

分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その 10—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕昭

I. 電子相関とは

これまでの解説では、一般に広く利用されている Hartree-Fock 法及び密度汎関数法による電子状態の計算法と、また、これらの方法論により得られる波動関数や電子密度を用いた構造最適化や振動解析、電子密度の解析の方法について述べてきました。これらの方法論では、一個の電子が、系の中に存在する他の電子由来の電荷を平均化した雲のような場の中で運動すると考えます。方程式から求まるのは、この電子がある空間座標に存在する確率密度の平方根を与える分子軌道関数です。このようなモデル化を独立粒子モデルあるいは一電子近似と呼び、複雑な電子の相互作用が単純化され扱うべき変数の数が減り、計算手続きが大幅に軽減されます。これらの方法では、全体の電子状態を記述する波動関数として、分子軌道関数を行列要素とする一個の Slater 行列式を用います。このため、電子状態は分子軌道に電子を配置しただけの単純な描像になります。

しかし、実際の電子は、雲のようにぼんやりしているのではなく、まとまった荷電粒子なので、互いに接近すれば強く反発します。電子の運動は互いに接近しないように「相関」しているのです。このため、定量的な議論のためにはこの効果を考慮しない方法は不十分なことがあります。また、扱う対象によっては、一個の Slater 行列式で電子配置を適切に記述するという前提が崩れてしまうこともあります。

Hartree-Fock 法では、Pauli の排他則を満たすように波動関数が行列式で表現されているので、同スピンの電子が同一の空間座標を占めることはありません。しかし、異なるスピンの電子は同一の空間座標を占める可能性があります。電子間のクーロン反発のためお互いに接近できない領域のことをクーロンホールと呼び、正しい波動関数はクーロンホールを表現できなければなりません。Hartree-Fock 法による波動関数では、同スピンの電子が接近できない領域、フェルミホールを持つのみであり、異種スピン対間のクーロンホールは全く考慮されていません。このため、電子が接近しすぎて電荷が片寄る傾向があり、イオン性が過大評価されます。また、Hartree-Fock 法による電子エネルギーは、電子が接近するために反発のエネルギーを過剰に取り込むため、本来の Schrödinger 方程式によるエネルギーよりも高くなります。Hartree-Fock 法では十分に評価されていない電子間の相互関係（相関）に起因する Hartree-Fock 法の解 E_{SCF} と正確な解 E_{exact} との間のエネルギー差 E_{corr} を電子相関エネルギーと呼び [1-8]、式(1)で表されます。

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{SCF}} \quad (1)$$

電子相関に起因する問題を解決するために、Hartree-Fock 法による Slater 行列式（参照関数）

Φ_0 に、これとは異なった電子配置を表わす複数の Slater 行列式（配置関数） $\Phi_{ijk\cdots}^{abc\cdots}$ を加えた線型結合を考えて式(2)のような波動関数 Ψ を使います。

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \cdots \quad (2)$$

通常、配置関数は参照関数の被占軌道から空軌道への電子励起に対応して表現されます。配置関数の添字の i, j, k, \dots 及び a, b, c, \dots は参照関数での被占軌道と空軌道をそれぞれ表します。例えば Φ_{ij}^{ab} は Φ_0 における i 番目の被占軌道を a 番目の空軌道に、 j 番目の被占軌道を b 番目の空軌道と交換して得られる二電子励起配置関数です。空軌道を用いることで、Hartree-Fock 法とは異なった電子分布を表現することができます。 C_{ij}^{ab} は配置の重みを表す展開係数です。 Φ_0 の展開係数を 1 とした式(2)のような展開係数の決め方を中間規格化と呼びます。新たに付け加わった配置関数は電子が相互に反発して遠ざかる効果などを表現します。行列式の和で表現されているので、この新しい波動関数も Pauli の排他則を自動的に満たしています。

一方、密度汎関数法では、厳密な交換相関エネルギーが分かれば Schrödinger 方程式の厳密解が得られます。このため、交換相関ポテンシャル V_{xc} を改良して、一行列近似を用いたまま Hartree-Fock 法における電子相関の問題を解決します。つまり、電子相関の問題自体が存在しないのですが、交換相関ポテンシャルには一長一短があり、いまのところ、どんな問題にも対処できる万能な交換相関ポテンシャルは分かっていません。また、系統的に交換相関ポテンシャルを改良する方法もありません。交換相関ポテンシャルには Hartree-Fock 法での交換エネルギーを加えて改良した B3LYP に代表される Hybrid 型があるなど、密度汎関数法は Hartree-Fock 法やその改良法である post-SCF 法と比較して厳密解にどの程度近づいているのかを評価しにくいのが現状です。現在の密度汎関数法では対象によってどの交換相関ポテンシャルを選ぶかが重要になります。[8]

今回は、一電子近似の限界を示す意味での Hartree-Fock 法の限界と、波動関数を改良する方法としての post-SCF 計算の方法及び、実際に post-SCF 計算を利用する上での注意事項について述べます。

II. 電子相関が重要になる問題

Hartree-Fock 法による電子エネルギーは、基底関数系が十分に大きい場合には正確な解に近い値を与えます。例えば N_2 の場合、Hartree-Fock 電子エネルギーは -108.99 a.u. であり、正確な解 -109.54 a.u. の 99.50% を占めています。[9] 残りの 0.5% が電子相関エネルギーです。0.5% は割合としては大きくありませんが、 N_2 の生成エンタルピーは 226 kcal/mol です。[10], $-108.99 - (-109.54) = 0.55$ a.u. すなわち 345 kcal/mol (1 a.u. = 627.5095 kcal/mol) というエネルギーは結合エネルギーと較べて決して小さな値ではありません。

このため、van der Waals 力による相互作用など、もともと相互作用エネルギーが小さい系、分極効果のような電子の分布の変化を正確に評価しなければならない系などを精度よく計算したい場合には、電子相関エネルギーを考慮する必要があります。また、このような問題は密度汎関

数法で扱うのが難しく、現在でも交換相関ポテンシャルの改良が続けられており、post-SCF 法が信頼できる唯一の方法です。

また、post-SCF 法で扱う波動関数は式(2)の形式で扱うので、もともと単一の Slater 行列式で記述できない開殻系の状態を記述するために利用されることがあります。励起状態では多配置波動関数は一般的ですが、基底状態でも系の中に複数の不対電子が存在し、お互いが相互作用しているビラジカル、ラジカル的に開裂しつつある共有結合、直接的に、あるいは架橋配位子を介して金属上のスピンの相互作用する金属クラスターや複核錯体などが対象になります。[11] ただし、これらの対象では、多くの場合に参照関数をあらかじめ多配置にする CASSCF (complete active space self-consistent field) 法などの方法が用いられます。大きな系ではスピン分極型ハイブリッド密度汎関数法でもいたしかたないでしょうが、一行列式波動関数を利用しているので、磁化率の問題などでは spin contamination の影響をどのように扱うかに注意する必要があります。[8]

電子対の生成や消滅を伴う化学反応には電子相関効果の影響が大きいと考えられます。一般に電子対あたり 10~20 kcal/mol 程度の電子相関エネルギーがあるといわれています。[5,6] これに対して、化学反応に伴うエネルギー変化は数 kcal/mol~100 kcal/mol 前後です。例えば、 π 電子が関与する有機反応の遷移状態などを考慮する場合には、反応の前後で電子分布が大きく変化し、反応を解析するためには電子相関の影響が無視できなくなります。また、結合に関与する電子数が多く、少しの構造変化で結合様式が大きく変わる有機金属錯体も構造に対する電子相関の影響を考えねばなりません。これらの系を解析するためには、最低限でも MP2 による構造最適化が必要とされています [12,13]。

しかし、化学反応の中でも、電子対の生成消滅などの大幅な変化が起こらないコンホメーション変化、プロトン付加、水素結合生成、電子対が保存されるイオン反応などでは、反応の前後での電子相関エネルギー変化がそれほど大きくありません。このため、反応エネルギーの差を求めると両状態の電子相関エネルギーが相殺されるので、Hartree-Fock 法でもかなり良好な結果が得られます。[4,6]

このように、電子相関の問題が重要になるのは、正確なエネルギーを議論しなければならない場合と、本質的に波動関数を多配置にしなければならない場合があることが分かります。前者は一配置波動関数の電子対の間の相互作用を記述するもので、dynamical 電子相関といいます。多配置波動関数を要求する後者を nondynamical 電子相関といいます。ただし、dynamical 電子相関と nondynamical 電子相関ははっきりと区分することはできません。次に述べる H_2 の結合開裂の例では H_2 の最安定構造での各配置関数の重みと開裂後の各配置関数の重みは連続的に変化しているので、最安定構造での dynamical 電子相関と開裂後の nondynamical 電子相関の境界を決めることができません。しかし、いずれの電子相関を主眼に置くかにより、利用する方法論も変化します。

Ⅲ. 電子相関と波動関数の改良

配置関数がどのように電子相関を記述するかを、例として H_2 で示します。 H_2 の Hartree-Fock 波動関数では、H の $1s$ 原子軌道の対称和で表現される $1\sigma_g$ 軌道を二個の電子が占有した配置に対応しています。Hartree-Fock 方程式を解くで使用した基底関数の数に応じた数の空軌道が得られますが、代表的なものとしては、H の $1s$ 軌道の反対称和で表現される $1\sigma_u$ 軌道、分子軸に垂直な方向に広がる $2p$ 軌道の対称和で表現される $1\pi_u$ 軌道、 $2s$ 軌道の対称和で表現される $2\sigma_g$ 軌道などがあります。図 1 にそれぞれの軌道の概観を示します。

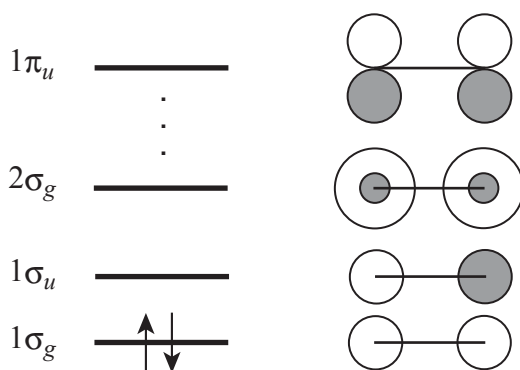


図 1 水素分子の軌道と電子状態

H_2 の 2 個の電子のうち一方の電子が一方の核に接近したときに、他方の電子が他方の核に近づくようなクーロン反発の効果は後述するように $1\sigma_u$ 軌道が占有された配置関数で表現されます。このような結合性軌道と対応する反結合性軌道との間の電子相関を左右電子相関 (left-right correlation) と呼びます。また、分子軸を挟んで両側に離れた方向に電子を発見する確率が増すように電子が反発して運動する様子は、 $1\pi_u$ 軌道が占有された配置関数で表現されます。このような角運動量が大い軌道との間の電子相関を角電子相関 (angular correlation) と呼びます。一方の電子が分子軸の近傍に存在し、他方の電子が分子の外側にある軌道にはじき飛ばされる効果は、 $2\sigma_g$ 軌道が占有された配置関数で表現されます。このような主量子数が大い軌道との電子相関を動径電子相関 (radial correlation) と呼びます。

結合が開裂するときには、左右電子相関が重要になります。 H_2 の開裂では、それぞれの核に 1 個ずつの電子が局在化して二つの水素原子になります。平衡点近傍での H_2 の電子状態は $1\sigma_g$ 軌道を電子対が占有した一配置で表されます。RHF では開裂が進んでも電子対を二つの核が共有し続けるので、電子が核から離れた不安定な状態になってしまうという重大な問題が発生してしまいます。正しい電子状態では、電子対が $1\sigma_u$ 軌道を占有している配置が結合の開裂に伴って増大し、完全に解離したときに $1\sigma_g^2$ と同じ重みになります。 $1\sigma_u^2$ 配置を加えることにより、各原子に一電子ずつ局在化した電子配置を表現できることは以下のように説明されます。簡単のために重なり積分を無視できる解離極限で $1\sigma_g$ 及び $1\sigma_u$ を記述すると式 (3-1) 及び (3-2) になります。

[11,14]

$$\varphi(1\sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A + \phi_B) \quad (3-1)$$

$$\varphi(1\sigma_u) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_A - \phi_B) \quad (3-2)$$

ここで ϕ_A 及び ϕ_B は、それぞれ水素 A 及び B の 1s 原子軌道を意味します。 $1\sigma_g^2$ 及び $1\sigma_u^2$ の配置関数 $\Phi(1\sigma_g^2)$ と $\Phi(1\sigma_u^2)$ とを展開すると式(4-1)及び(4-2)になります。原子軌道の(1)及び(2)はそれぞれ電子 1 の座標 \mathbf{r}_1 と電子 2 の座標 \mathbf{r}_2 を表しています。

$$\begin{aligned} \Phi(1\sigma_g^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi(1\sigma_g) \quad \overline{\varphi(1\sigma_g)} \right| \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_A(1) + \phi_B(1))(\phi_A(2) + \phi_B(2)) \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \end{aligned} \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned} \Phi(1\sigma_u^2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \varphi(1\sigma_u) \quad \overline{\varphi(1\sigma_u)} \right| \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (\phi_A(1) - \phi_B(1))(\phi_A(2) - \phi_B(2)) \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \end{aligned} \quad (4-2)$$

$\Phi(1\sigma_g^2)$ と $\Phi(1\sigma_u^2)$ とを足し合わせて規格化すると式(5)になります。

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi(1\sigma_g^2) + \Phi(1\sigma_u^2) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2) \} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \phi_A \quad \overline{\phi_A} \right| + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \phi_B \quad \overline{\phi_B} \right| \end{aligned} \quad (5)$$

得られた波動関数は、水素 A 及び B の 1s 原子軌道それぞれに、電子対が占有された状態が等しく存在することを意味しています。このように、RHF では解離が進んだときの基底状態の波動関数は、もはや 1 個の配置関数で記述することはできないのです。

一方、UHF では、平衡核間距離では RHF と波動関数が一致しますが、解離が進むと α スピンと β スピンとを異なった核に近づけることが可能です。このため、解離状態を式(6)の波動関数のように一配置で記述できます。また、エネルギー的にも正しい解離エネルギーが得られます。

[4]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \phi_A \quad \overline{\phi_B} \right| \quad (6)$$

しかし、UHF 波動関数の $\langle S^2 \rangle$ は 1.0 であり、一重項の 0.0 はもとより三重項の 2.0 と大きく異なっていて、spin contamination がきわめて高いことを示しています。また、spin contamination は、電子相関を取り込んでも coupled cluster 法以外では解消されません。[4]

IV. 電子相関を実際に計算する際の注意すべき点

電子相関効果を実際に評価するために、それぞれの方法論の特徴をよく知る必要があります。

特に、ある方法論で計算したとき系全体と部分系の電子エネルギーの間に比例関係があるか否かには注意が必要です。このことは size-consistency あるいは size-extensivity として知られています。ある方法論が size consistent であるとは、二つの孤立した系を一つの系として計算したエネルギーが、孤立したそれぞれの系について計算したエネルギーの和に一致することです。例えば、お互いに非常に離れた He 原子二個を一つの系として計算して得られたエネルギーが一個一個の He 原子のエネルギーの和、すなわち He 原子のエネルギーの倍になっていれば、その方法論は size-consistent であるといえます。Hartree-Fock 法は size-consistent です。解離反応の反応エネルギーのように反応の前後で系の大きさが変化する場合には、size-consistent でない方法論を利用すると誤った結果を得ることになります。

電子相関効果の計算の一般論ですが、さまざまな配置関数を利用する計算方法の性質上、参照関数の分子軌道にいろいろなタイプの空軌道が必要です。極端な例でいえば、He 原子や He クラスタについて STO-3G 等の最小基底関数で Hartree-Fock 分子軌道を用意しても、電子を励起させる先の空軌道がないため、Hartree-Fock 波動関数以外の配置関数が作れないので電子相関の計算ができません。すなわち、電子相関の計算のためには、角電子相関や動径電子相関などの種々の電子相関を取り込むために、基底関数がある程度大きくする必要があります。基底関数と配置関数の数と真の解との関係については HF 分子についてその 2 にも示しましたが、模式的に図 2 に示します。

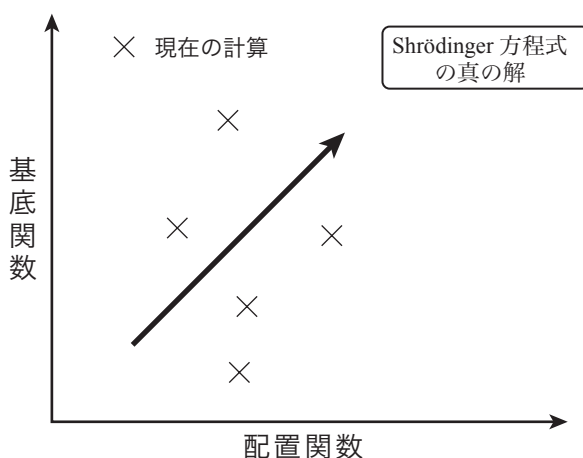


図 2 基底関数及び配置関数の数と真の解との関係。×は現在の計算方法を表し、矢印上にある理想的な方法論との関係を模式的に示している。

その 1 及び 2 でも解説したように、基底関数の数が少ない状態で配置関数の数を増やしても、あるいは基底関数が多い状態で配置関数の数が少なくても真の解に十分には近づけません。最近、電子相関効果を効率的に取り込める基底関数として ANO (Atomic Natural Orbital) や、ANO よりもコントラクションを短くした correlation-consistent 基底関数が知られています。[7]Gaussian では典型元素の一部について correlation-consistent 基底関数が内蔵基底関数と

して用意されており、cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Zがあります。これらの関数では、cc-pVXZのXをcardinal numberと呼びます。X=Dすなわち2のときにはsplit valence (valence double-zeta)に分極関数を加えた内容になっています。cc-pVDZはs殻とp殻の指数が独立であるため、6-31G(d,p)よりもややよい結果を与えます。[7]Xが1増えるごとにvalence関数が増えるだけでなく、軌道角運動量が大きい基底関数が増えます。このため、Xが増えると基底関数が非常に大きくなってしまいますので注意が必要です。また、diffuse関数を加えたい場合には、例えばaug-cc-pVDZのようにaugをccの前に付け加えます。

電子相関の計算は計算機資源を大量に消費します。その1で示したようにHartree-Fock法や密度汎関数法の計算が基底関数の3乗に比例して増加するのに対し、5~7乗に比例して増加します。このため、計算時に必要となるメモリー、ディスクの容量やCPU time等が情報連携基盤センターの利用制限を越えていないかを計算前にあらかじめ見積もっておくことが必要です。当然、精度のよい計算は望ましいのですが、大量の計算機資源を要求する電子相関の計算を、いつでも最高精度で行わなければならないわけではありません。次節で述べる計算時の注意点を踏まえて、扱いたい系の性質や規模と計算機資源のバランスをよく考えた方法論を選ぶ必要があります。

V. 電子相関効果を取り込む方法

現在よく利用されている方法には、CI法、摂動法及びクラスター展開法の三つがあります。いずれの方法でも波動関数は、式(2)のようにHartree-Fock波動関数による参照関数 Φ_0 と配置関数 $\Phi_{ijk\cdots}^{abc\cdots}$ との重ね合わせで表現されます。配置関数の選び方は各方法により異なります。それぞれの計算の実例と信頼性については参考文献[4]に詳しい解説があります。以下にそれぞれの方法について簡単に説明します。

(a) CI法及びQCI法

CIとはconfiguration interactionの略で配置間相互作用と訳されています。CI法では、式(2)に示した配置関数の線型結合で表わされた波動関数の展開係数 $C_{ijk\cdots}^{abc\cdots}$ を、系のエネルギーを最小化するように決定します。

参照関数のHartree-Fock計算に用いたすべての分子軌道について考え得る全ての電子配置の線型結合をとった波動関数を扱った場合を、Full CIと呼びます。Full CIは使用した基底関数における厳密解を与えます。Schrödinger方程式の正しい解は無限個の基底関数についてFull CIを行うことで得られるので、それほど大きくない基底関数によるFull CIはあまり意味がありません。一方、少し基底関数が大きくなれば、大量の配置関数を扱わねばならないので、Full CIは現実的ではなくなります。先に述べたように有効な配置関数を含まない電子相関の計算は意味をなさないことから、一般には重要な配置のみを取り出してきて、ある程度の大きさの基底関数を用いてCI計算を行います。電子相関を含む計算で扱わねばならない配置関数は電子が互いに接近してはじきあう効果を表現するので、そもそも同時に接近する機会が少ない多電子の相互作

用を表わす多電子励起配置関数はそれほど重要な要素にはならないであろうと予想されます。そこで、二電子の接近に二電子励起配置と一電子励起配置のみを考えた CISD (CI with all single and double excitations) あるいは三電子、四電子励起配置まで考慮した CI が用いられています。

ここで、一電子励起配置について注意点があります。Hartree-Fock 関数を参照関数として用いている限り、一電子励起配置関数と Hartree-Fock 波動関数との間の期待値 $\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ は 0 になります。これは、Brillouin の定理として知られていて、Hartree-Fock 軌道では Fock 行列の非対角要素 $\langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_i \rangle$ (φ_a は空軌道、 φ_i は被占軌道) が 0 になるという性質に由来しています。このため、一電子励起配置のみの線型結合では Hartree-Fock 法に対する電子相関効果を考えることはできません。一電子励起配置は二電子励起配置関数を介して間接的に電子相関効果に寄与することになります。

CI 法は配置関数の係数を変分法により決定します。この直観的にわかりやすい描像にもかかわらず、計算機資源を大量に要求するなどの扱いにくい面を持っています。そのうえ、full CI 以外の CISD などの励起配置を励起電子数で制限した方法は size-consistent ではないので、そのままでは相互作用エネルギー等の計算が難しいといった問題があります。CI 法における size-consistency は相互作用エネルギーの計算で特に問題となります。

例えば 2 個の H_2 分子が van der Waals 相互作用している系の相互作用エネルギーを CISD で求めることを考えてみます。エネルギーの基準となる、2 個の H_2 分子が分子間相互作用していない系のエネルギーを計算するには二通りの方法が考えられます。1 個の H_2 分子のエネルギーを計算してこれを 2 倍する方法と、2 個の H_2 分子を 100 Å まで引き離れた系のエネルギーを用いる方法です。前者の方法では、それぞれの原子についての一電子、二電子励起はもちろんのこと、両方で同時に起こった一電子励起と二電子励起とを併せた三電子励起や四電子励起まで考慮されていると考えることができます。後者の方法では、CISD の範囲でこのような三電子、四電子励起が考慮されていません。この近似精度の違いが発生するので、相互作用の基準とする系によっては誤った相互作用エネルギーを与えてしまいます。

CISD 等の size-consistency の問題を解決するためには、Davidson correction と呼ばれる補正がよく行われます。Davidson の補正值 $\Delta E_{\text{Davidson}}$ は式(7)で与えられます。

$$\Delta E_{\text{Davidson}} = (1 - C_0^2) E_{\text{corr}} \quad (7)$$

C_0 は式(2)の CI 波動関数を規格化したときの Hartree-Fock 波動関数の展開係数、 E_{corr} は CISD のように配置関数の制限を行った場合の CI による電子相関エネルギーです。Gaussian 03 の場合は、 C_0^2 は $1/\text{Norm}(A)^2$ で与えられます。図 4 に H_2 分子について計算した出力例を示しました。図 3 では IOP(9/28=100)を指定して、中間規格化による 0.01 以上の展開係数も併せて示します。Norm(A)は波動関数の中間規格化のノルムを与え、CISD の場合には式(8)のように定義されて CI エネルギーの出力とともに示されています。

$$\text{Norm}(A) \equiv \sqrt{1 + \sum_{ia} C_i^a C_i^a + \sum_{\substack{i < j \\ a < b}} C_{ij}^{ab} C_{ij}^{ab}} \quad (8)$$

```

Range of M.O.s used for correlation:      1      10
NBasis=    10 NAE=      1 NBE=      1 NFC=      0 NFV=      0
NROrb=     10 NOA=      1 NOB=      1 NVA=      9 NVB=      9
Estimate disk for full transformation      788536 words.
Spin components of T(2) and E(2):
  alpha-alpha T2 =      0.0000000000D+00 E2=      0.0000000000D+00
  alpha-beta T2 =      0.1056842103D+01 E2=     -0.2465464920D+00
  beta-beta T2 =      0.0000000000D+00 E2=      0.0000000000D+00
ANorm=      0.1434169482D+01
E2=      -0.2465464920D+00 EUMP2=     -0.10085908911456D+01
Iterations= 200 Convergence= 0.100D-06
Iteration Nr. 1      Direct CI の繰り返し計算 1 回目
*****
E3=      -0.20044491D+00      EUMP3=     -0.12090357976D+01
DE(CI)=     -0.21284203D+00      E(CI)=     -0.97488642631D+00
NORM(A)=      0.13806528D+01
Iteration Nr. 2
*****
                                     (省略)
Iteration Nr. 24
*****
DE(CI)=     -0.23651557D+00      E(CI)=     -0.99855996926D+00
NORM(A)=      0.14302266D+01 ← 式(8)、二乗はほぼ 2      CISD による H2 の全エネルギー
*****
Final wavefunction coefficients:      Direct CI が 24 回目で収束
Dominant configurations:
*****
Spin Case      I      J      A      B      配置関数      Value      中間規格化による展開係数
-----
AA      1      1      3      3      0.119107D+00
ABAB     1      1      3      3      0.141870D-01
ABAB     1      1      2      2     -0.994845D+00
ABAB     1      1      2      4     -0.116302D+00
ABAB     1      1      4      2     -0.116302D+00
ABAB     1      1      4      4     -0.135956D-01
Largest amplitude= 9.95D-01

```

振動計算の結果が同時に出力される

基底状態の展開係数 1 にほぼ等しい

Ψ₁₁²² 1σ_g から 1σ_u への二電子励起

図 3 H₂ の核間距離 5.0Å における CISD/cc-pVDZ によるエネルギー計算の出力結果。

また、CI の size-consistency の問題を CI の計算時に解決する方法として QCISD (quadratic configuration interaction) という方法も用いられます。CISD では一電子励起及び二電子励起配置のみが波動関数に含まれており、これらの配置関数の係数を決定しています。QCISD では一電子励起と二電子励起が同時に起こった場合、及び二電子励起が同時に起こった場合の項を加えて計算します (式(14)の \hat{T}_2^2 や $\hat{T}_1\hat{T}_2$)。このため、二次を意味する quadratic の名が付けられています。この QCISD をさらに改良した方法として QCISD(T) があります。三電子励起配置 (triple excitation, 省略型 T) を含む CISDT に対する QCISDT 計算は、同時に起こる二つの三電子励起の項を含み、極めて大きな計算となってしまうので、三電子励起による電子相関を QCISD の摂動として評価しようというものです。

CI 計算はエネルギーの計算に利用する以外にも、化学的に重要な配置関数は何であるか、言い換えれば展開係数が大きい配置を探す目的で利用されます。この目的には、基底関数に最小基

基底関数を用いることもあります。配置関数の展開係数の値を出力させる場合には、後述する摂動法やクラスター展開法とも同様ですが、ルートセクションに IOP (9/28=N) と指定します。ここで、 N の値は展開係数の絶対値が $0.0001N$ を越える場合に、配置関数の展開係数と配置を出力することを意味します。図3の H_2 の計算では、 $N=100$ としたときの出力を示しました。 N に小さな値を設定すると大量の数値が出力されてしまうので注意が必要です。例えば、 $N=50$ としたときの水の CISD/6-31+G(d) (23 基底関数, 10 電子) では 446 配置が出力されます。

また、現在の CI 計算アルゴリズムには Direct CI という方法が用いられています。[15] この方法では、繰り返し計算により基底状態のエネルギー及び展開係数の値を求めます。CISD 計算では計算の途中で MP2 と MP3 の計算結果が得られます。

(b) 摂動法

電子相関の効果を摂動として扱う方法です。一般的に普及しているのは Møller と Plesset によるもので、零次のハミルトニアンを式(9)のように電子数 N の Fock 演算子の和とし、式(10)のように、摂動は正確なハミルトニアンと零次のハミルトニアンの差として扱います。

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \hat{f}(i) \quad (9)$$

$$\hat{H}' = \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^N \sum_i^N (\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i)) \quad (10)$$

一次摂動エネルギーは Hartree-Fock エネルギーを与えますので、二次摂動を含む高次の摂動エネルギーが電子相関エネルギーを与えることになります。摂動の次数を n としたときに Møller-Plesset の n 次摂動と呼び、略して MP n と表示します。摂動法による電子相関エネルギーと波動関数の摂動次数の間には Wigner の定理と呼ばれる関係 [1] が成り立っています。この定理によれば、 n 次までの正確な波動関数が決まっているとき、エネルギーは $(2n+1)$ 次まで正確に求めることができます。また、 n 次のエネルギーが求まったとき $(n-1)/2$ 次までの波動関数が決められます。零次の波動関数を Hartree-Fock 波動関数とし、電子相関を考慮に入れた一次の波動関数からは、MP2 と MP3 のエネルギーが得られることになります。この一次の波動関数 $\Psi^{(1)}$ は \hat{H}' が一、二電子についての演算子しか含まないこと、及び Brillouin の定理とから、式(11)で記述され、配置関数としては Ψ_{ij}^{ab} の二電子励起のみを含みます。

$$\Psi^{(1)} = \Psi_0 + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}}^N \frac{\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \Psi_{ij}^{ab} \quad (11)$$

このため、MP2 のエネルギーは Hartree-Fock 配置と二電子励起配置の間の相互作用のみを考慮したものになります。MP3 のエネルギーでは二電子励起配置間の相互作用の補正が考慮されます。[2,7] 例として、MP2 のエネルギーを式(12)に示しました。四次以上の摂動ではじめて、一電子、二電子、三電子及び四電子励起配置関数がそろって電子相関エネルギーに寄与すること

になります。

$$E(\text{MP2}) = E(\text{HF}) + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \frac{|\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle|^2}{E_{ij}^{ab} - E_0} = E(\text{HF}) + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} \frac{|\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (12)$$

摂動論は摂動の次数によらず size-consistent になっています。また、繰り返し計算を含まないので解の収束性の問題もありません。特に、MP2 は計算が簡単であり、少ない計算機資源を効率よく活用するアルゴリズムが早くから発達し、並列化効率がよいこともあってさまざまな化学種に適用されています。構造最適化計算もよく行われます。B3LYP による密度汎関数法計算が Hartree-Fock 法と MP2 との中間ぐらいの正確さであるとの評価から比較もよく行われます。MP2 による構造最適化や振動解析計算については VI 節に述べます。また、MP4 は計算量の割に、電子相関が効率よく評価できる方法として相互作用エネルギーの計算に広く用いられてきています。

摂動論を利用するときは、摂動の出発点となる波動関数が系の性質のほとんどを記述できていて、摂動の部分は補正ほどの意味しか持たないとの前提に注意して下さい。cc-pVDZ による RHF 及び UHF 波動関数を参照関数としたときの、CISD, MP2, MP3, 及び CCSD で H_2 の解離ポテンシャルを計算した例を図 4 及び図 5 に示します。

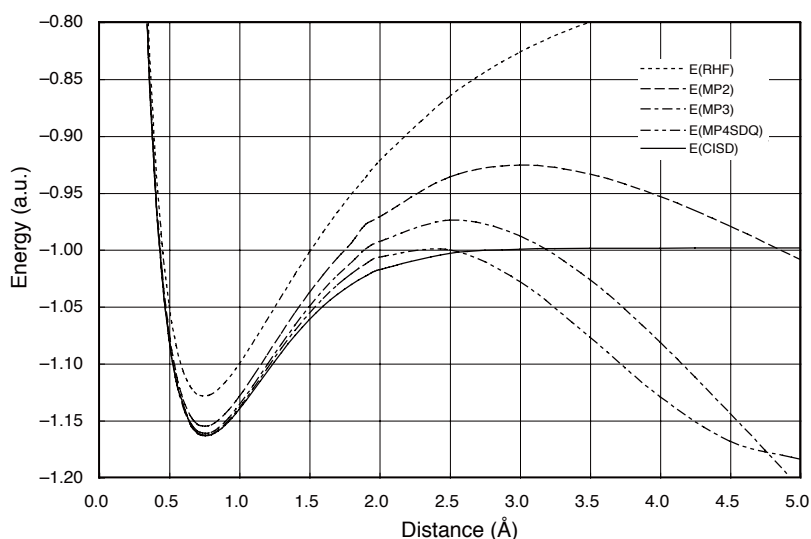


図 4 RHF/cc-VDZ を参照関数とした各種方法論による水素分子の解離曲線。系に二電子しか存在しないので、CCSD は CISD と一致する。

MP2 の出発点になっている RHF の電子配置は、解離が進んでも結合性軌道 $1\sigma_g$ を二個の電子が占有している状態を表現しているため、エネルギーは 0 を越えて大きくなってしまいます。CI 計算の結果から分かるように、解離が進めば反結合性軌道 $1\sigma_u$ が占有された配置関数の重みが大きくなるので、 $1\sigma_g$ のみが占有された配置の重みは相対的に小さくなってきます。

MP2 は RHF を摂動の出発点にしているので、RHF でよい結果が与えられている平衡点近傍では正常なポテンシャル面を与えていますが、解離が進むとエネルギーが異常に低くなって、現実には存在しないポテンシャルの山が形成されることになってしまいます。これは、解離が進むにつれて、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差が小さくなるため、式(12)の分母の部分がゼロに近づくので、分子の二電子積分の効果を過大に取り込んで摂動エネルギーが大きく低下してしまうために起こる不自然な現象です。このような問題が生じた原因は、電子状態を不十分にしか記述できていない RHF 波動関数を零次の波動関数としたためです。UHF 波動関数を零次の波動関数にしたときには図5のようにこのようなことは起こりません。[4] ただし、UHF 参照関数が平衡核間距離よりも少し大きい領域でエネルギーが大きくなり過ぎてしまう傾向は解消されません。[4]

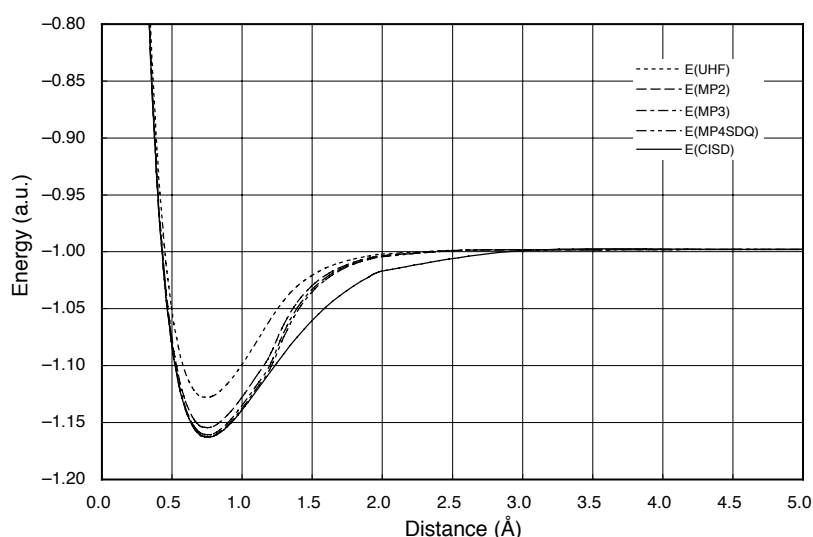


図5 UHF/cc-VDZ を参照関数とした各種方法論による水素分子の解離曲線。系に二電子しか存在しないので、CCSD は CISD と一致する。

一方、CISD によるポテンシャルは参照関数によらずほぼ一致します。このように、摂動計算を適用する場合には零次の波動関数の性質が摂動計算として、充分なだけ正確であるかどうかには注意する必要があります。

(c) クラスター展開法

クラスター展開法は、非線型の励起演算子を用いて波動関数を展開する方法であり、波動関数を単純に線型展開しただけの CI 法とは異なり、高励起配置関数を効率的に取り込むことができます。[16–18] これにより、化学的、物理的現象を高精度に扱うことができます。また、クラスター展開法は size-consistent な方法です。

参照関数に対し励起演算子 \hat{T} (\hat{S} と記述することもある) を作用させて配置関数を生成させる場合を考えます。一電子励起を \hat{T}_1 、二電子励起を \hat{T}_2 、... とすると CI 波動関数 Ψ_{CI} は式(13)で、

また、size-consistency を改良した QCISD 波動関数 Ψ_{QCISD} は式(14)で表現されます。

$$\Psi_{\text{CI}} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Psi_0 \quad (13)$$

$$\Psi_{\text{QCISD}} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2) \Psi_0 \quad (14)$$

一方クラスター展開法では波動関数 Ψ_{cluster} を式(15)で記述し、 \hat{T}_1 、 \hat{T}_2 のような線型の励起演算子だけではなく、 $\hat{T}_1 \hat{T}_2$ や \hat{T}_2^2 のような非線型の励起演算子を考慮することによって、効率的に高次励起に由来する電子相関効果を取り込むことができます。

$$\Psi_{\text{cluster}} = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Psi_0 \quad (15)$$

クラスター展開法では、波動関数を非線型性に展開しているので繰り返し計算によって解を求めます。この指数関数による展開形式は cluster ansatz と呼ばれています。

クラスター展開法は極めて計算精度がよく、特に小さな分子についての CCSD(T) (coupled cluster with both single and double substitutions) による結果では結合距離が実験値と 0.002 Å 範囲で一致することが知られています。しかし、精度が良い分だけ、計算にかかる時間や計算機資源に対する要求も高くなります。最近では計算機が速くなったこともあり、10 原子以下の小さな分子について高精度の計算を行い、密度汎関数法計算の信頼性の確認に使われることもあります。

(d) Gaussian n

Gaussian-1, Gaussian-2 及び Gaussian-3 は、G1, G2 及び G3 と呼ばれ、図 2 に示した考え方に基づいて電子相関の効果を見積もるために、先に述べた CI 法や摂動法を組み合わせ、基底関数の変更の効果も考慮して真の解を外挿する計算法です。[19] G2 では、結合エネルギー、生成熱、電子親和力、イオン化ポテンシャル等が実験値と 1~2 kcal/mol 程度の範囲で一致します。G3 は G3B3 と指定すると B3LYP による計算に対応できます。

Schrödinger 方程式の真の解は無限個の基底関数について Full CI 計算を行ってはじめて得られ

表 1 G1 及び G2 で行う計算

	HF	MP2	MP4	QCISD(T)
6-31G(d)	構造／振動解析	構造(エネルギー計算用)		
6-311G(d,p)		①	②	③
6-311G + (d,p)		④	⑤	
6-311G(2d,p)		⑥	⑦	
6-311G + (3df,2p)		⑧		

ます。表1では、電子相関の計算レベルを横に、基底関数のそれを縦に取っています。計算レベルはおおむね右ほど高くなり基底関数は下へ行くほど大きくなっています。G1, G2 及び G3 は基底関数を大きくしたときのエネルギーの変化、電子相関の計算レベルを上げたときのエネルギーの変化から表の右下の外にあると考えられる Shrödinger 方程式の真の解を外挿するという考えによって表中の①～⑧の計算を行います。①～⑧の計算で得られたエネルギーを Gaussian 1 では式(16)で、Gaussian 2 では式(17)のようにして扱くと、それぞれについて外挿したエネルギー $E(G1)$ 及び $E(G2)$ が得られます。

$$E(G1) = ② + (③ - ②) + (⑤ - ②) + (⑦ - ②) \quad (16)$$

$$E(G2) = E(G1) + (⑧ - ①) - (④ - ①) - (⑥ - ①) \quad (17)$$

③－②は、電子相関によるエネルギーの改善の程度を示しており、それ以外の差は基底関数の変化によるエネルギーの改善を示しています。⑤－②は diffuse 関数を加えたときのエネルギーの改善の程度、⑦－⑤は分極関数を加えたときのエネルギーの改善の程度を示しています。G2 に対しては、さらに higher level correction (HLC) と呼ばれるエネルギー補正を行います。これは、一つの電子対あたり -2.50×10^{-3} a.u., 一つの不对電子あたり -0.19×10^{-3} a.u. を加えるというもので、経験的に決められた値です。

G2MP2 では G2 の MP4 を MP2 に替えて基底関数の補正計算の負担を小さくし、より大きな

表2 G2MP2 の方法

段階	ルートセクションと計算式	意味
1	#HF/6-31G(d) 6d opt	HF/6-31G(d), 6d 型での構造最適化
2	#HF/6-31G(d) 6d freq	段階1の最適化構造を振動解析し, zero-point correction にスケールファクター 0.893 を掛けた補正值を求め, $E(ZPE)$ とする。
3	#MP2 (Full) /6-31G(d) 6d opt	全電子を考慮した MP/6-31G(d), 6d 型での構造最適化
4	#MP2/6-311G(d,p) 5d	6-311G(d,p), 5d 型による段階3の構造での MP2 一点計算。これを $E(MP2/6-311G(d,p))$ とする。
5	#MP2/6-311+G(3df,2p) 5d	6-311+G(3df,2p), 5d 型による段階3の構造での MP2 一点計算。これを $E(6-311+G(3df,2p))$ とする。
6	#QCISD(T) /6-311G(d,p) 5d	6-311G(d,p), 5d 型による段階3の構造での QCISD(T) 一点計算。これを $E(QCISD(T)/6-311G(d,p))$ とする。
7	$HLC = -0.00019n_\alpha - 0.00481n_\beta$	HLC の計算。 n_α は α 電子の個数, n_β は β 電子の個数。
8	$\Delta MP2 = E(6-311+G(3df,2p)) - E(MP2/6-311G(d,p))$	
9	$E(G2MP2) = E(QCISD(T)/6-311G(d,p)) + \Delta MP2 + HLC + E(ZEP)$	

分子に対応できるようにしました。その手順について表2に示します。

対応する基底関数のない重金属元素などを含む場合には、表2と同程度の質の基底関数を補って、計算を行うこともあります。Gnの方法は、実測データとの比較等のための定量性のあるエネルギー値を与え、実用的に広く利用されています。

VI. post-SCF 計算での構造最適化及び振動解析

電子相関を考慮した計算は、方法論によってはアルゴリズムの改善により、かなり手軽になってきたものの、Hartree-Fock法に較べれば計算機資源を大量に消費します。このため、計算機の使用環境が改善されてきた昨今でも、大きな分子系の計算は多大の困難が伴います。表3にはGaussian 03でできるとされている計算方法を示しました。

表3から精度の高い計算ほど構造最適化で行う一次微分、また、振動解析で必要となる二次微分の計算を解析的に求めるプログラムが存在しないことが分かります。また、可能とされている計算に関しても大きな分子系では動作確認が不十分で計算が進まないことがあります。表の×で示された計算については、計算時間をより必要とする数値的な計算を行う必要があります。振動解析計算では、FREQ=NUMERまたはFREQ=ENONLYのように一次微分なしはエネルギーを使用した数値計算を行うオプションを指定せねばなりません。また、エネルギーのみ、一次微分、二次微分の計算を比較すると、同じ方法論でも高次の微分になるほど要求される計算時間、メモリー量やディスク量が飛躍的に増加します。表4に必要とされる計算機資源を示します。このため、エネルギー計算ではそれほど計算機資源が要求されなくても、構造最適化さらに振動解析計算になると急に要求が高くなり、最適化構造が安定構造か化学反応の遷移状態かどうかは事実上確認できなくなるといった問題が生じることがあります。

表3 解析的な手法による構造最適化及び振動解析の可能性

方法論	一次微分 (構造最適化)	二次微分 (振動解析)
DCI, SDCI	○	×
QCISD	○	×
QCISD(T)	×	×
MP2	○, ROMP2は不可	○, ROMP2は不可
MP3, MP4(DQ), MP4(SDQ)	○	×
MP4(SDTQ), MP5	×	×
CCD, CCSD	○	×
CCSD(T)	×	×

MP2は電子相関効果を簡単に評価できるために、エネルギー計算のみならず構造最適化、場合によっては振動解析計算のためにも広く使われています。ただし、開殻系ではUMP2についてのみ、解析的方法で微分を求めて構造最適化や振動解析の計算ができます。また、Gaussian 03ではエネルギー、構造最適化計算ともに並列化効率が比較的良好なので8 CPU程度で並列化さ

表 4 電子相関の計算に要求されるディスク及びメモリー容量⁽¹⁾

方法論	計算する量	ディスク容量	メモリー容量
MP2	エネルギー, 一次微分 ⁽²⁾ 二次微分 ⁽²⁾	$2ON^2$ に比例 ⁽³⁾ $7N^4/16(+ON^3)$, $3N^4/4(+2ON^3)$ ⁽⁴⁾	$2ON^2$, 2OVN (FullDirect)
CID, CISD QCISD	エネルギー 一次微分	O^2N^2 に比例 ⁽³⁾ $N^4/2$, $3N^4/4$	
CCSD	エネルギー 一次微分	ON^3 に比例 ⁽³⁾ $N^4/2$, $3N^4/4$	
QCISD(T) CCSD(T)	エネルギー	ON^3 に比例 ⁽³⁾	

- (1) 表の中の値はすべて倍ワード単位 (1W=8 byte)。O は被占軌道の数, V は空軌道の数, N は基底関数の数 (O+V) を表す。詳細は、文献 (20) のキーワード MaxDisk の項及び「Efficient Use of Gaussian」の章を参照のこと。
- (2) f 関数を含む場合には、エネルギー、一次微分計算ではさらに 8 MW, 二次微分計算では 12 MW がメモリーに必要。ただし、32 bit コンピュータではこの半分を追加すればよい。高い角運動量の角度関数を含む場合にはさらに必要になる。
- (3) 大きな比例定数が掛かることに注意。MP2 と異なり、すべての分子積分をディスクに格納するため。
- (4) Gaussian 94 での値。Gaussian 03 ではきわめて大量に必要とのみ記述されている。
() 内の値は開殻系でさらに必要とされる量

せるのが良いでしょう。無指定で MP2 計算を行うと、内殻電子の励起を考えない frozen core の状態で計算を行ってしまいます。遷移金属のような sub-valence の電子が大きく影響するような場合だけでなく、その他の化合物でも構造最適化計算を異常終了させる原因になるので FULL のオプションをつけるようにしてください。ルートカードは次のようになります。

```
#MP2=FULL (基底関数等) OPT ...
```

大きな分子に対する MP2 による構造最適化では大量のディスクを要求されます。表 2 には $2ON^2$ 倍ワードが最低限必要とありますが、これに比例定数が掛かることに注意してください。実際に要求される量はこの 5 倍以上になることも多く、また、指定する量を大きくした方が計算時間が少なくて済むので、可能な限り大きなディスク容量を確保することが重要です。また、逆にディスク容量が少ないパソコン環境で計算を行うときには、ディスク容量を制限します。MAXDISK キーワードを利用し、ルートセクションには次のように指定します

```
#MP2=FULL (基底関数等) ... MAXDISK=60GB ...
```

MAXDISK には確保すべき rwf ファイルの大きさを指定します。この指定では 60 GB のディスクが確保できます。情報連携基盤センターでは MAXDISK は無指定だと 40 GB です。また、一次微分を計算する構造最適化は、エネルギーのみの計算に較べてディスクの要求量がやや増えます。計算時間も場合によりますが 3~5 倍は要求されますので、情報連携基盤センターを利用す

る場合には制限時間に注意してください。また、パソコンなどでディスクが確保できない場合には、MP2=FULLDIRECT を指定してメモリーを利用するようにします。

MP2 で振動解析計算を行う場合には、構造最適化でオプション FULL とした場合には振動解析でも必ずオプション FULL で計算してください。また、INCORE や FULLDIRECT は指定できません。MP2 振動解析はほとんど並列化されていませんので、情報連携基盤センターでも計算に時間がかかります。筆者らが行った $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CN})_7]^{2+}$ の 398 基底関数の RMP2=FULL での振動解析には 8 日と 13 時間を必要としました。この計算では、ハードディスク 211 GB、メモリー 6.4 GB を要求されました。同規模の分子の UMP2 計算では、センターのジョブの制限時間二週間では計算が終了しません。ディスクまたはメモリーの確保ができない、ないしは CPU 時間が足りないために解析的に二次微分を求めることができない場合には、FREQ=NUMBER を指定するなどして、各原子について X, Y, Z の各座標をわずかに動かし一次微分を求め、得られた一次微分の値から二次微分を計算します。最低でも (原子の数) \times 3 \times 2 回の一次微分の計算が必要になります。一点の計算には、構造最適化一サイクル分の CPU 時間がかかります。しかし、この方法では時間制限やシステムダウン等で計算が途中で終わったとしても、チェックポイントファイルが保存されていれば、FREQ=(NUMBER,RESTART) とすることによって計算を継続することができます。

VII. まとめ

今回は、より正確に電子状態を扱うために考慮されるべき電子相関と post-SCF 法による計算について述べました。電子相関効果が何であるか、どのような時に電子相関を考慮することが必要か、そして電子相関効果の計算に当たっての留意点について説明しました。post-SCF 法による電子相関の計算には計算時間と大量の主メモリーまたはディスク容量を必要とします。このため、より手軽に電子相関をも考慮した方法としての密度汎関数法が普及しています。しかし、計算機資源が豊かになってきた現在では、密度汎関数法の計算を検定する目的で大きい分子では MP2、小さい分子では CCSD 計算を行う例がしばしば見られるようになってきました。また、弱い相互作用の研究については、MP2 や CCSD、Gaussian-*n* による計算例がよくみられます。post-SCF 法の長所は定量的な信頼性が高いことであり、今後さらに利用されてよい方法です。

参考文献

- [1] 藤永茂 “分子軌道法”：岩波書店，1980 年
- [2] A. Szabo, N. S. Ostlund “Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory”, Dover, 1996. 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・下，東京大学出版会，1987 年
- [3] O. Sinanoglu, J. Chem. Phys., 36, 706–717 (1962)
- [4] R. J. Bartlett, J. F. Stanton “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, U.S.A., vol. 5, 65–169,

(1994)

- [5] K. Raghavachari, J. B. Anderson, J. Phys. Chem., 100, 12960–12973 (1996)
- [6] M. Head-Gordon, J. Phys. Chem., 100, 13213–13225 (1996)
- [7] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen “Molecular Electronic-Structure Theory”, John Wiley & Sons Ltd., New York (2000)
- [8] 日本化学会編, “実験化学講座 12” 第五版, 丸善, 2004 年
- [9] B. Roos, “Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Ramsau, Germany, 4–21 September, 1974”, edited by G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe and A. Veillard, D. Reidel Publishing Company, Inc., Dordrecht, Holland, Vol. 15, Series C, 251–297 (1974).
- [10] P. W. Atkins, “アトキンス物理化学”, 東京化学同人 (1979)
- [11] D. R. McMillin, J. Chem. Educ., 85, 859–862 (2008)
- [12] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov, “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, U.S.A., vol. 8, 63–144, (1996)
- [13] T. R. Cundari, M. T. Benson, M. L. Lutz, S. O. Sommerer, “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, U.S.A., vol. 8, 145–202, (1996)
- [14] C. A. Coulson, “Valence”, 2nd Ed., Oxford University Press, (1961), 第 6 章
- [15] B. Roos Chem. Phys. Lett, 15, 153–159 (1972)
- [16] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett., 67, 329–333 (1979)
- [17] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett., 67, 334–342 (1979)
- [18] T. Crawford, H. Schaefer, “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Wiley-VCH, Inc., New York., vol. 14, 33–136, (1999)
- [19] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, D. J. Frurip, “Reviews in Computational Chemistry”, edited by K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Wiley-VCH, Inc., New York., vol. 15, 147–212, (2000)
- [20] Æ. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks “Gaussian 03 User’s Reference”, Gaussian, Inc. (2003).

(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)