.133 626 526	-1.174 225 530	-1.174 359 685
HF極限	-1.133 629 573	最良変分	-1.174 475 714

いくつか選んで計算してみよう

計算詳細：H₂, 核間距離 $R = 1.4a_0$, Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

HF極限：Sundholm, D. (1988). Chemical physics letters, 149(3), 251-256. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85022-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85022-X)

最良変分：Kurokawa, Y., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. (2005). Physical Review A, 72(6), 062502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

N₂はH₂よりも電子数が多いため
相関エネルギーが大きくなる。

入力ファイルの例

```
# CISD/aug-cc-pVTZ Units=AU
```

```
N2
```

```
0 1
N 0.0 0.0 0.0
N 0.0 0.0 2.068
```

結果の検索コマンド

```
grep "SCF Done" *.out
grep "E(Corr)" *.out
```

CIのアウトプット内にHFのエネルギーも書いてあるため注意せよ。

	HF	CID	CISD
STO-3G	-107.494 925 3	-107.638 214 6	-107.638 429 0
4-31G	-108.753 910 2	-108.962 929 5	-108.965 379 0
6-31G	-108.867 914 9	-109.075 243 5	-109.077 570 8
6-31G(d)	-108.943 064 5	-109.230 885 1	-109.233 604 6
6-31G(d,p)	-108.943 064 5	-109.230 885 1	-109.233 604 6
6-31++G(d,p)	-108.946 126 2	-109.236 182 2	-109.239 033 7
6-311++G(d,p)	-108.972 191 1	-109.273 801 7	計算してみよう
6-311++G(3df,2pd)	-108.982 309 3	-109.325 328 3	-109.328 551 1
aug-cc-pVDZ	-108.961 045 0	-109.254 997 7	-109.257 564 8
aug-cc-pVTZ	-108.985 317 3	-109.332 034 2	計算してみよう
aug-cc-pVQZ	-108.992 205 1	-109.356 204 0	-109.359 373 2
aug-cc-pV5Z	-108.993 607 9	-109.363 691 9	-109.366 881 4
aug-cc-pV6Z	-108.993 786 6	-109.366 300 5	-109.369 495 1
HF極限	-108.993 825 7	最良変分	-109.542 7

計算詳細：N₂, 核間距離 $R = 2.068a_0$, Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

HF極限：小林正人(2019), Hartree-Fock(-Roothaan)法のエッセンス, フロンティア, <http://hdl.handle.net/2115/74383>

最良変分：L. Bytautas and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., 122, 154110 (2005) <https://doi.org/10.1063/1.1869493>

相関エネルギーは重要か？

いずれにせよ相関エネルギーは小さな値に思われるが、単位をeVやkcal/molに直せばかなり大きな値であることはよく指摘される。

電子数が多いほど、全エネルギーに占める相関エネルギーの割合は下がる傾向にあるので重要性も下がっていきそうに思われる。だが、結合エネルギーに占める割合はむしろ増加するため、電子相関を考慮しないと結合を弱く見積もる。

HF法は定量的だけでなく、定性的にも完全に間違っただけの結果を与える例がいくつか知られている。

単位は E_h	H	H ₂	H ₂ - 2H
$E_{\text{HF limit}}$	-0.500 000 000	-1.133 629 573	-0.133 629 573
E_{exact}	-0.500 000 000	-1.174 475 714	-0.174 475 714
E_{corr}	0.000 000 000	-0.040 846 141	-0.040 846 141
$E_{\text{corr}}/E_{\text{exact}}$	0%	3.5%	23.4%

単位は E_h	N	N ₂	N ₂ - 2N
$E_{\text{HF limit}}$	-54.400 94	-108.993 83	-0.191 95
E_{exact}	-54.531 24	-109.425 13	-0.362 65
E_{corr}	-0.130 3	-0.431 3	-0.170 7
$E_{\text{corr}}/E_{\text{exact}}$	0.2%	0.4%	47.1%

H₂とN₂のいずれも電子相関を考慮しないと結合を弱く見積もってしまう。

上記はいずれも「傾向がある」という話であって、いかなる状況においても絶対的に正しい主張ではない。

D. Sundholm Chem. Phys. Lett., 149(3), 251 (1988); [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)85022-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)85022-X)

Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, Phys. Rev. A, 72(6), 062502 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

L. Bytautas and K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., 122, 154110 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.1869493> Table IX, CBS-1B

Full CI法

非常に正確だがコストが高い。

打ち切られたCI法

HFよりも正確だが、大きさについての無矛盾性を満足しない。

MP法

大きさについての無矛盾性があるが、変分原理を満足しない。

CC法

変分原理を満足しないが、CI法のように正確であり、大きさについての無矛盾性もある。

➔ 一長一短があるので、
いろいろな手法を試そう！

コスト	CI法	MP法	CC法
M^5	CIS	MP2	
M^6	CISD	MP3	CCSD
M^7		MP4	CCSD(T)
M^8	CISDT	MP5	CCSDT
M^9		MP6	
M^{10}	CISDTQ	MP7	CCSDTQ
$M!$	Full CI		

CCSDT(T)はゴールドスタンダードと呼ばれている

いろいろな手法を使ってみよう

CI法以外の相関法についても
基底関数を変えて計算してみよう。HF→CID→CISD
HF/STO-3Gを書き換えればよい。 は単調に下がる

入力の例

```
# HF/STO-3G Units=AU
```

```
H2
```

```
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```

CIより下がること
が知られている

HFに大きな問題が
ないときは問題ない

変分原理に従わない

手法	/STO-3G	/6-31G(d,p)
HF	-1.116 714 325	-1.131 284 347
CID	-1.137 275 945	-1.164 951 649
CISD	-1.137 275 945	-1.165 153 434
CCD	-1.137 275 949	-1.164 951 650
CCSD	収束しない	-1.165 153 435
MP2	-1.129 872 195	-1.157 626 137
MP3	-1.134 103 382	-1.165 142 116
MP4	-1.136 433 949	-1.164 561 454
B3LYP	-1.164 536 619	-1.178 536 777
HF極限	-1.165 153 434	-1.133 629 573
最良変分	-1.174 475 714	-1.174 475 714

計算してみよう

収束しない

計算してみよう

計算してみよう

5. 密度汎関数法

密度汎関数法は最も広く用いられている計算手法の一つである. 大規模な系に対しても計算が比較的早く終わり, バランスよく相関を取り込んだ計算を行うことができる.

いろいろな汎関数

DFT法はHF法よりは重いが同じオーダーなので大きな分子に利用でき、電子相関も取り込んだ計算ができることから広く使われている。汎関数と基底関数をB3LYP/6-31G(d)のように指定して使う。基底関数の選び方は他の手法と変わらないが、汎関数の選び方には明確な基準があまりないので、ハードルが高いと思われる。一応はLDA → GGA → メタGGA あるいは LDA → GGA → 混成というヒエラルキーがあるので、まずB3LYPなどの混成汎関数を使っておき、例えば分子間力の記述が重要な場合などは目的に応じて他の汎関数や補正を用いることが多いと思われる。以降で紹介する汎関数はSVWNとBLYP以外は全て混成汎関数である。

分類	説明[1,2]	Gaussianのキーワード
LDA	電子密度 ρ のみで表現された汎関数	SVWN, SVWN5, ...
GGA	LDAを密度勾配 $\nabla\rho$ で補正した汎関数	BLYP, ...
メタGGA	GGAを二次密度勾配 $\nabla^2\rho$ や運動エネルギー密度 τ で補正した汎関数	...
混成	GGAをハートリー・フォック交換成分 (E_x^{HF}) で補正した汎関数	B3LYP, PBE1PBE, ...

[1] 常田 貴夫『密度汎関数法の基礎』(講談社サイエンティフィク, 2012) p.117

[2] 常田先生の講義資料スライド <https://www2.riken.jp/qcl/members/tsuneda/web/dft05-sec2.pdf>

DFTが変分原理を破る例：水素分子H₂

DFTは変分原理に従わないので、エネルギーそのものではなく、解離エネルギーなどのエネルギー差で議論しなければならない。

H ₂ , R = 1.4a ₀	SVWN	BLYP	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE1PBE	HSEH1PBE	APFD	wB97XD
STO-3G	-1.156 994	-1.154 908	-1.165 401	-1.156 144	-1.154 309	-1.154 594	-1.158 796	-1.162 974
4-31G	-1.168 220	-1.165 221	-1.175 480	-1.166 765	-1.163 880	-1.164 135	-1.168 267	-1.171 930
6-31G	-1.168 220	-1.165 221	-1.175 480	-1.166 765	-1.163 880	-1.164 135	-1.168 267	-1.171 930
6-31G(d)	-1.168 220	-1.165 221	-1.175 480	-1.166 765	-1.163 880	-1.164 135	-1.168 267	-1.171 930
6-31G(d,p)	-1.170 928	-1.167 885	-1.178 537	-1.170 046	-1.167 040	-1.167 273	-1.171 342	-1.175 074
6-31++G(d,p)	-1.171 344	-1.168 575	-1.178 968	-1.170 527	-1.167 317	-1.167 538	-1.171 602	-1.175 301
6-311++G(d,p)	-1.171 987	-1.169 136	-1.179 564	-1.171 120	-1.168 137	-1.168 287	-1.172 418	-1.176 078
6-311++G(3df,2pd)	-1.172 371	-1.169 581	-1.180 011	-1.171 579	-1.168 473	-1.168 677	-1.172 772	-1.176 624
最良変分	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475	-1.174 475

基底関数： <https://gaussian.com/basissets>

汎関数： <https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/keywords/dft/>

計算詳細： H₂, R = 1.4 a₀, Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

最良変分： Y. Kurokawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Physical Review A*, **72**(6), 062502 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

DFTが変分原理を破る例：窒素分子N₂

H₂の場合と同様に厳密解より下がっているであろう例が見られる。

N ₂ , R = 2.068a ₀	SVWN	BLYP	B3LYP	CAM-B3LYP	PBE1PBE	HSEH1PBE	APFD	wB97XD
STO-3G	-107.421 4	-108.006 0	-108.034 6	-107.983 5	-107.936 2	-107.944 7	-107.965 5	-108.020 4
4-31G	-108.746 4	-109.344 4	-109.354 6	-109.307 3	-109.227 7	-109.238 0	-109.260 2	-109.314 5
6-31G	-108.859 9	-109.459 5	-109.469 4	-109.422 2	-109.343 4	-109.353 3	-109.375 6	-109.429 0
6-31G(d)	-108.914 4	-109.509 1	-109.523 8	-109.479 0	-109.400 1	-109.409 9	-109.431 6	-109.484 9
6-31G(d,p)	-108.914 4	-109.509 1	-109.523 8	-109.479 0	-109.400 1	-109.409 9	-109.431 6	-109.484 9
6-31++G(d,p)	-108.920 4	-109.516 2	-109.529 4	-109.485 0	-109.404 7	-109.414 6	-109.436 2	-109.489 2
6-311++G(d,p)	-108.951 6	-109.548 4	-109.559 7	-109.515 5	-109.432 3	-109.442 5	-109.464 2	-109.517 9
6-311++G(3df,2pd)	-108.959 4	-109.555 5	-109.567 3	-109.523 5	-109.440 0	-109.450 1	-109.471 8	-109.525 9
最良変分	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7	-109.542 7

基底関数： <https://gaussian.com/basissets>

汎関数： <https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/keywords/dft/>

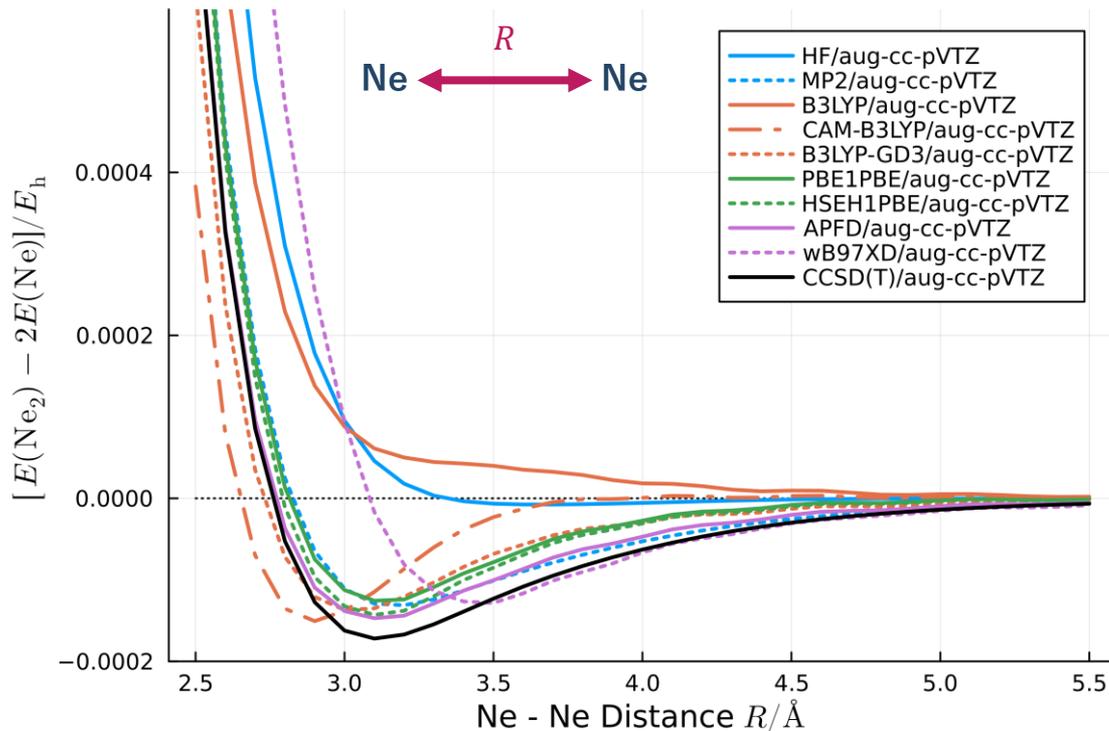
計算詳細： N₂, R = 2.068 a₀, Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2019.

最良変分： L. Bytautas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 122, 154110 (2005) <https://doi.org/10.1063/1.1869493>

ファンデルワールス力の起源として

- 配向力 (双極子-双極子)
- 誘起力 (双極子-誘起双極子)
- 分散力 (誘起双極子-誘起双極子)

が知られている. このうち, 希ガスの原子間の引力は分散力にのみによって説明される. 分散力は十分に高い計算レベルであれば自動的に説明されるはずだが, 右図の通り, HFやB3LYPではNe-Ne間の引力を説明できない. そのため, 分散力を扱うための補正や汎関数が開発されている.

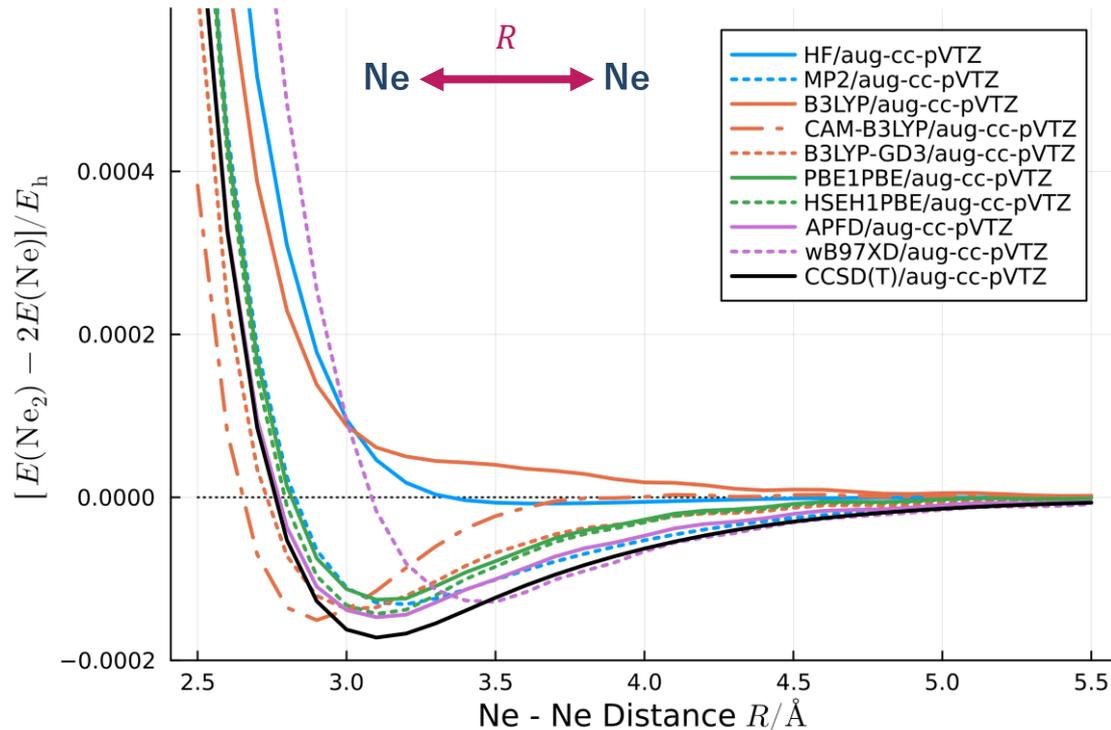


HFとB3LYPでは引力を説明できないが、MP2はCCSD(T)とよい一致を示している。DFTに対して

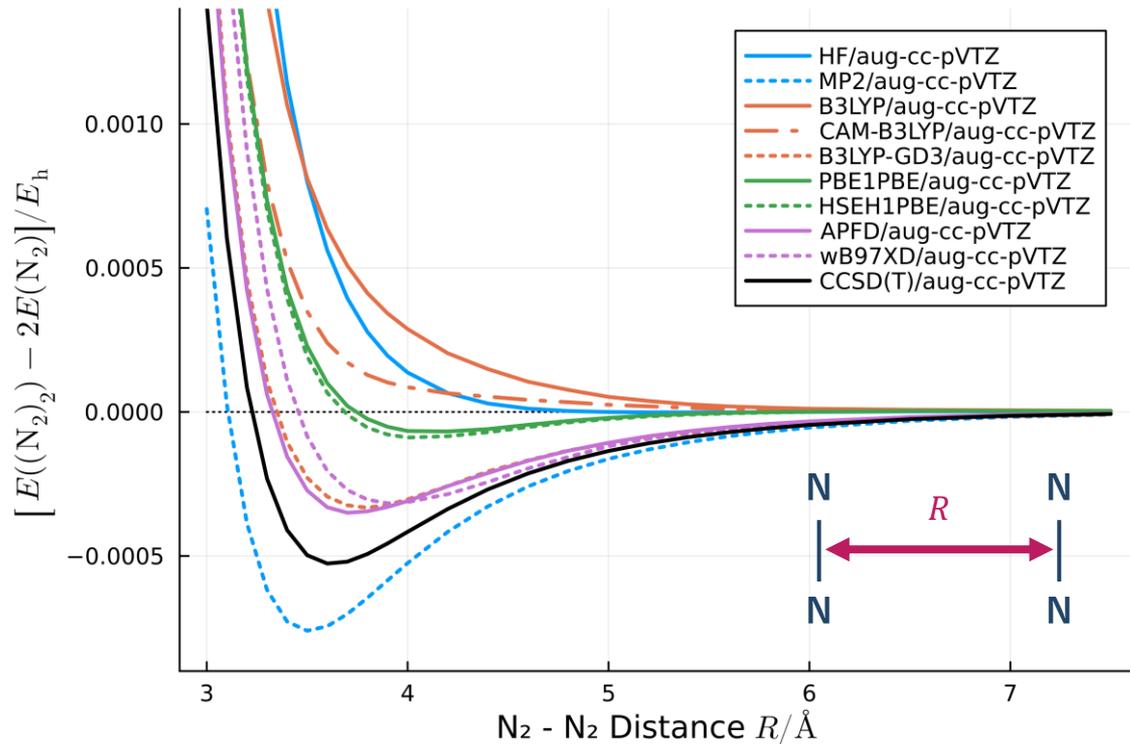
‘EmpiricalDispersion=GD3’

‘EmpiricalDispersion=GD3BJ’

などを指定すると経験的な分散力補正を加えることができる。B3LYPにGD3を加えたものをB3LYP-GD3と表した。これは引力を説明している。CAM-B3LYPは分散力補正ではなく長距離補正だが、引力を説明できた。APFDとwB97XDには初めから分散力が含まれている。wB97XDの一致がよくない理由は古い分散力補正(D2)を内包しているためか。



窒素やメタンなどの無極性分子間には分散力以外の相互作用も加わるが、やはり分散力補正が重要である。HFとB3LYPはNe-Neの場合と同様にN₂-N₂の引力を説明できない。先ほどは引力を説明できていたCAM-B3LYPも引力を説明しなくなる。GD3の分散力補正を加えたB3LYP-GD3は引力を説明しており、同様に分散力を含むAPFDも比較的CCSD(T)に近い結果を与えた。PBE1PBEやHSEH1PBEがNe-Neのときよりも悪くなる理由、逆に言えばN₂-N₂の時はよい記述だった理由は不明。



6. 構造最適化

Gaussian16では簡単にポテンシャルエネルギー曲面の極小値を求めることができる. このような, 全エネルギーを最も低くするような原子核の位置(分子構造)を求めることを, 構造最適化という.

G1:M1:V1 - New

分子を作り, 今までと同じように計算をセットアップ

- File
- Edit
- Tools
- Builder
- View
- Calculate
 - Gaussian Calculation Setup... **Ctrl+G**
 - Gaussian Quick Launch
 - Gaussian Calculation Scheme
 - GMMX Conformer Dialog...
 - Ampac Calculation Setup...
 - Ampac Quick Launch
 - Ampac Calculation Scheme
 - Current Jobs...
 - SC Job Manager... **Ctrl+J**
- Results
- Windows
- Help

5 atoms, 10 electrons, neutral, singlet

Build Select Placement

G1:M1:V1 - Gaussian Calculation Setup

Title: # opt freq hf/3-21g geom=connectivity
Charge/Mult.: 0 2

Job Type	Method	Title	Link 0	General	Guess	Pop.	PEO	Solvation	Add. Inp.	Preview
Opt+Freq										
Energy										
Optimization		Minimum		<input type="checkbox"/> Use RFO step				<input type="checkbox"/> Use Quadratic Macrostep		
Frequency				<input type="checkbox"/> Use tight convergence criteria						
Opt+Freq		Default								
IRC										
Scan		Default		Save Normal Modes Options	Default			<input type="checkbox"/> Compute VCD		
Stability										
NMR				No				Read Incident Light Freqs	Default	<input type="checkbox"/> Skip diag. of full matrix

Select Normal Modes
Modes: Atoms:

Anharmonic Corrections Specify Anharmonic Modes: 1

Additional Keywords: Update

Scheme: (Unnamed Scheme) Assign to Molecule Group

Submit... Quick Launch Cancel Edit... Retain Defaults

虚振動が出ていないか確認するために
freqも一緒に指定するとよい

これまでと同じように手法や基底関数を指定し, 計算を流す.

G3:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

File Card Required

C:/Users/user/Desktop/gassiantrial/CH4.LOG

File Type	.log
Calculation Type	FREQ
Calculation Method	RHF
Basis Set	3-21G
Charge	0
Spin	Singlet
Solvation	None
E(RHF)	-39.976878 Hartree
RMS Gradient Norm	0.000000 Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0
Dipole Moment	0.000000 Debye
Polarizability (α)	11.452000 a.u.
Point Group	TD
Job cpu time:	0 days 0 hours 0 minutes...

Ok File Help

虚振動が出ていないか確認

G3:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

Imaginary Freq	0
Temperature	298.150 Kelvin
Pressure	1.00000 atm
Frequencies scaled by	1.0000
Electronic Energy (EE)	-39.976878 Hartree
Zero-point Energy Correction	0.047996 Hartree
Thermal Correction to Energy	0.050845 Hartree
Thermal Correction to Enthalpy	0.051790 Hartree
Thermal Correction to Free Energy	0.030702 Hartree
EE + Zero-point Energy	-39.928882 Hartree
EE + Thermal Energy Correction	-39.926032 Hartree
EE + Thermal Enthalpy Correction	-39.925088 Hartree
EE + Thermal Free Energy Correction	-39.946176 Hartree
E (Thermal)	31.906 kcal/mol
Heat Capacity (Cv)	6.234 cal/mol-ke
Entropy (S)	44.383 cal/mol-ke

Ok File Help

色々な熱力学量を得られる*

G3:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

Step number		
Maximum force	0.000000	Converged
RMS force	0.000000	Converged
Maximum displacement	0.000000	Converged
RMS displacement	0.000000	Converged
Predicted energy change	-4.88e-14	Hartree

Ok File Help

収束判定を満たしたか確認*

* 右クリック > Results > Summary にThermoやOptのタブが表示されない場合, chkファイルではなくlogファイルかoutファイルを開いていることを確認しよう.

入力

通常はoptと同時に
freqも指定するとよい

```
# HF/STO-3G OPT
```

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 0.7
```

結果

```
grep "SCF Done" *.out
```

SCF Doneがアウトプット中にいくつも存在するので最後のものを確認すること. 手法や基底関数によって核間距離の結果は異なる.

HF法によるH₂のOPT計算：エネルギー E_{tot}/E_h

基底関数	ザボ 表3.11 [1]	HF/
STO-3G	-1.117	-1.117 505 885 16
4-31G	-1.127	-1.126 827 811 03
6-31G	-	計算してみよう
6-31G(d)	-	-1.126 827 811 03
6-31G(d,p)	-1.131	-1.131 333 563 82
HF極限	-1.134	-

[1] A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.214 表3.11

入力

通常はoptと同時に
freqも指定するとよい

```
# HF/STO-3G OPT
```

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 0.7
```

結果

```
grep “! R1” *.out
```

```
-----  
! Optimized Parameters !  
! (Angstroms and Degrees) !
```

HF法によるH₂のOPT計算：平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.18 [1]	HF/
STO-3G	0.7123	0.7122
4-31G	0.7303	0.7301
6-31G	-	計算してみよう
6-31G(d)	-	0.7301
6-31G(d,p)	0.7329	0.7328
正確な平衡結合長*	0.7414	-

アウトプットファイル中の“Optimized Parameters”という表を探そう。基底関数に依存して平衡結合長が変化しているはずである。

¹ $a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算。Gaussian内部の換算に使われている値はCODATA推奨値とは異なるので <https://gaussian.com/constants/> を参照せよ。

[1] A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.224 表3.18

* ザボ表3.18には実験値と書いてあるが, あくまでも精密な計算の結果である。期待値を取るともう少し大きくなる。

H₂のOPT計算：平衡結合長 $R_{\text{eq}}/\text{\AA}$

	HF/	B3LYP/	CCSD/
STO-3G	0.7122	0.7284	-
4-31G	0.7300	0.7428	0.7462
6-31G	0.7300	0.7428	0.7462
6-31G(d)	0.7300	0.7428	0.7462
6-31G(d,p)	0.7326	0.7428	0.7385
正確な平衡結合長[1]	0.7414	0.7414	0.7414
期待値[2]	0.7666	0.7666	0.7666

仮に正確な計算を行ったとしても
平衡結合長は期待値よりも小さい

全て $1 a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算

[1] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964); <https://doi.org/10.1063/1.1725796>

[2] D. B. Kinghorn, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **113**, 4203 (2000); <https://doi.org/10.1063/1.1288376>

平衡結合長と期待値のズレ

「結合長」として期待値ではなく平衡結合長の方がよく用いられるが、平衡結合長はオブザーバブルではない。

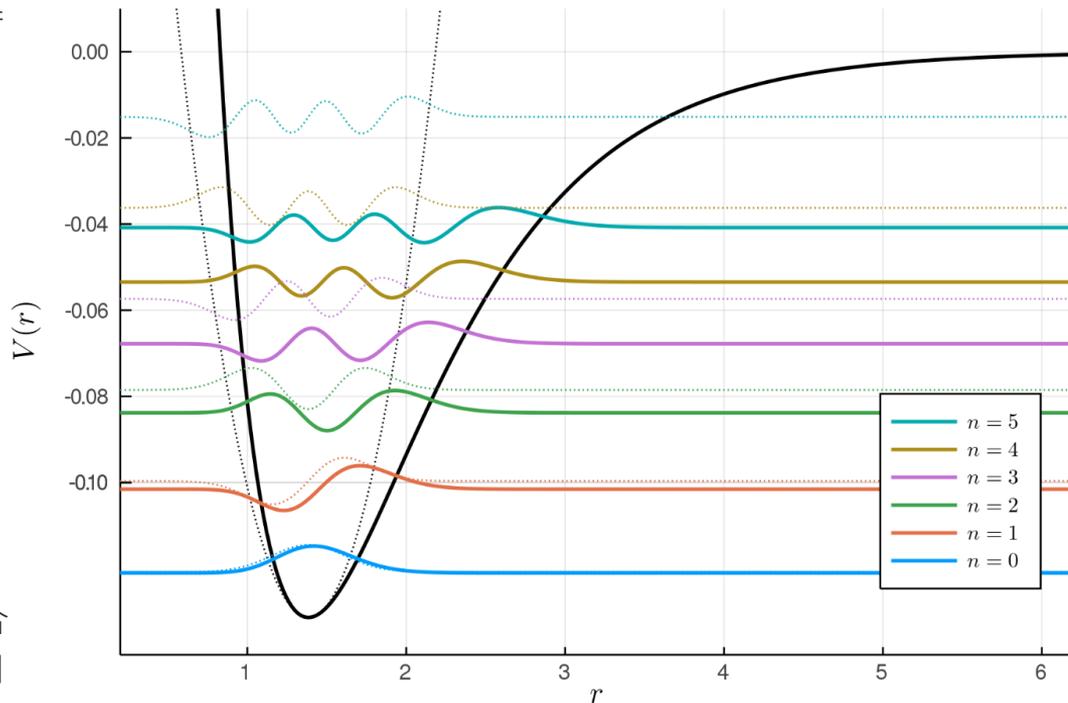
平衡結合長 = PECの極小点だけの値

$$\text{期待値} = 4\pi \int_0^{\infty} r^3 |\Psi_{\text{nucl}}(r)|^2 dr$$

多原子分子では事情が異なるが、2原子分子の場合は短距離側の方がポテンシャルが高く、存在しにくいいため、

平衡結合長 < 期待値 \approx 観測量

となる（非調和性）。つまり、平衡結合長を期待値の代わりに用いることは調和振動子近似あるいは核が十分に重いとの近似に相当する。



等核二原子分子 N_2 および異核二原子分子COの平衡結合長をCCSDレベルで計算しなさい。

examples/opt/N2/CCSD/aug-cc-pVTZ.gjf

```
# CCSD/aug-cc-pVTZ opt
```

```
N2
```

```
0 1
```

```
N 0.0 0.0 0.0
```

```
N 0.0 0.0 2.068
```

CCSDによる N_2 およびCOのOPT計算：平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	N_2	CO
STO-3G	1.1891	1.1822
4-31G	1.1227	1.1594
6-31G	1.128	1.1634
6-31G(d)	1.1135	1.1421
6-31G(d,p)	1.1135	1.1421
HF極限	1.0652	1.1012
実験値*	1.0975	1.1282

1 $a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算

* ザポには実験値と言いながら精密な計算値が載っていることがあるため注意されたい。

examples/opt/H2O/HF

```
# HF/STO-3G OPT
```

```
H2O
0 1
O 0.0 0.0 0.0
H 0.0 1.4 1.4
H 0.0 1.4 -1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "! R1" *.out
```

H₂とは異なり、H₂Oでは4-31Gと6-31Gの結果が異なる。これはOでは4と6の差が顕れるためである。

HFによるH₂OのOPT計算：平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.20 [1]	HF/
STO-3G	0.9901	0.9894
3-21G	-	0.9667
4-31G	0.9509	0.9505
6-31G	-	0.9497
6-31G(d)	0.9478	0.9473
6-31G(d,p)	0.9430	0.9431
HF極限	0.9398	-
実験値*	0.9573	-

計算してみよう

青文字をSTO-3G, 4-31G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31G(d,p)に変えて計算した。† $1 a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算。

A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.225 表3.20

examples/opt/H2O/HF

```
# HF/STO-3G OPT
```

```
H2O
0 1
O 0.0 0.0 0.0
H 0.0 1.4 1.4
H 0.0 1.4 -1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep “! A1” *.out
```

H₂Oの結合角の説明にはd型関数が重要であることが知られている。

HFによるH₂OのOPT計算：平衡結合角[°]

手法/基底関数	ザボ 表3.21 [1]	HF/
STO-3G	100.0	100.0283
3-21G	-	107.6801
4-31G	111.2	111.2241
6-31G	-	111.5355
6-31G(d)	105.5	105.4992
6-31G(d,p)	106.0	105.9669
HF極限	106.1	106.1
実験値*	104.5	104.5

計算してみよう

10電子系の結合長 (CH₄, NH₃)

もちろんエネルギーは基底関数を増やすほど単調に下がっていくが、結合長は単調に正確な値に近づくわけではない。

CH₄の平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.20 [1]	HF/	B3LYP/	CCSD/
STO-3G	1.0832	1.0830	1.0968	1.1079
4-31G	1.0811	1.0811	1.0917	1.0978
6-31G(d)	1.0838	1.0837	1.0935	1.0943
6-31G(d,p)	1.0838	1.0835	1.0920	1.0881
near-HF極限	1.0838	1.0838	-	-
実験値*	1.0848	1.0848	1.0848	1.0848

NH₃の平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.20 [1]	HF/	B3LYP/	CCSD/
STO-3G	1.0330	1.0324	1.0624	1.0700
4-31G	0.9911	0.9912	1.0057	1.0133
6-31G(d)	1.0038	1.0026	1.0194	1.0200
6-31G(d,p)	1.0038	1.0007	1.0180	1.0140
near-HF極限	1.0001	1.0001	-	-
実験値*	1.0118	1.0118	1.0118	1.0118

1 $a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算

A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.225 表3.20

* ザボには実験値と言いながら精密な計算値が載っていることがあるため注意されたい。

10電子系の結合長 (H₂O, FH)

これらの結果だけから考えれば、実験値よりX-H結合長を過小評価していた原因は電子相関の欠如であると推測される。

H₂Oの平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.20 [1]	HF/	B3LYP/	CCSD/
STO-3G	0.9901	0.9893	1.0272	1.0283
4-31G	0.9509	0.9505	0.9769	0.9765
6-31G(d)	0.9478	0.9474	0.9686	0.9696
6-31G(d,p)	0.9430	0.9432	0.9652	0.9608
near-HF極限	0.9398	0.9398	-	-
実験値*	0.9573	0.9573	0.9573	0.9573

FHの平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.20 [1]	HF/	B3LYP/	CCSD/
STO-3G	0.9562	0.9555	0.9953	0.9945
4-31G	0.9218	0.9222	0.9507	0.9487
6-31G(d)	0.9112	0.9110	0.9338	0.9343
6-31G(d,p)	0.9012	0.9005	0.9254	0.9204
near-HF極限	0.8975	0.8975	-	-
実験値*	0.9171	0.9171	0.9171	0.9171

1 $a_0 = 0.529177210903 \text{\AA}$ で換算

A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.225 表3.20

* ザボには実験値と言いながら精密な計算値が載っていることがあるため注意されたい。

入力 : examples/NMR/C2H4.gjf

```
%Chk=C2H4.chk
#p PBE1PBE/aug-cc-pVTZ opt freq

C2H4 OPT

0 1
C1
C2 C1 1.35
H1 C1 1.1 C2 120.0
H2 C1 1.1 C2 120.0 H1 180.0
H3 C2 1.1 C1 120.0 H1 0.0
H4 C2 1.1 C1 120.0 H1 180.0

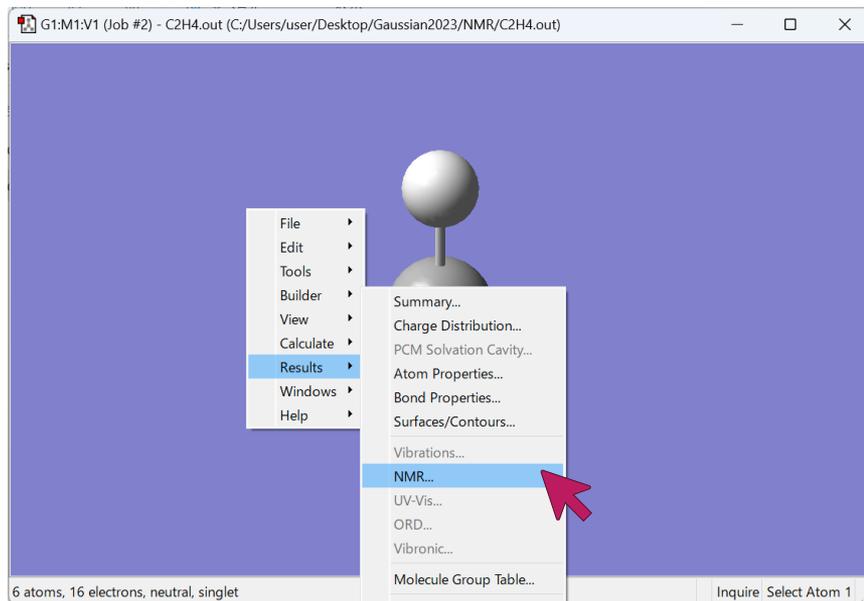
--Link1--
%Chk=C2H4.chk
#p PBE1PBE/ChkBasis NMR Geom=Check Guess=Read

C2H4 NMR
0 1
```

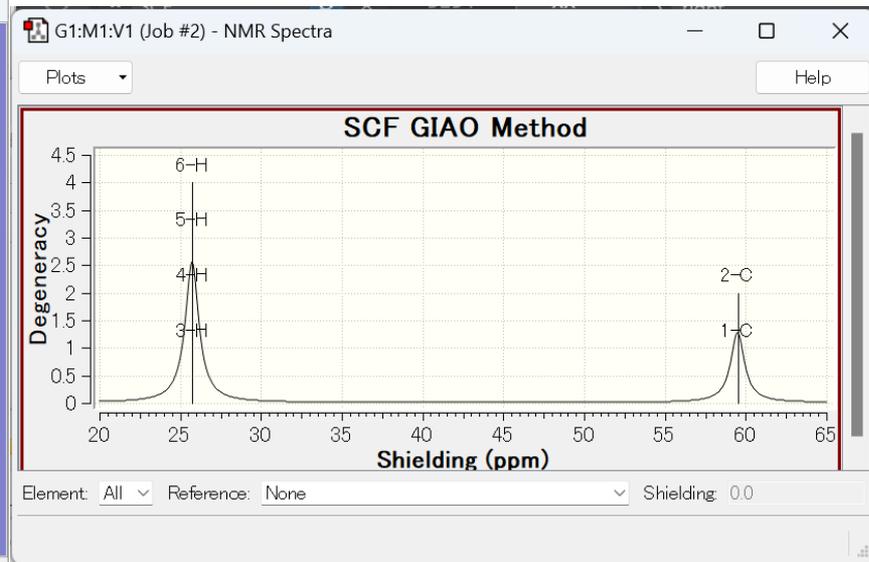
Link1とGeom=Checkを使うと最適化した構造を利用して連続した計算ができる

出力

```
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
  1 C   Isotropic = 59.5023 Anisotropy = 171.6996
  XX= 173.9687  YX= 0.0000  ZX= 0.0000
  XY= 0.0000  YY= -63.9858  ZY= 0.0000
  XZ= 0.0000  YZ= 0.0000  ZZ= 68.5240
  Eigenvalues: -63.9858  68.5240  173.9687
  2 C   Isotropic = 59.5023 Anisotropy = 171.6996
  XX= 173.9687  YX= 0.0000  ZX= 0.0000
  XY= 0.0000  YY= -63.9858  ZY= 0.0000
  XZ= 0.0000  YZ= 0.0000  ZZ= 68.5240
  Eigenvalues: -63.9858  68.5240  173.9687
  3 H   Isotropic = 25.7325 Anisotropy = 4.4835
  XX= 25.7313  YX= 0.0000  ZX= 0.0000
  XY= 0.0000  YY= 22.7452  ZY= -1.1093
  XZ= 0.0000  YZ= 1.2160  ZZ= 28.7210
  Eigenvalues: 22.7447  25.7313  28.7215
  4 H   Isotropic = 25.7325 Anisotropy = 4.4835
  XX= 25.7313  YX= 0.0000  ZX= 0.0000
  XY= 0.0000  YY= 22.7452  ZY= 1.1093
  XZ= 0.0000  YZ= -1.2160  ZZ= 28.7210
  ...
```



.outファイルをGaussViewにドロップして読み込む。
右クリック > Results > NMR でスペクトルを表示。



.outファイルの等方核磁気遮蔽定数 (Isotopic) が図として表示されている。化学シフトは同じ計算レベルでTMS = $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を計算して差を取る必要がある。

TMS = $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の等方遮蔽定数をPBE1PBE1/aug-cc-pVTZで計算しなさい(時間がかかるので実習内では不可, 右上表を用いよ). 差を取ることにより, C_2H_4 の化学シフトを計算しなさい.

等方核磁気遮蔽定数

	H	C
TMS	31.5	189.7
C_2H_4	25.7	59.5

化学シフト

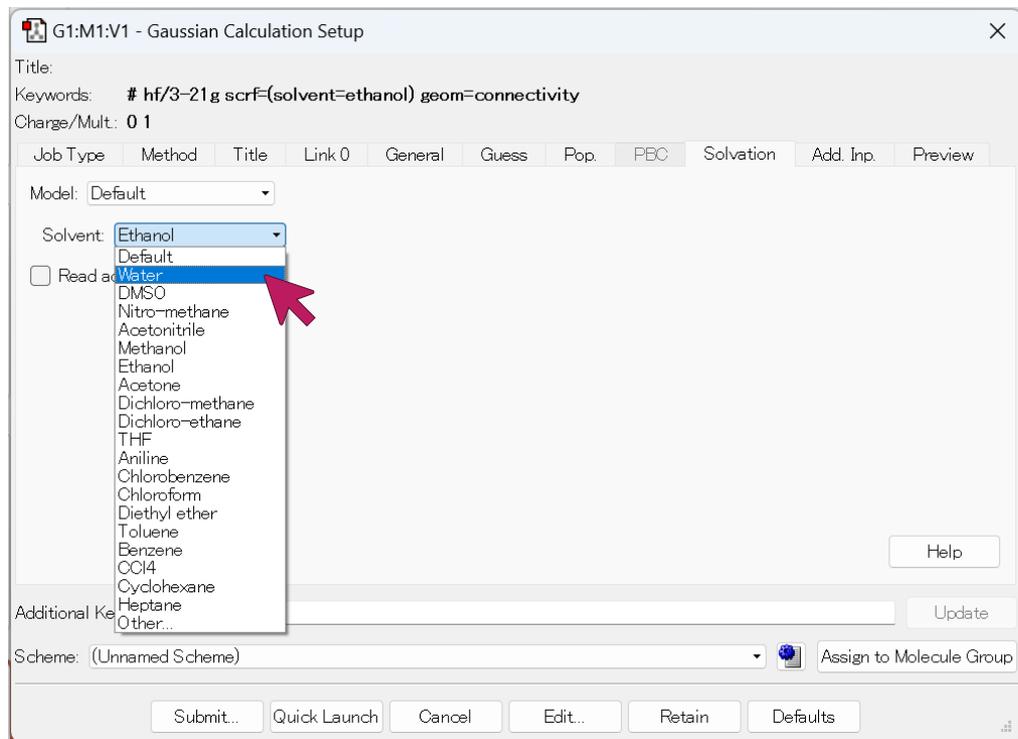
	H	C
計算	5.8	130.2
実験	5.25	123.2

溶媒分子を溶質分子に一つずつ配位させていく方法も考えられるが、計算コストがわかりすぎる。インプットファイルに

``SCRF=(Solvent=Water)``

のように追記することで簡易的に溶媒効果を取り込んだ計算が可能である。インプットファイル内に書き込むか、右図のようにGaussView上で溶液を指定する。

これを用いて最適化を行うと、構造が変化する。構造が変化するということは、NMRスペクトルやIRスペクトル、UV-visスペクトルにも変化が生じる。



演習：アンモニア水

任意の分子について、気相中と溶液中でそれぞれ最適化し、構造を比較しなさい。構造が異なることを確かめよ。例えば



のような溶媒効果の有無によってアンモニアの形がどのように変化するか計算してみよう。

標準Gibbsエネルギー ΔG° は負の値を取るとされている[1]。

正しく再現できているだろうか？
gas.gjfとwater.gjfを比較しよう。

examples/solvent/water.gjf

```
# B3LYP/6-31G(d,p) opt freq SCRF=(Solvent=Water)
NH3(aq)
0 1
N
H 1 B1
H 1 B1 2 A1
H 1 B1 3 A1 2 D1 0

B1 1.0
A1 109.47120255
D1 -120.0
```

```
gas.out
! R1 R(1,2)
! A1 A(2,1,3)

water.out
! R1 R(1,2)
! A1 A(2,1,3)
```

1.018
105.7446
計算してみよう

1.0191
104.7781

[1] <https://ja.wikipedia.org/wiki/アンモニア#アンモニア水>

演習：周期的境界条件

次のように並進ベクトルをTVで指定することで周期境界条件の計算が可能である。構造最適化を行い、グラフェンの格子定数を決定し、実験値と比較せよ。

なお、汎関数と基底関数の改善については、講習会の時間内に終了しない恐れがあるため、各自の宿題とする。

ポリエチレン（1次元）やダイヤモンド（3次元）などの周期系を各自で構造最適化せよ。[AFLOW](https://gaussian.com/pbc/)や[COD](https://gaussian.com/pbc/)などの結晶構造データベースを活用せよ。

examples/PBC/graphene.gjf

```
%chk=graphene.chk
# SVWN/STO-3G opt

graphene from "Examples" of https://gaussian.com/pbc/

0 1
C          0.000000    0.000000    0.000000
C          0.000000    1.429118    0.000000
TV         2.475315    0.000000    0.000000
TV        -1.219952    2.133447    0.000000
```

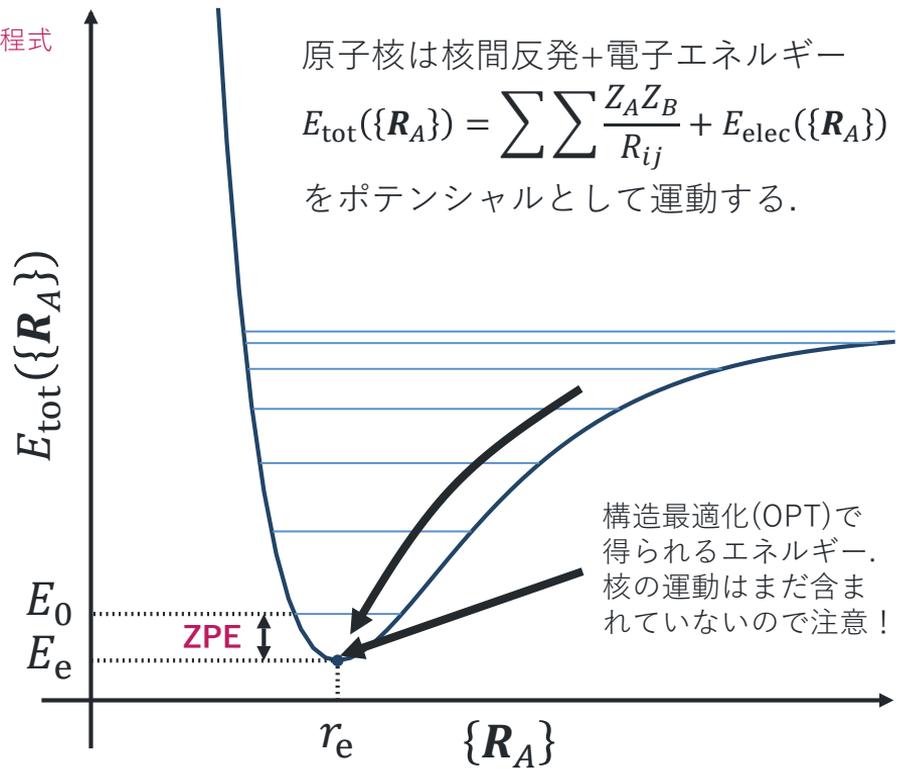
7. 分子振動

電子状態ハミルトニアンは核の運動を含まないため, 同様に全エネルギー E_{tot} も核の運動の寄与を含まない. 正確に各種の物理量を見積もるためには零点振動エネルギー (ZPE) をはじめとする核の量子効果を考慮しなければならない. IRスペクトルは分子の

(2.1)	BO近似	$\hat{H}\Phi = E\Phi$ ← 本来の解きたい方程式
(2.11)	→	$\hat{H}_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}}$
(2.16)	→	$\hat{H}_{\text{nuc}}\Phi_{\text{nuc}} = E\Phi_{\text{nuc}}$
(2.15)		$\hat{H}_{\text{nuc}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(\{\mathbf{R}_A\})$

式(2.1)の全エネルギー E をBorn-Oppenheimer近似のもとで求めたのが式(2.16)の E で、これは電子、振動、回転、および、並進の各エネルギーを含む[1].

分子振動を考慮することで、より正確に反応熱を見積もることができ、BO近似でも同位体効果を扱える.



[1] A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.47

ゼロ点振動エネルギー(ZPE)を求めるとき、まずは調和振動子に近似することが多い。2原子分子では、平衡点近傍の三点を用いてPECを

$$V(r) = -\frac{1}{2}k(r - r_e)^2 + E_e$$

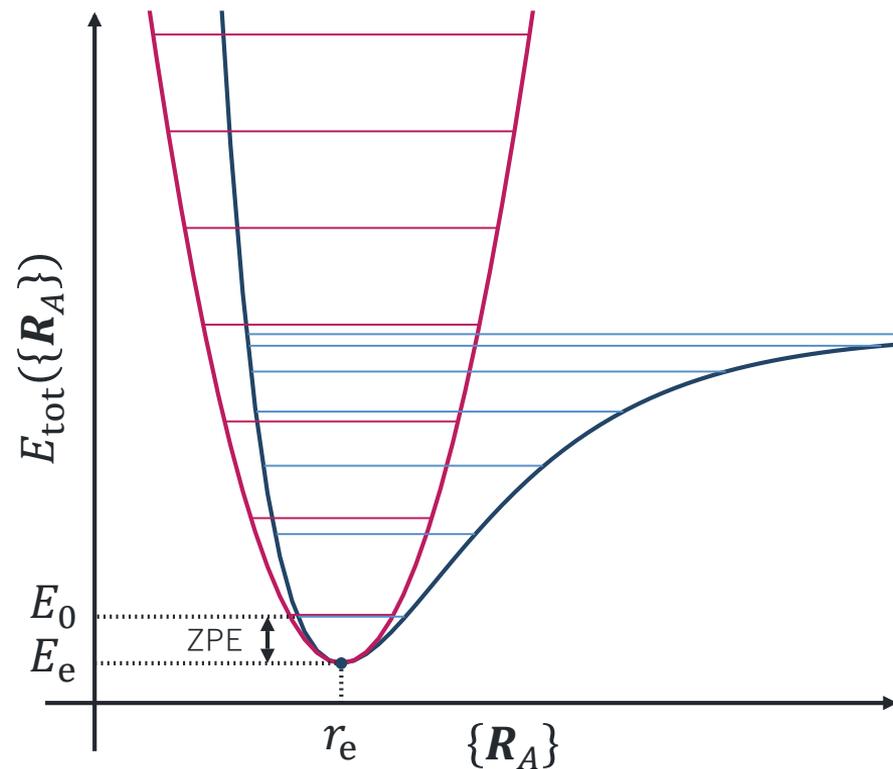
に近似する。このバネ定数 k と換算質量 μ から

$$\omega = \sqrt{k/\mu}$$

として

$$\text{ZPE} \approx \frac{1}{2}\hbar\omega.$$

ただし、Gaussianの k, μ は計算方法が独特なので、計算は自分で行わずにソフトに任せること！



入力

```
# UHF/6-31G(d,p) Units=AU opt freq
```

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

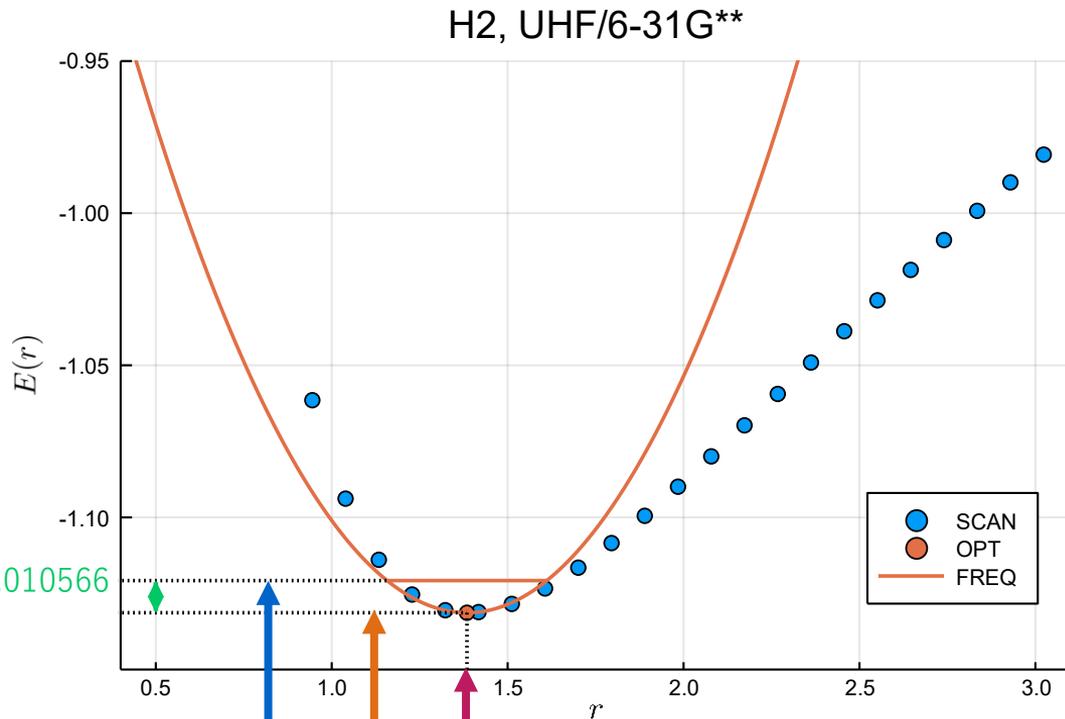
```
H 0.0 0.0 1.4
```

結果

次の内容で検索してみよう

- New X, R1, Optimized Parameters など
- E(UHF), IHF など
- Zero-point correction
- Sum of electronic and zero-point Energies

ZPE=0.010566



OPTで得られる核間距離 1.38436

OPTで得られるエネルギー -1.13133356259

OPTで得られるエネルギー+ZPE -1.120768

$k = 12.7722 \text{ mDyne/\AA} \div 15.569141 (E_h/a_0^2)/(\text{mDyne/\AA}) \div 2$

換算係数: <http://stemwomen.org/teach/QM/qm54.pdf>

バネ定数・換算質量の計算法: <https://gaussian.com/wp-content/uploads/dl/vib.pdf>

零点振動（核の運動）の寄与を考慮するとエネルギーは上昇する

examples/freq/H2+/HF/*.gjf

```
# HF/STO-3G Opt Freq
H2+
1 2
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.0
```

結果の検索コマンド

```
“E(UHF)”
“and zero-point Energies=”
```

HF/基底関数	$\epsilon_{\text{tot}}/E_h$ ※	$\epsilon_{\text{tot}} + \text{ZPE}/E_h$ ※
STO-3G	-0.582 696 648	-0.576 444
4-31G	-0.584 082 314	-0.579 185
6-31G	-0.584 082 314	-0.579 185
6-31G(d)	-0.584 082 314	-0.579 185
6-31G(d,p)	-0.594 498 834	-0.588 984
6-31++G(d,p)	-0.595 511 190	-0.589 972
6-311++G(d,p)	-0.601 180 382	-0.595 701
6-311++G(3df,2pd)	-0.602 254 222	-0.596 953
Exact [1,2]	-0.602 634 619	-0.597 897

計算してみよう

※ 平衡結合長がそれぞれ異なるため注意。
 ※ 零点振動エネルギーは採用される核の質量によって異なるので注意。また、調和振動子近似やBorn-Oppenheimer近似の有無も異なるため、文献はあくまで目安。
 [1] T. C. Scott, M. Aubert-Frécon, J. Grotendorst, *Chemical physics* **324**, 323 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.10.031>
 [2] Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Journal of Chemical Physics* **130**, 024102 (2009) <https://doi.org/10.1063/1.3048986>

examples/freq/H2O/HF/*.gjf

```
# HF/STO-3G Opt Freq
H2O
0 1
O 0.0 0.0 0.0
H 0.0 1.4 1.4
H 0.0 1.4 -1.4
```

結果の検索コマンド

```
grep "Frequencies --" *.out
```

HF/基底関数	対称伸縮 ν_1 / cm^{-1}	変角 ν_2 / cm^{-1}	逆対称伸縮 ν_3 / cm^{-1}
STO-3G	4139.9927	2170.0296	4391.0714
4-31G	3957.6912	1743.0575	4109.3746
6-31G	3988.0041	1737.2447	4144.8467
6-31G(d)	4070.4414	1826.5634	4188.6820
6-31G(d,p)	4147.4374	1769.6745	4229.8006
6-31++G(d,p)	4147.4589	1728.3493	4269.7235
6-311++G(d,p)	4142.9240	1726.1178	4244.9423
6-311++G(3df,2pd)	4149.4832	1726.1178	4249.1918
実験値 [1]	3657	1595	3756

[1] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=800#ESpecA>
 実験値と合わない理由としては、調和振動子近似と電子相関の有無が大きな理由として挙げられる。原子核の質量の違いやBorn-Oppenheimer近似の有無は今回は無視してよい。

演習：IRスペクトル

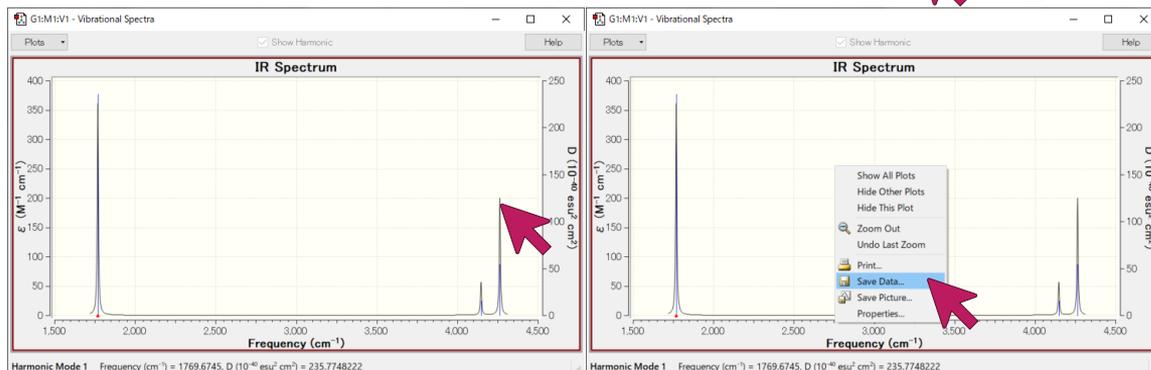
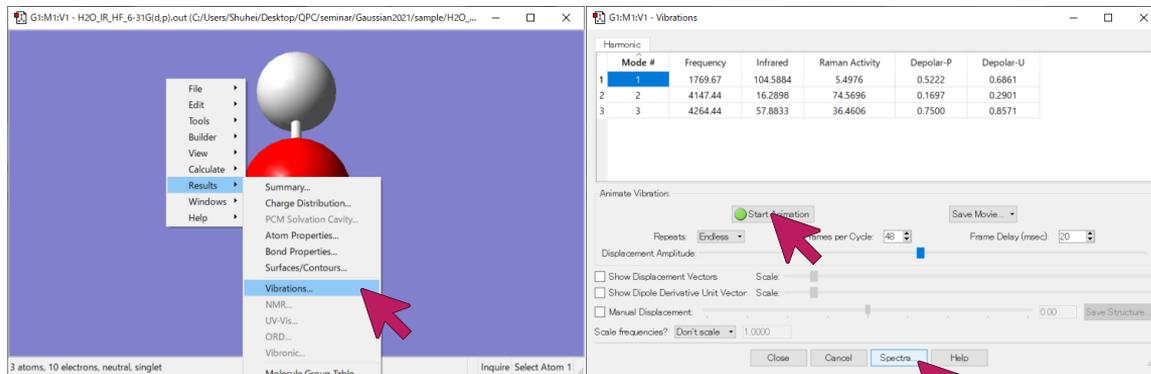
水分子の3つの振動モードをアニメーションで表示し、IRスペクトルの3つのピークを帰属しなさい。

examples/freq/H2O/HF/6-31G(d,p).gif

HF/6-31G(d,p) Opt Freq

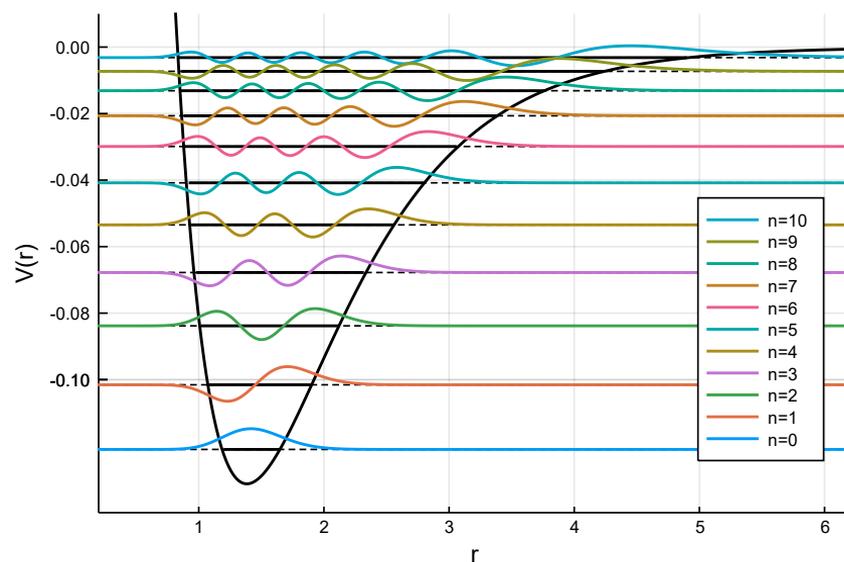
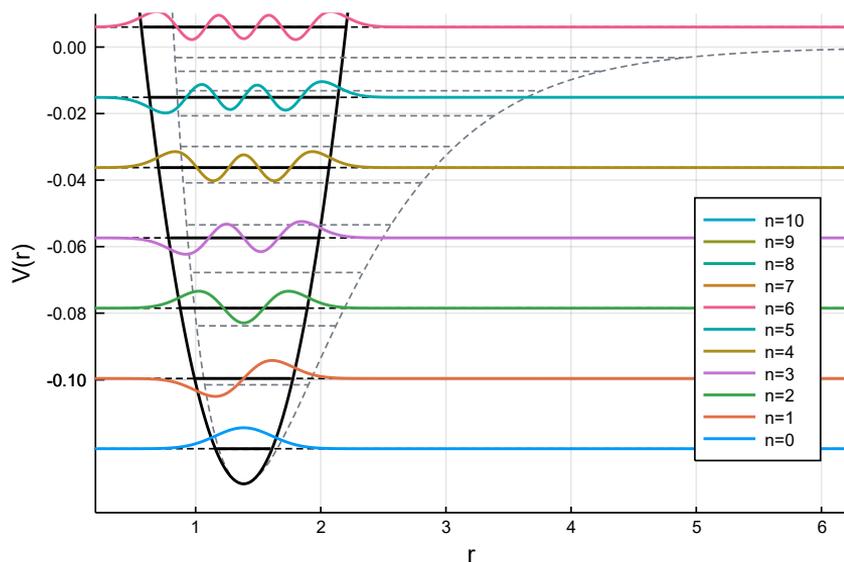
H2O

```
0 1
O 0.0 0.0 0.0
H 0.0 1.4 1.4
H 0.0 1.4 -1.4
```



ピークをクリックすると上記のアニメーションが変化する

右クリック > Save Data からプロット用のデータを保存できる



調和振動

- エネルギー準位は等間隔
 - 平衡結合長を中心として対称
- 振動数を過大評価（波長を過小評価）する傾向

非調和振動（モースポテンシャル）

- エネルギー準位の間隔は徐々に狭くなる
 - 励起状態では長距離側にシフト
- 調和振動子では消えていた倍音が顕れる

演習：非調和振動解析

H₂Oの伸縮振動の計算値は実験と500cm⁻¹近いズレが生じている。電子相関の欠如によるものか、あるいは調和近似によるものか確かめなさい。基底関数は6-311G++(3df,2pd)で十分と考えてよい。手法はHFとB3LYPを比較せよ。非調和効果の計算には`Freq=Anharmonic`のオプションを用いる。

手法	対称伸縮 ν_1 / cm^{-1}	変角 ν_2 / cm^{-1}	逆対称伸縮 ν_3 / cm^{-1}
HF + 調和	4147	1747	4246
HF + 非調和	3980	1690	4067
B3LYP + 調和	3827	計算してみよう	3928
B3LYP + 非調和	3648	1571	3736
実験値[1]	3657	1595	3756

→ 電子相関計算と非調和の両方が重要

examples/anharmonic/B3LYP.gjf

```
# B3LYP/6-311++G(3df,2pd) opt freq=anharmonic
H2O
0 1
O
H 1 B1
H 1 B1 2 A1

B1 0.96
A1 109.50
```

examples/anharmonic/HF.gjf

```
Mode(n)      Status      E(harm)  E(anharm)
  1(1)       active      4147.374  3980.346
  2(1)       active      1747.815  1690.074
  3(1)       active      4246.556  4067.312
```

計算してみよう

examples/anharmonic/B3LYP.gjf

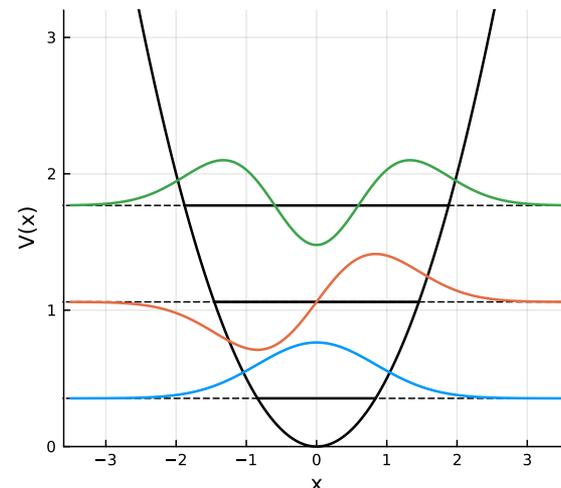
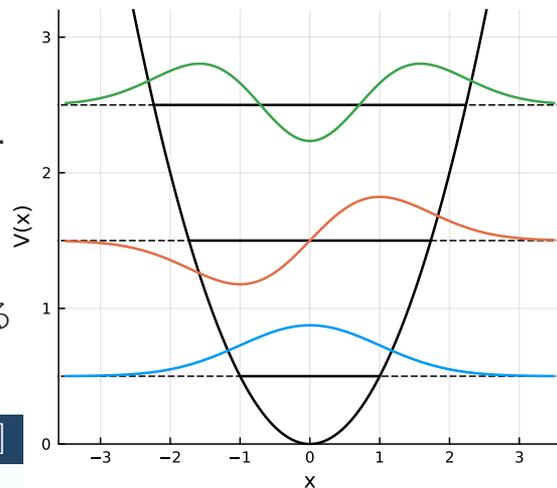
```
Mode(n)      Status      E(harm)  E(anharm)
  1(1)       active      3827.493  3648.222
  2(1)       active      1627.212  1571.530
  3(1)       active      3927.696  3736.236
```

物質中の原子をその同位体に置換することによって、その物質の性質が変化することを同位体効果という。核が重くなると、

- 全エネルギーは下がる
- 振動数は小さく(波長は長く)なる

傾向がある。具体例：

v	$E_{v=0}/E_h$ [1]	cm^{-1} [2,3]
H_2^+	0	-0.597 139 1
	1	-0.587 155 7
	2	-0.577 751 9
HD^+	0	-0.597 898 0
	1	-0.589 181 8
	2	-0.580 903 7



仮にばね定数（ポテンシャル）が同じだとしても、換算質量が大きくなることでエネルギーが下がる。

$$k = 1, \quad \mu = \frac{1}{\frac{1}{1} + \frac{1}{1}} = \frac{1}{2}$$

$$k = 1, \quad \mu = \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = 1$$

[1] Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **130**, 024102 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3048986>

[2] A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *Chim. Phys.*, **401**, 62. (2012); <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.09.013>, *HT+のみ実験値ではなく理論値

[3] K.P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Reinhold, New York, (1979)

演習：重水

Born-Oppenheimer近似による電子状態計算では原子核の運動が考慮されていないため、同位体に置換しても電子状態、すなわちPESは完全に同じである。同じPES上ではあるが、Freq計算では原子核の質量も考慮されるため、同位体効果の計算が可能である。H₂OおよびD₂Oの振動数を比較せよ。

B3LYP/ 6-311++G(3df,2pd)	対称伸縮 ν_1 / cm^{-1}	変角 ν_2 / cm^{-1}	逆対称伸縮 ν_3 / cm^{-1}
H ₂ O 調和	3827	1627	3928
H ₂ O 非調和	3648	1571	3736
実験値[1]	3657	1595	3756
D ₂ O 調和	2759	1191	2879
D ₂ O 非調和	2666	1162	2775
実験値[2]	2671	1178	2788

計算してみよう

examples/isotope/D20.gjf

```
# B3LYP/6-311++G(3df,2pd) opt freq=anharmonic
D2O
0 1
O(Iso=16)
H(Iso=2) 1 B1
H(Iso=2) 1 B1 2 A1
B1 0.96
A1 109.50
```

examples/isotope/H20.out:

```
Mode(n)      Status      E(harm)      E(anharm)
 1(1)        active      3827.493     3648.222
 2(1)        active      1627.212     1571.530
 3(1)        active      3927.696     3736.236
```

examples/isotope/D20.out:

```
Mode(n)      Status      E(harm)      E(anharm)
 1(1)        active      2759.000     2666.000
 2(1)        active      1191.130     1161.570
 3(1)        active      2878.634     2774.884
```

[1] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=800#Electronic-Spec>

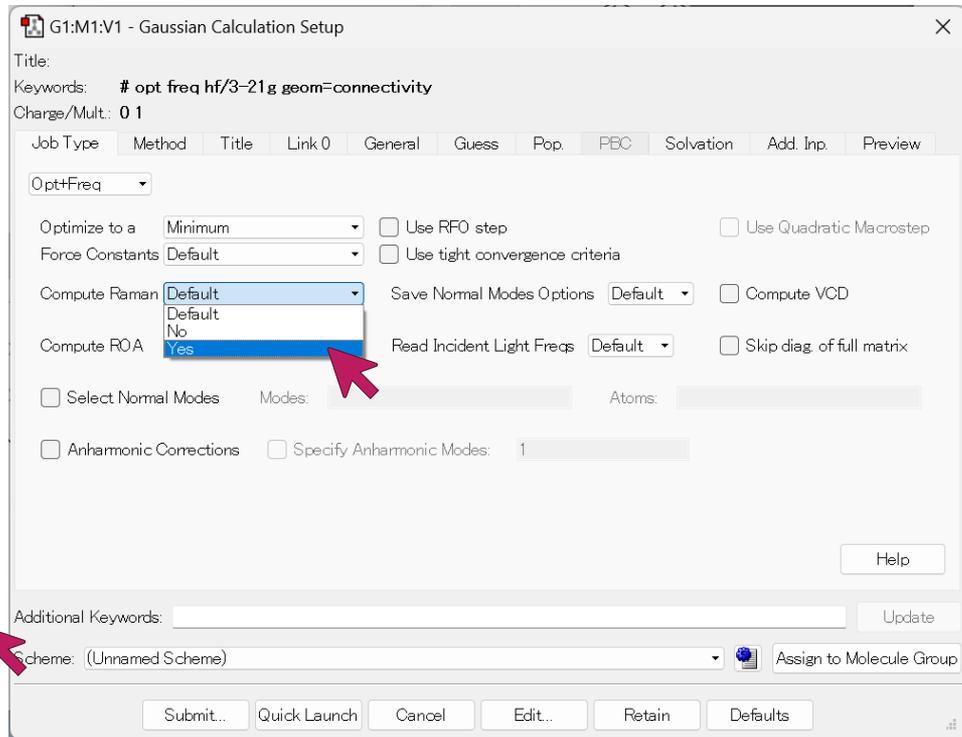
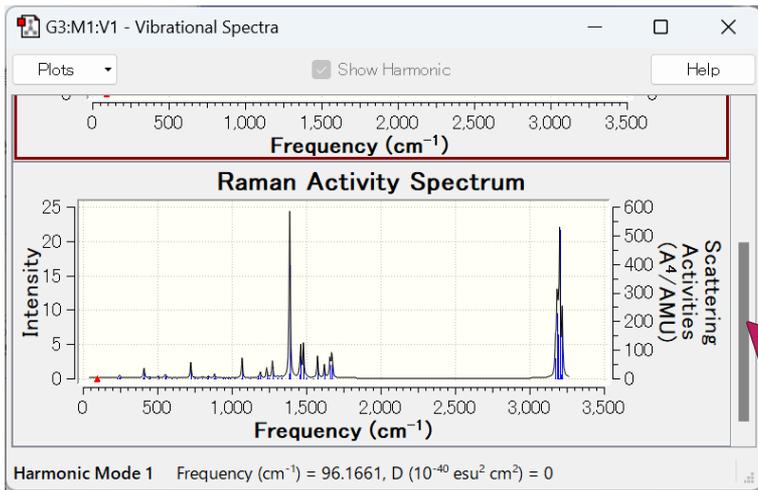
[2] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7789200&Mask=800#Electronic-Spec>

通常、水素は1つの陽子と電子だけからできた安定同位体¹Hのことを指すが、我々の体内や海中には一定の割合で同位体である重水素²Hが含まれている。

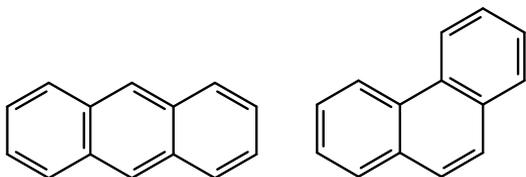
ここでは¹HをH、²HをDと表す。IUPAC RedBook, Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC RECOMMENDATIONS 2005, RSC Publishing (2005), IR-3.3.2

ラマンスペクトル

ラマンスペクトルを計算するにはIRスペクトルの計算における`Freq`を`Freq=Raman`に置き換えればよい. GaussView6では右図のように指定する. 結果は下図のようにIRスペクトルの下に表示されているのでスクロールする.



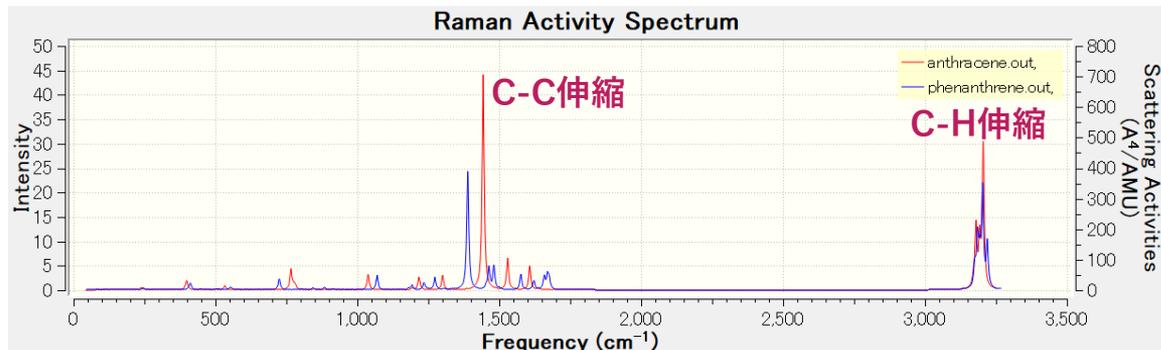
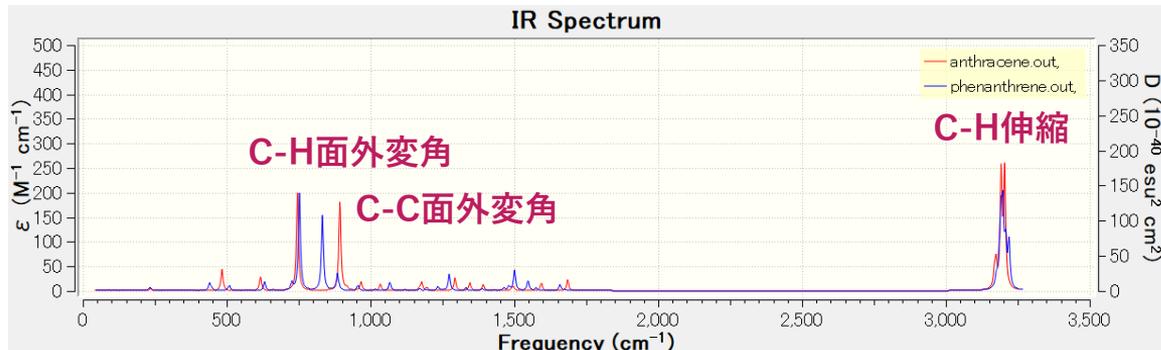
任意の分子の構造異性体のエネルギー, IRスペクトル, ラマンスペクトルを比較せよ. 例:



Anthracene Phenanthrene

-539.546261 > -539.554442

上記はB3LYP/6-31G(d,p)で最適化したエネルギーE(RB3LYP)である. 構造異性体のエネルギー差が mE_h スケールであることや, C-C伸縮がラマン活性だが赤外活性ではないことなどが確認できる.



8. 化学反応

水素の燃焼を題材として反応エンタルピーの計算方法を解説する. 窒素の水素化を題材として零点振動エネルギーの重要性に関連した教科書の問題を検証する. 最後に, HCNおよびHNCの水素移動反応, NH₃のWalden反転, S_N2反応 ($\text{ClCH}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}$) という3つの例を用いてIRC計算を簡単に解説する.

Opt+Freq計算の結果として得られるいくつかのエネルギー：

- **Electronic Energy (EE)**

HF法などで求めたPECの極小値. 核の運動は一切含まれないので, 原子の質量数 (同位体) や温度, 圧力には一切依存しない.

- **EE + Zero-point Energy**

EEに零点振動エネルギーを加えたもの. 0Kでの全エネルギー. 各原子の質量数 (同位体) には依存するが, 温度や圧力には依存しない.

- **EE + Thermal Energy Correction**

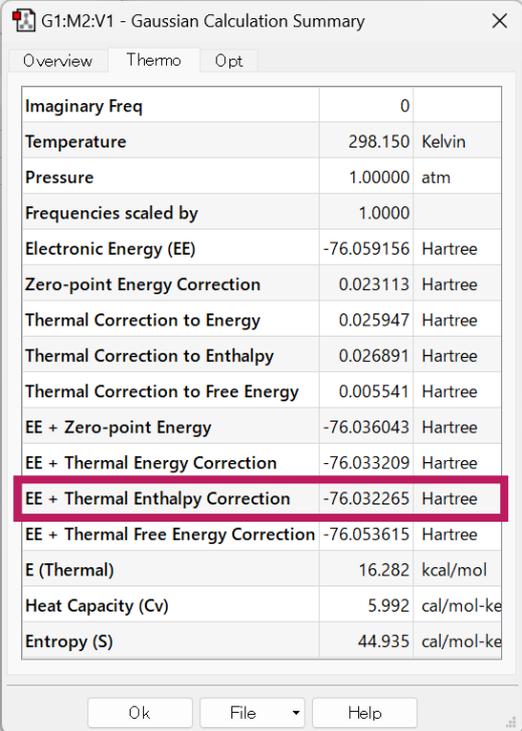
EE+ZPEに加えて, 並進運動 $E_t = \frac{3}{2}RT$ や振動・回転などが含まれる. 零点振動も含まれる. 各原子の質量数 (同位体) と温度に依存するが, 圧力には依存しない.

- **EE + Thermal Enthalpy Correction**

上記 + $k_B T$. 零点振動も含まれる. 各原子の質量数 (同位体) と温度に依存するが, 圧力には依存しない. エンタルピーの計算にはこの値を使う.

- **EE + Thermal Free Energy Correction**

上記 - $S_{\text{tot}}T$. Gibbsの自由エネルギー. この中では唯一, 圧力にも依存する.



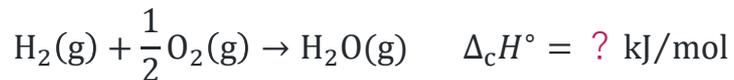
G1:M2:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

Imaginary Freq	0	
Temperature	298.150	Kelvin
Pressure	1.00000	atm
Frequencies scaled by	1.0000	
Electronic Energy (EE)	-76.059156	Hartree
Zero-point Energy Correction	0.023113	Hartree
Thermal Correction to Energy	0.025947	Hartree
Thermal Correction to Enthalpy	0.026891	Hartree
Thermal Correction to Free Energy	0.005541	Hartree
EE + Zero-point Energy	-76.036043	Hartree
EE + Thermal Energy Correction	-76.033209	Hartree
EE + Thermal Enthalpy Correction	-76.032265	Hartree
EE + Thermal Free Energy Correction	-76.053615	Hartree
E (Thermal)	16.282	kcal/mol
Heat Capacity (Cv)	5.992	cal/mol-ke
Entropy (S)	44.935	cal/mol-ke

Ok File Help

水素の燃焼における標準反応エンタルピーを計算しよう。H₂O(l)ではなくH₂O(g)の場合なので注意。



結果中にある “Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1.118739” などの記述を探そう。

手法/基底関数	H ₂	O ₂ (三重項) ÷ 2	H ₂ O	$\Delta_c H^\circ$ / [kJ/mol]
HF/aug-cc-pVTZ	-1.119 309	-74.837 350	-76.034 448	-204.234 991
CCSD/aug-cc-pVTZ	-1.166 658	-75.188 801	-76.441 170	-225.035 512
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-1.159 307	-75.057 476	-76.308 302	-240.284 414
G3	-1.164 078	-75.122 453	-76.378 265	-240.847 584
実験値				-241.83

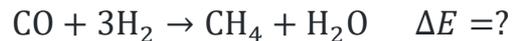
インプットファイルのサンプルは examples/enthalpy 内を参照。1E_h = 4.359 744 722 2071 × 10⁻¹⁸ J : <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?hri> および N_A = 6.022 140 76 × 10²³ mol⁻¹ : <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?na> より結果に((4.3597447222071*10^{^-18-3})*(6.02214076*10^{^23}))をかけて換算。

平尾公彦・監修, 武次徹也・編著『新版 すぐできる 量子化学計算 ビギナーズマニュアル』(2015) p.85 C5に各種の熱力学量の見積もりに関する解説がある。

実験値は[こちらのサイト](#)の引用元 D. M. Himmelblau, *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 4th Ed., Prentice-Hall, New Jersey (1982) の10.4にある

2008年の試算では人類の約50%が Haber-Bosch法で合成された窒素肥料由来の食料で賄われている。

上巻p.214の問題3.32について、Gaussian16を用いて検証せよ。具体的にはHF法を用いて次のエネルギー差を計算せよ。



発熱的であることはどの基底関数でも変わらない。ただし、どちらも零点振動を考慮しないと実験値と合わない。前者では+95%。

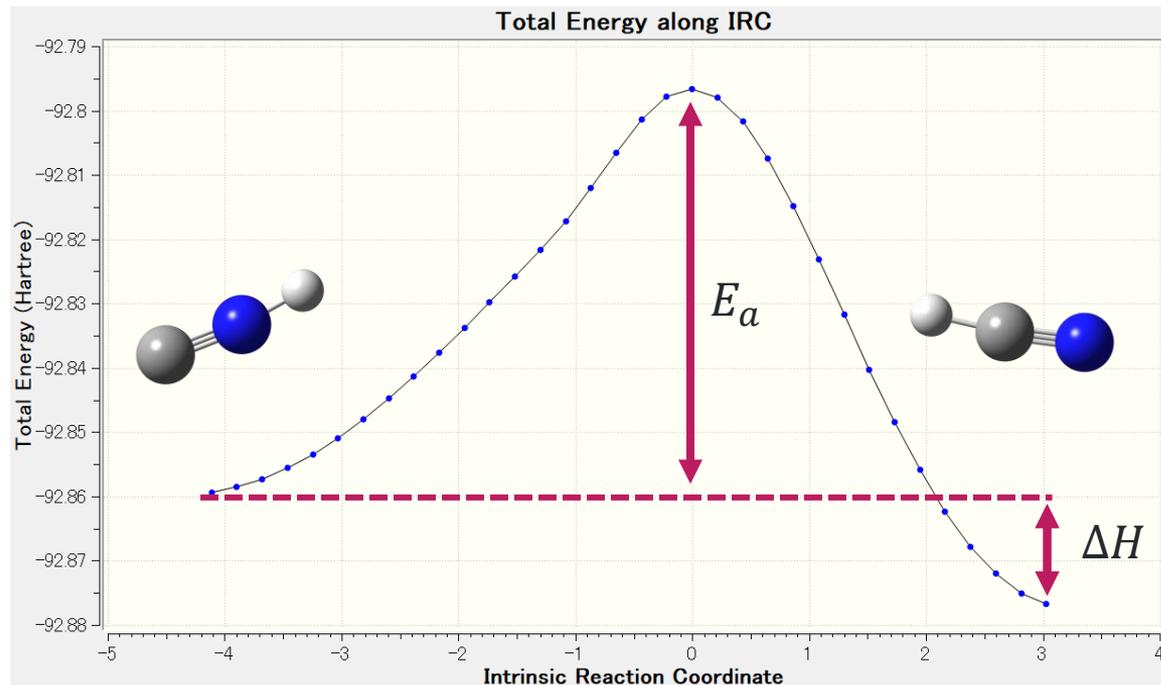
単位はkcal/mol	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$		$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
	ΔE_{EE}	$\Delta E_{\text{EE}+\text{ZPE}}$	ΔE_{EE}	$\Delta E_{\text{EE}+\text{ZPE}}$
HF/STO-3G	-36.186 953	-13.143 186	-72.036 629	-49.851 235
HF/4-31G	-49.372 820	-27.535 743	-72.517 218	-51.635 245
HF/6-31G	-51.803 498	-29.849 371	-74.176 635	-53.172 643
HF/6-31G(d)	-27.785 960	-5.211 466	-54.943 495	-33.951 400
HF/6-31G(d,p)	-33.345 231	-10.965 101	-58.635 770	-37.693 867
HF/6-311++G(d,p)	-36.331 650	-14.096 373	-59.012 613	-38.285 608
実験値	-18.604 000		-45.894 000	

計算してみよう

ΔH ではなく $\Delta E_{\text{EE}+\text{ZPE}}$ なので注意。零点振動エネルギーを含むが、並進や回転、 $k_B T$ は含まない。0Kを意味する。圧力にも依存しない。
 A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』, 東京大学出版会, 1987. p.214 問題3.32
 計算のインプットはexamples/3.32/内を参照せよ。なおエネルギーの値は表3.11~表3.13とややズレているため注意。スクリプトまたはインプットに問題がある可能性がある。
 試算については J. Erisman, M. Sutton, J. Galloway, et al. *Nature Geosci* **1**, 636 (2008). <https://doi.org/10.1038/ngeo325> のFigure 1を参照せよ。

活性化エネルギー

ガスコンロではメタンやプロパンなどの可燃ガスを燃やしている。これらの可燃ガスは空気中に存在するだけでは発火しない。圧電素子を叩いて高電圧を発生させ、ガスの近くで放電することで着火させる。ライターの着火でカチカチ音がするのも同じ理屈である。このように、化学反応はエネルギーが低い方に自動的に進むわけではなく、ポテンシャルの障壁を超えるようなエネルギーが必要となる。これを活性化エネルギー E_a という。



活性化エネルギーを計算するために遷移状態を求める必要がある。

遷移状態の探索では、まず虚振動1の点に収束させるとよい。例えば $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ の遷移状態を探るときは $\angle \text{HCN} = 90^\circ$ に固定して最適化すれば反応経路に入ることができる。さらに `Opt=(TS)` を用いて遷移状態を見つけることができる。



examples/IRC/isomerization.gjf

```
%chk=isomerization.chk
# HF/6-31G(d,p) opt=Z-matrix freq

HCN optimization in 90-degree

0 1
H
C 1 B1
N 2 B2 1 A1

B1 1.0
B2 1.0

A1 90.0

--Link1--
%chk=isomerization.chk
# HF/ChkBasis Geom=Check Guess=Read opt=(CalcAll,TS) freq

TS

0 1
```

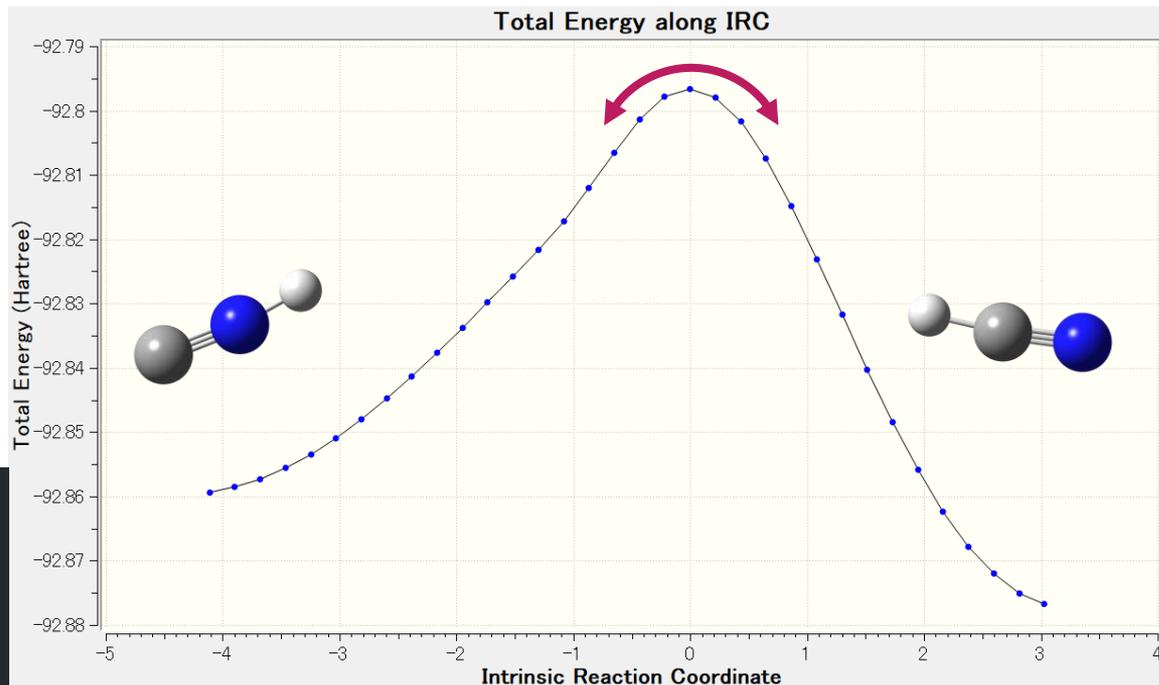
ひとたび遷移状態が得られれば、それを出発点としてIRC計算を行うことができる。先ほどの遷移状態を出発点としてIRC計算を行い、右図を描写しよう。TSに構造最適化した結果のchkファイルを読み込んでIRC計算を行えばよい。

examples/IRC/isomerization.gjfの3つ目のジョブを参照せよ：

```
--Link1--
%chk=isomerization.chk
# HF/ChkBasis Geom=Check Guess=Read
IRC=(CalcAll,maxpoints=60,StepSize=20)
```

IRC

0 1



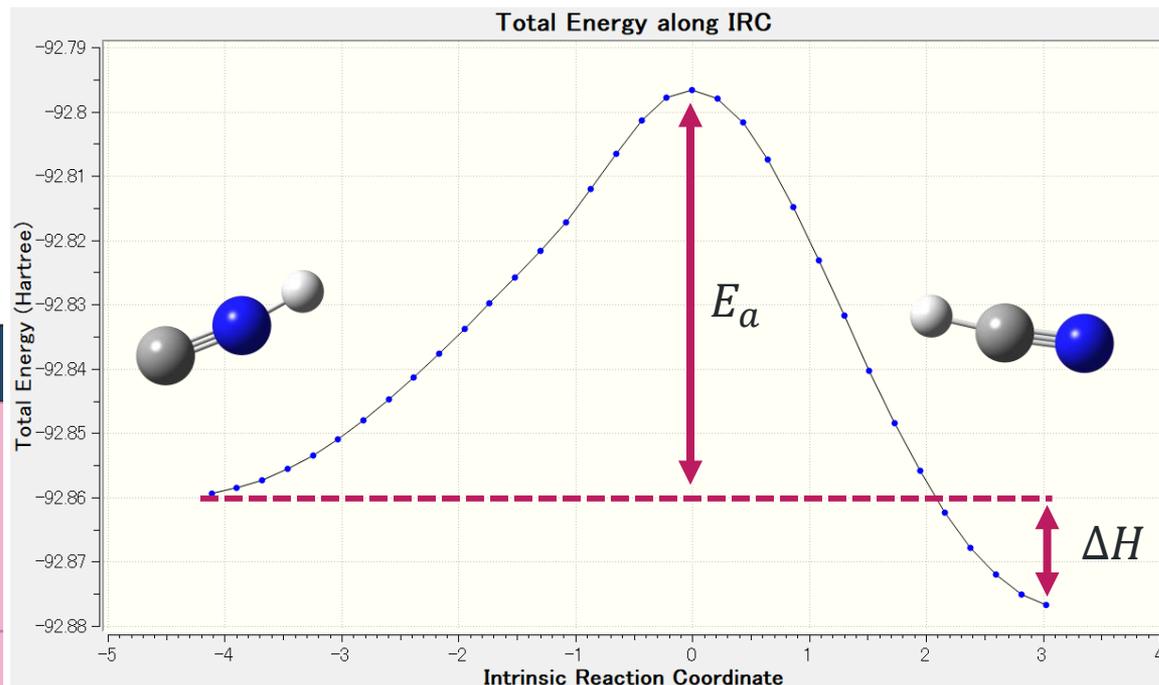
遷移状態を出発点として反応経路を調べることができる。

右図にはIRC計算の例である。examples/IRC/isomerization.gjfには先ほどのTSの探索とこのIRC計算が1つのファイルにまとめられている。

演習：異性化反応

さて、IRC計算によって遷移状態から2つの構造が見つかった。これらHCNとHNC, そして遷移状態でのOpt + Freq計算からHCN → HNCの標準生成エンタルピー ΔH° と活性化エネルギー E_a を算出せよ。

	EE + T. Ent. C. / E_h
HNC	-92.838 913
TS	-92.781 160
HCN	計算してみよう
E_a	0.057 753
ΔH°	-0.016 920



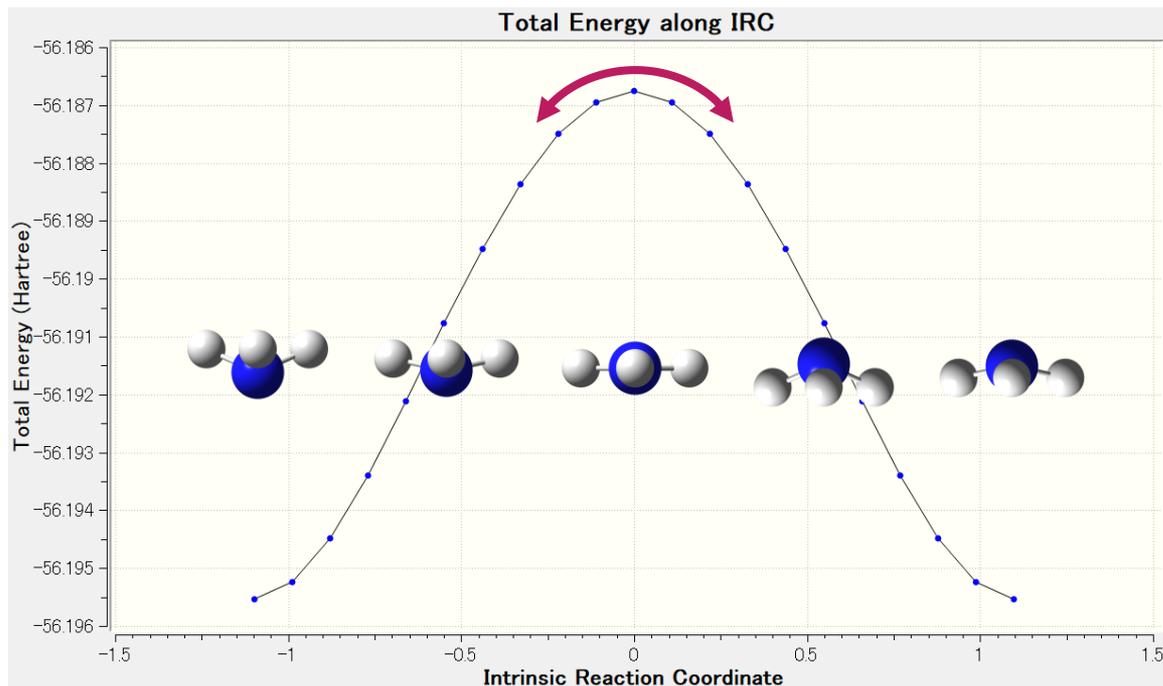
IRC計算は正確な平衡構造（直線型）には到達しないので、それぞれ最適化している。

平尾公彦・監修, 武次徹也・編著『新版 すぐできる 量子化学計算 ビギナーズマニュアル』(2015) p.104 C10に $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ の例がある。

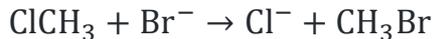
D. Talbi, Y. Ellinger, Chemical Physics Letters 263, 385 (1996) [https://doi.org/10.1016/s0009-2614\(96\)01253-5](https://doi.org/10.1016/s0009-2614(96)01253-5) も併せて参照されたい。

NH₃のWalden反転を例にIRC計算を練習しよう。NH₃は平面構造が遷移状態であることが知られているので、平面に固定して最適化すれば反応経路に入ることができ、それを元にして遷移状態を用意することができる。

examples/IRC/Walden.gjfの計算を実行せよ。結果の右クリック > Results > IRC/Path から、反応経路を表示することができる。また、右クリック > File > Save Movie > Save Movie Frame Files から全ての構造を画像で保存できる。



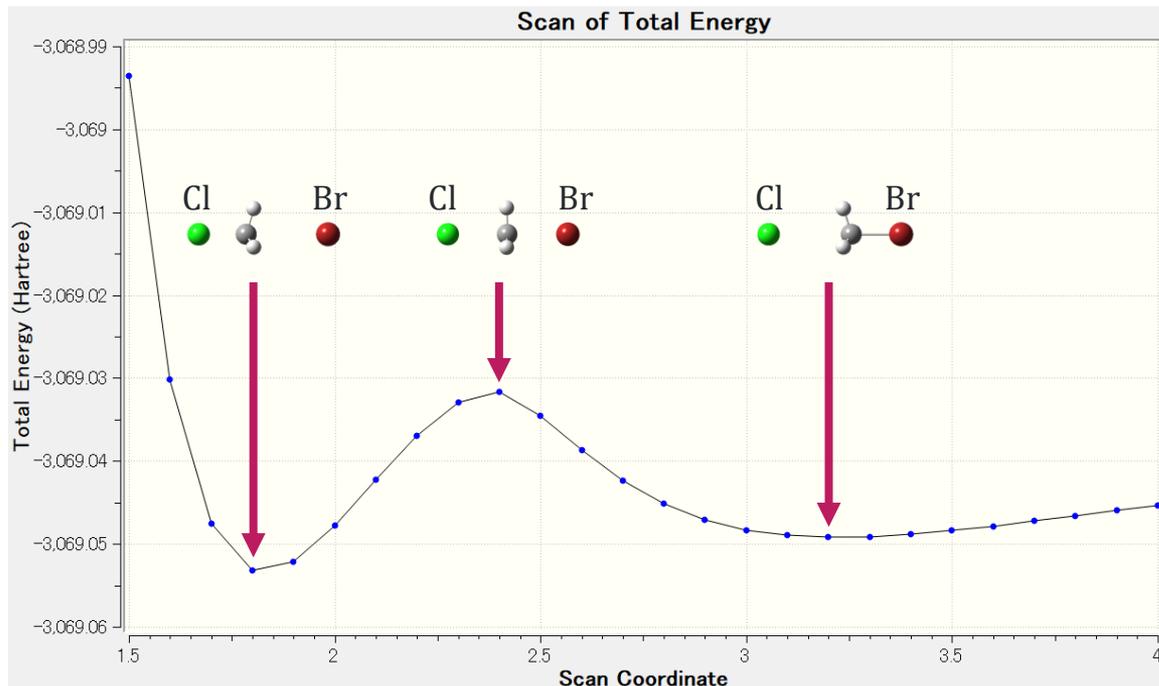
次のS_N2反応※



のTSを見つけなさい。右図はIRC計算ではなくCl - C間距離を横軸の値にそれぞれ固定し、最適化を行ったものであるため注意せよ。

(examples/IRC/SN2.gifの一つ目のジョブ)

GaussView6ではSilicon Trigonal Bipyramidを利用すれば初期構造を作ることができる。Cl-C-Brを直線上におき、CH₃を平面上に制限して最適化すれば遷移構造を見つけられる。Opt=Z-matrixでCl-C長とC-Br長以外を制限すればよい。



※ 化学式の順番等は右図に併せているためおかしな表記になっている。ただし、電荷密度解析によればClの電荷は-1だがBrはほぼ中性である。

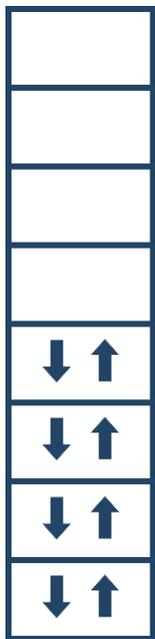
<http://pc-chem-basics.blog.jp/archives/1479575.html> に $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$ の例がある

https://www2.itc.nagoya-u.ac.jp/pub/pdf/pdf/vol06_02/190_207kouza.pdf に $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{Cl}^-$ の例がある

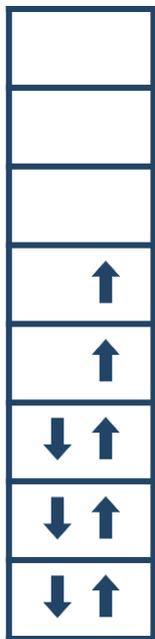
<https://katakago.sakura.ne.jp/cc/wm/mop09a/sn2.pdf> に $\text{CH}_3\text{NH}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{NH}_3$ の例がある

9. 電子励起

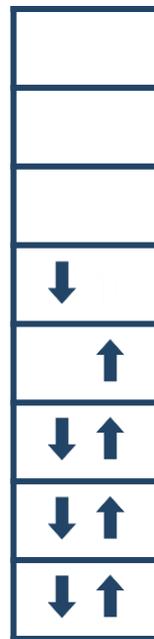
まず酸素を題材としたシングレット状態とトリプレット状態の計算について解説する. 次に水素原子および炎色反応を題材として原子の可視紫外分光スペクトルの計算方法を解説する. 最後に分子のスペクトルの計算方法を解説する.



シングレット状態



トリプレット状態



シングレット励起状態



トリプレット励起状態

→ 通常はシングレットの方が安定だが、シングレットとトリプレットどちらが基底状態かは系による。

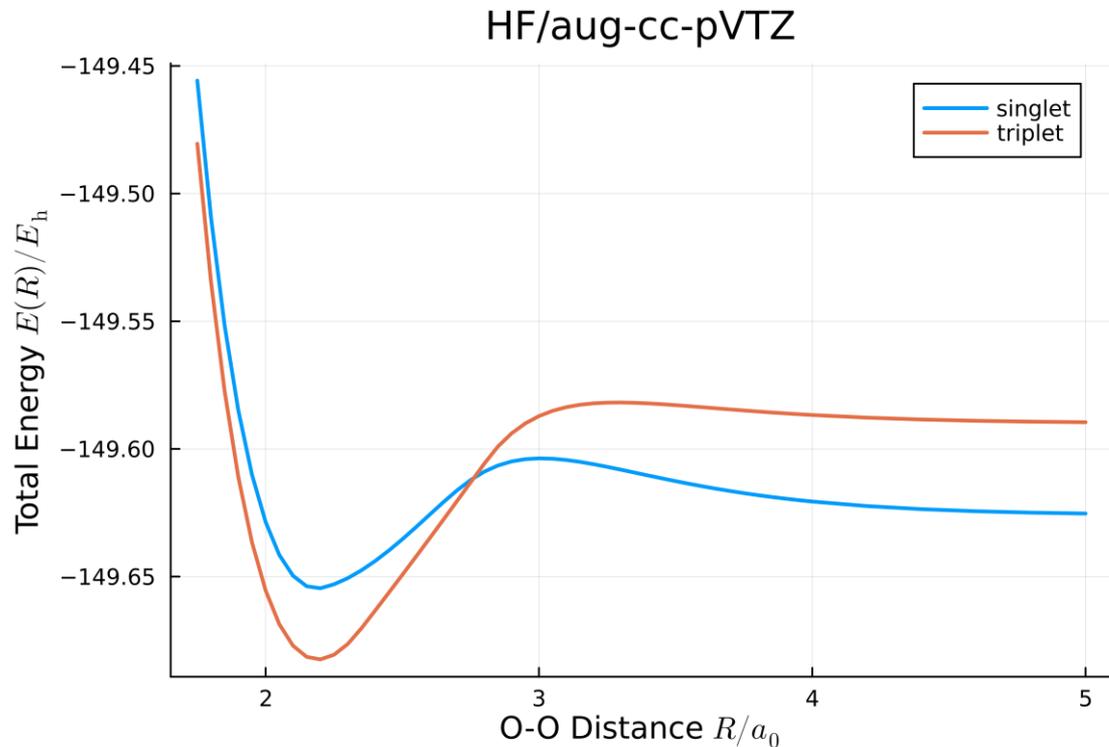
酸素分子 O_2 では平衡構造において、一重項よりも三重項の方が低いエネルギーをもつ。HF法で一重項と三重項それぞれのエネルギーを比較せよ。CCSD法でもこのエネルギーの大小関係は同じか？

[examples/multiplicity/triplet.gjf](#)

```
# HF/aug-cc-pVTZ opt
```

```
O2 triplet
```

```
0 3
0 0.0 0.0 0.0
0 0.0 0.0 2.2
```



計算手法

- ZINDO 半経験的分子軌道法による励起状態計算.
- CIS CISの基底状態はHFと変わらない* が, 励起状態が計算できる.
- TDDFT TD B3LYP/6-31G(d)のように使う. TDの後には空白が必要. TDは後に書いてもよい.
- CASSCF 精密な計算だが, 使用方法が少し難しい.

計算方法

- 吸収波長 基底状態で構造最適化 → 基底状態と励起状態のエネルギー差を計算
- 蛍光波長 励起状態で構造最適化 → 基底状態と励起状態のエネルギー差を計算

分子の場合は構造最適化を行ってからでなければならない (Franck-Condonの原理で検索せよ) が, 原子の場合は構造最適化が必要ないため, まずは原子で練習していくことが教育的であると思われる.

* Brillouinの定理として知られている. 下記の文献を参照せよ.

A. ザボ, N.S. オストランド著, 大野公男, 阪井健男, 望月祐志訳. 『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』(東京大学出版会, 1987) p.140 3.3.2
志賀 基之, 電子状態理論の初歩V, アンサンブル **15**, 116 (2013) <https://doi.org/10.11436/mssj.15.116>

CIS法では励起状態を計算することができる。右表は水素原子の例であるCIS/6-311++Gで計算した波長は119.57 nmでありLyman α 線の波長121.56 nmを再現している。なお、水素原子では++を加えないと励起状態のエネルギーが全く記述できない。

examples/Lyman/CIS/6-311++G.gjf

```
# CIS/6-311++G
```

```
Lyman series
```

```
0 2
H 0.0 0.0 0.0
```

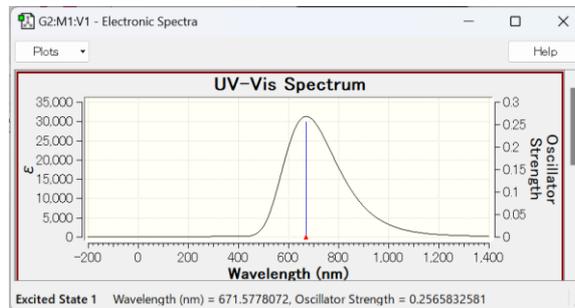
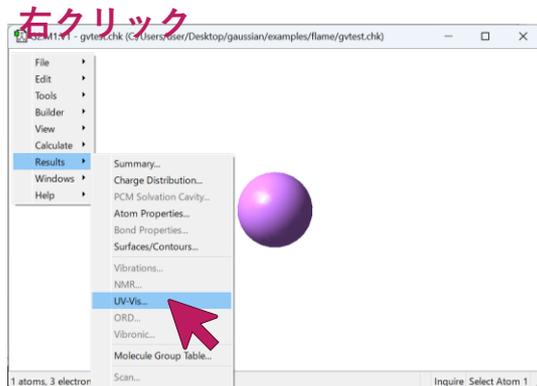
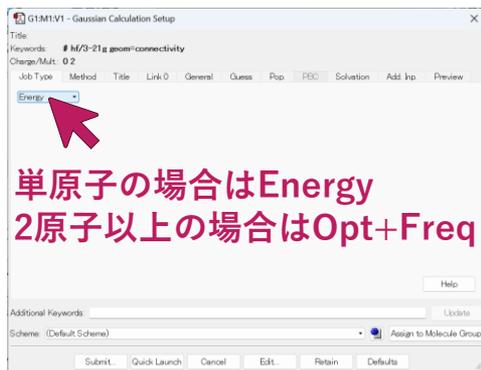
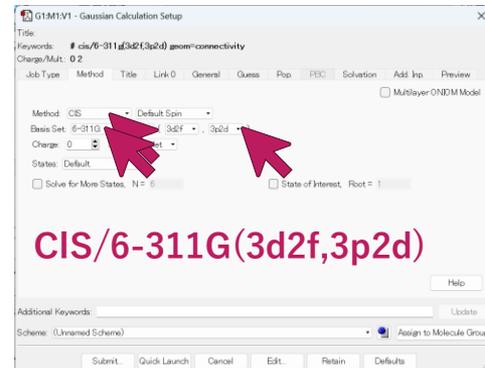
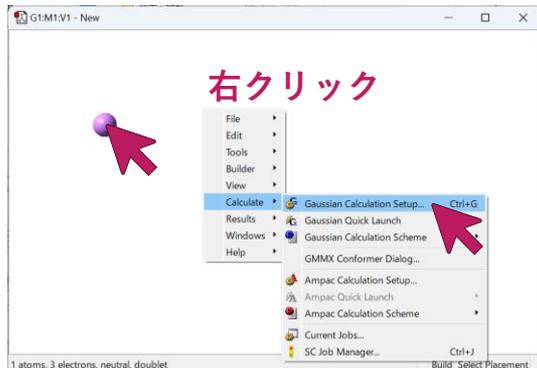
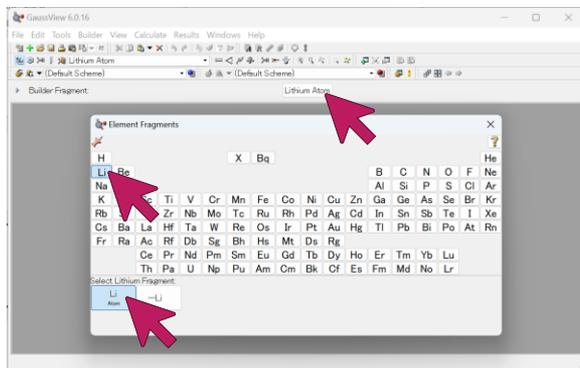
$E(H)/E_h$	HF	CIS
3-21G	-0.496 198 636	0.586 483 103
4-31G	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31G	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31G(d)	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31G(d,p)	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31+G	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31+G(d)	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-31+G(d,p)	-0.498 232 909	0.460 934 644
6-311G	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311G(d)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311G(d,p)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311G(3d2f,3p2d)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311+G	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311+G(d)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311+G(d,p)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-311+G(3d2f,3p2d)	-0.499 809 815	0.025 905 566
6-31++G	-0.498 801 102	-0.116 403 310
6-31++G(d)	-0.498 801 102	-0.116 403 310
6-31++G(d,p)	-0.498 801 102	-0.116 403 310
6-311++G	-0.499 817 916	-0.118 768 036
6-311++G(d)	-0.499 817 916	-0.118 768 036
6-311++G(d,p)	-0.499 817 916	-0.118 768 036
6-311++G(3d2f,3p2d)	-0.499 817 916	-0.118 768 036
Exact	-0.500 000 000	-0.125 000 000

解析解は下記パッケージを参照。

<https://ohno.github.io/Antique.jl/stable/HydrogenAtom/>

演習：UV-Visスペクトル

Liを計算してみよう



実験値は670.8nm[1]

[1] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/lithiumtable2.htm>

CIS/6-311G(3d2f,3p2d)でリチウムの吸収・蛍光波長が計算できた. これを参考に他の金属も計算せよ. ただし, 基底関数にはSDDを用い, TD-DFT法の結果および実験値と比較せよ. 単位はnmとする.

	CIS/SDD	TD B3YLP/SDD	TD APFD/SDD	TD HSEH1PBE/SDD	実験値
Li	676.51	623.68	627.3	624.60	610.3667, 670.7926
Na	622.24	548.19	584.68	583.12	588.9950
K	866.70	713.14	777.89	767.14	404.414, 766.48991
Rb	897.38	731.45	792.01	777.06	780.027
Cu	379.70	1008.49	797.86	779.21	780.7659
Ca	393.19	554.99	544.19	543.43	558.8757
Sr	435.47	502.12	512.57	512.13	460.733

計算してみよう

Li : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/lithiumtable2.htm>
 Na : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/sodiumtable2.htm>
 K : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/potassiumtable2.htm>
 Rb : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/rubidiumtable2.htm>

Cu : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/coppertable2.htm>
 Ca : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/calciumtable2.htm>
 Sr : <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/strontiumtable2.htm>
 いずれも高強度の輝線の値を引用したが, 適切な状態間の遷移かは確認していない.

HF法で構造最適化し、その構造においてCIS法の計算すれば、吸光波長を予測できる。右図はH₂の例である。

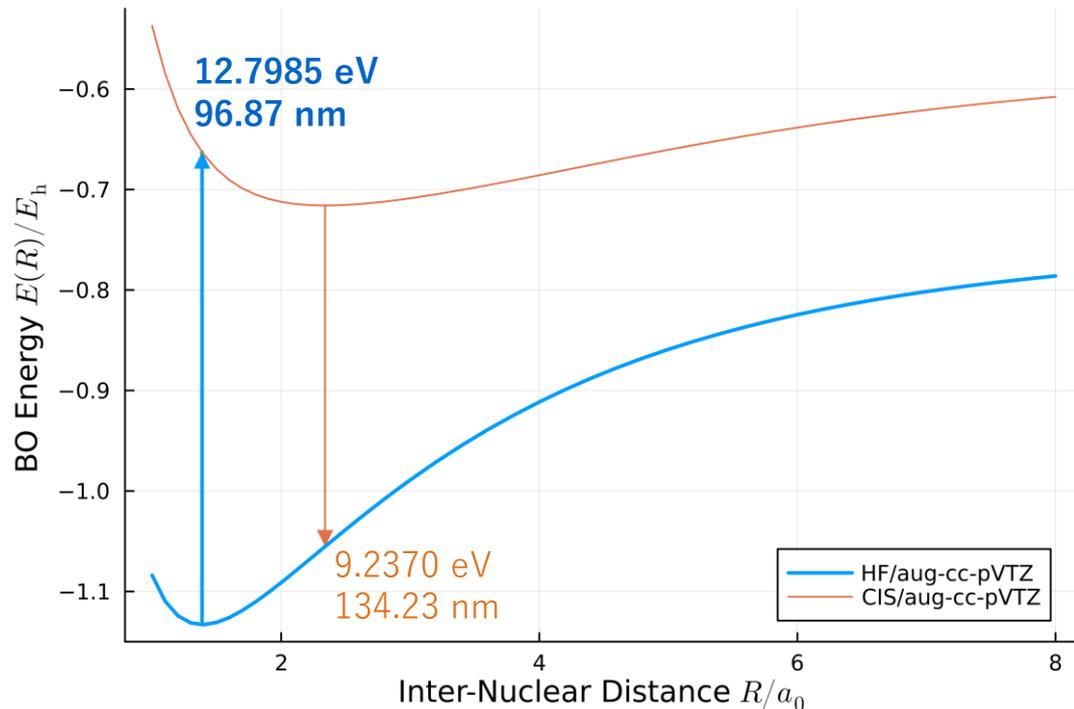
examples/UV-vis/abs.gjf

```
%chk=abs.chk
# HF/aug-cc-pVTZ opt

opt
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 2.0

--Link1--
%Chk=abs.chk
# CIS/ChkBasis Geom=Check Guess=Read

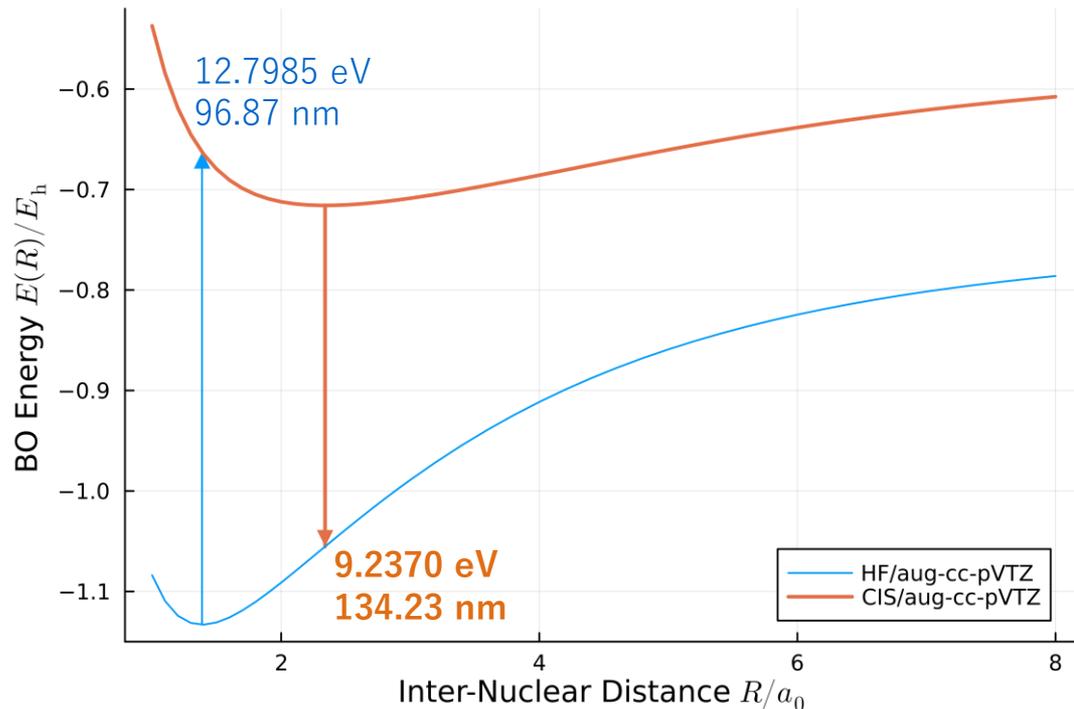
absorption
0 1
```



CIS法で構造最適化すれば、そのまま蛍光波長を予測できる。右図はH₂の例である。実験値は133.57 nmであるから、かなり近い値が得られているようである。

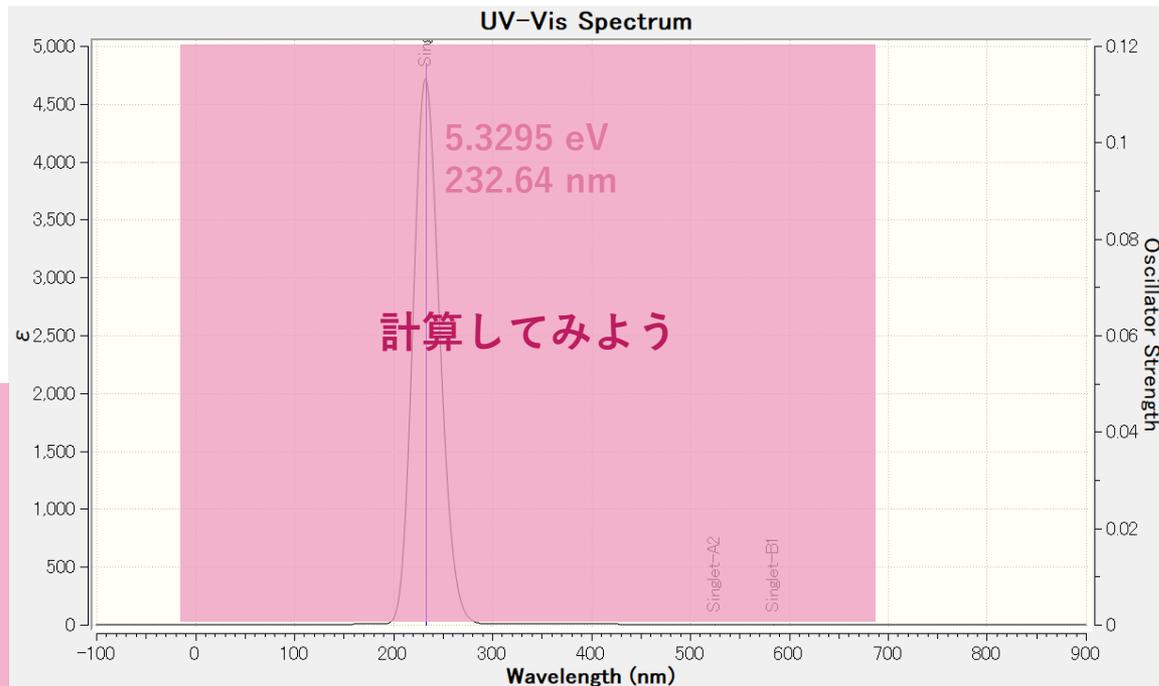
examples/UV-vis/emi.gjf

```
# CIS/aug-cc-pVTZ opt
opt + emission
0 1
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 2.0
```



オゾン O_3 は太陽からの有害な紫外線を吸収し、地上の生態系を保護しているとされる[1]. その吸収波長は200~300nm付近である[2]. この波長をB3LYP/aug-cc-pVTZ および TD B3LYP/aug-cc-pVTZ を用いて検証せよ.

examples/UV-vis/O3/B3LYP.gifの結果



文献のスペクトルよりも吸収波長がやや短いですが、概ね一致している。
B3LYP以外の汎関数 (CAM-B3LYP, wB97XD, APFD) でも計算せよ。

[1] <https://www.data.jma.go.jp/env/ozonehp/3-10ozone.html>

[2] https://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/attach/1333534.htm

1980年代にはウィーン条約やモントリオール議定書によりオゾン層に向けたの保護の国際的な枠組みが整備された他、国内でもオゾン層保護法やフロン排出抑制法が施行されている。詳細は経済産業省のホームページ (https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/index.html) を参照されたい。

基底状態も励起状態も計算でき、同じ軌道の数を使えばCI法よりも正確.

手法/基底関数	基底状態 E_h	手法/基底関数	第一励起 E_h
HF/6-31G(d,p)	-1.131 284 347	CIS/6-31G(d,p)	-0.576 396 215
CASSCF(2,2)/6-31G(d,p)	-1.149 536 252	CASSCF(2,2,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.605 862 850
CASSCF(2,3)/6-31G(d,p)	-1.156 823 423	CASSCF(2,3,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.605 862 850
CASSCF(2,4)/6-31G(d,p)	-1.157 238 374	CASSCF(2,4,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.608 983 212
CASSCF(2,5)/6-31G(d,p)	-1.160 601 679	CASSCF(2,5,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.608 983 212
CASSCF(2,6)/6-31G(d,p)	-1.163 907 750	CASSCF(2,6,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.608 983 212
CASSCF(2,7)/6-31G(d,p)	-1.164 380 644	CASSCF(2,7,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.608 983 214
CASSCF(2,8)/6-31G(d,p)	-1.164 737 326	CASSCF(2,8,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.610 921 593
CASSCF(2,9)/6-31G(d,p)	-1.165 090 846	CASSCF(2,9,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.612 826 564
CISD/6-31G(d,p)	-1.165 153 434	-	-
CASSCF(2,10)/6-31G(d,p)	-1.165 153 436	CASSCF(2,10,NRoot=2)/6-31G(d,p)	-0.613 194 241

10. おわりに

最後に各自の演習を取ります。演習にあたって、いくつかの注意点を述べます。気軽に質問してください。

- 99割はスペルミス
- 基底関数や手法の名前が間違っている
- 全角の空白が入っている
- 半角の空白が足りない
- ファイルやフォルダの名前に日本語や全角文字 (θ や α など) が入っている
- インプットの下3行は空行を入れないといけない
- 分子が直線や平面の構造だと最適化がうまくいかない場合がある
- 原子の座標が重なっている, 近すぎる (1 ボーアより近いとエラーが出る)
- 距離の単位はデフォルトではオングストローム. Units=AUを指定するとボーアが使える.
- IRCでは遷移状態が出発点になっていないといけない
- 遷移状態を計算するときは GV のForce ConstantをCalculate at all Points にすること

- そもそもインプットの構造や手法が間違っている
- アウトプットファイルの読む場所を間違えている（特に自動化する場合は注意）
- 構造最適化せずにIRやNMR, 可視紫外吸収・蛍光を計算している
- 対照実験になっていない
 - 別の基底関数で比較している
 - 別の手法で比較している
 - 別の分子構造で比較している
- 他の手法や基底関数で計算していない
- ある基底関数でしか再現性が無い計算
- 極小点を探しているのに虚振動が出ている
- ラジカルなのにシングレットで計算している. 特に酸素など
- etc.

- 自前の基底関数系 (GEN)
- DFTにおける分散力以外の補正
- Gibbs自由エネルギーに関連する演習課題
- その他の熱力学量
- 擬ポテンシャル
- 分子力学法
- 半経験的分子軌道法
- ONIOM
- 触媒反応 (触媒分子の有無による反応障壁の変化など)
- 金属表面での反応
- ...

課題

- 計算対象の分子を決めなさい。複数の分子の計算結果を比較してもよい。卒業研究に関連する分子や興味のある分子など、好きな分子を選んでよいが、計算コストを抑えるために簡略化した分子を選ぶとよい。
- 構造最適化計算および振動解析を行い、虚振動が出ていないか（極小点であるか）確認すること。
- 複数の手法、3種類以上の基底関数を用いて計算し、基底関数依存性を評価せよ。
- 反応エンタルピー、分子構造、紫外可視吸収・蛍光・IR・NMR・ESR等のスペクトルや波長に関する先行研究（実験 or 計算）を1つ以上見つけ、その物理量をGaussianを用いて計算し、比較せよ。
- 先行研究ある計算をベースとして、先行研究が無い計算も行うとなお良い。
- 先輩や教員に相談しながら進めるとなお良い。
- その分子を選んだ理由、実際に計算してみた感想なども簡単に述べてください。

発表

- 3月に発表してもらいます。
- 去年の『発表資料作成方法』を参考に資料を作成してください。
- テーマを確定する必要はありませんが、少し計算を流してから帰ってください。

付録：基底関数

STO-NG基底関数の導出について簡単に紹介する.

変分原理は何を保証するか？

エネルギーの正確さのみを保証する。

波動関数の正確さは保証されるか？

エネルギーの低い試行波動関数が厳密な波動関数と近い形（重なり積分が1に近い）とは限らない。

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-r/a_0) \quad (2)$$

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (4)$$

α	$\langle \phi_{1s}^{\text{GF}} \hat{H} \phi_{1s}^{\text{GF}} \rangle$	$\langle \psi_{1s} \phi_{1s}^{\text{GF}} \rangle$
0.270949809 重なりを最大化した α	× -0.424218425	○ 0.978404392
0.282942121 エネルギーを最小化した α	○ -0.424413182	× 0.978179507
exact :	-0.500000000	1.000000000

期待値の正確さは保証されるか？

エネルギーの低い試行波動関数が他の期待値でも正確な値を与えるとは限らない。

	ψ_{1s}	$\phi_{1s}^{\text{STO-2G}}$	ϕ_{1s}^{var}
$\langle \hat{H} \rangle / E_h$	-1/2	× -0.481156(3.8)	✓ -0.481993(3.6)
$\langle r \rangle / a_0$	3/2	✓ 1.503245(0.2)	× 1.552124(3.5)
$\langle r^2 \rangle / a_0^2$	3	✓ 2.972126(0.9)	× 3.144059(4.8)
$\langle r^{-1} \rangle / a_0^{-1}$	1	✓ 0.959098(4.1)	× 0.926212(7.4)
$\langle p^2 \rangle / \hbar^2 a_0^{-2}$	1	✓ 0.955884(4.4)	× 0.888439(11)
$\Delta r \Delta p / \hbar$	$\sqrt{3}/2$	✓ 0.825198(4.7)	× 0.808069(6.7)

→ 同じ基底関数の数では、必ずしもベストな結果ではない。

水素原子の厳密な1s軌道 $\psi_{1s}(\mathbf{r})$ とGauss型1s軌道 $\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r})$ は

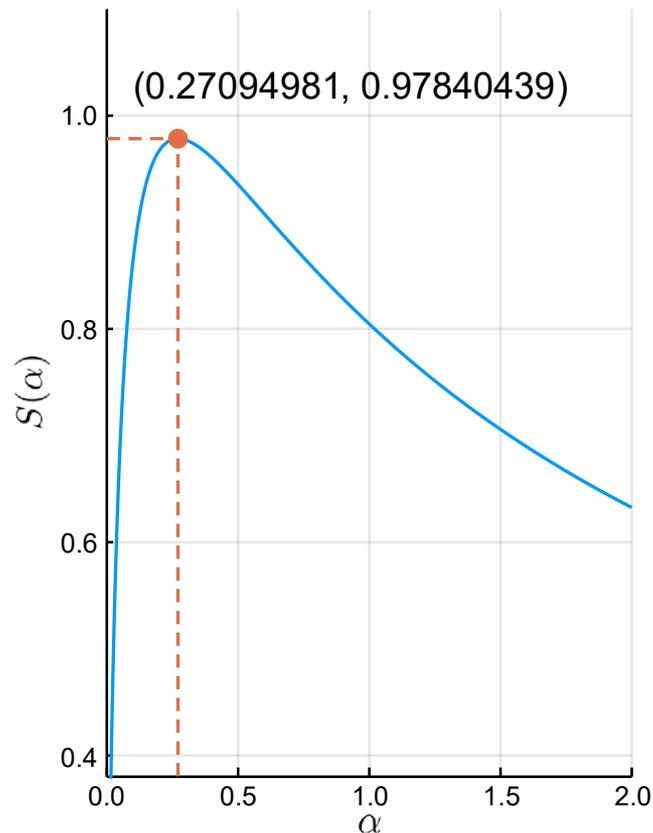
$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} \exp(-r/a_0) \quad (2)$$

$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (4)$$

である。これらの重なり積分

$$\begin{aligned} S(\alpha) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^\infty dr r^2 \psi_{1s}(\mathbf{r}) \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}) \\ &= \frac{4(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \times \frac{\pi^{1/2}(2\alpha + 1)e^{1/4\alpha} \operatorname{erfc}(1/2\alpha^{1/2}) - 2\alpha^{1/2}}{8\alpha^{5/2}} \quad (\text{SI. 4}) \end{aligned}$$

を最大化する α を求めなさい。 [Wolfram Alpha](#)を用いよ。 [解答](#)



基底関数の内訳については解説が多くないので, GFPrintキーワードを使って答え合わせしよう.

基底関数の数

H₂をSTO-3G, 4-31G, 6-31Gそれぞれで計算した. 原始Gauss関数と短縮Gauss関数の数がそれぞれ次のような値になっている. この内訳を説明しなさい.

```
grep -n "primitive gaussians" *.out
```

```
STO-3G.out:140: 2 basis functions, 6 primitive gaussians, 2 cartesian basis functions
4-31G.out:140: 4 basis functions, 8 primitive gaussians, 4 cartesian basis functions
6-31G.out:140: 4 basis functions, 8 primitive gaussians, 4 cartesian basis functions
```

軌道指数

H₂の場合, 4-31Gと6-31Gでは完全に同じエネルギーが得られている. これはなぜか? fchkファイル内の値から説明しなさい.

付録：SCFの手続き

ザボ・オストランド『新しい量子化学電子構造の理論入門 上』の付録Bに掲載されたプログラムを読み、実際に動かしてみよう。繰り返しのたびに行列要素やエネルギーが変化する様子を観察できる。

手順1~4

入力および初期化. 分子積分を用意する手順2に系の特徴が全て含まれる.

手順5~11

SCFの順7~9が, 式(3.159)の一般化固有値問題を解く手続き. 分子によらず共通.

手順12

結果の解析. 式(3.184)などからエネルギー等を計算する.

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu})$$

1	入力 $\{\mathbf{R}_A\}, \{Z_A\}, N, \{\phi_\mu\}$	7	式(3.177) 正準直交化 $\mathbf{F}' = \mathbf{X}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{X}$
2	分子積分の計算 $\mathbf{S}, H_{\mu\nu}^{\text{core}}, (\mu\nu \lambda\sigma)$	8	標準固有値問題 式(3.178) を解く $\mathbf{F}' \mapsto \mathbf{C}', \varepsilon$ $\mathbf{F}' \mathbf{C}' = \mathbf{C}' \varepsilon$
3	式(3.167) 正準直交化の準備 $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{S}^{-1/2}$	9	式(3.174) $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$
4	密度行列 \mathbf{P} の初期値を設定 $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0 & \cdots \\ \vdots & \ddots \end{pmatrix}$	10	式(3.145) $P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$
5	式(3.154)の \mathbf{G} を計算する $G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu \sigma\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda \sigma\nu) \right]$	11	収束判定, ダメなら(5)に戻る
6	式(3.154)から \mathbf{F} を計算する $\mathbf{F} = \mathbf{H}^{\text{core}} + \mathbf{G}$	12	出力 $\mathbf{G}, \mathbf{F}, \mathbf{C}, \mathbf{P} \mapsto E_0, \text{etc.}$

上巻の付録Bのプログラムは

[Quantum Chemistry Program Exchange](http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/szabo/index.html)

で配布されている。

underlying theory, please read the book... I think that
the readers that do not want to type in the program

File List for szabo Directory

- [szabo.f](#) [18kB] : Program contained in the book

Instructions

1. install gfortran (or another fortran77 compiler)

をダウンロードしよう。

```
C*****
C
C MINIMAL BASIS STO-3G CALCULATION ON HEH+
C
C THIS IS A LITTLE DUMMY MAIN PROGRAM WHICH CALLS HFCALC
C
C APPENDIX B: TWO-ELECTRON SELF-CONSISTENT-FIELD PROGRAM
C OF MODERN QUANTUM CHEMISTRY by
C Attila Szabo and Neil S. Ostlund
C Ed. 2nd (1989) Dover Publications INC.
C
C Labourly Typed by Michael Zitolo (Feb., 2005)
C Edited and Compiled by Michael Zitolo and Xihua Chen
C
C Cleaned up and debugged again by Andrew Long (2012)
C                               and Daniele (kalium) Dondi (2013)
C*****

      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      IOP=2
      N=3
      R=1.4632D0
      ZETA1=2.0925D0
      ZETA2=1.24D0
      ZA=2.0D0
      ZB=1.0D0
      CALL HFCALC(IOP,N,R,ZETA1,ZETA2,ZA,ZB)
      END
```

Q. 付録Aの式(A.9)の積分の名前は？

→ 重なり積分

Q. 式(A.9)はプログラムの何行目か？

→ 231行目

Q. その関数の引数と式(A.9)の記号の対応表を完成させなさい。

→

プログラム	式(A.9)
A	α
B	β
RAB2	$ \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B ^2$

```
C*****  
  
FUNCTION S(A,B,RAB2)  
  
C  
C CALCULATES OVERLAPS FOR UN-NORMALIZED PRIMITIVES  
C  
C*****  
  
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)  
DATA PI/3.1415926535898D0/  
S=(PI/(A+B))**1.5D0*DEXP(-A*B*RAB2/(A+B))  
  
RETURN  
  
END
```

$$(A|B) = \left[\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right]^{3/2} \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right]$$

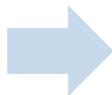
1. gfortranをインストールする
2. コンパイルして実行

Windowsの場合

```
gfortran szabo.f -o szabo.exe  
szabo.exe > szabo.out  
type szabo.out
```

Linux環境の場合

```
gfortran szabo.f -o szabo  
./szabo > szabo.out  
cat szabo.out
```



```
STO-3G FOR ATOMIC NUMBERS  2.00 AND  1.00  
  
R          ZETA1      ZETA2      S12      T11  
1.463200  2.092500  1.240000  0.450770  2.164313  
  
T12      T22      V11A      V12A      V22A  
0.167013  0.760033 -4.139827 -1.102912 -1.265246  
  
V11B      V12B      V22B      V1111     V2111  
-0.677230 -0.411305 -1.226615  1.307152  0.437279  
  
V2121     V2211     V2221     V2222  
0.177267  0.605703  0.311795  0.774608  
  
THE S      ARRAY  
  
          1          2  
1          0.1000000000D+01  0.4507704116D+00  
2          0.4507704116D+00  0.1000000000D+01
```

計算の最初に用意される分子積分は手計算によって得られた式をプログラムに書き起こしたものである。

Q. STO-3G基底での重なり積分 S_{12} を計算しなさい。
式(B.4), (A,9)およびZETA1, ZETA2を用いよ。

Q. 重なり行列 S から行列 X を求めなさい。

Q. 二電子積分(11|11)を計算しなさい。

```
STO-3G FOR ATOMIC NUMBERS 2.00 AND 1.00
```

R	ZETA1	ZETA2	S12	T11
1.463200	2.092500	1.240000	0.450770	2.164313
T12	T22	V11A	V12A	V22A
0.167013	0.760033	-4.139827	-1.102912	-1.265246
V11B	V12B	V22B	V1111	V2111
-0.677230	-0.411305	-1.226615	1.307152	0.437279
V2121	V2211	V2221	V2222	
0.177267	0.605703	0.311795	0.774608	

```
THE S      ARRAY
           1      2
1      0.10000000000D+01  0.4507704116D+00
2      0.4507704116D+00  0.10000000000D+01

THE X      ARRAY
           1      2
1      0.5870642812D+00  0.9541310722D+00
2      0.5870642812D+00 -0.9541310722D+00

THE H      ARRAY
           1      2
1      -0.2652744703D+01 -0.1347205024D+01
2      -0.1347205024D+01 -0.1731828436D+01

( 1 1 1 1 ) 1.307152
( 1 1 1 2 ) 0.437279
( 1 1 2 1 ) 0.437279
( 1 1 2 2 ) 0.605703
( 1 2 1 1 ) 0.437279
( 1 2 1 2 ) 0.177267
( 1 2 2 1 ) 0.177267
( 1 2 2 2 ) 0.311795
( 2 1 1 1 ) 0.437279
( 2 1 1 2 ) 0.177267
( 2 1 2 1 ) 0.177267
( 2 1 2 2 ) 0.311795
( 2 2 1 1 ) 0.605703
( 2 2 1 2 ) 0.311795
( 2 2 2 1 ) 0.311795
( 2 2 2 2 ) 0.774608
```

手続き4~5

Q. 最初に表れる行列Gの要素が0である理由を答えよ.

Q. SCFの1周目と6周目において手続き5を検算せよ.

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

```
...  
( 1 1 1 1 ) 1.307152  
( 1 1 1 2 ) 0.437279  
( 1 1 2 1 ) 0.437279  
( 1 1 2 2 ) 0.605703  
( 1 2 1 1 ) 0.437279  
( 1 2 1 2 ) 0.177267  
( 1 2 2 1 ) 0.177267  
( 1 2 2 2 ) 0.311795  
( 2 1 1 1 ) 0.437279  
( 2 1 1 2 ) 0.177267  
( 2 1 2 1 ) 0.177267  
( 2 1 2 2 ) 0.311795  
( 2 2 1 1 ) 0.605703  
( 2 2 1 2 ) 0.311795  
( 2 2 2 1 ) 0.311795  
( 2 2 2 2 ) 0.774608
```

```
...  
THE P      ARRAY  
           1          2  
1          0.1286163006D+01  0.5401631334D+00  
2          0.5401631334D+00  0.2268578784D+00
```

START OF ITERATION NUMBER = 6

```
THE G      ARRAY  
           1          2  
1          0.1194108547D+01  0.2966131916D+00  
2          0.2966131916D+00  0.9213190058D+00
```

```
...  
THE P      ARRAY  
           1          2  
1          0.0000000000D+00  0.0000000000D+00  
2          0.0000000000D+00  0.0000000000D+00
```

START OF ITERATION NUMBER = 1

```
THE G      ARRAY  
           1          2  
1          0.0000000000D+00  0.0000000000D+00  
2          0.0000000000D+00  0.0000000000D+00
```

...

Q. SCFの手続き6~10を検算しなさい。

手順8の検算には [Wolfram Alpha](#) などを用いよ。

6	式(3.154)	$F = H^{\text{core}} + G$
7	式(3.177)	$F' = X^\dagger F X$
8	式(3.178)	$F' C' = C' \varepsilon$
9	式(3.174)	$C = X C'$
10	式(3.145)	$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$

THE S	ARRAY		
		1	2
1	0.1000000000D+01	0.4507704116D+00	
2	0.4507704116D+00	0.1000000000D+01	
THE X	ARRAY		
		1	2
1	0.5870642812D+00	0.9541310722D+00	
2	0.5870642812D+00	-0.9541310722D+00	
THE H	ARRAY		
		1	2
1	-0.2652744703D+01	-0.1347205024D+01	
2	-0.1347205024D+01	-0.1731828436D+01	

```

START OF ITERATION NUMBER = 6
THE G      ARRAY
           1           2
1         0.1194108547D+01  0.2966131916D+00
2         0.2966131916D+00  0.9213190058D+00
THE F      ARRAY
           1           2
1        -0.1458636156D+01 -0.1050591833D+01
2        -0.1050591833D+01 -0.8105094301D+00
THE F'     ARRAY
           1           2
1        -0.1506209810D+01 -0.3630392881D+00
2        -0.3630392881D+00 -0.1529068392D+00
THE C'     ARRAY
           1           2
1         0.9698409800D+00  0.2437385353D+00
2         0.2437385353D+00 -0.9698409800D+00
THE E      ARRAY
           1           2
1        -0.1597448132D+01  0.0000000000D+00
2         0.0000000000D+00 -0.6166851652D-01
THE C      ARRAY
           1           2
1         0.8019175078D+00 -0.7822652261D+00
2         0.3368004878D+00  0.1068445602D+01
THE P      ARRAY
           1           2
1         0.1286143379D+01  0.5401724156D+00
2         0.5401724156D+00  0.2268691372D+00
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.000013
CALCULATION CONVERGED
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752913203D+01
TOTAL ENERGY = -0.286066199152D+01
    
```

収束判定の閾値は357行目のCRIT = 10^{-4} で指定している。

Q. DELTAが初めて 10^{-4} より小さくなるのは何周目か？

→ 6周目

Q. CRIT = 10^{-2} に設定したとき、何周目で終了するか？

→ 4周目

```
THE S      ARRAY
           1          2
  1      0.1000000000D+01  0.4507704116D+00
  2      0.4507704116D+00  0.1000000000D+01

THE X      ARRAY
           1          2
  1      0.5870642812D+00  0.9541310722D+00
  2      0.5870642812D+00 -0.9541310722D+00

THE H      ARRAY
           1          2
  1     -0.2652744703D+01 -0.1347205024D+01
  2     -0.1347205024D+01 -0.1731828436D+01
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 1
ELECTRONIC ENERGY = 0.0000000000D+00
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.882867
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 2
ELECTRONIC ENERGY = -0.414186268681D+01
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.279176
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 3
ELECTRONIC ENERGY = -0.422649172562D+01
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.029662
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 4
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752275334D+01
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.002318
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 5
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752909612D+01
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.000174
```

```
START OF ITERATION NUMBER = 6
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752913203D+01
DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.000013
```

```
CALCULATION CONVERGED
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752913203D+01
TOTAL ENERGY = -0.286066199152D+01
```

Q. 式(3.184)に従って、電子エネルギーを検算せよ

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{\text{core}} + F_{\mu\nu})$$

Q. 全エネルギーと電子エネルギーの差

$$-2.8606E_h - (-4.2275E_h) = +1.3669E_h \text{ は何か?}$$

$$\rightarrow \text{核間反発} = +2/1.4632 = +1.3669$$

```

THE S      ARRAY
      1      2
  1  0.1000000000D+01  0.4507704116D+00
  2  0.4507704116D+00  0.1000000000D+01

THE X      ARRAY
      1      2
  1  0.5870642812D+00  0.9541310722D+00
  2  0.5870642812D+00 -0.9541310722D+00

THE H      ARRAY
      1      2
  1 -0.2652744703D+01 -0.1347205024D+01
  2 -0.1347205024D+01 -0.1731828436D+01
    
```

```

START OF ITERATION NUMBER = 6

THE G      ARRAY
      1      2
  1  0.1194108547D+01  0.2966131916D+00
  2  0.2966131916D+00  0.9213190058D+00

THE F      ARRAY
      1      2
  1 -0.1458636156D+01 -0.1050591833D+01
  2 -0.1050591833D+01 -0.8105094301D+00

THE F'     ARRAY
      1      2
  1 -0.1506209810D+01 -0.3630392881D+00
  2 -0.3630392881D+00 -0.1529068392D+00

THE C'     ARRAY
      1      2
  1  0.9698409800D+00  0.2437385353D+00
  2  0.2437385353D+00 -0.9698409800D+00

THE E      ARRAY
      1      2
  1 -0.1597448132D+01  0.0000000000D+00
  2  0.0000000000D+00 -0.6166851652D-01

THE C      ARRAY
      1      2
  1  0.8019175078D+00 -0.7822652261D+00
  2  0.3368004878D+00  0.1068445602D+01

THE P      ARRAY
      1      2
  1  0.1286143379D+01  0.5401724156D+00
  2  0.5401724156D+00  0.2268691372D+00

DELTA(CONVERGENCE OF DENSITY MATRIX) = 0.000013

CALCULATION CONVERGED
ELECTRONIC ENERGY = -0.422752913203D+01
TOTAL ENERGY = -0.286066199152D+01
    
```

付録：その他



Paul A. M. Dirac

“Quantum Mechanics of Many-Electron Systems” (1929) より

「物理学の大部分および化学の全領域を数学的に記述するために必要な物理法則は完全に解明されており、これらの法則を正確に適用すると複雑すぎて解けない方程式が導かれることのみが問題となる。従って、膨大な計算をすることなく複雑な原子系の特徴を説明できるような、量子力学の実用的な近似手法の開発が望まれる。」(意訳)

かなり挑発的な文章である。分子系のSchrodinger方程式が解ければ、つまり厳密な固有関数とエネルギー固有値が得られれば、ほとんどの化学現象が説明できることは事実であろう。しかし、実際には難しく解けないため、近似的な解法を開発してきた。

我々の研究室では半年かけてHartree-Fock法（HF法）を学ぶ。もちろんこの講習会でも扱う。学部3年生の当時はこの欠点だらけの手法について「時代遅れではないか、学ぶ意味はあるのか」と思っていた。当たり前なことだが、万能な方法は無い。どの手法にも欠点がある。それらの欠点は、計算を行う上で気を付けなければならない厄介なところであり、逆にそれがきっかけで新しい方法が作られていくなど、面白いところでもある。

HF法は数ある電子状態理論の中でも特別な存在である。その理由は

- 電子状態計算の精度はHF法をベンチマークとして評価される。（相関エネルギー（BSCEの方）の取り込み率はHF法を0%, full CIまたは厳密解を100%とする）
- 密度汎関数法（DFT）を勉強する際にも重要。
- 相関法（CI, MP, CC等）はHFをベースとして拡張されたもの。
- 量子モンテカルロ法（VMC, FN-DMC等の*ab initio* QMC）でも最初にHF法で計算し、その結果を利用してサンプリングを行う。
- 古典力場を用いない第一原理分子動力学法（*ab initio* MD）でも、何らかの電子状態計算を行っている。などである。分子の理論計算に関わる上でHF法は避けては通れない。せっかくなので楽しんで学んでほしい。

いろいろな手法が出そろったので
PECを計算してみよう！

examples/scan

```
# HF/6-31G(d,p) SCAN Guess=(mix,always)
```

```
H2
```

```
0 1
```

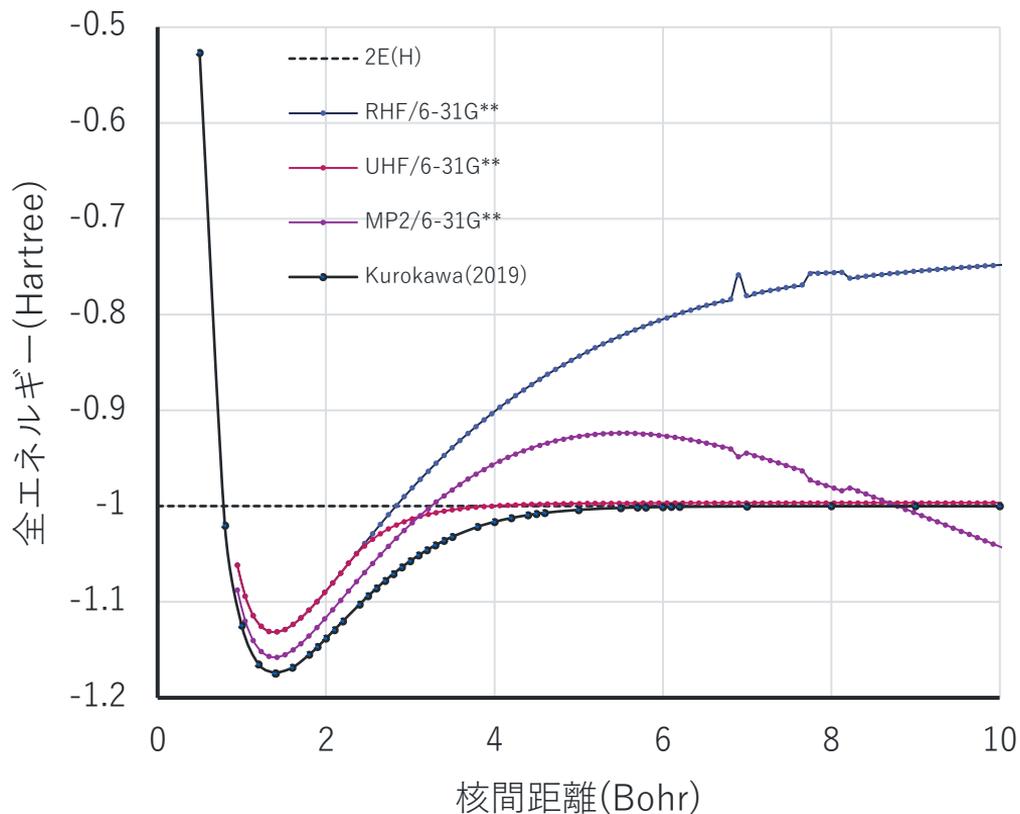
```
H
```

```
H 1 B1
```

```
B1 0.5 95 0.1
```

結果

```
grep -A 155 "scan:" *.out
```



横軸の核間距離は $1 a_0 = 0.529 177 210 903 \text{ \AA}$ で換算.

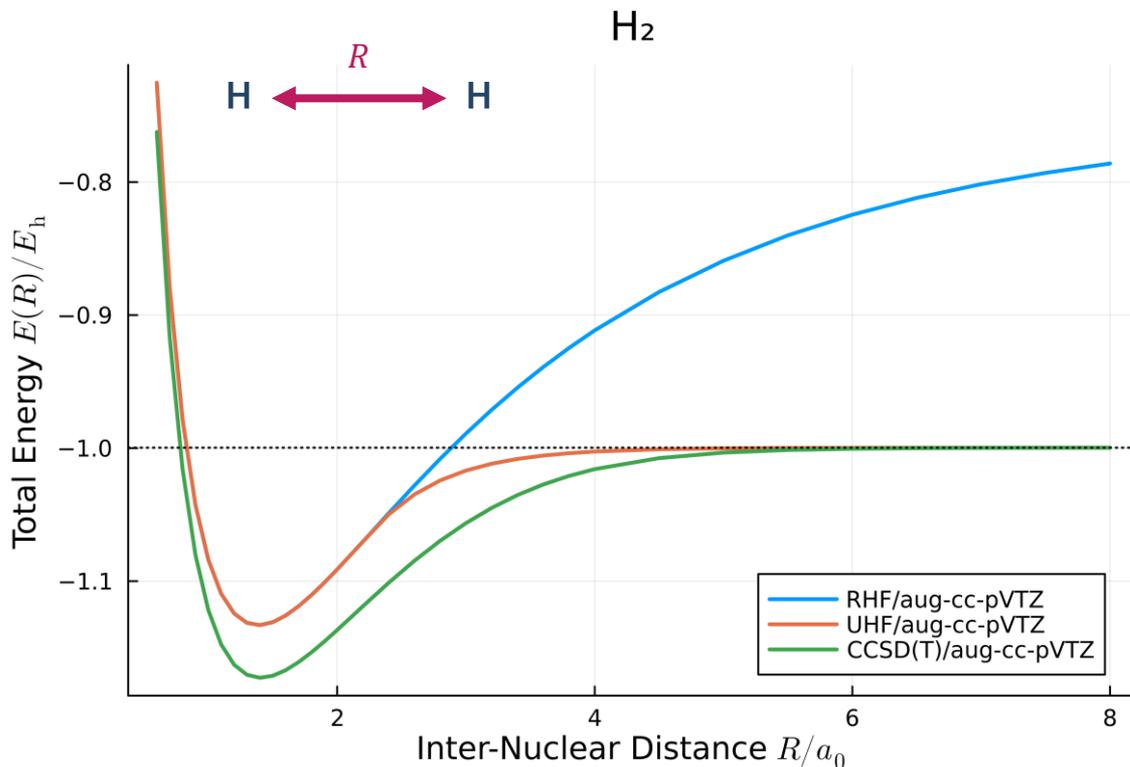
Kurokawa *et al.* (2019) <https://doi.org/10.1039/C8CP05949G>

<https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/eff/>

右図はH₂のポテンシャルエネルギー曲線（PEC）である。横軸は核間距離を表し、縦軸は電子ハミルトニアン
の固有値に核間反発を足した値を表している。このPECは1.4 a₀付近で最小値を取ることから、核間距離の期待値は1.4 a₀に近い値を取らうと予想される。

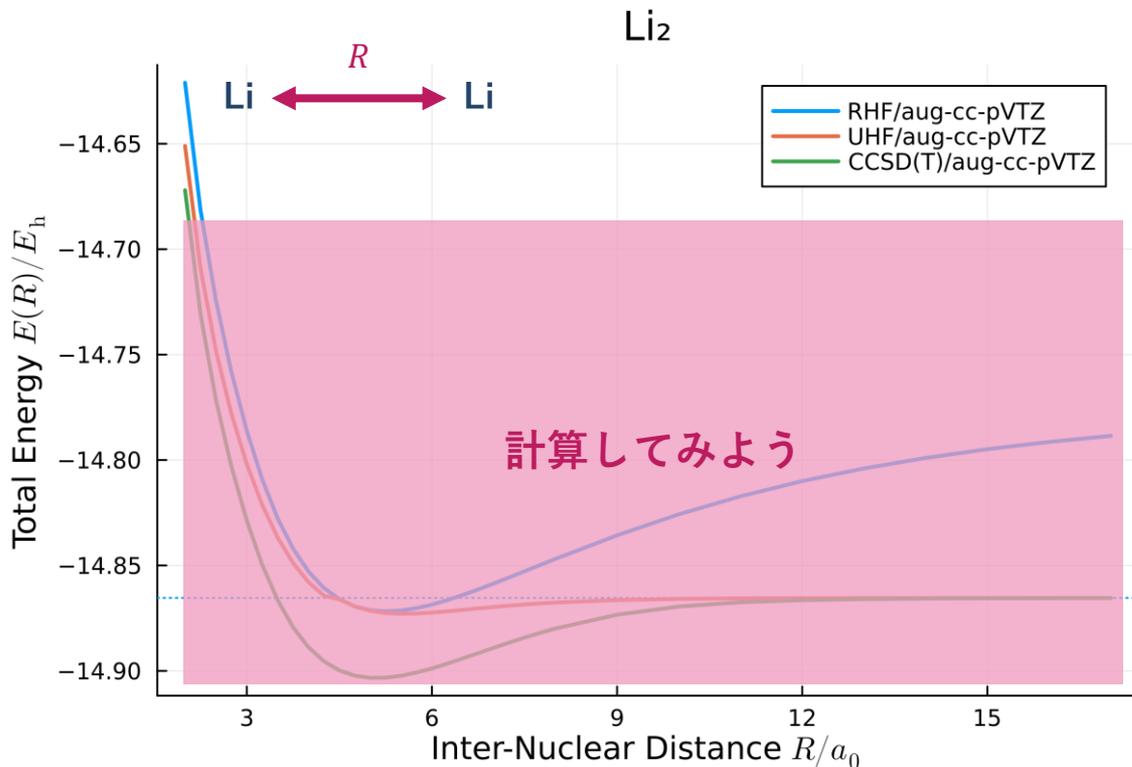
ザボ上巻p.183ではRHFの問題点として「解離生成物がともに閉殻系でない限り適切に解離を記述することはできない。」ことが挙げられている。

H₂ → 2H はその最も簡単な例である。UHF法やその他の計算手法を用いることでこの問題を回避できる※。



ザボ上巻p.183ではRHFの問題点として「解離生成物がともに閉殻系でない限り適切に解離を記述することはできない。」ことが挙げられている。

つまり $\text{Li}_2 \rightarrow 2\text{Li}$ でも $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ と同様の問題が生じるはずである。これを検証せよ。ただし、PECの描写は大変なので Li_2 の核間距離を $100 a_0$ 程度に離れた時のエネルギーがLiのエネルギーの2倍よりも高くなっていることを確かめればよい。基底関数にはaug-cc-pVTZを用いよ。



入力

HFによるH₂のOPT計算：平衡結合長 $R_{eq}/\text{\AA}$

# HF/STO-3G OPT=Tight	基底関数	OPT	=Tight	=VeryTight
H2O	STO-3G	0.7122	0.7122	0.7122
0 1	4-31G	0.7301	0.7300	0.7300
O 0.0 0.0 0.0	6-31G	0.7301	0.7300	0.7300
H 0.0 1.4 1.4	6-31G(d)	0.7301	0.7300	0.7300
H 0.0 1.4 -1.4	6-31G(d,p)	0.7328	0.7326	0.7326
結果	HF極限[1]	0.7414	0.7414	0.7414
grep “! A1” *.out				

Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \psi(x) = E\psi(x)$$

の固有関数と固有値はそれぞれ

$$\psi_n(x) = A_n H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

であることが知られている。ただし、

$$\omega := \sqrt{\frac{k}{m}}, \xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, A_n := \sqrt{\frac{1}{n! 2^n}} \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}$$

H_n はエルミート多項式である。調和近似では k, m, E_e を決定することで直ちに $ZPE = \frac{1}{2} \hbar\omega$ が得られる。

