

ノートPCで行う量子化学計算

– GAMESSを用いて –

小関 史朗^{*,1}

(2021年6月1日受付)

Quantum Chemistry Calculations on a Note PC

– GAMESS Program Code –

Shiro KOSEKI^{*,1}

(Received June 1, 2021)

1. はじめに

近年、量子化学計算が研究機器の一部として用いられる研究分野が多数みられるようになった。実際、量子化学計算プログラムが容易に手に入る環境ができている¹⁻⁶⁾。そこで、本解説では、無償で手に入るGAMESS¹⁾を用いた量子化学計算を実行し、自身の研究に利用する簡単な方法を紹介する。

周知のように、Gaussian Inc. が提供しているG16はGauss Viewと共に用いると極めて簡単に量子化学計算を実行することができる²⁾。しかしながら、ものになるかどうかかわからないものに研究資金を投入するのは躊躇するであろう。その点、GAMESSは多くの計算オプションを有しているにもかかわらず、無償で手に入るのも、これを選択するのは適切であろう。

2. 準備と環境づくり

本解説ではノートPCを用いることを前提とするが、デスクトップPCや計算サーバーを用いた環境で利用することも可能である。近年、CPUの高速化は頭打ちになっており、省電力である点を除けば、どのような計算機を用いても大差ない。計算速度は、並列計算を実行する環境にあるかどうか依存する。それゆえ、所有のPCに搭載されているCPUがいくつのコアを持っているか、PCの冷却能力がどの程度かをしておく必要がある。ただし、ノートPCの場合、冷却能力が劣り、搭載

されているCPUのコアをすべて利用するとPCの寿命が縮まることもあるので、注意が必要である。

まず始めにWindows 10を搭載したノートPCに、アイオア州立大学のホームページ(HP)からGAMESS本体をダウンロードする⁷⁾。その際、メールアドレスを入力する必要があるが、これはGAMESSにバグが発見されたときに周知するためのものであり、よく確認するアドレスにしておいた方がよい。HPには10数個の版が掲載されているが、最初にでてくるbinary版(通常3番目、Macの場合は2番目)がよいであろう。ダウンロードしたファイルを展開すると、その中にマニュアルがあるので、それに忠実に従って必要なソフトウェアをインストールする。独自の環境をつくると、コマンドを書き直す必要が出てくるので、デフォルトでインストールするのが望ましい。これにより、計算ライブラリと並列計算のための環境が準備される。

次に、入力データを作成したり、結果を表示したりするソフトウェアを準備する。GAMESSには独自のソフトウェアwxMacMolpltが準備されているが、画像がきれいでGaussianにも利用できるChemCraft⁸⁾を用いて解説する。このソフトウェアとともにWindows 10の編集ソフトウェアであるメモ帳を利用する。ワードパッドやワードは余分な記号が入るので、これらのソフトウェアで作製した入力ファイルをGAMESSが読んでくれないことがある。また、コメント行を除く各オプションの記述には、半角フォントのみを用い、全角フォント、特に全角の空白を用いてはいけない。

3. 量子化学計算の手順

おおまかな手順は以下のようものである：

- 1) ChemCraftを用いて分子の立体構造を構築する。
- 2) メモ帳を用いて、計算オプションを入力する。

キーワード：量子化学計算, 基底関数系, 密度汎関数法, 最適化構造, 振動解析

* 大阪府立大学大学院理学系研究科

(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号)

Department of Chemistry, Osaka Prefecture University,
1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

¹ shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

- 3) Command prompt にて計算を実行する。
 - 4) ChemCraft を用いて、計算結果を表示・確認する。
- 以下、それぞれの手順について詳しく解説する。

3.1 分子の立体構造の構築

ChemCraft の詳細な利用法についてはマニュアルを参考にさせていただきたい。ChemCraft の Image タブにて作製した分子の座標 (図 1) を Coord タブにて GAMESS-US フォーマット (下部中央の Coords format をクリックして選択) で座標を表示させ、下部右の Copy をクリックする (図 2)。それをメモ帳に貼り付ける。なお、PerkinElmer (Cambridge Software Corporation (CSC)) の Chem3D を利用できる環境にあるのであれば、“save as”において、GAMESS INPUT のフォーマットで保存すれば、座標データのテキストファイルができるので、それをメモ帳で開いてもよい。座標データは、\$DATA のグループ名に引き続き、改行してタイトル、改行して分子対称性 (ここでは C1 とする)、そして、改行して 1 行あたり 1 原子のデータ (元素名、原子番号、三次元座標の順にフリー・フォーマット) を記述する。最後に改行して半角スペースに続いて \$END を書く。ちなみに、元素名は重要ではなく、適当に印をつけたり書きかえたりしても良いが、原子番号 (点ゼロも含む) は周期表に従う。また、座標はオングストローム単位であり、原子単位で入力することも可能である (\$scontrl グループで units=bohr)⁹⁾。

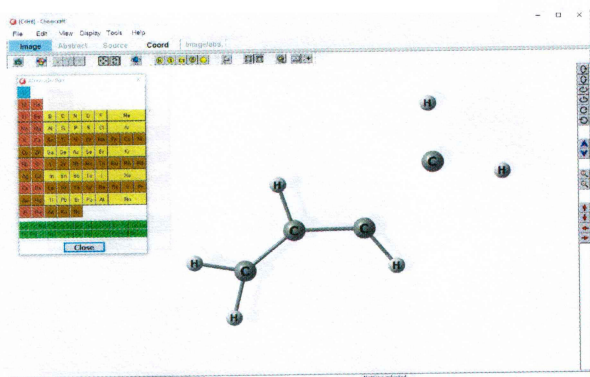


図 1 分子の座標データの作成

\$DATA				
C4H6				
C1				
CARBON	6.0	-0.225046275	0.262709317	1.277295534
CARBON	6.0	-0.284633998	-0.653919476	0.220204474
CARBON	6.0	-0.221450070	0.259423558	2.776238649
CARBON	6.0	-0.155195382	1.290711667	3.755051136
HYDROGEN	1.0	-0.276024614	-0.462246496	-0.864097441
HYDROGEN	1.0	-0.364564354	-1.721352775	-0.030468440
HYDROGEN	1.0	-0.191677038	1.305612808	0.98233697
HYDROGEN	1.0	-0.282745369	-0.557021415	3.463236872
HYDROGEN	1.0	-0.075075654	2.391124553	3.552333605
HYDROGEN	1.0	-0.161720320	1.163265922	4.546637969
END				

図 2 GAMESS 用座標データの例

3.2 計算オプション

GAMESS のオプション入力には簡単な規則がある。各オプションは、目的に応じてグループに分けられている。そのグループは、\$ によって始まるグループ名と \$END (大文字・小文字どちらでもよい) によって識別される。各グループは行頭に半角スペース (以下◆で表す) をおき、引き続き \$basis のように \$ とグループ名を記載し、さらに半角スペースで区切ったオプション名 (多くは 6 文字以内) とその値を記載する。これは 80 カラム以内であればフリーフォーマットであり、複数行にわたってもよいし、分けて書き込んでもよい。同じオプションは後出が優先される。終了は \$END によって表す (必ずしも改行の必要はない)。ただし、前述のように、\$DATA グループは例外である。

3.2.1 基底関数系

基底関数系には、たくさんの種類があり¹⁰⁾、選択に困ることがある。初歩的な選択例を以下に示しておく。

- 1) 古典的な基底関数系である 6-31G 基底 (第 1~2 周期元素のみ。第 3 周期元素の場合は代替えの基底が用いられる) を選択した場合は、

◆ \$basis gbasis=n31 ngauss=6 \$end

- 2) 幾何学的構造に歪みが大きい場合は 6-31G(d) 基底、

◆ \$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 \$end

- 3) 水素結合が重要な場合は 6-31G(d,p) 基底、

◆ \$basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 npfunc=1 \$end

- 4) 陰イオンなど電子数が相対的に多い場合には、

◆ \$basis diffsp=.true. \$end

あるいは、

◆ \$basis diffsp=.true. diffs=.true. \$end

を追加する。等号の後の true の前後にピリオドが入るので注意すること。省略して diffsp=.t. でもよい。これらのオプションを 6-31G(d,p) 基底に追加した場合は 6-31+G(d,p) 基底あるいは 6-31++G(d,p) 基底と記述される。

新しい基底関数系として、Dunning らが提案した cc-pVDZ 基底 (ccd) や aug-cc-pVDZ 基底 (accd) などを用いる例が増えている：

◆ \$basis gbasis=ccd \$end (ccd の代わりに accd)

◆ \$scontrl ispher=1 \$end (この基底ではこの行は必須)

後者の accd は陰イオンや電子数が相対的に多い場合に用いる。また、100 原子を超える非常に大きな分子の場合には半経験的な計算方法を用いることもできる：

◆ \$basis gbasis=am1 \$end (am1 のかわりに dftb など)

なお、元素によっては用いることができない基底関数系もあるので、詳細はマニュアルの References の章を参考

にしてほしい。また、遷移元素のような重元素を含む場合には relativistic effective core potentials と付随する基底 (RECP 基底) や model core potentials と付随する基底 (MCP 基底) を用いることもできる。例えば、遷移金属元素を含む分子あるいは錯体に対して RECP 基底の一種である SBKJC 基底を用いる場合は、

◆ \$contrl pp=sbkjc \$end (この行は必須)

◆ \$basis gbasis=sbkjc \$end

とする。最初の行は、内殻電子を core potentials で置き換えることを示し、2行目は原子価電子に用いる基底関数を指定している。

3.2.2 密度汎関数法

GAMESS は本来分子オービタル (MO) 法のためのプログラムであったが、計算の容易さと信頼性から密度汎関数 (DFT) 法が近年多く用いられるようになったため、その機能が追加された。MO 法と DFT 法の計算プロセスはよく似ているために、共用されている部分が多く、混乱を招くようなオプションが設定されているので、混同しないように注意をお願いしたい。本解説では、DFT 法を用いた計算についてのみ解説するが、MO 法ではないことを認識して利用してほしい。なお、DFT 法は、汎関数の構築方法から半経験的計算法であるという研究者も少なくない。

DFT 法に用いる汎関数は多数存在し、目的に応じて汎関数を選択する必要がある¹⁰⁾。詳細は各自調べてもらうこととし、以下では標準的な B3LYP を用いて解説する。

◆ \$contrl dfttyp=b3lyp \$end

計算結果をみて、他の汎関数を用いるかどうか判断するのが望ましいが、一般に長距離補正 (LC) および分散力補正 (DC) が試みられる。

◆ \$dft LC=true. \$end

◆ \$dft DC=true. \$end

汎関数の種類によっては両方の補正も可能である。

最後に、計算時間と利用するメモリの大きさを指定しておくことを薦める。

◆ \$system mwords=100 memddi=10 timlim=60 \$end

メモリ (mwords) は Mword 単位であり、PC が持つメモリ (GB 単位) の 125 倍である。例えば、PC に 8GB のメモリが搭載されていて、その半分の 4GB = 500 Mwords を用いる場合、2 コアを用いた並列計算を行うとすると、コア数で割った mwords=250 を入力する。一般的に、DFT 法はそれほどメモリを必要としないが、デフォルト値が 1 Mword なのでメモリ不足で止まることがある。加えて、並列計算をするためのメモリ (memddi) も必要なので、10 Mwords 程度与えておく

よい。また、計算時間 (timlim) の単位は分であり、最初は失敗した場合を考慮して短く設定しておくとういだろう¹¹⁾。以下に、水分子のエネルギーを B3LYP/6-31G(d) 法で計算する例を示しておく。

```
◆ $data
water
C1
Oxygen      8.0   0.0   0.0   0.0
Hydrogen    1.0   0.0   0.7   0.5
Hydrogen    1.0   0.0  -0.7   0.5
◆ $end
◆ $contrl runtyp=energy mult=1 icharg=0 $end
◆ $basis gbasis=n31 ngauss=6 ndfunc=1 $end
◆ $contrl dfttyp=b3lyp $end
◆ $scf dirscf=.true. $end
◆ $system mwords=100 memddi=10 timlim=60 $end
(注意. “◆” は半角スペースを表す)
```

なお、各オプショングループの順序は任意であり、間にコメント行を追加してもよい。また、行頭の半角スペースを除いたり、異なる文字を書き込むとコメント・ラインとみなされる。この例は、適切に仮定した構造でのエネルギーを計算する場合である。安定な幾何学的構造を求めるには、runtyp=optimize とすればよい。また、mult は分子の電子状態のスピン多重度を表し、分子が有する電子数が偶数の場合は 1 (一重項状態)、奇数の場合は 2 (二重項状態) とする。前者の場合は 3 (三重項状態) の計算も可能である。icharg は電荷を表し、陽イオンの場合は “+1”、陰イオンの場合は “-1” を入力する。もちろん、電子数と電荷は矛盾しない数値であることが必要である。なお、スピン多重度が 1 の場合は制限 DFT 法 (restricted DFT = R-DFT)、2 または 3 の場合は非制限 DFT 法 (unrestricted DFT = U-DFT) が自動的に選択される。最後のオプション (dirscf=.true.) は、計算の高速化と PC の記憶装置 (HDD または SSD) をできるだけ使わないようにするものなので、是非利用することを薦める。

3.3 計算の実行

計算の実行は、古典的な Command Prompt 画面 (コマンド・ライン) にて行う。このとき、GAMESS プログラムのバージョンと用いるコア数¹²⁾を指定する必要がある。あらかじめ開いている GAMESS フォルダ¹²⁾を確認しておく。また、入力ファイルの拡張子は inp でなければならない。フォルダの“表示”タブのプルダウン・メニューにおいて“ファイル名拡張子”にチェックを入れて、拡張子を表示する。メモ帳で新規保存すると、拡張子が txt になるので、それを inp に変更する。

GAMESS のフォルダ¹²⁾内の Windows-Command-Prompt をダブル・クリックすると背景が黒い新しいウインドウ

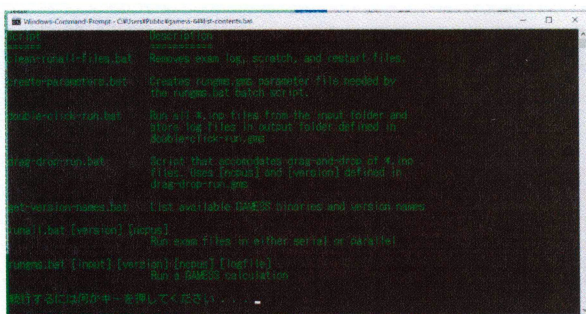


図3 GAMESS の Windows-Command-Prompt 画面

が開く (図3)。このとき、自動的に環境が設定されるので、ポインタをウインドウ内におき、リターン・キーを押すとプロンプトが帰ってくる。作成した入力データのファイル名がinput.inpならば、

```
rungms.bat input 2020.R2.pgiblas 2 input.log
```

とタイプし、リターン・キーを押すと計算が始まる。計算が終了するとプロンプトが返ってくるので、それまで放置する。この例では、GAMESS フォルダ内に gameess.2020.R2.pgiblas.exe というファイルが存在するので、バージョンは2020.R2.pgiblasであり、2つのコアを利用して並列計算をするように指示した。計算結果はinput.logに排出される。正常終了しない場合はメッセージが表示されるので、その内容をメモしておくことを薦める。加えて、input.logにもメッセージが表示される。なお、入力データを変更して再計算する場合には、GAMESS フォルダ内に存在する restart フォルダにある入力データと同じ名前で始まるファイルをすべて削除あるいは移動しておく必要がある。また、目的の計算が完了するまで、途中で得られたすべてのファイルを消去せず、保持しておくことを薦める。

3.4 計算結果の表示と見方

ChemCraft を立ち上げ、input.log を読み込む。読み込めない場合は明らかに失敗なので、メモ帳でinput.logを開き、内容を確認する。読み込んだ場合でも、Source タブで内容を表示し、最終行に“TERMINATED NORMALLY”の文字を確認する。“ABNORMALLY”の場合は、最終行から順繰りに戻り、エラー・メッセージを確認する。ほとんどの場合は、失敗した原因が入力データのどこにあるのか“X”で指摘してくれ、出力されたコメントから原因を特定できる。正常終了の場合は、最初にエネルギーを確認する。Source タブまたはメモ帳で開いて、

```
FINAL R-B3LYP ENERGY
```

を検索する。電子数が奇数の場合や別の汎関数を用いた場合は、2番目のキーワードはU-B3LYPあるいはR- (汎関数名) のような表記になる。エネルギーがゼロと表示されている場合は失敗である。多くの場合は、入力データを変更して再計算する必要がある。特に、歪みの大き

な構造を用いている場合には、上記のキーワードの直前にエネルギーの変化が記述してあるので確認する。もし、エネルギーの並びが収束傾向にあれば、

◆ \$Scontrl maxit=200 \$end

を用いて再計算するのもよい。ただし、収束傾向になく、エネルギーが振動・発散している場合やエネルギー変化が奇妙な振る舞いを示している場合は、入力した構造に問題があると考えられるので、構造を確認する。正常終了の場合は、計算目的である物理量が得られているか確認する。物理量によってはImage タブで画像処理できるので、有効に利用するとよい。

4. 得られる物理量

本節では、初歩的な目的のためのオプションを紹介する。高度な計算には複数のオプションが必要になるので、スペースの都合上、紹介のみにする。なお、一連の計算には、常に同一の基底関数系および同一の汎関数を用いて計算を完了する必要がある。より信頼性の高い基底関数系や汎関数に変更した場合は最初から一連の計算をやり直す。ただし、座標データは、前回の計算で得られたものを初期データとして用いると効率的である。

4.1 分子の電子状態のエネルギーと安定構造

X線構造解析によって得られた構造におけるエネルギーを求めることもできるが、その構造が孤立分子として最安定な構造でないことは明らかである。孤立分子として最安定な構造を求めるには、既に述べたが、

◆ \$Scontrl runtyp=optimize \$end

とする。原子の各座標をNewton法により解析的に変化させ、よりエネルギーの低い構造を検索するので、単純なエネルギー計算に比べれば、50倍ぐらいの計算時間がかかるので注意が必要である¹¹⁾。分子構造の歪みが大きい場合は一回の計算で最安定構造に至る(EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATEDと表示される)とは限らないので、ログファイルから最後の座標データ、もしくは最もエネルギーが低い座標データを抜き出し、入力ファイルの\$DATAグループの座標部分に貼り付けて再計算する(\$statptグループのnstepを参照)。

厳密には、EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATEDと表示されただけでは、最安定構造が得られたとは言えない。その構造がポテンシャルエネルギー空間でエネルギー最小であるかどうか確認するために、振動解析を実行する。最安定構造として得られた座標データを入力ファイルの\$DATAの部分に貼り付け、

◆ \$Scontrl runtyp=hessian \$end

◆ \$force project=.true. \$end

として、計算を実行する。その結果、分子の並進および回転に対応する1番目から6番目までの固有値（キーワードは“FREQUENCY:”（最後はコロン））がゼロとなっていれば、その構造はエネルギー最小である。ただし、よりエネルギーの低い幾何異性体（例えば、cis体・trans体など）が存在するかもしれないので、化学的知識を導入して考えられる幾何異性体の構造を作成して計算し、エネルギーを比較する。複数のエネルギー最小構造が存在する場合、座標データを入れ換ええない限り、より低いエネルギーを有する構造を探索することは難しい。

1番目や2番目に虚数振動数が現れれば、その振動運動の方向に沿ってエネルギーが低下すると予想される。振動解析のログファイルをChemCraftで読み込むと、Imageタブでは負値、Sourceタブでは振動数の後ろに“I”が付記されて表示される。これらは負の力の定数に対応する。それゆえ、ChemCraftのImageタブにおいて(図4)、左側のリスト上部の虚数振動数を選択し、左下のオプションを用いて、その振動モードに沿って構造変位をアニメーションさせる。変位したタイミング（正方向でも負方向でもよい）でFreezeをクリックして止め、Coordタブで座標をCopyして、\$DATAグループの座標部分に貼り付け、構造最適化からやり直す。

4.2 赤外吸収スペクトル

前節最後の振動解析の結果には赤外吸収スペクトルのデータも含まれている。ChemCraftにはスペクトルを表示する機能(図5)があるので、表示させ実験結果と直接比較することができる。計算方法によってはラマンスペクトルを表示させることも可能である。

4.3 可視紫外吸収スペクトル

可視紫外吸収スペクトルを計算し表示することも可能である。適切な構造（通常は最安定構造）において、time-dependent DFT (TDDFT) 法を用いて吸収スペクトルを計算する。

◆ \$contrl tddft=excite \$end

◆ \$tddft mult=1 nstate=10 \$end

◆ \$contrl maxit=100 \$end (必ずしも必要ない)

を追加して、runtyp=optimizeやruntyp=hessianを削除する。nstateは考慮する電子的励起状態の数であるが、紫外領域を求めるときは多めに設定するとよい。

4.4 溶媒効果

Quantum Mechanics/Molecular Mechanics (QM/MM) 法を用いて溶媒分子を明瞭に考慮することが可能になったが、初心者が行うには複雑すぎる。そこで、溶媒の効果を誘電率の変化で表し、その効果を考慮する。この方法はpolarizable continuum model (PCM) 法と呼ばれるが、

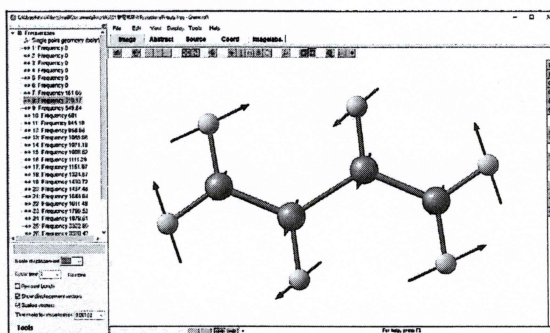


図4 構造の変位

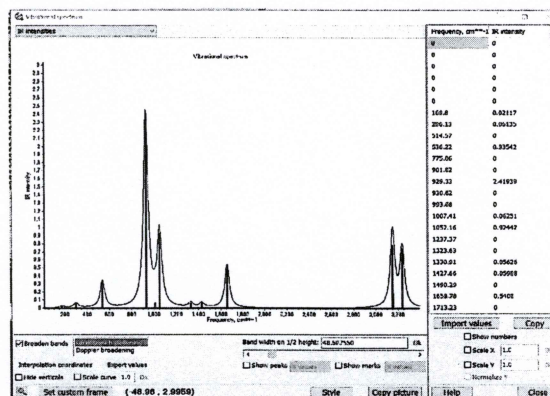


図5 trans-butadieneにおける赤外吸収スペクトル

用いることができる溶媒の種類は限られているので、マニュアルを参考にしてほしい⁹⁾。例えば、水溶液中での電子状態を計算する場合は、次のオプション行を追加するだけでよい。

◆ \$pcm solvnt=h2o \$end

単純に、極性溶媒か非極性溶媒かという観点から溶媒効果を検討するのは容易である。

4.5 電場中の分子の電子状態

電場中に分子をおいた場合の電子状態の計算も可能である。ただし、弱電場中の場合の結果は信頼できるが、強電場中の計算には注意が必要である。強い電場により基底状態の特性が変わってしまうことがあるので、電場を徐々に大きくして基底状態の特性の変化を見てみることを薦める。電場の大きさは\$efieldグループによって与える。三次元空間での分子の向きを確認し、電場の向きをベクトルで与える。例えば、+z軸方向に電場をかける場合は、

◆ \$efield evect(1)=0.0,0.0,+0.01 \$end

として、一連の計算を行う（電場の単位は原子単位）。

4.6 分子の電子的励起状態

4.3節において述べたTDDFT法を用いると電子的励起状態への励起エネルギーが計算される。この方法を利用して電子的励起状態に関する一連の計算が可能である。ただし、電子的励起状態は構造最適化の間にエネルギー順が変わることがあるので、ターゲットの電子状態が途

中で代わってしまい、計算が収束しないことがある。それゆえ、計算を繰り返す中、計算している電子状態がターゲットであるか常に確認することが必要である。それゆえ、この方法はエネルギー的に低い電子の励起状態に対してのみ有効であると理解した方がよいだろう。例えば、第一励起一重項状態の計算を行う場合は、次のように `iroot=1` を追加する：

◆ `$tdft mult=1 nstate=3 iroot=1 $end` (`iroot < nstate`)

原理的には、エネルギーの高い状態 (`iroot > 1`) の計算も可能ではあるが、上述のように計算が完了しない可能性がある。また、カルベンのように基底状態と励起状態がエネルギー的に接近している場合は、TDDFT 計算自体がうまく終了しないことが多いので、Spin-flip DFT 法¹³⁾を用いた方がよいだろう。まず、最低三重項状態の計算を行い、電子スピンを反転させて一重項状態を求める：

◆ `$contrl mult=3 $end`

◆ `$contrl tddft=spnflp $end`

◆ `$tdft nstate=4 mult=1 iroot=3 $end`

この計算でも、励起状態のエネルギー順が変化することがあるため、`iroot` の値が目的の電子の励起状態を指しているかどうかこまめに確認する必要がある。特に、ターゲットの電子状態のスピン演算子の期待値を繰り返し確認した方がよい。いわゆる spin contamination がよく起こり、何を計算しているのか不明になってしまうことがある。

表 1 Spin-flip DFT 計算の出力例

SUMMARY OF SPIN-FLIP RESULTS				
STATE	ENERGY	EXCIT.	S-SQUARED	
1 NEGATIVE ROOT (S) FOUND.				
1 A	-180.4532290779	-0.037	0.0895	←基底状態
0 A	-180.4518566788	0.000		(REF. STATE)
2 A	-180.4248396039	0.735	2.1235	←三重項状態
3 A	-180.4036173732	1.313	0.1156	←一重項状態
4 A	-180.3779731256	2.010	0.3282	

4.7 化学反応の経路と遷移状態

量子化学計算の醍醐味のひとつは反応経路の探索であろう。我々の研究グループは、比較的容易に反応経路を特定する方法 (nudged elastic band (NEB) 法) を GAMESS に導入した¹⁴⁾ ので、簡単に紹介しておく。なお、イオンを含む反応であっても、全体としての電荷とスピン多重度を適切に入力すること (3.3 節参照) によって計算は可能である。また、前述のオプションを組み合わせることで、電子の励起状態のポテンシャルエネルギー面上の反応経路の探索にも適用できる。しかしながら、前述のよ

うに電子の励起状態のエネルギー順が変化することもあるので、このような計算には細心の注意が必要である。

4.7.1 反応物と生成物

反応経路を探索する場合は、反応物と生成物を構成する各原子を対応づける必要がある。そのために、反応物の最安定構造を求めた後、ChemCraft を用いて想定する反応に従って各原子を動かして生成物の構造を作り、それを最適化し直すといふ。ここでのポイントは、原子の入力順が反応物と生成物の間で矛盾しないことであり、なおかつ三次元空間で分子の向きが大きく変わらないことである。このような条件を満たしていれば、反応経路に沿って原子が重ならない矛盾しない仮の反応経路を GAMESS が自動的に生成してくれる。

4.7.2 遷移状態の構造の探索

前項で作成した反応物と生成物の座標データを入力ファイルに貼り付ける。

```
◆ $data
Title
C1
(反応物の座標データ)
◆ $end
◆ $datapd
(生成物の座標データのみ)
◆ $end
(構造最適化に用いた基底関数系と汎関数のオプション)
◆ $contrl runtyp=nebpath $end
```

これらのデータを用いて計算を実行するとすぐに終了するが失敗ではない。利用者に仮の反応経路が妥当かどうか確認してもらうためにあえて止めている。restart フォルダに拡張子が `trj` のファイルが生成される。これを ChemCraft で読み込むことができるファイルに変換し¹⁵⁾、それを読み込み、反応経路に沿う各原子の動きを確認する (図 6)。反応経路が妥当なはずなのに、経路の途中で特定の原子が重なってしまう場合には、それを避けるような中間構造を用いることもできる (`$datavi` グループ参照)。

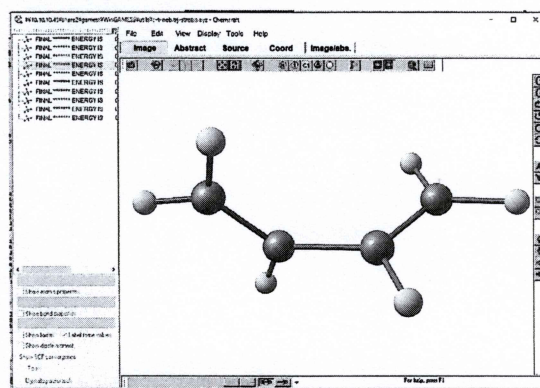


図 6 Butadiene における cis-trans 異性化の仮の反応経路の確認

このようにして、仮定した反応経路が妥当と判断できれば、

◆ \$neb morint=.true. \$end

を追加して再度計算を実行すればよい。残念ながら、現在 GAMESS にインストールされている反応経路の最適化ルーチンが必ずしも効率のよいものではないため、計算時間は非常に長い。それゆえ、反応経路に沿って計算する構造(イメージ)の数や最適化の回数を調整するのが望ましい。

◆ \$neb images=15 maxcyc=100 \$end

images は構造の数、maxcyc は反応経路の最適化の回数の上限である。この計算は反応経路の最適化であり、必ずしも収束に至る必要はない。次項で述べる遷移状態の構造を決定することが目的であり、適当なところで終了して次項に進んでよい。

4.7.3 遷移状態の構造の特定

NEB 法により得た反応経路に沿ってエネルギーが最大になる構造の座標データを取り上げ、この構造から適切な遷移状態の構造を探索する。その準備として、取り上げた構造において振動解析を行う。ただし、`project=.true.` は削除する(4.1節参照)。この計算の結果を ChemCraft に読み込み、虚数振動数を有する振動モードがひとつだけ得られ、それが反応物および生成物の方向に動くような振動モードであると確認できれば、次のステップに進む。しかし、その振動モードが適切でない振動運動であったり、複数の虚数振動数を有する振動モードが得られたりした場合には、前項の反応経路の最適化を継続するか、反応経路を再考する必要がある。NEB 法の `restart` オプションが準備されているので、それを利用するのもよい。

虚数振動数を有する妥当な振動モードが得られたとして、次のステップに進もう。`restart` フォルダにある拡張子が `dat` であるファイルから \$HESS グループを取り出し入力ファイルの最後に貼り付ける。そして、

◆ \$contrl runtyp=sadpoint \$end

と変更して、遷移状態の構造を探索する。計算終了後、ログファイルに“SADDLE POINT LOCATED”のコメントが現れれば成功である。現れない場合でも、エネルギー勾配の平均値(キーワードは“R.M.S.”)が徐々に減少しているようであれば、最も小さい平均値に対応する座標データを \$DATA のところに貼り付け、この項の最初の振動解析からやり直せばよい。収束傾向が得られない場合は、NEB 法による反応経路の最適化を継続するか、反応経路の再考を薦める。

4.7.4 反応経路の確認

得られた遷移状態が求めたい反応経路の遷移状態として妥当かどうか確認する。そのために、遷移状態の探索で得られた座標データを \$DATA グループに貼り付け、

\$HESS グループを削除する。そして、振動解析(4.1節参照)を行い、エネルギー勾配の平均値が小さく、虚数振動数を有する振動モードがひとつであることを確認する。次に、この遷移状態を始点とした最小エネルギー経路(minimum energy path (MEP)、化学では intrinsic reaction coordinate (IRC) という)を生成し、どのような構造に至るか確認する。そのために、この項の最初に実行した振動解析で `restart` フォルダに排出された拡張子が `dat` のファイルから \$HESS グループを取り出し、入力ファイルの最後に貼り付け、

◆ \$contrl runtyp=irc \$end

◆ \$irc saddle=.true. forwrd=.true. npoint=500 \$end

として計算を実行する。ただし、`forwrd=.false.` としたもうひとつの計算も行う必要がある。すなわち、遷移状態から反応物と生成物に至る二つの計算を行う。`npoint` は反応物または生成物に至るまでの計算ステップの数であり、大きな数値を与えてもエネルギー勾配の平均値が小さくなれば自動的に止まる。二つの計算の最終構造が、反応物と生成物と同じであること、そしてエネルギーが 10^{-5} hartree 以下の差で一致することを確認する。ChemCraft を用いて、反応経路に沿うポテンシャルエネルギー曲線を描くことができ、反応エネルギー、エネルギー障壁などの実験と比較できる情報を得ることができる。

4.8 さらに有用な計算法

スペースの都合上、詳細を述べることはできないが、計算可能な有用な計算方法のいくつかを紹介しておく。

4.8.1 重元素を含む分子や錯体

基底関数系が存在すれば、周期表のどの元素でも含む分子の計算も可能である。ただし、GAMESS がすべての基底関数系を内蔵していないので、不足分は何かの方法で手に入れ、入力ファイル内に書き込む必要がある¹⁶⁾。また、計算を簡単にするために、内殻電子をポテンシャルに置き換えた RECP 基底や MCP 基底を用いるのもよい(前出)。なお、原子番号 88 の Ra 元素までの原子からなる分子の計算は内蔵の基底関数系を用いて実行できる。ただし、重元素になればなるほど、相対論的効果を考慮した基底関数系を選択して計算することを薦める。

4.8.2 分子オービタル(MO)法

本解説では DFT 法を用いた量子化学計算について述べたが、もうひとつ MO 法を用いた計算も可能であり、1980 年以來の GAMESS 本来の計算手法である。DFT 法では、目的に応じて汎関数を選択する必要があるが、それは必ずしも計算の信頼性を系統的に向上していくものではない。一方、MO 法を用いた計算では、Hartree-Fock 法によって得られた結果に対して、電子相関効果を系統

的に取り入れることで計算結果の信頼性を適切に向上させ、物理量が最終的に到達する値を推測することができる。計算方法は、大きく分けて、多体摂動法 (many body perturbation theory = PT), 配置間相互作用 (configuration interaction = CI) 法と coupled-cluster (CC) 法の三つの方法がある。しかしながら、分子が大きくなると、これらの計算時間は非常に長くなる。時には、十分な電子相関効果を取り入れるために、実行不可能なほどの計算時間とメモリの大きさが必要になることもある。

4.8.3 電子状態間の相互作用

MO 法を用いると、光吸収・発光を導く遷移双極子モーメント¹⁷⁾だけではなく、項間交差 (intersystem crossing) を導くスピン軌道相互作用 (spin-orbit coupling (SOC))¹⁸⁾や内部転換 (internal conversion) を導く振電相互作用、すなわち非断熱相互作用 (non-adiabatic coupling matrix element (NACme))¹⁹⁾を計算し、電子状態間の遷移確率の計算に利用することもできる。ただし、電子遷移を起こす2つの電子状態の波動関数を同じ近似レベルで記述する必要があるため、2つの電子状態の状態平均化・多配置自己無撞着場 (State-averaged multi-configuration self-consistent field = SA MCSCF) 法が用いられる。しかしながら、この方法では電子相関効果の考慮が不十分であると考えられており、さらに電子相関効果を取り入れた多配置参照の摂動計算 (MRPT) や配置間相互作用計算 (MRCI) を実行することが望ましい。

5. おわりに

量子化学計算のためのプログラムが多数公開され、容易に数値データが得られるようになった。しかしながら、得られた数値を全面的に信頼するのは危険である。用いた計算方法が、どの程度信頼できるものであるか、何を計算したのか理解した上で、実験環境との相違を念頭に置き、計算結果を利用するようにしてほしい。量子化学計算は、そもそも近似の上に成り立っており、実験結果とは近似的にしか一致しないものである。このような事実を念頭において量子化学計算を利用していただくことを強く望む。最後に、入力データのサンプルなど必要なプログラムおよびデータを文献 15) のサイトにおいたことを記しておく。

謝辞

有用なコメントをいただいた島倉紀之氏 (新潟大学名誉教授) に感謝いたします。

参考文献

- 1) M. W. Schmidt et al.: General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS). J. Comput. Chem., **14** (1993) 1347
- 2) M. J. Frisch et al.: Gaussian 16 (G16) Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016)
- 3) H.-J. Werner et al.: Molpro. See <http://www.molpro.net>.
- 4) G. Karlström et al.: MolCAS. Mater. Sci. **28** (2003) 222
- 5) L. Visscher et al.: DIRAC19. <http://www.diracprogram.org>
- 6) T. Yanai et al.: UT-Chem or NT-Chem. Springer-Verlag, Berlin (2003)
- 7) <https://www.msg.chem.iastate.edu/GAMESS/>. 並列計算用のソフトウェア MS-MPI のインストールができない場合は、文献 15) を参考に古い版をインストールする。
- 8) ChemCraft: <https://www.chemcraftprog.com/> 価格: academic \$160, 一般 \$300 (2021年3月現在)。無償の ChemCraft Lite は表示のみに利用できる。
- 9) GAMESS のマニュアルは世界中に多数存在する。著者が開いているサイトは <http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/gms20dec/>
- 10) F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. Wiley 2007.
- 11) 著者の試算では、Linux OS を用いると計算時間は Windows 10 を用いた場合の約半分になる。 <https://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/bench/b2013.html>
- 12) Intel Core i3/i5/i7/i9 なら、コア数はそれぞれ 1, 2, 4, 4 (6 or 8)。Thread 数ではない。AMD や Apple でも同様である。GAMESS フォルダのパスは C:\Users\Public\game64 である。フォルダを開くには、System disk (C:) を開いて、ユーザー、パブリックとたどると、game64 フォルダが現れる。
- 13) N. Minezawa and M. S. Gordon: Optimizing conical intersections by spin-flip density functional theory: application to ethylene. J. Phys. Chem., **A113** (2009) 12749
- 14) S. Koseki et al.: Exploring the reaction paths on the potential energy surfaces of the S1 and T1 states in methylenecyclopropane. Photochem. Photobiol., **A97** (2021) 126
- 15) 変換プログラム chemcraft.bat (著者作成) を利用する。拡張子が .tj のファイルを用いて拡張子が .xyz のファイルを生成する。このファイルは ChemCraft で読み込むことができる。著者作成のサイト <http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/game64/npc.html> よりダウンロードすることができる。
- 16) 基底関数系のダウンロードサイト: 例えば, <https://www.basissetexchange.org/> このサイトでは、GAMESS の入力用フォーマットで基底関数系をダウンロードすることができる。
- 17) S. Koseki and M. S. Gordon: Potential Energy Surfaces and Dynamical Properties of Three Low Lying States of Silylene. J. Mol. Spectrosc., **123** (1987) 392
- 18) S. Koseki et al.: Spin-Orbit Coupling Constants in Atoms and Ions of Transition Elements: Comparison of Effective Core Potentials, Model Core Potentials, and All-Electron Methods. J. Phys. Chem., **A123** (2019) 2325
- 19) S. Koseki et al., Numerical Estimation of the Pseudo-Jahn-Teller Effect Using Nonadiabatic Coupling Integrals in Monocyclic and Bicyclic Conjugated Molecules. J. Phys. Chem., **A120** (2016) 10207