

分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その2—

和佐田（筒井） 祐子 和佐田 裕 昭

I. B3LYP/6-31G*とは

計算化学の研究では、計算を行う前に、実験や調査を含めた全体の研究の中で知りたいことを限定し、どの物質のどの性質をどの近似レベルで計算したらよいか、きちんと目標をたてることが重要であると先回で述べました。対象とする物質や性質は、研究方針が決まれば計算化学の知識がなくても決めることができますが、近似レベルはそうはいきません。そこで、研究前に過去に類似した研究がないか論文を調査して近似レベルを決めようとする、2000年以後の化学系の雑誌では、「化合物○○○を B3LYP/6-31G* レベルで Gaussian 98 (03) により構造最適化した」という記述をよくみかけます。とくに、分子のスペクトルの帰属や安定構造の推定などの実験との共同研究では、計算といえばこの方法といっても過言でないほど普及しています。いったい B3LYP/6-31G*とはどのような計算で、何を意味しているのでしょうか。

先回の Gaussian の実行例では、水分子を STO-3G と呼ばれる基底関数を使用して、RHF レベルで電子状態を決定して構造最適化を行いました。このとき、Gaussian のルートセクションには RHF/STO-3G と記述しました。このことからわかるように、B3LYP や RHF は構造最適化を行うためにエネルギーやひずみを計算するのに必要な電子状態の計算方法を意味しており、6-31G* や STO-3G は基底関数を意味しています。しかし、電子状態の計算にさまざまな方法があるとはいっても、何がどう違っているのでしょうか。また、基底関数とは、何を展開している基底なのでしょうか。今回は、ルートセクションの記述でだれもが最初に悩むこの問題について解説したいと思います。

II. 電子状態の計算方法

(1) 分子軌道と電子状態

電子状態は電子のエネルギーと分布で説明され、対象とする系についての原子核の位置と電荷、電子の位置とこれらの相互作用により形が決まる Schrödinger 方程式の解から得られます。Schrödinger 方程式の解の関数を波動関数といい、波動関数の絶対値の二乗が電子密度（存在確率密度）を与えます。水素原子のように1個の陽子の周りに1個の電子が存在するような単純な系では、この方程式は厳密に解くことができ、原子軌道と呼ばれる一連の関数を得ることができます。この場合には電子の分布は原子軌道の絶対値の二乗であらわされます。原子軌道の特徴は、軌道エネルギーが高くなるにしたがって節の数が多くなり、s, p, d などの型で知られる複雑な空間的広がりを示すことです。分子軌道は、原子軌道のこの考え方を原子系から分子系に拡

張したものであり、原子軌道と同様に電子の分布を与えます。

原子、分子を問わず電子の数が増えると、水素原子と異なり、原子核との相互作用だけではなく電子間の相互作用を考慮する必要があるため、Schrödinger 方程式が複雑になりすぎて正確に解くことができません。しかし、他の電子との相互作用を平均化された電子雲との相互作用として考えることによって、分子中の各電子が分子軌道を運動していると考えられます。

現在の電子状態の計算には、主に二つの方法があります。Schrödinger 方程式の解である電子状態を近似波動関数について解く分子軌道法と、Hohenberg-Kohn 定理に基づいて電子密度関数について解く密度汎関数法があります。現在の密度汎関数法はほとんど例外なく電子密度の計算に Kohn-Sham 軌道と呼ばれる分子軌道を用いる Kohn-Sham 密度汎関数法ですので、いずれの場合でも分子軌道を扱うこととなります。これらの方法論の詳しい内容は、文献 [1-3] を参照してください。ここでは、分子軌道法及び Kohn-Sham 密度汎関数法における分子軌道関数について述べるにとどめます。

(2) 分子軌道とスピン-開殻系の難しさ

電子が二個以上存在する現実の系では、おのおのの電子が別々の分子軌道に入るように分子軌道を割り当てます。二電子系を考えて各電子が入る分子軌道を $\psi_1(\mathbf{r})$ 及び $\psi_2(\mathbf{r})$ とします。電子 1 及び 2 の座標を \mathbf{r}_1 及び \mathbf{r}_2 としたとき、電子 1 が分子軌道 1 に入り、電子 2 が分子軌道 2 に入った状態は $\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)$ であらわされます。電子はお互いに区別できないので系全体の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は $\psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)$ と $\psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1)$ を同じ重みで含む必要があります。また、Pauli の排他則により、電子の交換について波動関数は負になる必要があります。すなわち、

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (1)$$

この二つの条件を満たす系全体の波動関数 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、式 (2) のようになります。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_2) \psi_2(\mathbf{r}_1) \} \quad (2)$$

式 (2) は行列式で表現すると式 (3) のようになります。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (3)$$

このような行列式は Slater 行列式と呼ばれ、 $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は二電子系の全電子波動関数と呼ばれます。電子は α 及び β のスピンをもっていますので、分子軌道 $\psi(\mathbf{r})$ は空間座標 \mathbf{r} に依存する空間軌道関数 $\varphi(\mathbf{r})$ とスピンとの積 $\varphi(\mathbf{r})\alpha$ 及び $\varphi(\mathbf{r})\beta$ であらわされます。ヘリウム原子のような閉殻系では、1s 軌道に α スピンの電子が一つ、 β のスピンの電子がひとつ入りますので、 $\psi_1(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\mathbf{r})\alpha$ 及び $\psi_2(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\mathbf{r})\beta$ として、

$$\Psi_{\text{He}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta \end{vmatrix} \quad (4)$$

になります。一方、リチウム原子のような1個の不对電子を含む開殻系では、二とおりの開殻系を考えることができます。ひとつは、ヘリウム原子と同様に1s軌道に α スピンの電子が一つ、 β のスピンの電子が一つ入り、2s軌道に α スピンの電子が一つ入ると考えます。このときの系全体の波動関数は、

$$\Psi_{\text{Li}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3)\alpha & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3)\beta & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_3)\alpha \end{vmatrix} \quad (5)$$

となります。もうひとつは、Pauliの排他則により、同種のスピンは接近できないのに対し、異種のスピンは接近できるので、 α スピン間あるいは β スピン間の相互作用が α スピンと β スピンの間の相互作用と異なることを重視した波動関数です。それは、 α スピンの数と β スピンの数が異なる開殻系では α スピンと β スピンの異なる空間分布をするので、異なる空間軌道に入ると考えます。この場合には、 $\varphi_{1s\alpha}(\mathbf{r})$ 軌道に α スピンの電子が、 $\varphi_{1s\beta}(\mathbf{r})$ 軌道に β スピンの電子が入り、 $\varphi_{2s\alpha}(\mathbf{r})$ 軌道に α スピンの電子が入ると考えます。この考え方をDODS (Different Orbital for Different Spin) と呼びます。このときの系全体の波動関数は、

$$\Psi_{\text{Li}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_1)\alpha & \varphi_{1s\beta}(\mathbf{r}_1)\beta & \varphi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_1)\alpha \\ \varphi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_2)\alpha & \varphi_{1s\beta}(\mathbf{r}_2)\beta & \varphi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_2)\alpha \\ \varphi_{1s\alpha}(\mathbf{r}_3)\alpha & \varphi_{1s\beta}(\mathbf{r}_3)\beta & \varphi_{2s\alpha}(\mathbf{r}_3)\alpha \end{vmatrix} \quad (6)$$

となります。これらの波動関数を図1に示しました。

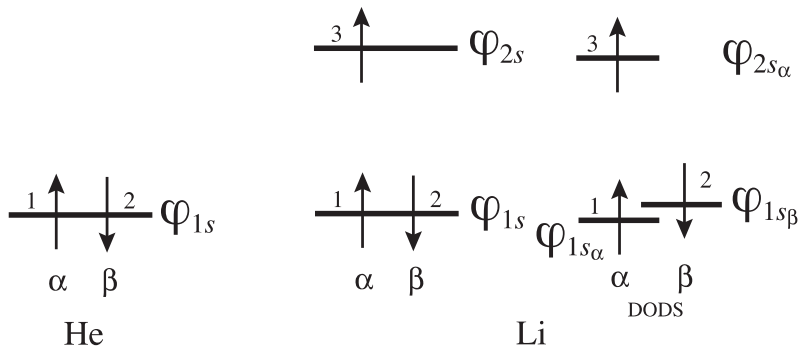


図1 HeとLiの波動関数。左からそれぞれ式(4)、(5)及び(6)に対応する。Liの右はDODSによる波動関数。

複数の不対電子が存在する場合には、不対電子のスピン向きによっては、もはや一つの Slater 行列式では表現できないことがあります。共有結合が開裂して、不対電子が分裂した化学種のそれぞれに局在化するような場合や反強磁性を示す複核錯体などではこの問題が重要になってきます。しかし、すべての不対電子が α スピンである状態は一つの Slater 行列式で表現されます。Gaussian では、スピン多重度として n を指定すると α スピンの不対電子が $(n-1)$ 個存在するとし、残りを電子対とみなして Slater 行列式を組み立てます。例えば三重項 ($n=3$) を指定すると、二個の α スピンを含む Slater 行列式を想定します。一般的な Slater 行列式を $2n$ 個の電子からなる閉殻系について式 (7) に示しました。

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha & \varphi_1(\mathbf{r}_1)\beta & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_1)\beta \\ \varphi_1(\mathbf{r}_2)\alpha & \varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_2)\beta \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_{2n})\alpha & \varphi_1(\mathbf{r}_{2n})\beta & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_{2n})\beta \end{vmatrix} \quad (7)$$

開殻系の二とおりの空間軌道にはそれぞれ長所と短所があります。量子力学的な要請から、波動関数はスピン固有関数になっていなければなりません。スピン多重度を n としたとき、全スピン角運動量 S の二乗の期待値 $\langle S^2 \rangle$ が式 (8) で与えられます。

$$\langle S^2 \rangle = S(S+1) = \frac{n-1}{2} \left(\frac{n-1}{2} + 1 \right) \quad (8)$$

空間軌道がスピンによらないときにはこの理論値と一致しますが、スピンに依存する DODS では、 $\langle S^2 \rangle$ は大きくなります。これは、空間軌道の制限を外すということがスピン多重度が高い状態を図2のように混ぜることと同様の働きをしたため、spin contamination と呼ばれています。spin contamination は、 α スピンと β スピンのそれぞれ偏って存在するスピン分極が見られる系で大きく、 π 電子系のような高い二重被占軌道があるような系ではスピン分極が起きやすいので非常に大きくなります [4]。spin contamination は波動関数の信頼性と大きく関わりますので、spin contamination が大きく異なる系間のエネルギー関係の議論は避けた方が無難でしょう。しかし、定性的に化学反応におけるスピン分布や ESR スペクトルのスピン分極を議論する場合には、DODS による波動関数を使用の方が便利です [1]。また、反応熱など化学反応を議論するのに必要な振動解析計算を高速に処理できる解析的方法は、現在のところ Gaussian では DODS による波動関数にのみ対応しています。

一般的には、系の状態を記述する全電子波動関数は、さまざまな電子配置に対応する配置関数と呼ばれる関数の重ね合わせで表現されます (図2)。各配置関数は Slater 行列式の一次結合であらわされます。

(3) Hartree-Fock 方程式と Kohn-Sham 方程式

化学で扱われる化合物は一つの配置関数で全電子波動関数を定性的に記述できることが多く、このような場合には、全電子波動関数を求めることは、分子軌道を求めることを意味しま

$$\Psi = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1 + C_2\Phi_2 + \dots$$

Φ_0, Φ_1 などは配置関数, C_0, C_1 などはその重み

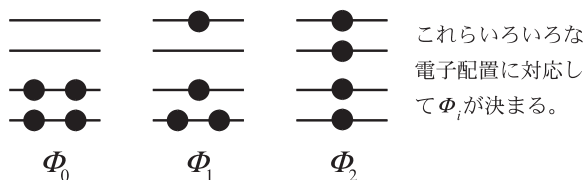


図2 配置関数の重ね合わせで表現された全電子波動関数。 Φ_0 を参照配置とすると、 Φ_1 は一電子励起配置、 Φ_2 は二電子励起配置である。

す。一配置波動関数による分子軌道の特徴は、各分子軌道に対応する軌道エネルギーが方程式の解として得られることで、軌道エネルギーに依存するフロンティア軌道理論などの分子軌道に基づいた反応理論は一配置波動関数を利用して発展してきたといえます。Hartree-Fock法及びKohn-Sham密度汎関数法のいずれの方法でも、エネルギー表式を分子軌道について求め、エネルギーを極小にするように分子軌道を最適化します。Hartree-Fock法では、一つの配置関数で近似された全電子波動関数によるエネルギー期待値を用います。Kohn-Sham密度汎関数法では、電子自身及び電子間相互作用のエネルギーを電子密度に基づいて表現した交換相関ポテンシャル V_{xc} を含むエネルギー表現を用います。分子軌道の空間軌道をスピンによらないとしたときのHartree-Fock法は、制限Hartree-Fock法(Restricted Hartree-Fock, RHF)、DODSによるときには非制限Hartree-Fock法(Unrestricted Hartree-Fock, UHF)といえます。Kohn-Sham密度汎関数法でも同様にUKSと呼ばれます。ここでは、閉殻系の制限Hartree-Fock法及びKohn-Sham密度汎関数法を例にして概略を説明します。 N 電子からなる閉殻系におけるHartree-Fock方程式は、

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{\frac{N}{2}} \{2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1)\}\varphi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}_1) \quad (9)$$

となります。また、Kohn-Sham方程式は

$$\hat{h}(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_1) + \{V_c(\mathbf{r}_1) - V_{xc}(\mathbf{r}_1)\}\varphi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}_1) \quad \text{ただし Gaussian では } V_c(\mathbf{r}_1) = \sum_a^{\frac{N}{2}} 2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) \text{ とする} \quad (10)$$

となります。いずれの方程式でも、第一項の $\hat{h}(\mathbf{r}_1)$ は電子の運動エネルギーと電子と分子系の各原子核とのCoulomb相互作用に対応した一電子演算子をあらわしています。左辺の残りの項は電子間の相互作用を与える項ですが、Kohn-Sham方程式では、 V_{xc} に真の電子状態と、Kohn-Sham軌道によるSlater行列式波動関数との運動エネルギーのずれも含まれます。 \hat{J}_a と \hat{K}_a はそれぞれ式(11)及び式(12)の積分によって定義されます。

$$\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) = \int \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 \quad (11)$$

$$\hat{K}_a(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_2) = \left(\int \varphi_a^*(\mathbf{r}_2)\varphi_j(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_a(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_2 \quad (12)$$

また、Kohn-Sham 方程式の交換相関ポテンシャル V_{xc} は、

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \text{ただし } \rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Hartree-Fock 方程式と Kohn-Sham 方程式では、得られる分子軌道の意味が異なるものの、両者が非常によく似た方程式を解いていることがわかります。(9) 及び (10) の方程式で左辺の演算子の部分を一つの演算子 \hat{f} で置き換えると、 \hat{f} はそれぞれ (14) 及び (15) 式であらわされ、分子軌道に関する固有値方程式 (16) になります。

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{\frac{N}{2}} \{2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1)\} \quad (14)$$

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + V_c(\mathbf{r}_1) - V_{xc}(\mathbf{r}_1) \quad (15)$$

$$\hat{f}(\mathbf{r}_1)\varphi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j\varphi_j(\mathbf{r}_1) \quad (16)$$

解として、固有ベクトルとして電子の個数に応じた空間軌道関数 $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ とこれに対応する固有値として軌道エネルギー $\{\varepsilon_i\}$ が得られます。Hartree-Fock 方程式の (9) 式の演算子を Fock 演算子といいます。しかし、これらの演算子の内部には方程式の解である分子軌道関数が含まれるので、方程式の解がわからないと方程式をつくることができません。すなわち、方程式を解くのに、解がわかっていなければならないという矛盾した方程式になっているのです。このような分子軌道関数についての非線形方程式は、方程式が成り立つまで、分子軌道を変形しながら繰り返し計算によって解く必要があります。

解になる各分子軌道関数 $\{\varphi_i(\mathbf{r})\}$ は、通常、式 (17) のように K 個の既知の基底関数 $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ の一次結合として展開します。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^K C_{ji}\chi_j(\mathbf{r}) \quad (17)$$

方程式 (9) 及び (10) の解を求めるには、展開係数 $\{C_{ji}\}$ を求めればよいことになります。方程式は式 (18) のように行列の固有値問題になります。

$$\sum_{k=1}^K F_{jk}C_{ki} = \varepsilon_i \sum_{k=1}^k S_{jk}C_{ki} \quad (18)$$

$$F_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r})\hat{f}(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (20)$$

(9) 及び (10) の方程式同様に、 ε_i は固有値、 $(C_{1i}, C_{2i}, \dots, C_{ji}, \dots, C_{Ki})$ は固有ベクトルになります。演算子に対応する行列 F_{ij} もまた展開係数 $\{C_{ji}\}$ を含んでいますので、解くべき方程式に解としての $(C_{1i}, C_{2i}, \dots, C_{ji}, \dots, C_{Ki})$ が要求される非線形方程式です。このため、式 (18) もまた適当な初期値を設定して繰り返し計算で解かなければなりません。最終的な $(C_{1i}, C_{2i}, \dots, C_{ji}, \dots, C_{Ki})$ が得られれば、式 (16) から分子軌道関数の形が初めて決定されます。

以上の手順を図 3 に示しました。繰り返し計算の難しさは初期値の選定と収束アルゴリズムにあります。いずれについても Gaussian には豊富な選択肢が用意されています [5]。初期値は GUESS キーワードで選ぶことも自分で用意することも可能です。また、収束アルゴリズムは、SCF キーワードで選ぶことが可能です。通常の場合には、まったく指定しないので意識することも無いのですが、Gaussian 03 では Harris の汎関数から初期値を作成し、DIIS (Direct Inversion in the Iterative Subspace extrapolation) 法で繰り返し計算を収束させます。

Hartree-Fock 法は一つの Slater 行列式という近似波動関数を利用して電子状態を表現しています。実際の波動関数は図 2 に示すように多数の配置関数の一次結合で表現されます。単一の Slater 行列式で表現された Hartree-Fock 波動関数につけ加わっている多数の配置関数の一次結合は、電子間の相互作用を表現しています。このような真の状態と Hartree-Fock 波動関数の差は、電子相関効果と呼ばれています。電子相関の原因は、Hartree-Fock 法が平均化された電子雲の中で運動している電子を扱っているため、粒子としての電子間の反発を過小評価していることにあります。とくに、共有結合の開裂などの電子対が壊れるような反応エネルギーでは、電子間の相互作用が反応の前後で大きく変わるのでこの問題が重要になります。この相互作用を正しく記述するためにどのような配置関数 ϕ をどれだけ付け加えるかについて、摂動法、配置間相互作用法、クラスター展開法など、いろいろな方法が用いられています。また、それぞれの方法について、展開の次数を大きくし、配置数を大きくすることで計算の規模が大きくなりますが、エネルギーが改善されることが知られています。

一方、Kohn-Sham 方程式では、相関交換ポテンシャルを改善して真の解に近付けます。相関交換ポテンシャルは、古典的なクーロン相互作用以外のすべての電子間相互作用を含んでいます。Hartree-Fock 方程式では、相関交換ポテンシャルに該当するのは交換相互作用 \hat{K}_a だけですが、Hartree-Fock 法では扱われない電子相関もまた含んでいます (交換相互作用と電子相関の相互作用が正確な解に対し部分的に考慮されている)。相関交換ポテンシャルとしては、 $X\alpha$ 法で有名な局所密度近似 (Local-(Spin)-Density Approximation, LDA, LSDA) による汎関数、LDA でうまく記述できなかった一部の問題を扱える密度勾配補正 (Generalized Gradient Approximation, GGA) による汎関数が提案されています。これらの汎関数はパラメータ近似ですが、元来は実測データに合わせたものではありません。1990 年代に入って Becke により、相関交換ポテンシャルとして Hartree-Fock 法の交換積分 \hat{K}_a を付け加えたハイブリッド汎関数が提唱されました。相

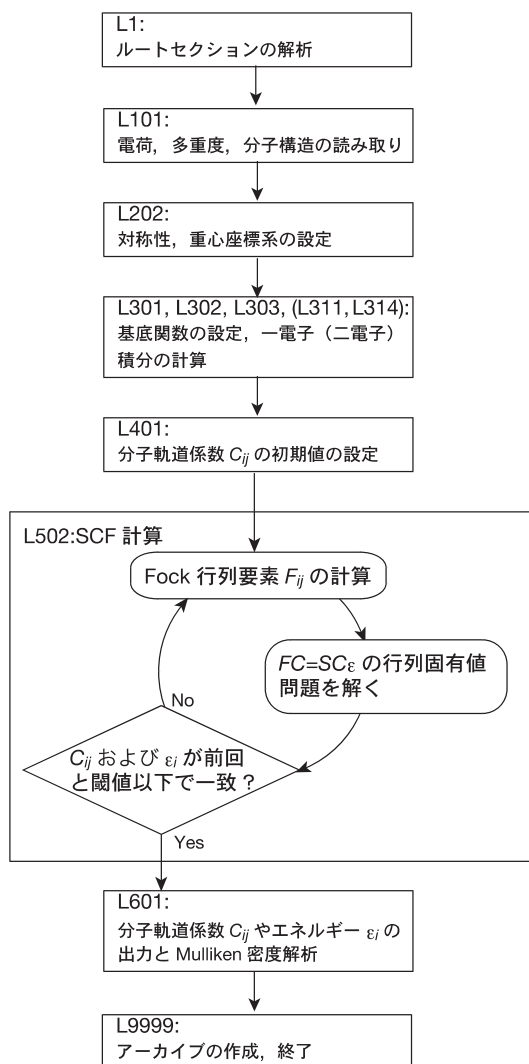


図 3 Gaussian におけるエネルギー計算でのプログラムの構成。L502 (Link 502) の SCF 計算の内容をとともに示す。

関交換ポテンシャルは、交換エネルギー部分 E_x と相関エネルギー部分 E_c に分解されます。

$$E_{xc} = E_{x,\text{LSD}} + a_0(E_{x,\text{HF}} - E_{x,\text{LSD}}) + E_{c,\text{LSD}} + a_x \Delta E_{x,\text{NLSD}} + a_c \Delta E_{c,\text{NLSD}} \quad (21)$$

有名なのが B3LYP として知られている局所汎関数及び密度勾配補正汎関数を線形結合した a_0 , a_x , a_c の三つのパラメータを含むハイブリッド汎関数です。密度勾配補正汎関数として 1988 年の Lee, Yang 及び Parr の汎関数を用いています。線形結合の係数は多数の分子のエネルギーを再現するように決められています。このため、ハイブリッド法のパラメータを決定するのに用いられた化合物の近縁の化合物では実測値と非常によく一致します。

Hartree-Fock 法と Kohn-Sham 密度汎関数法の比較については参考文献 [3] の 2.2 に詳しく述

べられています。計算結果に直接影響する点を要約しますと、

- (1) HOMO-LUMO のギャップが、Hartree-Fock 法では大きく、Kohn-Sham 密度汎関数法では小さくなる。
- (2) UHF 法では spin contamination が大きいですが、対応する UKS では小さくなる。
- (3) Kohn-Sham 密度汎関数法は、結合エネルギーの過大評価と活性化エネルギーの過小評価をする傾向がある。

また、分子間相互作用のような弱い相互作用では、結合エネルギーの符号が逆転するなどの問題もあるので、十分に注意することが必要です。

(4) 基底関数

式 (16) では、分子軌道関数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ を既知の基底関数 $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ で展開しましたが、分子軌道法では通常分子軌道関数を Gauss 型の基底関数で展開します。例えば、 p_x 関数は、以下のように展開されます。

$$\chi_{p_x}(\mathbf{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}}(x-X)\exp(-\alpha\{(x-X)^2-(y-Y)^2-(z-Z)^2\}) \quad (22)$$

ここで、電子の座標が (x, y, z) です。座標 (X, Y, Z) は関数の中心になりますが、通常は原子核の上に置かれます。一般的な基底関数は式 (23) のように与えられます。 l , m 及び n は $l+m+n$ が軌道角運動量を与えるように選びます。このため、関数型が s , p , d , ... のとき、 $l+m+n$ はそれぞれ 0, 1, 2, ... になります。Gauss 型基底関数の詳しい内容については次回解説します。

$$x(r) = \sqrt{N}(x-X)^l(y-Y)^m(z-Z)^n\exp(-\alpha\{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2\})$$

$$N = \frac{2^{2(l+m+n)+\frac{3}{2}}\alpha^{l+m+n+\frac{3}{2}}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{\frac{3}{2}}} \quad (23)$$

物理化学の教科書には、分子軌道は原子の軌道の重ね合わせであらわすとされていますので、原子軌道そのままを使用すればよいのではないかと考えられます。しかし、水素原子の波動関数は、式 (24) のような Slater 型の関数であらわされます。

$$\varphi(r) \sim \exp(-\alpha\sqrt{(x-X)^2-(y-Y)^2-(z-Z)^2}) \quad (24)$$

Slater 型関数を基底関数にした方が精度が高い計算結果が得られると期待されるのですが、ほとんどの多原子分子の計算では Gauss 関数が用いられます。これは、Hartree-Fock 法では \hat{J}_a 及び \hat{K}_a についての大量の分子積分の計算に最も計算時間が要求されるのですが、Gauss 型関数は Slater 型関数よりもはるかに容易に分子積分の計算が実行できるためです。一方、密度汎関数法では E_{xc} や V_{xc} を数値積分するので、Gauss 型関数である必然性がありません。ハイブリッド法

以外の Kohn-Sham 密度汎関数法ではこのような分子積分を必ずしも必要としないので、Slater 型関数や原子についての数値関数による基底関数を使用した商用プログラムも存在します。Gaussian では、基本的に Gauss 型関数を扱います。

展開に用いる基底関数を多くすれば、Hartree-Fock 法の範囲内では精度が上がります。Hartree-Fock 法の範囲内で、基底関数を最大限まで改善して完全系になったときに達する極限のことを Hartree-Fock 極限 (Hartree-Fock limit) といいます。Kohn-Sham 密度汎関数法では、密度汎関数法自体が相関交換ポテンシャルの改善を指向しており、Kohn-Sham 軌道がポテンシャルの中での相互作用のないモデル粒子群として近似した波動関数の分子軌道であるので、ある交換相関ポテンシャルの中で分子軌道を基底関数を大きくして改善しても結果の改善につながることを保証しません [2]。

さまざまな方法でさまざまな基底関数を用いてフッ化水素のエネルギー計算を行った例を図 4 に示します。縦方向は、基底関数の変化を意味しています。下に行くほど、基底関数の数が増えて近似が高くなります。横は全電子波動関数を扱う方法を示したもので、右に行くほど近似がおおむね高くなります。左上の HF が Hartree-Fock 法です。右下の Schrödinger 方程式とあるのが厳密解に対応します。Hartree-Fock 法のレベルで基底関数のみを改善してもよいエネルギーを与えないこと、また、STO-3G のような小さな基底関数では全電子波動関数を扱う方法を改善してもよいエネルギーを与えないことに注意します。これは、エネルギーに限らず他の物性に関しても同様です。B3LYP は密度汎関数を改善する方法なので、この表には組み込まれていません。エネルギーは低いものの、さまざまな計算結果から HF と MP2 の間の信頼性があるとされています。

III. Gaussian による計算における注意点

(1) 分子軌道の空間軌道についての制限

電子状態の計算法は、ルートセクションの # に続く最初のところに指定します。先回の例では RHF でしたが、さまざまな方法が指定できます。偶数個の電子が存在する閉殻系の場合には RHF、HF とも RHF 法を指すので簡単なのですが、開殻系の場合には、空間軌道に制限をつけるのかつけないのかによって指定の仕方が異なります。空間軌道に制限をつける場合には、Hartree-Fock 法ならば

```
#P ROHF/STO-3G ...
```

B3LYP ならば

```
#P ROB3LYP/STO-3G ...
```

のように RO を指定します。無指定の場合、すなわち

```
#P HF/STO-3G ...
```

としますと、開殻系では UHF で計算を行ってしまいます。また、共有結合の開裂などでみられるように、一重項の開殻系を UHF あるいは UKS で扱いたい場合には UHF あるいは UB3LYP などと明示する必要があります。HF と指定すると系の電子数が偶数であるため、RHF で計算を

	HF	MP2	MP4	CISD	CCSD	CISD(T)	CCSD(T)	Full CI
Minimal STO-3G	-98.57285	-98.59189	-98.60045	-98.60172	-98.60172	-98.60172	-98.60172	
Split valence 3-21G	-99.45989	-99.58201	-99.58599	-99.58264	-99.58591	-99.58656	-99.58654	
Polarized 6-31G(d)	-100.00072	-100.18171	-100.18802	-100.18015	-100.18616	-100.18803	-100.18793	
6-311G(d,p)	-100.04286	-100.26530	-100.27234	-100.26096	-100.26820	-100.27206	-100.27190	
Diffuse 6-311+G(d,p)	-100.04943	-100.27723	-100.28463	-100.27120	-100.27893	-100.28366	-100.28337	
High angular momentum 6-311+G(2d,p)	-100.05043	-100.29838	-100.30625	-100.29060	-100.29915	-100.30506	-100.30478	
6-311++G(3df,3pd)	-100.05420	-100.33116	-100.34148	-100.32268	-100.33235	-100.33996	-100.33967	
:								
∞	HF Limit							Schrödinger Equation

\wedge
 B3LYP

Minimal STO-3G	-98.92456
Split valence 3-21G	-99.86284
Polarized 6-31G(d)	-100.41972
6-311G(d,p)	-100.46847
Diffuse 6-311+G(d,p)	-100.48125
High angular momentum 6-311+G(2d,p)	-100.48218
6-311++G(3df,3pd)	-100.48583

図4 フッ化水素の全エネルギーの計算法と基底関数依存性。
RHF/STO-3G による平衡核間距離 0.9554 Å での値。

行ってしまいます。

#P UHF/STO-3G ...

(2) Kohn-Sham 密度汎関数法における交換相関汎関数の指定

また Kohn-Sham 密度汎関数法で B3LYP 以外にもさまざまな汎関数が用意されています。詳しくはマニュアル [5] のキーワード Density Functional Method をご覧ください。交換汎関数と相関汎関数を自由に組み合わせるほか、ハイブリッド法における係数の変更等も可能です。例えば、交換汎関数として Becke の 1988 年の汎関数（略称 B）、相関汎関数として Lee と Yang 及び Parr の関数（略称 LYP）を使用したい場合には、

```
#P BLYP/STO-3G
```

のように交換汎関数の略称，相関汎関数の略称の順に指定します。汎関数には，対象とする系に得手不得手があるので，どの汎関数を使用するかについては，十分な文献調査などが必要です。

(3) SCF の収束アルゴリズム及び初期値の指定

SCF の収束が悪い場合には，初期値や収束アルゴリズムの変更が必要になります。低い励起状態がある開殻系では収束が悪いものです。特にエネルギーが各 SCF サイクルで上昇して発散する場合や，原子核以外の場所に基底関数を置くなど Harris の汎関数が使用できない場合には，初期値の変更がのぞましく，キーワード GUESS を使用します。

```
#P B3LYP/STO-3G GUESS=INDO
```

とすると初期値として Harris の汎関数のかわりに INDO（第一，二周期のみ，第三周期は CNDO，第四周期以降は Hückel 近似）を使用することができます。

収束条件の変更はキーワード SCF で行います。収束が遅い場合には SCF の回数を増やします。無指定の場合には 64 回です。以下の例では 512 回を指定しています。

```
#P B3LYP/STO-3G SCF=(MAXCYC=512)
```

収束の速度を上げたい場合には，DIIS ではなく QC (Quadratic Convergence) を使用します。ただし，この方法は開殻系の制限空間軌道 (ROHF など) には使用できません。また，収束値に近い初期値を与えないと，おかしな解に収束する場合がありますので注意が必要です。

```
#P B3LYP/STO-3G SCF=(QC,MAXCYC=80)
```

また，HOMO-LUMO ギャップが小さい密度汎関数法による計算や空軌道が低い開殻系では，SCF 計算の過程で空軌道を混ぜすぎないようにするために (SCF 計算では被占軌道と空軌道を混合して繰り返し計算を行います)，空軌道を高くするという方法があります。以下の例では 500 mHartree (0.5 Hartree) だけ空軌道を高くしています。

```
#P B3LYP/STO-3G SCF=(VSHIFT=500,MAXCYC=256)
```

(4) spin contamination の出力

開殻系での spin contamination は，収束したエネルギーの直後に出力されます。図 5 に三重項開殻の UB3LYP 計算での spin contamination を示します。三重項は $\{(3-1)/2\} \times \{(3-1)/2+1\}$ より理論的には $\langle S^2 \rangle$ は 2 にならなければなりません。しかし，2.0339 であることから spin contamination が起こっていることがわかります。ひとつ上の多重項状態である五重項を消去することによってほぼ 2 になっていることから，主に五重項状態が混ざっていたことがわかります。この場合には，多重項を消去することによって $\langle S^2 \rangle$ が減少しましたが，一重項の UHF や UKS 計算では，消去により逆に大きくなることもあります。

```

*****
Gaussian 03: Su64S-G03RevC.02 12-Jun-2004
                27-May-2006
*****

-----
#P B3LYP CHKBAS SCF=(TIGHT,VSHIFT=500,MAXCYC=256) POP=FULL NOSYMM GEOM
=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT IOP(2/9=11,3/24=10)
-----

-----
Co 6-5-5-membered ring complex, middle-spin
-----

Z-Matrix taken from the checkpoint file:
CoS655t_ST.chk
Charge = -1 Multiplicity = 3

(Enter /opt/apl/sp/g03/1502.exe)
UHF open shell SCF:
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 256 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on          energy=1.00D-06.
Virtual orbitals will be shifted by  0.500 hartree.
No special actions if energy rises.
Using DIIS extrapolation, IDIIS= 1040.

Cycle  1  Pass 1  IDIag  1:
E= -2866.57497599335
DIIS: error= 1.12D-08 at cycle  1 NSaved=  1.
NSaved= 1 IEnMin= 1 EnMin= -2866.57497599335      IErMin= 1 ErrMin= 1.12D-08
ErrMax= 1.12D-08 EMaxC= 1.00D-01 BMatC= 3.30D-14 BMatP= 3.30D-14
IDIUse=1 WtCom= 1.00D+00 WtEn= 0.00D+00
Coeff-Com:  0.100D+01
Coeff:      0.100D+01
Gap=    0.141 Goal=  None      Shift=    0.500
Gap=    0.132 Goal=  None      Shift=    0.500
RMSDP=1.57D-09 MaxDP=4.79D-08          OVMax= 0.00D+00

SCF Done:  E(UB+HF-LYP) = -2866.57497599      A.U. after  1 cycles
              Convg  =  0.1374D-08          -V/T =  2.0025
              S**2   =  2.0339
KE= 2.859528007642D+03 PE= -1.131224397354D+04 EE= 3.330205500257D+03
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation  2.0339, after  2.0002
Leave Link  502 at Sat May 27 19:45:26 2006, MaxMem= 104857600 cpu:      54.8

```

図5 UB3LYPによる三重項 Co (III) 錯体のエネルギーの出力部分。
spin contamination がみられる。

IV. まとめ

今回は、電子状態の計算方法について解説しました。近年、急速に利用されるようになってきた B3LYP/6-31G* が、ハイブリッド密度汎関数法による電子状態計算を示していること、Hartree-Fock 法で十分に扱えない電子相関と密度汎関数法で十分に扱えない交換相互作用を考慮できる方法として発展してきたこと、ただし、実験値にあわせているので対象とする系に注意が必要であることについてみてきました。また、Hartree-Fock 法や Kohn-Sham 密度汎関数法

がどのように改善されるのかについてみてきました。Hartree-Fock 法及び電子相関を考慮した post-Hartree-Fock 法では、波動関数の改善だけではなくバランスのとれた基底関数の改善が重要であることについて述べました。次回は、今回あまり説明しなかった基底関数 6-31G* について説明したいと思います。

参考文献

- (1) A. Szabo, N. S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover, 1996. 邦訳 大野 公男, 望月 祐志, 阪井 健男 訳「新しい量子化学－電子構造の理論入門－」上・下, 東京大学出版会, 1987 年
- (2) M. Springborg "Methods of Electronic-Structure Calculations From Molecules to Solids", John Wiley & Sons, New York, 2000
- (3) 日本化学会編, "実験化学講座 12" 第五版, 丸善, 2004 年
- (4) T. Bally, W. T. Borden, "Reviews in Computational Chemistry", edited by K. B. Lipkowitz D. B. Boyd, Wiley-VCH, New York, vol. 13, 1-97 (1999)
- (5) Æ. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks "Gaussian 03 User's Reference", Gaussian, Inc. (2003)

(わさだ (つつい) ゆうこ：名古屋市立大学システム自然科学研究科)

(わさだ ひろあき：岐阜大学地域科学部)