

[利用相談室便り]

## 量子化学計算に必要な下準備は何か？ —実験科学者のためのベンチマーク計算入門—

山崎 馨

東北大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程前期 1 年

### 概要

分子の構造やエネルギー等の諸物性を量子力学に基づいて計算する量子化学計算は、分子科学の理論的・実験的研究における主要ツールのひとつである。量子化学計算から正しい結果を適切な計算コストで引き出すためには、予備計算（ベンチマーク計算）が欠かせない。ベンチマーク計算は次のように行くと良い。まず、ターゲットとする分子の構造などの特徴を可能な限り紙に書き出す。次に、ターゲット分子やその類縁分子に関する過去の実験的・理論的研究、そしてベンチマーク計算の論文を収集する。この際には、先ほど書き出したターゲット分子の特徴をキーワードとして文献検索をすると良い。最後に、先行研究で多用されている手法やベンチマーク計算で好成績を残している計算手法を中心に、計算コストが低いものから順に計時しながら計算を行う。これによって、計算精度と計算コストのバランスを取ることが出来る。

### 1 はじめに

東北大学大学院理学研究科博士課程前期 1 年の山崎 馨と申します。毎週木曜日の午後 1 時から 3 時の間に *Gaussian* などのソフトウェアを用いた量子化学計算に関する質問を、サイバーサイエンスセンターの1階にてテクニカルアシスタントとして受け付けております。

分子の構造やエネルギー等の諸物性を量子力学に基づいて計算する量子化学計算は、分子科学の理論的研究における根幹的なツールであるだけでなく、実験的研究においても非常に大きな力を発揮します。例えば、各種スペクトルの予想・同定や反応機構の解析などです。実験を行う際には、先行文献の収集や予備的な実験を事前に行って、実験手法を吟味していくことが通常の手順です。実は、量子化学計算においても同様のことが必要とされるのです[1]。何故ならば、量子化学計算の手法は、その理論的背景の違いに起因する特徴（得手・不得手や計算コストの差）がある [2,3,4] からです。この予備計算をここではベンチマーク計算と呼びます。これは、計算コストと計算精度のバランスをとる上で欠かせないものです。

それでは、ベンチマーク計算はどのように行えばよいのでしょうか。今回は、量子化学計算における下準備としてのベンチマーク作業のやり方を、その準備段階から概説することにします。

## 2 文献検索をするその前に

多くの人が、文献検索を最初に行おうとすると思いますが、その前にぜひやって頂きたいことが3点あります。これらを行うことで、文献検索や計算手法の選定を効率化することが出来ます。

まず、どのような物性を自分が計算したいのかを紙に書き出して下さい。分子の構造・活性化エネルギー・各種スペクトルなど、必要とする物性によって最適な計算手法は違います。

次に、ターゲットとする分子の特徴を可能な限り紙に書き出してみてください。特に、以下の点に注意してみてください。

1. 分子のサイズはどれぐらいか（水素以外の原子がいくつあるか）。
2. 分子に含まれている元素は何か（ただの有機化合物か、それとも遷移金属や高周期非金属元素を含んでいる分子なのか）。
3. どのような置換基が含まれているか。
4. どれぐらい共鳴構造式が書けるか。
5. 電子励起状態か、それとも電子基底状態か。
6. 分子のスピン多重度はどうか・ラジカルではないかどうか。
7. 分子の電荷はどうなっているのか。アニオンなのか、それともカチオンなのか。
8. 水素結合やファンデルワールス力による分子間相互作用があるかどうか。

この際に、分子模型を組んでみると、なお良いでしょう。

最後に、どのコンピュータを使って、どれぐらいの日時で計算を終わらせたいのかを決めてください。サイバーサイエンスセンターの並列コンピュータで計算するのか、それとも研究室のパソコンで計算するのかによって、使用できる計算手法も変わってきます。また、大きな分子の計算や高精度計算を行いたい場合は、それなりの計算時間が掛かることを覚悟しなければなりません。

## 3 文献検索のコツ

量子化学計算のための文献検索でターゲットとしたい情報は以下の3点です。これらの3点は自分たちの計算手法を決めるときに役立つだけでなく、自分たちの計算結果の正当性を論文で主張するときにも必要となります。

1. 実験によって決められたターゲット分子やその類縁分子の物性(結晶構造・スペクトル・反応エネルギーなど)。
2. 計算によって求められたターゲット分子やその類縁分子の物性
3. 過去に行われたベンチマーク計算。

この際には、自分のターゲット分子そのものだけでなく、その類縁分子まで対象を広げて文献を探してください。先ほど書き出した分子の特徴をキーワードにすると良いでしょう。

1 番目の実験データについては、読者の方々の分野の学術雑誌を探せば大体見つかると思います。ただし、2 番目の過去の計算結果と 3 番目のベンチマーク計算については、物理化学系<sup>1</sup>・計算化学系<sup>2</sup>の学術雑誌を参照することが重要です。この際には、*SciFinder*・*Web of Science*・*Google Scholar* 等の一般的なデータベースを駆使するのはもちろんのこと、*QCLDB* といった計算化学専門のデータベースを活用すると良いでしょう。

#### 4 ベンチマーク計算のコツ

まず、ベンチマーク計算の論文や過去の理論的研究の手法を真似してみましょう。特に、幾つもの論文で頻繁に使われている方法や体系的なベンチマーク論文で良い結果を出している手法を中心に試してみることをお勧めします。ただし、基準点を求めるために計算コストが掛かる高精度計算<sup>3</sup>をしていることがベンチマーク計算の論文ではありますので、注意が必要です。B3LYP 法などの密度汎関数法[4] と 6-31G(d) などのあまり大きくない基底関数の組み合わせのような比較的 low コストの計算から始めて、MRCI 法・CASPT2 法・CCSD(T) 法などの電子相関を厳密に取り組む手法や Aug-cc-pVTZ などの大型の基底関数を使用する高コストの計算 [2,3] に少しずつ計算レベルを上げていくことが鉄則です。置換基効果の計算のように、分子のサイズが変わる場合には小さい分子から始めて大きな分子を後回しにすることをお勧めします。

ベンチマーク計算をしたら、実験や過去の高精度計算との誤差を計算して必ず表やグラフにまとめてください。この際には計算の精度だけでなく計算に掛かった時間（実時間・CPU time）も併記しておくことが大切です。なお、ベンチマーク計算をするときには使用する CPU の数やメモリとハードディスクの分量は揃えて行ってください。そうしないと、計算に掛かった時間を統一的に比較することが出来なくなります。

計算時間と計算精度を見比べて、妥当な計算精度と計算コストが出ている組み合わせが採用すべき計算手法です。

#### 5 終わりに

今回は、量子化学計算におけるベンチマーク計算の手法を概説しました。量子化学計算の手法はそれぞれ異なる特徴を持っているため、その理論的背景を理解して使用することが望ましいです。余力のある読者の方々は、今回挙げた参考文献に目を通されることをお勧めします。

何か不明な点があれば、遠慮なく相談にいらしてください。お待ちしております。

<sup>1</sup> 例えば、*J. Phys. Chem. A/B/C/Lett.*・*J. Chem. Phys.*・*Phys. Chem. Chem. Phys.*・*Chem. Phys. Lett.* など。

<sup>2</sup> 例えば、*J. Chem. Theory Comput.*・*J. Comput. Chem.*

<sup>3</sup> MRCI 法・CASPT2 法・CCSD(T) 法などの電子相関を高度に取り組む手法や Aug-cc-pVTZ などの大型の基底関数を使用している計算。

## 参考文献

- [1] 平尾公彦, 武次徹也 『すぐできる量子化学計算 量子化学計算ビギナーズガイド』, 講談社サイエンティフィック, 2006
- [2] 永瀬茂, 平尾公彦 『分子理論の展開』, 岩波書店, 2002
- [3] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed., Wiley, 2006
- [4] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Wiley VCH, 2001