

GCHSM

Gaussian Charge distributed Harmonic Solvation Model

ユーザーマニュアル

Ver. 1.0

2025 年 10 月

Nakai Group

Department of Chemistry and Biochemistry,
School of Advanced Science and Engineering, Waseda University

概要

GCHSM は、Gaussian charge distributed harmonic solvation model (GC-HSM)を用いた量子化学計算を実行するためのプログラムである。GC-HSM は、従来の HSM の問題点を解決することが可能であるだけでなく、凝集系の熱力学量を高精度に求めることが可能である。なお、本プログラムは PySCF (ver. 2.9.0)の Wrapper であり、誰でも簡便かつ容易に実行することが可能である。

1. GCHSM の入力

GCHSM の実行には、インプットファイルが必要である。インプットファイルは、”input.inp”をデフォルトのファイル名とし、主として以下の 4 つのセクションから構成される。

- Main セクション
- Title セクション
- Geometry セクション

Main セクションと Title セクションの終わりには空行が挿入される。以下は、水中の水分子に対する振動数計算のインプットファイルの例である。

```
%MAIN
```

```
CALCTYPE = hess
```

```
METHOD  = HF
```

```
DFTTYP   = B3LYP-D3BJ
```

```
BASIS    = cc-pvdz
```

```
HSM      = TRUE
```

```
PROJECT  = TRUE
```

```
FREQTEMP = 298.15
```

```
%END
```

```
#vibrational frequency calculation
```

```
%GEOMETRY
```

```
0 1
```

```
O  0.0000000000000000  0.00000002290434  0.12533601079751
```

```
H  0.0000000000000000  0.75867849691627 -0.46855429138676
```

```
H  0.0000000000000000 -0.75867851982061 -0.46855430941074
```

```
%END
```

Main セクション

Title セクション

Geometry セクション

1.1. MAIN セクション

```
%MAIN
CALCTYPE = hess
METHOD   = HF
DFTTYP   = B3LYP-D3BJ
BASIS     = cc-pvdz
HSM       = TRUE
PROJECT   = TRUE
FREQTEMP = 298.15
%END
```

Main セクション

計算内容

汎関数の指定

基底関数の指定

HSM計算の実施

キーワード・オプションの区切りは半角スペースまたは Tab キー

オプション	[デフォルト]	内容
✓ CALCTYPE	[sp]	: 以下の計算内容を指定。 <ul style="list-style-type: none"> • sp : 一点計算 • opt : 構造最適化計算 • hess : 振動数計算 • freq : 熱力学量評価
✓ METHOD	[DFT]	: 汎関数を指定。HF, DFT, MP2 が指定可能。
✓ DFTTYP	[B3LYP]	: METHOD=DFT とした場合に有効。
✓ BASIS	[STO-3G]	: 基底関数を指定。
✓ HSM	[TRUE]	: GC-HSM 計算を実施。 HSM = TRUE とした場合、水溶媒中の計算として (SCRF = CPCM, ALPHA = 1.2, EPS = 80.1510, ORDER = 17) を指定。 FALSE の場合、気相中での計算を実施
✓ SCRF	[CPCM]	: CPCM と COSMO が指定可能
✓ ALPHA	[1.2]	: PCM におけるスケーリングファクターを指定。
✓ EPS	[80.1510]	: 溶媒の比誘電率を指定。
✓ ORDER	[17]	: Lebedev order を指定。
✓ PROJECT	[FALSE]	: 並進・回転空間への射影の有無
✓ NE_CAVITY	[PCM]	: 非静電項の計算時に使用するキャビティ面の生成手法の指定。PCM の場合、キャビティ球のグリッド分割が適用される。SES の場合、キャビティ球の多面体近似が適用される。

✓ NE_MODEL	[GAMESS]	: 分散、斥力エネルギーの計算手法の指定。 NE_MODEL=GAMESS のみ指定可能。 文献[1,2]に基づいて計算を実施。
✓ NE_DENSITY	[0.997]	: 溶媒分子の密度を指定。
✓ NE_MOLAR_MASS	[18.01528]	: 溶媒分子の分子量を指定。
✓ NE_CAV_MODEL	[SPT]	: キャビティ生成エネルギーの計算手法を指定。 NE_CAV_MODEL=SPT のみ有効であり、文献[3]に基づいて計算を実施。
✓ NE_SPT_T	[298.15]	: キャビティ生成エネルギー計算時の温度を指定。
✓ NE_SPT_SIGMA	[1.50]	: 溶媒半径を指定。
✓ NE_SPT_VM	[18.07]	: 溶媒分子体積を指定。
✓ NE_SPT_ALPHA	[0.000257]	: 溶媒の等圧体積膨張係数の指定
✓ NE_SPT_P	[1.0]	: 圧力を指定。
✓ NE_SPT_PUNIT	[atm]	: NE_SPT_P で指定した圧力の単位指定。
✓ FREQTEMP	[298.15]	: 内部エネルギー・エントロピー計算時に使用する温度の指定。複数の温度指定が可能。
✓ MOLE	[LINEAR]	: CALCTYPE=freq が指定された場合に有効。分子の形状を指定。

1.2. Title セクション

```
#vibrational frequency calculation
```

Title セクション

Title セクションは、計算に関係する情報を付記するために用いられる。”#”から開始する。

1.3. Geometry セクション

```
%GEOMETRY
```

```
0 1
```

```
O 0.0000000000000000 0.00000002290434 0.12533601079751
```

```
H 0.0000000000000000 0.75867849691627 -0.46855429138676
```

```
H 0.0000000000000000 -0.75867851982061 -0.46855430941074
```

```
%END
```

Geometry セクション

電荷、スピン多重度

原子 1 の座標

原子 2 の座標

原子 3 の座標

Geometry セクションは、入力構造の電荷とスピン多重度の 2 つの整数値の指定から始まる。改行後、原子の位置を小数表記のデカルト座標 (Å) で指定する。

2. GCHSM の出力

ジョブを投入すると、アウトファイルとして①input. out と②freq. out が出力される。なお、①の名称はインプットファイル (input. inp) と同じ名前である。

2. 1. input. out

~ (省略)

Execution of GCHSM begun Mon Oct 06 17:10:55 2025

vibrational frequency calculation

SYSTEM

Total number of atoms	3
Number of electrons	10
Charge of system	0
Spin multiplicity	1
Number of basis functions	24
Number of occupied orbitals	5

VIBRATION OPTIONS

Projection of trans/rot: ON (nTR = 6)

Computational Details

Method	HF
DFT functional	-
Basis	cc-pvdz
Dispersion	DFT-D3(BJ)/D3

PCM Details

SCRF (PCM)	CPCM
Dielectric	80.1510
vdW scale alpha	1.200
Lebedev order	17

Non-electrostatic Contributions

[Surface]

Kind	: PCM
Area (Ang.^2)	: 164.930193
Volume (Ang.^3)	: 192.557609
Number of surface point	: 228

ジョブの投入日時

タイトルセクションの出力

系の情報

原子数

電子数

電荷

スピン多重度

基底関数の数

占有軌道数

PROJECT 実施の有無

計算条件

汎関数

基底関数

分散の有無

PCM 情報

PCM の種類

比誘電率

スケーリングファクター

Lebedev grid の番号

非静電項の計算

キャビティの構築手法

表面積

体積

グリッド点の総数 (SES の場合は Tessellae の総数)

[Dispersion/Repulsion]

Model : GAMESS
Density : 3.332768e-02
E_disp (kcal/mol) : -3.044875
E_rep (kcal/mol) : 0.178001

....

[Cavitation]

Model : SPT
G_cav (kcal/mol) : 2.192535
H_c (kcal/mol) : 0.190439
T*S_c (kcal/mol) : -2.002096

Total non-electrostatic energy (kcal/mol): -0.674339

*** Start vibrational frequency calculation ***

HARMONIC FREQUENCIES

Mode	Frequency(cm-1)	Note
1	17.59	
2	23.84	
3	17.76	
4	227.20	
5	365.60	
6	609.25	
7	1664.19	
8	3555.84	
9	3908.11	

Thermochemistry at 298.15 K

Temperature : 298.15 K
Pressure : 1.00 atm
Total Mass : 18.015 Amu

Internal energy

E(vib) : 54.60 kJ/mol 13.05 kcal/mol
E(rot) : 4.93 kJ/mol 1.18 kcal/mol
E(trans): 3.72 kJ/mol 0.89 kcal/mol
Total E : 63.26 kJ/mol 15.12 kcal/mol

Entropy

S(vib) : 0.00002 kJ/mol/K
S(rot) : 0.01436 kJ/mol/K
S(trans): 0.08387 kJ/mol/K
Total S : 0.09826 kJ/mol/K

分散・斥力エネルギー
計算アルゴリズム
密度
分散エネルギー
斥力エネルギー

キャビティ生成エネルギー
計算手法
自由エネルギー
エンタルピー寄与
エントロピー寄与

非静電エネルギー

基準振動解析

振動数
虚振動がある場合、Note
に"Imag"と出力
振動数が 10 cm^{-1} に満たない
場合、Note に low と出力

熱力学計算 (温度)

温度
圧力
質量

内部エネルギー

振動エネルギー
回転エネルギー
並進エネルギー
総エネルギー

エントロピー

電子エントロピー
回転エントロピー
並進エントロピー
総エントロピー

2. 2. freq. out

1	31.357883648009
2	81.795728860024
3	75.988009145976
4	382.649803121748
5	309.735845474172
6	442.385022641645
7	1691.249913131260
8	3849.887419632710
9	3963.622756143805

1 列目が振動モードの番号、2 列目が振動数(cm^{-1})に相当する。CALCTYPE = freq とした場合、このファイルを用いて熱力学量計算のみを実施。

参考文献

- [1] F. M. Floris and J. Tomasi, “Evaluation of the dispersion contribution to the solvation energy. A simple computational model in the continuum approximation”, *J. Comput. Chem.*, **10**, 616 (1989).
- [2] F. M. Floris, J. Tomasi, and J.L.P. Ahuir, “Dispersion and repulsion contributions to the solvation energy: Refinements to a simple computational model in the continuum approximation”, *J. Comput. Chem.*, **12**, 784 (1991).
- [3] R. A. Pierotti, “A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions”, *Chem. Rev.*, **76**, 717 (1976).

■HSM 総説

- 1. 中井浩巳, “調和溶媒和モデル (HSM) を用いた凝縮系の自由エネルギー計算”, *J. Comput. Chem. Jpn.* **16**, 83 (2017).

■HSM 理論

- 2. H. Nakai and A. Ishikawa, "Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry: Proposal of a harmonic solvation model, *J. Chem. Phys.*, **141**, 174106 (2014).

■GC-HSM 理論

- 3. *In preparation.*

■HSM 利用計算

- 4. A. Ishikawa and H. Nakai, "Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (II): Applications to formation and combustion reactions of liquid organic molecules”, *Chem. Phys. Lett.*, **624**, 6 (2015).
- 5. M. Okoshi, A. Ishikawa, Y. Kawamura, and H. Nakai, “Theoretical Analysis of the Oxidation Potentials of Organic Electrolyte Solvents”, *ECS Electrochem. Lett.*, **4**, A103 (2015).
- 6. A. Ishikawa and H. Nakai, “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (III): Accurate evaluation of proton hydration energy and standard hydrogen electrode potential”, *Chem. Phys. Lett.*, **650**, 159 (2016).
- 7. A. Ishikawa, M. Kamata, and H. Nakai, “Quantum chemical approach for condensed-phase thermochemistry (IV): Solubility of gaseous molecules”, *Chem. Phys. Lett.*, **655-656**, 103 (2016).