

## 分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その3—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕昭

## I. はじめに

先回は、電子状態の計算方法としては現在もっとも普及している、B3LYP/6-31G\* に注目し、Hartree-Fock 法や B3LYP に代表される密度汎関数法などの電子状態計算の方法論について述べました。また、Hartree-Fock 法や密度汎関数法が 6-31G\* などの基底関数により展開された分子軌道を求めていることから、Hartree-Fock 法や密度汎関数法における基底関数系の役割や形についての概略を説明しました。しかし、これだけでは、基底関数にいろいろな種類がある理由の説明にはなりませんし、どのような基底関数を使用してよいのかもわかりません。今回は、実際の計算で基底関数を選定する方法と大きな分子系で基底関数を倏約する方法について述べます。

## II. 基底関数の構成

## 1 基底関数の contraction (短縮)

多原子分子の分子軌道は、分子を構成する原子について解かれた原子軌道の重ね合わせ(線形結合)で近似する LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) 近似が一般的です。しかし、計算上の都合で、この原子軌道を Gauss 型関数 (Gaussian-Type Orbital: GTO または Gaussian-Type Function: GTF) で近似するのが普通であると先回述べました。その 2 の式 (23) を式 (1) に再度示します。

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

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

ここで、 $(X, Y, Z)$  は原子軌道の中心にある原子の座標、 $(x, y, z)$  は電子の座標、 $l+m+n$  は原子軌道の方位量子数を与えます ( $s, p, d, f, \dots$  の順に 0, 1, 2, 3,  $\dots$ )。  $\alpha$  は基底関数の動径方向への広がりを与える正の定数です。  $\alpha$  が大きくなると電子分布は中心に集中し、小さくなると遠くまでひろがります。しかし、水素原子の波動関数は Slater 型 (Slater-Type Orbital: STO または Slater-Type Function: STF) と呼ばれる (2) のような指数関数です。

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

このため、Gauss 型関数は、図 1 の破線で示した STO-1G のように原点で尖点にならず、原点から離れると急速に値が小さくなってしまいう問題点があります。この問題を解決するた

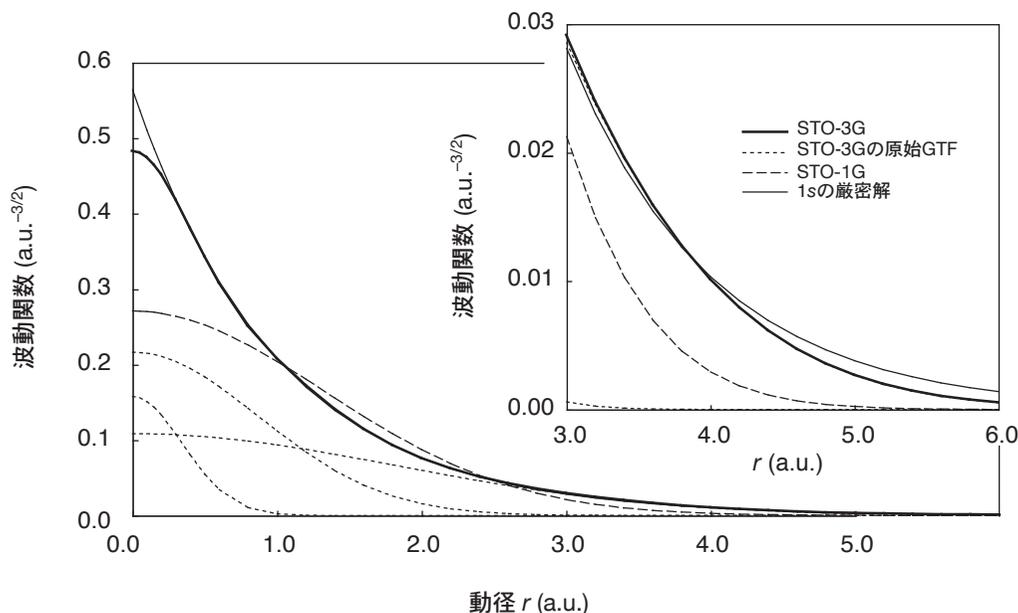


図1 Slater 型の 1s 関数と STO-1G 及び STO-3G の関係。細かい点線は STO-3G の三つの原始 GTF である。GTO のふるまいは原点付近及び遠くでは、Slater 型と異なっている。コントラクションが長い STO-3G では STO-1G よりも改善されている。

めに、複数の Gauss 型関数の線形結合を基底関数にする短縮 Gauss 型関数 (Contracted GTF: CGTF) が用いられています。

図1にコントラクションによる基底関数の改善の様子を示します。このとき、CGTFを構成する各GTFを原始Gauss関数(primitive GTF)といい、その個数をコントラクションの長さといいます。水分子について各種CGTFの種類と個数を図2に示しました。

## 2 最小基底関数

最も単純な LCAO 近似では、各原子軌道に CGTF を一個ずつ割り当てます。これを最小基底関数といいます。例えば、水分子の場合には、図2の①に示したように酸素の 1s 原子軌道に一個、酸素の 2s 原子軌道に一個、酸素の 2p 原子軌道に三個 ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ )、及び水素の 1s 原子軌道に1個の CGTF を割り当てます。図2の四角の箱が基底関数をあらわしています。注意しなければならないのは、p 軌道のように複数の方向性をもった軌道 ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) を使用する場合、ホウ素のようにそのうちのひとつの軌道しか使用されていないとしても、これらの軌道をひとまとめにして使用することです。このようなひとまとめの軌道を shell といい、p 軌道のこの例では p-shell といいます。ひとつの shell では指数  $\alpha$  が共通です。また、計算速度を速めるために、s 型と p 型関数の指数を等しくした sp-shell のような複合型もあります。Gaussian の最小基底関数には、STO-3G、内殻部分を有効内殻ポテンシャルとした LANL2MB があります。STO-3G は Slater 型軌道を 3 個の原始 GTF による CGTF で記述していることを意味し、いわゆる STO ではありません。

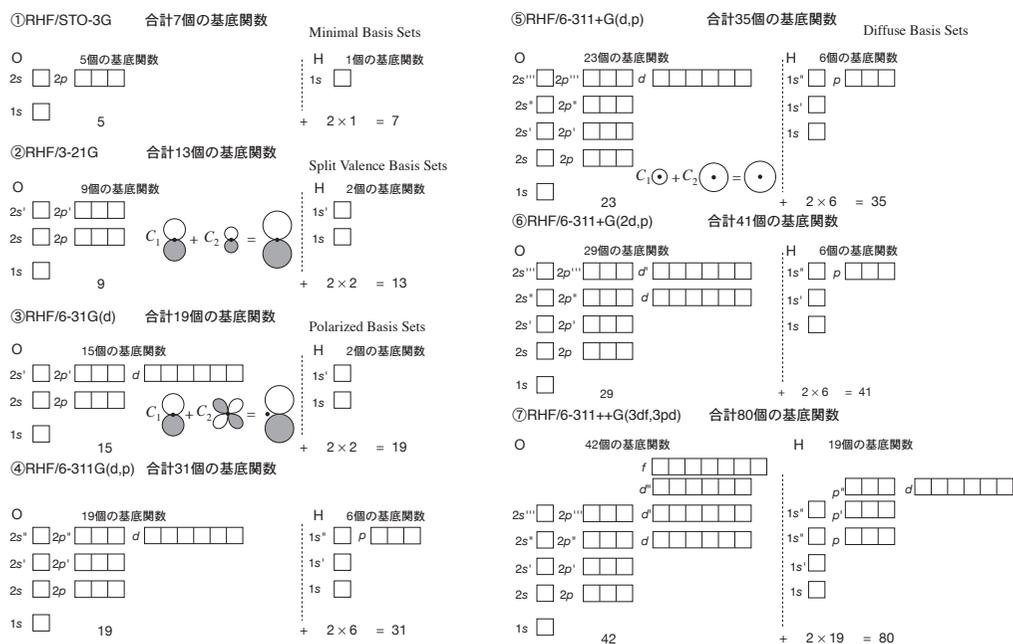


図 2 H<sub>2</sub>O の基底関数及び関数の個数の関係 (6d, 7f の場合) 基底関数を□で示した

### 3 Split-Valence または Full Double-Zeta 関数

しかし、分子の中にある原子の電子分布は、周囲の原子や電子の影響で分極したり、結合を形成したりして孤立した原子とはかなり大きく異なっています。また、同じように結合を形成していても、 $\sigma$ 軌道と $\pi$ 軌道では、 $\pi$ 軌道の広がりの方が大きくなります。このため、原子の計算で最適化されている CGTF そのものでは不十分です。そこで、結合を形成したときの分子軌道の伸び縮みをあらわせるようにひとつの軌道に対し二個以上の CGTF あるいは原始 GTF を割り当てます。図 2 の②に 3-21G の例を示しました。①との違いは、 $2s$  と  $2p$  基底関数に加えて  $2s'$  と  $2p'$  関数があることで、原子価軌道に対して二つの軌道が割り当てられています。よく知られている 6-31G は、内殻部分の原子軌道には 6 個の原始 GTF から成る 1 個の CGTF を割り当て、原子価部分の原子軌道には 3 個の原始 GTF から成る CGTF と GTF そのものを一個ずつ割り当てています。Pople の基底関数と呼ばれるこれらの基底関数では、ハイフンの前に内殻軌道の原始 GTF の個数、後に原子価軌道の基底関数ごとの原始 GTF の数を表記しています。このため、コントラクションの長さが 3 の STO-3G と、内殻のコントラクションの長さが 3 で原子価は 3 個の原始 GTF を 2 個と 1 個に分けている 3-21G との全原始 GTF の数は等しくなります。しかし、3-21G は原子価関数の伸縮性がよく全エネルギーが大幅に改善されますので、計算コストがかからないお手軽基底関数として大きな分子でよく利用されます。また、内殻部分もよりよく記述するように、内殻まで複数の基底関数を割り当てた関数もあります。Gaussian には D95 で指定される Huzinaga-Dunning の基底関数があります。D95 は full double-zeta 関数といわれますが、double-zeta とは、一つの原子軌道に二つの基底関数を割り当てることを意味し、full とは内殻

を含む全部の軌道を指します。これに対して split-valence とは Pople の基底関数のように原子価軌道の上に複数の基底関数を割り当てることを指します。

#### 4 分極関数

しかし、軌道の伸縮だけでは電荷の偏りを十分に記述できません。例えば一様な電場の中に置かれた水素原子では、電場の方向に電子分布の勾配ができる分極が知られていますが、電場の方向に分布した  $2p$  軌道が  $1s$  軌道に混合したと考えることができます。分子中には原子核や電子などの電場の原因がたくさん存在しますので、上記の見方をあらわすためにそれぞれの原子軌道に対して高い方位量子数の基底関数を加え、分子内での結合の生成やイオンの間で静電相互作用での分極を記述します。このため、このような高い方位量子数の基底関数を分極関数と呼んでいます。図2の③には、6-31G(d) (6-31G\*とも表示される) を示しました。酸素の  $2p$  軌道の分極を記述するために、酸素に6個の d 関数を加えています。化学の授業では d 関数は5個と教わりますので、6個の d 関数とは奇妙に思えるかもしれませんが、10個の f 関数などの一次従属な基底関数が計算に用いられます。また、④には水素上にも分極関数を加えた 6-311G(d,p) (6-311G\*\*とも表示される) を示しました。水素の原子価軌道は s 関数なので、分極関数は p 関数になります。しかし、分子中では水素原子上の電子分布は少なく広がりも小さいため分極効果はそれほど顕著ではないため、水素移動や水素結合等の水素が直接関与する問題以外では水素の分極関数は使用されない場合も多くあります。このため、6-31G や 6-311G では水素以外の原子と水素の基底関数を区別します。最初の \* や括弧内の最初の記号は水素以外の原子の、つぎの \* や括弧内の二個目の記号は水素原子の分極関数を与えます。ここで注意しなければならないのは 3-21G\* です。3-21G の \* は第三周期以降の原子に分極関数を置くことを意味することです。

分極関数として、複数の shell がつけ加わることもあります。図2の⑥には 6-311+G(2d,p) があり、後述する diffuse 関数の他に d 及び d' の二つの d-shell が酸素の分極関数として付け加わっています。

#### 5 diffuse 関数

アニオンでは核電荷にくらべて電子が多いので、中性分子よりも電子分布がひろがります。また、Rydberg 励起状態でも励起した電子は分子に緩く引き寄せられていて、分布がひろがります。このような分布が広い電子の運動を記述するには、通常原子の基底関数よりも小さな指数  $\alpha$  のひろがった基底関数を用意します。この関数を diffuse 関数といいます。図2の⑤には 6-311+G(d,p) の例が示されています。ここでは、酸素の  $2s$  及び  $2p$  軌道に対応する sp-shell を s, s', s'' 及び p, p', p'' の 12 個の基底関数で展開しています。加えて、s''' 及び p''' と記述されているのが diffuse 関数を意味します。図2の⑦には水素上にも diffuse 関数を加えた 6-311++G(3df,3dp) が示されています。また、図2の⑥や⑦では diffuse 関数上の電子による分極にも対応できるように、 $\alpha$  が一桁ほど小さい分極関数もつけ加わっています。Gaussian では、diffuse 関数は + で表記する以外にも、6-311G(d',p) や 6-311G(3df',3dp') のように ' を用いて示されます。第一遷移系

列金属の 6-31G や 6-311G では、配位に関与する 4p 関数を、後述する図 5 のようにつけ加えるか、diffuse 関数としてつけ加える必要があります。

## 6 d 及び f 関数の形

d 関数や f 関数の水素原子についての厳密解ではそれぞれ 5 個と 7 個の一次独立な球面調和関数で表現されます。しかし、式 (1) から直接導かれる基底関数は d 関数では  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2}$ ,  $d_{y^2}$ ,  $d_{z^2}$  の 6 個の関数です。f 関数の対応する関数は 10 個になります。このような d 関数の線形結合をとり直すと、 $d_{x^2}$ ,  $d_{y^2}$ ,  $d_{z^2}$  から  $d_{x^2-y^2}$  と  $d_{2z^2-x^2-y^2}$ , 及び  $(x^2+y^2+z^2)\exp(-ar^2)$  であらわされる 3s 型関数が得られます。また f 関数では、7 個の f 型球面調和関数と 3 個の 4p 型関数が得られます。本来の d 軌道の磁気量子数に対応する 5 個の関数からなる基底関数を純粋 d 関数といい、計算上便宜的に用いる 6 個の関数からなる基底関数を Cartesian d 関数といいます。Gaussian では後述するように明示的にこのような関数型を指定しない場合には、指定した基底関数の種類によって関数型が決まります。よく使用される 6-31G は Cartesian d 関数になりますが、後に述べるように自分で基底関数を入力指定すると純粋 d 関数になります。どちらが使用されているのかは、出力ファイルの基底関数の数や電子数の前に表示されています (図 3)。また、どちらの関数型にするのかによって基底関数の数が変化しますし、全エネルギーも変わりますので注意が必要です。特に、会合体の生成エネルギーの計算では、指定の仕方によっては会合体では分極関数に純粋 d 関数を使用されているのに、個々の化合物の計算では Cartesian d 関数になってしまっているといった問題が起こることがあるので注意が必要です。

```

-----
Z-Matrix orientation:
-----
Center   Atomic   Atomic   Coordinates (Angstroms)
Number   Number   Type           X           Y           Z
-----
    1         27         0       -0.308996   -9.928387   -6.504069
    2          7         0        1.942751   -13.434068   -6.693455
          :
   83          1         0        2.144647    1.906632    -0.168243
   84          1         0        2.004350    5.270336    -0.089587
-----
Rotational constants (GHZ):    0.1468432    0.0201315    0.0196003
General basis read from cards: (5D, 7F)
Centers: 15 43
LANL2MB
****
Centers: 1 44
S 5 1.0
Exponent= 2.7378683974D+04 Coefficients= 5.2185000000D-03
          :
Exponent= 3.4061342610D+01 Coefficients= 6.0251974300D-03
****
Integral buffers will be 131072 words long.
Raffenetti 2 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned off.
318 basis functions, 1446 primitive gaussians, 322 cartesian basis functions
215 alpha electrons 209 beta electrons
nuclear repulsion energy 9068.3980646382 Hartrees.
          :

```

図 3 Gaussian 出力の d 及び f 関数の型の出力。型の出力の部分に太字 (楕円で囲んだ部分) で示した。

### III. 基底関数の決め方

基底関数について、分子軌道法の教科書には技巧的で難しい問題であるとの記述があります [1,2]。いろいろなコンセプトに基づいてたくさんの基底関数が開発されていますが、万能な基底関数はありません。基本的な選定方法や利用方法を間違えると、期待したほど計算精度があらなかったり、誤った結果を与えることになるので注意が必要です。先回のセンターニュースの図4には、HFの電子エネルギーに計算方法と基底関数の数がどのように影響したかを示しました。電子エネルギーが低いほどよい結果です。基底関数の数が少ないと、計算方法を改善しても効果的でないことがわかります。STO-3Gを使用する限り、CISDとCISD(T)、CCSDとCCSD(T)の間で、エネルギーの改善が見られませんが、RHF/3-21Gによる電子エネルギーは、CISD/STO-3Gよりも低いエネルギーを与えてしまいます。MP $n$ やCI、CCSDといった電子相関の扱いを改良したpost-Hartree-Fock法では、基底関数を十分増やして行う必要があります。

それでは、実験的に得られる結果との一致はどうでしょうか。比較する物理量にもかなり依存するので一概にどれがよいかを結論することはできません。しかし、これまでのたくさんの研究からどのような基底関数がどのような場合に使用されねばならないかについての方針がわかってきています。アニオンやRydberg状態のように広がった分子軌道があきらかに必要な場合には、diffuse関数を入れない電子状態計算は、特にエネルギーを議論する場合には意味がありません。しかし、大きな分子を計算する場合には、その1に示したように基底関数の個数の何乗かに比例して計算時間がかかってしまいます。Hartree-Fock法や密度汎関数法では基底関数の個数の三乗に比例して計算時間がかかります。やみくもに基底関数を増やすわけにはいきません。このため、必要な部分だけ基底関数を増やす工夫が必要になってきます。

Hartree-Fock法について、エチレンやアンモニアなどの小さな分子の構造について系統的に研究された例では、結合長は、DZP基底関数によるHartree-Fock法でかなりよい結果が得られるが、0.02 Å程度短いことが知られています [1-3]。post-SCF法を利用して電子相関の効果を取り入れると、実験値に近づきます [3]。特に、リンや硫黄などの第三周期以降の典型元素で、 $d$ 軌道が空であるので原子価軌道として関与しそうな場合に重要になります [4]。FSOの構造ではHF/4-31GはS-O結合長が0.22 Å、F-O結合長が0.10 Åも長くなりすぎるのに対し、分極関数を加えると実験との誤差が0.04 Å以下になることが知られています。また、結合角や変角振動モードを正確に表現するには、分極関数は必須です [1-4]。また、遷移金属に対する溶媒和の研究では、分極関数が少なくとも配位座原子に存在することが必要とされています [5]。Cu<sup>+</sup>への水和の例では、分極関数が存在しない場合には本来安定であるCu<sup>+</sup>に水が3個または4個が直接配位した[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>や[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>よりも、Cu<sup>+</sup>に配位した二個の水分子のいずれかに残りの水分子が水素結合した[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>Oや[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>·2H<sub>2</sub>O構造の方が安定になってしまいます。極端な例では、アンモニアの基底関数に分極関数を加えることなくs型及びp型分極関数を加えてゆくと安定構造が平面になってしまうことが知られています [1]。このように構造の決定や振動解析による振動モードの研究には、double-zetaと分極関数は必須であるとい

えます。このため、構造最適化を伴う計算で中性分子については 6-31G\*, アニオンについては 6-31+G\* による計算が多いのです。しかし、炭化水素のイオン化ポテンシャルでは、 $\pi$  電子系については 4-31G による分子軌道エネルギーが実験値と比較的よい相関を示したり、6-31G による CI 計算の結果が全般的により相関を与えたりすることが知られています [3]。

化学反応のような大幅な構造変化を伴うときの反応エネルギーや活性化エネルギーは、個々の状態を同程度の信頼性で計算する必要があります。例えば化学反応エネルギーを考えてみましょう。始原系と生成系の計算精度がどちらも悪くても、厳密解に対して同程度に悪い場合には、始原系と生成系のエネルギー差である化学反応エネルギーは厳密解に近いものになります。つまり、見かけ上は正確な結果が得られます。これに対して、始原系と生成系の精度のバランスがとれていない場合には、おかしな化学反応エネルギーが算出されることもあり得ます。このため、最終的に得られる物理量は、個々の分子の計算の信頼性のバランスに依存しているのです。しかし、このような場合でも、必ず注意しなければならない問題があります。基底関数重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error: BSSE) です。

BSSE は、特に複数の分子が互いに相互作用している系などで重要になります。A と B という分子から AB という複合体ができるときに、A と B の各分子についての基底関数が不適切ですと、A は B の基底関数を、B は A の基底関数を使用して自分自身の基底関数の補償に使用してしまいます。また、A と B は同一分子の異なった置換基でもかまいません。このような人工的な基底関数の貸借により過大に安定化することに由来する誤差を BSSE といいます。例えば、アニオンに diffuse 関数を加えないで他分子との相互作用を計算しようとする、アニオンの電子の広がりを他分子の分子軌道を利用して記述しようとして、アニオンの軌道に他分子の分子軌道が大量に混ざって安定化しすぎてしまいます。このため、BSSE があると、相互作用を過大評価してしまいます。BSSE は基底関数の数と位置関係に依存しますので、相互作用の種類にはあまり依存しません。このため、数十から百 kcal/mol 程度の結合エネルギーの共有結合では重要ではないのですが、数 kcal/mol の van der Waals 結合のような弱い相互作用では、もともとの相互作用エネルギーが小さいので、BSSE を除くと安定化するはずが不安定化してしまったりします。このため、水素結合や van der Waals 結合の計算では注意が必要です。

BSSE を避け、それなりの全エネルギーや相互作用エネルギーなどの物理量を得るには、triple-zeta 以上、分極関数、diffuse 関数を加えた基底関数が必要とされています [2,6]。ただし、定量性には方法論の改善が必要で (HF)<sub>2</sub> や (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> についての計算例では、6-311++G(d,p) 以上の基底関数を使用した場合には、Hartree-Fock 法では分散力を過小評価してしまうので水素結合がやや長く、相互作用エネルギーはやや小さく計算されるため、MP2 または BLYP による密度汎関数法を用いて電子相関の効果を評価する必要があるとされています [6]。また、cc-pVXZ 系の基底関数では、通常の中性分子の定性的な計算には HF/cc-pVDZ でよく (6-31G(d,p) よりややよい)、定量性を追求するなら cc-pVTZ からとされていますが、ネオン二量体のような van der Waals 相互作用のエネルギーでは、Hartree-Fock 法では斥力ポテンシャルになってしまうので post-SCF 計算が必要で、MP2/d-aug-cc-pVDZ のように diffuse 関数のみならず、分極関



番正確な方法を求める必要はありません。正確な計算は、大量の計算機資源と時間を要求します。

#### IV. 基底関数の指定

##### 1 同じ内蔵基底関数をすべての原子に使用する

ひとつの分子を同じ種類の基底関数で計算するのは、構成原子の間の基底関数のバランスがとれた通常の方法です。また、Gaussianには豊富な内蔵基底関数があり、基底関数の名前を指定するだけで各原子に基底関数を割り当ててくれます。どのような基底関数があるのかは、Gaussian 03のユーザーズリファレンス [7] やオンラインマニュアル

[http://www.gaussian.com/g\\_ur/m\\_basis\\_sets.htm](http://www.gaussian.com/g_ur/m_basis_sets.htm)

に記載されています。この場合には、その1で解説したように、ルートセクションで電子状態の方法論に続いて基底関数を指定します。例えば、すべての原子に6-31G(d,p)を使用してB3LYPによる計算を行いたい場合には、以下のようにします。

```
#p B3LYP/6-31G (d,p) ...
```

しかし、これだけでは、*d*及び*f*軌道にいくつの基底関数が用いられるのかわかりません。明示的に指定したい場合には、5Dまたは6D、7Fまたは10Fを指定します。例えば、純粋*d*関数を使用するのであれば、内蔵基底関数に続いて指定します。

```
#p B3LYP/6-31G (d,p) 5D ...
```

##### 2 原子ごとに内蔵基底関数を変更する

大きな分子では、すべての原子に同じ種類の基底関数を置くと計算規模が大きくなり過ぎます。このため、注目する相互作用や変化が起こる部分については、分極関数を加えたり double-zeta にしても、立体効果程度しか期待できない部分は最小基底にしたりします。異なった種類の基底関数が隣接する部分でのBSSEの問題はありますがよく行われる方法です。指定方法はふたつあります。ひとつは、基本となる基底関数に対し、原子ごとに分極関数や diffuse 関数の数が異なる場合によく使用される、キーワード ExtraBasis を用いる方法です。

```
#P B3LYP 6-31G EXTRABASIS 5D
tetraaquacopper(II)
  2 2
  Cu      0.000000    0.000000    0.000000
  O       1.969513    0.000000    0.156239
           : 構造を指定する
  H      -0.024386    0.612451   -2.853595
O 0
  D      1 1.00
  0.80   1.0000
****
```

この計算では、化合物  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  の各原子に6-31Gを置いています<sup>3</sup>、酸素の上に指数0.8の*d*型分極関数を付け加えています。\*\*\*\*は原子ごとの指定の終了を意味しています。基底関

数の数字による詳しい指定方法については、つぎの (3) に述べます。もう一つの方法は、原子ごとに異なった基底関数を指定する方法です。

```
#P B3LYP GEN 5D
tetraaquacopper(II)

  2 2
  Cu      0.000000    0.000000    0.000000
  O       1.969513    0.000000    0.156239
          : 構造を指定する
  H      -0.024386    0.612451   -2.853595

Cu 0
6-311G
P 1 1.5
0.083141    1.000000000
P 1 1.5
0.018137    1.000000000
****
O H 0
6-31G*
****
```

同じ化合物ですが、OとHに6-31G\*を使用しているのに対し、Cuに6-311Gを用いてWachtersの4p関数を二個付け加えています [8]。

また、複雑な有機化合物などでは、反応に関与する炭素原子は6-31G\*を使用しても、立体効果しか期待されないメチル基の炭素はSTO-3Gにするなど、同じ炭素原子でも役割によって基底関数を変えることがあります。この場合には、座標指定時の通し番号(ただし、Zマトリックス

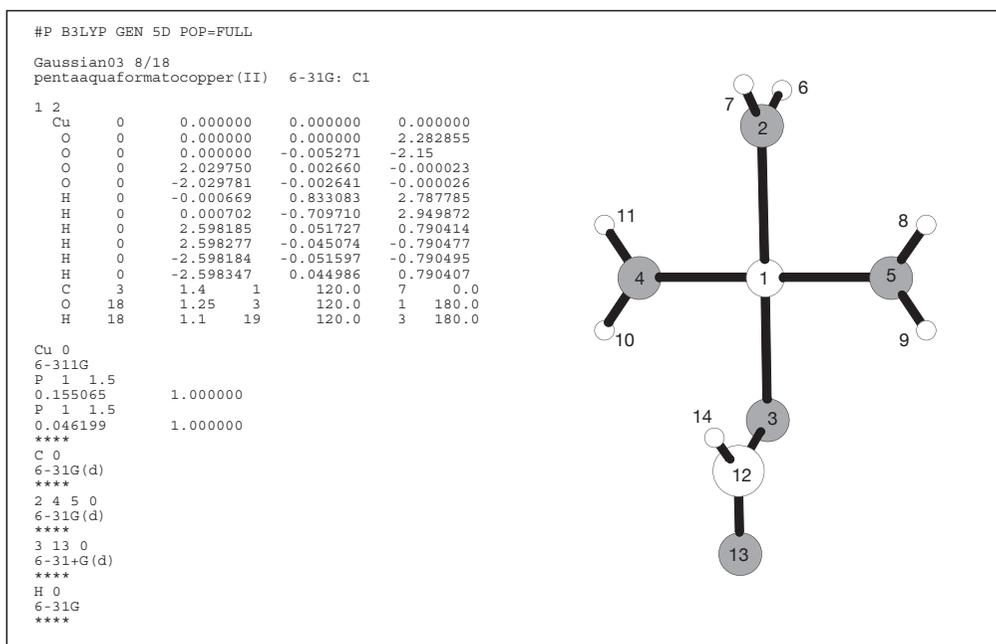


図5  $[\text{Cu}(\text{HCO})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  の入力データ。酸素原子に異なった基底関数を指定している。

クス指定などではダミー原子 X を除いた通し番号) を指定します。

図 5 の例では、陰イオン配位子のギ酸イオンの酸素に diffuse 関数を加えた 6-31+G(d) を、水の酸素には 6-31G(d) を使用しています。

基底関数を原子ごとに変えた場合に注意しなければならないのは、分子内で小さい基底関数の原子と大きい基底関数の原子が接近しているかどうか確認することです。接近している場合には BSSE の誤差の結果、いわば人工的に安定化している可能性があります。このような場合には相互作用している原子間の基底関数を改善して再計算を行う必要があります。

### 3 基底関数を数値データで指定する

短縮した基底関数  $\phi_\mu$  は原始 GTO の線形結合であらわされます。

$$\phi_\mu(r) = \sum_{i=1}^N d_{i\mu} \exp(-\alpha_{i\mu} f_\mu^2 r^2) \quad (3)$$

このため、基底関数の形は、コントラクション係数  $d_{i\mu}$ 、指数  $\alpha_{i\mu}$ 、コントラクションの長さ  $N$ 、スケールリングファクター  $f_\mu$  を与えれば決まってしまう。これらの値を文献から自分で入力することも可能です [9]。また、内蔵基底関数の一部を変更したいのであれば、つぎの (4) に述べるように内蔵基底関数を GFINPUT キーワード (または、IOP (3/24=10)) であらかじめ出力ファイルに取り出して使用するのがよいでしょう。

例では、水の最小基底関数を指定しています。酸素の基底関数を館脇と古賀らが開発した関数 [9,10] でホームページ

<http://www.nsc.nagoya-cu.ac.jp/~htatewak>

から、水素は山本と松岡による論文 [9,11] からとりだして入力しています。基底関数の指定は原子の種類 (または原子の通し番号) の指定から始めます。酸素では、0 0 となっていますが、最初が原子の種類あるいは番号、最後の 0 はデータの終わりを示しています。つぎに基底関数の shell の型 (s, p, d, ..., sp など)、コントラクションの長さ  $N$ 、スケールリングファクター  $f_\mu$  を指定します。スケールリングファクターは、自由原子について最適化した基底関数を分子で使用するのに都合がよいように広がり小さくするファクターで、原子の種類や関数の形に依存します。文献に特に指定がなければスケールなしとして 1.0 を指定します。0 の最初の基底関数は s 関数、コントラクションの長さが 5、スケールリングファクターが 1 ということになります。

つぎにコントラクションの長さに対応する原始 GTF を指定します。一行が一つの原始 GTF に対応します。左が指数  $\alpha_{i\mu}$ 、右がコントラクション係数  $d_{i\mu}$  になります。コントラクションの長さが 5 であれば 5 行の指定になります。続いて同じ原子に置く基底関数を同様に指定します。例では続いて酸素の 2s に対応するコントラクションの長さが 3 の s 関数、さらに 2p に対応するコントラクションの長さが 5 の p 基底関数を指定します。各原子の指定の終わりには \*\*\*\* を入力します。また、すべての原子の基底関数の指定が終了したら空白行を置きます。

```

# RHF GEN

Water

O 1
O
H 1 R1
H 1 R1 2 T1

R1 0.96
T1 100.0

O 0
S 5 1.00
0.2115100432D+04 0.5949799655D-02
0.3181955677D+03 0.4426759743D-01
0.7219585870D+02 0.1955366886D+00
0.2006208970D+02 0.4859456718D+00
0.6098555700D+01 0.4145343759D+00
S 3 1.00
0.1022559470D+02 -0.8381059967D-01
0.9342879000D+00 0.5723663977D+00
0.2864004000D+00 0.5127552980D+00
P 5 1.00
0.3447367890D+02 0.1591389954D-01
0.7752795300D+01 0.9962999709D-01
0.2282404500D+01 0.3099471910D+00
0.7169366000D+00 0.4906337857D+00
0.2144578000D+00 0.3373125902D+00
****
H 0
S 5 1.0
0.1030724159E+00 0.3854573041E+00
0.3272304205E+00 0.5030411123E+00
0.1164662665E+01 0.2018972538E+00
0.5123574957E+01 0.4502109049E-01
0.3406134261E+02 0.6025197430E-02
****

```

#### 4 分極関数や diffuse 関数を自分で作成して付け加える

先にも説明したように正確な計算のためには、分極関数や diffuse 関数が必要なのですが、内蔵基底関数の表を見ても分極関数や diffuse 関数の列が空白の基底関数がたくさんあります。特に、重原子の ECP 用の基底関数ではほとんど空白です。このような場合には、内蔵関数と同じ原子についてこれらの関数の指数があれば流用します。また、類似の計算例のある文献で分極関数や diffuse 関数の指数を探します。分極関数については文献がありますので、これらを利用するのがよいでしょう [12,13]。しかし、これらの方法で探しても値がみつからないことがあります。このような場合には自分で決めざるをえません。

ここでは、CEP-121G のヨウ素のアニオン用 diffuse 関数の作成を例にします。diffuse 関数は、指数が小さい広がった軌道ですが、基底関数の指数はだいたい等比級数関係になっていると良いことが知られています（指数が等比級数で展開された指数関数は even-tempered 基底関数と呼ばれています） [2]。この等比級数を求めるために、まず、内蔵基底関数を取り出します。ここでは I<sup>-</sup> を使用していますが、I を含むのであれば計算方法や物質によりません。

```
#P B3LYP CEP-121G GFINPUT

I, CEP-121G

-1 1
I
```

出力ファイル中には、Gaussian 入力形式の基底関数が出力されてきます。

```

          :
Standard basis: CEP-121G(6D, 10F)
Basis set in the form of general basis input:
  1 0
SP   4 1.00
  0.2625000000D+01  0.7366000000D-01 -0.8880000000D-02
  0.1014000000D+01 -0.8368700000D+00 -0.2573510000D+00
  0.5009000000D+00  0.6562470000D+00  0.4553680000D+00
  0.2023000000D+00  0.9007440000D+00  0.7601070000D+00
SP   1 1.00
  0.7800000000D-01  0.1000000000D+01  0.1000000000D+01
****
          :
```

最も広がり大きい指数は、0.2023 と 0.078 です。この比 0.3856 を公比とする等比数列を外挿すると  $0.078 \times 0.3856 = 0.0301$  になります。そこで、この近傍にある最適値を、自分が行いたい計算レベルでアニオンを計算して求めます。このために以下のような入力データを作成します。ここでは B3LYP を使い、指数を 0.02, 0.03, 0.04 と変化させました。

```
#P B3LYP CEP-121G EXTRABASIS GFINPUT

I, CEP-121G

-1 1
I

I 0
SP   1      1.0
0.03  1.0  1.0
****
```

指数と全エネルギーの関係は表 1 のようになります。

表 1 I<sup>-</sup> の CEP-121G の diffuse 関数とエネルギーの関係

指数	エネルギー (a.u.)
0.02	-11.542489
0.03	-11.542970
0.04	-11.542870

エネルギーの極小が存在するように点を選んで二次曲線で近似して最適値を求めます。表計算ソフトなどを利用すると、この三点をとる二次関数を簡単に求めることができます。この例では、指数を  $x$ 、エネルギーを  $y$  とすると、 $y = 2.9075x^2 - 0.19347x - 11.53978$  になります。指数の

最適値は二次曲線の頂点での  $x$  ですので,  $0.19347/(2 \times 2.9075) = 0.033$  になります。

分極関数の場合も同様に指数を求めることが可能ですが, 初期値を決めるのがやや面倒です。分極を考慮したい関数と同じような広がり度で, かつ一つ高い角運動量の関数を決めるのですが, 角運動量の軌道がコントラクトされていたり, どのアンコントラクト関数を利用したらよいのかが明確ではありません。原子の計算を行うなどして軌道係数からだいたいどの指数がもっとも重要かを判断し, その  $\alpha$  と方位量子数  $l$  から式 (4) [2] によって決めます。

$$\begin{aligned}\alpha_{l+1}^{\text{ave}} &= \left( \frac{2l+4}{2l+3} \right)^2 \alpha \\ \alpha_{l+1}^{\text{max}} &= \frac{l+2}{l+1} \alpha\end{aligned}\tag{4}$$

ave は動径方向の期待値  $r$  についての平均であり, max は動径分布関数の極大値を意味します。いずれの式を用いてもよいのですが, 元の関数よりもやや指数が大きくなっています。

## V. まとめ

今回は, 基底関数の選定方法と選定した基底関数を Gaussian 03 で使用する方法について解説しました。基底関数の選定は, 目的とする物理量や電子状態計算の方法論にも依存します。定量的にある程度信頼がおける計算を行うためには分極関数が必要であり, アニオンや励起状態, 弱い相互作用では diffuse 関数が必要です。大きな化合物の計算では, 基底関数の数を減らして計算規模を小さくする必要がありますが, その場合の注意点と入力方法を解説しました。また, 分極関数や diffuse 関数を自分で決定する方法について述べました。しかし, どのような場合であってもこれまでに類似化合物の計算例があれば, それを参考にすることが重要です。計算機の進歩にともなって, よりよい方法で計算が行われているので, 最新の情報を常に入手するように心がけることが重要です。

## 参考文献

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Dover, 1996 第3章第7節 邦訳 大野 公男, 望月 祐志, 阪井 健男 訳「新しい量子化学－電子構造の理論入門－」上, 東京大学出版会, 1987年
- [2] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen "Molecular Electronic-Structure Theory", John Wiley & Sons Ltd., New York (2000) 第8章
- [3] S. Iwata "Reliability of Ab Initio Calculations" in K. Ohno and K. Morokuma, ed. "Physical Science Data 12 Quantum Chemistry Literature Data Base", Elsevier, Tokyo (1982)
- [4] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治「三訂量子化学入門」化学同人, (1983) [3] の要約が第7章第5節にある

- [ 5 ] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff and H. Partridge *J. Chem. Phys.* 94, 2068-2072 (1991)
- [ 6 ] N. R. Kestner and J. E. Combariza "Reviews in Computational Chemistry", 13, 99-132 (1999)
- [ 7 ] Æ. Frisch, M. J. Frisch and G. W. Trucks "Gaussian 03 User's Reference", Gaussian, Inc. (2003)
- [ 8 ] A. J. H. Wachters *J. Chem. Phys.* 52, 1033-1036 (1970)
- [ 9 ] <http://setani.sci.hokudai.ac.jp/qc/basis/> あるいは <http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html> などの Basis Set Order Form を利用する
- [10] H. Tatewaki and T. Koga. *J. Chem. Phys.* 104, 8493 (1996)
- [11] H. Yamamoto, and O. Matsuoka *Bulletin of the University of Electro-Communications*, 5-1, 23 (1992)
- [12] S. Huzinaga, ed. "Physical Science Data 16 Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations", Elsevier, Tokyo (1984)
- [13] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp and G. Frenking *Chem. Phys. Lett.* 111-114 (1993)

(わさだ (つつい) ゆうこ : 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科)

(わさだ ひろあき : 岐阜大学地域科学部)