

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プットファイルはGitHubリポジトリにアップロードしてある。

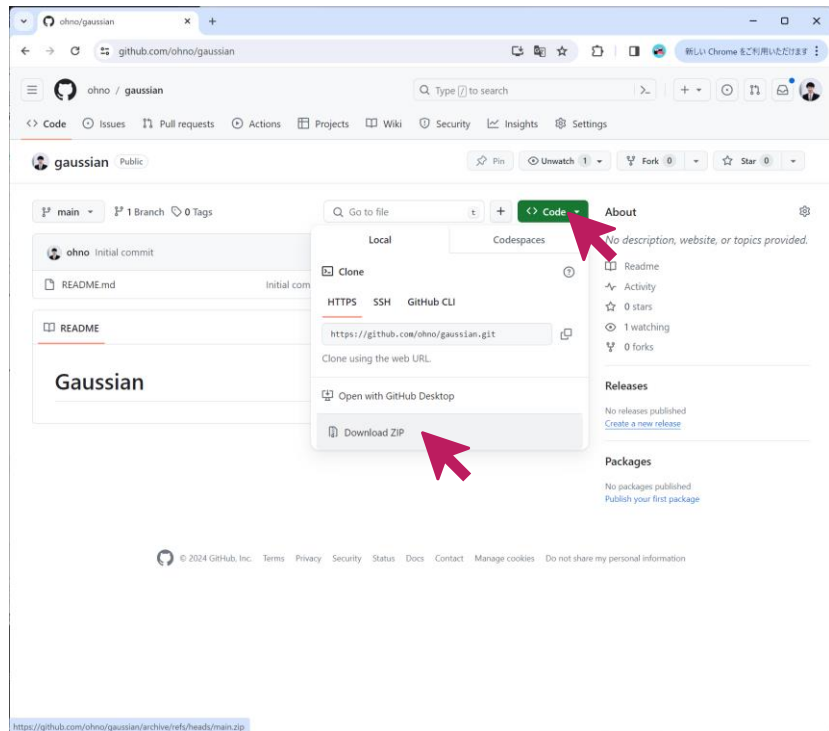
<https://github.com/ohno/gaussian>

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プットファイルが置いてある。



表示 © 2024 Shuheï 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*. 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は削除しないことを強制するため上記ライセンスを選択した**. なお, 成果等への表示は不要である.

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.

** MITライセンスの方が推奨されるが, ファイルごとにライセンスが異なると

<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 (フロンティア軌道理論), 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. 電子励起

吸光・蛍光・燐光, 3重項励起, CIS, Link1, TD-DFT, CASSCF, UV-Vis

7. 構造最適化

Scanオプション, 構造最適化, Z-matrix, 10電子系, 構造異性体, 一部だけの最適化, NMRスペクトル, 溶媒効果, 周期的境界条件, 界面

8. 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

9. 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

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, インプットの比較について



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)

分子のSchrodinger方程式を解きたい, つまり厳密な固有関数とエネルギー固有値が欲しい. 固有関数からはいろいろな物理量の期待値が計算できる. でも難しくて解けないので, 近似的に解く手法を開発してきた.

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。当たり前のことだが、万能な方法はない。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（abinitio 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法を知っておいて損はないから、ぜひ楽しんで学んでほしい。

目標

- ~~● Gaussian16とGaussView6を使える環境を整えること。~~ → 実習室のPCを使用するため不要
- ザボゼミ（電子状態理論）の内容の理解を深めること。
- 卒業研究において先輩や先生の指導の下でGaussianを使いこなせるようになること。

おことわり

- 全ての機能をカバーするものではありません。
- 理論の詳細は文献に譲り、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）

- 計算対象の分子を決めなさい。卒業研究に関連する分子や、その一部の置換基、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, Æ. 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. 情報量は英語の文献に比べて多くはないが, 日本語のため初心者にはおすすすめ.

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	下記パッケージの初期推定等で使用
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. 下記パッケージでも使用可
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.	講習会 の内容 Gaussian , GAMESS, SMASH, Firefly, Molpro, Q-Chem, etc.
密度汎関数法 DFT	(汎関数) B3LYP, 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.

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
```

SMASH version 3.0.2

examples/software/smash.inp

```
job  
  runtype = energy  
  method = HF  
  basis = 6-31G(d)  
  
control  
  bohr = .true.  
  
geom  
H 0.0 0.0 0.0  
H 0.0 0.0 1.4
```

```
RHF Energy = -1.126742701
```

GAMESS (2021 R2 P2)

examples/software/games.inp

```
$contrl  
  runtyp=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.

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

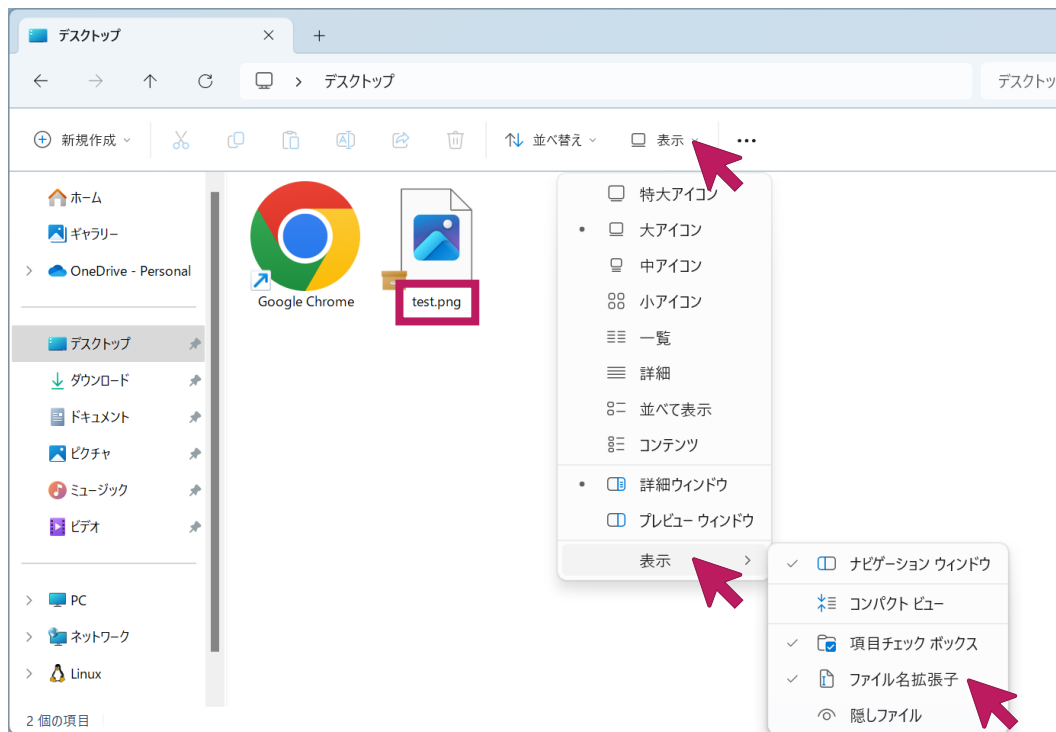
計算結果, `.out`が使われることもある。エネルギーや分子構造などの情報を持っている。

chkファイル

計算結果, 軌道を可視化する場合などに必要。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

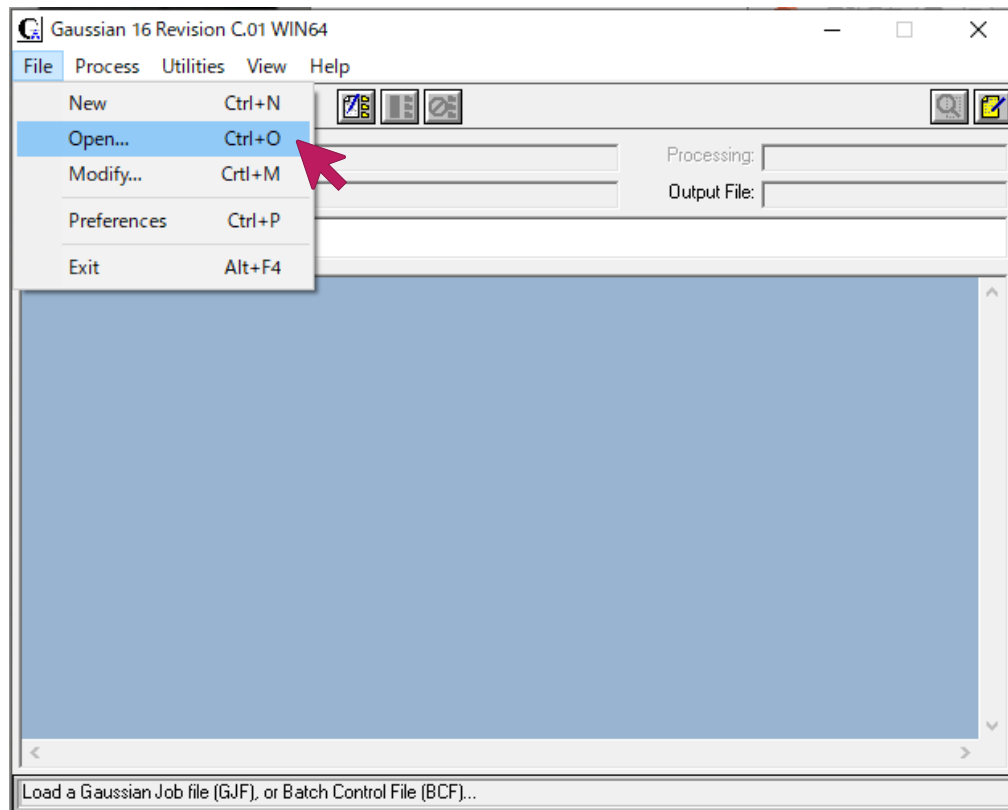
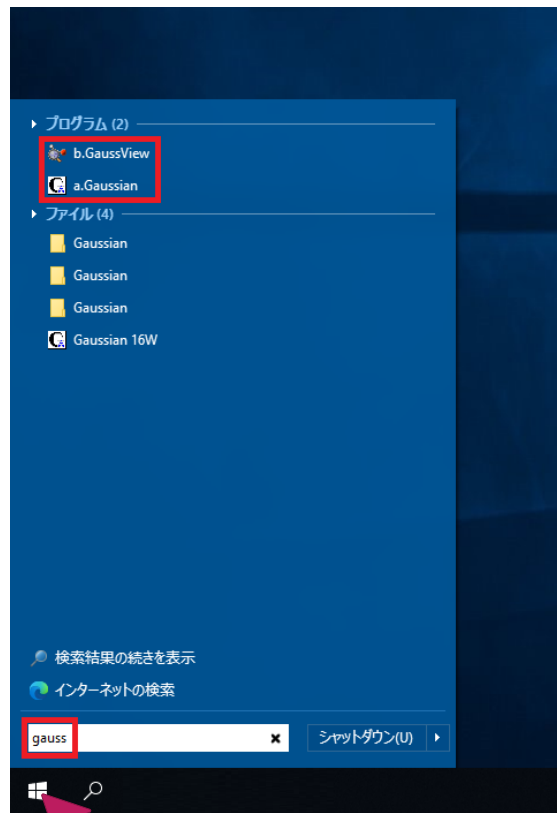
最後の3行は空行

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

Gaussian16の起動方法

15



※ 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

1. 入力ファイルを作成.
できればVisual Studio Code
のインストール・使用を推奨.

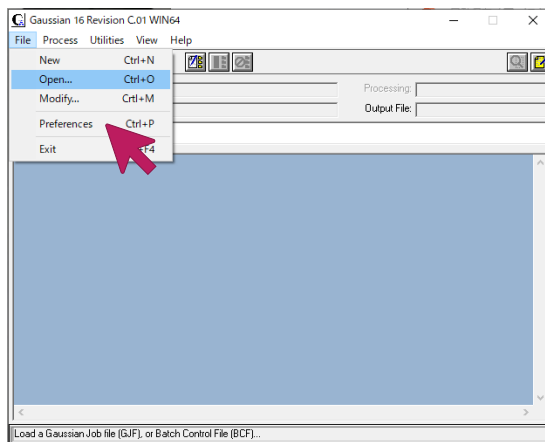
examples/hello.gjf

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

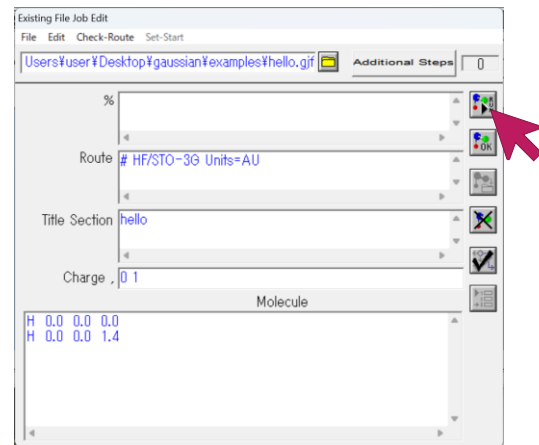
```
hello
```

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

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



6. 特に変更が無ければそのまま
右上の[RUN]をクリック.
7. 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.

CPU時間 = CPUの数に依存

Elapsed time: 0 days 0 hours 0 minutes 0.6 seconds.

経過時間 = 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 Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	0.000000	0.000000	0.000000
2	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.

```
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

$$E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -1.116\,714\,325\,18\,E_{\text{h}}$$

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

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

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、

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

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。 $E_{\text{elec}}(\text{H}) = -0.5\,E_{\text{h}}$ 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 $E_{\text{elec}} = -0.466\,581\,850\,E_{\text{h}}$ である。

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
- 電子間反発
- 核-電子間引力
- 核間反発
- 核の運動

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どうかを判断することはできない。これは7章で述べる。

examples/minimal/R=1.40.gjf

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

```
minimal basis
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

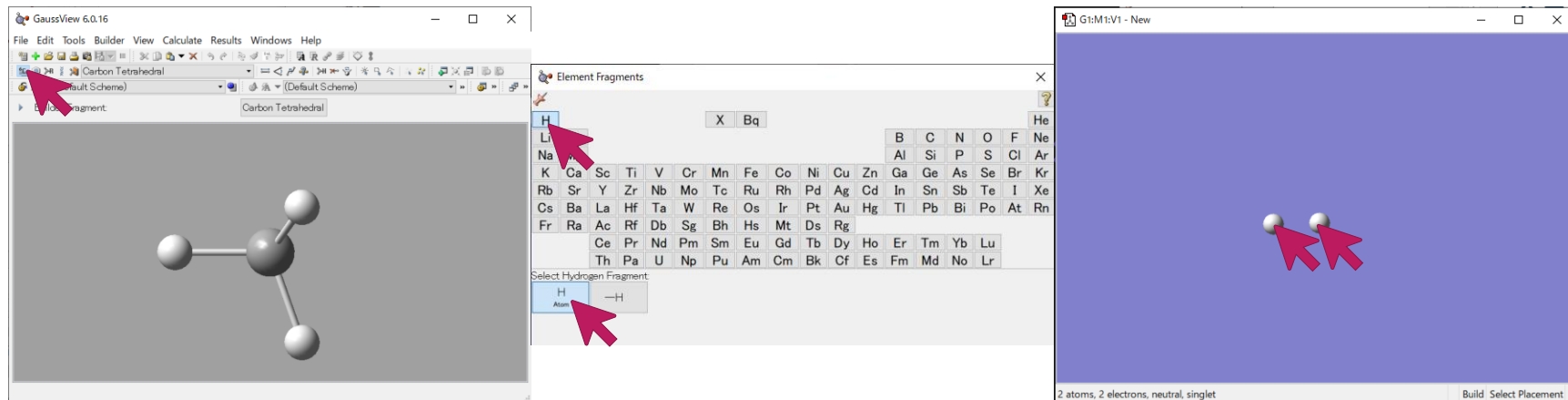
```
H 0.0 0.0 1.40  
    ここを書き換える
```

結果

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

HF/STO-3GによるH₂の一点計算：エネルギー E_{tot}/E_h

核間距離 R/a_0	ザボ 表3.2 [1]	Gaussian16
1.32	-1.117 31	計算してみよう
1.34	-1.117 50	
1.36	-1.117 45	
1.38	-1.117 19	
1.40	-1.116 72	-1.116 714 325 18



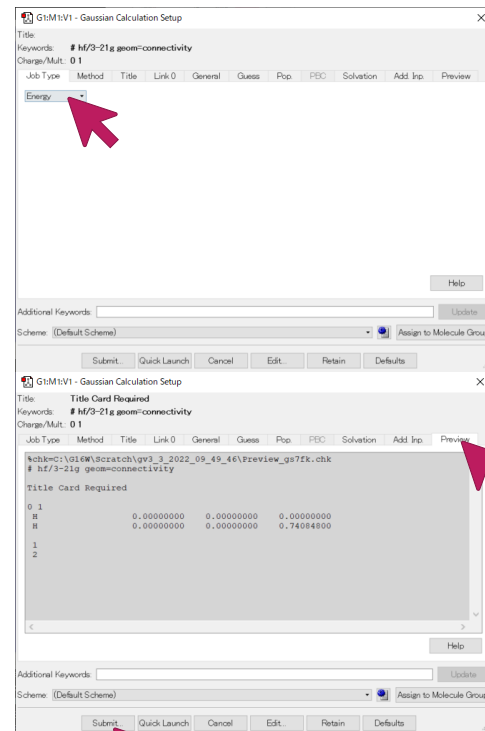
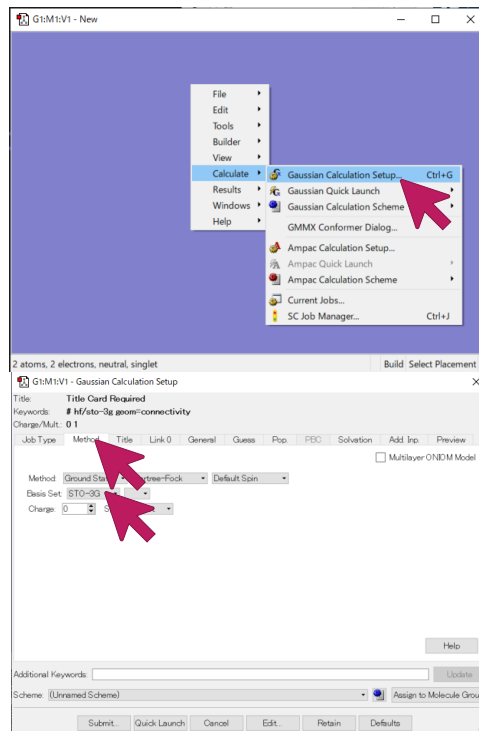
最初にメタン CH_4 が表示されているが、この画面は絵の具を出すパレットのようなものである。実際に絵を描くキャンバスは紫色の画面であり、ここに計算対象の分子を作っていく。まずは水素分子 H_2 を作ってみよう！

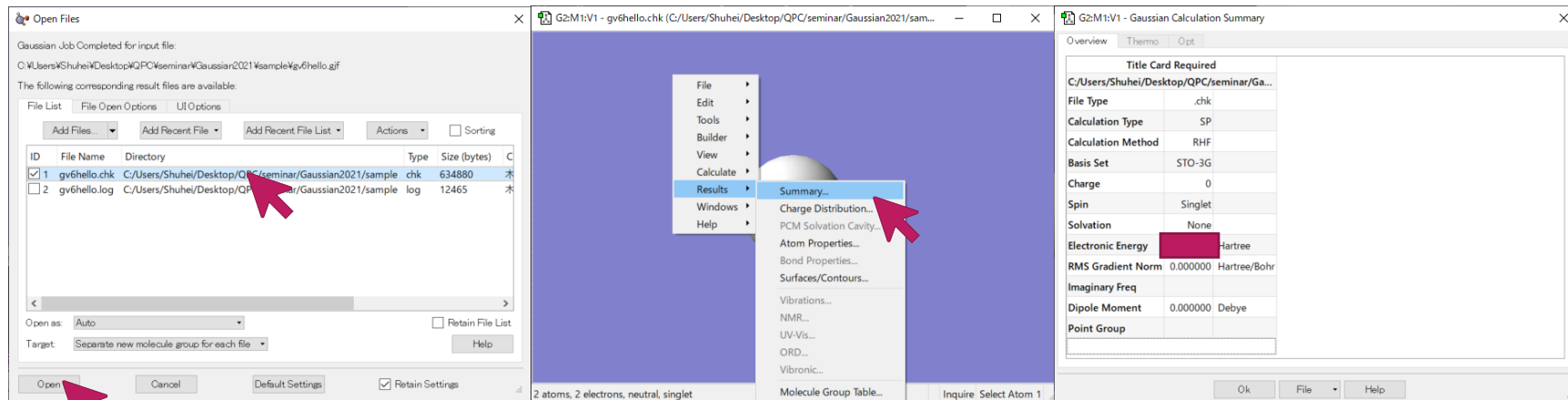
核間距離は右クリック>Builder>Modify Bondをクリックして2つのHをダブルクリックすれば調整できる。オングストームで指定する必要があるので $1.4 a_0 = 1.4 \times 0.5291772083 \text{ \AA} = 0.74084809162 \text{ \AA}$ を指定する。

計算のセットアップ

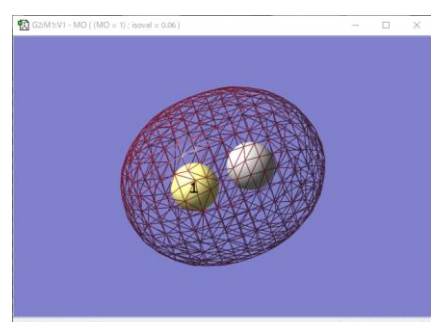
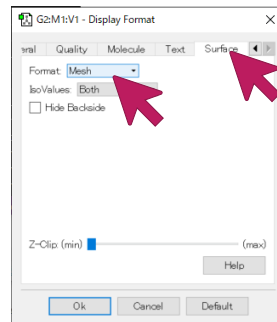
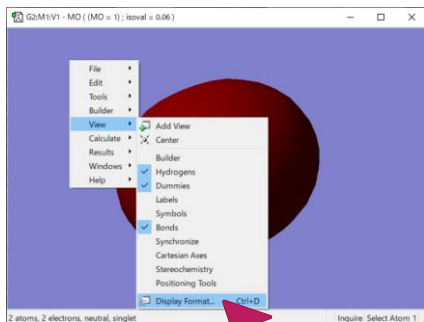
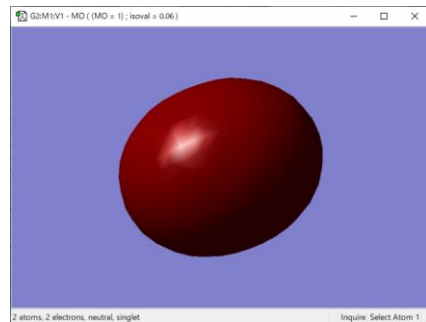
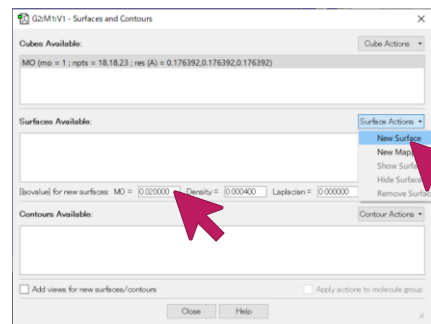
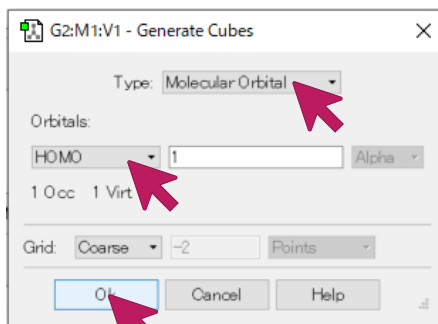
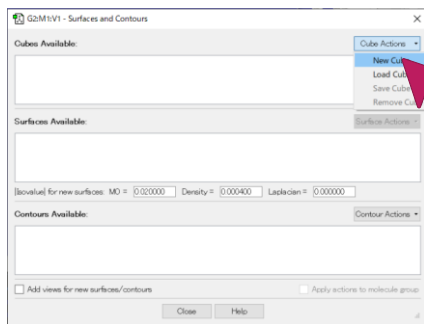
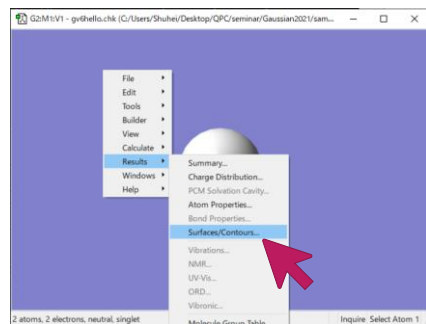
22

1. 右クリック>Calculate
> Gaussian Calculation
Setup
2. 今回はEnergyのままで良い。
構造最適化する場合などは、
Job Typeを変える。
3. Methodのタブから基底関数
を変更する。
4. Previewでインプットファイル
を確認できる。おかしいと
ころが無い確認する。
5. 最後にSubmit





1. 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chkファイルを読み込む。
2. 右クリック> Results>Summaryから結果を見れる。
3. 先ほどと近いエネルギーが得られているだろうか？



→ 背景の色なども変えられるので試してみよう

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。
正確ではないが、C-C間の中央に節がないものを結合性軌道、節があるものを反結合性軌道と数えてよい。

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

	N_B	N_{AB}	結合次数
C_2H_6	計算してみよう		
C_2H_4			
C_2H_2			

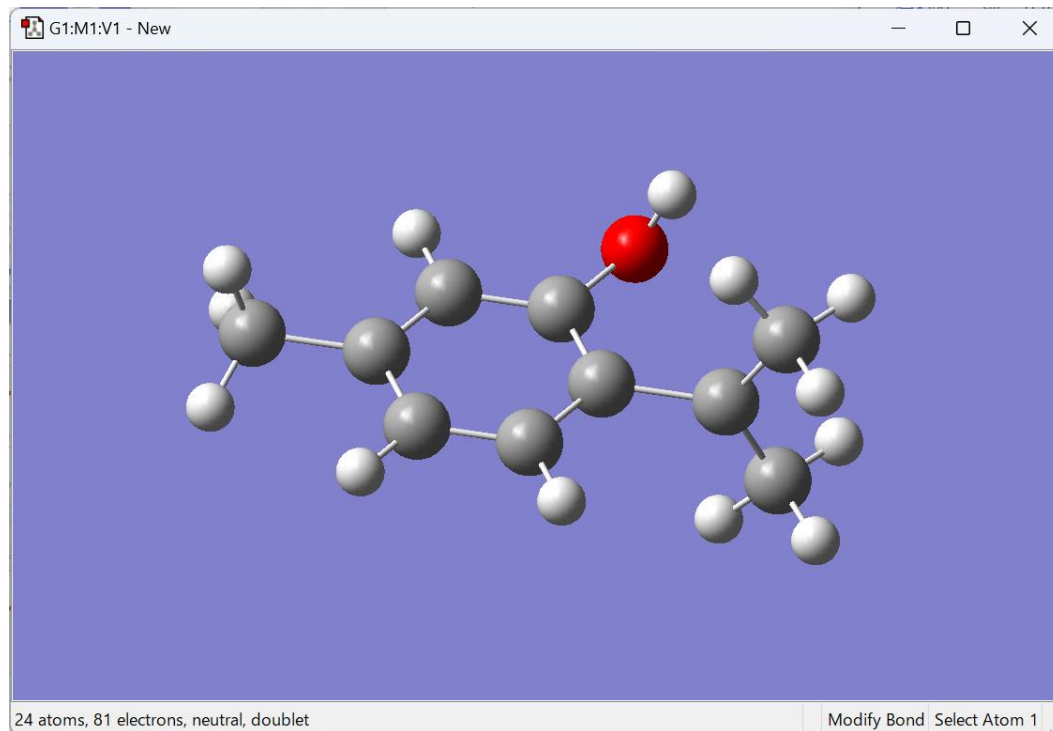
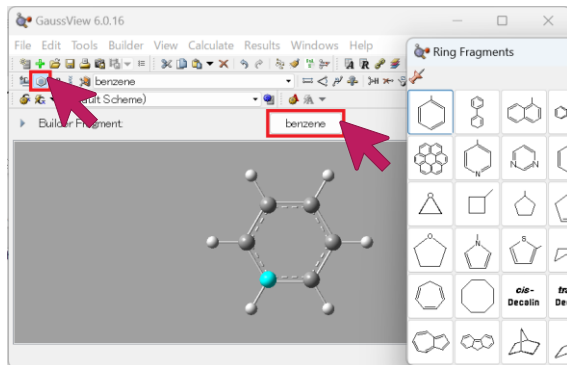
[1] D. A. McQuarrie, J. D. Simon著『マッカーリ・サイモン物理化学 上 分子論的アプローチ』（東京化学同人, 1999）p.370

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

* HF/6-31G(d,p)での計算値。定性的には実験値と一致している。基底関数を増やし、電子相関を取り込んだ手法を採用すれば定量的にも一致すると思われる。なお、ここでは平衡結合長、すなわちエネルギーが最も低くなるただ1点の値を抜き出しているが、量子力学的には核間距離はある決まった距離に固定されているわけではなく、確率的に広がりをもって分布しているはずである（不確定性原理）。従って、核間振動の波動関数を求め、期待値を取ればより実験値に近づくはずである。それでもなお一致しない場合、そもそもハミルトニアンに取り込まれていない要因を検討する必要がある。相対論補正、微細・超微細相互作用、実験における外場の影響、などによる影響が候補に挙げられる。

L-メントールを作り, PM6で構造最適化 (Opt+Freq) しろさい。

- 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

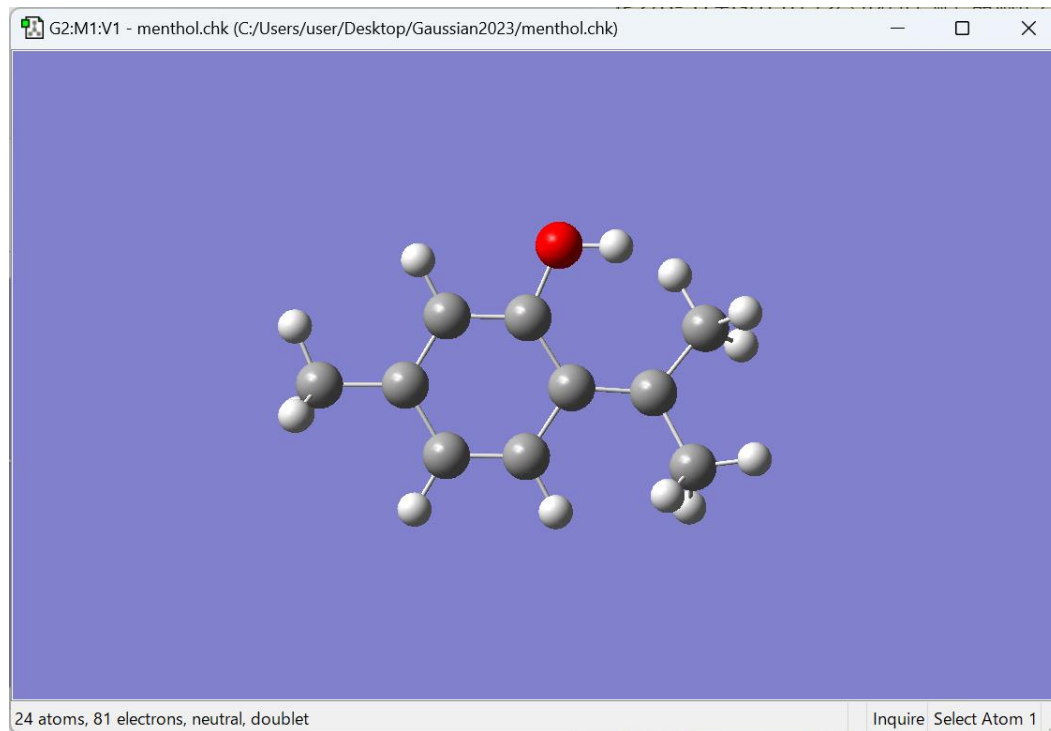


G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

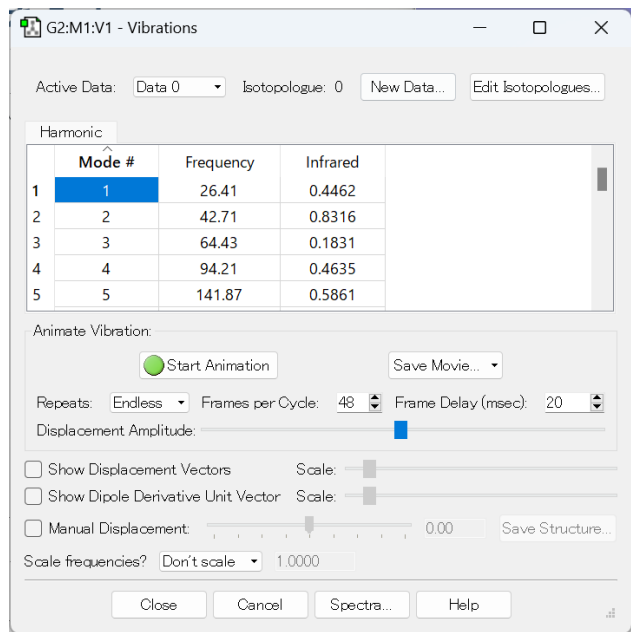
Overview Thermo Opt

Title Card Required		
C:/Users/user/Desktop/Gaussian2023/mentho...		
File Type	.chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	UPM6	
Basis Set	ZDO	
Charge	0	
Spin	Doublet	
Solvation	None	
Electronic Energy	-0.051104	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000007	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	1.863648	Debye
Polarizability (α)	86.841683	a.u.
HyperPolarizability (β)	677.055188	a.u.
Point Group		

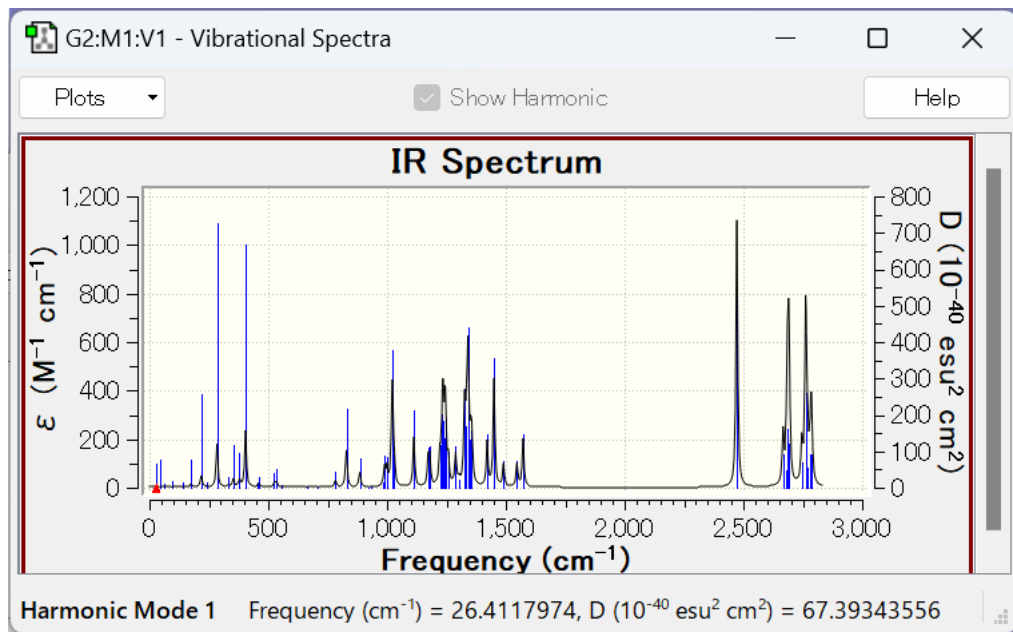
Ok File Help



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る。右図の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ができる。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

The image displays two screenshots of the PubChem website. The left screenshot shows the 'Explore Chemistry' homepage with a search bar containing 'menthol'. A green arrow points to the search bar. The right screenshot shows the 'Menthol (Compound)' page, specifically the '3D Conformer' section. A green arrow points to the 'Save' button in the download menu.

Search Results (Left Screenshot):

Compound	Gene	Taxonomy
MENTHOL	Ment-1	Trichophyton mentagrophytes
Mentholum	Ment-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	

3D Conformer Section (Right Screenshot):

Find Similar 3D Structures

Download

Format	Save	Display
SDF	Save	Display
JSON	Save	Display
XML	Save	Display
ASNT	Save	Display

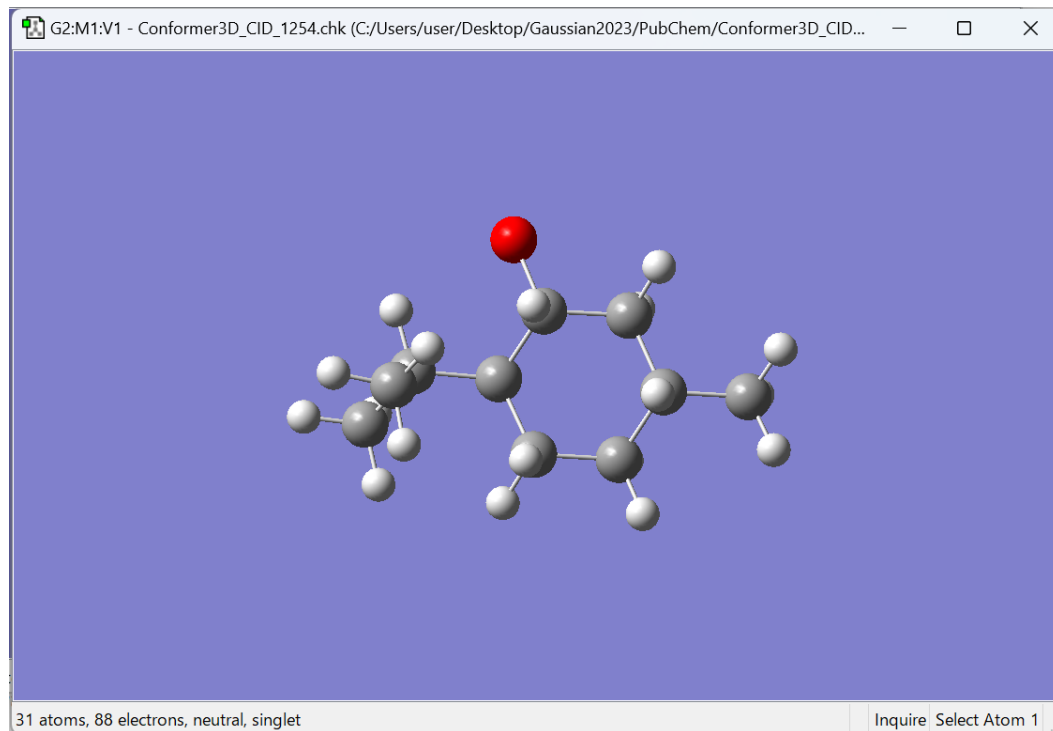
SDF ファイルをGaussViewで開いて同じ計算を行い、自分で作った構造とエネルギーを比べてみよう！

G2:M1:V1 - Gaussian Calculation Summary

Overview Thermo Opt

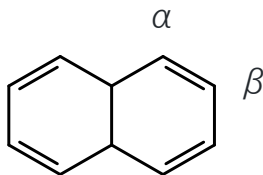
1254		
C:/Users/user/Desktop/Gaussian2023/PubCh...		
File Type	.chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	RPM6	
Basis Set	ZDO	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
Electronic Energy	-0.150799	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000009	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	2.175691	Debye
Polarizability (α)	70.691169	a.u.
HyperPolarizability (β)	55.978579	a.u.
Point Group		

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）を用いて説明した。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。

計算してみよう

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 $\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$ のうち, 我々は p^2 の項のみを扱っている. 相対論補正として p^4 の項を摂動的に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

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

(2.10) 電子ハミルトニアン

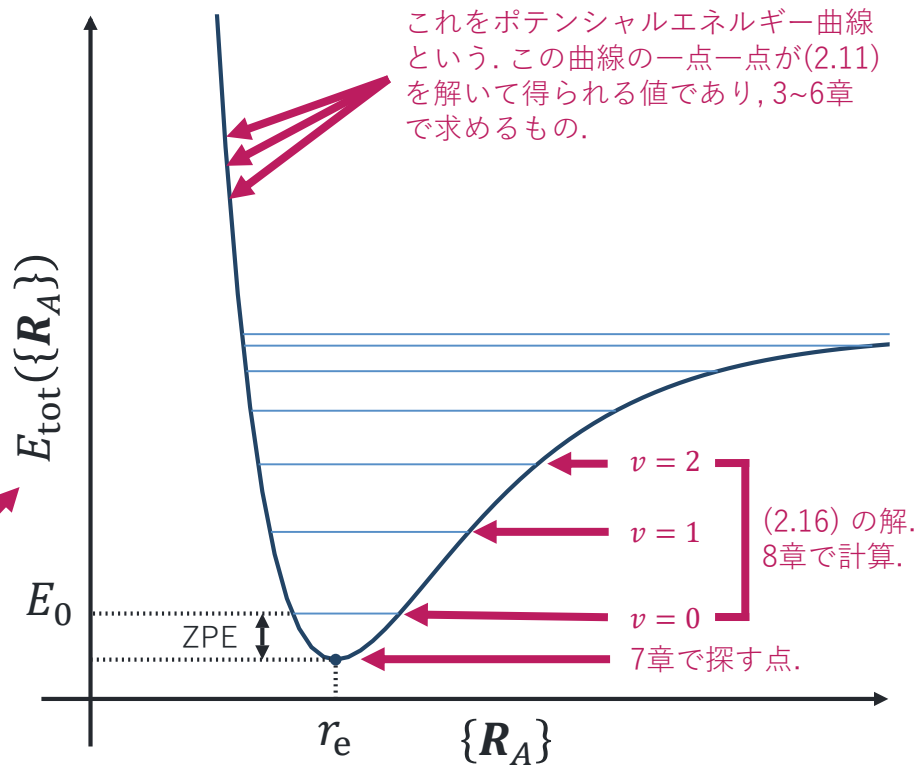
$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

(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?

Wikipediaをはじめとし、よく「HF法には平均場近似が使われている」と言われるが、違和感がある. Hartree-Fock近似を使うと結果的に平均場になるということであって、平均場近似と呼ばれる別の近似を導入しているわけではないだろう.

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.53 (2.37), p.144 (3.110), p.148 (3.133)

Schrödinger方程式

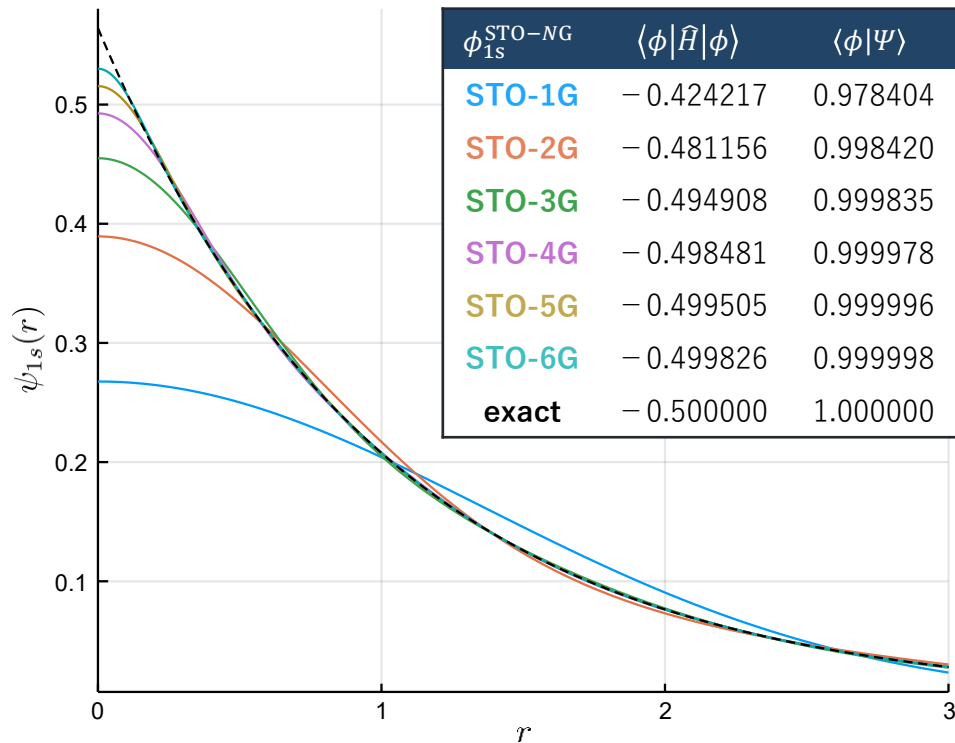
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

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

38

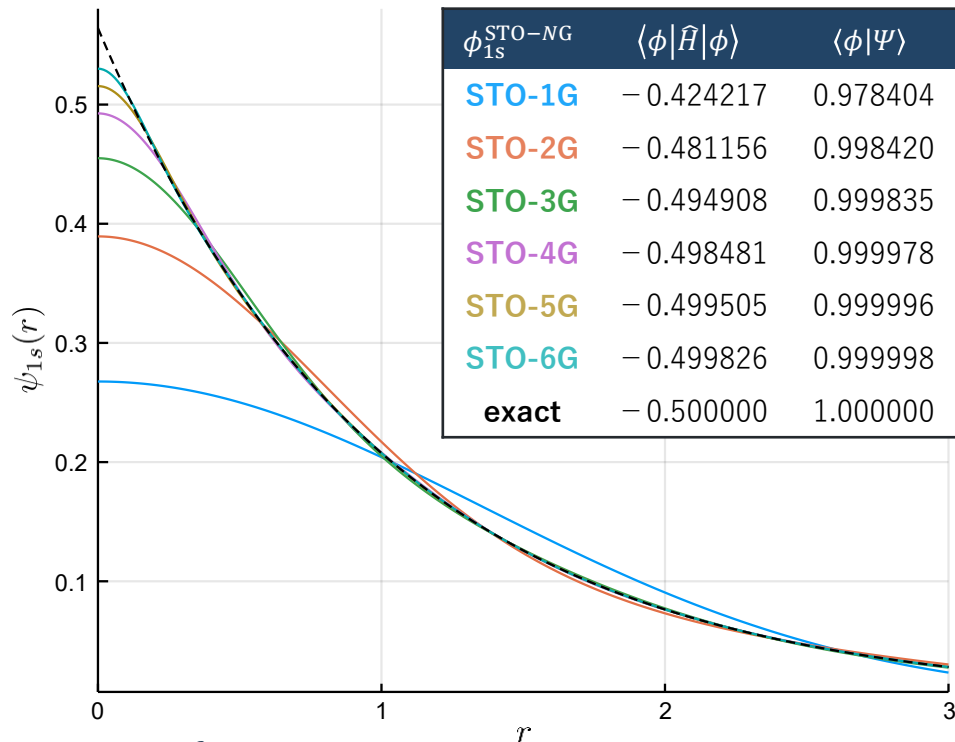
STO- NG の軌道指数 α_i と短縮係数 c_i は水素原子の厳密な波動関数の最小自乗近似として決定されている. 変分的に決定されるわけではない.

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

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>
<https://www.basissetexchange.org/>

軌道指数はどこに書いてあるか？

39

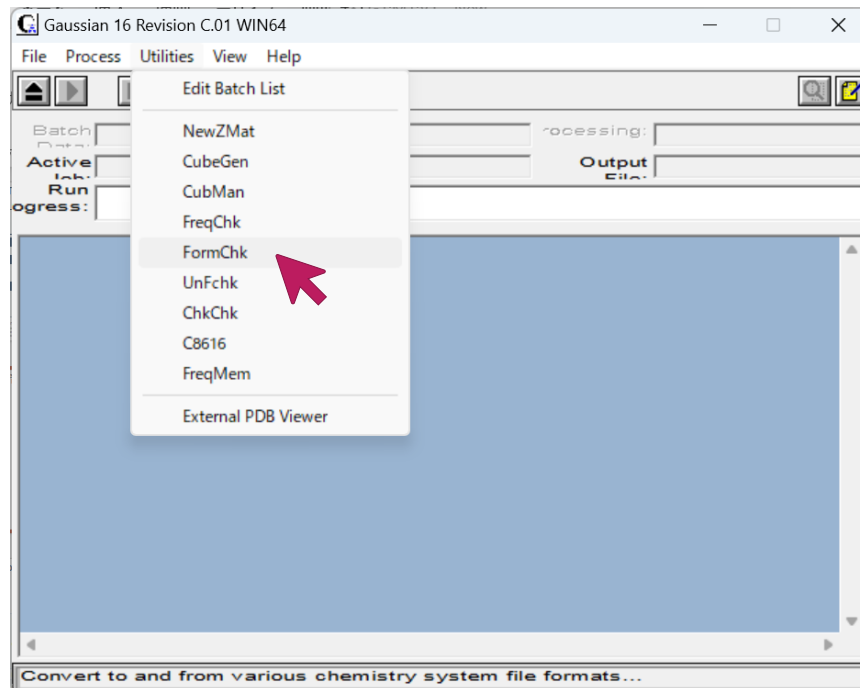
examples/fchk/STO-3G.gjfを実行する.

Gaussianを起動し, Utilities>FormChkをクリックして計算結果のchkファイルを選択すれば, fchファイルが生成される.

fchまたはfchkファイルは人間にも読めるので開いてみよう. 別の指数がかかっている为先ほどの値とは一致しないが, 係数は一致するはずである.

examples/fchk/STO-3G.fchk

```
Primitive exponents      R  N=      6
 3.42525091E+00  6.23913730E-01  1.68855404E-01
 3.42525091E+00  6.23913730E-01  1.68855404E-01
Contraction coefficients      R  N=      6
 1.54328967E-01  5.35328142E-01  4.44634542E-01
 1.54328967E-01  5.35328142E-01  4.44634542E-01
Coordinates of each shell      R  N=      6
 0.00000000E+00  0.00000000E+00  7.00000000E-01
 8.57252759E-17  0.00000000E+00 -7.00000000E-01
```



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

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

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

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！

結果

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

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

examples/fchk内のインプットを計算しなさい.

基底関数の数

次の基底関数では, それぞれ原始Gauss関数と短縮Gauss関数の数が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.

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

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

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

結果

```
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
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

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

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.

H F 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)

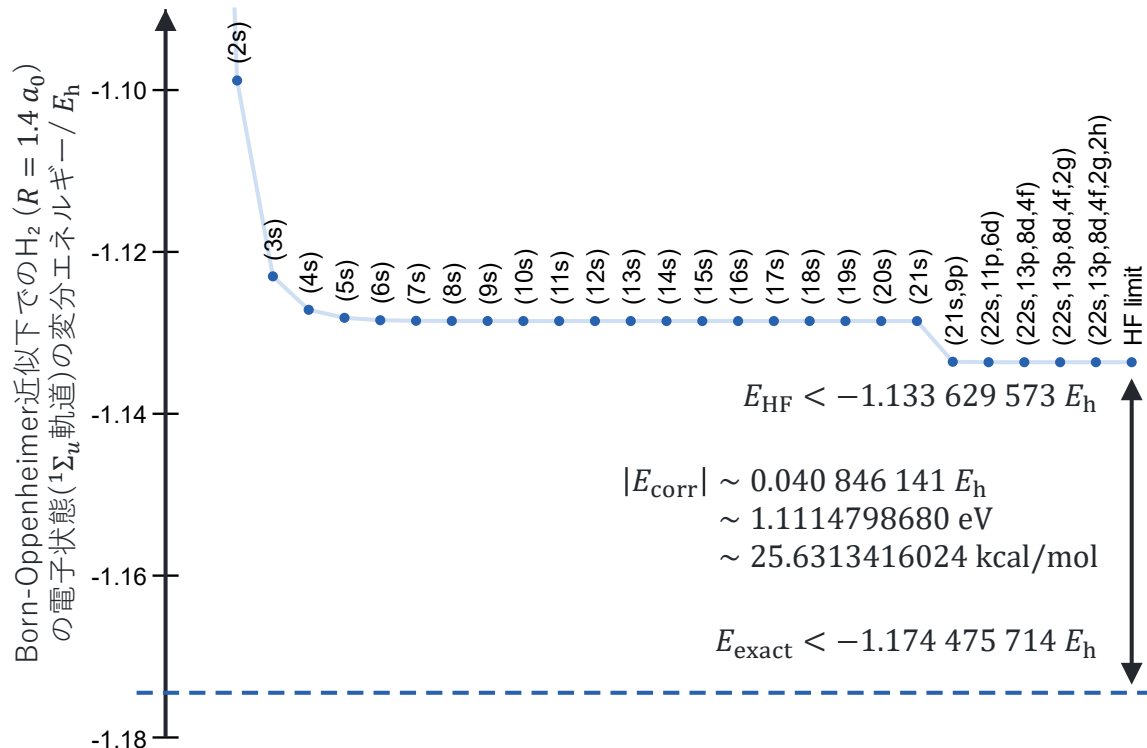
Hartree-Fock極限

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>

CISD/STO-3GがHF/aug-cc-pV6Zに勝ってしまう。
HFで基底関数をリッチにすれば良いわけではない。

入力

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

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

結果

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

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

	HF	CISD
STO-3G	-1.116 714 325	-1.137 275 945
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(dp)	-1.131 284 347	
6-31G(3df3pd)	-1.132 144 451	
6-311G(3df3pd)	-1.133 036 542	
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	

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)

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

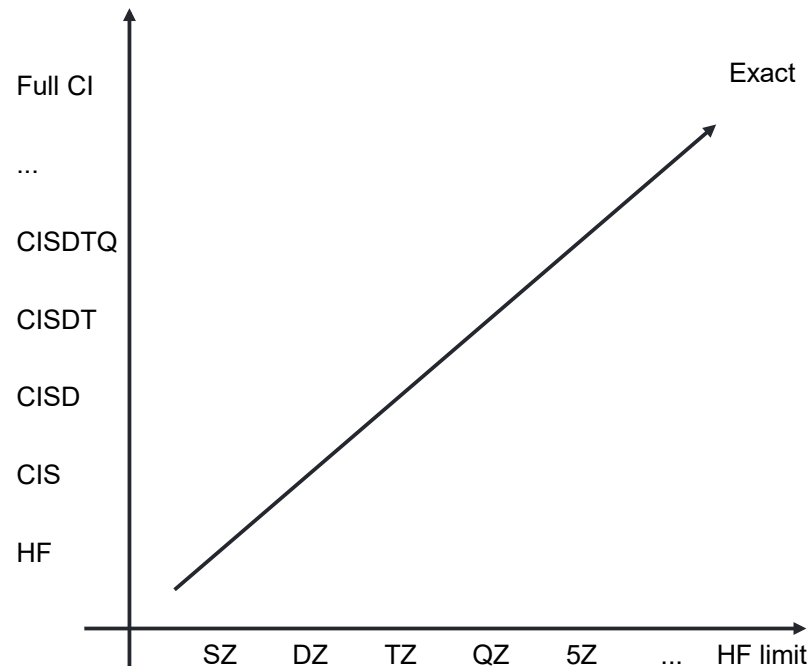
Hartree-Fock法が1つのSlater行列式を試行波動関数とするのに対して, CI法では複数のSlater行列式の線形結合を取る. CIの試行関数は初項にHFの試行関数(基底配置)を含むので, 基底関数が同じならばCI法の方が低いエネルギーを与える.

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！

計算してみよう

入力

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

```
H
```

```
0 2
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

結果

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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	− 0.466 581 850	計算してみよう	
3-21G	− 0.496 198 636		
4-31G	− 0.498 232 909		
6-31G	− 0.498 232 909		
6-31G(d)	− 0.498 232 909		
6-31G(d,p)	− 0.498 232 909		
6-31G(3df,3pd)	− 0.498 504 370		
6-311G(3df,3pd)	− 0.499 809 815		
aug-cc-pVDZ	計算してみよう		
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
aug-cc-pV5Z			
aug-cc-pV6Z			
厳密解	− 0.500 000 000		

水素分子イオン H_2^+ におけるHF極限・電子相関

48

計算してみよう

入力

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

```
H2+
```

```
1 2
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 2.0
```

結果

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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	-0.582 695 369	計算してみよう	
3-21G	-0.583 149 483		
4-31G	-0.584 036 393		
6-31G	-0.584 036 393		
6-31G(d)	-0.584 036 393		
6-31G(d,p)	-0.594 355 331		
6-31G(3df,3pd)	-0.600 903 188		
6-311G(3df,3pd)	-0.602 206 809	計算してみよう	
aug-cc-pVDZ			
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
aug-cc-pV5Z			
aug-cc-pV6Z			
厳密解	-0.602 634 619		

水素分子H₂における電子相関

49

計算してみよう

入力

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

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 1.4
```

結果

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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	-1.116 714 325	計算してみよう	
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		
6-31G(d,p)	-1.131 284 347		
6-31G(3df,3pd)	-1.132 144 451		
6-311G(3df,3pd)	-1.133 036 542	計算してみよう	
aug-cc-pVDZ			
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
aug-cc-pV5Z			
aug-cc-pV6Z			
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.

H F 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>

窒素分子N₂におけるHF極限・電子相関

50

N₂はH₂よりも相関エネルギーの割合は小さい。

入力

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

```
N2
```

```
0 1
```

```
N 0.0 0.0 0.0
```

```
N 0.0 0.0 2.068
```

結果

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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	-107.494 925 302	計算してみよう	
3-21G	-108.300 538 196		
4-31G	-108.753 910 167		
6-31G	-108.867 914 942		
6-31G(d)	-108.943 064 457		
6-31G(d,p)	-108.943 064 457		
6-31G(3df,3pd)	-108.958 922 545		
6-311G(3df,3pd)	-108.980 729 489	計算してみよう	
aug-cc-pVDZ			
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
aug-cc-pV5Z			
aug-cc-pV6Z			
HF極限	-108.993 825 7	最良変分	-109.542 7

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.

H F 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> より孫引き

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

Full CI法

計算コストの理由からあまり使われない。

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

CIよりも低いエネルギーを与えるが、計算コストが大きい。

➡ 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		

いろいろな手法を使ってみよう

52

基底関数を変えて計算してみよう。

HF/STO-3Gを書き換えればよい。 HF→CID→CISD
は単調に下がる

入力

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	計算してみよう	
CCSD	計算してみよう	
MP2	計算してみよう	
MP3	計算してみよう	
MP4	計算してみよう	
B3LYP	計算してみよう	
HF極限	-1.165 153 434	-1.133 629 573
最良変分	-1.174 475 714	-1.174 475 714

基底関数：<https://gaussian.com/basissets>

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.

H F 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)

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
```

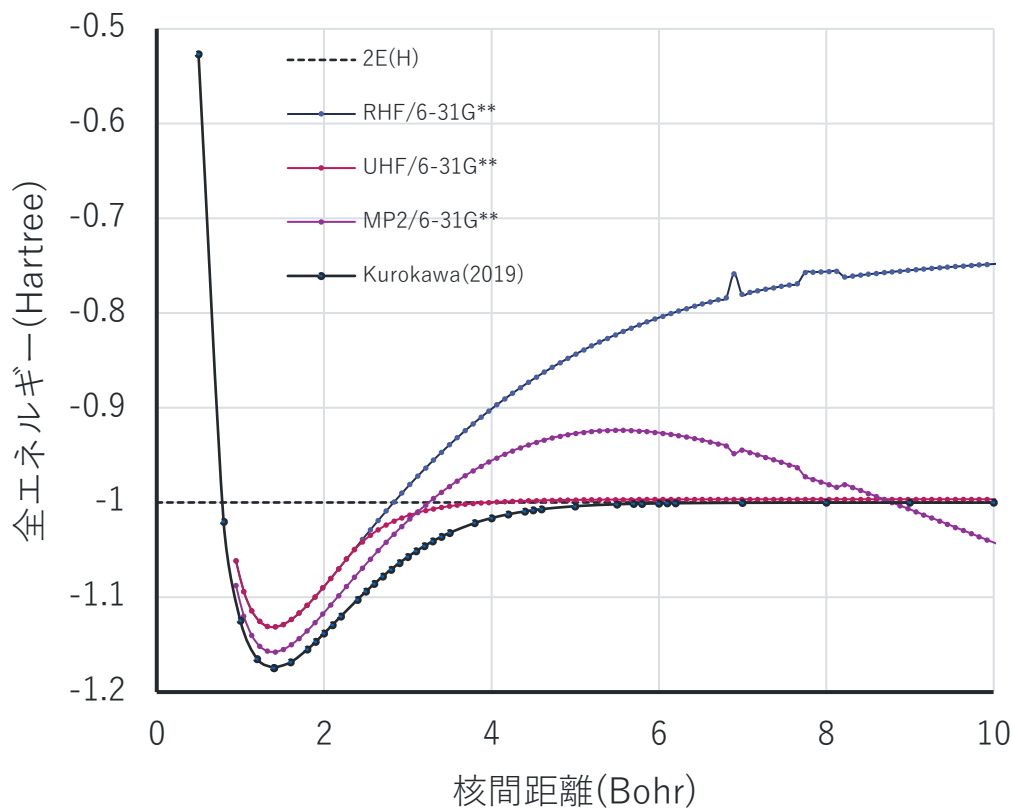
```
H 1 R1
```

```
Variables:
```

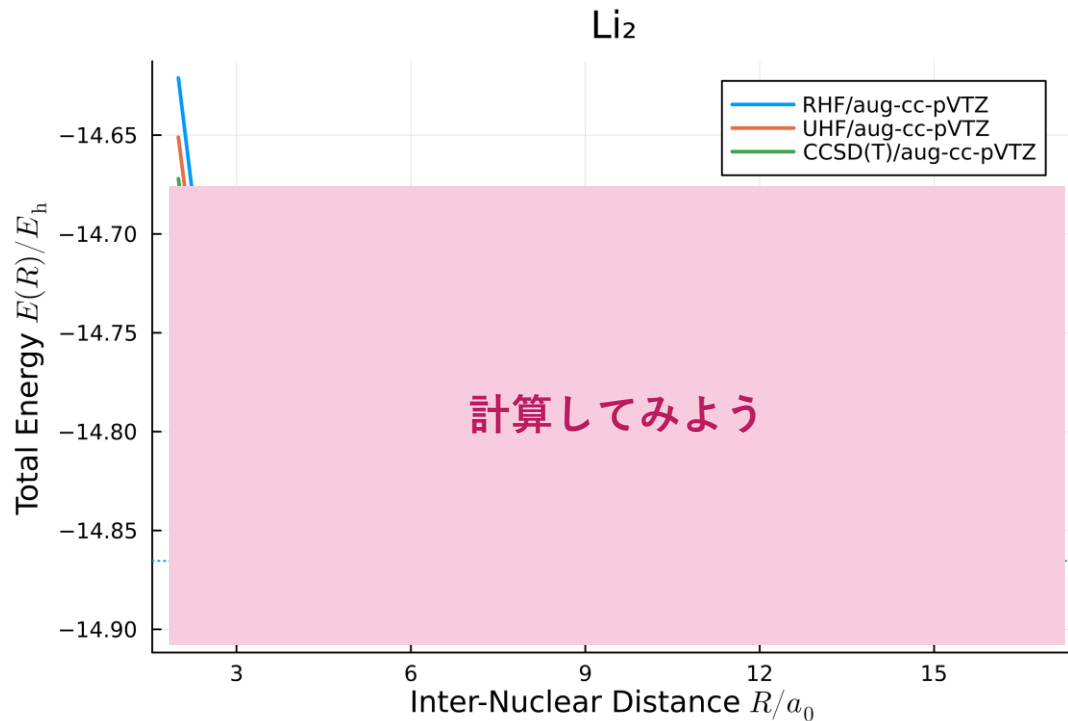
```
R1 0.5 95 0.1
```

結果

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



p.183より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。」が挙げられていた。つまりLi₂ → 2Li でもH₂ → 2H と同様の問題が生じるはずである。これを検証せよ。基底関数にはaug-cc-pVTZを用いよ。



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。

水素分子H₂におけるDFT汎関数の比較

DFTは変分原理に従わないが、HFよりは厳密解に近そうな値を出している。異なる分子や構造同士のエネルギー差で議論すればよい。

56

H ₂ , $R = 1.4a_0$	B3LYP	CAM-B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	HSEH1PBE	WB97XD	APFD
STO-3G	計算してみよう	-1.156 144 304	-1.165 225 591	-1.161 029 506	-1.154 593 815	-1.162 973 658	-1.158 795 982
3-21G		-1.161 893 975	-1.170 141 657	-1.165 947 841	-1.159 811 591	-1.167 361 088	-1.163 928 572
4-31G		-1.166 765 242	-1.174 558 909	-1.170 345 624	-1.164 135 185	-1.171 929 746	-1.168 266 985
6-31G		-1.166 765 242	-1.174 558 909	-1.170 345 624	-1.164 135 185	-1.171 929 746	-1.168 266 985
6-31G(d)		-1.166 765 242	-1.174 558 909	-1.170 345 624	-1.164 135 185	-1.171 929 746	-1.168 266 985
6-31G(d,p)		-1.170 045 748	-1.177 512 175	-1.173 418 624	-1.167 272 634	-1.175 073 688	-1.171 341 579
6-31G(3df,3pd)		-1.170 532 814	-1.177 941 761	-1.173 875 506	-1.167 693 942	-1.175 572 008	-1.171 761 348
6-311G(3df,3pd)		-1.171 605 721	-1.178 956 828	-1.174 957 279	-1.168 685 594	-1.176 591 542	-1.172 784 561
最良変分	-1.174 475 714	-1.174 475 714	-1.174 475 714	-1.174 475 714	-1.174 475 714	-1.174 475 714	-1.174 475 714

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, $R = 1.4 a_0$, 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：Kurokawa, Y., Nakashima, H., & Nakatsuji, H. (2005). *Physical Review A*, **72**(6), 062502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.062502>

窒素分子N₂におけるDFT汎関数の比較

57

N ₂ , $R = 2.068a_0$	B3LYP	CAM-B3LYP	B3PW91	MPW1PW91	HSEH1PBE	WB97XD	APFD
STO-3G	計算してみよう	-107.983 531	-108.007 429	-108.024 589	-107.944 733	-108.020 375	-107.965 464
3-21G		-108.843 841	-108.844 834	-108.856 950	-108.775 726	-108.854 666	-108.798 010
4-31G		-109.307 271	-109.306 777	-109.319 412	-109.237 973	-109.314 539	-109.260 172
6-31G		-109.422 180	-109.421 892	-109.434 849	-109.353 289	-109.429 009	-109.375 631
6-31G(d)		-109.479 028	-109.476 799	-109.490 985	-109.409 932	-109.484 887	-109.431 585
6-31G(d,p)		-109.479 028	-109.476 799	-109.490 985	-109.409 932	-109.484 887	-109.431 585
6-31G(3df,3pd)		-109.492 660	-109.489 818	-109.504 139	-109.422 879	-109.497 693	-109.444 599
6-311G(3df,3pd)		-109.520 472	-109.515 434	-109.529 342	-109.447 799	-109.523 816	-109.469 532
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

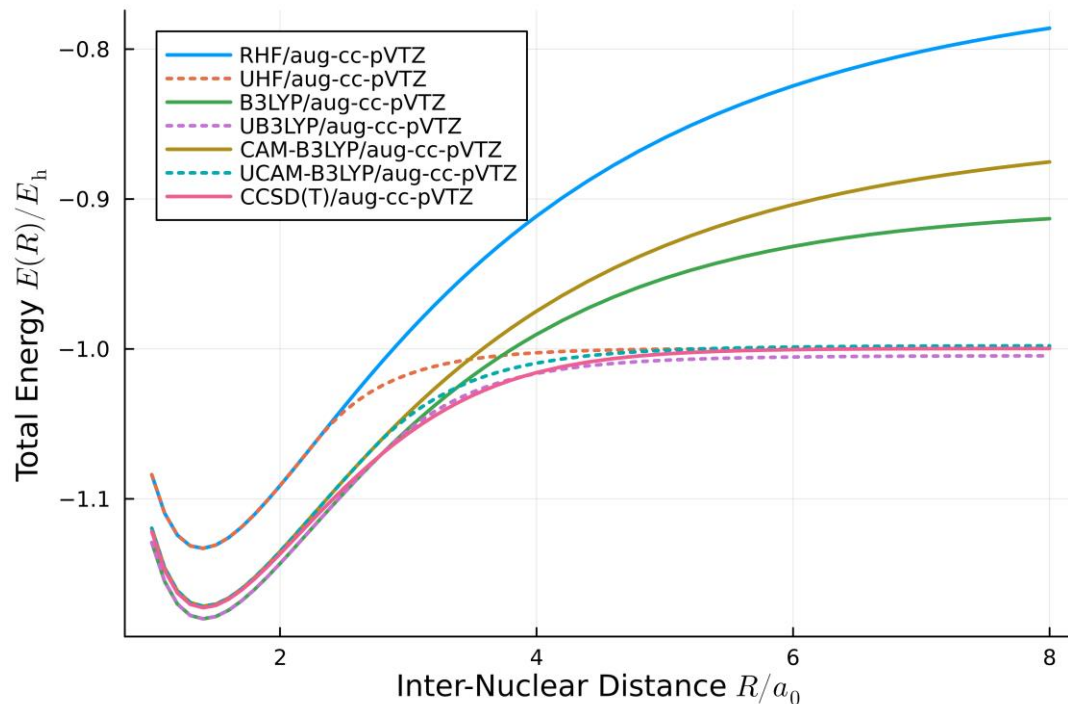
基底関数： <https://gaussian.com/basissets>

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

計算詳細： N₂, $R = 2.068 a_0$, 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>

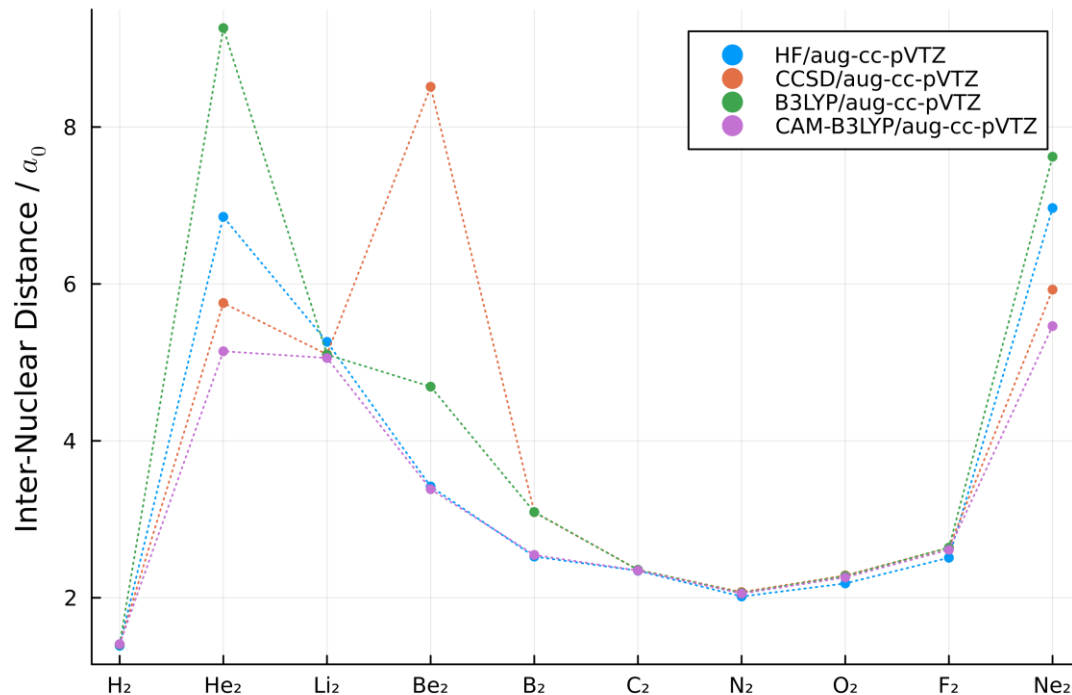
H₂のPECの描写においてB3LYPやその改良版であるCAM-B3LYPを用いてもRHFと同様の問題が生じる. 非制限版であるUB3LYPやUCAM-B3LYPを使用すれば問題を回避でき, より正確なPECが得られる. このように, HF法を使ってテスト計算をしておくことによって, DFTを使用する際の問題を回避できることもある.



様々な汎関数が考案され, 改良が進められている. 例えば先ほどのCAM-B3LYPはB3LYPに長距離補正を与えたものである. また, 次のキーワードによって分散力補正を与えることができる.

‘EmpiricalDispersion=GD3BJ’

これは水素結合や弱い相互作用によって形作られるような系において有効であるとされる. たしかに, He_2 や Ne_2 のようなファンデルワールス分子において, CAM-B3LYPはB3LYPよりも正確な平衡結合長を与えている.



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。

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

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

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

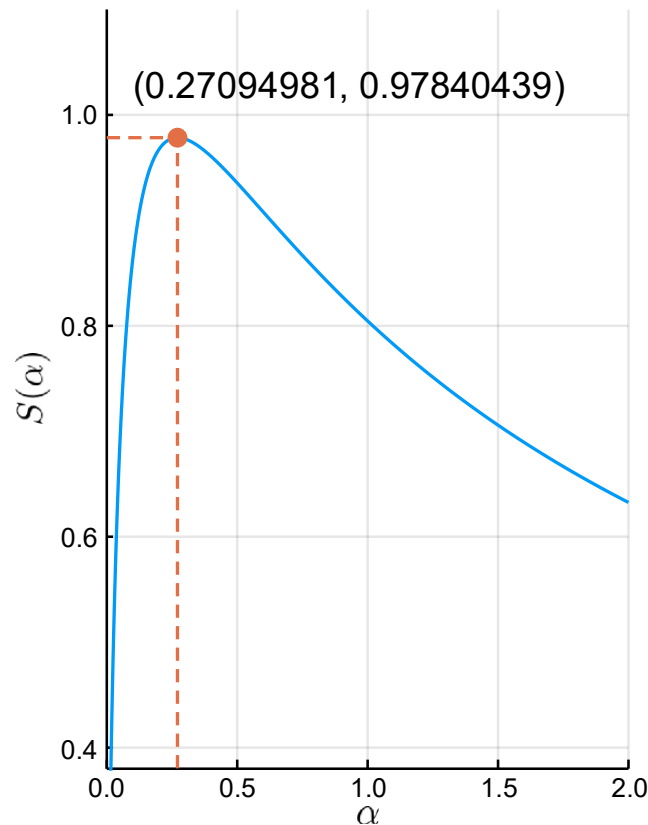
$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \exp(-r/a_0) \quad (2)$$

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

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](#)



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*****
C
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

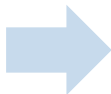
      END
```

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

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		0.1000000000D+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

(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

69

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
```

...

手続き6~10

70

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)	$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^*$

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+01
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
```