

2019.11.6「量子化学計算の現在と近未来」

	質問	回答
1	<p>(1)スライドタイトル「銀ナノクラスタの電子状態」において、LC-BLYPとPBEでHOMOLUMOギャップの値が大きく異なるのに対して、励起エネルギーはほとんど同じになるのはなぜでしょうか。</p>	<p>励起エネルギーとHOMO-LUMOギャップとの違いは電子と正孔との相互作用の分であり、エキシトン結合といいます。交換・相関汎関数を利用するDFTの場合は、エキシトン結合は電子密度に関する2次導関数、つまり1次導関数の交換・相関ポテンシャルをさらにもう一回電子密度に関して微分した交換・相関積分核を介した、電子と正孔との相互作用に相当します。それは系の大きさによらず(ヘリウム原子ですら)長距離交換に支配されていることが分かっているので、長距離交換の不足する通常の汎関数では再現できません。したがって、励起エネルギーとHOMO-LUMOギャップが近づくのですが、HOMO-LUMOギャップ自体は過小評価されているため、誤差相殺で励起エネルギーは比較的合っています。しかし、電子移動励起の場合はエキシトン結合が小さいため、誤差相殺のバランスが崩れて、励起エネルギーが過小評価されるわけです。</p>
1'	<p>(2)ディールスアルダー反応の初期過程は電子移動であるという話でしたが、感覚的には構造変化が起きて電子が移動するような気がしました。電子移動反応の駆動力は何であるとお考えでしょうか。</p>	<p>ディールス・アルダー反応は電子移動で先駆される反応の代表です。それは、フロンティア軌道論で示されているように、HOMO、LUMO間の電子のやり取りで反応が進行するからといっても間違いではないです。反応が電子移動で先駆されるか、構造変化で駆動されるかの違いは、混成して安定化(波動関数の曲率を小さくして運動エネルギーを下げる)しやすいか否かで決まります。その混成はその後構造変化して反応が進行するかどうかにかかわらず起こる(反応が進行しない場合は単純に元に戻る)と考えられます。それが電子移動反応の駆動力となります。一方、構造変化駆動の場合は、分子衝突が駆動力で、電子状態変化はそれに追随します。</p>
2	<p>量子化学分野は全くの素人ですが、「コンピュータによる計算のために」のページ(P15)にある、規格直交な基底関数を作成する具体的な方法を教えて下さい。</p>	<p>量子化学計算に利用される基底関数には、積法則を利用して縮約できるGauss型関数が利用されます。さらに、精度を上げるために、原子軌道をGauss型関数の線形結合で表現する短縮Gauss型関数が一般的に利用されます。それには関数の指数と短縮係数が含まれていますが、その短縮係数を原子軌道どうしを規格直交させるのに利用します。具体的な基底関数については、拙著「密度汎関数法の基礎」に分類やそれぞれの開発目的などまとめてありますので、図書館などでご利用ください。</p>