

Gaussian16の基本的な使い方

+ 反応経路自動探索プログラム GRRMの使い方

東北大学大学院理学研究科化学専攻

理論化学研究室 准教授

岸本直樹

本日の予定

13:30-16:30

講習 Gaussianの基本的な使い方

休憩

計算実習

量子化学計算プログラム Gaussianで計算できること

分子に関する種々の物理量を、(近似の程度によるが)精度良く計算することが出来る。

ユーザーに必要なのは、

- ・計算法
 - ・基底関数
 - ・電荷
 - ・スピン多重度
 - ・核の座標の指定
- などである。

量子化学計算プログラム Gaussianで計算できること

例:

- ①ある核配置での分子の全エネルギー
- ②平衡構造(最適化構造)
- ③イオン化エネルギーや電子親和力
- ④原子核上の電荷分布や双極子モーメント
- ⑤遷移状態の構造

Gaussian09と16 どう新しい？

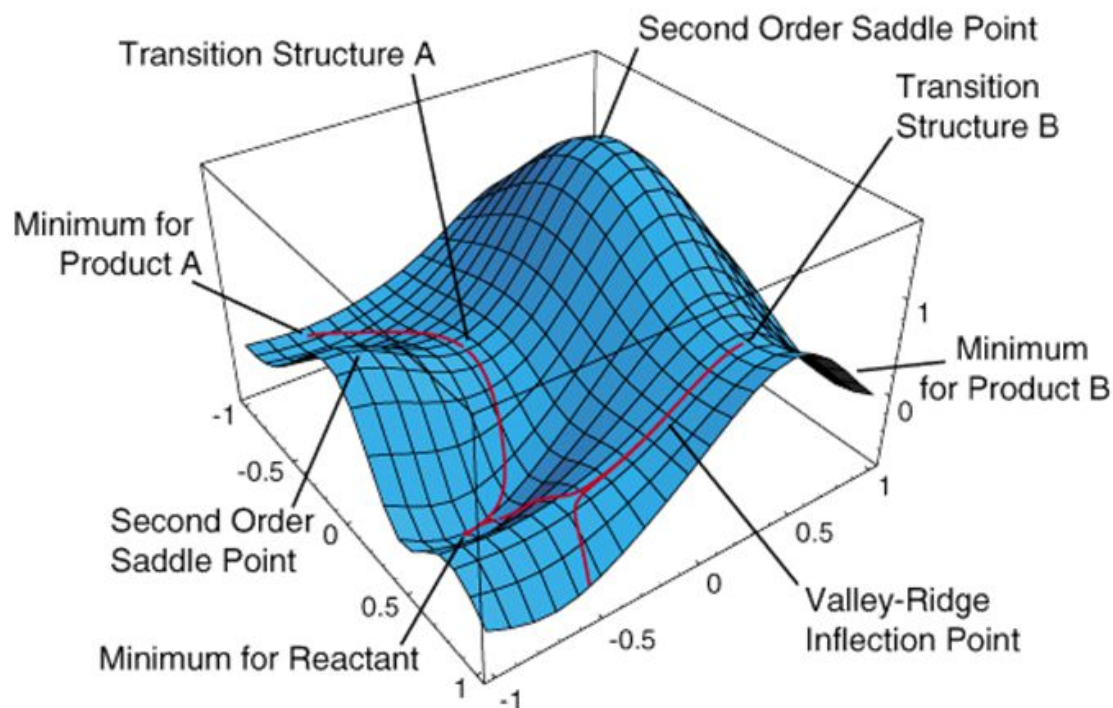
- ・ 標準メモリ使用量の増加→大分子系への対応
- ・ 計算手法の更新(DFT汎関数、PM7)
- ・ 励起状態電荷移動、励起状態振動数などの計算が可能に

コツは、エネルギー曲面を常に意識する

Geometry Optimization: Methods for Minima



Features of Potential Energy Surfaces



Copyright © 1990-1998, Gaussian, Inc.

GRRMとは？

東北大学の大野公一(名誉)教授らによって
開発された日本発のアルゴリズム

Powerful tool !!

何が出来なのか？

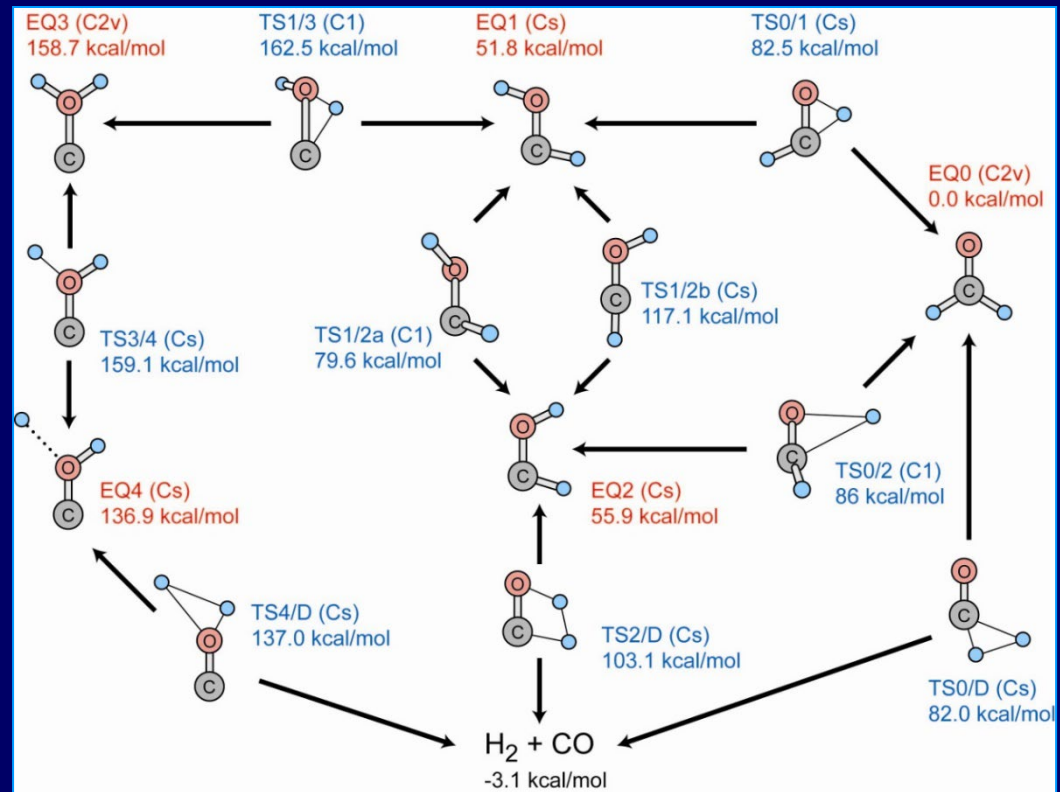
化学反応経路(遷移状態や異性体)を自動的に探索
する

どうすれば使えるのか？

センターのGaussianを上位でコントロールして反応経
路を計算してくれる

GRRMの計算例

H₂COの組成
EQ(平衡構造)5個
TS(遷移構造)9個
を自動的に計算



(遷移構造の自動探索は、従来は非常に困難とされた)

量子化学計算の基礎

基底関数 Basis set

Ab initio(非経験的)分子軌道法では、経験的パラメーターを用いることなく、原子軌道(AO, Atomic Orbital)の線形結合として分子軌道(MO, Molecular Orbital)を構築する(LCAO近似と呼ばれる)。

ガウス型軌道(GTO)

積分計算の効率化から、多数のガウス型軌道(GTO)の和が用いられる。Contracted (縮約された)という。

Gaussianで用いる典型的なContracted GTO・・・6-**31**G(double ξ)

C(炭素)

内殻CGTO: 6つのGTOからなるCGTO

1s

原子価殻CGTO: 3つのGTOからなるCGTO

2s, 2p_{xyz}

1つのGTOからなるCGTO

2s, 2p_{xyz}

計9のCGTO

(オプション)

分極関数・・・化学結合の記述のために電子雲のひずみを考慮

(角運動量の大きな軌道を導入して自由度を上げる)

Diffuse関数・・・大きなサイズの関数を加えて不対電子や励起状態、
負イオン(アニオン)などを記述

代表的な基底関数

STO-3G	[H-Xe] 最小基底
3-21G	[H-Xe] double ξ
6-31G(d)	[H-Kr] double ξ と分極関数
6-31G(d,p)	[H-Kr] 水素にも分極関数
6-31+G(d)	[H-Kr] double ξ と分極・diffuse関数
6-311+G(d)	[H-Kr] triple ξ と分極・diffuse関数
▪	
▪	

「風呂敷を広げないことには、包むことも出来ない」

「確かに大は小を兼ねるが、できるだけ計算コストをかけずに、最善の成果を得たい」 → ある程度の経験を要する

金属原子の場合は

- All electronよりも、ECP(有効内殻ポテンシャル)が良く用いられている。計算コストを減少できる。

H,C,N 0

6-31G

Ag 0

LANL2DZ <---原子価軌道

Ag 0

LANL2DZ <---内殻軌道ECP

Gaussianに内蔵されていない 基底関数系

Webを通じて入手可能

Gaussian Basis Set Exchange ガウス型基底関数交換
(<https://www.basissetexchange.org/>)

The screenshot shows the Basis Set Exchange website interface. On the left, there is a list of basis sets under the 'Orbital basis' dropdown, which is set to 'All'. The list includes various basis sets such as 2ZaPa-NR, 3-21G, 4ZaPa-NR, 5-21G, 6-31++G, 6-31++G*, 6-31++G**, 6-31++G**-(J), 6-31++G*, 6-31++G**-(J), 6-31++G**, 6-311++G, 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df,3pd), and 6-311++G*. Below the list is a search bar labeled 'search basis sets...'. On the right, there is a periodic table of elements with the text 'Total found: 387 basis sets' above it. The periodic table is color-coded by groups. At the bottom, there are sections for 'References for selected basis' (with a 'Get References' button), 'Download basis set' (with a 'Get Basis Set' button and a 'Format' dropdown set to 'NWChem'), and 'Citation' (with a text area for publishing results).

電子基底状態の計算法

Hartree-Fock-Roothaan 自己無撞着場法(SCF)

RHF・・・Restricted Hartree-Fock法

α 、 β スピンの同じ分子軌道にあると制限して、波動関数を単一行列で近似

UHF・・・Unrestricted Hartree-Fock法

α 、 β スピンの同じ分子軌道にあると制限せずに計算

Hartree-Fock-Roothaan方程式

$$(F - \epsilon S)C = 0$$

F:Fock行列。分子ハミルトニアンの中の1電子部分、電子間のクーロン反発積分と交換積分からなる。

ϵ : 各軌道のエネルギーを含む行列

S: 軌道間の重なり積分からなる行列

C: 未知の展開係数からなる行列

初期値のCを使って計算→新たな ϵ とC→全エネルギーによる収束チェック→・・・
→SCF「つじつまの合う場」→終了

電子相関効果を取り込んだ基底状態の計算

Post SCF法

基底状態に電子間の衝突・相関運動の効果を入れる方法

摂動法 $MP_n (n = 2 \sim 5) \cdots n$ 電子励起電子配置に対応する

- size-consistent (大きさに関して無矛盾) である

- ▲エネルギーの下限が保証されていない

- ▲電子相関が大きいと収束しにくい

配置間相互作用法 QCISD $\cdots 2$ 電子励起電子配置に対応

- エネルギーの下限が保証されている

- ▲size-consistentでない (次ページ)

- ▲計算コストが高い

クラスター展開法 CCSD $\cdots 2$ 電子励起を効率的に計算。3電子励起を部分的に取り込むCCSD(T)もあり。

- 収束が速く、電子相関エネルギーの大部分を取り込める

- ▲エネルギーの下限が保証されていない

大きさに関して無矛盾かどうか

表1 水分子および水二量体のエネルギー (hartree)

計算方法 ^a	$2E[\text{H}_2\text{O}]$	$E[(\text{H}_2\text{O})_2 \infty]$ ^b	$E[(\text{H}_2\text{O})_2]$	ΔE (kcal mol ⁻¹) ^c
HF	-152.06262	-152.06262	-152.07063	5.03
MP2	-152.46675	-152.46675	-152.47696	6.41
CISD	-152.46514	-152.44605	-152.45565	-5.95 (6.02)
CCSD	-152.48241	-152.48241	-152.49205	6.05
B3LYP	-152.86825	-152.86825	-152.87785	6.02

相互作用エネルギー
(**負の値**は矛盾を示す)

^a 基底関数は 6-31++G(d,p) を使用.

^b 水分子間の距離を 50 Å として計算したものを代用.

^c $2E[\text{H}_2\text{O}] - E[(\text{H}_2\text{O})_2]$. CISD 法での括弧内の値は $E[(\text{H}_2\text{O})_2 \infty] - E[(\text{H}_2\text{O})_2]$.

$$E[(\text{H}_2\text{O})_2 \infty] = 2E[\text{H}_2\text{O}]$$

$$\Delta E = 2E[\text{H}_2\text{O}] - E[(\text{H}_2\text{O})_2]$$

Schrödinger方程式の解への遠い道！



表1 様々な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

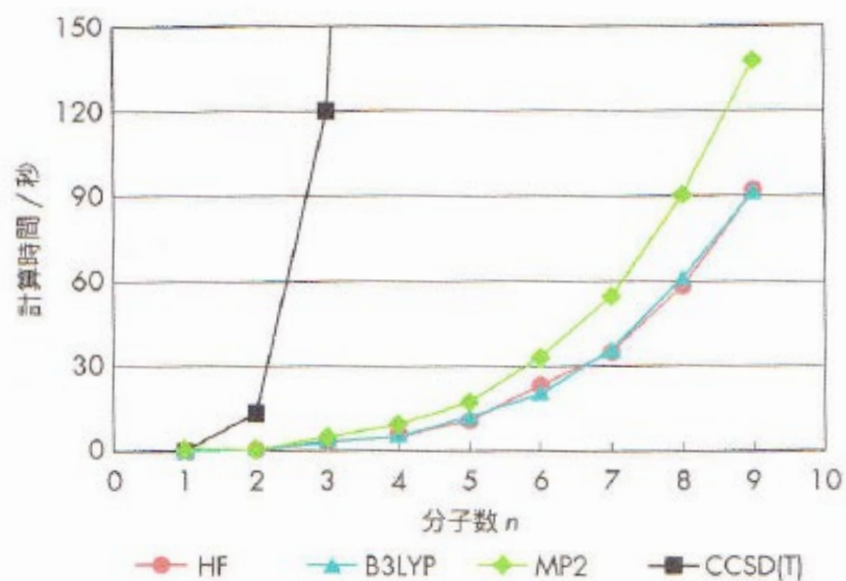


図1 フッ化水素 n 分子のエネルギー計算を実行したときの計算時間

励起状態の計算

Gaussianで出来る励起状態の計算。

- 1電子励起電子配置間相互作用法(CI-Singles, CIS)
- 完全活性空間多重配置SCF法(Complete Active Space SCF, CASSCF)

いずれも定量的には満足できる方法ではないが、定性的議論での利用価値は高い

- SAC/SAC-CI法、EOM-CC法
- TD-DFT法（よく見かける）

定量的精度を満足する。

励起エネルギーの計算結果

表1 ベンゼンの $\pi\text{-}\pi^*$ 励起エネルギー (eV)

励起状態	TD-B3LYP 法	SAC-CI 法	EOM-CC 法	MRMP2 法	実験値 ^c
$^1\text{B}_{2u} (^1\text{B}_{3u})$	5.56	5.23	5.31	4.85	4.90
$^1\text{B}_{1u} (^1\text{B}_{2u})$	6.32	6.97	7.03	6.64	6.20
$^1\text{E}_{1u} (^1\text{B}_{2u}, ^1\text{B}_{3u})$	7.39	7.96	8.01	7.24	6.94
$^1\text{E}_{2g} (^1\text{A}_g, ^1\text{B}_{1g})$	9.13	9.31	9.41	8.09 ^b , 8.10 ^b	7.80

^a 縮退している解

^b 縮退した電子状態を MRMP2 計算で異なる既約表現に分けて計算を行い、解が分裂したので、2つの解を記載。

^c A.Hiraya, K.Shobatake, *J.Chem.Phys.*, **94**, 7700 (1991), N.Nakashima, H.Inoue, M.Sumitani, K.Yoshihara, *J.Chem.Phys.*, **73**, 5976 (1980)

実際の使い方例

Ab initio計算の実際

- ①ある核配置での分子の全エネルギー
- ②平衡構造(最適化構造)
- ③イオン化エネルギー
- ④原子核上の電荷分布
- ⑤基準振動数計算
- ⑥遷移状態
- ⑦センターでの計算の実際
- ⑧GRRMを使う

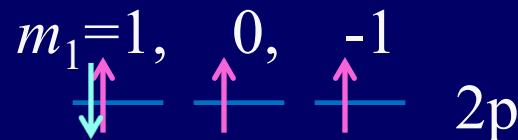
復習:

多電子原子の組み立ての原理

- ①エネルギーの低い軌道から占める。
- ②パウリの原理に従う。
- ③一つの方位量子数 l に属する軌道で異なる磁気量子数 m_l をもつ軌道のエネルギーは等しいが、この縮退軌道に複数の電子が入る場合、電子は**可能な限り平行なスピン**を持とうとして、 m_l の異なる軌道に入る。(フントの規則)

スピン多重度 **$2S+1$**

酸素原子の
場合



3(三重項状態)

フッ素原子の
場合



2(二重項状態)

Link 0 コマンド

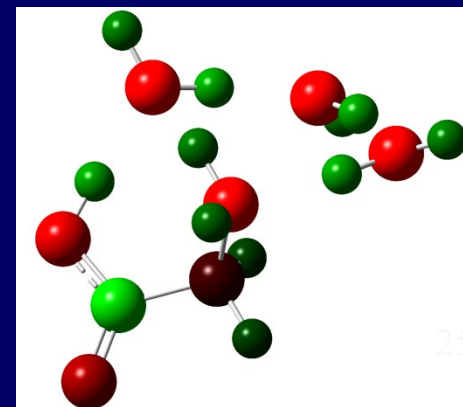
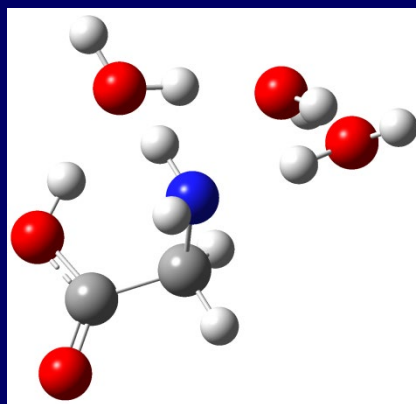
ファイルの冒頭に、%で指定する

%nprocshared=12 cpuの並列数(大きな系)

%mem=16GB メモリの割り当て

%chk=h2o チェックポイントファイル

(描画ソフトなどで利用する詳細な情報が入っているファイル。h2o.chk)



①ある核配置での分子の全エネルギー

- 必要な情報: 計算手法、基底関数、電荷、スピン多重度、原子、結合長、結合角など

メタンの例

#RHF/6-311++G(d,p)

(空行)

Methane (コメント行)

(空行)

0 1

H1

C1 H1 1.092

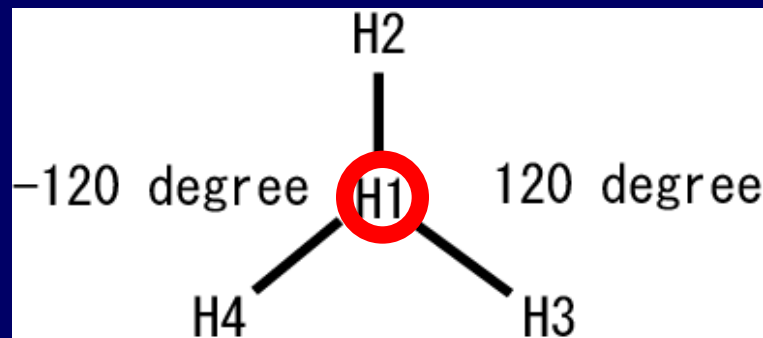
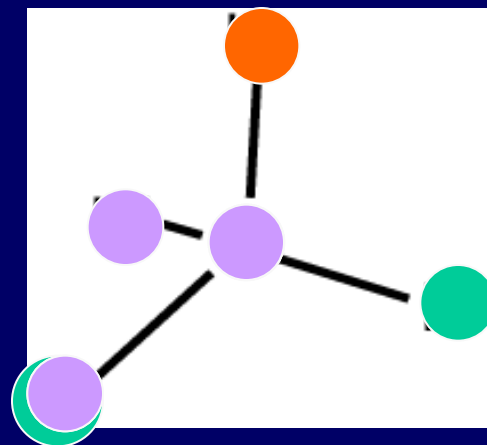
H2 C1 1.092 H1 a

H3 C1 1.092 H1 a H2 120. (2面角)

H4 C1 1.092 H1 a H2 -120.

a = 109.47

(ここまで)



①ある核配置での分子の全エネルギー

ソフトウェアで作成したxyz座標で計算すると便利である
メタンの例

```
#RHF/6-311++G(d,p)
```

(空行)

```
Methane (コメント行)
```

(空行)

```
0 1
```

C	-1.34558098	1.19662362	0.00000000
H	-0.98892655	0.18781361	0.00000000
H	-0.98890814	1.70102181	0.87365150
H	-0.98890814	1.70102181	-0.87365150
H	-2.41558098	1.19663680	0.00000000

(ここまで)

出力、有用なキーワード

- 出力例:

The electronic state is 1-A1 電子状態が 1A_1 (スピン多重度が1で、対称性が A_1)状態

E(RHF) = -40.1954920845 A.U.(原子単位)

有用なキーワード

Pop = Reg HOMOから下5つ、LUMOから上5つの軌道の係数が出力される

Pop = Full 軌道の係数が全て出力される

SCF = Tight SCF計算の収束条件を厳しくする

②平衡構造(最適化構造)

Opt: 角度や距離のパラメーターについて、エネルギー極小点を探す

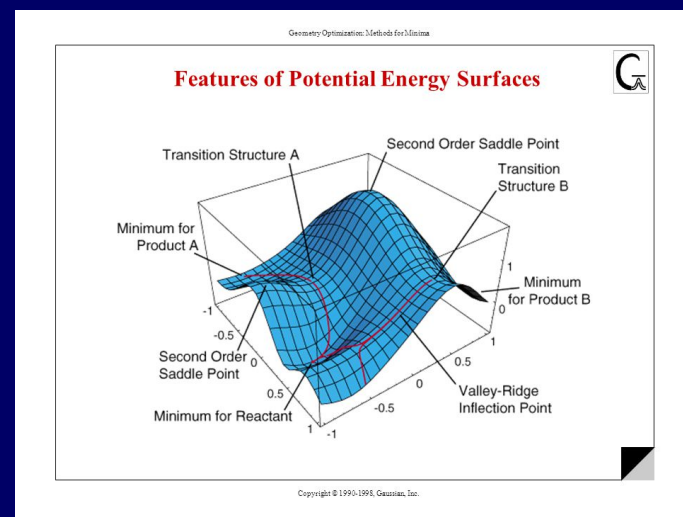
#RHF/3-21G Opt

(略)

H3 C1 1.092 H1 a H2 120.

a = 109.

※ 初期値設定が良くないと計算がうまくいかないことがある。
→ Optはエネルギー面を下ってlocal minimumを探す



③イオン化エネルギー

(省略)

- Koopmansの定理に基づく、イオン化エネルギーは簡単にもとめることが出来る。
- ϵ を軌道エネルギーとして、 $IE = -\epsilon$ である。
- さらに進んだ方法として、多体摂動論に基づいて電子相関効果を取り込んだOVGF法がある。

#ROVGF/6-31G(d,p)

などとすればよい。例えば、

HF-eigenvalue	14.76697 (eV)	$IE = -\epsilon$ に相当
---------------	---------------	----------------------

3rd-order	14.13619 (eV)	OVGF法による
-----------	---------------	----------

のように、イオン化エネルギーをより正確に計算することが出来る。

④原子核上の電荷分布

(省略)

- SCF計算で得られるMOの係数を用いれば、各MOの電子密度分布を得ることが出来る。が、電子密度を各原子に振り分ける厳密な方法はないので、定量的な議論には注意が必要。定性的解釈によって化学的理解を助けるのに利用するに止めるべき。

CO ₂ の結果:	C	O
RHF/6-311+G(d)	.634	-.317
RHF/STO-3G	.465	-.232
B3LYP/6-311+G(d)	.464	-.232

STO-3G基底とDFTは同じ精度の計算???

密度汎関数法(DFT)

- 電子相関効果を、電子密度の関数(functional)として扱うことで低コストで計算する方法。
 - いくつかの混成関数が内包されており、B3LYPなどよく用いられているものがある。
 - 特に金属原子やラジカルなど電子スピンの関わる系において広く用いられている。
- 様々な計算手法が存在している。同じ分野で計算を得意にしている研究者と情報交換を行うことをお勧めする。

⑤基準振動数計算

- 各振動モードの計算。OptとFreqを使う

#RHF/6-31G Opt Freq

結果:H₂O (cm⁻¹)

a₁ 1737.22 3987.45

b₂ 4144.36

実験値(1590.0, 3654.5, 3755.8)と比べるとかなり大きい。

→非調和性の効果を簡単に入れるためスケール因子を用いる慣習がある。

大きな基底関数とDFTを用いるとかなり改善される。

B3lyp/6-31++G(d,p)で 1602.5, 3803.1, 3924.6 cm⁻¹

MP2/6-31++G(d,p)で 1619.8, 3864.4, 4010.8 cm⁻¹

振動数のスケール因子

- 経験的にベストと思われるスケール因子が推奨されている。

例:	HF/3-21G	0.9085
	HF/6-31G(d)	0.8929
	B3LYP/6-31G(d)	0.9613
	など	

⑥遷移状態

- 基準振動計算を行い、ただ一つだけ負の振動モードが得られれば、遷移状態と判断。

#RHF/6-31G Opt = (TS, CALCFC) Freq

などとして計算。

遷移状態に近いと思われる構造から出発すると、うまくいきやすい。

→⑧GRRMアルゴリズムはこのような“経験”を必要としない

⑦センターでの計算の実際

1 frontへの接続

2 入力ファイルabc.comの作成

3 subg16コマンドで計算開始

```
$ subg16 -q lx -b 1 abc -l elapstim_req=01:00:00  
(リターンキー)
```

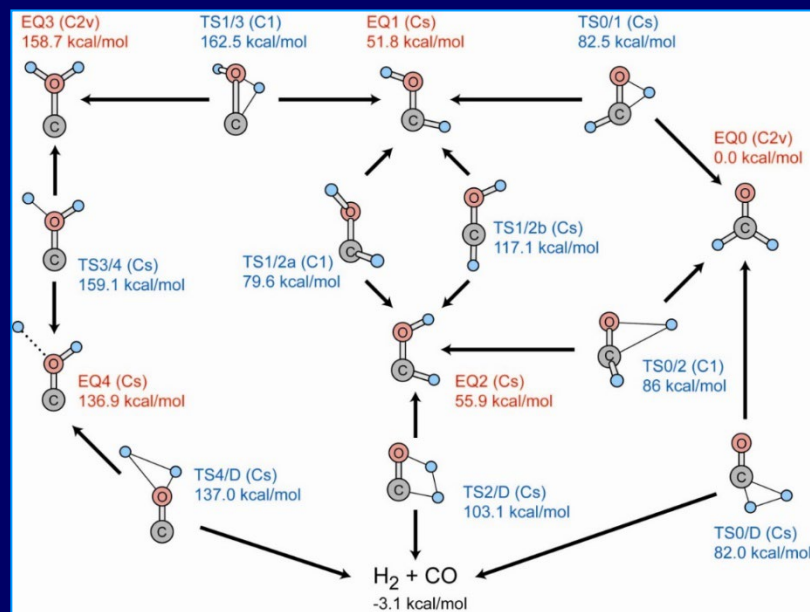
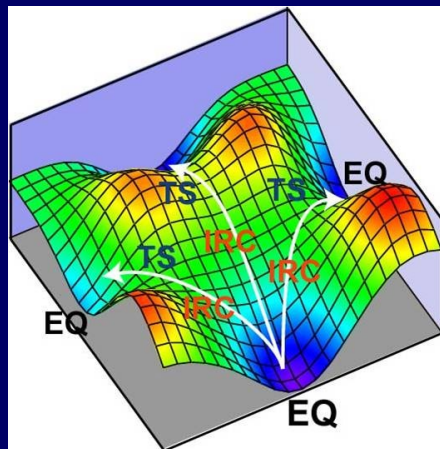
4 計算後、abc.logファイルをチェック

⑧GRRMを使う

- 2 実行バッチリクエストファイルの作成
- 3 input ファイルの作成
- 4 2のファイルに3のファイル名を記入してGRRM計算を実行
\$ **qsub xxx.csh** (リターンキー)
- 5 計算後、xyz.logファイルをチェック
(エネルギーの安定な5つの平衡構造が載っている。さらに平衡構造を見たいときにはxyz_EQ_list.logファイルを参照)
- 6 遷移構造が必要な場合はxyz_TS_list.logファイルを参照する。

⑧GRRMを使うー2

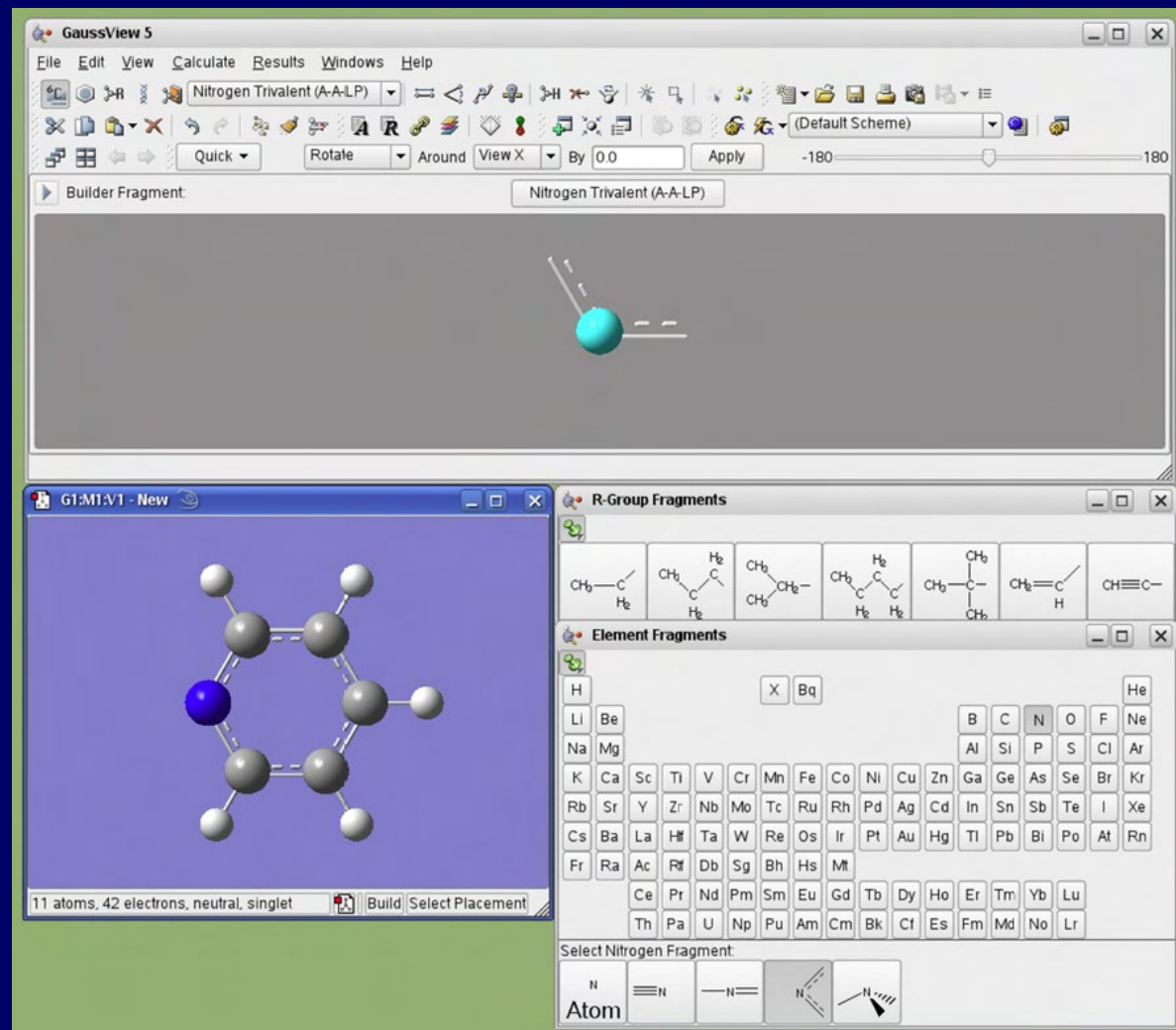
通常、GRRMで最適化された
平衡構造EQからスタートする。
(Gaussianを上位でコントロール
して何度もGaussianの計算を
繰り返してEQと遷移状態TS
を探します)



Gaussianを使うのに欠かせないソフトウェアの紹介

GaussView
(センターがサイトラ
イセンスを所有)

- ・インプットファイル
作成
- ・結果の描図



GaussView (ガウスビュー)

Gaussian 用のパワフルなグラフィカルユーザーインターフェイス

GaussView は、Gaussian に渡す入力ファイルの作成を支援したり、Gaussian によって作成された出力結果をグラフィカルに分析できるよう開発されたグラフィカル・ユーザーインターフェースです。Gaussian の利用を手助けするためのフロントエンド/バックエンド・プロセッサとも言うべき存在です。Gaussian ユーザーが GaussView を使うメリットには主として次の3つがあげられます：

ヒューリンクス社のサイト

<http://www.hulinks.co.jp/software/gaussview/>

①まず、GaussView に装備された先進の可視化機能を使用して、非常に巨大な分子でも素早く簡単に描画できることです。描画された分子構造は、マウス操作だけで回転、移動、拡大させることが可能です。PDB をはじめとする標準的な分子ファイル形式のファイルをインポートすることもできます。

②次に、GaussView を使うことで、Gaussian 計算の各種セットアップ作業が容易になります。普段よく使用するジョブタイプでも、ONIOM、STQN 遷移構造最適化 (Opt=QST2/QST3)、CASSCF 計算、周期的境界条件 (PBC) といった高度な手法を利用する場合にも、インプットデータの面倒な準備がたいへん簡単になります。

③最後に、Gaussian 計算の結果を GaussView の様々なグラフィック技術を駆使して詳しく調べることができます。グラフィカルに表示できる Gaussian の計算結果には以下のようなものがあります：

構造最適化された分子構造

各種分子軌道

計算された様々な密度の電子密度表面

静電ポテンシャル表面

磁気特性の表面

表面の等高線表示

原子の荷電と双極子モーメント

振動周波数に対応する基準モードのアニメーション

IR、ラマン、NMR、VCD およびその他のスペクトル

分子の立体化学情報

構造最適化のアニメーション、IRC 反応経路追跡、ポテンシャルエネルギー面の走査、ADMP および BOMD 軌道。2変数の走査では、3D プロットとして表示可能。

上述の計算内容(構造最適化、IRC など)において得られる全エネルギー変化や各データのプロット

Gaussian,GaussViewサイトライセンス

東北大学ではGaussianおよびGaussViewのサイトライセンスを取得しており、東北大学内のコンピュータにインストールすることができます。東北大学所属の教職員または学生の利用が可能です。

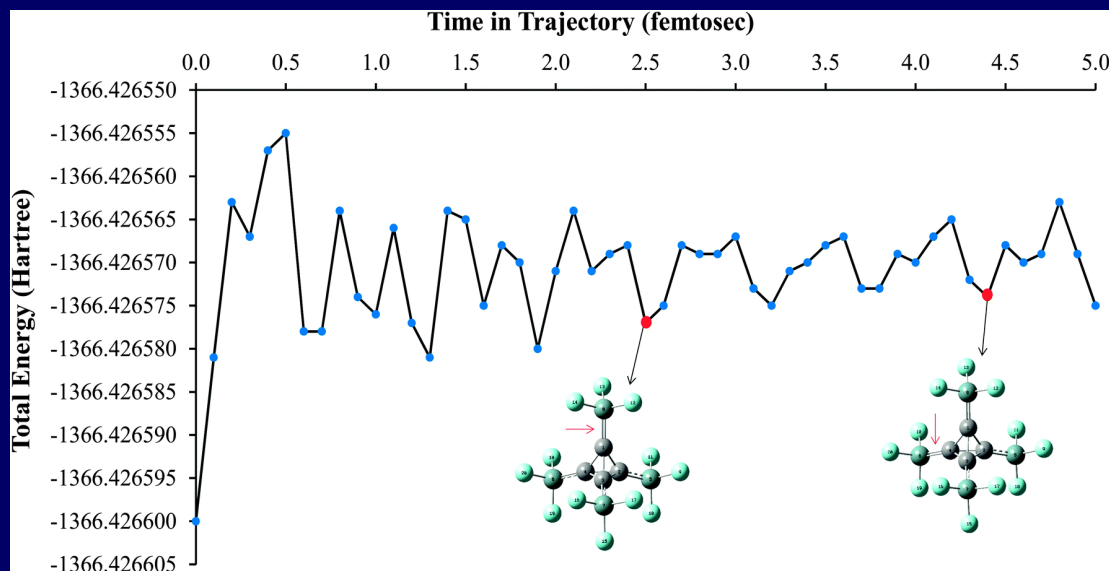
サイバーサイエンスセンター大規模科学計算システムのアプリケーションのページ

<https://www.ss.cc.tohoku.ac.jp/software-service/>

に詳細が載っています。

MD(分子動力学)計算

Atom Centered Density Matrix Propagation
熱や初期運動エネルギーを与えた分子の運動の古典トラジェクトリ(軌跡)計算が可能。



参考書

- ・公式マニュアル 「User's Reference」
 - ・電子構造論による化学の探究(ガウシアン社)
- (以上は、センターで見ることが出来ます。)

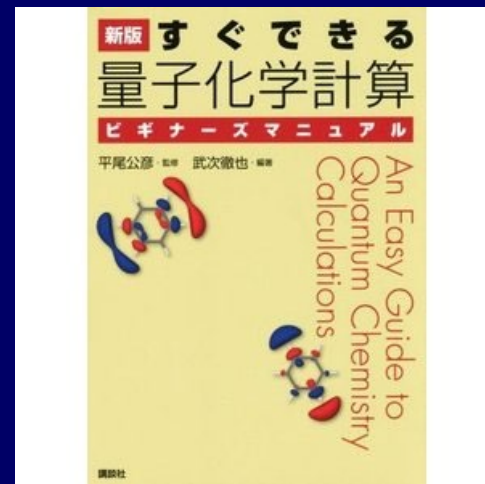
書店で入手可能な参考書

●実用的テキスト

1. 新版すぐできる量子化学計算 ビギナーズマニュアル (講談社)
2. 実験化学講座12 計算化学(丸善)

●分子軌道の基礎理論

例えば、
分子システムの計算科学(共立出版)
など多数



困った場合の相談先

①サイバーサイエンスセンター
(メールなど)

②オンラインマニュアル
<http://www.gaussian.com/>

③コンピューターのことはコンピューターに訊く
ネットで検索すると意外に出てくる！

今回の講習会のみの設定変更

Gaussian実行の場合は

```
subg16 -q lx -b 1 test0000
```

を

```
subg16 -q lx_edu -b q test0000
```

に、

GRRMの場合は、ジョブスクリプトファイルの

```
#PBS -q lx
```

のキュー名が lx となっている箇所を、

lx_edu に置き換えて、ジョブ投入する

以上、ご静聴有難うございました。
研究・教育上のお役に立てれば幸いです。