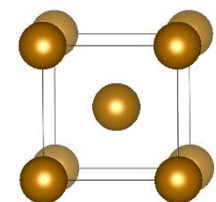


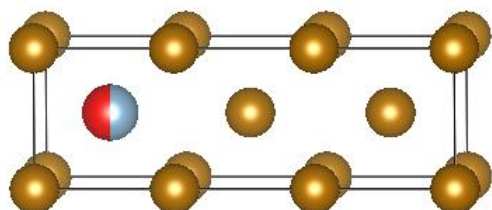
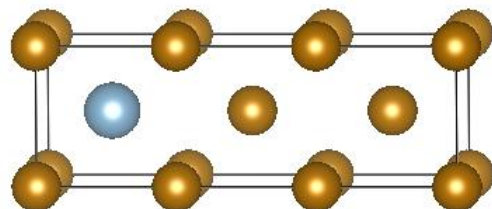
第一原理計算の基礎知識

第一原理計算の種類



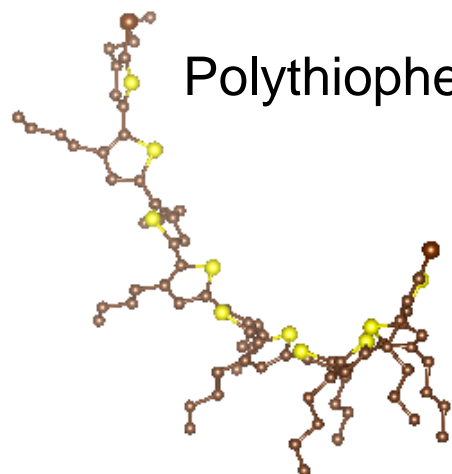
BCC Fe

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

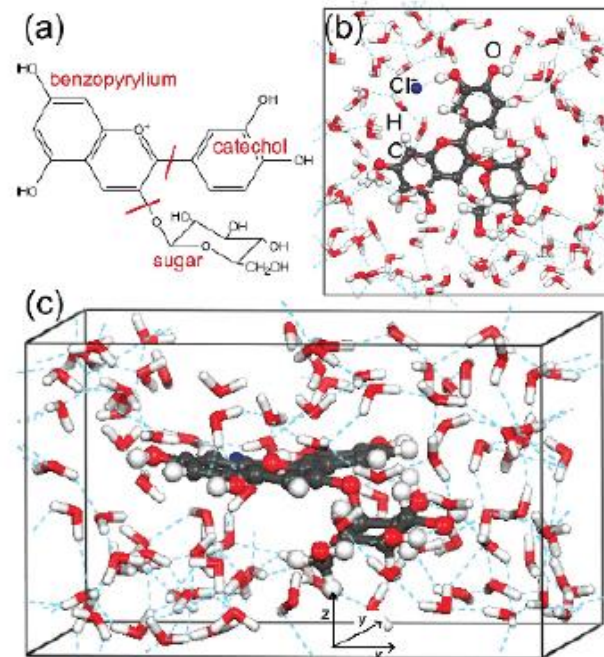
KKR法
Akai-KKR, SPR-KKRなど



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

各種の第一原理計算コードの特徴 (2020年2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 α	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

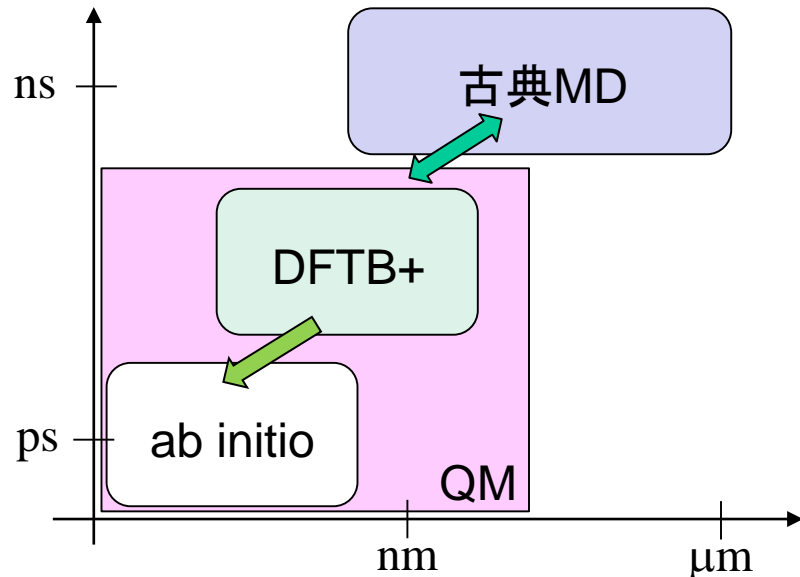
CPA: 元素置換ができる計算方法

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2月)

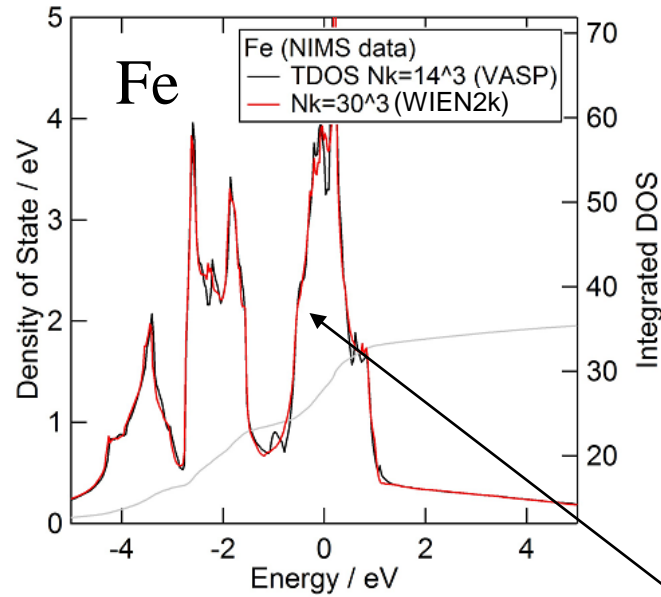
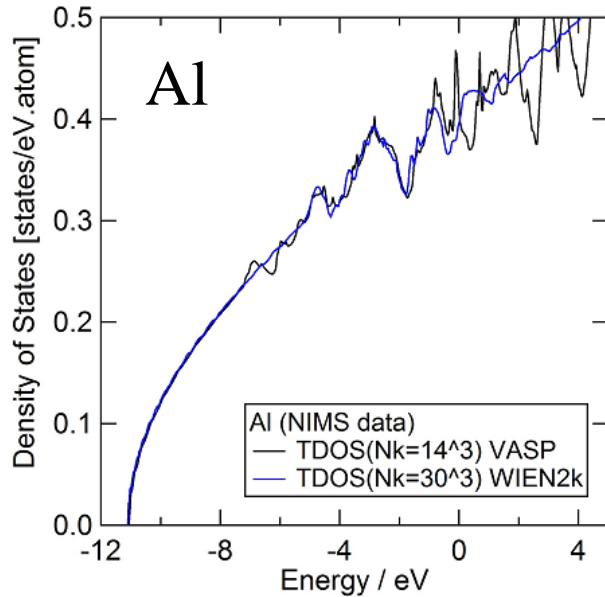
	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
	NWChem	無償	NMR, UV/vis, IR, Raman, EPR	TDDFT, QM/MM	化学	MoCalc2012 Winmostar
	ORCA	個人利用 (無償) アカデミック	NMR, UV/Vis, CD, IR, Raman	TDDFT QM/MM(NAMD)	化学	MoCalc2012 VMD (QwikMD)
	CP2k	無償	NMR, UV/vis, VCD, ROA, IR, Raman	TDDFPT, QM/MM	化学	
	コード	ライセンス	特徴1	特徴2	主な分野	GUI
	DFTB+	無償	ハリス汎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

WIEN2kとVASPでの比較（バンド計算法）

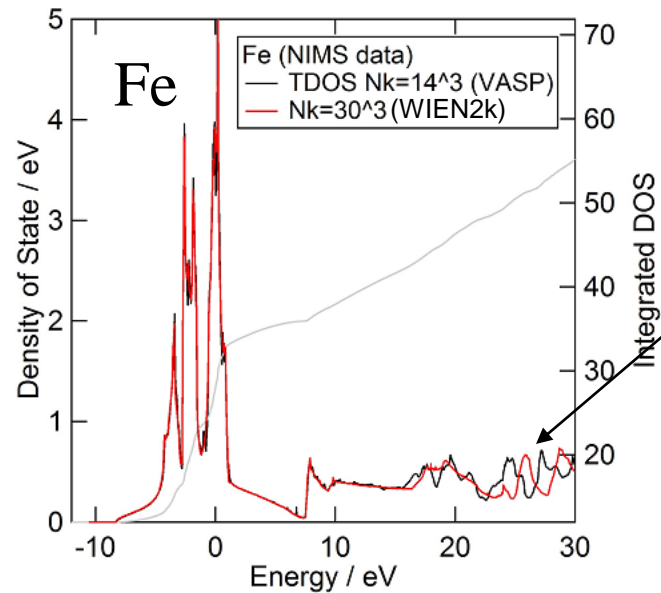
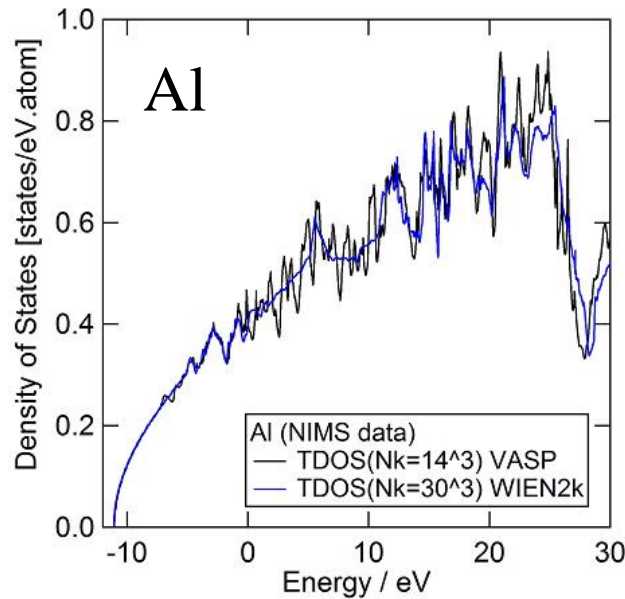


k点数を同じにして計算

WIEN2k: 赤線と青線
VASP: 黒線

この程度の差であれば
実験結果をWIEN2kでなく
VASPなどで比較しても
結果の解釈は変わらない

Fe 3d状態が再現できている



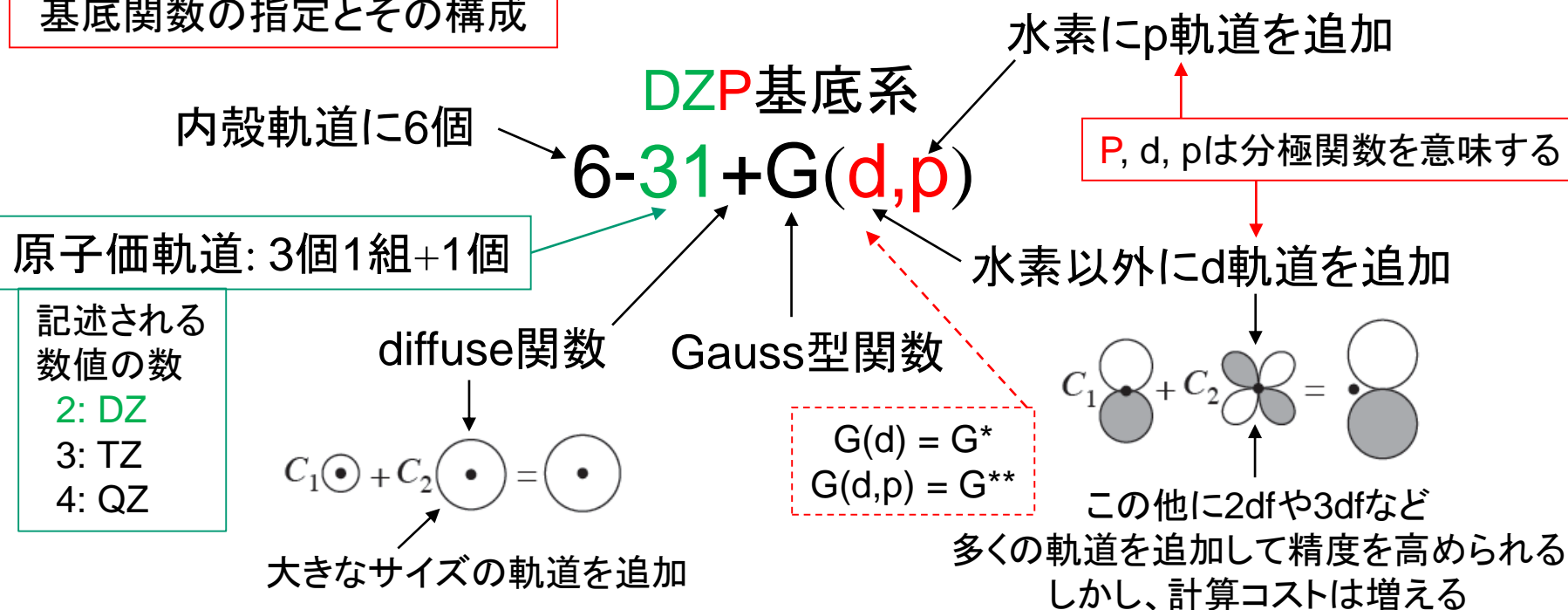
20 eVを超えると
違いが出てくるので
注意が必要

擬ポテンシャルの計算精度
PAW > USPP > NCPP
(PAWを選択すればよい)

基底関数(分子軌道法) [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)

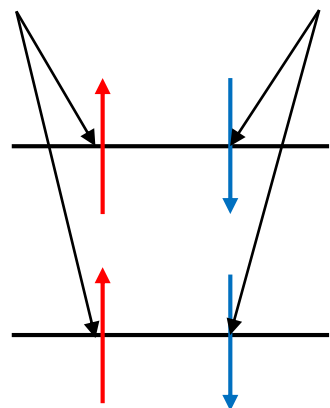
スピン多重度 (multiplicity) (分子軌道法) [3]

$s = \text{不対電子の数} / 2$
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

α スピン β スピン

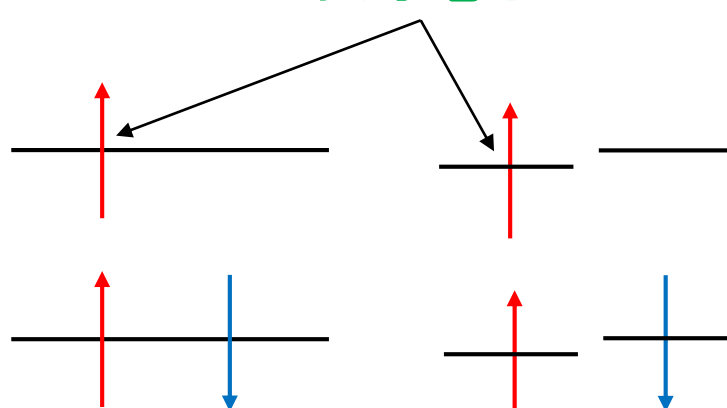
不対電子



RHF

閉殻

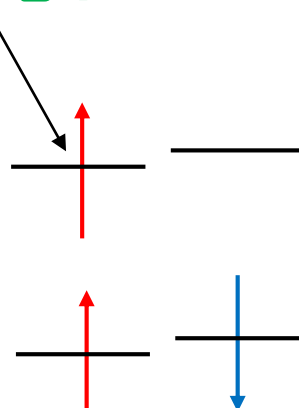
$s=0$



ROHF

開殻

$s=1/2$

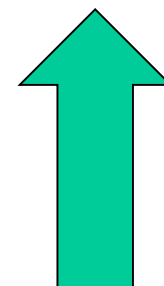


UHF

開殻

$s=1/2$

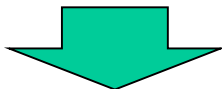
α スピンを+1/2, β スピンを-1/2
これらの合計がsになる



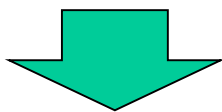
どの不対電子の数が良いかを知るには
実際に計算して最もエネルギーが安定なもの(負の値のもの)を探すことになる

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

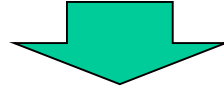
密度汎関数	代表的なパラメータ	特徴
Xα	単位胞中の全電子密度: ρ	自由電子の系で厳密な計算
LDA	電子密度と位置の関係: $\rho(r)$	vdWが無視できない系に有効
GGA	電子密度の微分: $\nabla\rho(r)$	最も良く使われる(PBEが良く使われる)
PBEsol	電子密度の二階微分: $\nabla^2\rho(r)$	イオン結晶に有効

※ 下の段は上の段のパラメータも含む

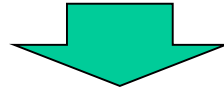
バンド計算用の第一原理計算コードは、**GGA**や**PBE**が最もよく使われる
(**結晶構造**を持つ材料でバンド計算が行われる)
これらの密度汎関数はバンドギャップを過小評価(実験値の2/3)する問題がある

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

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, 9]

バンド計算におけるk点の設定と 計算時間の考え方

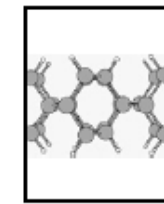
バンド計算でのk点 (k-point) (スーパーセルでの注意点)

(a) 単位胞 ($L \times 1 \times 1$)

逆格子空間: N k-point

逆格子空間での間隔: $2\pi/NL$

Real space L



N k-point

|||

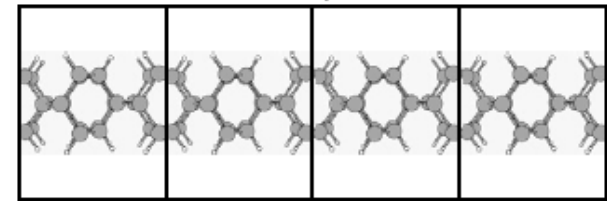
(b) スーパーセル ($4L \times 1 \times 1$)

逆格子空間: $N/4$ k-point

逆格子空間での間隔: $(2\pi/4L)/(N/4) = 2\pi/NL$

||| EQUIVALENT

Real space $4L$



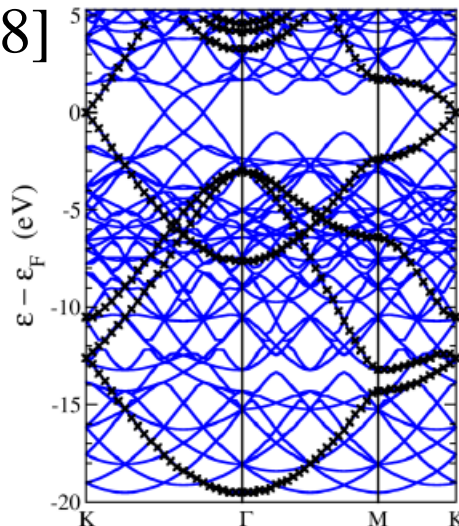
$N/4$ k-point

[7]

単位胞と同じ逆格子のメッシュ間隔であれば
同じ計算精度になる(k点数が少なくて済む)

DOSでは
問題ないが

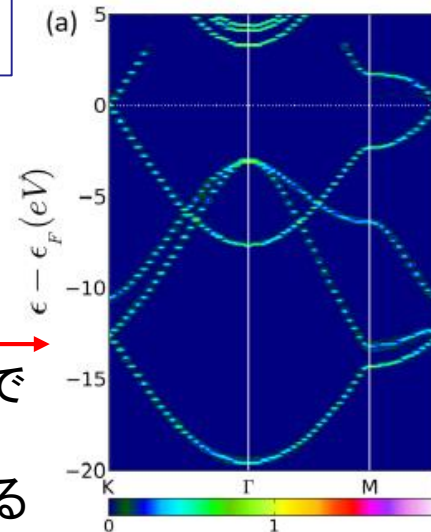
[8]



× graphene
- 4x4 graphene

スーパーセルでは
バンドが折り畳まれる

Unfoldingという操作で
バンドの折り畳みを
単位胞のものに広げる



ARPESの結果
と比較可能

Unfoldingの
コードには
BandUPがある
(VASP, PWscf,
Abinitに対応)

バンド計算でのk点 (Monkhorst-Pack法 (special k-point))

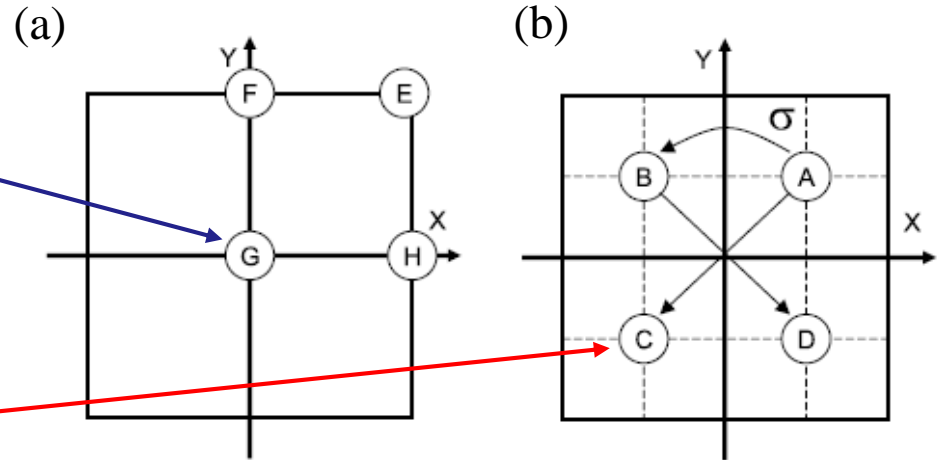
(a) デフォルトの計算

原点からk点が指定される

(b) 対称性が高い系

原点から離れたk点を指定すれば
この場合1点で4点分の計算ができる

(図の例の4回対称なら1/4のところ)



[7]

このようなk点数が多くなるk点の配置の仕方をMonkhorst-Pack法と呼んだり
それらのk点をspecial k-pointと呼んだりする

WIEN2kやVASPでは対称性に応じて自動で最適なk点を指定してくれる
一方、AbinitやPWscfなどでは各k点をシフトさせる指定が必要になる

Abinitでのk点のシフトの例 (PWscfも参考になる)

Primitive cell
0.5 0.5 0.5

FCC (cubic)
0.5 0.5 0.5
0.5 0.0 0.0
0.0 0.5 0.0
0.0 0.0 0.5

BCC (cubic)
0.25 0.25 0.25
-0.25 -0.25 -0.25

0.5 0.5 0.5

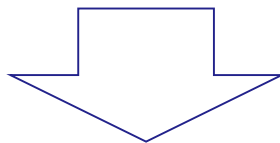
HCP
0.0 0.0 0.5

PWscf では
0.0 \rightarrow 0
0.5 \rightarrow 1

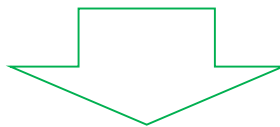
シフトさせる軸のk点数が8以下
[奇数のk点数-1]とするのがよい

計算時間の予測の仕方

対象	計算時間との関係
k-point	k-point数に比例
ハートリー・フォック(HF)	原子数 ⁴ に比例
密度汎関数理論(DFT)	原子数 ³ に比例



精度を落とさずk点数や原子数を減らす努力が必要



k点数は少しずつ多くして結果の解釈が変わらないところで止める
(DOSのギザギザではなくメインピーク的位置や数が変わらないところがおススメ)

SCF計算での目安: x軸方向のk点数 = $10 \sim 13 \text{ [\AA]} / \text{x軸方向の格子定数 [\AA]}$
yやz軸方向も同様に計算する。DOS計算ではそれぞれの軸でSCFの約2倍のk点数を用いる

XANESやEELSのK殻吸収の計算で内殻にホールを入れる場合には
1辺が約8~10Åのスーパーセルを用いる(k点数は実空間で大きくした分小さくする)

計算する系でPrimitive cellが選択できる場合は
Primitive cellを選択する(International tables A, Sec 5.1に記載されている)
cif2ellを用いれば自動で作成してくれる

第一原理計算用のPC

第一原理計算用のPCスペックの選び方

十数万円程度のBTOのPCを選択するのが費用対効果が良い

□ CPU

・ Core i7

コストパフォーマンスが良い(WIEN2kの開発グループも推奨しています)
省電力タイプは計算速度が実感できるほど遅くなるので推奨しません

・ Xeon

E5-2640 v3 (2.60 GHz, ターボ・ブースト時 3.40 GHz, 8 core)
企業(コンカレントシステムズ)がインストールしてくれる場合以外は推奨しません
理由: 利用者がCore i7よりも少ないためサポートが短く対応するソフトも少ない
(どうしても導入したい場合は学会などで他の先生との意見交換が重要です)

□ メモリ

・ 系に依存するが16 GBから32 GB程度あれば多くの系の計算が可能
既にあるPCで必要なメモリを予測しておくといよい(50原子以下では4 GB/CPU)

□ 記憶装置

・ HDDで十分計算できます(HDDは導入実績も多くあり安定しています)

□ グラフィックボード: 無し(オンボード)か低スペックで良いです(使用しません)

□ 電源: 400 W程度で十分です その他はBTOのデフォルトのもので大丈夫です

これらのスペックで計算できない場合は分子研や旧帝大のスパコンの利用を検討

第一原理計算に必要なPCスペックを予測する方法 [3, 10, 11]

□ 分子軌道法 (GaussianやGAMESSなど)

・ **Firefly** (GAMESSのWindows版) + **Winmostar** や **Facio** など

□ バンド計算 (VASP, PWscf, WIEN2k, SPR-KKRなど)

・ Windows上で仮想マシンを利用してLinux OSの**Ubuntu**を用いる

・ 仮想マシン: [**VMware**] か [**Oracle VM VirtualBox**] のどちらでも良い
(Windowsのバージョン(7や8, 10など)に対応しているものを選択すれば良い)

これらは、PC(+Windows)以外、アカデミックでは**無料**で入手できる



小さな構造で計算し、目的の構造の計算時間やメモリ数を予測する
50原子以下の構造なら一般的には**4 GB/コア数**となり、**8 core**では**8*4=32 GB**となる

一般的な計算で計算時間は**原子数⁴**に比例、メモリは**原子数²**に比例

OS上で表示されるCPU数が実際にはThread数であることもある
Thread数ではダメ。実際の**コア数**で並列計算しないと高いパフォーマンスが得られない

□ クラスターPC (複数のPCを組み合わせたの並列計算) [12]

・ PCの装置の中で**LAN**の**通信速度**が**一番遅い**ので計算速度に大きな影響を与える

・ 通信速度の速い**LANボード**は**高価**(現在、安価なPCが購入できるほどの値段)

・ 各PCに**ひとつの構造**を計算させる方が最終的には速く結果が得られる

(大規模な構造を計算するよりは、まずは**小さな構造に分けて**、それらの結果をまとめて大規模な構造に移るほうがよい。入力ファイルに誤りがあつときにリスクを最小限に抑えられる)

ベンチマークの情報



お問い合わせ

03-5446-5531

hpcs_sales@hpc.co.jp

<http://www.hpc.co.jp/gaussian09.html>

検索

■ 会社案内

■ HPCソリューション

■ CTOソリューション

■ サポート

■ 採用情報

■ お問い合わせ

HPCソリューションTOP

ハードウェア製品

[ホーム](#) » [HPCソリューション](#) » [HPCアプリケーション](#) » [計算化学・量子化学・分子シミュレーション](#) » Gaussian 09

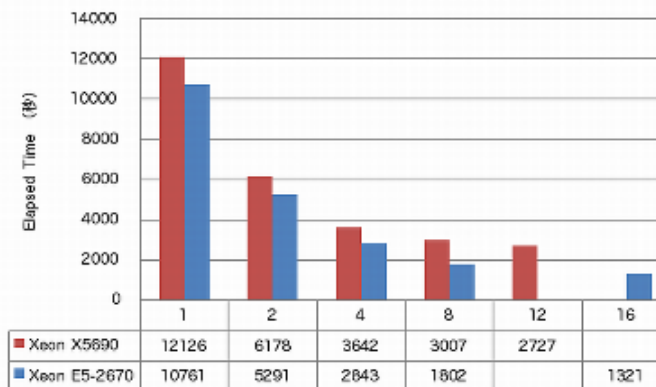
| [Gaussian 09 製品概要](#) | [Gaussian日本語マニュアル](#) | [アカデミック価格](#) | [コマーシャル価格](#) | [もっと便利に！](#) |

ベンチマーク情報

- [インテル® Xeon® プロセッサ E5-2600 v4 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2016年4月11日)
- [インテル® Xeon® プロセッサ E5-4600 v3 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2015年7月6日)
- [インテル® Xeon® プロセッサ E7-8800 v2 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2015年2月13日)
- [インテル® Xeon® プロセッサ E5-2600 v3 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2014年9月9日)
- [インテル® Xeon® プロセッサ E7-4800 v2 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2014年6月13日)
- [1024コア インテル® Xeon® プロセッサ E5-2600 v2 クラスター ベンチマーク結果](#) (2013年12月27日)
- [インテル® Xeon® プロセッサ E5-2600 v2 ファミリー ベンチマーク結果](#) (2013年9月11日)
- [インテル® Xeon® E5-2670 ベンチマーク結果](#) (2012年3月7日)
- [インテル® Xeon® E7-8870 ベンチマーク結果](#) (2011年12月)

Amber, VASP, Gaussainでの
具体的な計算時間の比較や
コア数と計算速度の関係などが記載
ただし、チューンナップした最高性能
個人がこれを再現するのは難しい

VASP 5.2.12 40原子 DFT:PAW-PBE



ベンチマークの情報



Adding a new dimension to DFT calculations of solids ...

http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/benchmark/

Hardware Benchmarks for

single cpu performance (serial lapw1c)

parallel cpu performance (mpi-parallel lapw1_mpi)

WIEN2k



Core i7 が計算速度も比較的良く、費用も安い

Intel Core i7-3930K 3.20GHz	36 sec	composerxe-2013.4.183 (1 job with 1 thread)
Intel Core i7-3930K 3.20GHz	23 sec	composerxe-2013.4.183 (1 job with 2 thread)
Intel Core i7-3930K 3.20GHz	16 sec	composerxe-2013.4.183 (1 job with 4 thread)
Intel Core i7-3930K 3.20GHz	14 sec	composerxe-2013.4.183 (1 job with 6 thread)
IBM p460 Power7	53 sec	(1 thread only)
Intel Core i7-2600 3.40 GHz	37 sec	composerxe-2011.4.191 (1 job with 1 thread)
Intel Core i7-2600 3.40 GHz	26 sec	composerxe-2011.4.191 (1 job with 2 thread)
Intel Core i7-2600 3.40 GHz	22 sec	composerxe-2011.4.191 (1 job with 4 thread)
bi-Xeon 5320 (overcl 2.67GHz)	119 sec	ifort9.1 + mkl9.0 (1 job with 1 threads)
bi-Xeon 5320 (overcl 2.67GHz)	90 sec	ifort9.1 + mkl9.0 (1 job with 2 threads)
bi-Xeon 5320 (overcl 2.67GHz)	76 sec	ifort9.1 + mkl9.0 (1 job with 4 threads)
bi-Xeon 5320 (overcl 2.67GHz)	69 sec	ifort9.1 + mkl9.0 (1 job with 8 threads)
P4 Core2 Duo E6600, 2.4 GHz	128 sec	ifort10.1+mkl9.1, OMP_NUM_THREADS=1
P4 Core2 Duo E6600, 2.4 GHz	103 sec	ifort10.1+mkl9.1, OMP_NUM_THREADS=2
Xeon X3210 Quadcore 2.13GHz	140 sec	ifort10.1+cmkl10.0 1 job, 1 thread
Xeon X3210 1033 MHz FSB	88 sec	ifort10.1+cmkl10.0 1 job, 2 threads
Xeon X3210	112 sec	ifort10.1+cmkl10.0 2 jobs, 2 threads
Xeon X3210	228 sec	ifort10.1+cmkl10.0 4 jobs, 1 thread

VASP: 計算速度(32原子、DFPT計算): Xeon E5-2460 v3 (8 core) は Core i7-4770 (4 core) の約4倍の計算速度
価格: Xeon E5-2460 v3のPC (約40万)、Core i7-4770のPC (約10万円)

参考文献

[1] Magnetism and SOC in WIEN2k

<http://susi.theochem.tuwien.ac.at/events/ws2006/magnetism-so.pdf>

[2] DFT functionals in WIEN2k

<http://www.cms.sci.waseda.ac.jp/WIEN2k-dft-functionals.pdf>

[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] VASP Workshop: Day 2

<http://www.vasp.at/mmars/day2.pdf>

[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] 第一原理計算の諸条件：サンプルk点、カットオフ・エネルギー、擬ポテンシャル

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jsssj/28/3/28_3_135/pdf

[8] Paulo V. C. Medeiros, Sven Stafström and Jonas Björk, *Phys. Rev. B* **89**, 041407(R) (2014)

[9] Gaussian (molsis)

<https://www.molsis.co.jp/wp-content/themes/molsis/pdf/gaussian.pdf>