

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

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。

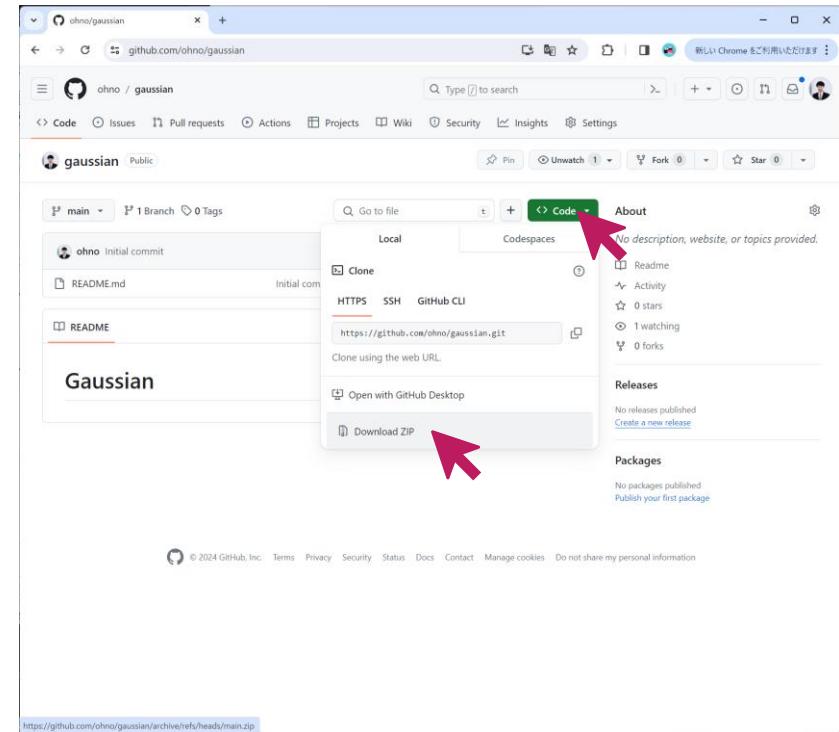
<https://github.com/ohno/gaussian>

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。



著作権について

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](#) 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・熒光, 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, ヘッシャン, 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

我々は何がしたいのか？



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、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。

Hartree-Fock法は時代遅れでは？

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を用い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, A.E. 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	HF, CI, MP, CC, CASSCF, etc.	講習会 の内容
第一原理分子軌道法 <i>ab initio</i> MO		
密度汎関数法 DFT	(汎関数) B3LYP, etc.	Gaussian , GAMESS, SMASH, Firefly, Molpro, Q-Chem, 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.

インプットファイルの比較

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/gamess.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 a₀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。

gjfファイル

`sample.gjf`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

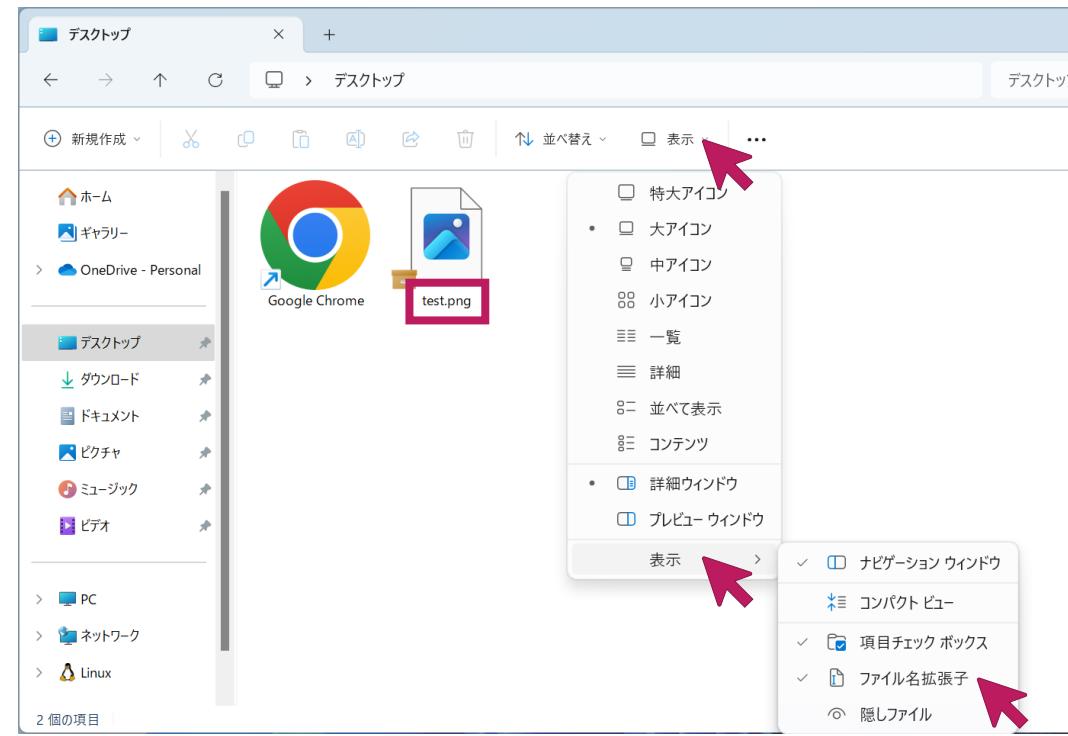
計算結果。`.out`が使われることもある。エネルギーや分子構造などの情報を持っている。

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。



インプットファイルの書き方

14

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

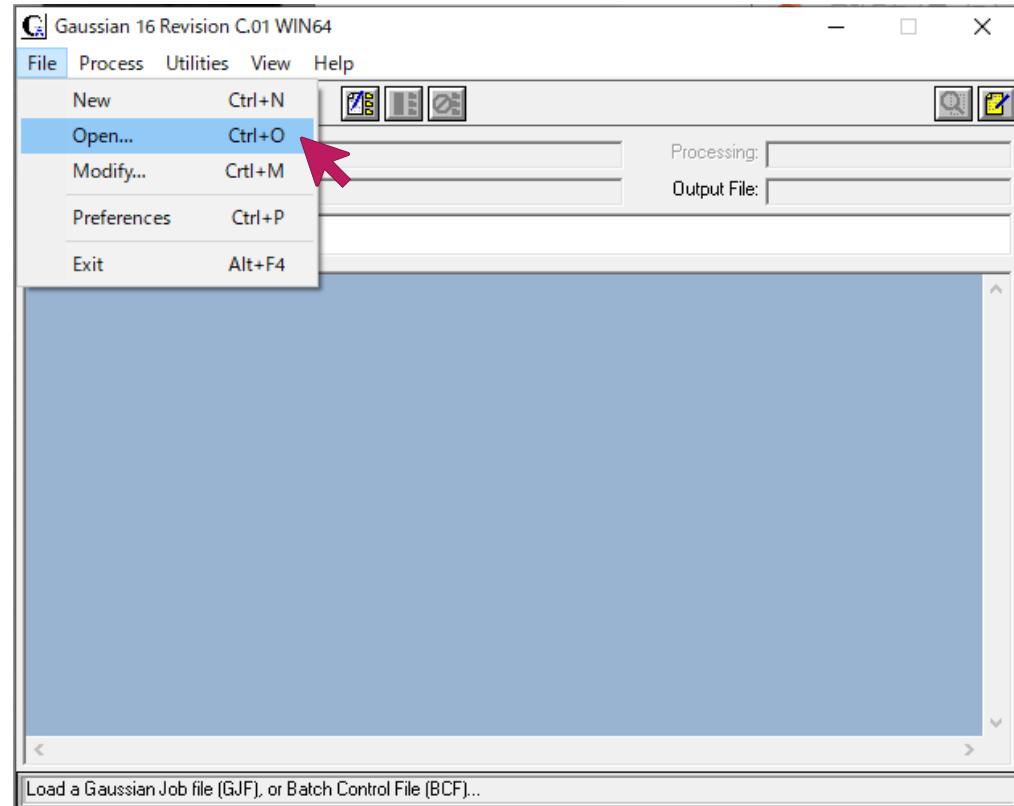
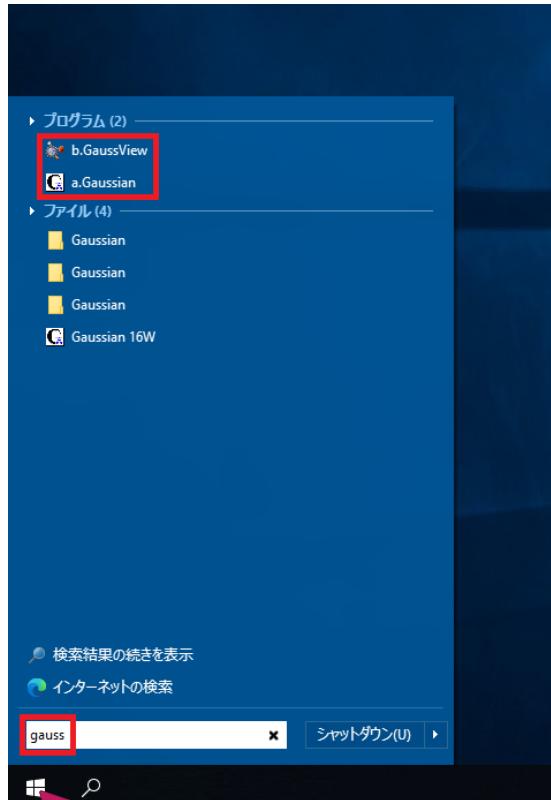
手法・基底関数・ジョブタイプの一覧はホームページ (Gaussian日本語マニュアル) を参照

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

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

https://www.hpc.co.jp/chem/software/gaussian/help/basis_sets/

Gaussian16の起動方法



計算の流し方

16

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.

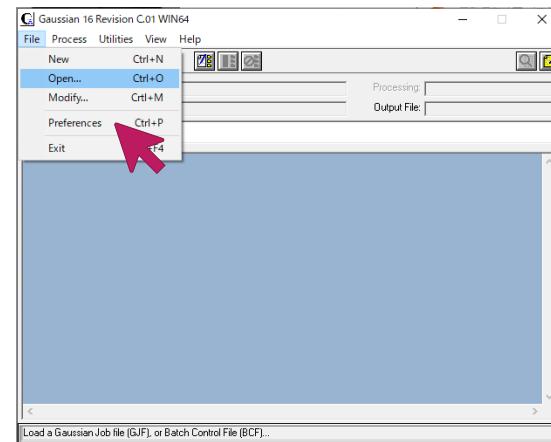
examples/hello.gjf

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

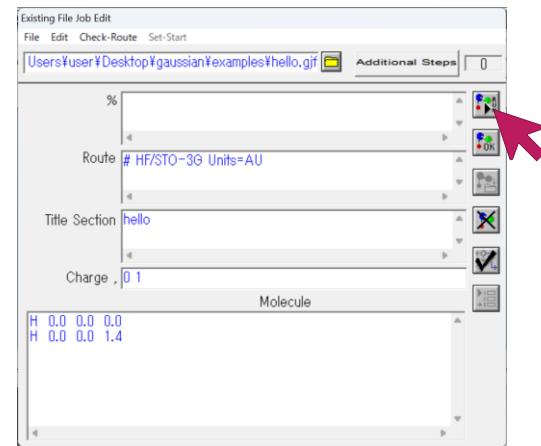
hello

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.



結果の読み方 (1/2)

17

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

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

Unable to Open any file for archive entry.
1|1|UNPC-SURFACE|LAPTOP4|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=EM64W-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.|

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

HF/STO-3G Units=AU

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

最終行. 正常終了している.

CPU時間 = CPUの数に依存
経過時間 = かかった時間

結果まとめ

バージョン情報・引用方法

指定した手法など

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 \AA に変換されている.

結果の読み方 (2/2)

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

$E_{\text{tot}} = -1.11671432518 E_{\text{h}}$
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 0.00000
2	H 0.00000

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
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H₂のエネルギー

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

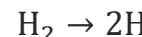
という値から何を感じ取れるだろうか？

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H₂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。H₂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否かを判断することはできない。これは7章で述べる。

演習：最小基底

20

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

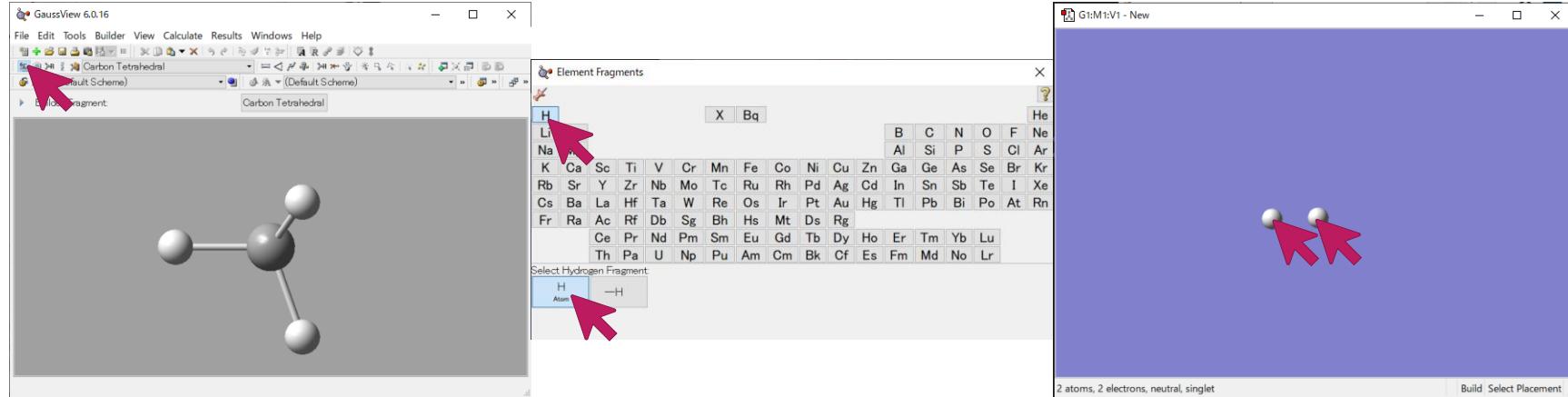
```
grep "SCF Done" *.out
```

HF/STO-3GによるH₂の一点計算：エネルギー $-E_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$

核間距離 R/a_0	ザボ 表3.2 [1]	Gaussian16
1.32	- 1.117 31	
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

計算してみよう

GaussView6の使い方

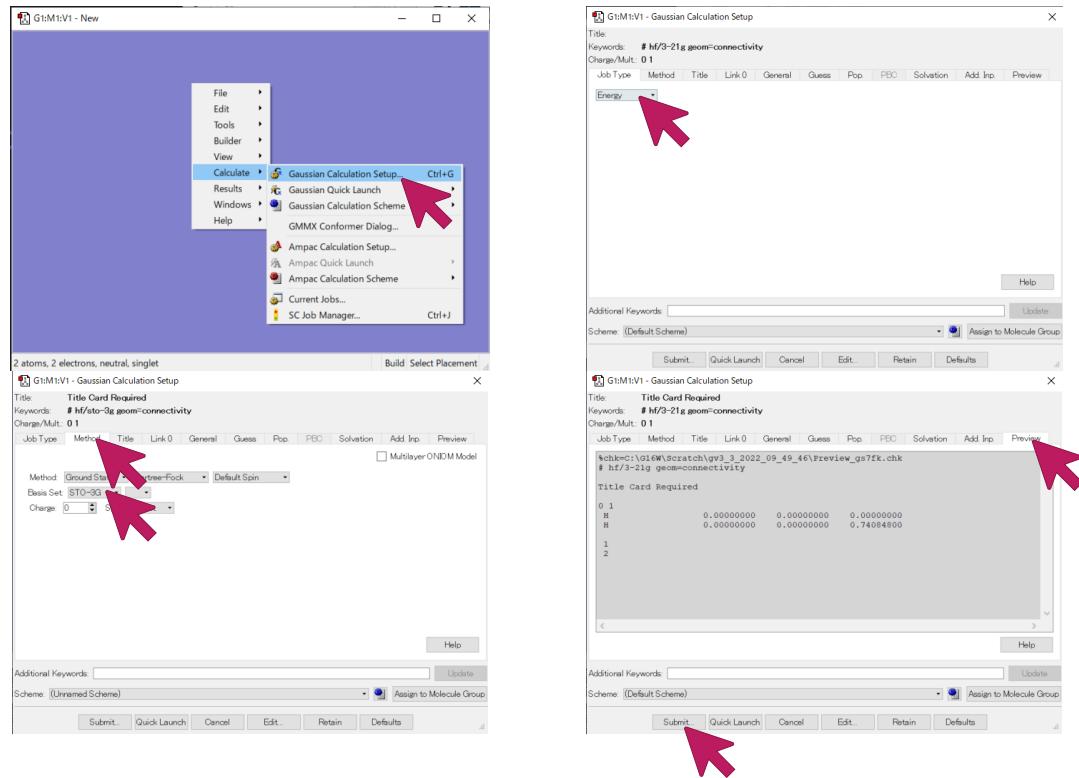


最初にメタンCH₄が表示されているが、この画面は絵の具を出すパレットのようなものである。実際に絵を描くキャンバスは紫色の画面であり、ここに計算対象の分子を作っていく。まずは水素分子H₂を作ってみよう！核間距離は右クリック>Builder>Modify Bondをクリックして2つのHをダブルクリックすれば調整できる。オングストームで指定する必要があるので $1.4 a_0 = 1.4 \times 0.5291772083 \text{ \AA} = 0.74084809162 \text{ \AA}$ を指定する。

計算のセットアップ

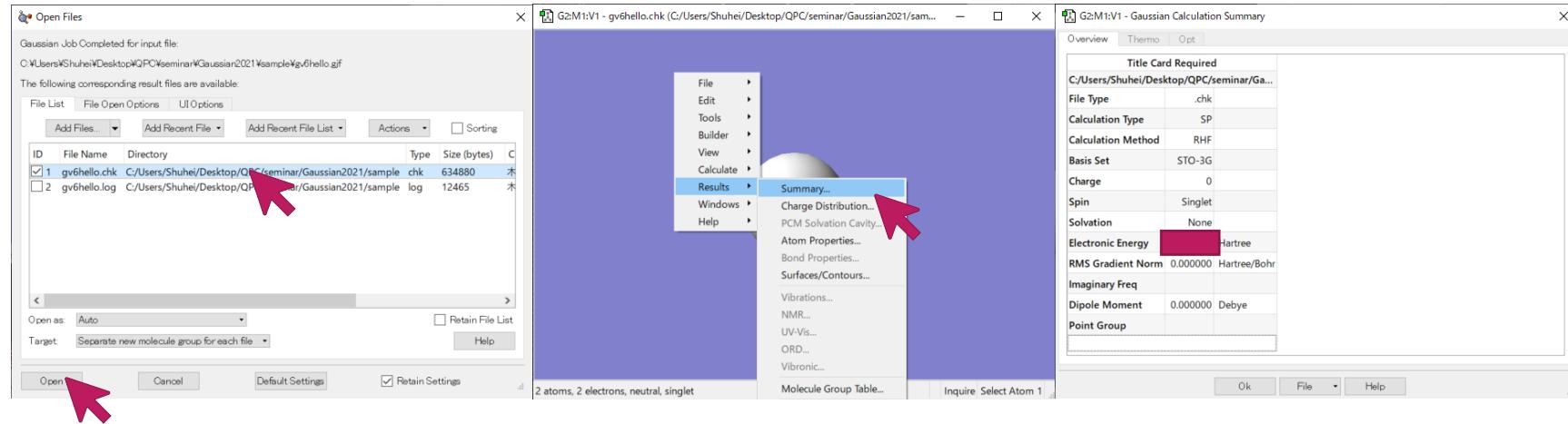
22

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
ころが無いか確認する.
5. 最後にSubmit



結果の見方

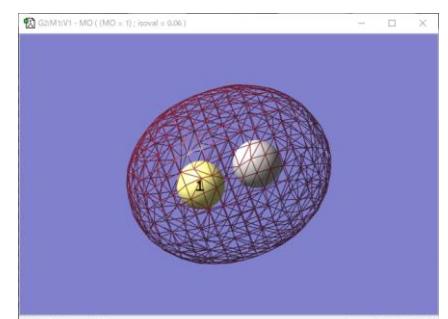
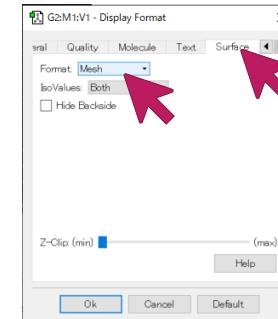
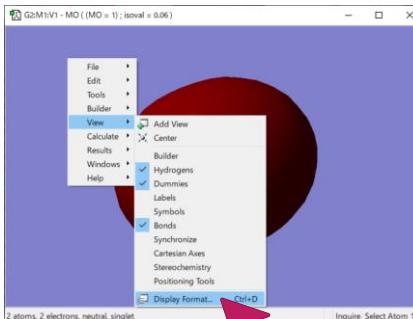
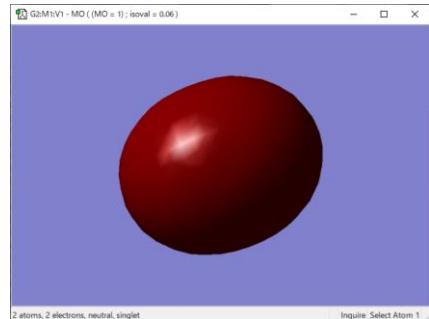
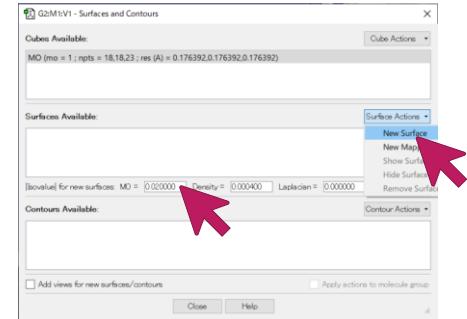
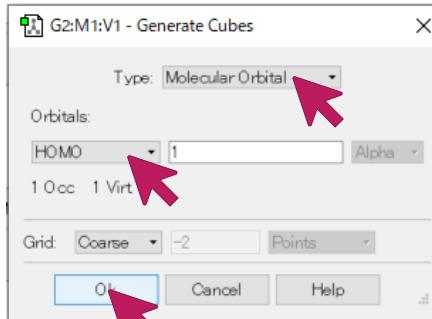
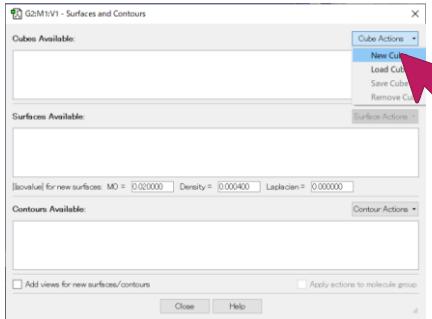
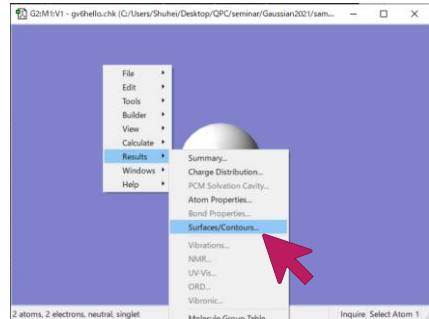
23



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？

軌道の可視化

24



→ 背景の色なども変えられるので試してみよう

演習：結合次数

examples/bond内のファイルを用いて計算を実行し,
 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ 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		1.5360
C_2H_4	計算してみよう	1.3390
C_2H_2		1.2026

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

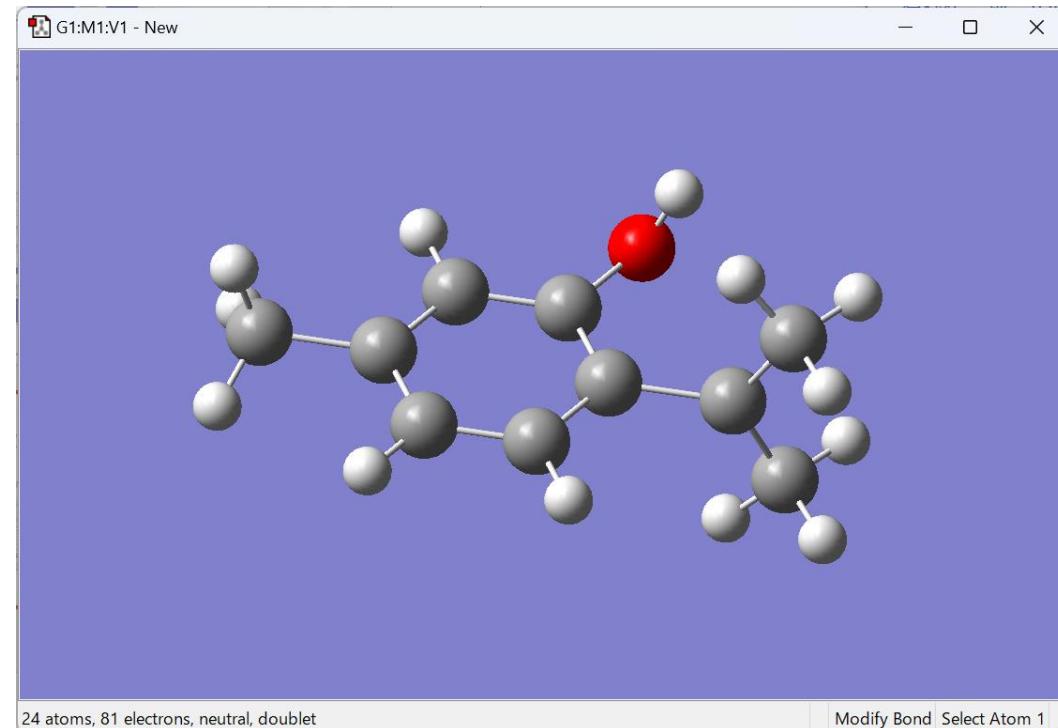
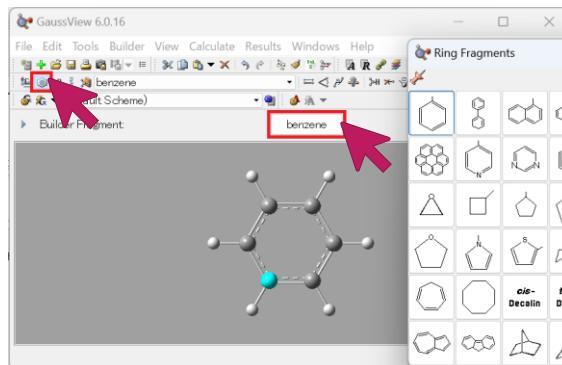
* HF-6-31G(d,p)での計算値. 定性的には実験値と一致している. 基底関数を増やし, 電子相関を取り込んだ手法を採用すれば定量的にも一致すると思われる. なお, ここでは平衡結合長, すなわちエネルギーが最も低くなるただ1点の値を抜き出しているが, 量子力学的には核間距離はある決まった距離に固定されているわけではなく, 確率的に広がりをもって分布しているはずである(不確定性原理). 従って, 核間振動の波動関数を求め, 期待値を取ればより実験値に近づくはずである. それでもなお一致しない場合, そもそもハミルトニアンに取り込まれていない要因を検討する必要がある. 相対論補正, 微細・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

演習：分子モデリング

26

L-メントールを作り、PM6で構造最適化（Opt+Freq）しなさい。

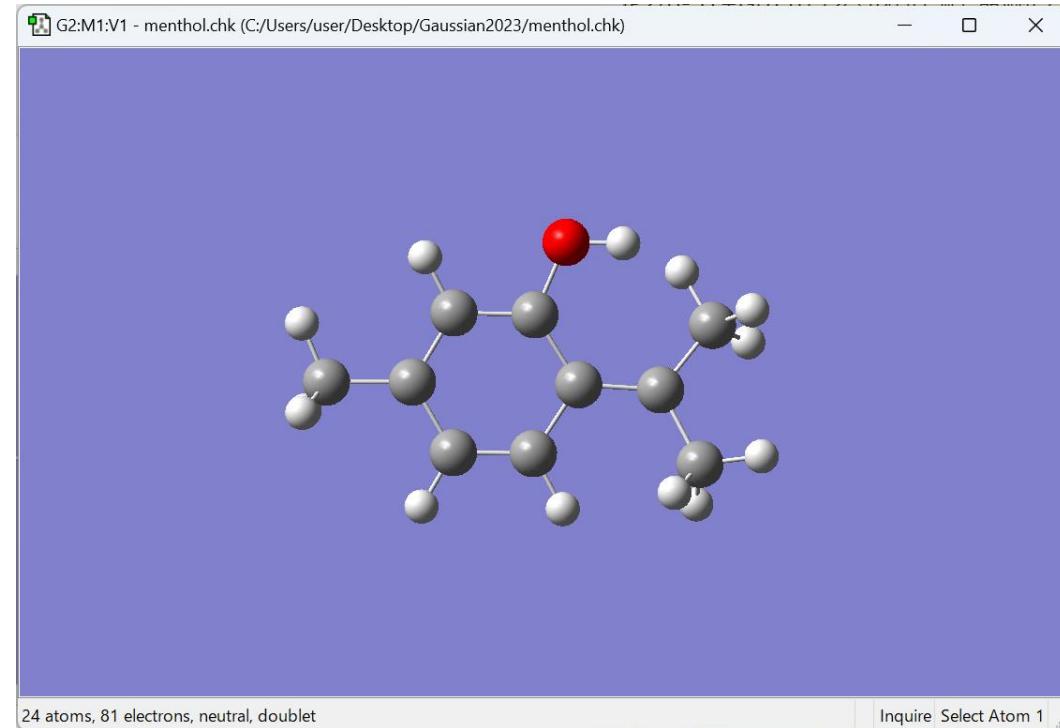
- ドラッグで角度を変える
- Ctrl + ドラッグで拡大
- Shift + ドラッグで平行移動



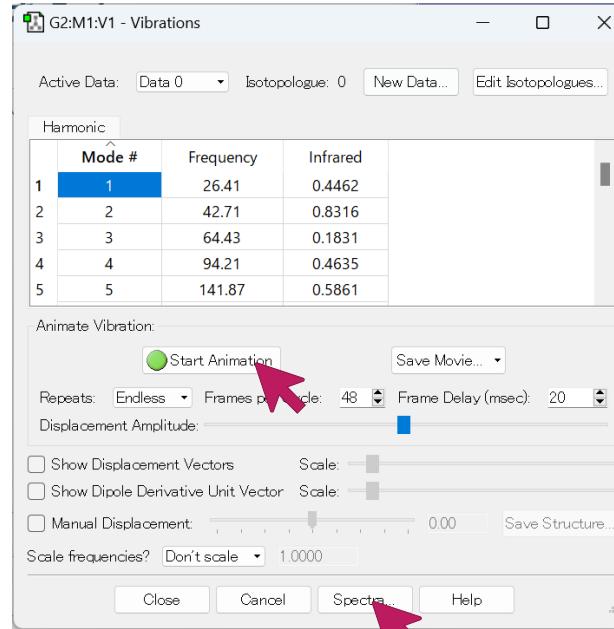
結果 1/2

27

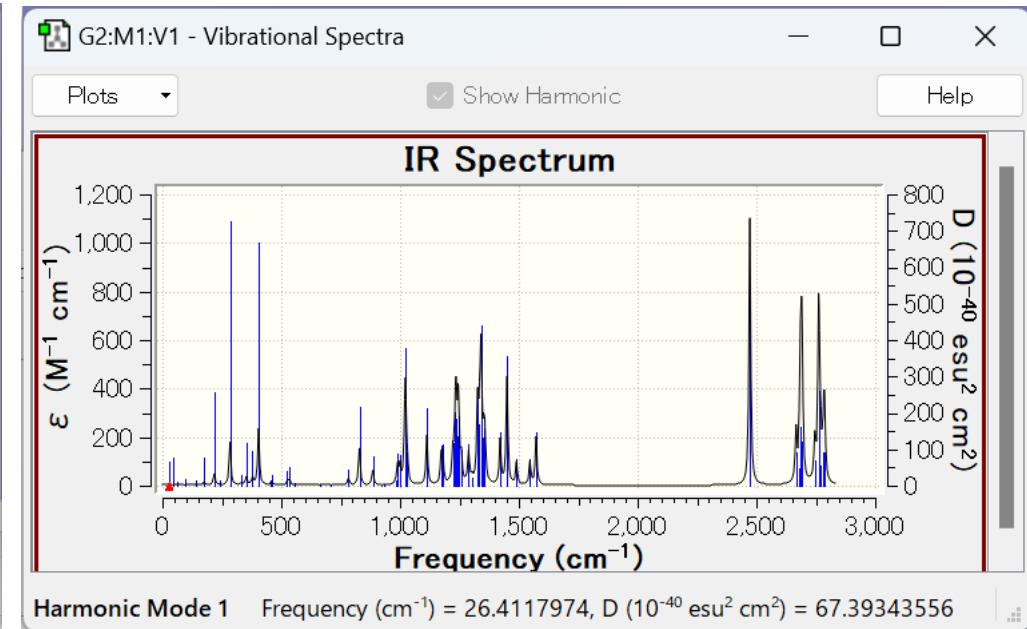
Title Card Required		
C:/Users/user/Desktop/Gaussian2023/mentho...		
File Type	.chk	
Calculation Type	FREQ	
Calculation Method	UPM6	
Basis Set	ZDO	
Charge	0	
Spin	Doublet	
Solvation	None	
Electronic Energy	-0.051104	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000007	Hartree/Bohr
Imaginary Freq	0	
Dipole Moment	1.863648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



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

演習：PubChem

30

The image shows two screenshots of the PubChem website. The left screenshot shows the search results for 'menthol' in the 'Compound' search bar. The right screenshot shows the '3D Conformer' page for Menthol (CID 1254), with a modal dialog for download options. A green arrow points to the 'menthol' search term in the search bar, and another green arrow points to the 'Save' button in the download dialog.

PubChem

Explore Chemistry

Quickly find chemical information from authoritative sources

menthol

Compound Gene Taxonomy

MENTHOL

Mentholum

MENTHOL (II)

MENTHOL (MART.)

MENTHOL, UNSPECIFIED

MENTHOL (USP MONOGRAPH)

MENTHOL, UNSPECIFIED FORM

MENTHOL COMPONENT OF SALO...

Menthyl racemic

Menthyl acetacetate

114M Compounds

See More Statistics >

1.2 3D Conformer

PubChem

Find Similar 3D Structure

Interactive Chemical Structure Model

- Ball and Stick
- Sticks
- Wire-Frame
- Space-Filling
- Show Hydrogens
- Animate

PubChem

2 Names and Identifiers

2.1 Computed Descriptors

2.1.1 IUPAC Name

Download

SDF Save Display

JSON Save Display

XML Save Display

ASNT Save Display

CONTENTS

1 Structures

2 Names and Identifiers

3 Chemical and Physical Properties

4 Spectral Information

5 Related Records

6 Chemical Vendors

7 Drug and Medication Information

8 Food Additives and Ingredients

9 Pharmacology and Biochemistry

10 Use and Manufacturing

11 Identification

12 Safety and Hazards

13 Toxicity

14 Associated Disorders and Diseases

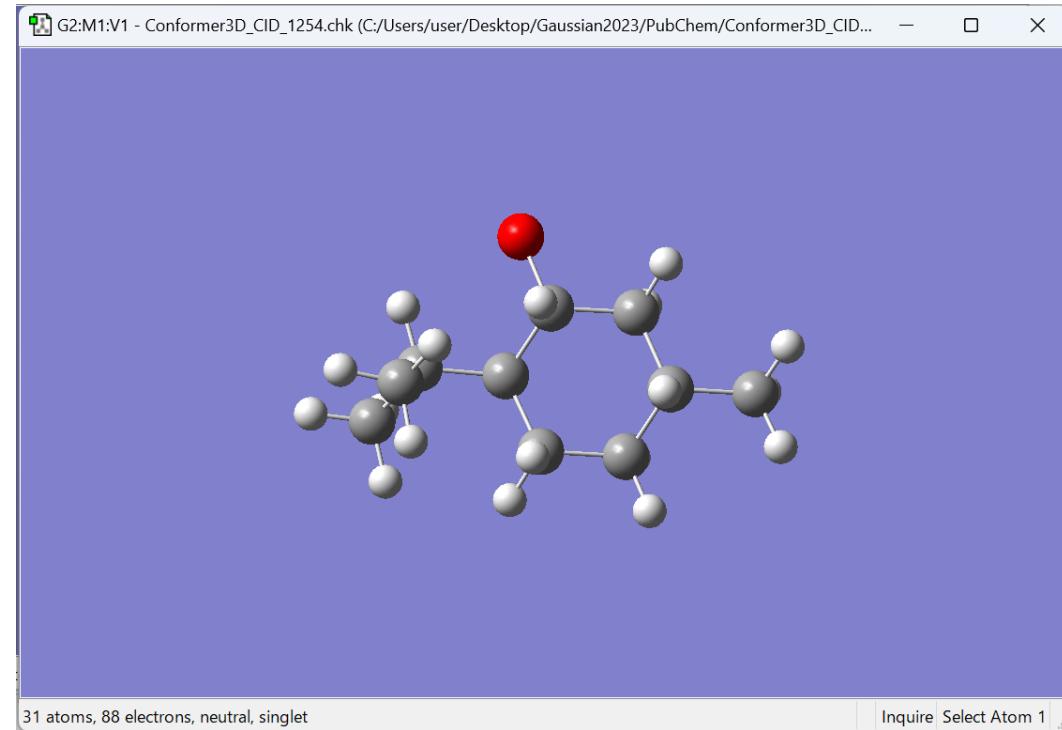
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/rest/pug/compound/CID/1254/record/SDF/record_type=3d&response_type=save&response_basename=Conformer3D_CID_1254

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！

結果

31

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		

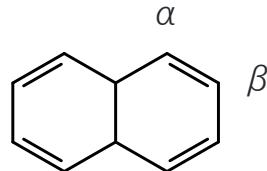


より安定な極小点に到達

演習：フロンティア軌道理論

32

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

examples/frontier/naphthalene.gif を参照.

稻垣 都士, 池田 博隆, 化学と教育, 67, 28 (2019) https://doi.org/10.20665/kakyoshi.67.1_28

The Nobel Prize in Chemistry 1981, Kenichi Fukui Nobel Lecture <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1981/fukui/lecture/>

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 $\sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$ 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)

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad \leftarrow \text{本来の方程式}$$

(2.11)

$$\hat{H}_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}} \quad \leftarrow \text{HF, DFT等で解く}$$

(2.16)

$$\hat{H}_{\text{nucl}}\Phi_{\text{nucl}} = E\Phi_{\text{nucl}} \quad \leftarrow \text{freq, VSCF等で解く}$$

(2.10) 分子の全ハミルトニアン

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

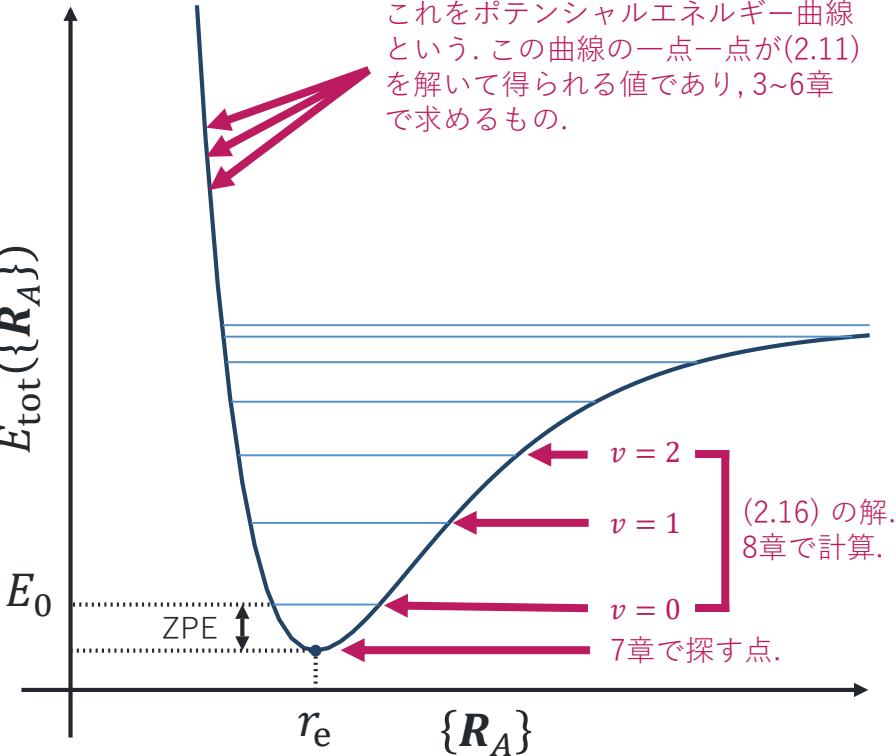
(2.10) 電子ハミルトニアン

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(2.11)を解いて } E_{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_A\}) \text{ を得る}$$

(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)

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}$$

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

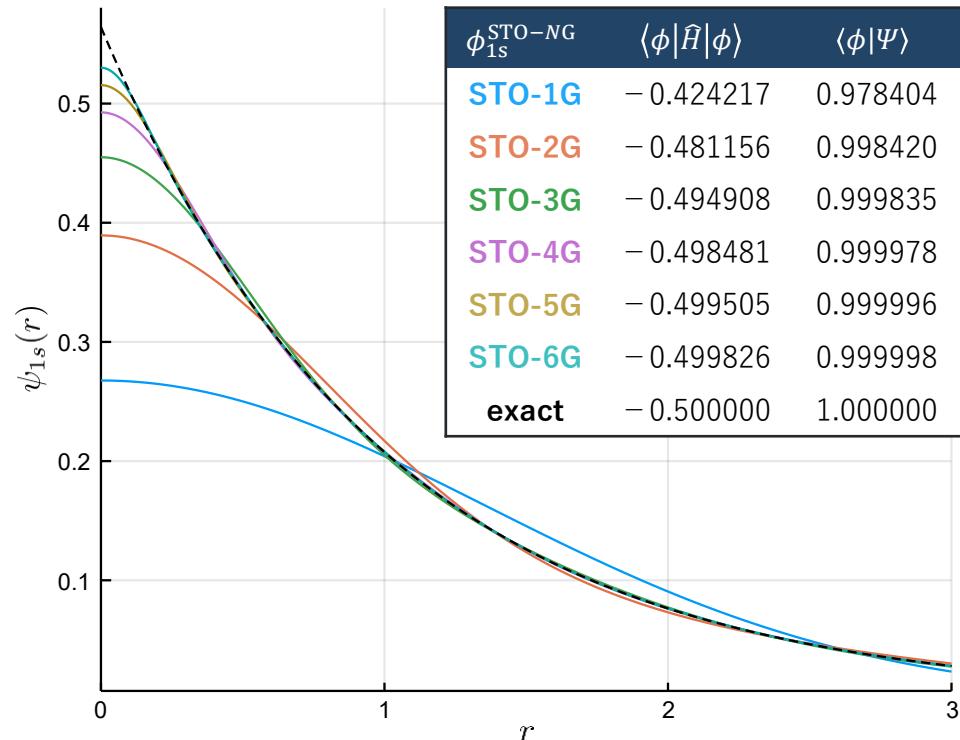
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

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。

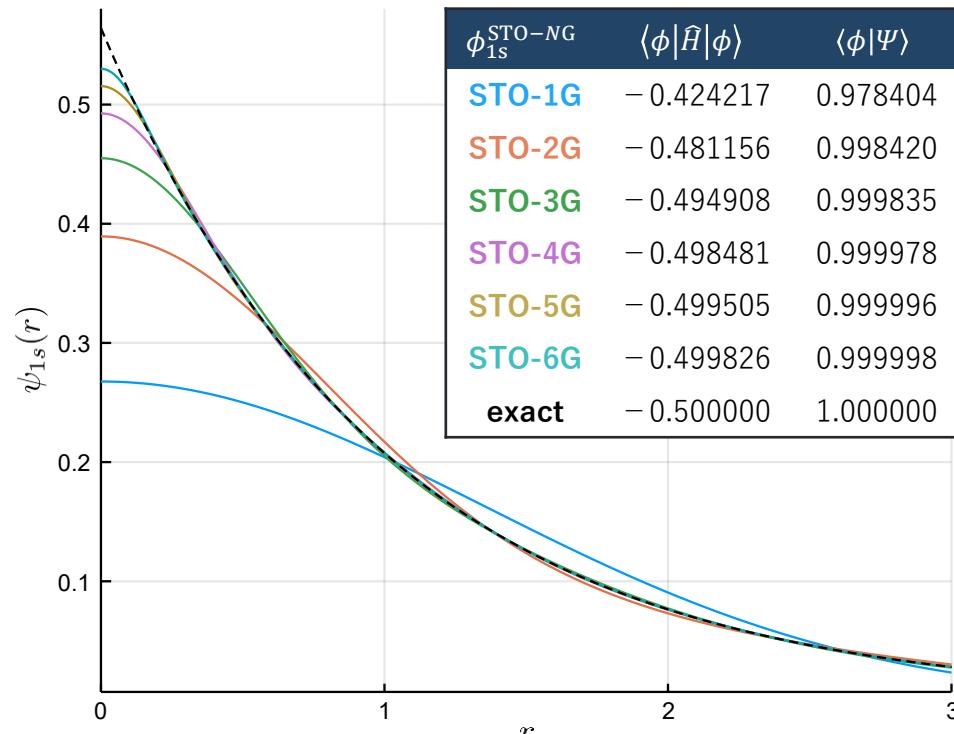


STO- n G基底関数

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を決定されている。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？

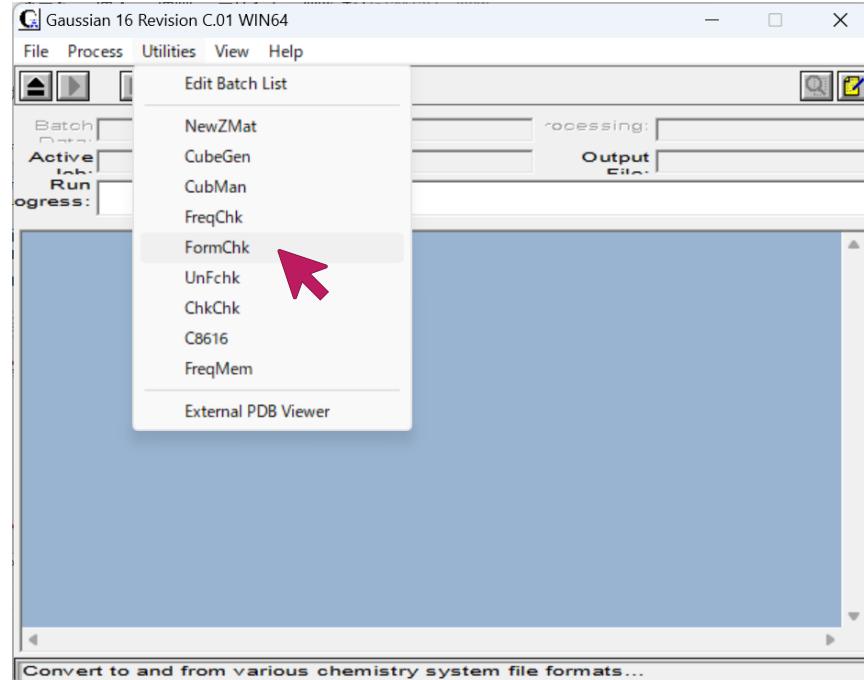
examples/fchk/STO-3G.gjfを実行する。

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ので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

結果

```
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	
4-31G	
6-31G	
6-31G(d)	
6-311G	
6-31G(d,p)	
6-31G(3df,3pd)	- 1.132 144 451
6-311G(3df,3pd)	- 1.133 036 542
HF極限	- 1.133 629 573

計算してみよう

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

H_2 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	
aug-cc-pVTZ	
aug-cc-pVQZ	
aug-cc-pV5Z	
aug-cc-pV6Z	
HF極限	-1.133 629 573

計算してみよう

Hartree-Fock極限

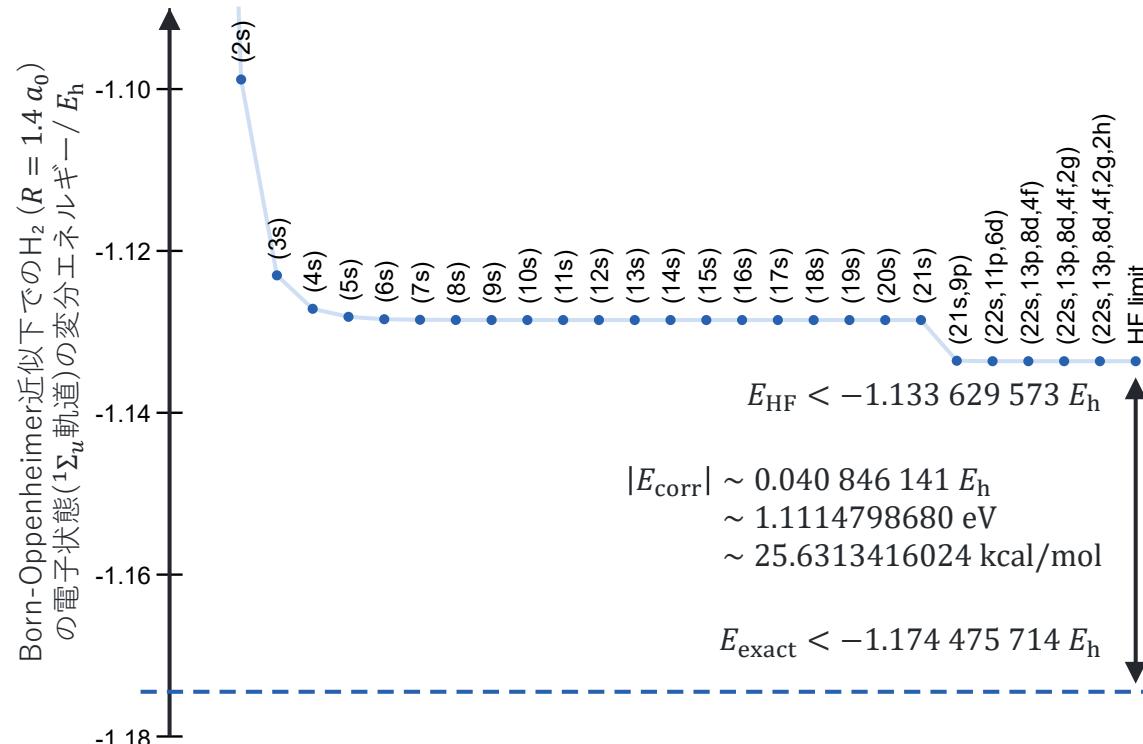
多電子系に対してHartree-Fock法を用いるとき、どんなに基底関数を増やしてもエネルギーが厳密解まで下がらないことが知られている。

この下限をHartree-Fock極限という。

相關エネルギー

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

$$E_{corr} := E_{exact} - E_{HF}$$



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	

計算詳細 : H_2 , 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)

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

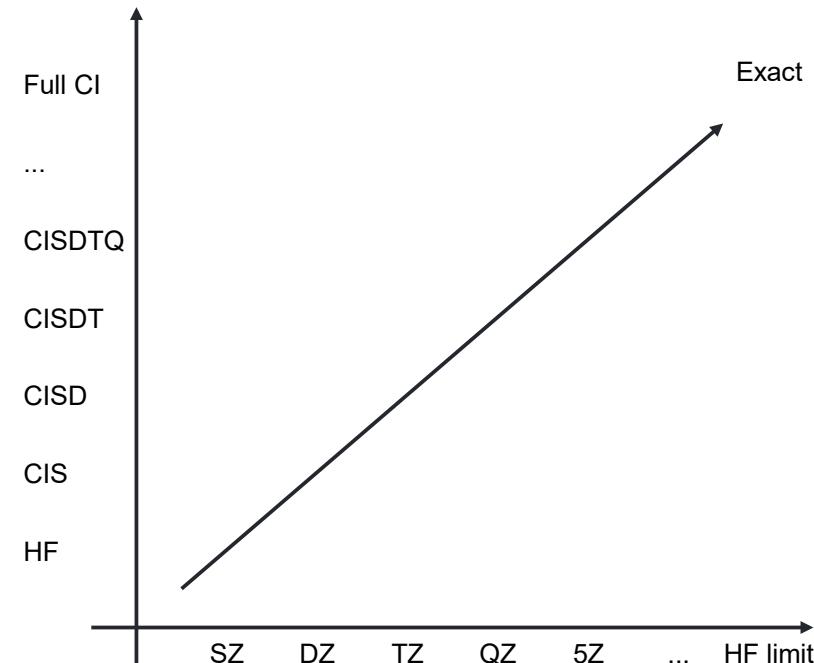
Hartree-Fock法が1つのSlater行列式を試行波動関数とするのに対して, CI法では複数のSlater行列式の線形結合を取る. CIの試行関数は初項にHFの試行関数(基底配置)を含むので, 基底関数が同じならばCI法の方が低いエネルギーを与える.

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HにおけるHF極限・電子相関

47

計算してみよう

入力

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

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		
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			
aug-cc-pVTZ			
aug-cc-pVQZ			
aug-cc-pV5Z			
aug-cc-pV6Z			
厳密解	−0.500 000 000		

計算してみよう

計算してみよう

水素分子イオンH₂⁺におけるHF極限・電子相関

48

計算してみよう

入力

```
# 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

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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	- 0.582 695 369		
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		
aug-cc-pVDZ			計算してみよう
aug-cc-pVTZ			計算してみよう
aug-cc-pVQZ			計算してみよう
aug-cc-pV5Z			計算してみよう
aug-cc-pV6Z			計算してみよう
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

```
# 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

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

	HF	CID	CISD
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		
6-31G(d,p)	−1.131 284 347		
6-31G(3df,3pd)	−1.132 144 451		
6-311G(3df,3pd)	−1.133 036 542		
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.

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>

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

```
# 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

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

	HF	CID	CISD
STO-3G	-107.494 925 302		
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		計算してみよう
6-31G(3df,3pd)	-108.958 922 545		
6-311G(3df,3pd)	-108.980 729 489		
aug-cc-pVDZ	-		
aug-cc-pVTZ	-		
aug-cc-pVQZ	-		計算してみよう
aug-cc-pV5Z	-		
aug-cc-pV6Z	-		
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> 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
Full CI法	M^5	CIS	MP2	
打ち切られたCI法	M^6	CISD	MP3	CCSD
	M^7		MP4	CCSD(T)
MP法	M^8	CISDT	MP5	CCSDT
	M^9		MP6	
CC法	M^{10}	CISDTQ	MP7	CCSDTQ
→ 一長一短があるので、いろいろな手法を試そう！	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	計算してみよう
CCSD		
MP2		
MP3	計算してみよう	計算してみよう
MP4		
B3LYP	計算してみよう	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.

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)

SCANオプション

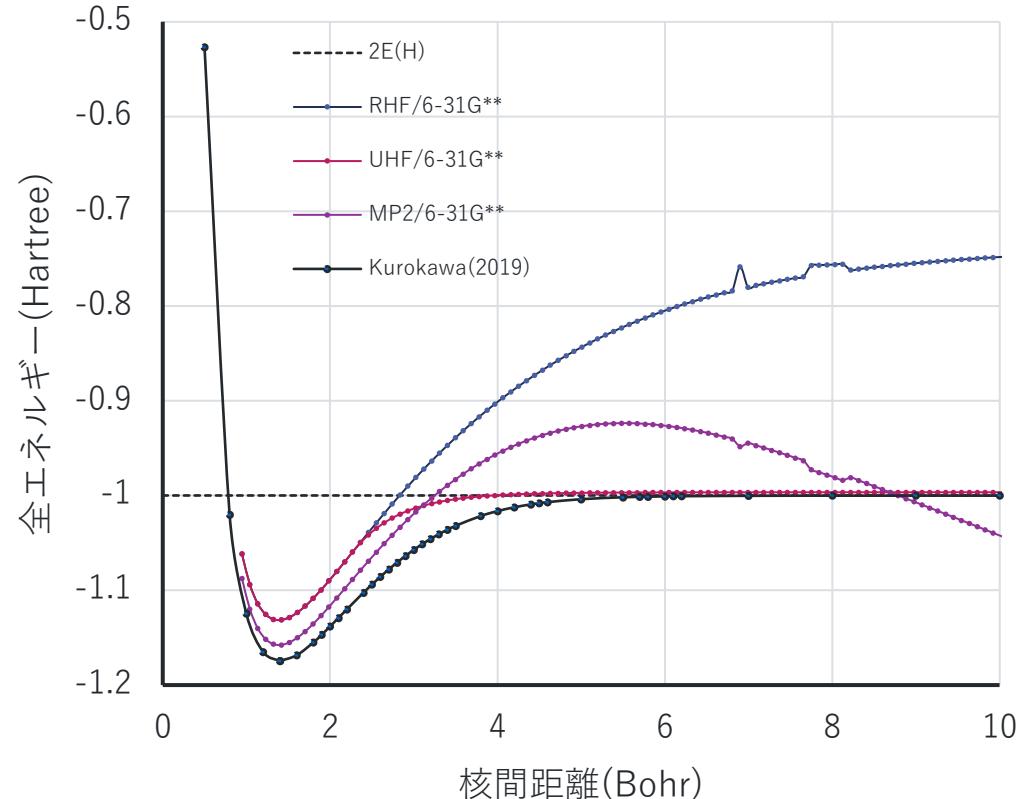
いろいろな手法が出そろったので
PECを計算してみよう！

examples/scan

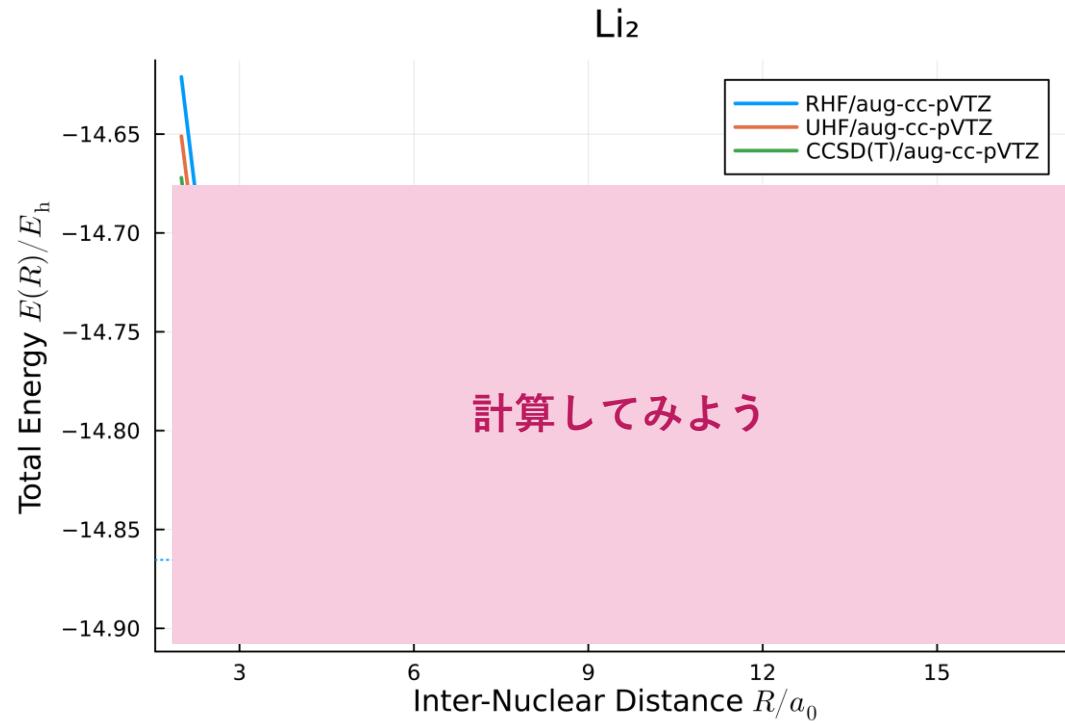
```
# HF/6-31G(d,p) SCAN Guess=(mix,always)  
  
H2  
0 1  
H  
H 1 R1  
Variables:  
R1 0.5 95 0.1
```

結果

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



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。」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。

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 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 : 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

$N_2, R = 2.068a_0$	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

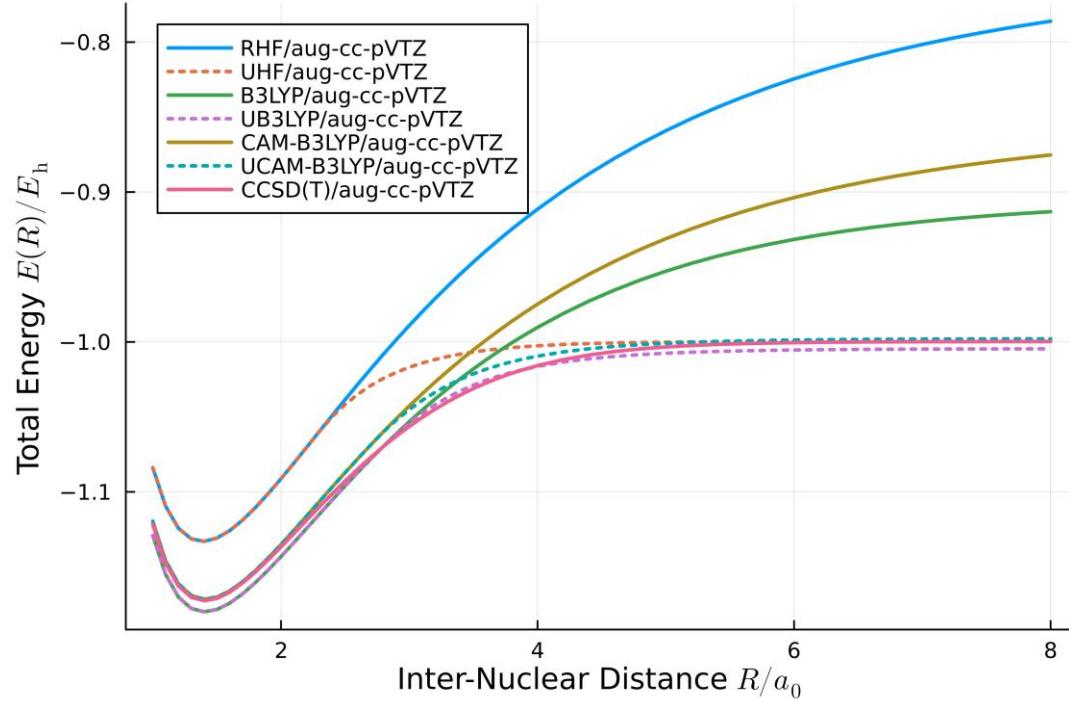
基底関数 : <https://gaussian.com/basissets>

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

計算詳細 : $N_2, R = 2.068 a_0$, 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>

H_2 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。

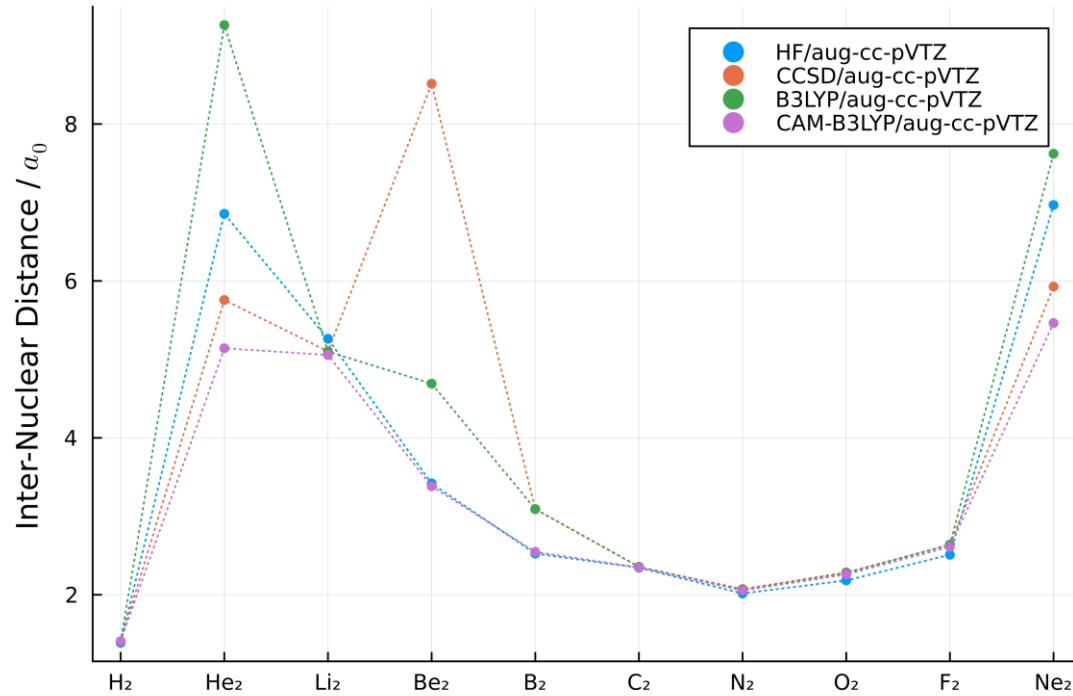


いろいろな補正

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。



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.

ポテンシャルエネルギー曲線と構造最適化

(2.1)

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad \leftarrow \text{解きたい方程式}$$

(2.11)

$$\hat{H}_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}}\Phi_{\text{elec}}$$

(2.16)

$$\hat{H}_{\text{nucl}}\Phi_{\text{nucl}} = E\Phi_{\text{nucl}}$$

(2.15)

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(\{R_A\})$$

p.47より引用・改変：

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。

原子核は核間反発+電子エネルギー

$$E_{\text{tot}}(\{R_A\}) = \sum \sum \frac{Z_A Z_B}{R_{ij}} + E_{\text{elec}}(\{R_A\})$$

をポテンシャルとして運動する。

$$E_{\text{tot}}(\{R_A\})$$

$$\frac{E_0}{E_e}$$

ZPE

r_e

$$\{R_A\}$$

構造最適化(OPT)で得られるエネルギー。核の運動はまだ含まれていないので注意！

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
```

HF法によるH₂のOPT計算：エネルギー $E_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$

基底関数	ザボ 表3.11 [1]	HF/
STO-3G	-1.117	
4-31G	-1.127	
6-31G	-	計算してみよう
6-31G(d)	-	
6-31G(d,p)	-1.131	
HF極限	-1.134	-

初期構造によってはローカルミニマムに収束してしまう可能性もあるが、これまでのように距離によって異なる結果を与えることはない、つまり計算結果に一意性が生まれることによって格段に議論しやすくなる。

入力

```
# 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 $R_{\text{eq}}/\text{\AA}$

基底関数	ザボ 表3.18 [1]	HF/
STO-3G	0.7123	
4-31G	0.7303	
6-31G	-	計算してみよう
6-31G(d)	-	
6-31G(d,p)	0.7329	
HF極限	0.7414	-

インプットファイル中の"Optimized Parameters"という表を探そう.

"# HF/STO-3G OPT =VeryTight SCF=VeryTight"

"# B3LYP/6-31G(d,p) OPT =VeryTight SCF=VeryTight Int=UltraFine"

などのように収束判定を厳しくすることもできる.

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

[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

H₂のOPT計算：平衡結合長 R_{eq} /Å

	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

全て $a_0 = 0.529177210903$ Å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>

なぜ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くなるのか？

平衡結合長と期待値のズレ

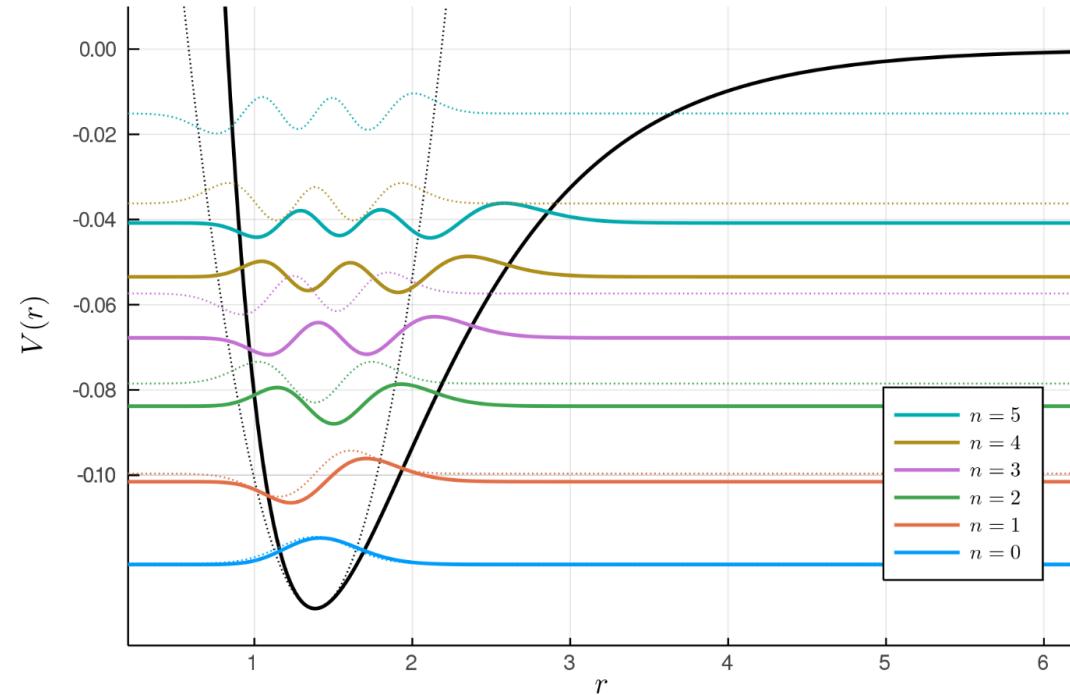
66

結合長は平衡結合長のことを指して使われることが多いように思われるが、平衡結合長はオブザーバブルではない。

平衡結合長 = PECの一点の値

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

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、存在しにくいため平衡結合長<期待値≈観測量であり（非調和性）、核が重いほど期待値は平衡結合長に近づく。多原子分子の場合、変角振動も加わるため、状況は異なる。



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

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

実験値より短いのはなぜか？

HFによるH₂OのOPT計算：平衡結合長 R_{eq} /Å

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

計算してみよう

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

```
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	
3-21G	-	
4-31G	111.2	
6-31G	-	計算してみよう
6-31G(d)	105.5	
6-31G(d,p)	106.0	
HF極限	106.1	106.1
実験値*	104.5	104.5

10電子系の結合長 (CH_4 , NH_3)

もちろんエネルギーは下がっているが、
結合長は単調に正確な値に近づくわけではない。

CH_4 の平衡結合長 R_{eq} / Å

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	1.092	1.0881
near-HF極限	1.0838	1.0838	1.0838	1.0838
実験値*	1.0848	1.0848	1.0848	1.0848

NH_3 の平衡結合長 R_{eq} / Å

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	1.0001	1.0001
実験値*	1.0118	1.0118	1.0118	1.0118

$1 \alpha_0 = 0.529177210903 \text{ Å}$ 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か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)

H₂Oの平衡結合長 R_{eq} / Å

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	0.9398	0.9398
実験値	0.9573	0.9573	0.9573	0.9573

FHの平衡結合長 R_{eq} / Å

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	0.8975	0.8975
実験値	0.9171	0.9171	0.9171	0.9171

実験値より過小評価していた理由は
電子相関の欠如であると考えられる。

1 $a_0 = 0.529177210903$ Å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か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。

演習：二原子分子

71

等核二原子分子N₂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N₂およびCOのOPT計算：平衡結合長 R_{eq} /Å

基底関数	N ₂	CO
STO-3G		
4-31G		
6-31G		計算してみよう
6-31G(d)		
6-31G(d,p)		
HF極限	1.0652	1.1012
実験値*	1.0975	1.1282

¹ $a_0 = 0.529177210903$ Åで換算

* 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。

NMRの計算例 C₂H₄

72

examples/NMR/C2H4.gjf

```
%Chk=C2H4
#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

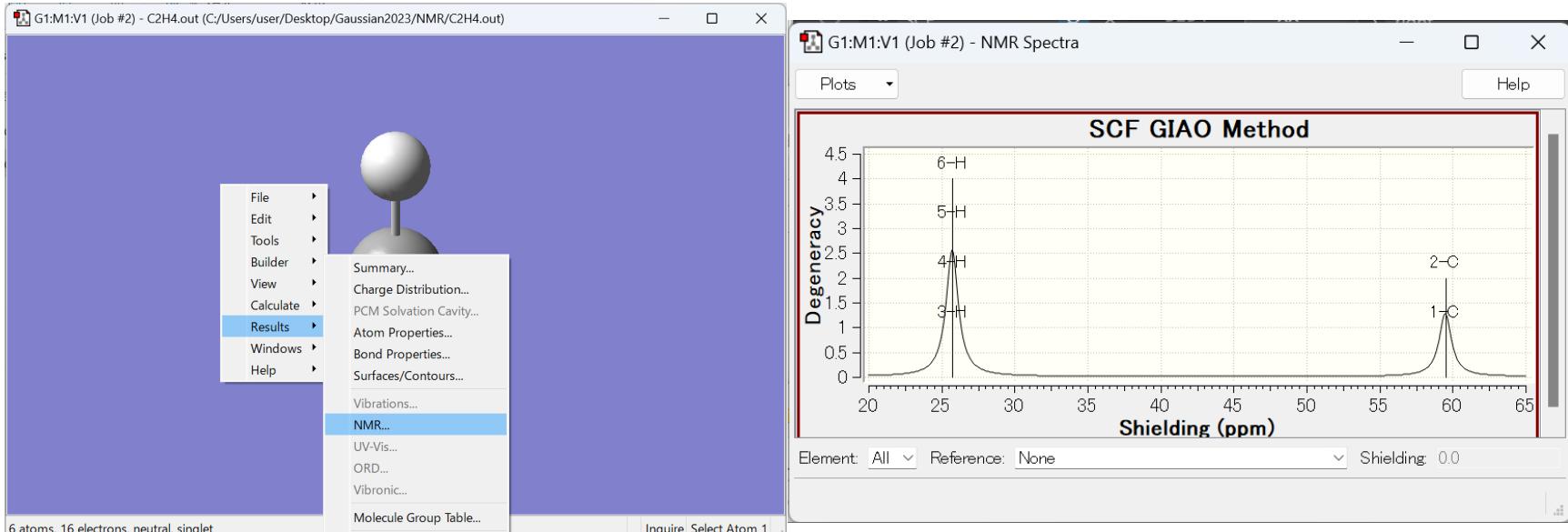
--Link1-- Link1を使うと最適化した構造を  
を利用して連続した計算ができる
%Chk=C2H4
%NoSave
#p PBE1PBE/ChkBasis NMR Geom=Check Guess=Read

C2H4 NMR

0 1
```

出力

```
SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):
  1  C  Isotropic =  59.5023  Anisotropy = 171.6996
    XX= 173.9687  YY= 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  YY= 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  YY= 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  YY= 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 = Si(CH₃)₄を計算して差を取る必要がある。

演習：化学シフト

74

$\text{TMS} = \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ の等方遮蔽定数
を PBE1PBE1/aug-cc-pVTZ で計算しなさい. 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		計算してみよう
実験	5.25	123.2

`SCRF=(Solvent=Water)`

のように溶媒を指定することで、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、GaussiView上で溶液を指定することもできる。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。構造が変化するということは、後に計算するように様々なスペクトルに変化が生じるはずである。

気相中と水溶媒中でNH3の構造はどう変化したか？

`examples/solvent/water.gjf`

```
# B3LYP/6-31G(d,p) OPT SCRF=(Solvent=Water)

NH3

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 phase
! R1      R(1,2)
! A1      A(2,1,3)
```

In water

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

計算してみよう

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、汎関数と基底関数を改善する必要があるが、講習会の時間内に終了しない恐れがあるため、これについては各自の宿題とする。

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](#)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
```

8. 分子振動

Born-Oppenheimer近似のもとでは、核は電子の問題を解いて得られたポテンシャルエネルギー曲面の上を運動する。

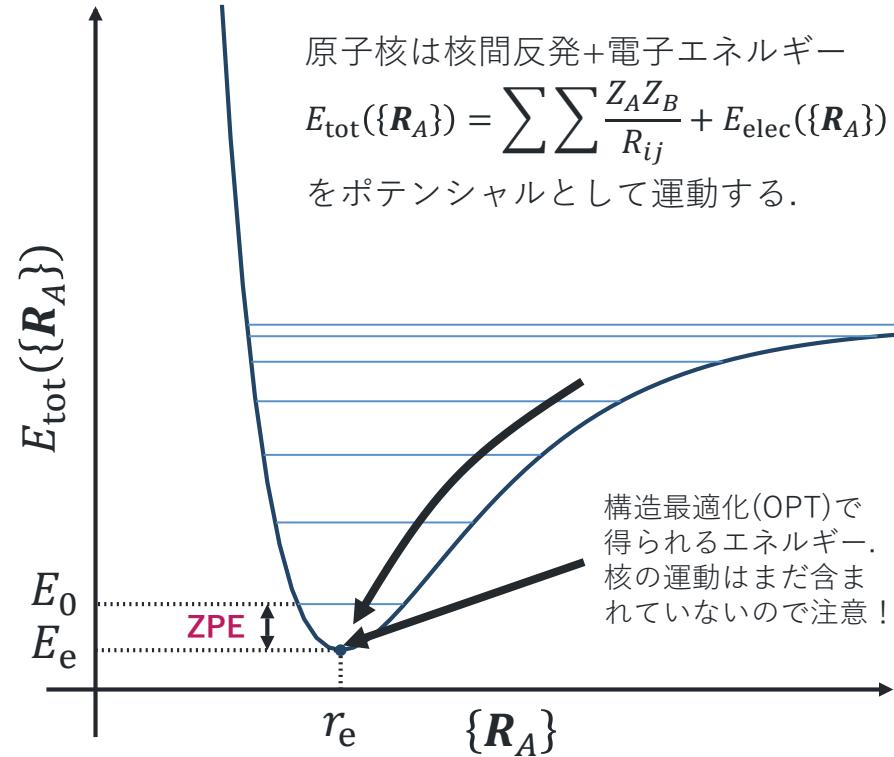
— ザボ・オストランド『新しい量子化学 電子構造の理論入門 上』(東京大学出版会, 1987) p.47

零点振動エネルギー (ZPE)

78

序盤に述べた通り, 電子状態ハミルトニアンには核の運動が含まれないため, 全エネルギー E_{tot} には核の運動は含まれていないため, より正確に生成熱や反応熱を見積もるために零点振動エネルギー (ZPE) を考慮しなければならない.

よくよく考えてみれば, 量子力学とはエネルギーが離散的な値を取ることから名づけられたのではなかったか. 従って, 電子状態計算で求めたポテンシャルエネルギー曲線の上で核の運動を考え, 離散的なエネルギーを計算するべきである.



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

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

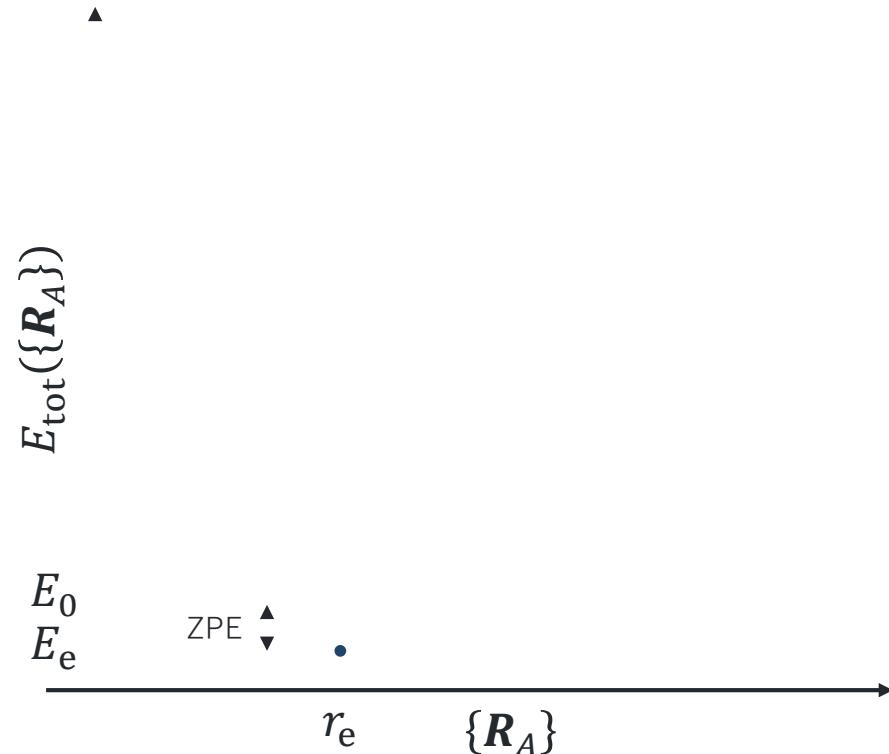
に近似する. このバネ定数 k と換算質量 μ から

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

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!



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

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

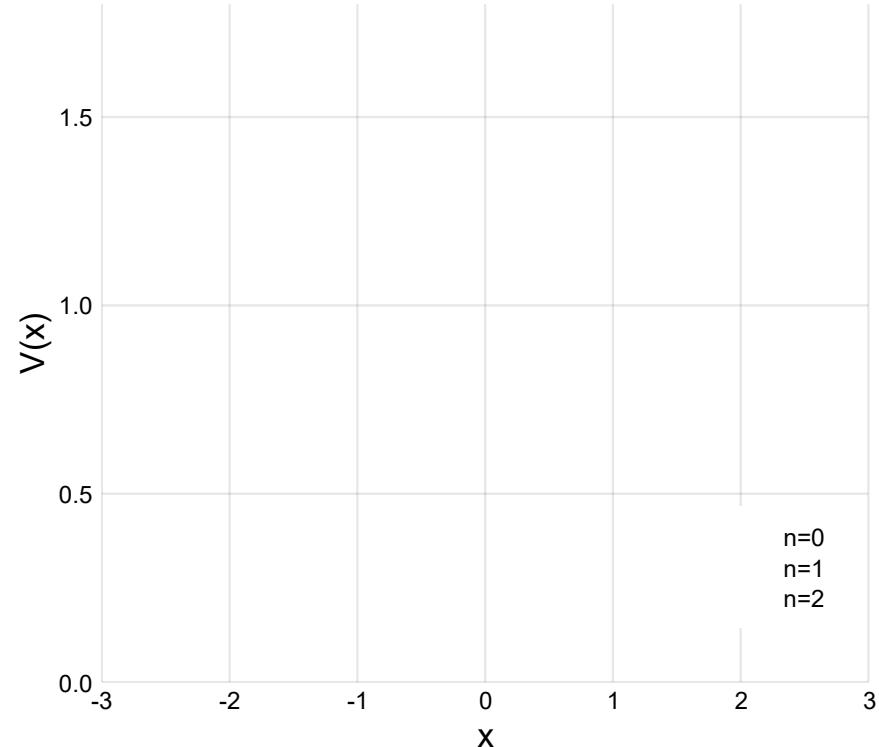
$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

であることが知られている。ただし、

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

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。



<https://ohno.github.io/Antique.jl/dev/HarmonicOscillator/#Usage-and-Examples>

右図： $k = 1.0, m = 3.0$ としたときのポテンシャル $V(x) = kx^2/2$ と適当にスケールした固有関数 $0.2 \times \psi_n(x) + E_n$ の描写

入力

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

H2

0 1

H 0.0 0.0 0.0

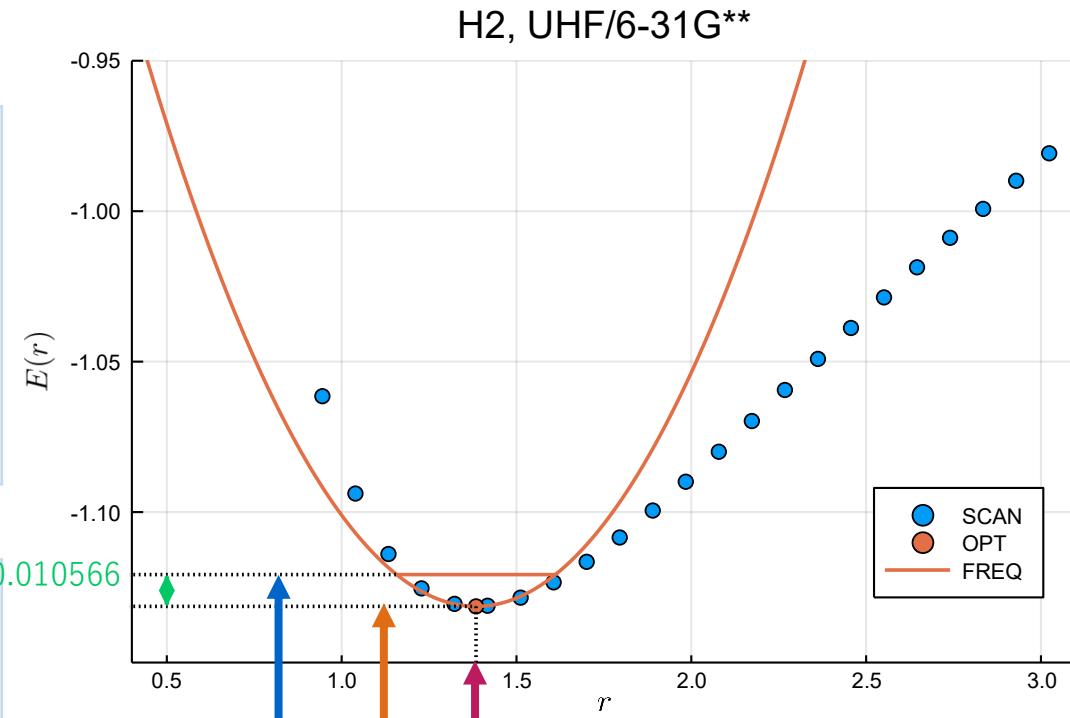
H 0.0 0.0 1.4

結果

次の内容で検索してみよう

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

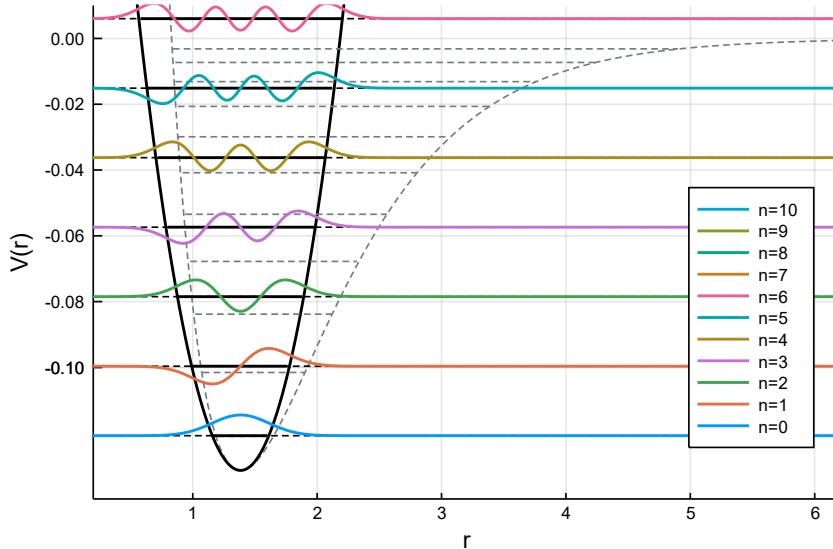
ZPE=0.010566



OPTで得られる核間距離 1.38436

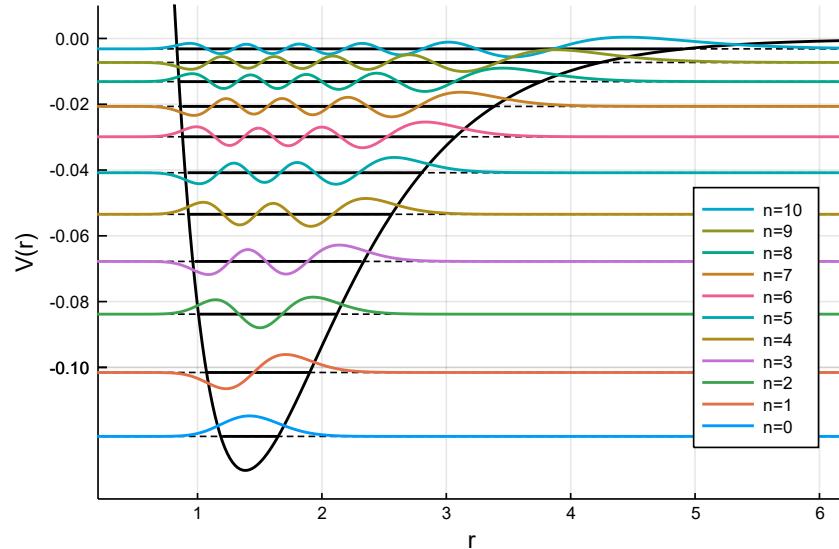
OPTで得られるエネルギー -1.13133356259

OPTで得られるエネルギー+ZPE -1.120768



調和振動子

- 量子数 n = 節の数
- エネルギー準位は等間隔
- 平衡結合長を中心として対称



モースポテンシャル（分子振動のモデル）

- 量子数 n = 節の数
- エネルギー準位の間隔は徐々に狭くなる
- 左右非対称. 励起状態では長距離側にシフト

H₂⁺の電子エネルギーと全エネルギー

入力

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

H2+

1 2

H 0.0 0.0 0.0

H 0.0 0.0 0.7

結果

“E(UHF)”

“and zero-point Energies=”

H₂⁺の電子エネルギー $\mathcal{E}_{\text{tot}}/E_{\text{h}}$ と全エネルギー E/E_{h}

基底関数	電子エネルギー	全エネルギー
STO-3G	− 0.582 647 050	− 0.576 443
3-21G	− 0.583 123 287	− 0.578 432
4-31G	− 0.584 052 373	− 0.579 183
6-31G	− 0.584 052 373	− 0.579 183
6-31G(d)	− 0.584 052 373	− 0.579 183
6-31G(d,p)	− 0.594 460 387	− 0.588 983
6-311G(3df,3pd)	− 0.602 171 643	− 0.596 907
Best [1,2]	− 0.602 634 619	− 0.597 897

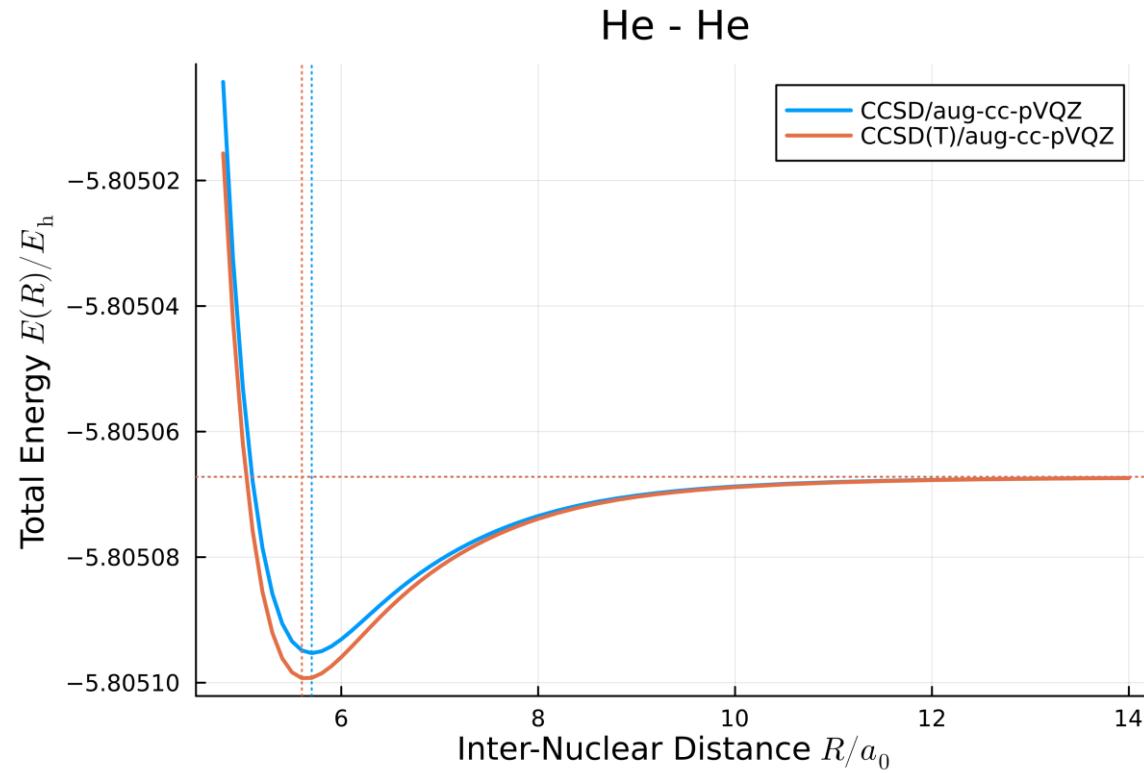
核の運動も含めた全エネルギーを扱う場合、採用される核の質量によって結果が異なるので注意。また、文献との比較ではBorn-Oppenheimer近似の有無も重要となる。

[1] 厳密解：Scott, T. C., Aubert-Frécon, M., & Grotendorst, J. (2006). *Chemical physics*, 324(2-3), 323-338. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.10.031>

[2] 最良値：Yuh Hijikata, Hiroyuki Nakashima, and Hiroshi Nakatsuji, *The Journal of Chemical Physics* 130, 024102 (2009) <https://doi.org/10.1063/1.3048986>

演習：He₂は存在するか？

酸素はO₂, 窒素はN₂であり, ヘリウムはHeの単体で存在すると義務教育で習ったはずである. 分子軌道法においてもHe₂は結合次数0であり, 結合を作らないと予測される. しかし, 精密な計算によってHe₂のPECには極小が点が存在することが存在が示唆されている. 零点振動エネルギーを考慮し, CCSD/aug-cc-pVQZの計算レベルにおいてHe₂が存在しうるか予想せよ.



H₂Oの基準振動モード

85

入力

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

```
H2
```

```
0 1
```

```
H 0.0 0.0 0.0
```

```
H 0.0 0.0 0.7
```

結果

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

H₂Oの基準振動数 cm⁻¹

基底関数	ν_1 対称伸縮	ν_2 変角	ν_3 逆対称伸縮
STO-3G	4139.9927	2170.0296	4391.0714
3-21G	3812.3312	1799.3156	3945.7704
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
実験値 [1]	3657	1595	3756

演習：IRスペクトル

86

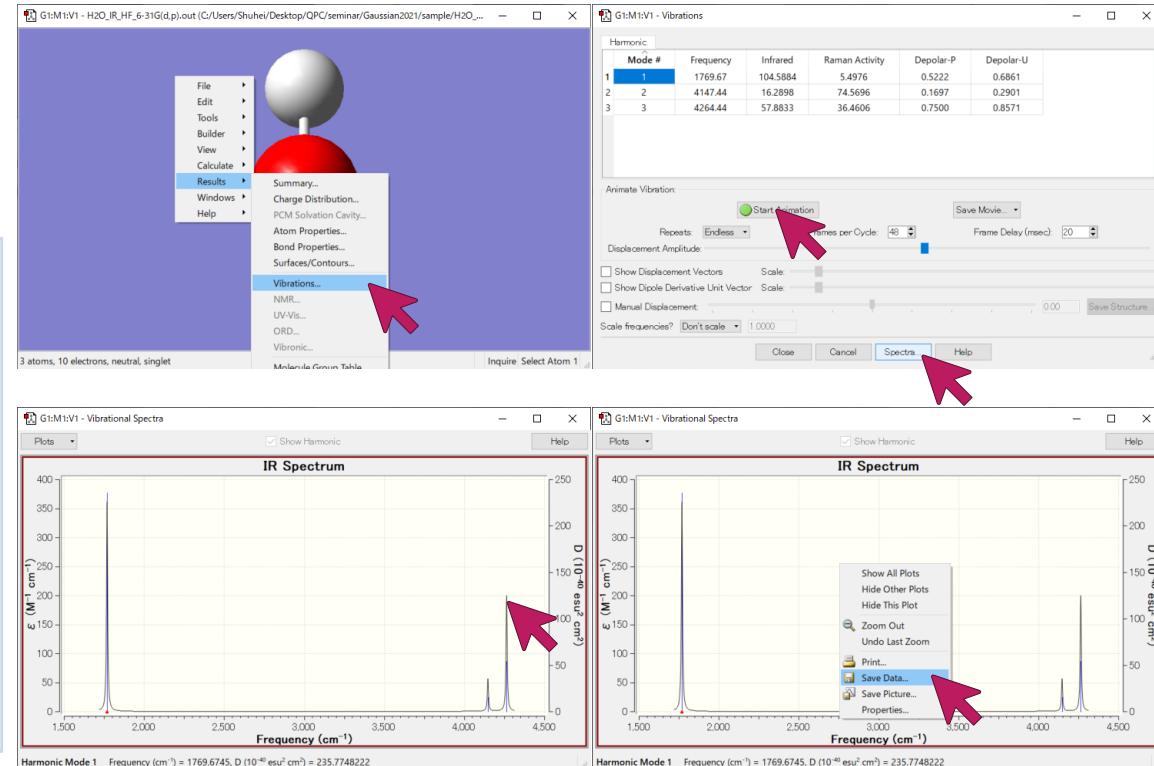
水分子の3つの振動モードをアニメーションで表示し、IRスペクトルの3つのピークを帰属しなさい。

入力

```
# 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
```



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。† $1 a_0 = 0.529\ 177\ 210\ 903\ \text{\AA}$ で換算

[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.225 表3.20

H_2O 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。基底関数の不足によるものか、あるいは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なのか確かめなさい。非調和効果には次のオプションを用いる。

‘Freq=Anharmonic’

手法	対称伸縮 / cm ⁻¹

examples/anharmonic/MP2.gjf

```
# MP2/6-311G(d,p) opt freq=anharmonic

H2O

0 1
0
H 1 B1
H 1 B1 2 A1

B1      0.96000000
A1     109.50000006
```

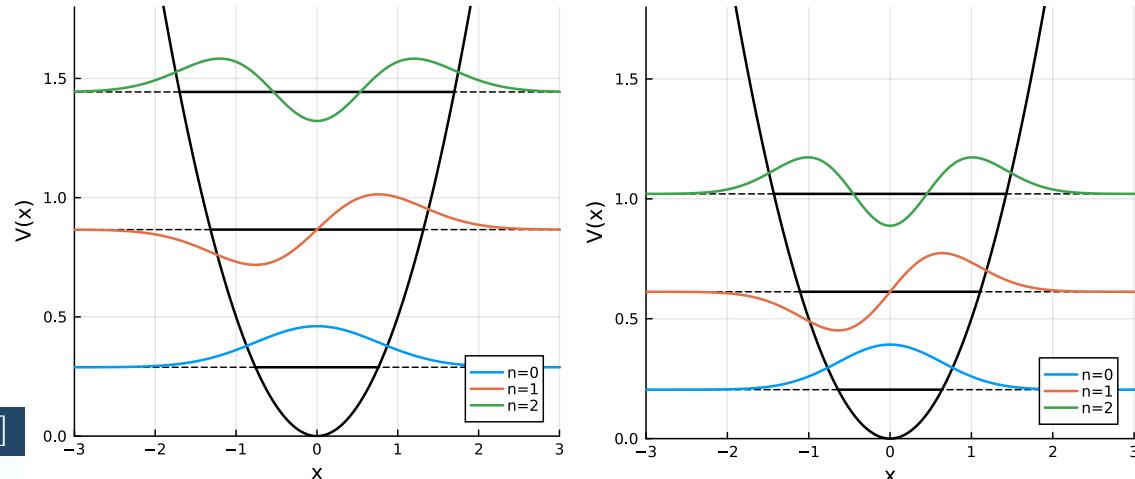
計算してみよう

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
- 振動数も小さくなる

具体例：

	v	$E_{v=0}/E_h$ [1]	cm^{-1} [2,3]
H_2^+	0	-0.597 139 1	2191.2
	1	-0.587 155 7	
	2	-0.577 751 9	
HD^+	0	-0.597 898 0	1913.01
	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。水素ではその差が大きい。

$$k = 1, \mu = 6 \times \frac{1}{\frac{1}{1} + \frac{1}{1}} = 3$$

$$k = 1, \mu = 6 \times \frac{1}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = 6$$

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

[2] A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsujii, *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)

通常, 水素というと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, 我々の体内や海水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.

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, 電子状態からは同位体を区別できない. しかし, freq計算では原子核の質量も含めることから, 同位体効果の計算が可能である.

H₂OおよびD₂OのIRスペクトルを比較せよ.

[examples/isotope/H2O.gjf](#)

[examples/isotope/D2O.gjf](#)

Coming soon...

炭素からできた分子について,
構造異性体の

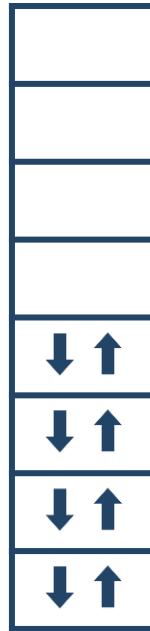
Coming soon...

- エネルギー
- IRスペクトル
- ラマンスペクトル

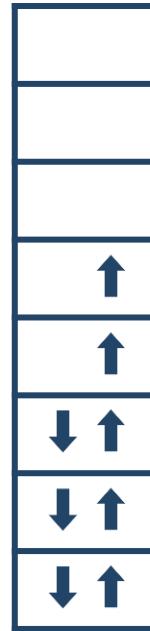
を比較せよ.

8. 電子励起

一重項と三重項



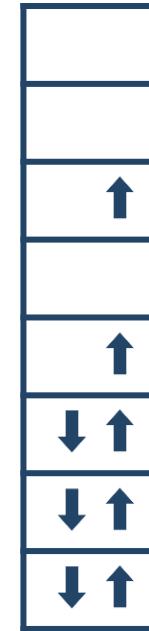
シングレット状態



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。

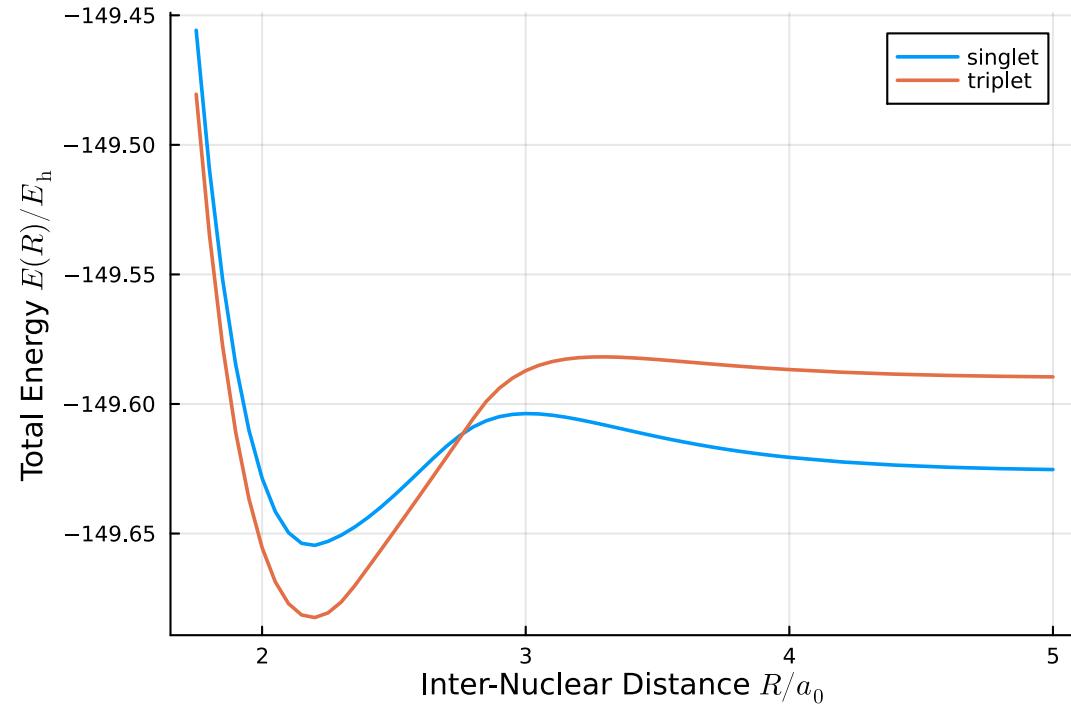
酸素分子 O_2 では他の等角二原子分子とは異なり, 平衡構造では一重項よりも三重項の方がエネルギーが低い.

入力

```
# HF/aug-cc-pVTZ Units=AU...
Stable=Opt SCF=VeryTight
```

O_2 triplet

0 3 ← 三重項は3, 一重項は1
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（詳細はBrillouinの定理）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である。
- CASSCF 精密な計算だが、使用方法が少し難しい。

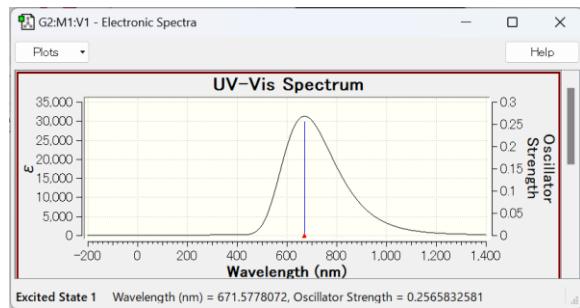
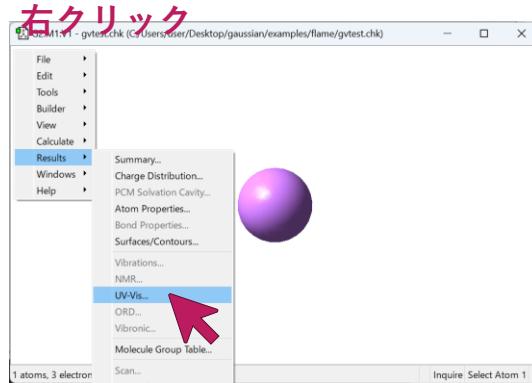
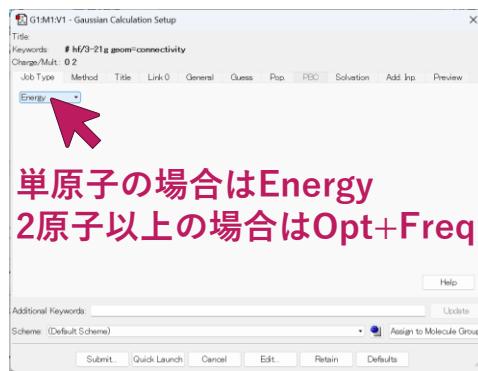
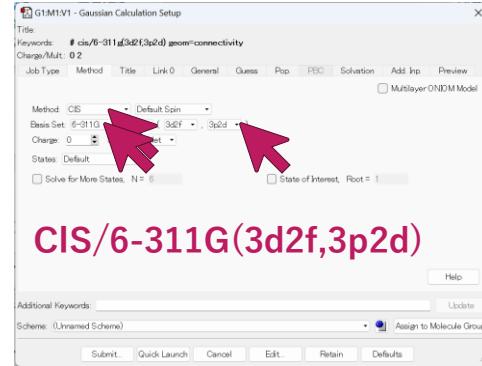
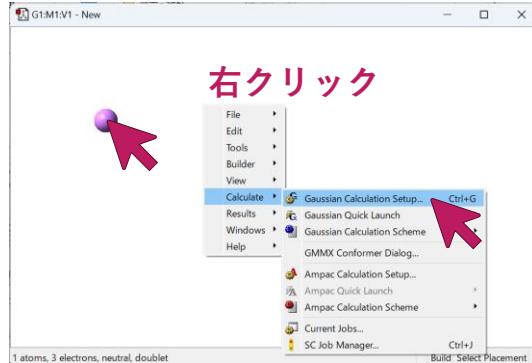
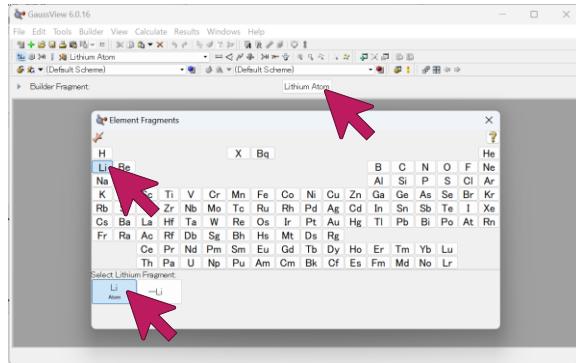
計算方法

- 吸収スペクトル：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
- 蛍光スペクトル：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。

UV-Visスペクトル

95



実験値は670.8nm[1]

演習：炎色反応

96

CIS法によってリチウムの炎色反応を計算することができた. これを参考にしてナトリウムの波長についても計算せよ.

Coming soon...

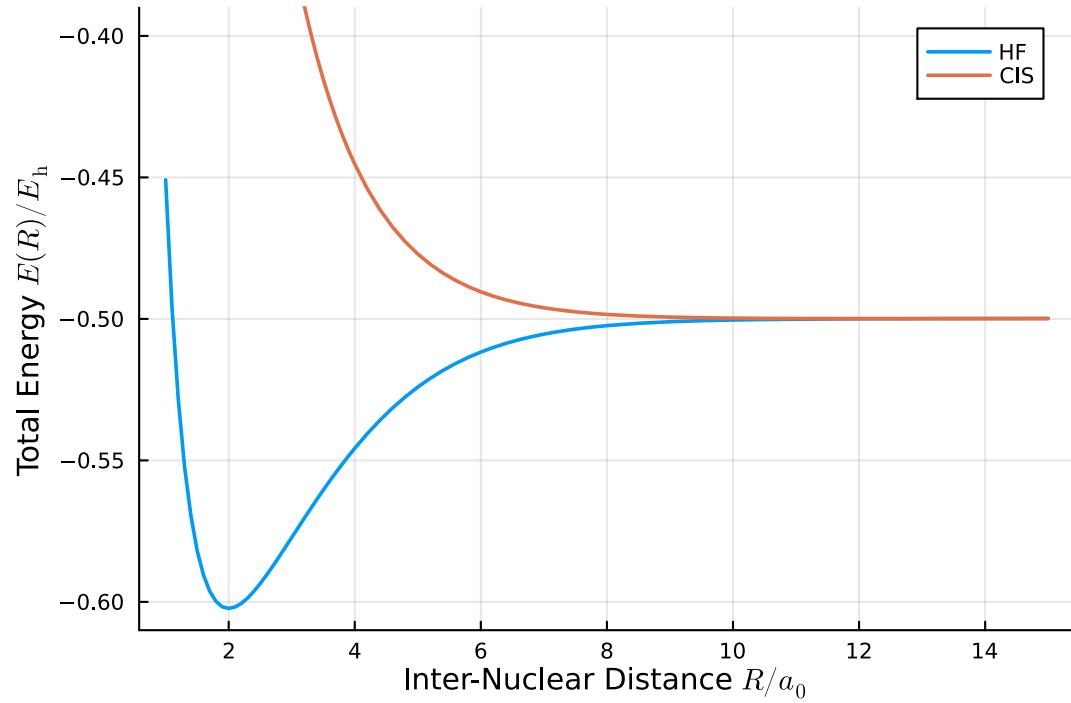
CISの基底状態はHFと変わらない(詳細はBrillouinの定理)が、励起状態が計算できる。

入力

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

```
H2+ CIS
```

```
1 2
H 0.0 0.0 0.0
H 0.0 0.0 1.4
```



青文字を1.32, 1.34, 1.36, 1.38, 1.40に変えて計算した。

[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.184 表3.2

水素分子 H_2 においてHF, CISそれぞれで構造最適化し, 吸光および蛍光波長を計算しなさい.

入力

```
%Chk=H2HFOPT  
# HF/aug-cc-pVTZ opt
```

HF to CIS

```
0 1  
H 0.0 0.0 0.0  
H 0.0 0.0 2.0
```

```
--Link1--  
%Chk=H2HFOPT  
%NoSave  
# CIS/ChkBasis Geom=Check Guess=Read
```

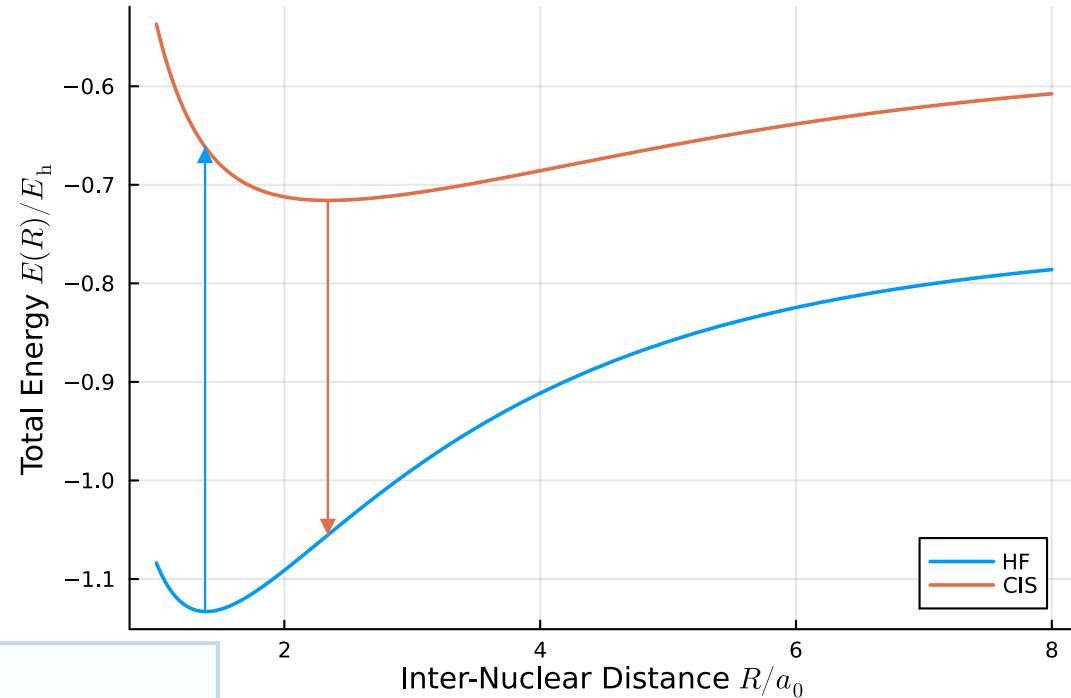
HF to CIS

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

0 1

CIS OPT

```
0 1  
H 0.0 0.0 0.0  
H 0.0 0.0 2.0
```



水素分子 H_2 ($R = 1.4a_0$)におけるCASSCFの計算例

同じ軌道の数を使えばCIよりも正確。

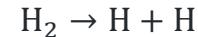
手法/基底関数	基底状態 E_h	手法/基底関数	第一励起 E_h
HF/6-31G(d,p)	−1.131 284 347	CIS/6-31G(d,p)	−0.576 396 215
CASSCF(2,2)/6-31G(d,p)	−1.149 536 252	CASSCF(2,2,NRoot=2)/6-31G(d,p)	−0.605 862 850
CASSCF(2,3)/6-31G(d,p)	−1.156 823 423	CASSCF(2,3,NRoot=2)/6-31G(d,p)	−0.605 862 850
CASSCF(2,4)/6-31G(d,p)	−1.157 238 374	CASSCF(2,4,NRoot=2)/6-31G(d,p)	−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

青文字を1.32, 1.34, 1.36, 1.38, 1.40に変えて計算した。

[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.184 表3.2

10. 化学反応

最も簡単な化学反応は水素分子の解離反応であろう。通常は2つの水素原子に解離する反応



を思い浮かべるだろうが、電子が1つ飛び出して水素分子イオンになる反応



も考えられるはずである。さて、なぜ化学反応は後者には進まないのだろうか？それは $2E(\text{H})$ と $E(\text{H}_2^+)$ を比較すれば説明できる。しかし、一般には化学反応の方向はエネルギーの低さだけで決まるわけではない。

Coming soon...

NH_3 は三角錐型をしている。この傘がひっくり返るとき, 平面構造を経由するになったとき, ポテンシャルエネルギー局面上の極大値あるいは鞍点に位置する, 遷移状態である

Coming soon...

演習：S_N2反応

103

Coming soon...

10. おわりに

- 99割はスペルミス
- インプットの下3行は空行を入れないといけない
- 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が入っている
- 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

こんな計算はダメだ

- 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）
- IRやNMRを計算しているのに構造最適化していない
- 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
 - 別の核配置で比較している
- 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.

- 一部を固定した最適化
- 分子間相互作用の計算例
- 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
- 擬ポテンシャル
- 分子力学法
- ONIOM

課題

- 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.
- 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.
- 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.
- 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1つ以上見つけ, その物理量をGaussianを用いて計算して比較できるとよい.
- 実験値がある計算をベースとして, 実験値が無い計算も行うとなお良い.
- 計算手法も複数の手法を試すとなお良い.
- 先輩や教員に相談しながら進めるとなお良い.

発表

- 3月に発表してもらいます.
- 昨年の『発表資料作成方法』を参考に資料を作成してください.

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？

110

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。

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

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

α	$\langle \phi_{1s}^{\text{GF}} \hat{H} \phi_{1s}^{\text{GF}} \rangle$	$\langle \psi_{1s} \phi_{1s}^{\text{GF}} \rangle$
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}	$\phi_{1s}^{\text{STO-2G}}$	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

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

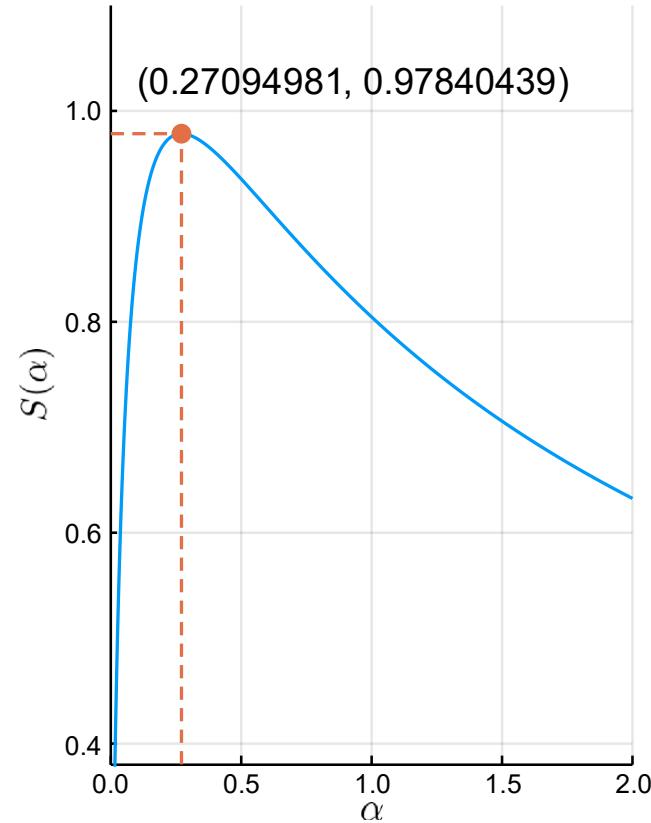
$$\phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (4)$$

である。これらの重なり積分

$$S(\alpha) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^\infty dr r^2 \psi_{1s}(\mathbf{r}) \phi_{1s}^{\text{GF}}(\alpha, \mathbf{r})$$

$$= \frac{4(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \times \frac{\pi^{1/2} (2\alpha + 1) e^{1/4\alpha} \operatorname{erfc}(1/2\alpha^{1/2}) - 2\alpha^{1/2}}{8\alpha^{5/2}} \quad (\text{SI. 4})$$

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

上巻の付録Bのプログラムは

[Quantum Chemistry Program Exchange](#)

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	0.1000000000D+01	0.4507704116D+00
2	0.4507704116D+00	0.1000000000D+01
THE X ARRAY		
1	0.5870642812D+00	0.9541310722D+00
2	0.5870642812D+00	-0.9541310722D+00
THE H ARRAY		
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	

※ ZETA1とZETA2の使い方はp.266に簡単に書いてあるのみである。詳しい使い方はプログラムを参照せよ。

手続き4~5

118

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.

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

```
...  
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  
...
```

```
...  
( 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      0.0000000000D+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

119

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)	$F' C' = C' \epsilon$
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	1 0.1000000000D+01
2	2 0.4507704116D+00
THE X	ARRAY
1	1 0.5870642812D+00
2	2 0.5870642812D+00
THE H	ARRAY
1	1 -0.2652744703D+01
2	2 -0.1347205024D+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 0.3368004878D+00	2 -0.7822652261D+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 $\text{CRIT} = 10^{-4}$ 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. $\text{CRIT} = 10^{-2}$ 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 = $0.000000000000D+00$
 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