

化学特別講義(計算化学)

京都大学福井謙一記念研究センター 准教授

石田 俊正

H22.6.3-4

静岡大学理学部



講義の内容(予定)

❁ 分子軌道法

- Schrödinger方程式、断熱近似
- SCF理論(変分法、Hartree-Fock法、LCAO近似、RHFとUHF)
- 半経験的方法
- (単純、拡張) Hückel法
- 基底関数系
- 電子相関(配置間相互作用、多体摂動論、結合クラスター理論、励起状態)
- 外挿法

❁ 密度汎関数法

❁ 分子の性質(計算の精度)

❁ (溶媒効果)

❁ (相対論)

❁ 分子力学

❁ 計算プログラム(とくにGaussian)



注意

- 表現はあまり正確ではありません。
(正確な表現は参考書で確認して下さい)
- 式の導出はあまりやりません。

参考書

- 一般

- Frank Jensen, “[Introduction to Computational Chemistry 2nd Ed.](#)” Wiley 2007
- 原田義也「量子化学」[上・下](#) 裳華房 2007
- 中嶋隆人「[量子化学](#)」 裳華房 2009

- [ab initio法](#)

- ザボ・オストランド「新しい量子化学」[上・下](#) 東京大学出版会 1988
(A. Szabo and N. S. Ostlund, “Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory” Dover 1986)

- 密度汎関数法

- R. G. パール、W.ヤング「[原子・分子の密度汎関数法](#)」シュプリンガーフェアラーク 1996
(R. G. Parr and W. Yang, “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules” Oxford Science 1989)

- Gaussian

- [電子構造論による化学の探究 第二版](#) ガウシアン社 1998
(“Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian” 1996)

計算化学

- 分子軌道法

電子のSchrödinger方程式を解いて、分子構造・性質を計算する
(量子力学)

- 密度汎関数法

電子エネルギーは電子密度の汎関数であることを用いる(量子力学)

- 分子力学法

結合などに対してパラメータを当てはめて分子の形(安定構造)を決める(古典力学)

- 分子動力学法・モンテカルロ法

多くの分子からなる系の性質を古典力学・乱数を用いて調べる

分子軌道法と密度汎関数法

方法		ハミルトニアン (運動エネルギー・ 位置エネルギー)	積分
分子軌道法	ab initio法 (非経験的方法)	二電子	きちんと計算
	半経験的方法		実験値から求める (一部計算)
	拡張Hückel法	一電子	
	Hückel法		
密度汎関数法		<u>ハミルトニアンは使わない</u> 相関・交換汎関数	通常、数値積分

※ ab initio: “from the beginning”(最初から)のラテン語

講義の内容(予定)

- 分子軌道法
 - Schrödinger方程式、断熱近似
 - SCF理論(変分法、Hartree-Fock法、LCAO近似、RHFとUHF)
 - 半経験的方法
 - (単純、拡張) Hückel法
 - 基底関数系
 - 電子相関(配置間相互作用、多体摂動論、結合クラスター理論、励起状態、外挿法など)
- 密度汎関数法
- 分子の性質(計算の精度)
- (溶媒効果)
- (相対論)
- 分子力学
- 計算プログラム(とくにGaussian)

Schrödinger方程式

$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ (時間に依存する)Schrödinger方程式

ハミルトニアン演算子

波動関数

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

エネルギー

(時間に依存しない)Schrödinger方程式

- ディラック(Dirac)

「原子分子の構造や普通の化学反応は、電子や原子核の間に働く力としてクーロン力のみを考慮したSchrödinger方程式を解くことによってあきらかにすることができる」(重い原子を除けば)

波動関数の記法

- Diracの記法(積分記号を一々書くのはめんどろ)

$$|\Psi\rangle \equiv \Psi$$

$$\langle \Psi | \equiv \Psi^* (\Psi \text{ の複素共役。本当はエルミート共役})$$

$$\langle \Psi | \Phi \rangle \equiv \int \Psi^* \Phi d\mathbf{r} = \int (\Psi^* \Phi) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Phi \rangle \equiv \int \Psi^* \hat{H} \Phi d\mathbf{r} = \int (\Psi^* \hat{H} \Phi) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

- スピン

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \equiv \sum_{\sigma} \alpha(\sigma) \alpha(\sigma) = \alpha(-\frac{1}{2}) \alpha(-\frac{1}{2}) + \alpha(\frac{1}{2}) \alpha(\frac{1}{2}) = 0 \cdot 0 + 1 \cdot 1 = 1$$

$$\langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

断熱近似 (Born-Oppenheimer近似)

- 原子核は重くて電子に比べてゆっくり動くので、電子に対する原子核の運動の効果を無視する
- 原子核をとめて、電子の問題を解いてから原子核の運動を論じる
→ 原子核のポテンシャルエネルギー V_j が得られる
(式3.16)
- だいたいよい近似だが、ポテンシャルエネルギー面が近づくとき近似が悪い(図3.1)
- (細かいことをいうと断熱近似・Born-Oppenheimer近似の定義がいろいろある)

SCF理論(1)

- 非相対論的ハミルトニアン
 - 断熱近似(Born-Oppenheimer近似)
- の2つを用いると電子のSchrödinger方程式が解ける
- しかし、きちんと(厳密に)解けるのは分子では H_2^+ のみ
→ 近似(変分法)を用いる
 - このとき電子のスピンも考える(α と β)

↑
相対論的からでる

$$\hat{s}_z = \begin{array}{cc} 1/2 & -1/2 \\ \text{上向き} & \text{下向き} \\ \uparrow & \downarrow \end{array}$$

SCF理論(2) 変分法

- 変分原理

本物の波動関数を使ったときのエネルギーは、偽物の波動関数を使ったときのエネルギーより低くなる(基底状態)

- 変分法 式(3.19)

だから、エネルギーが下がるように波動関数を決めれば本物に近いだろう

SCF理論(3) Slater行列式

- 一電子関数近似(軌道近似)
全体の電子波動関数を個々の電子の波動関数の積で表す
- 電子はFermi粒子
電子(の座標)を入れ替えたとき、全波動関数が符号を変える(反対称)
- Slater行列式 式(3.20)
上の二条件を満たす

SCF理論(4) 電子ハミルトニアン

電子ハミルトニアン

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad \text{式(3.23)}$$

電子の運動
エネルギー

電子と核の
ポテンシャル
エネルギー

電子間の
ポテンシャル
エネルギー

核間の
ポテンシャル
エネルギー

$$= \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N g_{ij} + V_{nn} \quad \text{式(3.24)}$$

一電子演算子

二電子演算子

SCF理論(5) HF方程式

- Slater行列式を用いて全電子波動関数を表すと、Schrödinger方程式からHartree-Fock方程式が得られる。
- SCF (Self-Consistent-Field)法、HF法、つじつまの合う場の方法、自己無撞着場法などと呼ばれる

軌道(一電子波動関数)

$$\hat{F}_i \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.41)$$

Fock演算子

軌道エネルギー

- Fock演算子に軌道が含まれる
 - 擬固有方程式
 - 繰り返し計算(対角化の繰り返し)

SCF理論(6) Koopmansの定理

Koopmansの定理

イオン化エネルギー IE は軌道エネルギーのマイナスに等しい

(イオン化によって軌道が変化しないとして)

$$\boxed{-\text{IE}_k = E_N - E_{N-1}^k = \varepsilon_k} \quad (3.46)$$

- 空軌道についても同様(ただし、近似が良くない)

SCF理論(7) LCAO近似

- (分子)軌道を基底関数(原子軌道)の線形結合で表す

$$\phi_i = \sum_{\alpha=1}^M C_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (3.48)$$

基底関数(原子軌道)

- **Roothan-Hall方程式** (Hartree-Fock-Roothan方程式)が得られる:

$$FC = SC\epsilon \quad (3.50)$$

LCAO係数(ベクトル)

軌道エネルギー(対角行列)

Fock行列

重なり積分行列

- 一般化擬固有方程式 やはり対角化を繰り返して解く
- この方法(HF+LCAO)をHartree-Fock法(HF法)と呼ぶことも多い

SCF理論(8) 密度行列

- 密度行列

$$D_{\gamma\delta} = \sum_{j=1}^{\text{Occ.MO}} c_{\gamma j} c_{\delta j} \quad (3.51)$$

- 密度行列を最初に仮定し、Roothan-Hall方程式にしたがって繰り返し計算(行列の対角化)を行い、密度行列の変化がなくなったら(「収束」)計算をやめる。

$$D_0 \rightarrow F_0 \rightarrow D_1 \rightarrow F_1 \rightarrow \dots \rightarrow D_{n-1} \rightarrow F_{n-1} \rightarrow D_n \quad (D_{n-1} \sim D_n \text{で終了})$$

- 計算量は(形式的に)基底関数の数Mの4乗に比例

SCF理論(9) RHFとUHF(1)

- (スピン軌道) = (空間軌道) \times (スピン関数)
 α か β

p.6 図3.4

- **RHF**(Restricted Hatree-Fock) 波動関数
 - 各空間軌道に2つの電子(α と β)
 - ふつう**閉殻**(電子がどの軌道にも2個か0個)
 - 多くの一重項
- **UHF**(Unrestricted Hatree-Fock) 波動関数
 - 空間軌道に制約なし
 - 「異なるスピンに対して異なる空間軌道」

SCF理論(10) RHFとUHF(2)

- **ROHF**(Restricted open-shell Hatree-Fock) 波動関数
 - α 電子と β 電子の軌道は同一
 - 同一のエネルギーの軌道で電子が全部占めていない軌道がある。
- (UHFの全電子エネルギー) \leq (R(O)HFの全電子エネルギー)
 - 開殻系では不等号成立
 - エネルギー的にはROHFよりUHF波動関数がよい
 - UHF波動関数は **spin-contamination** が起こる
(\hat{S}^2 の期待値が $S(S+1)$ にならない)
(正しい波動関数は \hat{S}^2 の固有関数になる。非相対論の場合)

半経験的方法

- 計算量を減らしたい

(※昔は計算機が遅かった。今でも大きい分子は大変)

- 価電子のみ考える
- 最小基底を使う(例 H 1sのみ、C 2s,2pのみ)
- Zero Differential Overlap (ZDO)近似

(微分重なりの無視)

$$\mu_A(i) \nu_B(i) \sim 0 \quad (A \neq B)$$

原子

- 重なり積分行列は単位行列
- 三中心一電子積分=0
- 三中心、四中心二電子積分=0

半経験的方法　さまざまな近似(1)

- **NDDO**(Neglect of Diatomic Differential Overlap)
二原子微分重なりの無視
- **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap)
- **CNDO** (Complete Neglect of Differential Overlap)

- 積分の数(計算の大変さ)
NDDO > INDO > CNDO
- **PPP法**: π 電子のみを考えたCNDO法

半経験的方法　さまざまな近似(2)

- **MINDO**(Modified INDO)

結合原子対のすべてに対して二中心二電子積分を決める

- **Modified NDDO**

パラメータは原子のみによる。sp関数のみを考える

- **MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Overlap)
- **AM1** (Austin Model 1)
- **PM3** (Parametric Method Number 3)

半経験的方法 長所と限界

- 計算量は基底(原子軌道)数の3乗に比例
- パラメータに実験値を取り入れ、電子相関を陰に取り込んでいる
- 実験値のある系についてはよい(実験値のない系には使えない)
- 電子波動関数が求められるので、いろいろな性質が計算できる(ただし、精度はいつもチェックが必要)

Hückel法(単純・拡張)

- 単純Hückel法

- 平面の π 共役系のみ(σ はあらわに考慮しない)
- π 原子のつながりのみ考える → グラフ理論

- 拡張Hückel法

- 価電子のみ
- 重なり積分は計算する
- 基底関数(原子軌道)はSlater型関数

- どちらも繰り返し計算なし(1回の対角化)

基底関数系(1)

- 基底関数: 原子軌道
- 基底関数系(基底) Basis set
基底関数のセット(ある計算、ある原子に対して)
- 分子軌道を完全系で展開すれば近似なし
 - ※完全系・・・どんな関数でも表せる無限個の関数の集まり
 - 基底関数が無限に必要・・・実際には不可能
- 有限数で打ち切り
 - 計算時間はHFで基底関数の数 M の4乗に比例($O(M^4)$)
 - どうすれば少ない数で効率的に表せるか

基底関数系(2) 分類と数

	H 1s	C 1s	C 2s	C 2p
Minimal (最小)基底	1	1	1	3
Double zeta(DZ)基底	2	2	2	6
Split valence基底	2	1	2	6

- TZ,QZ,5Z,6Z...(通常はvalenceのみ)
TZ: Triple zeta
QZ: Quadruple zeta
- 分極関数(polarization function) Hに対して2p、Cに対して3d
- Diffuse関数 広がった基底(非共有電子対、陰イオン用)

基底関数系(3) 種類

- STO (Slater type orbitals) $e^{-\zeta r}$
- GTO (Gaussian type orbital) $e^{-\alpha r^2}$ ほとんどGTOが使われている
 - Pople型 STO-NG, 3-21G, 6-31G, 6-311G...
(d), (d,p), *, **: 分極関数 例 6-31G(d), 6-31G*, 6-311G(2d,f)
+: diffuse関数 例 6-31+G
 - Dunning-Huzinaga
 - MINI, MIDI, MAXI
 - ANO (Atomic Natural Orbitals)
 - Correlation consistent 基底 (「電子相関と整合な」基底)
 - cc-pVDZ, cc-pVTZ, ...
 - diffuse (はaug-をつける (aug-cc-pVDZ など))
- 有効内殻ポテンシャル (Effective Core Potential)
 - 内殻電子をポテンシャルに置き換える 特に重原子
 - 相対論の効果

基底関数系(4) 縮約基底

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i(\text{PGTO})$$

縮約GTO

(contracted GTO)

原始GTO

(primitive GTO)

CGTO

PGTO

- 記法 [3s2p1d/2s1p] (10s4p1d/4s1p)
C,N,O... H C,N,O... H

- 縮約の種類(p.12 図5.2)

- Segmented contraction Pople型、Huzinaga-Dunning
- General contraction ANO, correlation-consistent

電子相関(1)

- 大きな基底のHartree Fock波動関数
 - 全エネルギーの99%以上を再現
 - しかし、**残りの1%が化学現象に重要なことあり**
- (電子相関エネルギー)
= (ある基底で計算した最低エネルギー)
- (Hartree-Fockエネルギー)

電子相関(2) 手法

- 配置間相互作用(Configuration Interaction, CI)
- 多体摂動論
(many body perturbation theory, MBPT)
 - Möller-Plesset摂動論(MP法)
- 結合クラスター理論(Coupled Cluster theory)
 - SAC(Symmetry Adopted Cluster)
- 電子間の距離をあらわに扱う方法
- 量子モンテカルロ

配置間相互作用 (1)

- 波動関数をHartree-Fock関数を含め、さまざまな電子配置の線形結合で表す(4.1)

$$\Psi = a_0 \Psi_{HF} + \sum_i a_i \Phi_i$$

CI係数

- 変分法を適用し、永年方程式を得る

$$\mathbf{H}\mathbf{a} = E\mathbf{a} \quad (4.6)$$

- 対角化で求める(次元が大きいので、通常繰り返し計算で低いエネルギーの状態だけ求める)
- 変分法なので、配置を増やせば増やすほど良い波動関数が得られる(もちろん計算は大変)

配置間相互作用 (2)

- Hartree-Fock配置からの電子励起を考える

配置 軌道への電子の入り方

Singles (S)	1 電子励起
Doubles (D)	2 電子励起
Triples (T)	3 電子励起
Quadruples (Q)	4 電子励起
...	...
完全CI	全電子励起を考慮

Fig. 4.1

- Brillouinsの定理

HFの電子配置と1電子励起配置の間の相互作用はない(行列要素がゼロ)

→ CISでは基底状態のエネルギーはHFと同じで改善されない。

基底状態のエネルギーの改善には少なくともCIDが必要

配置間相互作用 (3)

- CISDが一般的
80-90%の相関エネルギーが求められるが、分子が大きくなるとよくなる
- Dがエネルギーにとって最重要
- Sは分子の性質にとって重要
- Quadratic CISD(QCISD)
 - 高次電子励起を考慮し、size-extensiveに
 - CCSDから項を少し省略したものに同じで計算量多い
- QCISD(T)
 - QCISDに加え、Tを摂動論で取り込む

RHFにおける解離の問題

- Hartree-Fock近似

$$\begin{aligned}\Phi_0 &\sim \phi_1 \phi_1 = (\chi_A(1) + \chi_B(1))(\chi_A(2) + \chi_B(2)) \\ &= \chi_A(1)\chi_A(2) + \chi_B(1)\chi_B(2) + \chi_A(1)\chi_B(2) + \chi_B(1)\chi_A(2)\end{aligned}$$

$\text{H}^+ \quad \text{H}^-$
イオン性50%

$\text{H}\cdot \quad \text{H}\cdot$
共有結合性50%

- $\text{H}-\text{H} \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot$ に分かれるはず
イオン配置の重みが大き過ぎ
- CIやUHFが解決
共有結合性の配置の重みを大きく取れる

Size-consistencyとsize-extensivity

- Size-consistency
 - 分子の2つの部分が相互作用しないとき、その部分だけを計算したものの和になる
 - CIでは一般に成立しない(完全CIのみ成立)
- Size-extensivity
 - 系のエネルギーが粒子の数に比例
- 解が持つべき望ましい性質の一つ
 - CI法には一般的になく、MP法とCC法には備わっている

MCSCFとMRCI

- MCSCF(Multi-configuration SCF) 多配置SCF
 - いくつかのSlater行列式について軌道とCI係数を同時に決める(変分法)
 - 状態がお互い近いときや励起状態を調べたいときよく用いる
- CASSCF(Complete active space SCF)
 - MCSCFの一種。ある複数軌道(active orbitals)について完全CIを行う
- MRCI(Multi-Reference CI) 多参照CI
 - いくつかの配置からのたとえば1,2電子励起を考慮

多体摂動論(1)

摂動論 (perturbation theory, PT)

- もともとは天体の計算(惑星の運動に対する、他の惑星の影響の計算)に用いられていた
- 既知解と少しだけ違った系の解(エネルギー、波動関数)を求める
- 解がわかっている系が真の解に近く、それを**少しだけ補正すればよいとき**によい
- n 次の波動関数がわかると $(2n+1)$ 次までのエネルギーが求められるので、エネルギーだけ知りたいとき便利
- Size-extensive
- 繰り返し計算なし(計算量が比較的少ない)

多体摂動論(2)

Möller-Plesset摂動論(MP法)

- Hartree-Fock近似がよいとき、MPも近似がよくなる
- MP0 軌道エネルギーの和
- MP1 MP0+電子間相互作用=Hartree-Fockエネルギー
- **MP2** (HFがよいとき)相関エネルギーの80-90% ($O(M^5)$)
- **MP3** (HFがよいとき)相関エネルギーの90-95% ($O(M^6)$)
- **MP4**
- . . .
- MP3がMP2より悪いことあり
- ある電子励起だけ扱うことあり 例 **MP4(SDQ)**
- 高次まで計算すると発散することが多い(実際にはしないが)

多体摂動論(3)

- RMP

- UMP

RHF, UHFに基づくMP計算

- PUMP

UHFに基づくMP計算で、spin contaminationを取り除く

- MR-MBPT

多配置に基づくMP法

例

- MRMP(Multi-Reference MP)
- CASPT2(CAS 2nd order Puturbation Theory)

結合クラスター理論 (1)

結合クラスター理論 (Coupled cluster theory)

- ある型の補正 (1 電子励起、2 電子励起など) を無限次まで取り込む
- 電子励起の演算子の指数関数を用いる
- 非線形連立方程式
 - 振幅 (CI 係数に当たる)
 - エネルギー・波動関数
- Size-extensive
- 精度はよい。HF 近似がよくない場合にも強く、Spin-contamination もしにくい
- 時間がかかる

結合クラスター理論 (2)

例

- CCD

- 2電子励起の効果を無限次までとりこむ
- $O(M^6)$
- (MP ∞ (D)に相当)

- CCSD($O(M^6)$)

- 1・2電子励起の効果を無限次までとりこむ
- $O(M^6)$

- CCSD(T)

- CCSDに加え、三電子励起分を摂動から評価
- 高精度計算としてよく用いられる
- $O(M^7)$

励起状態

- 対称性が基底状態と違うとき易しい
→基底状態と同様の扱い
- CI法、MCSCF法、TDDFT法が用いられる

電子相関 まとめ(1)

	変分法	Size-extensive	繰り返し計算不要
CISD	○	×	△
MP2,MP3,MP4	×	○	○
CCSD,CCSD(T)	× (一部○)	○	×

電子相関 まとめ(2)

- $\text{HF} \ll \text{MP2} < \text{CISD} < \text{MP4}(\text{SDQ}) \sim \text{CCSD} < \text{MP4} < \text{CCSD}(\text{T})$
- 表4.5
- MP3の結果がMP2より悪いことがよくある
- HF計算はAM1やPM3より何倍も時間がかかるのに悪いことがよくある
- 大きな基底を用いるとCCSD(T)は1kcal/mol程度の精度で求められることが多い
- CIはsize-consistencyがなく最近はあまり用いられない

外挿法(1)

- “無限電子相関・無限基底”の計算値を見積もる試み
- 大部分の系はCCSD(T)で系統的に大きな基底まで使って外挿すれば高精度で計算できるが、実際には難しい
- 方法
 1. 分子の幾何構造の選択
 2. HFエネルギーと計算する基底の選択
 3. 電子相関エネルギーの見積もり
 4. 並進・回転・振動エネルギーの見積もり(分配関数の計算)
 - ↑ 簡単
 - ↑ 時間がかかる
- 現在1kJ/mol程度の精度を達成(分光学的精度はまだ)
- Chemical accuracy(化学的精度) (～1kcal/mol)
- Spectroscopic accuracy(分光学的精度) (～1cm⁻¹～0.01J/mol)
- ※ 対象の分子等が異なるので精度の単純な比較はできないことに注意

外挿法(2)

- Gaussian-1, 2, 3,4 (G1,G2,G3,G4)

- 高次の電子相関を経験的補正
- 原子化エネルギー・イオン化エネルギー・電子/プロトン親和力
- 例 G2(MP2) p.20左 G1,G2,G2(MP2),G2(MP2,SVP) 表5.2
3.5-6.3kJ/mol(0.83-1.6kcal/mol)の精度

- CBS (Complete Basis set)法

- 高次の電子相関を計算値の外挿で求める
- 例 CBS-Q p.20右 CBS-4, CBS-q, CBS-Q, CBS-APNO 表5.3
2.1-4.8kJ/mol(0.5-2.1kcal/mol)の精度

- W1,W2,W3法

- 相対論的補正・振動の非調和補正・内殻の電子相関も取り込む
- W3法は30種の分子について、原子化エネルギー平均精度0.8kJ/mol、最悪で~2kJ/molの精度を達成(実験誤差 0.6kJ/mol)

密度汎関数法(1)

- 密度汎関数法 (Density Functional Theory, DFT)
- Hohenberg-Kohnの定理に基づく
「基底状態電子エネルギーは電子密度の汎関数」
- 汎関数 関数の関数

$$\text{汎関数} \quad \rho(x, y, z) \xrightarrow{F} E \quad E = F[\rho]$$

$$\text{関数} \quad x \xrightarrow{f} y \quad y = f(x)$$

密度汎関数法(2)

- DFTの目的
「電子密度→エネルギー」の汎関数 $E[\rho]$ の汎関数の形を
編み出すこと
- 電子密度のみの汎関数を考えているとあまり記述
が良くない
電子密度の勾配も考える(勾配補正法)
- 勾配補正法が用いられ、精度が向上し、分子計算
に多く用いられるようになった

密度汎関数法(3) Kohn-Sham

- Kohn-Sham軌道
計算化学におけるDFT法の基礎
- 「運動エネルギーは、電子相関の無いような電子の運動エネルギーでだいたい記述できる」という近似
- 残りは交換-相関項にとりこむ
- HF計算と同程度の計算コストでHFより正確な結果
- DFTの交換相関項は波動関数の方法(分子軌道法など)の対応する項とは一致しない

密度汎関数法(4) 方法

1. 適切な交換/相関汎関数を選ぶ
2. Hartree-Fockと似た繰り返し法

Kohn-Sham軌道

$$\hat{h}_{KS} \phi_i = \epsilon \phi_i$$

Kohn-Sham演算子 Kohn-Sham軌道エネルギー

The diagram shows the Kohn-Sham equation $\hat{h}_{KS} \phi_i = \epsilon \phi_i$ enclosed in a red rectangular box. Four arrows point from external labels to components of the equation: one from 'Kohn-Sham軌道' (Kohn-Sham orbital) to the orbital symbol ϕ_i on the left; one from 'Kohn-Sham演算子' (Kohn-Sham operator) to the operator \hat{h}_{KS} ; one from 'Kohn-Sham軌道エネルギー' (Kohn-Sham orbital energy) to the energy symbol ϵ ; and one from '基底関数展開' (basis function expansion) to the orbital symbol ϕ_i on the right.

基底関数展開
数値解

密度汎関数法(5) 局所密度近似

- 局所密度近似(Local density approximation, LDA)
「電子密度は一様電子気体とみなせる」という考え
- 局所スピン密度近似
(Local spin density approximation, LSDA)
UHFにあたる(α と β で違う軌道)
- $X\alpha$ 法 交換項のみ(相関項をあらわに考慮しない)
- VWN 一様電子気体の相関エネルギーを関数フィット

密度汎関数法(6) 勾配補正法

- 勾配補正法

(Gradient Corrected, Generalized Gradient Approximation)

交換項・相関項が電子密度の勾配にも依存するとする

- 交換汎関数の例

- Perdew-Wang (PW86)
- Becke(B,B88)
- Becke-Roussel (BR)
- Perdew-Wang(PW91)

- 相関汎関数の例

- Lee, Yang, Parr(LYP)
- Perdew(P86)
- Perdew-Wang(PW91)
- Becke(B95)

密度汎関数法(7) 混成法

- 混成密度汎関数法 (hybrid法)
交換項にHFの交換項を(一部)加える
- Half-and-half法 (6.34)
- Becke 3 parameter functional (B3) (6.35)
- LYP相関汎関数と合わせてB3LYPとしてよく用いられる

密度汎関数法(8) 計算精度

- GGAはLSDAよりはるかによい
- GGAはHFに近い計算量でMP2と同じかよりよい精度で構造・振動数が求められる
- MP2が悪い場合でもDFTはCCに近い精度
- Spin-contaminationに強い。交換相関項により、電子相関が含まれているから
- 水素結合はDFTでよく説明可
- 分散力については最近汎関数が開発されつつある
- 系統的に改善する手段はない

計算法と基底の記法(Gaussian等)

- 計算レベル/基底
 - HF/3-21G
 - MP2/6-311+G(3df,2p)
 - CCSD(T)/cc-pVDZ
 - B3LYP/6-31G(d)
- 構造最適化のレベルと基底
 - B3LYP/6-31G(d)//HF/3-21G
エネルギー計算 構造最適化

※構造最適化

分子の安定な幾何構造を計算で求めること

分子の性質

- 分子の性質は、外部からの変化(摂動)による波動関数・エネルギーの応答
- 分子の性質はさまざまな微分に対応(表10.1)
- 波動関数の種類や微分の階数により微分を求める複雑さが違う

溶媒効果(1)

- 溶媒効果・・・溶質と溶媒の相互作用
- 連続誘電体モデル
連続誘電体に穴をあけ、そこに溶質分子をおく
- シミュレーション
分子動力学・モンテカルロ
- 液体論
統計力学的手法(RISMなど)

溶媒効果(2)

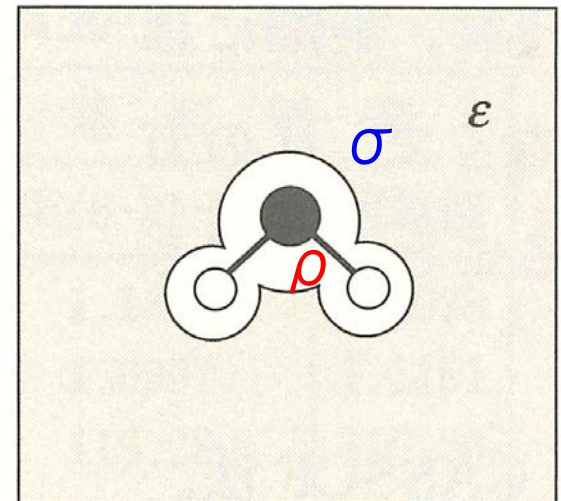
- 連続誘電体モデル

空孔内の溶質の電子密度 ρ と誘電体からの電場 (=空孔表面の電荷による電場 σ) をつじつまの合うように繰り返し計算で求める。

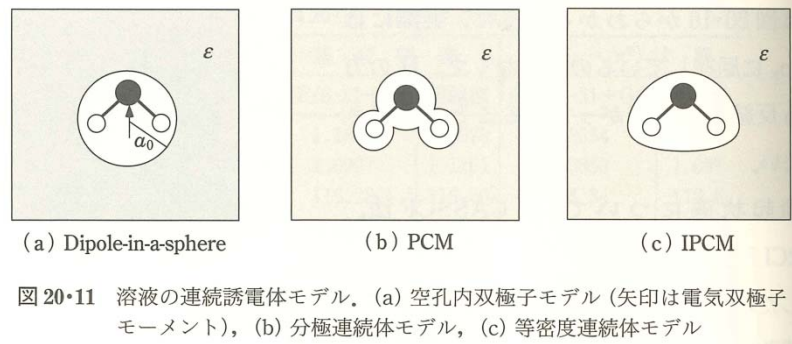
(Self-consistent reaction field, SCRF)

$$\rho_0 \rightarrow \sigma_0 \rightarrow \rho_1 \rightarrow \sigma_1 \rightarrow \dots$$

(ρ と σ が変化しなくなったら終了)



溶媒効果(3)



	空孔	つじつまを合わせる場
Onsagerモデル (Dipole-in-a-sphere)	球	溶質の双極子モーメントと 球表面の電荷
分極連続体モデル (Polarizable-continuum model, PCM)	分子のファンデルワールス面 の1.2倍程度	溶質の電荷分布と空孔表面の電荷
等電荷分極連続体モデル (Isodensity PCM, IPCM)	溶質部西の電子密度の等高線	

相対論(1) 単一電子

電子1個のとき

Schrödinger方程式の代わりにDirac方程式を解く(4成分)

$$[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{p} + \beta mc^2 + \mathbf{V}]\Psi = E\Psi$$

4×4の行列 4成分のベクトル

$$\boldsymbol{\alpha}_{x,y,z} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} \\ \boldsymbol{\sigma}_{x,y,z} & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\boldsymbol{\sigma}_{x,y,z}$: Pauli行列

相対論(2) 多電子

多電子のとき

- 4成分の計算(本格的、大変)
 - ポテンシャル演算子の扱い
 - 本当は量子電磁力学(QED) (閉じた式で書けない。難しすぎ)
 - Coulomb-Breitポテンシャル演算子(QEDの一次補正)
 - Dirac-Coulombハミルトニアン(QEDの効果は無視)
 - Dirac-Fock(Hartree-Fockに対応) + 電子相関
- 2成分の計算(計算は少し楽)
 - Breit-Pauli近似
 - ZORA (Zero-order regular approximation)
- 相対論的有効内殻ポテンシャル(Relativistic ECP)
(ハミルトニアンは非相対論)

相対論(3) 効果

相対論効果

- 電子質量が速度に依存
s軌道、p軌道を収縮させ、d軌道、f軌道を拡げる
- 電子スピンによる新しい(磁氣的)性質
スピン軌道相互作用により、軌道が特定のスピンをもつという描像が崩れる
- 「負の」エネルギー状態の出現
電子と陽電子の状態間の相互作用で電子波動関数に「小さい」成分が出現
- 光の速度が有限なことによるポテンシャル演算子の修正
電子スピン演算子がポテンシャル演算子に加わる(一次補正Coulomb-Breit)

分子力学(1)

分子力学

- 結合の強さなどのパラメータを与え、分子をモデル化する
- パラメータは実験値または高精度の電子状態の結果に合うように決める
- 計算中には通常電子状態計算を行わない
- 原子の運動は古典力学で扱う
- 分子の安定構造の決定・相対安定性をしらべるのに用いる

分子力学(2)

- 背景

分子によらず共通の性質をもつグループ(官能基など)の存在

- エネルギー項

- 伸縮
- 変角
- 振れ角
- Van der Waals項
- 静電項
- 交差項

- 共役系 PPP法(電子状態計算)の併用

分子力学(3)

- 精度と限界

- 安定分子の精度は計算時間の割にひじょうによい
(表2.6)

例 MM2で炭化水素の生成熱の平均誤差0.42kcal/mol程度
(実験誤差も同程度)

- 電子多重度の違い(例:一重項と三重項)は表現できない
- 結合の生成や解裂は(一般に)表現できない

分子軌道法と分子力学の混成

- QM/MM(Quantum mechanics-molecular mechanics)
 - Mechanical embedding
QM-MM間の結合・立体相互作用エネルギーのみ考慮
 - Electronic embedding
MM領域の原子がQM領域の分極を起こす
(MM部分電荷を考慮)
 - Polarizable embedding
QM領域の原子がMM領域の分極を起こす
- ONIOM QM/MMの一つ 外挿法

計算プログラム(1)

- 分子軌道法(MO)

Gaussian

<http://www.gaussian.com>

GAMESS

<http://www.msg.ameslab.gov/gamess>

Molpro

<http://www.molpro.net>

MOPAC(半経験的方法)

<http://openmopac.net>

計算プログラム(2)

- 分子力学法(MM)

MM2,MM3など(不明)

- 分子動力学法・モンテカルロ法(MMにも用いる)

タンパク質・DNAなど生体シミュレーション

Amber MMにも用いる

<http://ambermd.org>

CHARMM

<http://www.charmm.org>

Gaussianウェブページ

- ホームページ

<http://www.gaussian.com/>

- 特徴の概観

http://www.gaussian.com/g_prod/g09b.htm

- できることの詳細(プリント p.45-47)

http://www.gaussian.com/g_prod/g09_glance.htm

- 計算の時に用いるキーワード

http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/l_keywords09.htm