

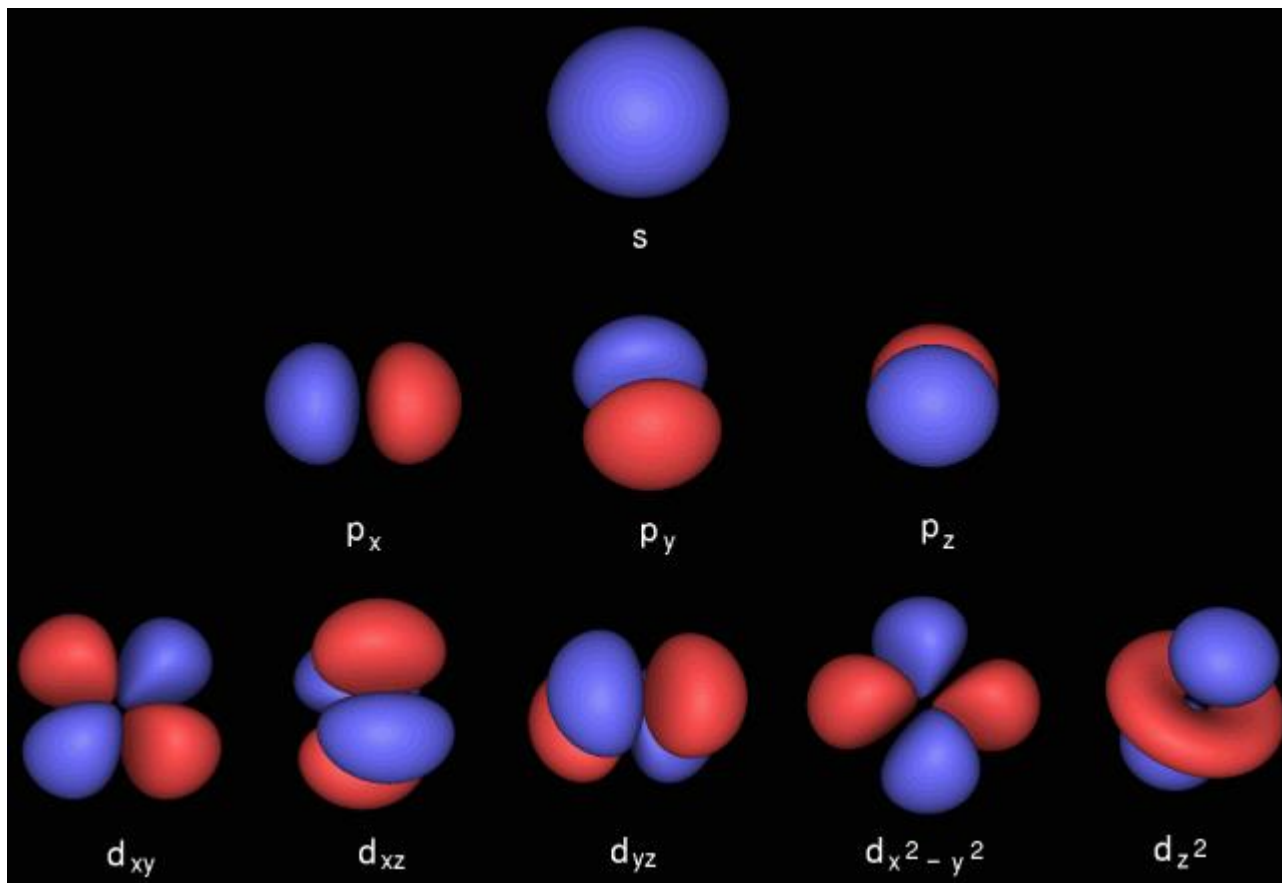
研究や学会で役立つ  
第一原理計算の基礎知識  
(分子軌道法)

# Outline

- はじめに
- 計算事例
- 第一原理計算の利用で重要な知識
- 分子軌道計算における計算時間の考え方
- 振動計算
- 赤外分光法における量子化学計算
- エネルギー分裂の考え方

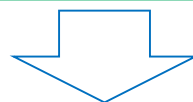
はじめに

# 第一原理計算でわかること



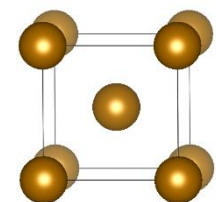
[https://www.meta-synthesis.com/webbook/34\\_qn/ao.gif](https://www.meta-synthesis.com/webbook/34_qn/ao.gif)

第一原理計算は分子や結晶などでの  
各原子の $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ などの軌道のエネルギーを得ることができる



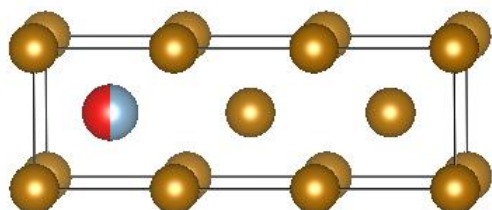
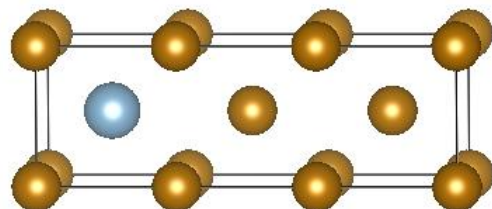
エネルギー的に安定な構造や多くの物性を予測することができる

# 第一原理計算の種類



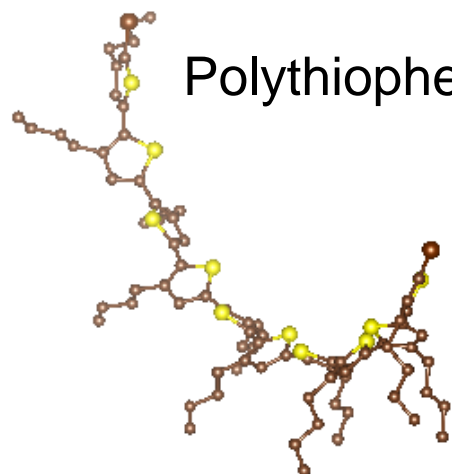
BCC Fe

周期構造や金属元素  
バンド計算



スーパーセル  
VASP, PWscf, WIEN2kなど

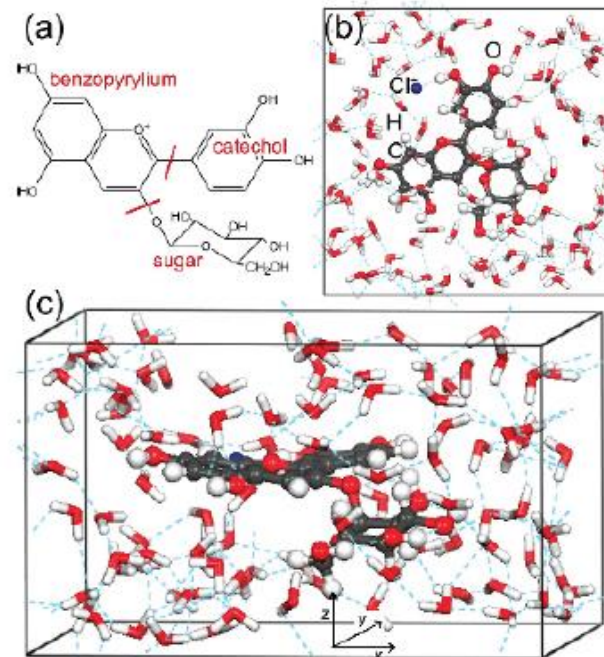
KKR法  
Akai-KKR, SPR-KKRなど



Polythiophene

分子構造  
分子軌道法

Gaussian, GAMESSなど

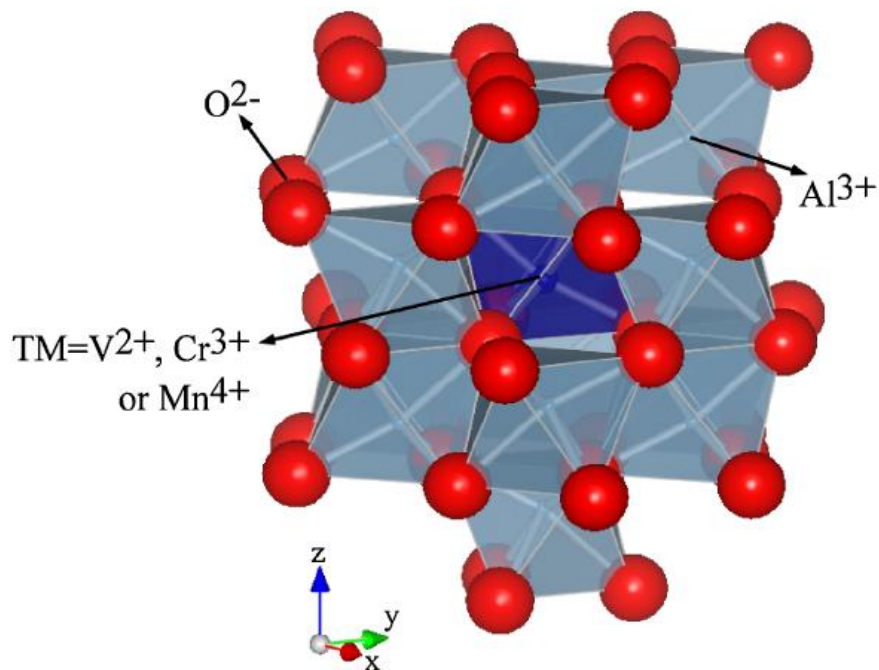


分子構造でも  
周期構造にすれば  
バンド計算が可能

# 計算事例

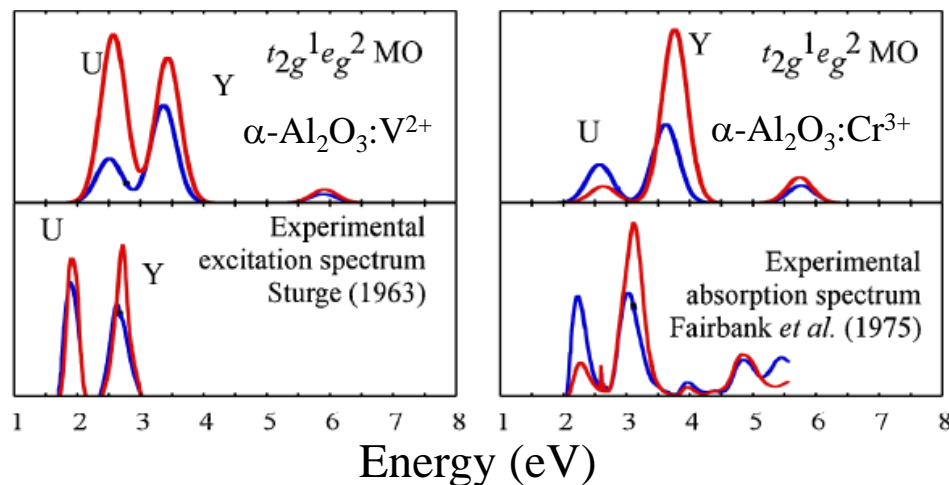
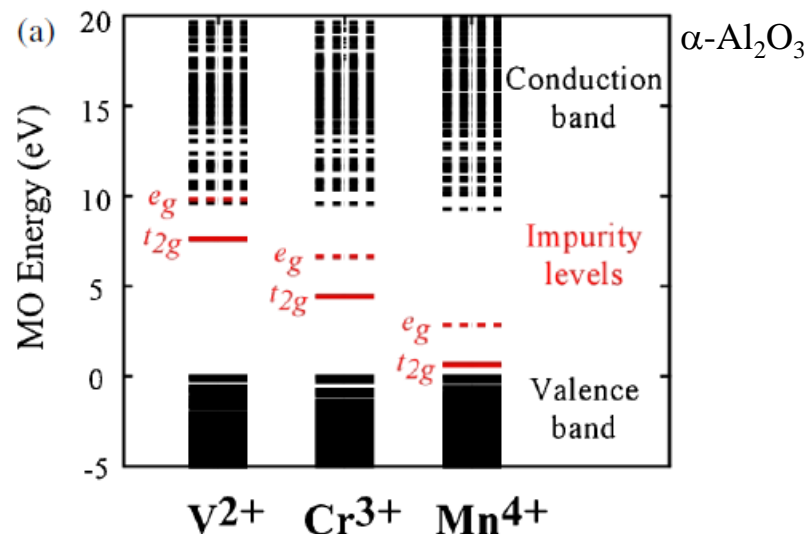
# 分子軌道法+配置間相互作用(CI): DVME法

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 63原子, 対称性: C<sub>3</sub>



M. Novita et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81 (2012) 104709.

非相対論版DVME法は  
書籍『新版 はじめての電子状態計算』  
(3,240円)に付属(全てのOSに対応)



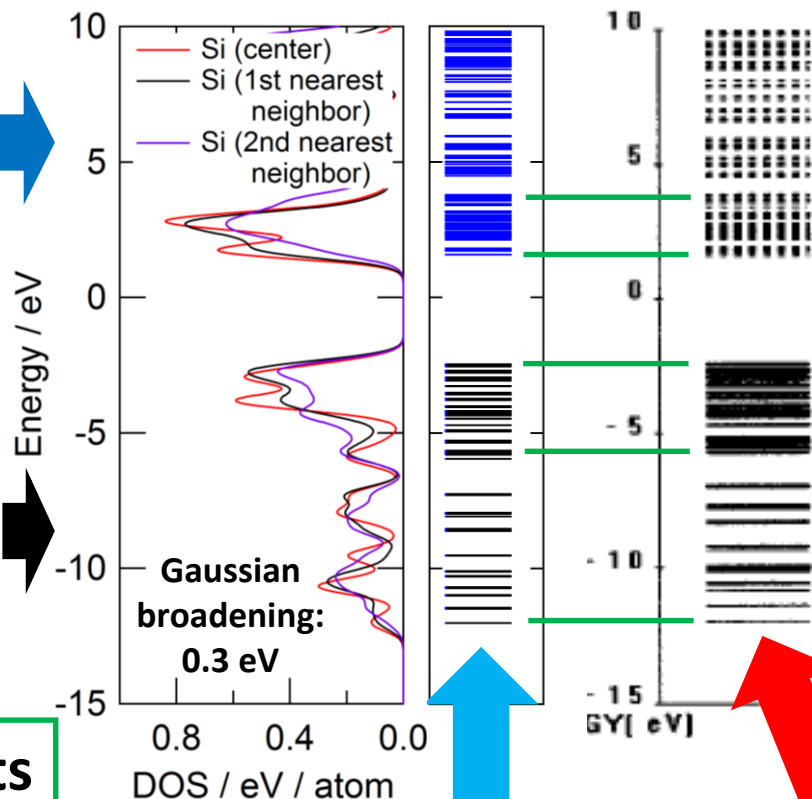
原子番号50以上の原子を含む系(Dy<sup>3+</sup>:LiYF<sub>4</sub>など)では相対論版DVME法  
相対論版DVME法は関西学院大学の小笠原教授との  
共同研究を申し込むことによって利用可能

# DVX $\alpha$ calculation (Si<sub>35</sub>H<sub>36</sub> cluster)

Unoccupied states

Occupied states

Same results



Cluster model  
Si<sub>35</sub>H<sub>36</sub>

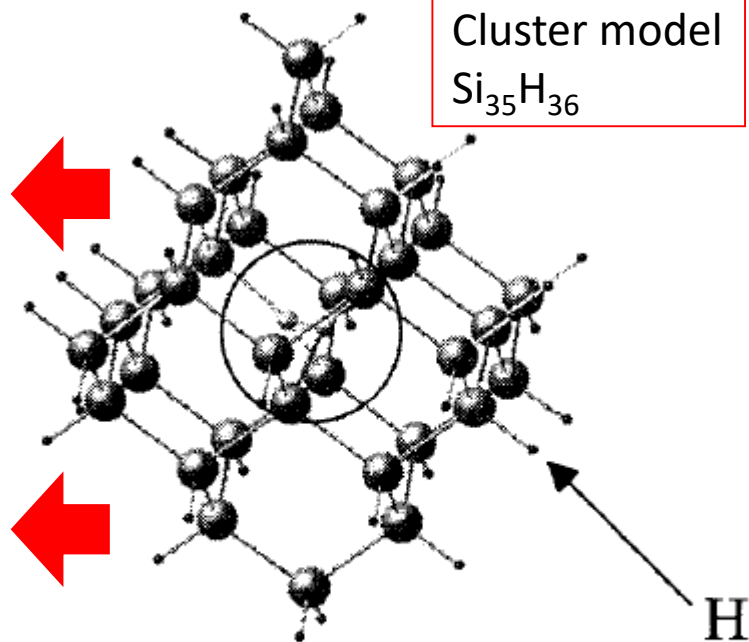


Fig.1. Cluster model for mono-vacancy.

My calculation conditions

Si<sub>35</sub>H<sub>36</sub> cluster

Si-Si: ca. 2.37 Ang. (from PWscf)

Si-H: 1.40 Ang. (Fix)

Calculation conditions

Si<sub>35</sub>H<sub>36</sub> cluster

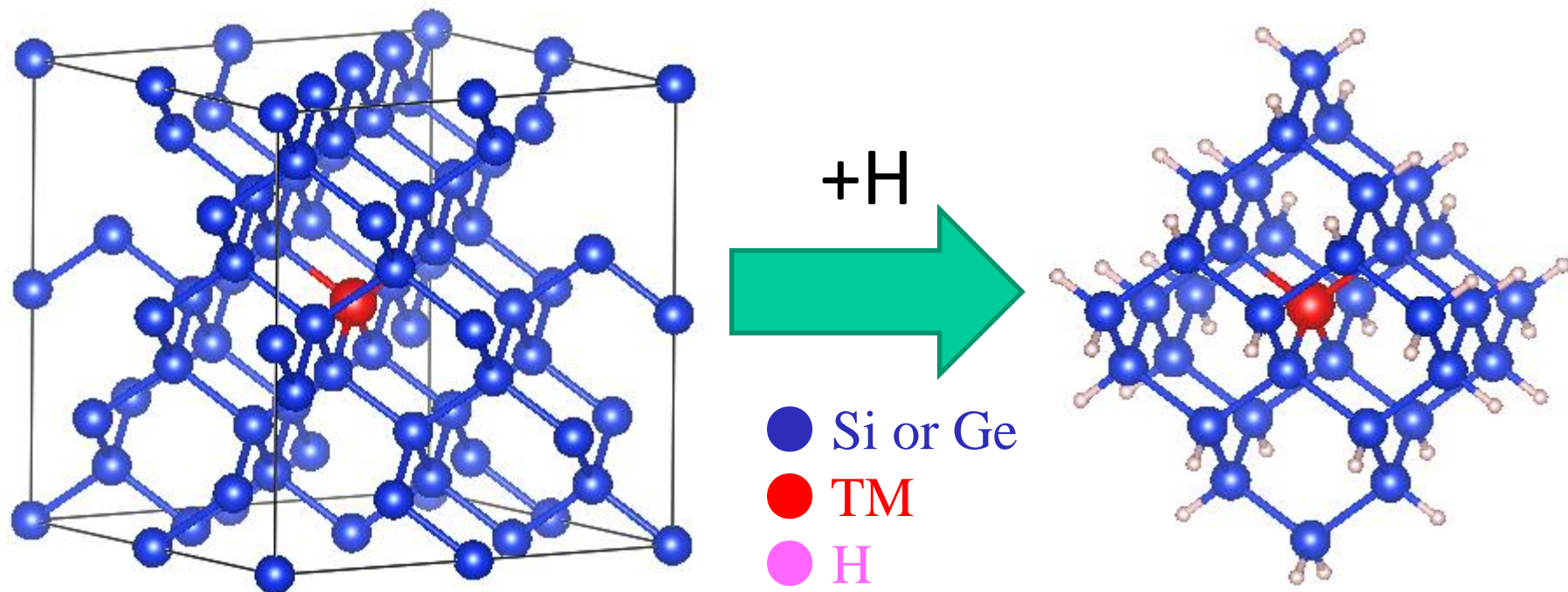
Si-Si: 2.32 Ang.

Si-H: 1.48 Ang.

Y. Ohama *et al.*, DVX $\alpha$ , **14** (2001) 110.



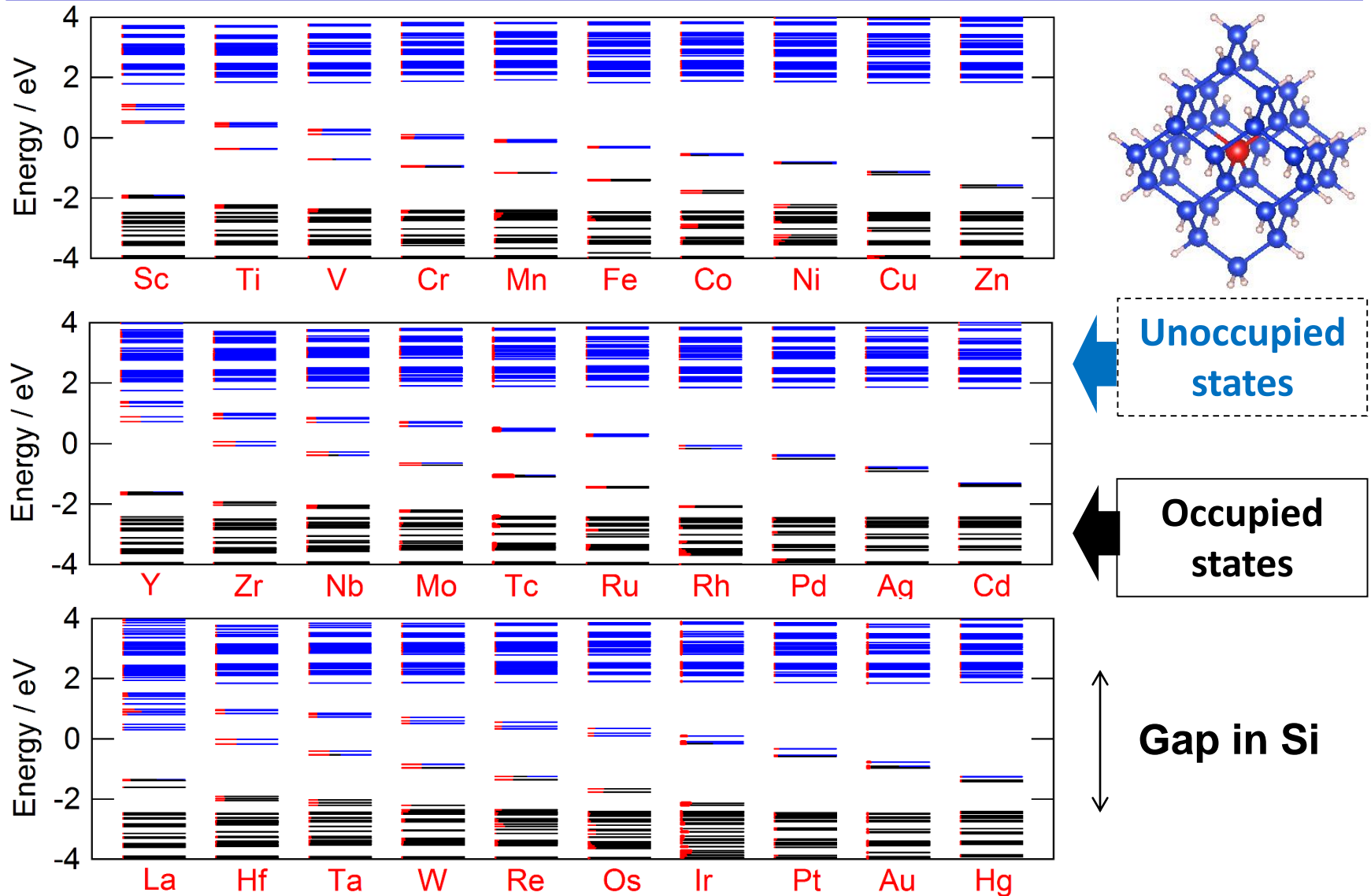
# Structure model for the first principle calculation



Relaxed  $\text{Si}_{63}\text{TM}_1$  structure  
(Relaxed  $\text{Ge}_{63}\text{TM}_1$  structure)  
2x2x2 supercell (PWscf)

$\text{Si}_{34}\text{TM}_1\text{H}_{36}$  cluster  
( $\text{Ge}_{34}\text{TM}_1\text{H}_{36}$  cluster)  
(DVX $\alpha$ )

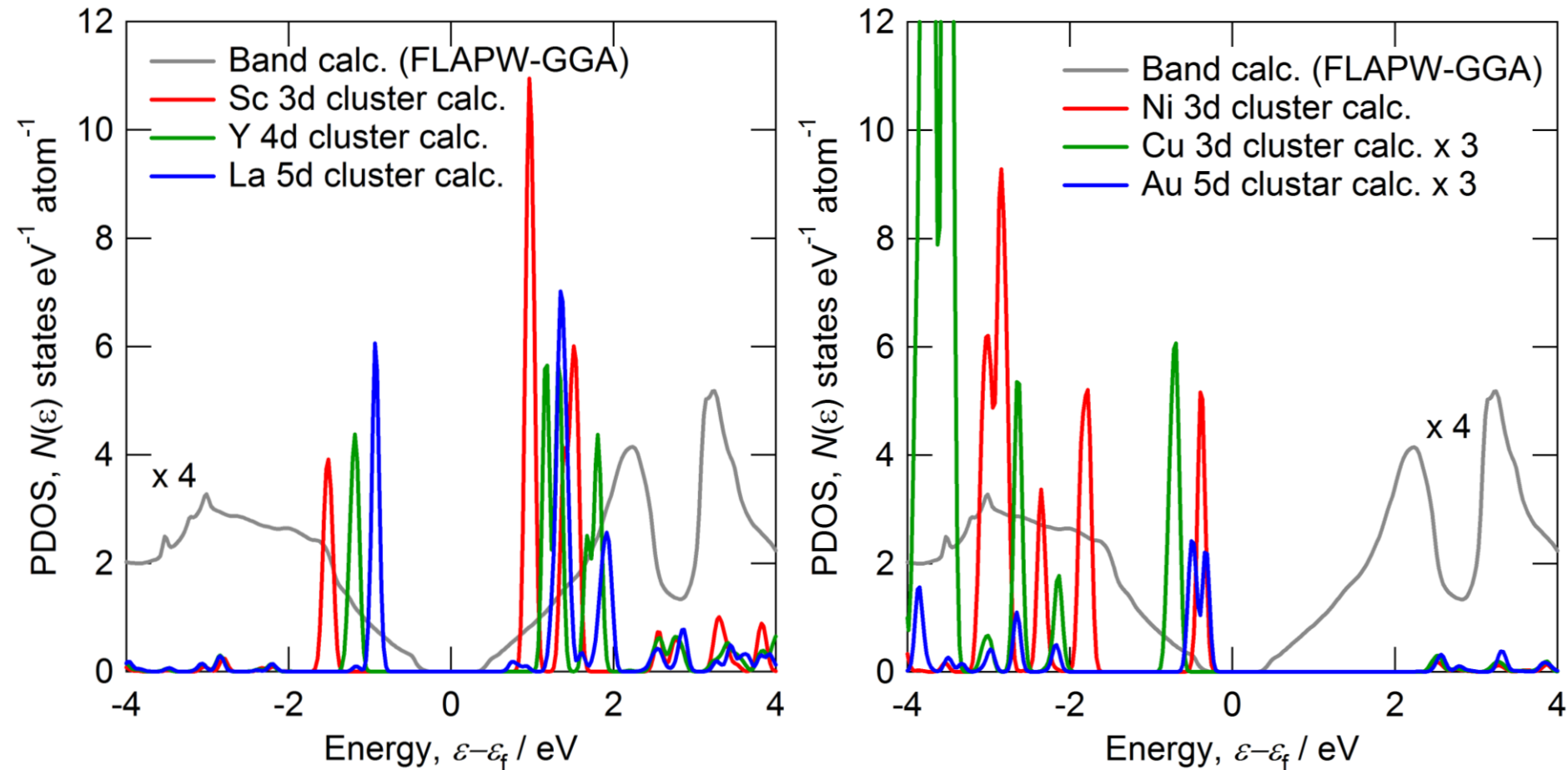
# Energy level diagram of $\text{Si}_{34}\text{TM}_1\text{H}_{36}$ cluster



The energy of impurity states decreases with increasing atomic number.

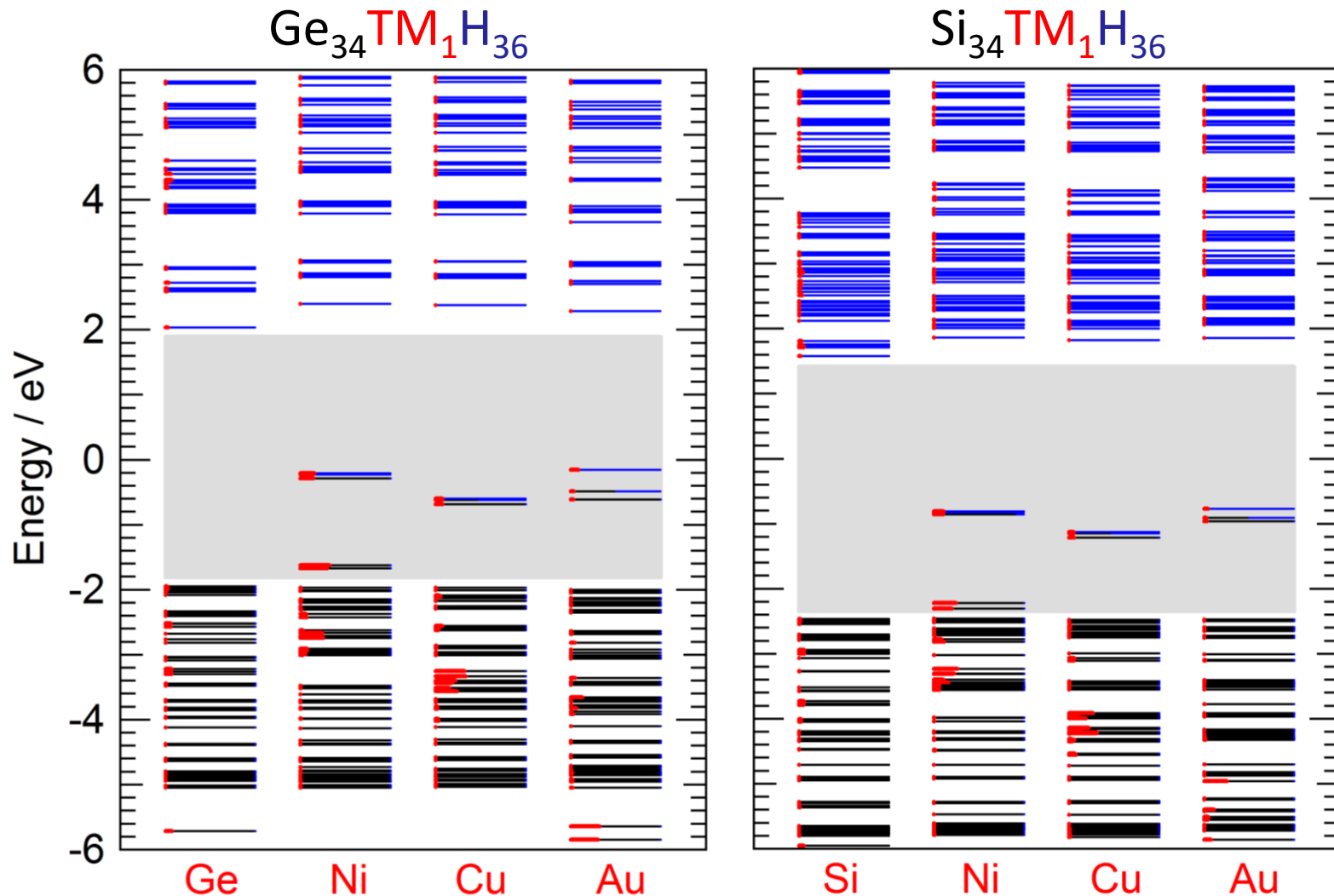
# Partial density of states (PDOS)

DVXa calculation conditions: FWHM = 0.1 eV, Shifted Energy = +0.4472 eV



**The substituted (Sc, Y, La) atom produces impurity states near the band edge of conduction band, while (Cu, Ag, Au) and Ni substitutions produce impurity states slightly above the edge of valence band.**

# Energy level diagram



- Occupied state, - Unoccupied state, - Center atom, - gap

The energy of impurity states increases with increasing atomic weight for (Cu, Au) showing less significant atomic weight dependence.

第一原理計算の利用で重要な知識

# シュレーディンガー方程式と断熱近似

全エネルギー (= 運動エネルギー + ポテンシャルエネルギー)

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(r) = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

$$p \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \nabla$$

シュレーディンガー方程式

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) = H$$

どのような分子や結晶構造でも  
同じようにすればよい

$$E\psi = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \psi = H\psi$$

粒子を波として扱うので $\psi$ が方程式に入る

原子核の質量は、電子よりもはるかに大きいので電子だけに注目する(断熱近似)

単位を変えて $\hbar = m_e = e = 1$ とする(原子単位系)

※  $\Sigma$ の記号も省略

シュレーディンガー方程式では粒子を波として扱う  
これは波動方程式とも呼ばれる

# 第一原理計算

第一原理計算はシュレーディンガー方程式を  
近似を入れて数値的に解く

シュレーディンガー方程式

$$H\psi = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right]\psi = E\psi$$

ここでは原子核の質量が  
電子よりもはるかに大きいので  
それを省いた断熱近似でのもの

$V(r)$ を電子と原子核の組み合わせで書き直す

$$H\psi = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{nn}(r) + V_{ne}(r) + V_{ee}(r)\right]\psi = E\psi$$

原子核-原子核  
厳密に計算可能

原子核-電子  
擬ポテンシャル

電子-電子  
摂動法  
結合クラスター法  
密度汎関数法など

平面波  
平面波拡張  
(APW)

原子軌道  
グリーン関数

計算コストを削減するために  
近似である摂動法や密度汎関数法などが用いられる

# 各種の第一原理計算コードの特徴 (2020年1月)

主な手法の分類	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
(L)APW法	WIEN2k	有償(約5万円)	(DMFT)	XANES (+XMCD) , EELS	物理	w2web
	Elk	無償	(GW)	XANES (+XMCD), BSE	物理	
	ecalj	無償	GW		物理	*1
擬ポテンシャル法	VASP	有償(約40万円)	(GW)	(XANES), BSE	物理	MedeA, p4vasp
	CASTEP	有償(約500万円)	結合次数の計算	XANES	物理・化学	*2
	PWscf	無償	Phonon (DFPT), IR	XANES	物理・化学	PWgui, ATK- VNL, Winmostar
	Abinit	無償	GW, (DMFT, Phonon)		物理	
	OpenMX	無償	クラスターの計算		物理	OpenMX Viewer
	CPMD	アカデミック	UV/vis	TDDFT QM/MM (Gromacs)	物理・化学	
グリーン関数法 (KKR法)	Akai-KKR	無償	CPA (元素置換の系)	XANES	物理	
	SPR-KKR	無償	CPA (元素置換の系)	XANES (+XMCD) , XPS (ARPES)	物理	xband
LCAO法	Gaussian	有償	NMR, UV/vis, IR [2]	TDDFT, QM/MM	化学	Gaussian-view
	GAMESS	無償	NMR, UV/vis, IR [2]	TDDFT, QM/MM	化学	*3
	DVX $\alpha$	有償(約3千円)	Overlap population 解析	XANES	物理・化学	DisplatDV
	DVME	有償(約4千円)	(VB -> CBの遷移)		物理・化学	DisplatDV
	Siesta	無償	Overlap population 解析		物理	

\*1 GUIがあるがセットアップが難しい

\*2 GUI付き(CASTEPは高価だがPCを増やすのは低価格。年1回講習会無料がある)

\*3 Winmostar, Facio, GaussSum, MoCalc2012, Avogadro, Ascalaph Quantum, ChemCraft Lite, Gabedit, MaSK, MacMolPolt, cifconv

CPA: 元素置換ができる計算方法

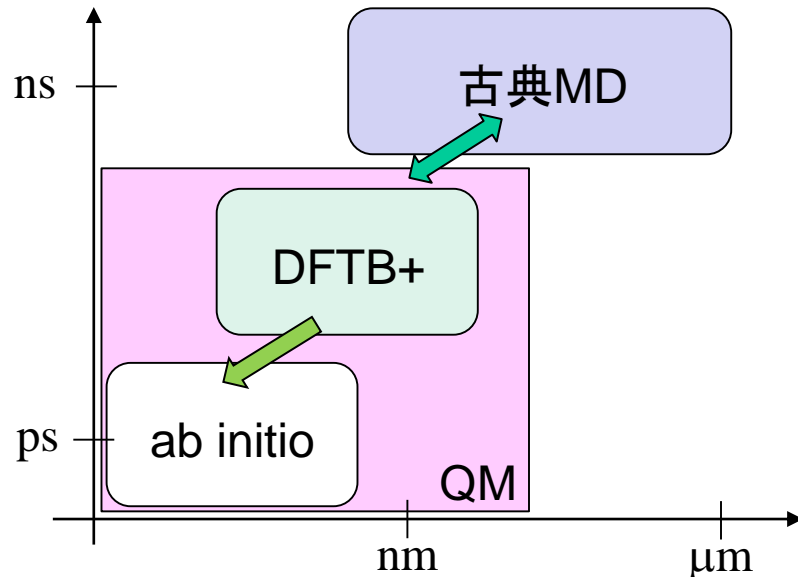
MD計算はここに記載の全ての擬ポテンシャル法のコードで計算可能

- ・フルポテンシャルであるWIEN2k, Elk, SPR-KKRは計算精度が高い
- ・PWscfはQuantum Espressoとも呼ばれる。Akai-KKRはMachikaneyamaとも呼ばれる
- ・Gaussianはcc-pCVQZ基底+CCSD(T)で1 kcal/mol誤差内の化学的精度で計算できる(非常に高コスト)



# 他の有名なコードと特徴 (2020年1月)

	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
	NWChem	無償	NMR, UV/vis, IR, Raman, EPR	TDDFT, QM/MM	化学	MoCalc2012 Winmostar
	ORCA	個人利用 (無償) アカデミック	NMR, UV/Vis, CD, IR, Raman	TDDFT QM/MM(NAMD)	化学	MoCalc2012 VMD (QwikMD)
	CP2k	無償	NMR, UV/vis, VCD, ROA, IR, Raman	TDDFPT, QM/MM	化学	
	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
	DFTB+	無償	ハリス汎関数を利用	QM/MM	物理・化学	MoCalc2012

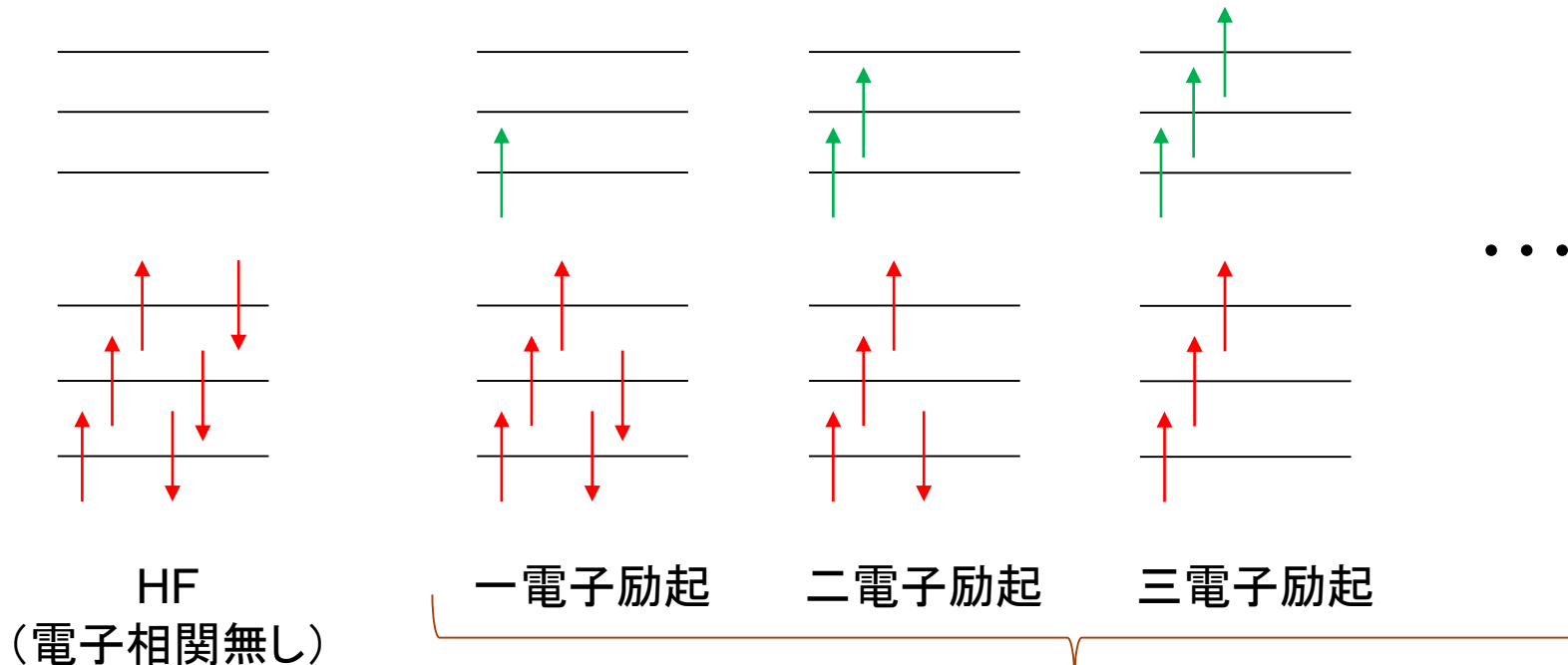


- ・図は通常のデスクトップPCを用いたときの目安
- ・第一原理計算 (ab initio) は計算精度が最も高い
- ・**DFTB+は半経験的プログラムパッケージ**
- ・DFTB+は第一原理計算とMDの間くらいに計算精度計算にはパラメータを準備する必要がある  
KIST Integrated Force Field Platform (<http://kiff.vfab.org/>)  
Download of Slater-Koster files (<https://www.dftb.org/parameters/download/>)  
などで目的のパラメータがあれば計算しやすくなる  
DFTB+の他にxtbというコードもある (Intel fortranが必要)
- ・古典MDは、Gromacs, NAMD, Lammmpsなど適切なポテンシャルが無いと正確な計算ができない

- ・NWChem: [2012 NWChem Workshop] (<http://www.institute.loni.org/NWChem2012/schedule.php>) (公開資料)
- ・CP2k: インストールや入力ファイルを作るのが難しいがQM/MMの計算例がHPIに記載されている

# 交換ポテンシャルと相関ポテンシャル [7]

ハートリー・フォック(HF)は交換項が厳密に計算できる  
それ以外となる電子相関については考慮できていない



ハイゼンベルグで知られる不確定性原理により電子配置が揺らぐ  
(電子相関＝量子揺らぎ)

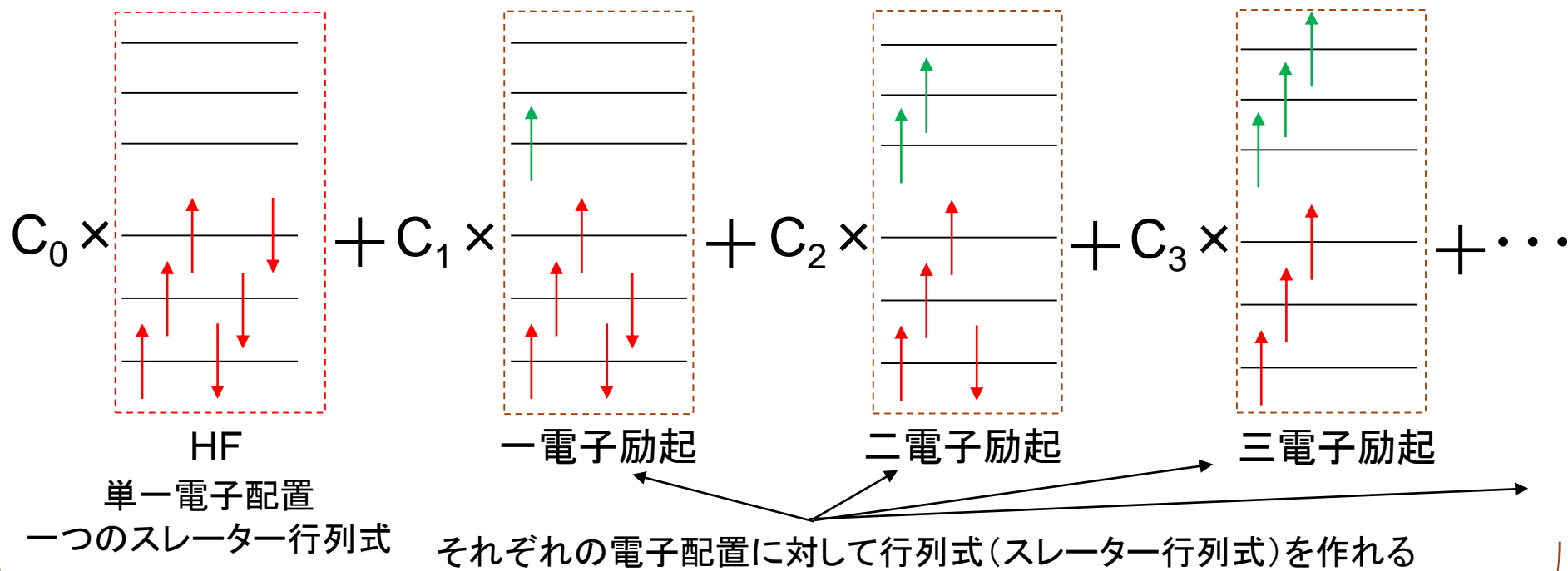
電子相関を取り入れた方法(post-SCF法)

摂動法(Møller-Plesset (メラー・プリセット) 摂動法)を用いた方法であるMP2やMP4

[ $e$  電子を励起する操作  $\times \Psi_{\text{HF}}$ ]としたCCSDや3電子励起を摂動で入れたCCSD(T)

計算コスト「CCSD(T) > MP4, CCSD > MP2 >> HF」

# 配置間相互作用(CI)法と多配置SCF法 [3,7]



配置間相互作用(CI)法: CI係数( $C_n$ )は**未知**、分子軌道係数は**既知**

多配置SCF(MCSCF)法: CI係数( $C_n$ )と分子軌道係数が**未知**

CASSCF法: 完全活性空間(CAS)を利用した多配置SCF法

CASは**活性電子( $n$ )**と**活性軌道( $m$ )**を指定すると定まる

( $n$ 個の電子を **$m$** 個の軌道に配置する全ての電子配置の組としてCAS( **$n$** , **$m$** )と表記される)

長所: 結合の解離・生成の記述が容易で、化学反応に広く使用できる

短所: スレーター行列式の数 **$m^n$** のオーダーと膨大になる

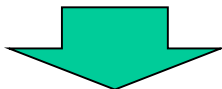
※ 活性空間に含めるべき軌道は、電子配置の重ね合わせにおいて電子の詰め替えが重要となる軌道

自然軌道の電子占有率が約0.02から1.98にある軌道は全て活性空間に含めるのが望ましい

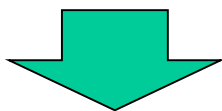
CAS(4,4) = 36, CAS(8,8)=4900, CAS(12,12)=853776, CAS(20,20)=341億

# 密度汎関数(交換相関ポテンシャル)(主に物理系) [5]

ホーエンベルグとコーンの定理  
「系のエネルギーは電荷密度によって一意に決まる」



電子密度 $\rho(r)$ から厳密解を得られることは数学的に保証される  
しかし、どのような関数を用いて交換相関ポテンシャル  $V_{ee}(r)$  を再現すればよいかは分からない



多くの密度汎関数が提案されている

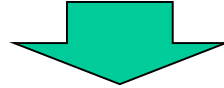
密度汎関数	代表的なパラメータ	特徴
X $\alpha$	単位胞中の全電子密度: $\rho$	自由電子の系で厳密な計算
LDA	電子密度と位置の関係: $\rho(r)$	vdWが無視できない系に有効
GGA	電子密度の微分: $\nabla\rho(r)$	最も良く使われる(PBEが良く使われる)
PBEsol	電子密度の二階微分: $\nabla^2\rho(r)$	イオン結晶に有効

※ 下の段は上の段のパラメータも含む

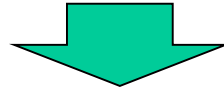
**バンド計算用**の第一原理計算コードは、**GGA**や**PBE**が最もよく使われる  
(**結晶構造**を持つ材料でバンド計算が行われる)  
これらの密度汎関数はバンドギャップを過小評価(実験値の2/3)する問題がある

# ハイブリッド関数(交換相関ポテンシャル)(主に化学系) [5]

これまで示した密度汎関数は交換項が厳密に計算できていない  
一方、ハートリー・フォック(HF)は交換項が厳密に計算できている



密度汎関数 + ハートリー・フォックでの交換項  
(ハイブリッド汎関数)



	特徴	欠点
LDA+U	バンドギャップの値を改善する	パラメータ(U)が必要
B3LYP	小分子の化学物性計算に有効	化学反応計算や大規模分子では不利
HSE06	バンドギャップの値を改善する 軌道エネルギーの値を改善	パラメータが必要
mBJ	バンドギャップの値を改善する	
YS-PBE0	バンドギャップの値を改善する	

※ さらにMP2での相関項をある程度の割合で混ぜた「ダブルハイブリッド汎関数」などもある  
MP2の計算も必要になるためB3LYPで計算した結果を用いて計算されることが多い

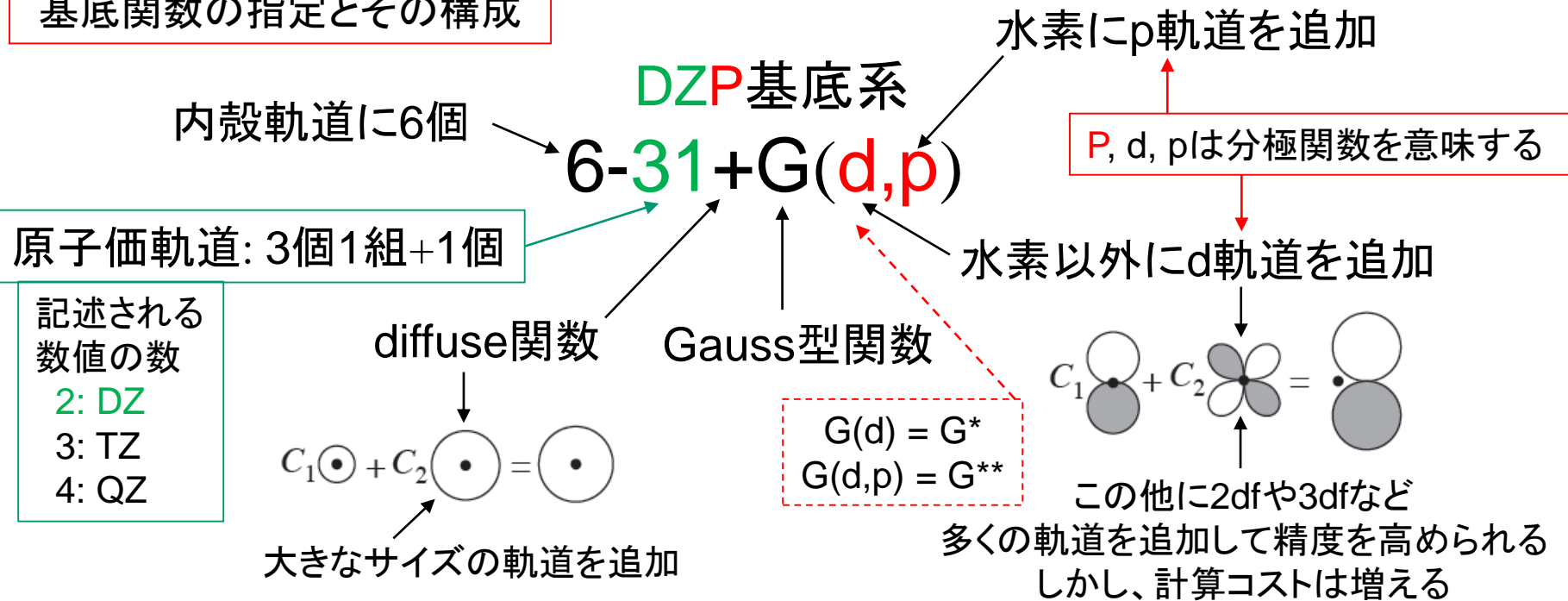
※ LDA+Uをハイブリッド汎関数と呼んでいる教科書はないが  
理解の助けになるので表に記載している

**化学系**で使われる第一原理計算コードは**B3LYP**が最もよく使われる

# 基底関数 [6]

水素原子の波動関数はSlater型の関数であるため、Slater型は精度が高いと期待される  
しかし、HF計算での分子積分(JとK)の計算はGauss型関数の方がはるかに容易  
そのため、GaussianやGAMESSではGauss型関数がよく使われる

## 基底関数の指定とその構成



※ 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Gauss型関数を割り当てます

一般的にはB3LYP/6-31G(d)がよく用いられる

不対電子を持った分子、アニオン、あるいは大きな負電荷を持った系、励起状態の系、  
イオン化ポテンシャルの低い系、また絶対酸度の記述にはdiffuse関数が必要  
B3LYP/6-31+G(d)が一般的に用いられる(機械学習でもよく用いられる)

## correlation-consistent基底系 [17]

cc-pVDZ は 6-31G(d,p)より悪いか同等

cc-pVTZ は 6-311G(d,p)より良い

cc = correlation-consistent基底系

pV = 分極関数

DZは2, TZは3, QZは4

その他のほぼ同等な関係の基底

6-31G  $\longleftrightarrow$  cc-pVDZ

6-311G  $\longleftrightarrow$  aug-cc-pVDZ

6-31+G(d)  $\longleftrightarrow$  cc-pVTZ

6-311+G(d)  $\longleftrightarrow$  aug-cc-pVTZ

6-31++G(d,p)  $\longleftrightarrow$  cc-pVQZ

6-311++G(d,p)  $\longleftrightarrow$  aug-cc-pVQZ

augは分散(diffuse)関数

# 基底関数 [3,4,6]

## □ diffuse関数と分極関数

- ・ アニオンのように広がった分子軌道に対してはdiffuse関数を加えた6-31+G(d) (cc-pVXZ基底系では前にaug-を付けて分極関数を加える。※ X = DやT, Q, 5, 6)
- ・ Mulkien population analysis: diffuse関数は除く (本来正電荷を持つ原子が負となることがあるため)
- ・ 結合角や変角振動モードを正確に表現したい場合は分極関数が必要
- ・ 遷移金属に対する溶媒和では分極関数が少なくとも配位座原子に必要

## □ 注意する必要がある計算

- ・ フッ素を含む化合物: 6-311G基底 (VTZ基底←動径方向の広がりを再現するのに必要)
- ・ 活性化障壁と反応エネルギーの計算: B3LYP/cc-pVXZ基底系 (反応エネルギー: 摂動(MP)法や結合クラスター(CC)法は基底関数の精度に依存する)

## □ NMRの計算

- ・ 構造最適化: B3LYP/6-31G(d)
- ・ 遮蔽定数: HF/6-311+G(2d,p)基底

## □ 計算レベル

- ・ B3LYP, MP2: DZP基底やTZP基底 (それらに+diffuse関数など)
- ・ CCSD: 6-31G(d) (DZP基底) 以上
- ・ MP4, CCSD(T): TZP基底以上の基底関数 (※ フッ化物は電子相関が強いためMP4)
- ※ 分子軌道の基本的な形を知りたい場合: STO-3G (最小基底関数) で十分
- ※ 高い計算レベルには大きな基底系を用いる
  - [MP2/cc-pV5Z] や [CCSD(T)/6-31G] のような組み合わせは×
- ※ 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する場合
  - [基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE)] が生じるため、各原子で異なる基底関数の指定は×



# 理論的方法の正しい選択

- ・ MP2やB3LYP

電子相関を考慮した方法としては比較的**低いレベル**に位置する

**安定状態**や**遷移状態**などの**構造**に関しては**良い精度**が期待できる(実験値から $\pm 0.01 \text{ \AA}$ の誤差)

構造パラメータの**収束は速い**

**活性化障壁**や**安定化エネルギー**など、エネルギーに関する物理量については**精度が不十分**

- ・ CCSD(T)/TZP基底系以上

化学的精度(**1 kcal/mol程度の精度**)を達成するのに要求されるために用いられる

※ 化学的精度 (Chemical Accuracy)  $1 \text{ kcal/mol} = 43.36 \text{ meV} \doteq 0.43 \text{ eV}$

- ・ 高度な電子相関理論は非常に計算コストが高く、現実的には計算が相当大変になります。このような事情から、現在では**構造最適化**を密度汎関数法(**B3LYP/DZP基底系**)で行い、得られた構造を用いて高価な手法でエネルギーを求め直すこと(「一点計算」と呼ばれる)がよく行われています

## ◇ 金属錯体を計算する上での注意点 [4]

### 1) 計算をしたい錯体の電子状態を十分に記述できる方法論を使うこと

- a. 計算したい分子が閉殻か、開殻かを判断する
- b. 開殻の場合、適切なスピン多重度
- c. 電子状態に多配置性があるかを考えた上で理論を選択する

### 2) 実際に得られた結果を確認すること

- a. 1重項でも3重項でも、得られた波動関数に対して安定性の確認を行う
- b. 不安定性があれば、非制限解にして再計算を行う

※ 可能であれば、**VASP**や**CASTEP**, **PWscf**などの**バンド計算**の結果と比較してみましょう

# 相対論効果

$$\left[ \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V}_{\text{Schrödinger Equation}} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}}_{\text{mass enhancement + Darwin term}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \vec{s})}_{\text{spin-orbit coupling}} \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad [1]$$

Schrödinger  
Equation

mass enhancement +  
Darwin term

spin-orbit coupling

スカラー相対論 (scalar relativistic)

相対論 (full relativistic)

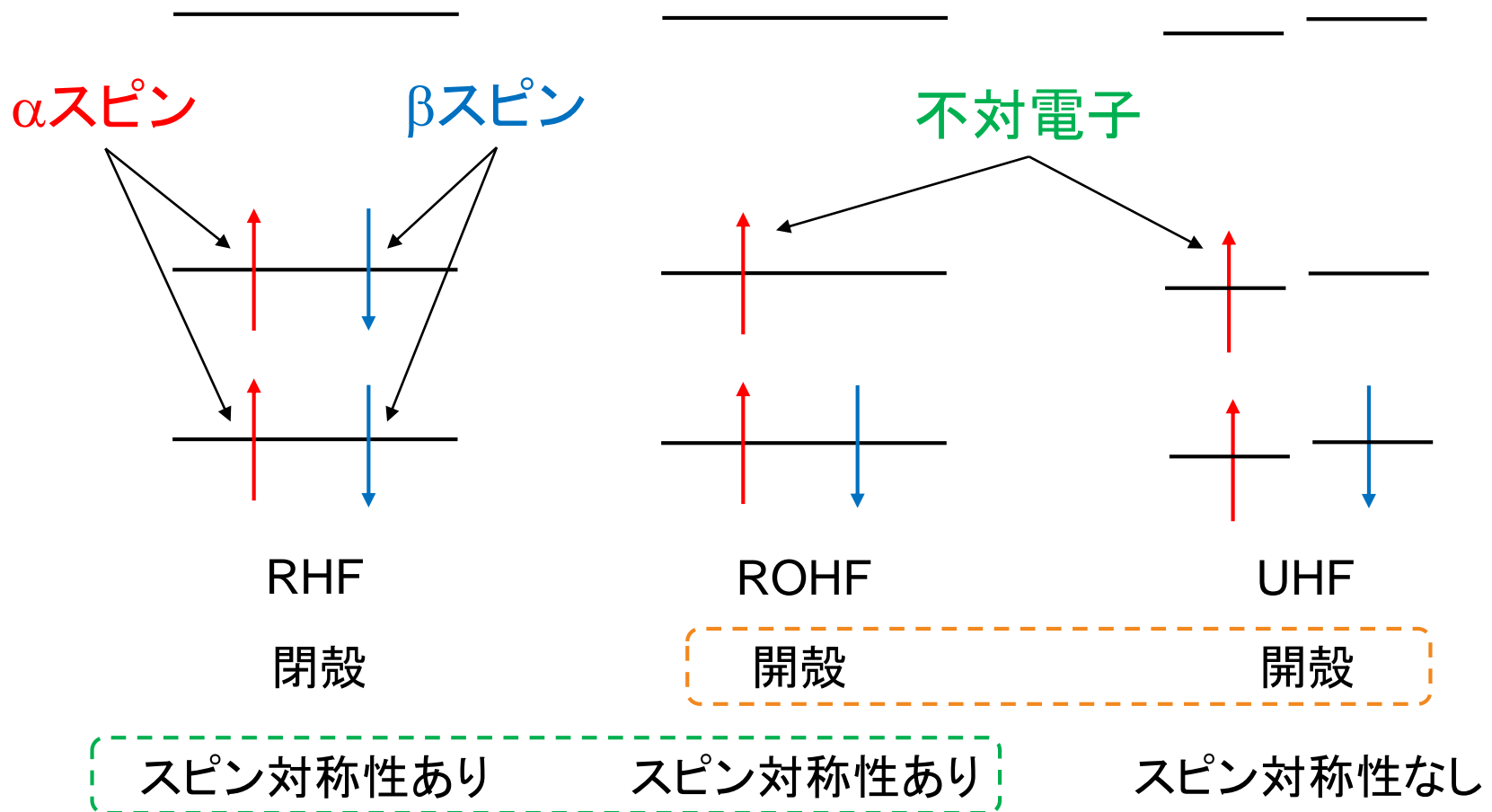
- ・相対論効果は、典型元素においてあまり問題にならない  
化学シフトでは相対論 (full relativistic) の有無で1割程度の差が出てくるのが原子番号が30  
XAFSでは原子番号が50を超える場合は、相対論 (full relativistic) の指定が必要
- ・相対論を考慮する手法として、有効内殻ポテンシャル(ECP)法やモデルポテンシャル法がある
- ・スカラー相対論補正の一つであるRESC法や2次のダグラス・クロール(2次DK)法は、過度の計算を行うことなしに簡便に相対論効果を取り込むことができる手法としてスタンダードな方法になりつつある
- ・各手法と基底関数の組み合わせ

Valenceと内殻の原子軌道の直交性を満たす必要があるため、手法と基底関数の適切な組み合わせを選ぶ必要がある。例えば、下記のような組み合わせとなる。※ 2次DK=DKH

[ECP + LanL2DZ], [RESC + Sapporo-DZP-2012], [2次DK + Sapporo-DZP-2012]

[4, 16]

## HF法での閉殻と開殻 [4]



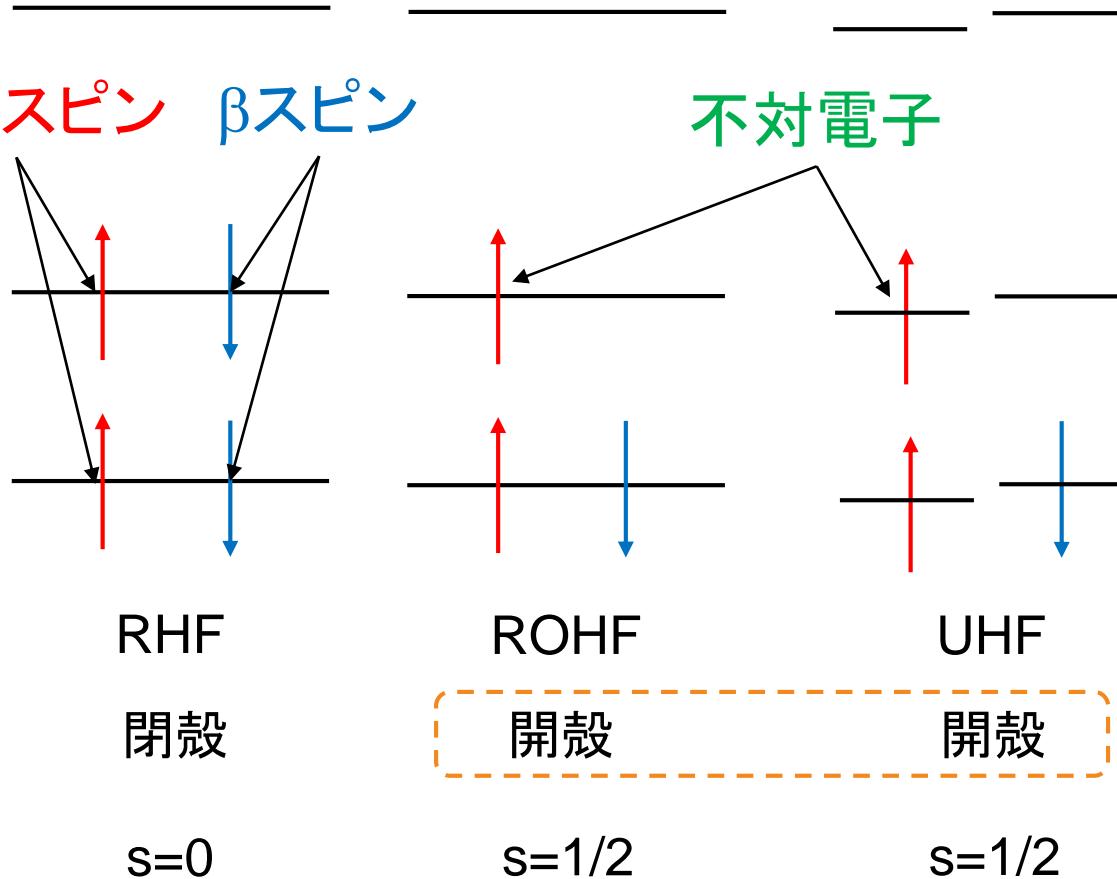
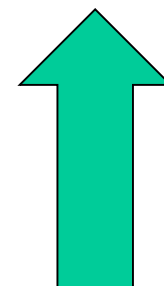
エネルギー: UHF法 < ROHF法  
(UHF法の方がROHFよりも分子軌道に制限を課していないためエネルギーが低くなる)

不対電子がある系の場合は構造最適化が難しい  
(エネルギーが収束しないエラーでの対処方法が少々複雑)

# スピン多重度 (multiplicity) [3]

$s = \text{不対電子の数} / 2$   
スピン多重度 =  $2s+1$

スピン多重度	不対電子の数	s
1(一重項)	0	0
2(二重項)	1	1/2
3(三重項)	2	1
4(四重項)	3	3/2
5(五重項)	4	2



$\alpha$ スピンを+1/2,  $\beta$ スピンを-1/2  
これらの合計がsになる

どの不対電子の数が良いかを知るには  
実際に計算して最もエネルギーが安定なもの(負の値のもの)を探すことになる

# 構造最適化(予備計算) [6]

## □ 大規模な系

- ・ 大規模な系では、**HF/3-21G**や半経験的方法(**PM3**や**AM1**)などであらかじめ構造最適化をする
- ・ 高原子価の重元素を含まない有機物

**PM3**や**AM1**などの半経験的方法あるいは分子力学法による構造最適化で予備計算を行う

- ・ 高原子価中間体や金属中心を含む錯体など

半経験的方法の**パラメータが悪い**高原子価原子や金属中心とその周囲の**原子の位置を固定**して、その他の部分について構造最適化を行う。パラメータがない元素がある場合には適宜置き換える

## □ 対称性をつけたい場合 (※ 本計算でも用いられる)

- ・ **Z-matrix**を用いる。ただし、Z-matrixは**収束性が悪く**、環構造についてやや巧妙な記述となるので対称性をつける必要がない場合以外はあまりオススメしない

## □ 構造最適化での計算回数

- ・ **未知**の初期構造の場合、**安定化合物**でも平均して原子数の**3倍**から**6倍**程度の**回数**が必要

## □ 予備計算から得られる情報

- ・ 予備計算の経過には、とくに注意を払う。収束点に近づいたときの予備計算での**force**の収束状況が本計算で**再現**することが多い。forceの減少速度や振動の有無などに注意する。また、構造最適化に要した計算回数にも注意し、本計算の計算レベルの決定に役立てる

※ X線構造解析のデータを利用する場合には、対象とする化合物そのものではなく**近縁の化合物**を利用することもよくあります。この場合には**置換基の一部を削除**したり、**変更**したりします。よくあるのは**メチル基**や**フェニル基**のような原子数が多い置換基を**水素原子**に置き換える場合です

# 構造最適化(本計算) [6]

## □ 計算レベル

- ・ 構造最適化: B3LYP/6-31G(d)

## □ 収束状況

- ・ エネルギーとforceがともに低下する場合、構造最適化が上手く進行している
- ・ forceが下がっているのにエネルギーが上昇し、さらにforceが上昇するような場合  
より安定な新しい構造を探索していることが多い(上手く収束しない場合、新しい構造を検討する)  
正しい方向に構造最適化が向かっているかどうかを構造を描いてみて確認する

## □ エラーの対処方法

- ・ 対称性の低下

原子位置を0.001 Å程度ずらして対称性を下げて計算する

- ・ 内部座標の異常

結合角が負の値になったり180度を越えてしまうことによるエラー

構造最適化ごとに内部座標をつくり直すオプションを用いて、上手く計算できた構造から再計算する

(Gaussian ではOPT=CheckCoordinates)

- ・ エネルギーが収束しない

閉殻系の場合はある種のバグなので、上手く計算できていた構造から再計算すればよい

不対電子がある系の場合には、文献[6]の[-その4-]を参照(その他の技術的な点でも役に立つ)

※ ひとつの原子に対してさまざまな水素結合の可能性が考えられるような弱い相互作用が複雑に絡み合ったような構造でも構造最適化は難しくなる。この場合には収束アルゴリズムをGDIIS (Generalized Direct Inversion in the Iterative Subspace extrapolation method) にする

# 分子軌道計算における計算時間の考え方

# 計算時間とメモリの予測の仕方 [3,10,11]

各種計算方法とジョブのタイプによる計算機使用量(分子のサイズN)

方法	理論値 CPU	理論値 メモリ	理論値 ディスク	実際値 CPU	実際値 ディスク
SCF	$N^4$	$N^2$	$N^4$	$N^{3.5}$	$N^{3.5}$
MP2エネルギー	$ON^4$	$N^2$	$N^4$	$ON^4$	$N^4$
MP4, QCISD(T)	$O^3V^4$	$N^2$	$N^4$	$O^3V^4$	$N^4$
full CI (CPU)	$((O+V)!/O!V!)^2$				

※ SCFとMP2でデフォルトのDirect法ではディスク(実際値)は $N^2$

各種の電子相関法の基底関数の数(M)に対する計算負荷のスケーリング

スケール	CI法	MP法	CC法
$M^5$		MP2	CC2
$M^6$	CISD	MP3, MP4(SDQ)	CCD, CCSD
$M^7$		MP4	CCSD(T), CC3
$M^8$	CISDT	MP5	CCSDT
$M^9$		MP6	
$M^{10}$	CISDTQ	MP7	CCSDTQ

計算時間:

- ・ HFやDFT  
分子数の3.2-3.3乗
- ・ MP2  
分子数の3.5乗
- ・ CCSD(T)  
分子数の5.8乗程度



# 巨大な分子を計算する方法 [4, 14, 15]

## ◇ リニアスケーリング法

基底関数の数に対する依存性を**1乗(線形)程度**まで減らす方法

### ・高速多重極展開法(FMM)

クーロン項と交換項の**リニアスケーリング**計算法

GaussianやGAMESSで利用可能

(Gaussianでは原子数が**60以上**で自動的に**FMM**を用いるように設定されている)

**基底関数の数**が多くなると、もうひとつの計算上のボトルネックである**対角化のコスト**が大きくなっていく。また、電子相関の計算時間をFMMによって削減することはできない

## ◇ 分割計算法

系全体を**分割**して計算し、その結果を**足し合わせる**方法

### ・フラグメント分子軌道(FMO)法

分割した**フラグメント**(モノマー)や**フラグメントペア**(ダイマー)について分子軌道計算を行い、それらの結果から分子全体のエネルギーや電子密度を見積もる方法。特に**タンパク質**のような生体分子を計算するのに有効

**Facio**や**fu**などのGUIを用いてpdbファイルなどからGAMESSのインプットファイルを作成可能

### ・分割統治(DC)法

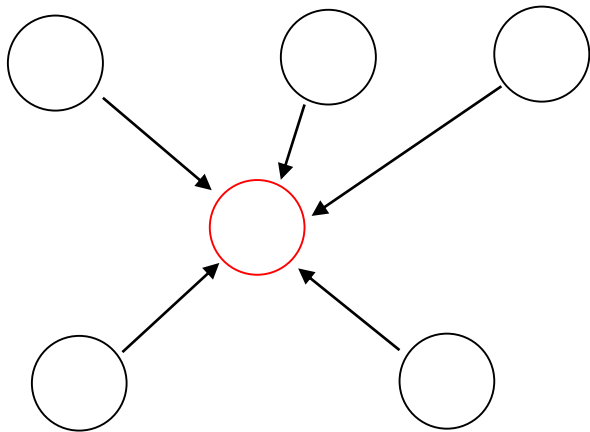
**バッファ領域**という考え方を利用することにより、FMO法では計算に工夫が必要な**非局在化**した電子状態も**高精度**に取り扱うことが可能になる

**バッファ領域の大きさ**については、実際の計算を行う前に十分に**検証する必要がある**が、GAMESSでは次の1行を追加するだけで分割統治(DC)法による計算が可能

```
$DANDC DCFLG=.T. SUBTYP=AUTO BUFRAD=8.0 $END
```

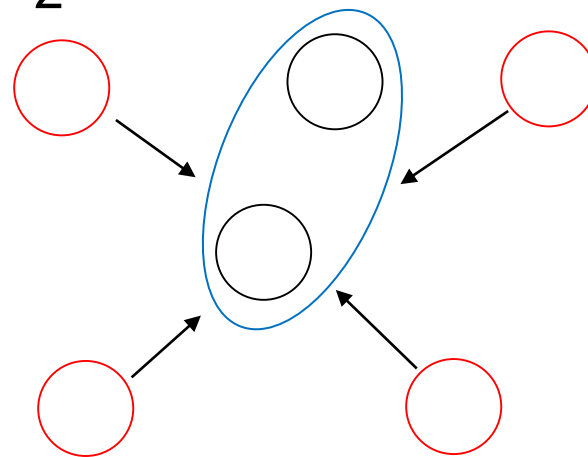
# フラグメント分子軌道(FMO)法 [13]

## STEP 1



大きな分子をN個の**モノマー**に分割  
全てのモノマーについて繰り返し計算

## STEP 2



**ダイマー**について計算  
STEP 1の**モノマー**の電子密度を用いる

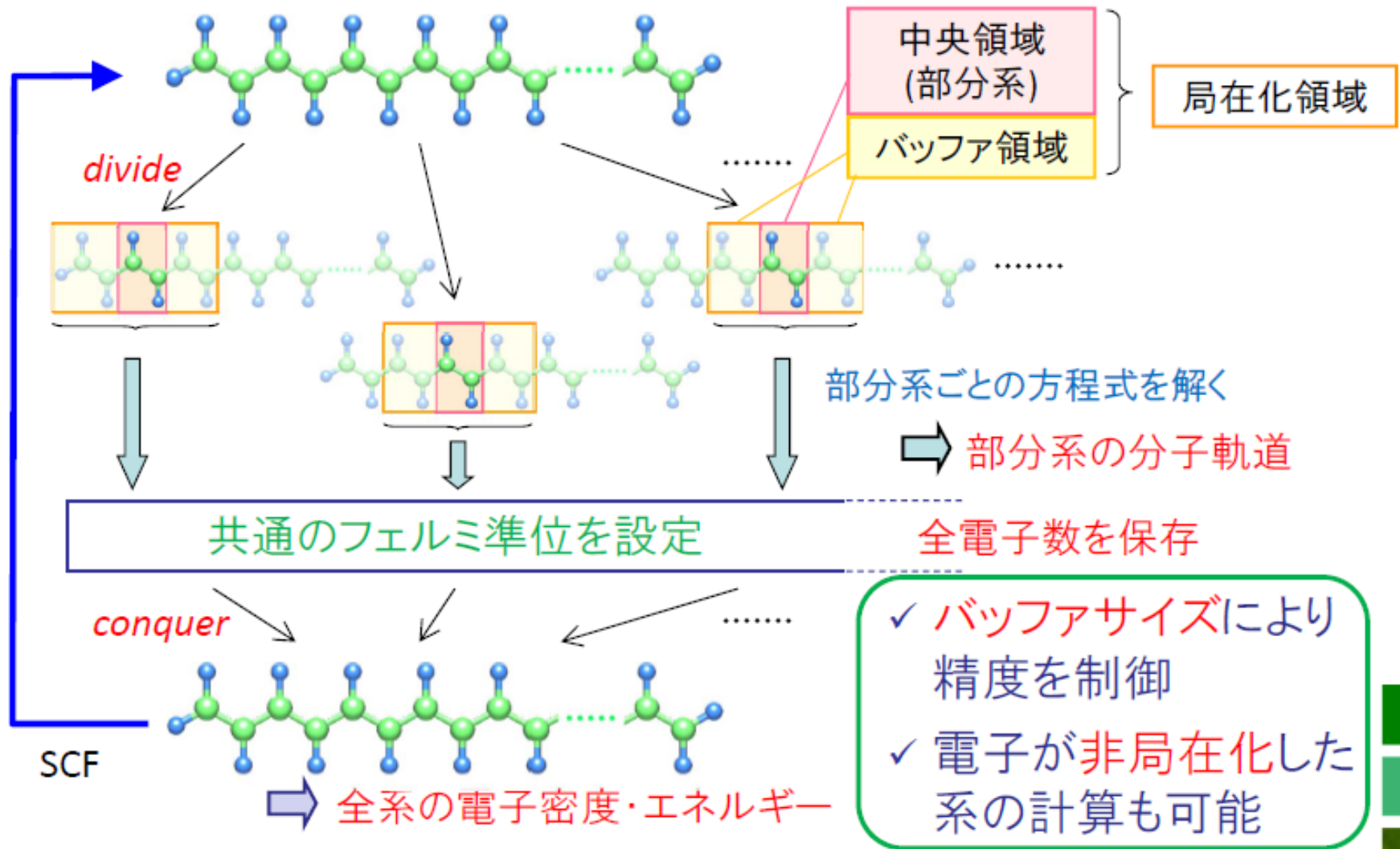
$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I$$

$$\text{全電子密度} \quad \rho(r) = \sum_{I>J} \rho_{IJ}(r) - (N-2) \sum_I \rho_I(r)$$

計算にHF法を使うならFMO-HF法、MP2法を使うならFMO-MP2法と呼ばれる

STEP 2で**ダイマー**の周囲のN-2個の**モノマー**と電子密度が  
**自己無撞着**になるように繰り返し計算を行わないのは、計算時間を短縮するためでなく、  
**モノマー**と**ダイマー**中の仮想的な**モノマー**が同じ分極エネルギーを持たないと  
過剰な分極エネルギーが完全にキャンセルしなくなり誤差が発生するためである

# 分割統治(DC)法 [14, 15]

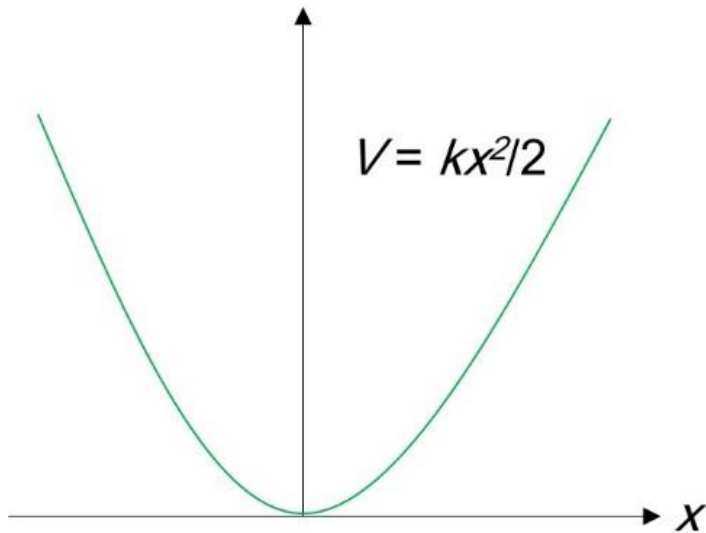


自己無撞着になるように繰り返し計算(SCF)を行う  
バッファ領域の大きさについては、実際の計算を行う前に十分に検証する必要がある

# 振動計算

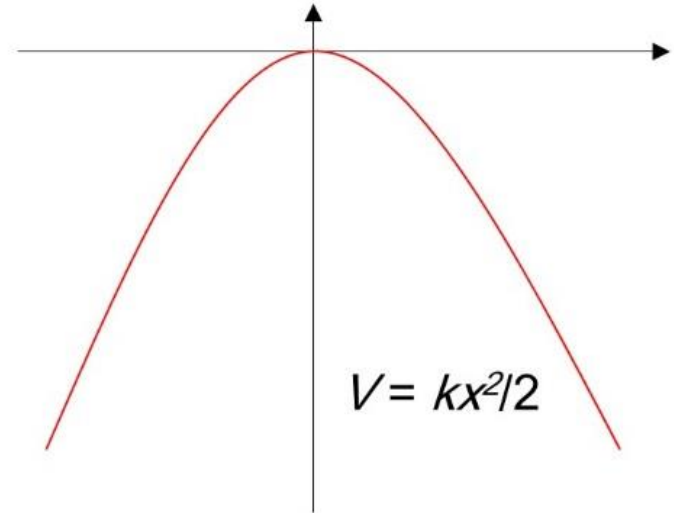
## 虚数(負の値)の振動数の意味(概念) [4]

バネの単振動:  $V = \frac{1}{2} kx^2$       振動数:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$



安定状態 ( $k > 0$ )の  
ポテンシャル曲面

振動数が全て実数  
安定構造



不安定状態 ( $k < 0$ )の  
ポテンシャル曲面

虚数の振動数が1つあるとき  
遷移状態

虚数の振動数が2以上あれば、よりエネルギーの低い遷移状態が他に存在する

# 熱力学量の計算 [4]

## ◇ 反応熱の計算 [4]

$E_0$ : ポテンシャルエネルギー

$E_{\text{zpe}}$ : ゼロ点エネルギーの補正值

$H_{\text{corr}}$ : 反応エンタルピーの補正值

$G_{\text{corr}}$ : 自由エネルギーの補正值

$E_0$ と補正值の和が全エネルギーになる

エンタルピー:  $E_0 + H_{\text{corr}}$

Gibbs自由エネルギー:  $E_0 + G_{\text{corr}}$

これらの計算で反応前後の差を計算する

量子力学的な1次元の調和振動子の  
エネルギー準位

$$E_n = E_0 + \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

基準振動を複数持つ原子集団を考える  
その原子集団の最小エネルギーは

$$E = E_0 + \sum_i \frac{h\nu_i}{2}$$

$h$ : Plank定数

$\nu_i$ : 基準振動数

$n$ : ゼロまたは正整数

$E_0$ : DFT計算によるエネルギー

## ◇ バンド計算におけるゼロ点エネルギー [5]

ゼロ点エネルギーを含めて議論するアプローチはあまり用いられない

- ・ 基準振動の計算コストが高いこと
- ・ 零点エネルギーの状態間の差が比較的小さい(例えば、約0.06 eV)

これを無視できない場合は、軽元素、特に水素原子を含むような系の計算であったり、温度が $\sim 200$  K以下の場合に重要になる。その他、想定している結晶などのモデルがゼロ点エネルギー程度の差しかない場合にはゼロ点エネルギーを計算に含める

# 各構造における存在確率 [3]

Step 1: 考えられる構造や配座を計算してそれぞれの全エネルギー $E_i$ を得る  
(例えば全部でNパターン考えられるとする)  
(Pcmodelプログラム([www.serenasoft.com](http://www.serenasoft.com))などを用いてもよい)

Step 2: 最も負の値の全エネルギーを $E_{min}$ とする

Step 3: 次の式を用いて温度 $T(K)$ における構造 $i$ の存在確率 $f_i$ を計算する

$$f_i = \frac{e^{\frac{(E_{min} - E_i)}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^N e^{\frac{(E_{min} - E_i)}{k_B T}}}$$

$k_B$ はボルツマン定数 ( $0.00008617 = 8.617 \times 10^{-5}$  [eV/K])

Step 4: 化学シフトなどの値が欲しい場合はこれらの値に $f_i$ を掛けて総和すればよい  
例えば、構造 $i$ での化学シフトが $\delta_i$ だとすると予測される化学シフト $\delta$ は次式で計算される

$$\delta = \sum_i^N f_i \times \delta_i$$

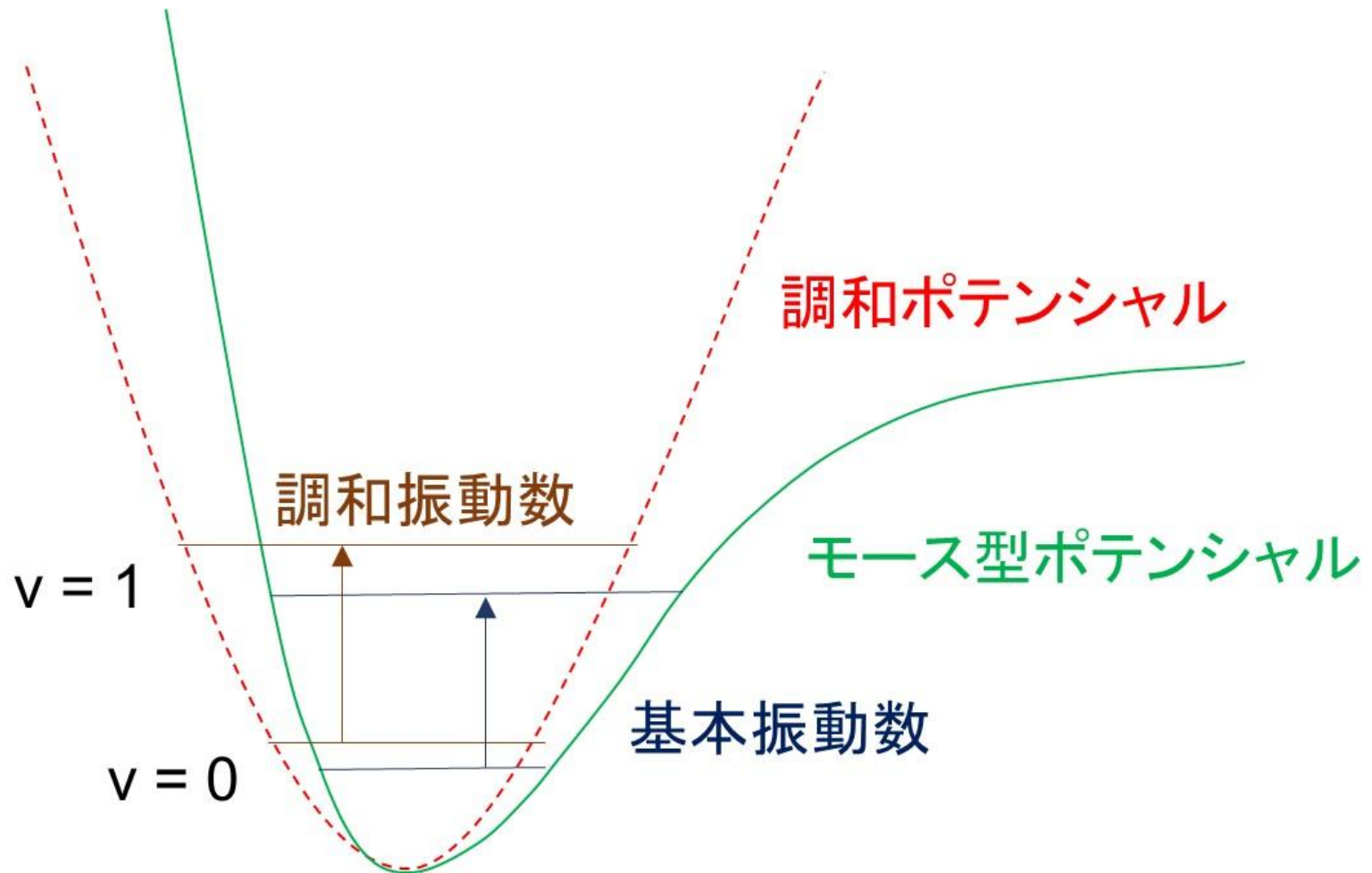
予測される化学シフトは  
一般に実測値より大きい

# 赤外分光法における量子化学計算



## 調和近似と非調和 [2]

バネの単振動:  $V = \frac{1}{2} kx^2$       振動数:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$



調和近似と非調和性のイメージ図

# 赤外分光法における量子化学計算 (Gaussian or GAMESS) と汎関数

補正後の振動数 = 振動数の計算値 \* scaling factor

[2]

近似解法と基底関数	scaling facotr	rms <sub>ov</sub> / cm <sup>-1</sup> *
HF / 6-31G(d)	0.8953	50
MP2-fc / 6-31G(d)	0.9434	63
MP2-fc / 6-31G(d,p)	0.9370	61
MP2-fc / 6-311G(df,p)	0.9496	60
QCISD-fc / 6-31G(d)	0.9537	37
BLYP / 6-31G(d)	0.9945	45
B3LYP / 6-31G(d)	0.9614	34
AM1	0.9532	126
PM3	0.9761	159

代表的な近似解法と基底関数でのscaling factor  
P. Scot and L. Radon, J. Phys. Chem., 100 (1996) 16502.

\*波数残差の二乗平均平方根誤差

最もよく使われる

振動数の実験値と計算値の比は、常に一定ではなく、振動モードの波数が高いほど、計算値は実験値より大きく見積られる。吉田らはこの傾きを補正する方法として、**振動数に比例した**次のような scaling factorを用いるwavenumber linear scaling (WLS)法を提案している

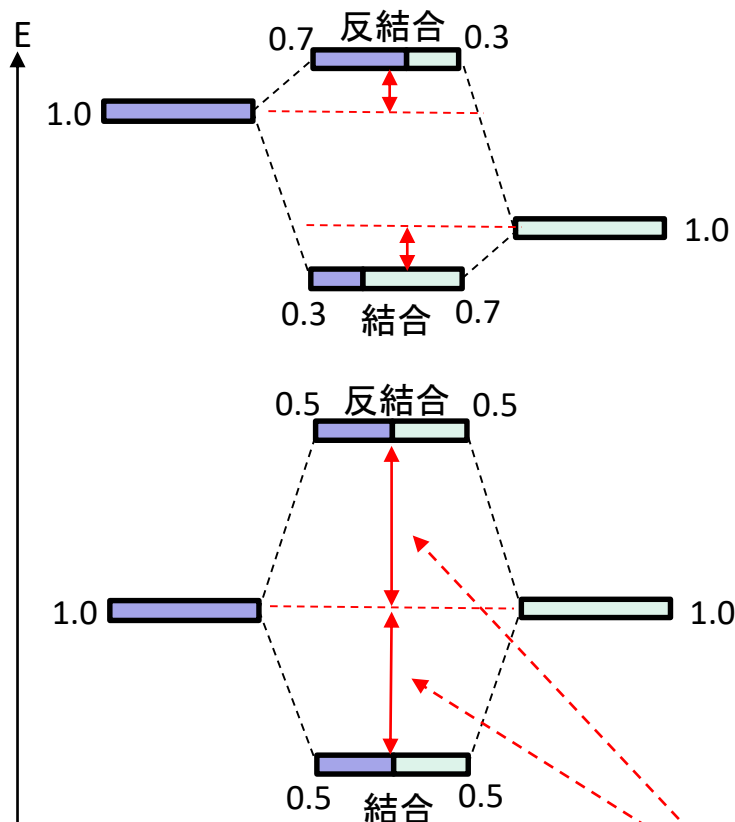
補正後の振動数 = 振動数の計算値 \* (1.0087 - 0.0000163 \* 振動数の計算値)

このようなscaling補正が必要となるのは、調和振動子近似が分子軌道法の計算法による誤差に加えて、分子振動の非調和性を無視しているのが当然である。それでも約5%程度で一致する

CCSD(T)計算を用いた高精度計算の結果は、実験値ときわめて良い一致を示す。この計算は1%以内で実験結果を再現しておりscaling補正を必要としない

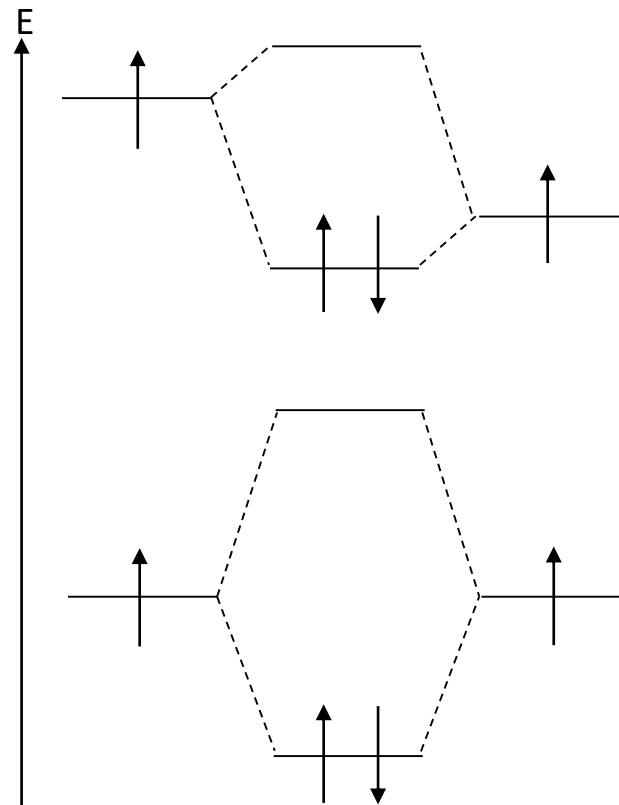
# エネルギー分裂の考え方

# エネルギー分裂の考え方 [8]



軌道の混成による結合と反結合軌道

- ・混成前の軌道のエネルギーが近いほど大きく分裂
- ・空間的に軌道の重なりが大きくなるほど大きく分裂
- ・両者の軌道の符合が同じときは結合、逆では反結合
- ・エネルギー的に近い軌道が大きな割合を占める
- ・エネルギーが低い軌道から電子を詰める
- ・反結合の方が結合よりも分裂幅は大きい



軌道の混成による結合と反結合軌道

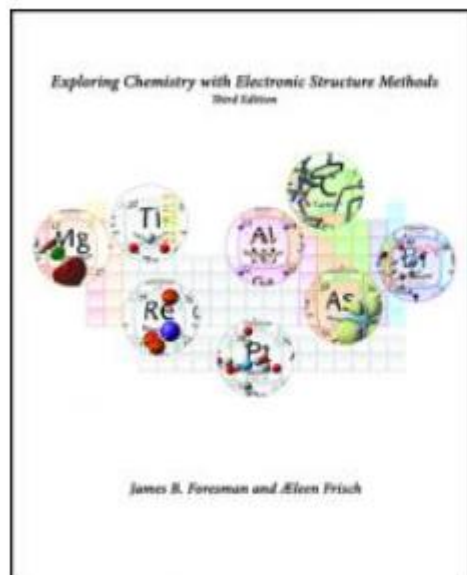
- ・エネルギーの低い方から電子が詰まっていく

フロンティア軌道論では図中の紫の軌道がLUMO、薄緑の軌道がHOMOの場合を考える  
第一原理計算ではこれを全ての軌道について行っている

# 参考文献

- [1] Magnetism and SOC in WIEN2k  
<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2006/magnetism-so.pdf>
- [2] 尾崎幸洋『近赤外分光法』講談社
- [3] 「電子構造論による化学の探求」ガウシアン社
- [4] 「新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル」KS化学専門書
- [5] ショール、ステッケル「密度汎関数理論入門」吉岡書店
- [6] 和佐田祐子、和佐田裕昭「分子軌道法計算プログラム」  
名古屋大学情報連携基盤センターニュース
- [7] 山口兆ら『錯体化学会選書10 金属錯体の量子・計算化学』三共出版
- [8] 足立裕彦ら『新版 はじめての電子状態計算』共立出版株式会社
- [9] 量子化学計算ソフトウェアGaussian講習会  
[https://x-ability.co.jp/Gaussian\\_X-Ability\\_111011.pdf](https://x-ability.co.jp/Gaussian_X-Ability_111011.pdf)
- [10] Gaussianの効率的な使い方 (HPC system)  
[http://www.hpc.co.jp/gaussian\\_help/m\\_eff.htm](http://www.hpc.co.jp/gaussian_help/m_eff.htm)
- [11] メモリ設定と並列計算について (HULINKS)  
[https://www.hulinks.co.jp/support/gaussian/g16\\_02.html](https://www.hulinks.co.jp/support/gaussian/g16_02.html)
- [12] 前園涼「自作PCクラスタ超入門 - ゼロからはじめる並列計算環境の構築と運用」森北出版株式会社
- [13] 佐藤文俊ら『プログラムで実践する生体分子量子化学計算』森北出版株式会社
- [14] 大規模量子化学計算(2)  
[https://www.r-ccs.riken.jp/wp-content/uploads/2018/07/kobayashi\\_0712.pdf](https://www.r-ccs.riken.jp/wp-content/uploads/2018/07/kobayashi_0712.pdf)
- [15] 分割統治(DC)法による大規模系の電子状態計算  
<http://www.chem.waseda.ac.jp/nakai/DC-research/DCmain.html>
- [16] Gaussian (molsis)  
<https://www.molsis.co.jp/wp-content/themes/molsis/pdf/gaussian.pdf>

## 電子構造論による化学の探究 第3版 日本語版 (本)



価格 10,000円(税込)

[http://www.hpc.co.jp/book\\_kakaku.html](http://www.hpc.co.jp/book_kakaku.html)

講談社  
サイエンティフィク

講談社サイエンティフィクは科学一般から地球環境科学まで、  
多くの自然科学関連書籍を出版しています。

メールマガジン登録

facebook [はこちら](#)

人工知能

書籍情報 購入方法 ダウンロード 会社概要 採用情報 お問い合わせ

Home > 書籍情報 > 新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル

書籍情報

検索

ジャンル

- 科学一般
- 科学英語
- 数学・情報科学
- 物理学
- 工学
- 化学
- 生物学・生物科学
- 医学・薬学・臨床検査・看護
- 生活科学
- 獣医学・畜産学・農学・水産学

新版 すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル

平尾公彦・監修 武次徹也・編著

発行 : 2015/03/23  
サイズ : A5判  
ページ数 : 223  
ISBN : 978-4-06-154388-1  
本体 : 3200円(税別)  
在庫 : 在庫あり

書籍を購入する

本体 3200円(税別)

⑦ 購入方法について

購入する

電子書籍

※価格は紙の本と異なります。また、書店によって価格が異なる場合があります。  
※配信開始日は各書店により異なります。  
書店によっては取り扱いのない作品もございます。あらかじめご了承ください。

☐ 電子書籍版を見る

「電子構造論による化学の探求」第2版や  
量子化学計算に関する書籍は、図書館で開架されていることが多い

旧版の「すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル」は  
GAMESSに関する記述が新版よりも豊富

# 情報連携統括本部

Information and Communications

- Q&A SYSTEM（メールによる質問）
- 専門分野相談員
- 面談相談

名古屋大学以外の方でも  
相談可能です

## 私の経験

1万円程度で  
計算機が利用でき  
相談も無料

### 専門分野相談員

専門分野	Q&A SYSTEM 相談分野	担当相談員
Gaussian	全国共同利用システム	和佐田 祐子（名古屋工業大学・工学研究科）
MOLPRO	全国共同利用システム	山本 茂義（中京大学・国際教養部）
NUMPAC	全国共同利用システム	秦野 甯世（中京大学・情報理工学部）
ネットワーク関連	ネットワーク	長谷川 明生（中京大学・情報理工学部） 基盤グループ（情報推進部・情報基盤課）
CAEソフトウェア 可視化ソフトウェア	全国共同利用システム	
並列化、高性能化 チューニング、OpenMP MPI、数値計算ライブラリ	全国共同利用システム	
MPI, Fortran	全国共同利用システム	
AMBER	全国共同利用システム	
構造解析	全国共同利用システム	

### 面談相談

- 相談時間：14:00-16:00
- 相談場所：情報基盤センター3階図書室（IT相談コーナー）
- 連絡先：052-789-4366（IT相談コーナー直通）
- 備考：月曜・火曜以外の面談相談の際は事前に各担当者とメールにて面談のお約束ください。

曜日	担当者	相談所
月	荻野 正雄（大規模計算支援環境研究部門）、情報基盤課職員	システム全般
火	永井 亨（大規模計算支援環境研究部門）、情報基盤課職員	システム全般
水	情報基盤課職員	システム全般
木	和佐田 裕昭（岐阜大学・地域科学部）	Gaussian、分子軌道法
金	石鍋 雅夫（中部大学・工学部）	構造解析

IT相談担当者としてご協力いただける方を募集します（計算機利用の特典付き）。  
情報推進部情報基盤課（4354）までお問い合わせください。

Gaussianなどの講習会は  
名古屋大学で  
無料で開催されています

メールでのお問い合わせはQ&A SYSTEMの対応する相



# タンパク質の計算

## ■ 参考図書

- ・神谷成敏ら『タンパク質計算科学: 基礎と創薬への応用』共立出版株式会社
- ・佐藤文俊ら『プログラムで実践する生体分子量子化学計算』森北出版株式会社
- ・長岡正隆『すぐできる分子シミュレーション ビギナーズマニュアル』講談社サイエンティフィック
- ・平尾公彦ら『すぐできる量子化学計算 ビギナーズマニュアル』講談社サイエンティフィック
- ・山口兆ら『錯体化学会選書10 金属錯体の量子・計算化学』三共出版
- ・山口兆ら『物性量子化学入門』講談社サイエンティフィック
- ・堀憲次ら『Gaussianプログラムによる量子化学計算マニュアル 計算入力法から実験値との比較まで』丸善株式会社



計算物質科学イニシアティブ (CMSI)

**計算分子科学研究拠点**

Theoretical and Computational Chemistry Initiative



TCCIとは

TCCI研究課題

基盤ソフトウェアについて

シンポジウム案内

<http://tcci.ims.ac.jp/tcci/software/fmo.html>

## GAMESS-FMO 使用の手引き

北浦和夫、ドミトリ フェドロフ

平成 20 年 12 月

暫定改訂版 (平成 25 年 1 月 31 日)

[https://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/GAMESS-FMO\\_J.pdf](https://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/GAMESS-FMO_J.pdf)

第5回 HPCI戦略プログラム合同研究交流会、平成25年1月16日 (神戸)

## タンパク質の大規模量子化学計算

北浦 和夫

神戸大学・システム情報学研究科

内容:

1. フラグメント分子軌道法 (FMO法) の概要と創薬への応用を目指した機能の実装
2. FMO法の並列計算の仕組みと効率
3. インフルエンザタンパク質ヘマグルチニンの基質認識の解析
4. まとめ

[https://www.r-ccs.riken.jp/wordpress/wp-content/uploads/2013/02/04-GC\\_Kitaura.pdf](https://www.r-ccs.riken.jp/wordpress/wp-content/uploads/2013/02/04-GC_Kitaura.pdf)



# QM/MMや機械学習

**計算科学教育センター**  
Education Center on Computational Science and Engineering

**神戸大学**  
ENGLISH

概要・目的 | 遠隔講義 | シミュレーションスクール・セミナー | n-VizStudio | n-CAVE

遠隔講義

TOP > 遠隔講義

遠隔講義

当センターでは「計算生命科学の基礎」シリーズを2014年度から実施して来ており、2019年度で6年目になります。

現在受講者募集中の講義

[計算生命科学の基礎VI](#)

アーカイブ動画公開中の講義

[理研e-ラーニングアーカイブ](#)にて次の講義の動画を公開しています。

[計算生命科学の基礎II](#)、[計算生命科学の基礎III](#)、[計算生命科学の基礎IV](#)、[計算生命科学の基礎V](#)

開催報告書

講義の実施内容や、受講者のアンケート結果などをまとめた開催報告書を公開しています。

[計算生命科学の基礎I・II・III](#)、[計算生命科学の基礎IV・V](#)

学会等での報告

大学ICT推進協議会年次大会で本センターの遠隔講義の取り組みを発表しました。（[2017年度年次大会](#)・[2018年度年次大会](#)・[2019年度年次大会](#)）

講義名をクリックすると詳細がご覧になれます。

講義名	日程	場所	申込
<a href="#">計算生命科学の基礎VI</a>	2019/10/2（水）～ 2020/1/29（水） 毎週水曜 日 17:00～18:30	配信会場：神戸大学計算科学教育センター セミナー 室208【 <a href="#">アクセス</a> 】 講義前日に届くメール記載のURL にログインすればどこからでも受講可能です（WebEx	

[http://www.eccse.kobe-u.ac.jp/distance\\_learning/](http://www.eccse.kobe-u.ac.jp/distance_learning/)

ネットで無料で見ることができる。過去の講義はYoutubeでも見れる

# 付録

## 波動関数での精度について

分子軌道法での波動関数の精度は [6-31G(d)] などとして議論されます。

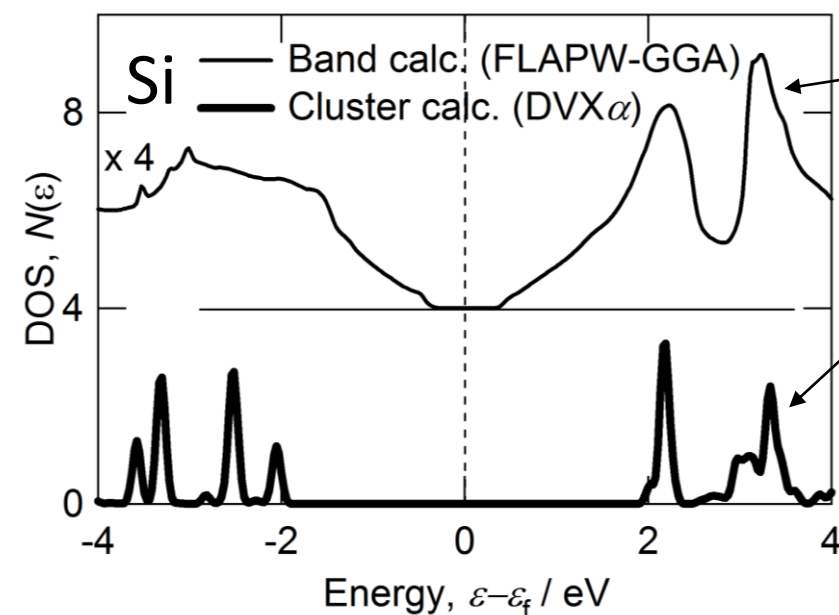
一方、バンド計算では波動関数の精度を数値として指定します。

500 eV (36.74 Ry) を入力として用いられることが多いですが、最新のVASPやPWscfなどでは用いる原子のポテンシャルに記載されている推奨値を自動で読み込む機能が付いています。

古いVASPやPWscf、ポテンシャルの場合や計算精度を統一して議論したい場合に入力ファイルに値を入力します。  
この値は大きいほど精度が良くなりますが時間も多くなります。

## 基底関数について [6]

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Gauss型関数を割り当てます。



上のDOSはバンド計算 (WIEN2k)

下は分子軌道法 (DVX $\alpha$ )

分子軌道法での構造モデルは  
セミナーで示したものと同一

主要なピークは再現されている。一方で、分子軌道法では[基底関数での周期性]や[原子数が多くなること]によるバンドの広がり小さなモデルでは十分に考慮できないため、大きなバンドギャップを示し易いことがわかる