

# 基底関数

## ●基底関数 (basis function)

分子軌道関数 molecular orbital (MO)を原子軌道関数 atomic orbital (AO)の一次結合で表す方法を LCAO (linear combination of atomic orbital) MO 法という。この基本となる関数 AO を基底関数という。

## ●基底関数系 (basis set)

基底関数の集合を基底関数系という。

波動関数 → 基底関数で展開

$$\psi_i = \sum_r C_{ir} \phi_r$$

Roothaan 方程式の復習

正確なエネルギーを求める → 完全系 (不可能)

計算時間の問題

計算手法と基底関数系のバランス

基底関数系の選択のポイント

◎何を知らたいか

◎要求する信頼度

◎計算規模

◎計算時間, 計算環境 (ハードディスク, メモリー)

## ●スレータ型軌道 STO

$$\chi_{1s}^{STO} \sim e^{-\zeta r}, \quad \chi_{2s}^{STO} \sim r e^{-\zeta r}$$

$$\chi_{2p}^{STO} \sim (x, y, z) e^{-\zeta r}$$

$$\chi_{3d}^{STO} \sim (xy, xz, yz, x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2) e^{-\zeta r}$$

~ : 規格化定数

## ●ガウス型軌道 GTO

計算が簡便, 2 電子積分は STO の 1/1000 で済む

$$\chi_s^{GTO} \sim e^{-\alpha r^2}$$

$$\chi_p^{GTO} \sim (x, y, z) e^{-\alpha r^2}$$

$$\chi_d^{GTO} \sim (xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2) e^{-\alpha r^2}$$

$\alpha$  : 関数の広がりを決める定数

$r$  : 核の中心と電子との距離

## <GTO の欠点>

- ①  $r=0$  の近くで頭が丸くなる
- ②  $r$  が大きくなると STO よりも早目にゼロに近づく

## <解決策>

1 個の STO に複数( $n$ )個の GTO を採用

- ① に対しては,  $\alpha$  の大きな GTO を組み合わせる
- ② に対しては,  $\alpha$  の小さな GTO を組み合わせる

計算時間  $n^4/1000$  (STO に対して)

$$\chi_{STO}(r) \cong \sum_{i=1}^n C_i \chi_{GTO,s}(r, \alpha_i) = \chi_{GTO^n}$$

## (1) STO-nG 基底系 (最小基底系)

1 つの AO  $\rightarrow$  1 つの STO  $\rightarrow n$  個の GTO

$$\left. \begin{array}{l} \text{係数 } C_i \\ \alpha_i \end{array} \right\} \int (\chi_{STO} - \chi_{GTO^n})^2 d\tau$$

の値が最小になるように決定

$n=2\sim 6$       STO-3G に落ち着く

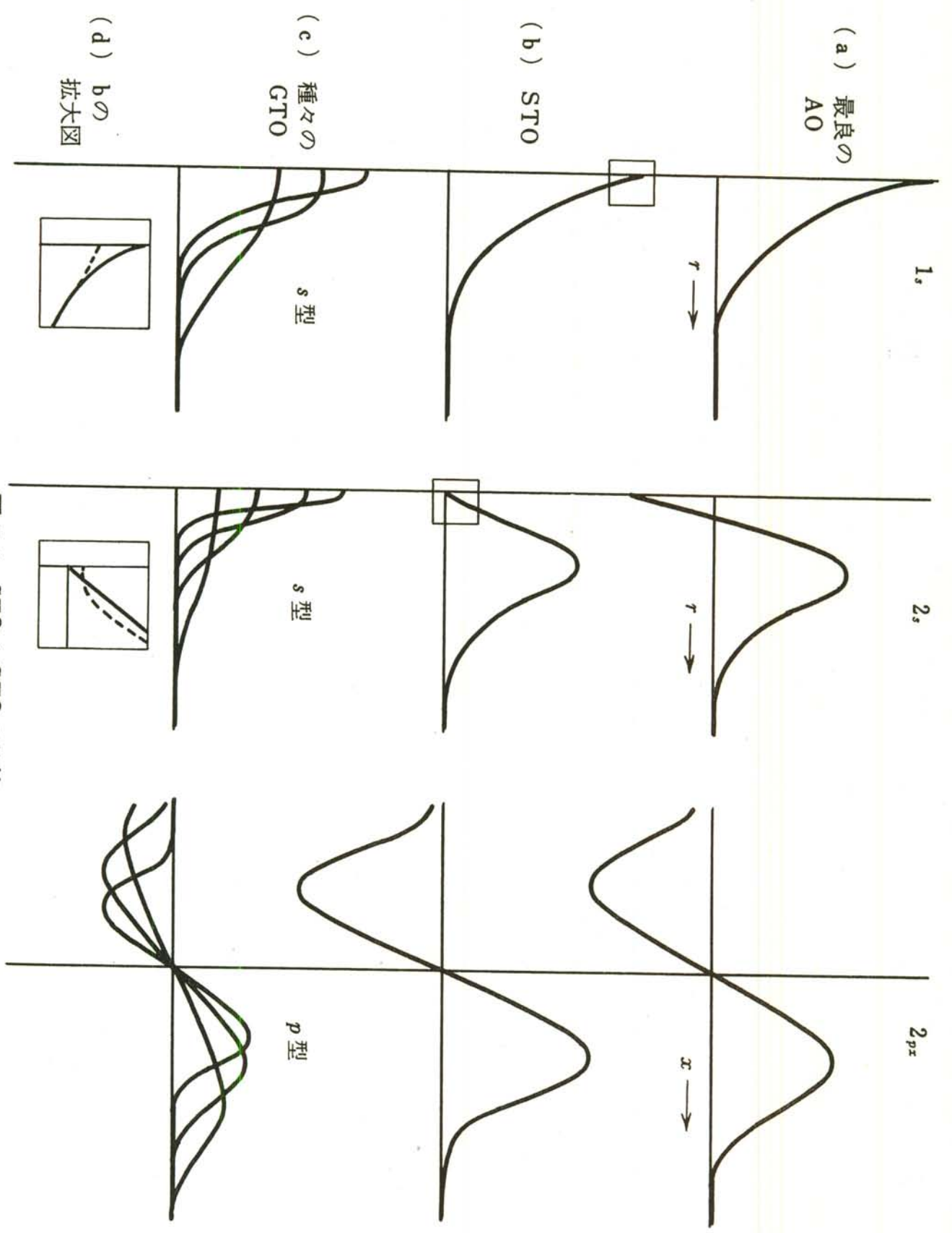


図 5.1 STO と GTO の比較

$2p_x$ の横軸は  $x$  であることに注意。ここでは、STOは  $Ae^{-\alpha r}$ , GTOは  $Bae^{-\alpha r^2}$  をプロットしてある。(c) には  $\alpha$  の値により GTO の形が変わることを示してある。(d) には STO を GTO の1次結合で近似しても、拡大図の部分のような違いが残ることを示してある。

表 5.2 GTOによるH原子の基底状態のエネルギー

$n$	$E(\text{a. u.})$
1	-0.424413
2	-0.485813
3	-0.496979
4	-0.499277
5	-0.499809
6	-0.499940
7	-0.499976
8	-0.499991
9	-0.499997
10	-0.499999

正確な  $E = -0.5$

参考文献 6 より引用

表 5.3 展開法によるHe原子の基底状態のエネルギー

$n$	$E(\text{a. u.})$	
	STO	GTO
1	-2.84766	-2.30099
2	-2.86167	-2.74707
3	-2.86167	-2.83568
4	-2.86168	-2.85516
5	-2.86168	-2.85990
6		-2.86115
7		-2.86151
8		-2.86162
9		-2.86166
10		-2.86167

正確な  $E = -2.86168$

参考文献 15 より引用

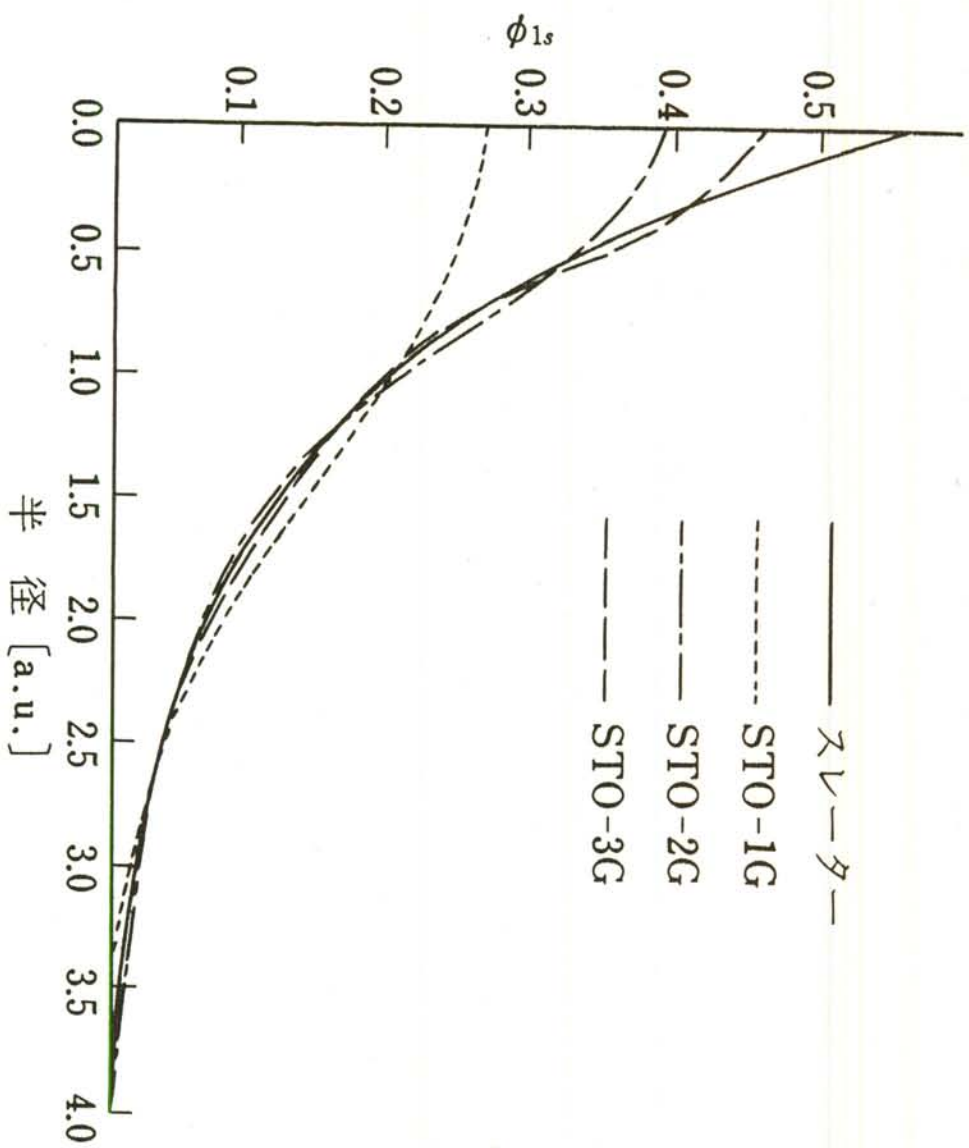


図 5.2  $1s$  スレーター型関数 ( $\zeta=1.0$ ) を, STO-1G, STO-2G, STO-3G  
により, 最小2乗的に合わせたときの比較 (参考文献 10 より引用)

表 5.5 STO-nG 基底で計算したホルムアルデヒドの性質<sup>a</sup>

性質	Basis Set					実測値
	STO-2G	STO-3G	STO-4G	STO-5G	STO-6G	
全エネルギー (ハートリー)	-109.0244	-112.3525	-113.1611	-113.3752	-113.4408	
原子化熱 (ハートリー)	0.4830	0.4168	0.4093	0.4096	0.4095	
平衡構造	$r_{CO}/10^{-10}$ m 1.220	1.217	1.216	1.216	1.216	1.208
	$r_{CH}/10^{-10}$ m 1.110	1.101	1.099	1.098	1.098	1.116
	$\angle HCH$ 11.1°	114.5°	114.8°	114.8°	114.8°	116.5°
電子密度	C	+0.092	+0.059	+0.075	+0.078	+0.079
	O	-0.120	-0.186	-0.197	-0.198	-0.198
	H	+0.014	+0.063	+0.061	+0.060	+0.059
双極子モーメント (デバイ)	1.118	1.520	1.592	1.596	1.596	
計算時間の相対値 <sup>b</sup>	1	2	3	6	10	

a 参考文献 19 より引用  
 b 一つの構造についての値

$n=3$  の場合,  $3^4/1000=81/1000$ . 81 倍になるが  
81/1000 なので, 結局, 速い.

◎スケーリング 例えば, 水素の 1s, 炭素の 1s

$$\exp(-\xi r) \quad \text{STO}$$

$$\exp(-\alpha r^2) = \exp\left[-(\sqrt{\alpha}r)^2\right] \quad \text{GTO (n 個)}$$

$$\xi'/\xi = (\alpha'/\alpha)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \alpha' = \alpha(\xi'/\xi)^2$$

スケール因子

$\xi = 1.0$  の時に係数と  $\alpha$

を最適化

## (2) 短縮基底関数系 CGTO

$$\chi_{GTO}^n$$

$n$  が増えると  $\left\{ \begin{array}{l} \text{計算時間} \\ \text{記憶容量} \end{array} \right\}$  増大

⇒ 基底関数を短縮する

e.g. (9s5p)/[3s2p]



CGTO (contracted GTO)

原始 (primitive) GTO



表 7-1 炭素原子の(9s 5p)GTO 基底による HF 原子軌道の係数と  
[3s 2p]CGTO の短縮係数

$\alpha$	HF 原子軌道		短縮 GTO		
	1s	2s	基底 s <sub>1</sub>	基底 s <sub>2</sub>	基底 s <sub>3</sub>
4233.	0.00122	-0.00026	0.00122	0	0
634.9	0.00934	-0.00202	0.00934	0	0
146.1	0.04534	-0.00974	0.04545	0	0
42.50	0.15459	-0.03606	0.15466	0	0
14.19	0.35867	-0.08938	0.35887	0	0
5.148	0.43809	-0.17699	0.43887	-0.16837	0
1.967	0.14581	-0.05267	0.14592	0	0
0.4962	0.00199	0.57408	0	1.06009	0
0.1533	0.00041	0.54768	0	0	1.0

$\alpha$	2p	基底 p <sub>1</sub>	基底 p <sub>2</sub>
18.16	0.01469	0.01854	0
3.986	0.09150	0.11544	0
1.143	0.30611	0.38619	0
0.3594	0.50734	0.64011	0
0.1146	0.31735	0	1.0

### (3) DZ および split-valence 基底関数系

軌道の拡大や縮小の考慮

e.g. エタン, エチレン, アセチレン

異なる混成状態

#### ● DZ 軌道

内殻, 外殻軌道をそれぞれ 2 つに分ける



#### ● 分割原子価(split valence)基底関数系

内殻は 1 つ, 原子価軌道は 2 つに分ける

N-31G    e.g. 6-31G, 4-31G, 3-21G

N 内殻に N 個の GTO からなる CGTO 1 個

3 原子価殻(s, p それぞれ) に 3 個の GTO からなる CGTO 1 個

1 原子価殻(s, p それぞれ) に 1 個の GTO からなる CGTO 1 個

	1s	2s	2p	
CGTO	1	2	2	
GTO	N	3+1	3+1	第2周期

#### (4)分極関数 (polarization function)

電子の分極を考慮

★STO-nG 系には効果なし (小さい)

★DZ や split valence 基底関数に系に効果

6-31G\* p+d

6-31G\*\* p+d, s+p

#### (5)分散関数 (diffuse function)

核からの拘束力が弱く広がった状態の考慮

e.g. 非共有電子対, 陰イオン

3-21+G s or p  $\alpha=0.01\sim0.1$

3-21++G 水素にも使用

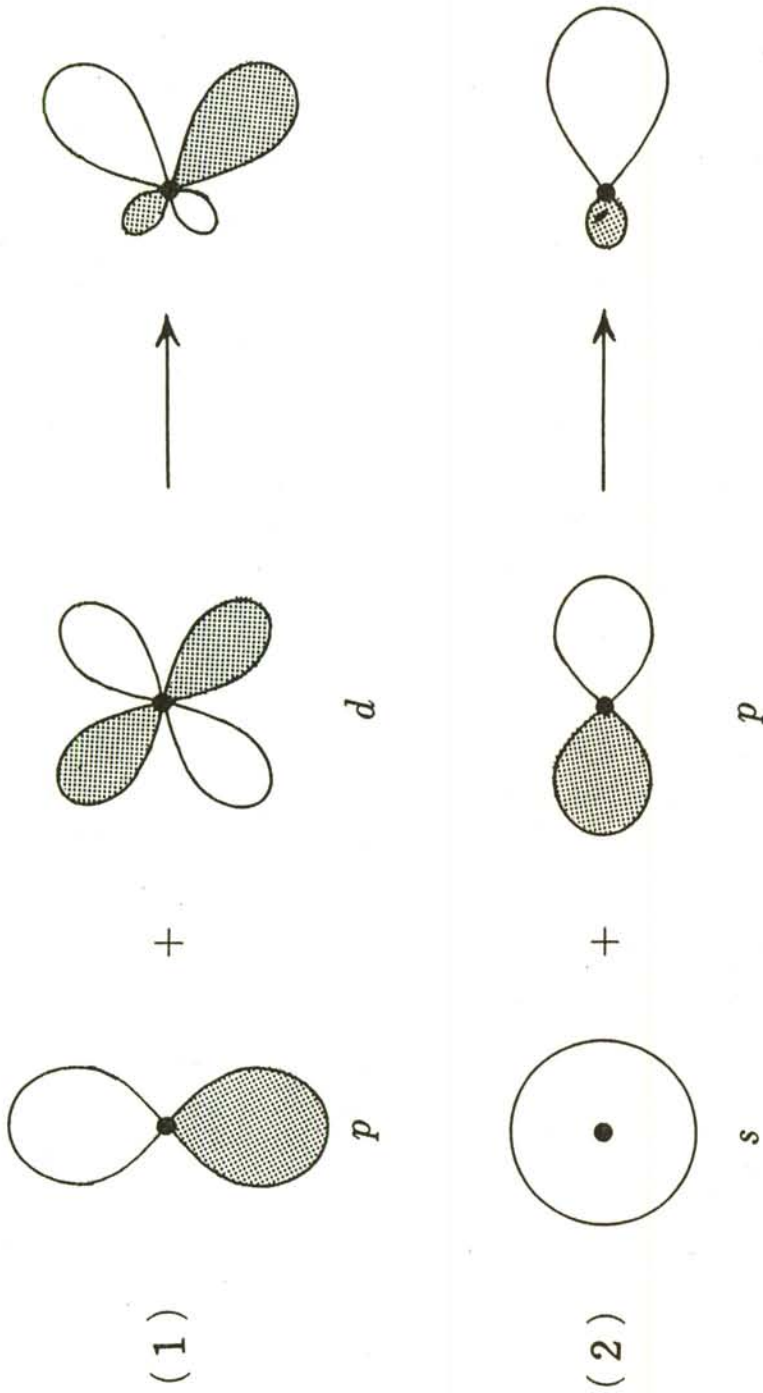


図 5.3 分極関数をつくる模式図

(1) では  $p$  軌道関数に  $d$  軌道関数を, (2) では  $s$  軌道関数に  $p$  軌道関数を, ともに適当な割合で混ぜ合わせることにより, 電子の分布が偏った軌道関数ができる.

## ◎計算方法の記法

6-31G\*//STO-3G

電子状態//構造

MP2/6-31G\*//RHF/STO-3G

手法/基底関数//手法/基底関数

## (6)有効内殻ポテンシャル近似

(effective core potential, ECP)

価電子だけをあらわに考慮する近似法

e.g. transition metal

$$H^{ECP} = \sum_{\mu=1}^{n_v} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mu} - \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{ECP}(\mu) \right] + \sum_{\mu < \nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{(Z_{\alpha} - n_{\alpha})(Z_{\beta} - n_{\beta})e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

$n_v$  : 原子価電子数

$V_{\alpha}^{ECP}$  : 有効内殻ポテンシャル

最終項 : 荷電  $Z_{\alpha}$  の核を  $n_{\alpha}$  個の内殻電子が完全に遮蔽したと仮定したときの内殻と内殻の反発エネルギー

## 炭素の基底関数

## STO-3G

S 3 1.00

0.7161683735D+02 0.1543289673D+00  
 0.1304509632D+02 0.5353281423D+00  
 0.3530512160D+01 0.4446345422D+00

SP 3 1.00

0.2941249355D+01 -0.9996722919D-01 0.1559162750D+00  
 0.6834830964D+00 0.3995128261D+00 0.6076837186D+00  
 0.22222899159D+00 0.7001154689D+00 0.3919573931D+00

## 3-21G

S 3 1.00

0.1722560000D+03 0.6176690000D-01  
 0.2591090000D+02 0.3587940000D+00  
 0.5533350000D+01 0.7007130000D+00

SP 2 1.00

0.3664980000D+01 -0.3958970000D+00 0.2364600000D+00  
 0.7705450000D+00 0.1215840000D+01 0.8606190000D+00  
 SP 1 1.00  
 0.1958570000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01

## 6-31G

S 6 1.00  
 0.3047524880D+04 0.1834737130D-02  
 0.4573695180D+03 0.1403732280D-01  
 0.1039486850D+03 0.6884262220D-01  
 0.2921015530D+02 0.2321844430D+00  
 0.9286662960D+01 0.4679413480D+00  
 0.3163926960D+01 0.3623119850D+00  
 SP 3 1.00  
 0.7868272350D+01 -0.1193324200D+00 0.6899906660D-01  
 0.1881288540D+01 -0.1608541520D+00 0.3164239610D+00  
 0.5442492580D+00 0.1143456440D+01 0.7443082910D+00  
 SP 1 1.00  
 0.1687144782D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01

## 6-31G(d)

S 6 1.00  
 0.3047524880D+04 0.1834737130D-02  
 0.4573695180D+03 0.1403732280D-01  
 0.1039486850D+03 0.6884262220D-01  
 0.2921015530D+02 0.2321844430D+00  
 0.9286662960D+01 0.4679413480D+00  
 0.3163926960D+01 0.3623119850D+00  
 SP 3 1.00  
 0.7868272350D+01 -0.1193324200D+00 0.6899906660D-01  
 0.1881288540D+01 -0.1608541520D+00 0.3164239610D+00  
 0.5442492580D+00 0.1143456440D+01 0.7443082910D+00  
 SP 1 1.00  
 0.1687144782D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01  
 D 1 1.00  
 0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

表 5.7 基底関数系における原子 1 個あたりに用いられる GTO(CGTO) の数

原子	基底系					
	STO-3G	3-21G	3-21G(*)	3-21+G	6-31G*	6-31G**
H	1	2	2	2	2	5
Li-Ne	5	9	9	12	15	15
Na-Ar	9	13	18	17	19	19

表 5.8 種々の基底系による H<sub>2</sub>CO 基底状態の計算<sup>a)</sup>

基底レベル	基底名	基底関数の数	エネルギー $E_{HF}$ [hartree]	計算(CPU)時間	比
M	STO-3G	12	-112.35167	1.83秒	1
DZ	3-21G	22	-113.22076	4.7	2.6
DZ	4-31G	22	-113.69166	5.2	2.8
DZP	6-31G*	34	-113.86633	31.9	17.4
DZP	6-31G**	40	-113.86974	43.2	23.6
TZP	6-311G**	48	-113.89909	68.4	37.4

a)  $R_{CO}=1.184\text{ \AA}$ ,  $R_{CH}=1.092\text{ \AA}$ ,  $\angle HCH=122.14^\circ$  ( $C_{2v}$ 対称) において GAUSSIAN 80 プログラムを使用し HITAC M-200H で計算. 6-31G\*, 6-31G\*\* では d 関数は 6 個, 6-311G\*\* は 5 個使う. (参考文献 8 より引用)



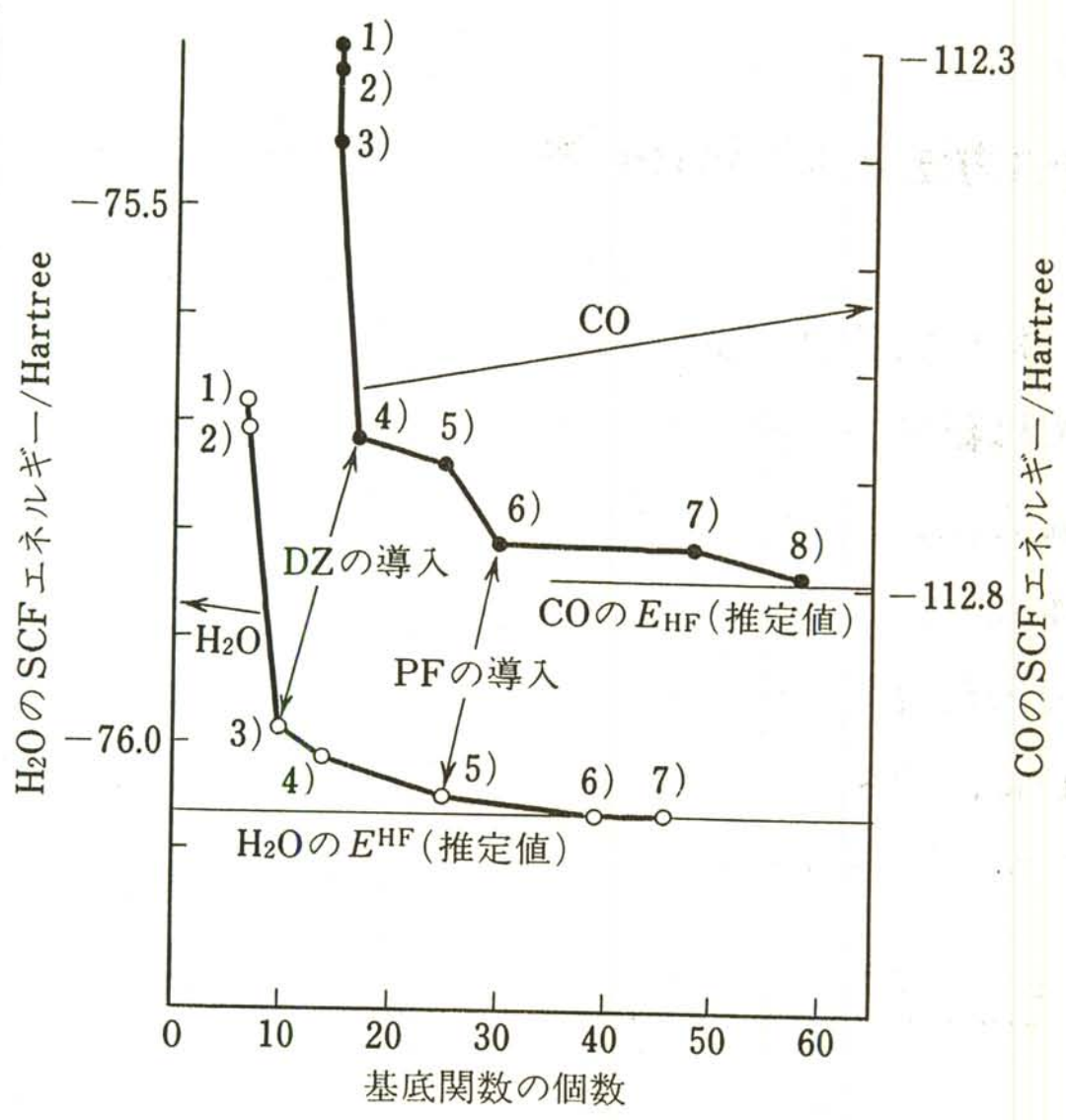


図 5.4 基底関数の大きさ と SCF エネルギーの関係

H<sub>2</sub>O 1) STO-6G [2s1 p/1s] (/ の右側は H 原子の基底, 左側は大きい原子の基底, を示す. 基底関数の個数は p 型一つにつき 3 個, d 型一つにつき 5 個のように数えて加えあわせる), 2) 分子に対して指数  $\zeta$  を最適化した STO [2s1 p/1s], 3) 6-31G [3s1 p/2s], 4) GTO(9s5 p/4s) → CGTO [4s2 p/2s], 5) GTO(9s5 p2d/4s1 p) → CGTO [4s2 p1d/2s1 p], 6) STO [5s4 p2d/3s1 p], 7) GTO(11s 7 p2d/5s1 p) → CGTO [6s5 p2d/3s1 p].

CO 1) STO-6G [2s1 p], 2) STO [2s1 p], 3) 最適化 STO [2s1 p], 4) 6-31G [3s1 p], 5) GTO(9s5 p) → CGTO [4s2 p], 6) STO [4s2 p1d], 7) GTO(19s5 p2d) → CGTO [5s3 p2d], 8) STO [5s4 p1d1f].

(参考文献 7 より引用)

表 5.11 種々の基底系と方法による  $\text{H}_2\text{CO}$  基底状態の電子相関エネルギー  $E_{ec}^{a)}$ 

基底	$E_{corr}/\text{hartree}$	計算期間	比 <sup>b)</sup>
MP 2			
STO-3G	-0.11170	3.0 秒	1.6
3-21G	-0.21253	10.2	5.6
4-31G	-0.21586	11.3	6.2
6-31G*	-0.29889	1分 : 02.5	34
6-31G**	-0.31144	2 : 27.2	80
6-311G**	-0.33462	4 : 48.5	160
MP 3			
STO-3G	-0.12780	4.0 秒	2.2
3-21G	-0.21332	16.2	8.9
4-31G	-0.21578	17.1	9.3
6-31G*	-0.30535	1分 : 26.6	47
6-31G**	-0.31902	3 : 21.6	110
6-311G**	-0.34027	6 : 38.0	220

a) 表 5.8 と同じ構造について同条件で計算. 計算時間は HF-SCF 計算を含めたもの

b) 計算時間の比は STO-3G の値を 1 とした (参考文献 8 より引用)

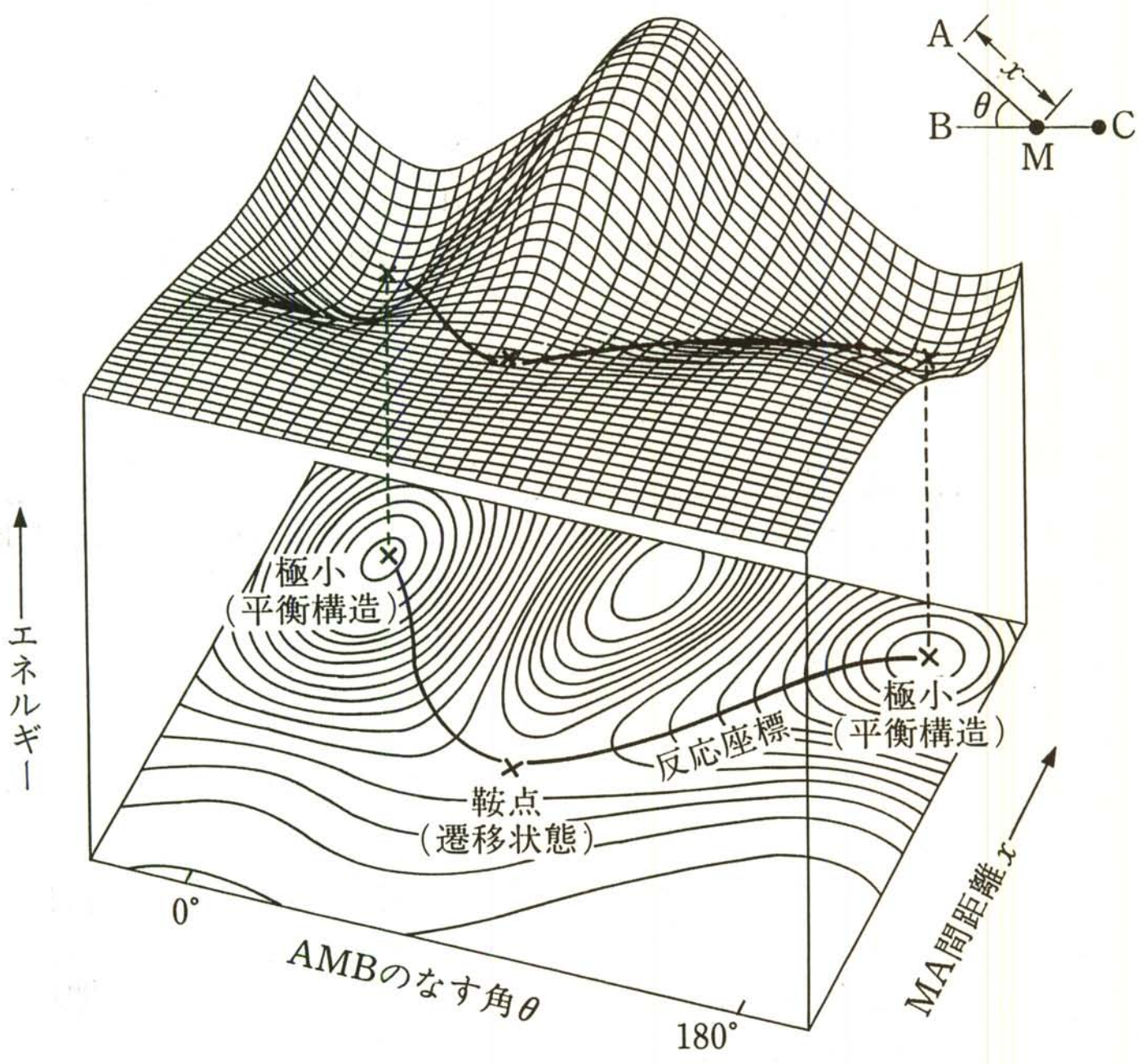
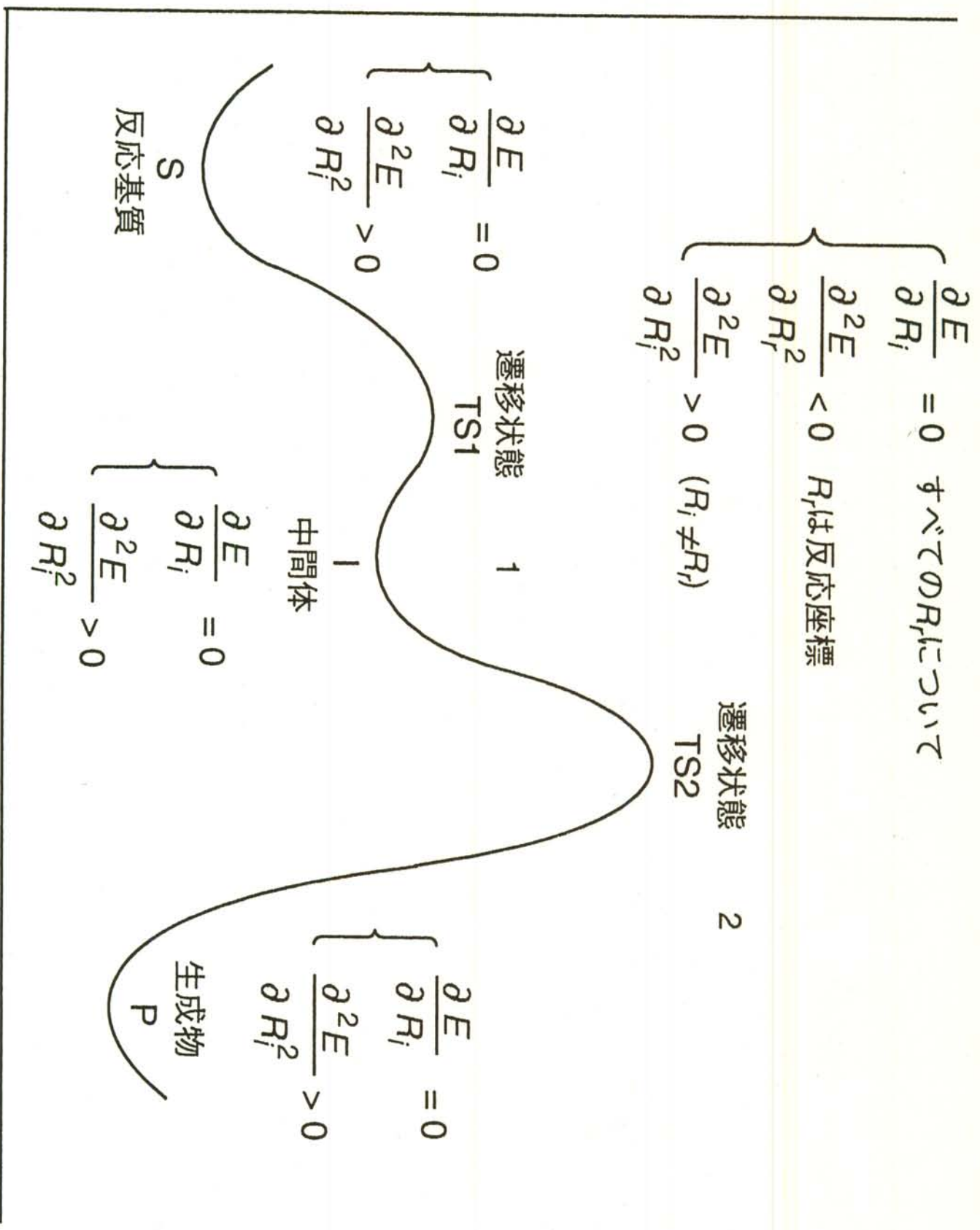


図1.28 ポテンシャルエネルギー曲面の特性点。  
極小 (平衡構造) と鞍点 (遷移状態)。

エネルギー



反応座標  $R_r$

図 6.5 化学反応における一般的なエネルギー変化

## Energy Surface 上の定常点

Gradient (原子に働く力 (Force)) がゼロ

$$G(R) = \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad 1^{\text{st}} \text{ derivative}$$

定常点を区別する

Hessian matrix (force constant matrix)

$$H(R) = \frac{\partial^2 E}{\partial R_i \partial R_j} \quad 2^{\text{nd}} \text{ derivative}$$

対角化する

### ● 平衡構造

全ての Hessian の固有値が正

### ● 遷移状態

ただ 1 つの Hessian の固有値が負

( one imaginary frequency )

1つの方向で極大  
残りの方向で極小

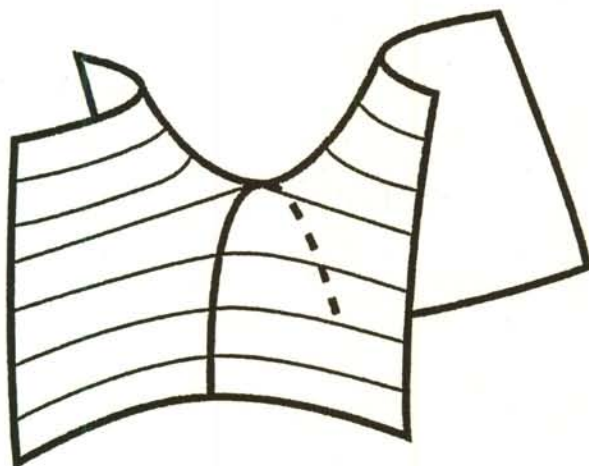


図 3.13 遷移状態近傍の地形

$n$  次の遷移状態

$n$  個の Hessian の固有値が負

● 変曲点

Hessian の固有値がゼロ

## エネルギー微分法

- Hartree-Fock-Roothaan 方程式や Kohn-Sham 方程式を解く

→ ある原子核配置での電子エネルギーが求まる

- ポテンシャルエネルギー曲線

→ 電子エネルギーの原子核配置に関する関数

- 原子核配置  $R$  でのエネルギー  $E(R)$  とその  $R$  に関する

1 次微分  $f = \frac{\partial E(R)}{\partial R} \rightarrow$  原子核に働く力

- 2 次微分  $H = \frac{\partial^2 E(R)}{\partial R \partial R}$  (ヘシアン行列)

→ 平衡状態, 遷移状態, 基準振動, 反応経路が計算できる

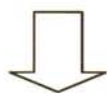
解析的に計算できる

→ 基準振動を 1 回の計算で全て決められる.

エネルギーの 1 次微分の数値微分でも当然求められる

## ● 振動の自由度

N 原子系 → 3N-6 個の内部自由度



定常点を求めるには、原子核配置を変化させる方法では無理

定常点 
$$\mathit{grad}E = \frac{\partial E(R)}{\partial R} \quad R=(R_1, \dots, R_{3N-6})$$

<ポテンシャルエネルギー曲面の特異点を決める方法>

### ◎ 平衡状態・・・極小点

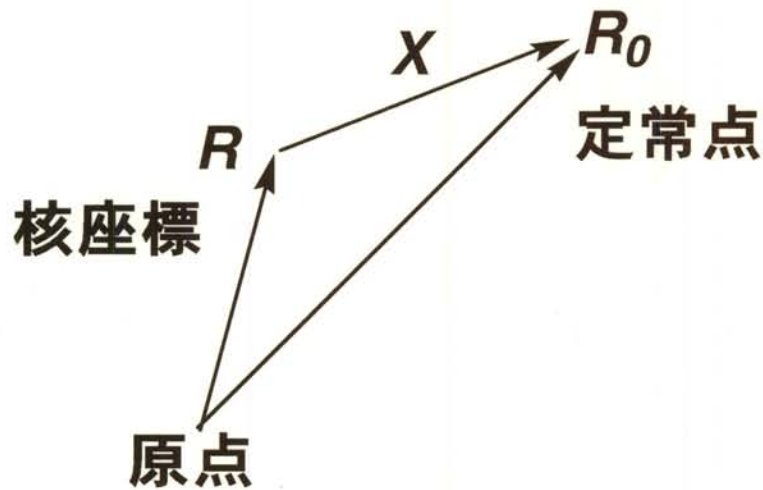
エネルギーの 1 次微分が, 
$$f = \frac{\partial E(R)}{\partial R} = 0$$

であり, かつエネルギーの 2 次微分が正

- ★  $-f$  は, 原子核に働く力.
- ★  $R$  を  $R+\Delta R$  と変化させたときにエネルギーがより低くなる方向.
- ★ これを繰り返せば, 極小点に到達.



◎遷移状態・・・ $f=0$  で基準振動の振動数が 1 つ  
 の方向を除いて、全て実である点.



定常点のエネルギー $E(R_0)$ を  $R$  について 2 次まで  
 Taylor 展開すると,

$$E(R_0) = E(R) + \sum_a \left( \frac{\partial E}{\partial R_a} \right)_R X_a + \frac{1}{2} \sum_a \sum_b \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} \right)_R X_a X_b$$

ここで,

座標変数  $X_a$  ( $a=1, \dots, 3N-6$ )

→ 列ベクトル  $X = (R_0 - R)$  で表す

転置ベクトル →  $X^T$

とすると,

$$E(R_0) = E(R) + X^T G + \frac{1}{2} X^T F X,$$

$$G_a = \left( \frac{\partial E}{\partial R_a} \right)_R \quad (a=1, \dots, 3N-6)$$

$$F_{ab} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} \right)_R \quad (a,b=1, \dots, 3N-6)$$

force constant matrix

定常点の条件  $\frac{\partial E}{\partial X} = 0$  を課すと,

$$G + F X = 0$$

$$X = -F^{-1} G$$

したがって,

$$R_0 = R - F^{-1} G \quad (X=R_0-R, \text{前ページの図を見よ})$$

エネルギー勾配  $G$  と力定数行列  $F$  を計算すれば,  
グラジエント                      ヘシアン行列

定常点  $R_0$  への方向ベクトル  $X$  が計算できる

**自由度が多くても計算労力は少なくて済む**

核に働く力がゼロになるまで次の計算を繰り返す.

$$R^{(k+1)} = R^{(k)} - (F^{-1})^{(k)} G^{(k)}$$

### <極小点か極大点かの判別>

平衡構造 遷移状態

定常点  $R_0$  のエネルギー  $E(R_0)$  を,  $X=(R-R_0)$  だけ離れた,  $R$  のエネルギー  $E(R)$  と比較する.

$$E(R) = E(R_0) + X^T G_0 + \frac{1}{2} X^T F_0 X \quad (3.17)$$

定常点では,  $G_0=0$

第3項の値が, 正ならば,  $E(R_0) < E(R) \rightarrow$  極小点  
負ならば,  $E(R_0) > E(R) \rightarrow$  極大点

力定数行列  $F$  を対角化すると,

$$(AFA^{-1})_{mn} = k_n \delta_{mn}$$

固有値

ここで,

$$Q = AX \quad (\text{座標変換})$$

$$X = A^{-1}Q$$

とする. これを, 式(3.17)に代入すると,

$$E(Q) = E(Q_0) + \frac{1}{2} \sum_n k_n Q_n^2$$

力定数行列  $F$  の固有値  $k_n$  の正負で, 判別できる.

★  $k_n$  が全て正である定常点

→ 極小点 → 平衡構造

★  $k_n$  のうちただ1つの  $k_i$  だけが負で, 残りが正である定常点 → 遷移状態

<反応の道筋を追う>

**固有反応座標 (Intrinsic reaction coordinate, IRC)**

●原子核は電子よりもはるかに重いので古典的に取り扱える.

●峠を出発点に古典運動方程式を解く

$$M_a \left( \frac{d^2 R_a}{dt^2} \right) = - \frac{\partial E}{\partial R_a}$$

質量×加速度＝力

無限小時間ごとに核速度  $dR_a/dt$  をゼロにして古典軌跡を計算

◎古典的軌跡・・・山を下るにしたがって速度が増し，進行方向に垂直な方向に振動する．

◎固有反応座標・・・瞬間速度がいつもゼロなので振動がないスムーズな曲線．最速降下経路(steepest descent path)と一致．ポテンシャルエネルギー曲面の等高線に直交する．

{ 曲がり大きいと回転や振動のエネルギーに変換されやすい．  
 { まっすぐであれば，並進エネルギーに変換されやすい．

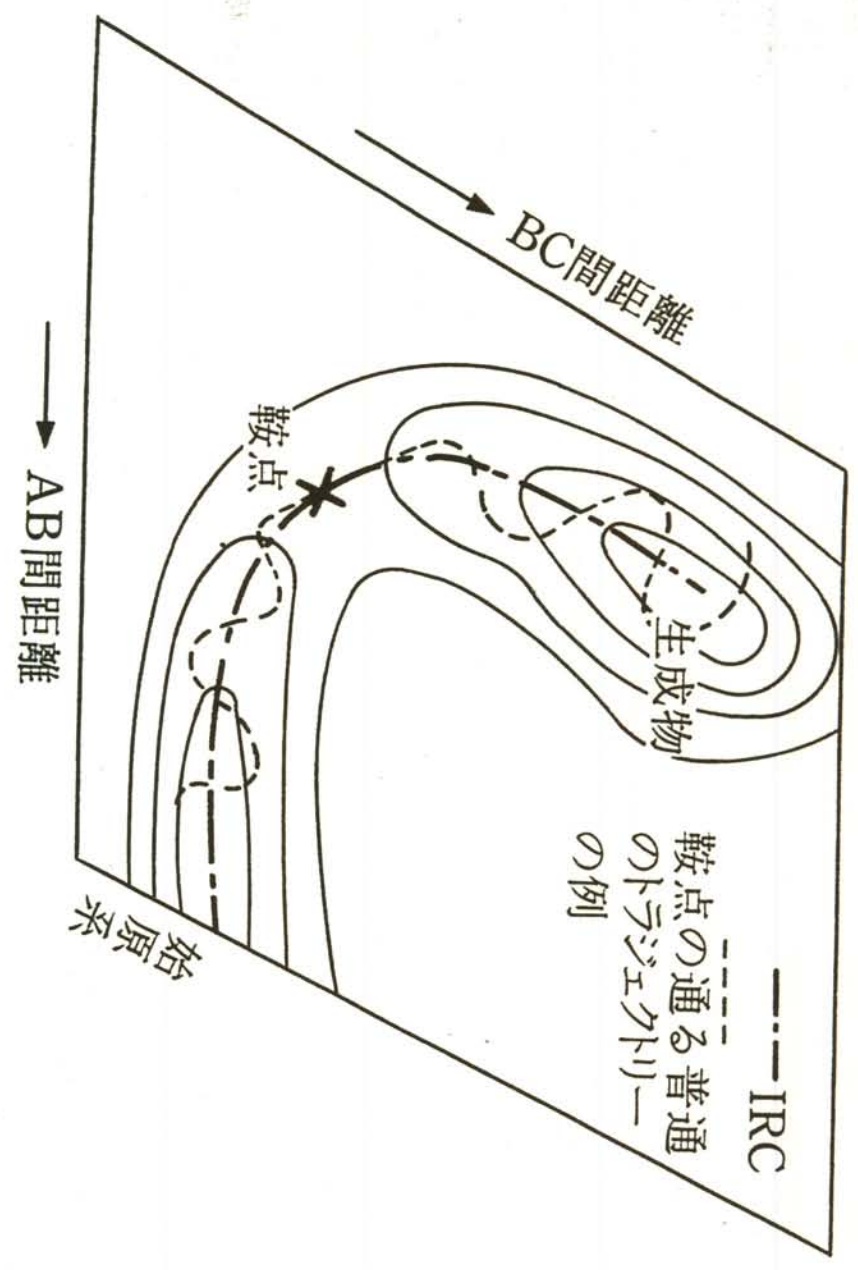


図1.31 普通のトラジェクトリーと固有反応座標 (IRC).

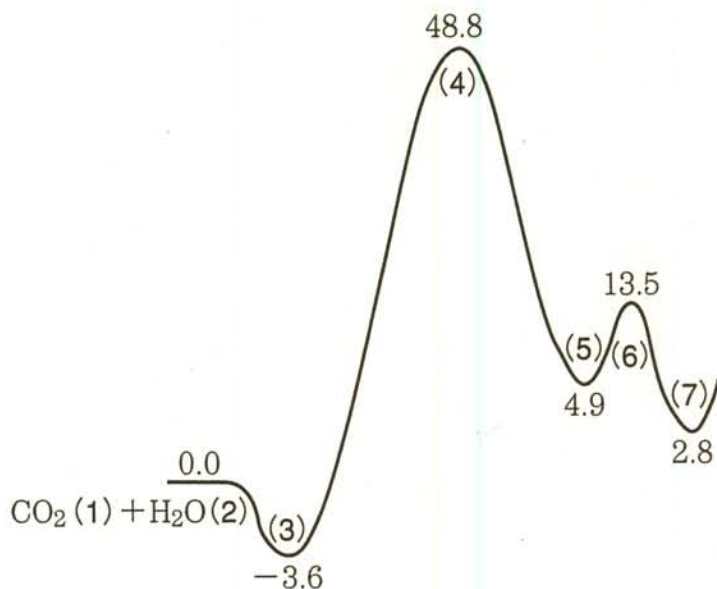
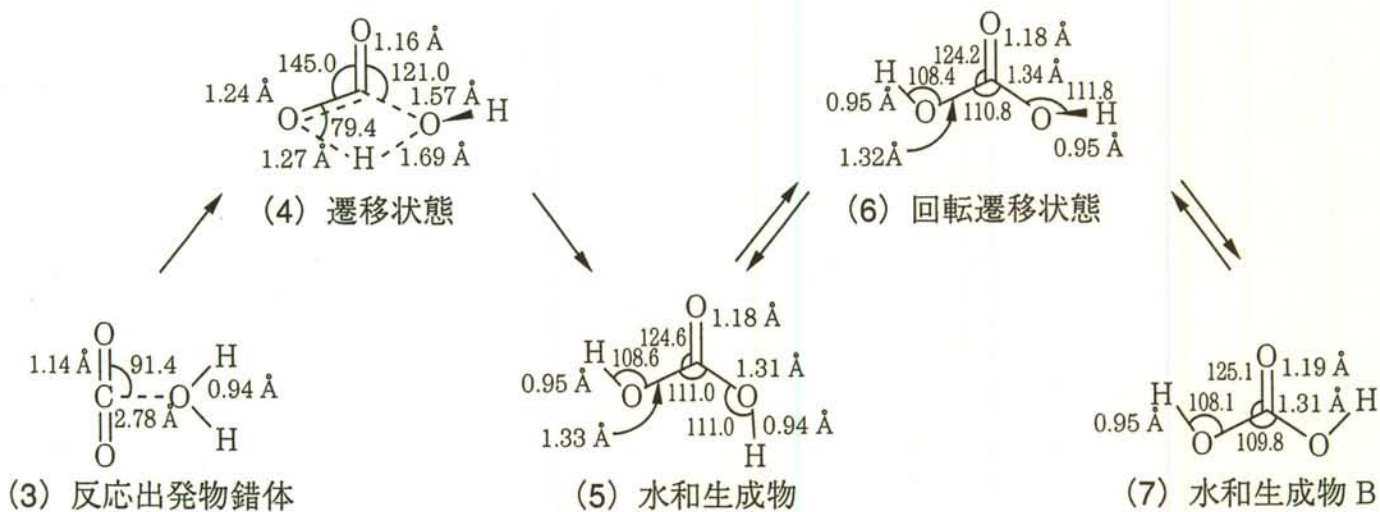
(a) CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の 1 : 1 反応(b) CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O の 1 : 2 反応

図 4.4 二酸化炭素の水和の反応経路のシミュレーションによる反応機構の解明とエネルギー障壁の評価 (MP 4/6-31 G\*\*//6-31 G\*\* 計算による)

表 4.2 CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系の相対エネルギーとエネルギー障壁/kcal mol<sup>-1</sup> <sup>a</sup>

基底関数系	炭酸の配座 異性体		錯体 3 の生成 エネルギー (1 + 2 → 3)	水和の活性化 エネルギー (3 → 4)	回転障壁 (5 → 7)
	7	9			
3-21G//3-21G			-8.0	49.0	8.4
6-31G//6-31G			-5.9	60.9	8.5
6-31G**//6-31G**			-3.3	64.7	8.8
MP 2/6-31G**//6-31G**			-3.6	51.4	9.1
MP 3/6-31G**//6-31G**			-3.7	53.2	8.9
MP 4/6-31G**//6-31G**	4.9	2.8	-3.6	52.5	8.6

<sup>a</sup> エネルギー値は H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> 系を基準 (0 kcal mol<sup>-1</sup>) としている



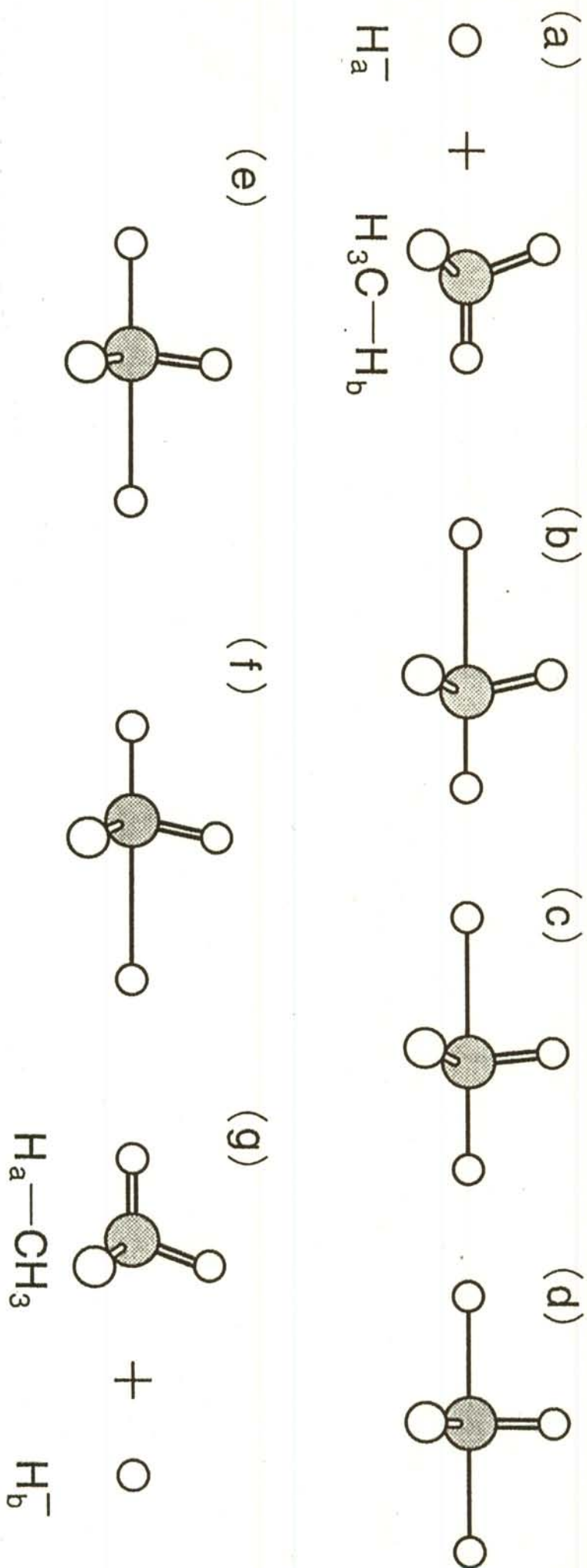


図 3.17  $\text{H}^- + \text{CH}_4$  反応の IRC 計算. 反応は (a)  $\rightarrow$  (b)  $\rightarrow$  (c)  $\rightarrow$  (d)  $\rightarrow$  (e)  $\rightarrow$  (f)  $\rightarrow$  (g) と進行し, 遷移状態は (d) である.