

領域プロジェクト「理論による化学のシミュレーション」

担当教員：常田貴夫助教授

1. 今世紀の科学と理論化学の役割

物質固有の性質の多くは、その物質を構成している電子の状態によって決まる。電子状態の違いにより、物質は、金属的な性質を示したり、有機的な性質を示したりするわけである。物質の化学的性質は、電子状態およびその変化により説明できる。電子は量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式に従う。相対論的な効果を見れば、物質の性質はこの方程式を解くことにより原理的には求められる。しかし、水素分子カチオン H_2^+ などの一電子の系を除いて、物質内の電子の問題は、複数の電子が関わる多体問題であり、近似なしにこの方程式を解くことは一般に不可能である。いかなる近似を使って、厳密解に近い物質固有の電子状態を求めるのか。これが現代科学における主要なテーマの1つである。

現在、理論化学計算は、理論開発のめざましい発展とコンピュータ演算能力の著しい進歩により、極めて複雑な大規模系の物理・化学的性質を、高い信頼度で予測することができる。現時点(2004年現在)で行われている第一原理計算による電子状態計算の最高到達点の一つとして、図1に水溶液中のDNA構造を示した。このような生体高分子の計算が、大型スーパーコンピュータではなく、研究室単位でも購入できるワークステーションやパソコンによってすでに行えることに注意してほしい。実際、コンピュータの演算能力の進歩は、大型スーパーコンピュータの計算スペックを2、3年でパソコンに実現するほどなのである。研究対象にできる現象や系が広がるにつれ、従来実験のみにより研究されてきた分野において、量子化学計算による理論的裏付けが求められるようになってきている。この傾向は今後ますます加速され、極めて多岐にわたる分野で量子化学計算が求められることになることは間違いない。

本プロジェクトでは、汎用理論化学計算プログラムの GAMESS を用い、第一原理量子化学計算法の密度汎関数法(DFT)によって、分子構造の決定法、電子状態の解析法、化学反応計算の方法、そして分子動力学計算の方法を学ぶ。具体的には、分子構造のインプットの作り方(Zmatrix の設定など)、分子軌道の描画、振動解析、遷移状態計算(Hessian 解析)、ゼロ点振動エネルギー計算、分子動力学シミュレーションの動画作成などを実践的に学ぶ。すべての計算ツールはフリーソフトウェアであり、また、すべての計算や描画はパソコン上で行なうので、このプロジェクトを実習することによって、自分のパソコン上でいつでも気軽に理論化学計算を行なえるようになる。このプロジェクトを理論化学計算に本格的に取り組むきっかけとしてもらいたい。

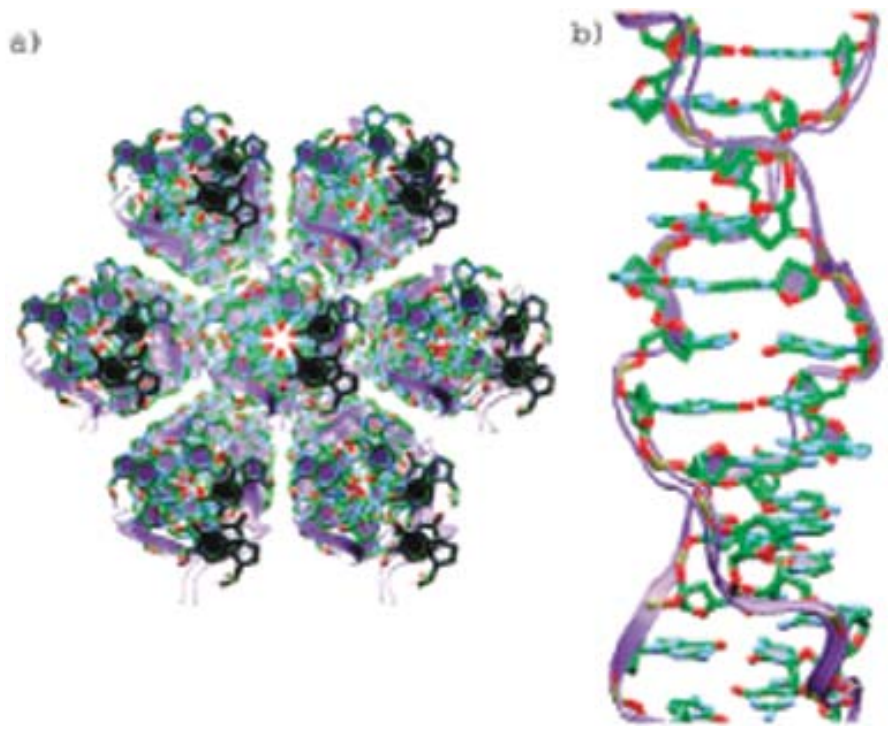


図1. 第一原理分子動力学計算による水溶液中の DNA の最適化構造。(Z-DNA = $C_{228}N_{96}O_{144}P_{24}Na_{24}H_{264} \cdot 138(H_2O)$; F. L. Gervasio, P. Carloni, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 108102, 2002.)

2. スケジュール

本プロジェクトのスケジュールおよび目的は以下の通りである。

第 1 回(4 月 13 日)

理論化学計算に関する簡単なガイダンスと GAMESS 等の準備。

第 2 - 4 回(4 月 20、27 日、5 月 11、18 日)

量子化学計算を行なって、演習問題を解き、レポートを作成。

第 5 - 6 回(5 月 25 日)

第一原理分子動力学計算を行なって、演習問題を解き、レポートを作成。

演習の解答は、プロジェクトの時間内に担当教員か TA のチェックを受ける。

レポートの提出は、演習日の次の日(金曜日)の正午までとする。提出方法は、e-mail であり、宛先は tsuneda@q.t.u-tokyo.ac.jp (念のために hattori@flanker.q.t.u-tokyo.ac.jp にも送るように) とする。ファイル形式は Word か LaTeX か PDF とする(不可能な場合は、担当教員に相談するように)。

3. フリーソフトウェアのダウンロード&インストール方法

本プロジェクトでは、「**Cygwin**」という Windows 上に Linux 環境を与えるソフトウェアを使い、フリーの量子化学計算プログラムの「**GAMESS**」を使った演習を行なう。Cygwin では Linux ↔ Windows のエミュレーションが常に必要であり、無駄な演算時間を費やしてしまうので、本来は Linux 上で行なうほうが理想的であることを指摘しておく。本プロジェクトに関しては、理論化学計算を気軽に行なえることを示すため、すべての作業を Windows 上で行なうこととした。軌道の描画と動画の作成に関しては、**Molekel** というフリーソフトウェアを使う。以下にインストール方法を示した。今回は、GAMESS のダウンロードに 1 両日かかるために、便宜上 GAMESS を配布したが、実際に GAMESS を使うには個人情報の登録が必要である。各人 GAMESS の Web サイト (<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>) にて登録してもらいたい。

Cygwin のインストール方法:

1. Cygwin を <http://www.cygwin.com/> からダウンロードする。
2. setup というファイルが保存されるので、それをダブルクリック。
3. 「実行」→「次へ」を押していく。
4. ダウンロードサイトに「ftp.jaist.jp」を選択。
5. 「次へ」を押して行って「Select packages to install」までいく。
6. 「Editors」の横の「+」を押すと、いろいろ出てくるので、「vim」を選択する。
7. 「Devel」の横の「+」を押して出てきたものの中から、「g77」を選択する。

8. さらに、「Shells」の横の「+」を押して出てきたものの中から、「tcsh」を選択する。
9. 「次へ」を押していくと、インストールが終了する。
10. あとで行なう GAMESS のインストールのため、「cd /bin」、「cp /usr/bin/tcsh.exe csh」として、「/bin/csh」を作っておく。

GAMESS のインストール方法:

1. 配布された gamess.tar.gz ファイルを「c:\cygwin\home\[username]/」(この[username]の箇所には各 PC での user 名が入っているはず)に保存する。
2. Cygwin を開き、コマンドラインで「gunzip gamess.tar.gz」「tar -xvf gamess.tar」として、ファイルを解凍&展開する。
3. gamess ディレクトリの中の tools ディレクトリの中に、actvte.f というファイルがあるので、それを「g77 actvte.f」とコマンドを打ち、コンパイルする。a.exe というファイルができていますので、「mv a.exe actvte.x」と打ち、名称変更する。また、path の設定を行なう。WindowsXP ならば、マイコンピュータを右クリック→プロパティ→詳細設定→環境変数と行き、変数 path の「編集」を押し、最後に「;c:\cygwin\home\%[username]\gamess」を追加する。
4. ファイルができていることを確認したら、gamess ディレクトリの中に compall というファイルが入っているのを確認して、「vim compall」とコマンドを打って、そのファイルを vim で開く。テキストの vi エディタのコマンドリスト(たとえば、<http://www.kawaz.jp/pukiwiki/?vim>)を見ながら、そのファイル内の「set TARGET =」のあとに「linux-pc」として Linux 用のコンパイルをすること指定し、「chdir 」のあとに「/home/[username]/gamess」として GAMESS のディレクトリを指定する。同様のことを、ファイル comp についても行なう。ここで、gamess フォルダ内に object というフォルダがない場合は作成する。その後、「compall >& compall.log」とコマンドを打ち、GAMESS をコンパイルする。しばらく時間がかかるので、その間にテキストを読む。できた compall.log というファイルを参照して、コンパイルが正常終了していることを確認する。正常終了していたら、「vim lked」で同様に、lked ファイルを参照し、compall と同様に書き直す。「lked gamess 00>& lked.log」とコマンドを打ち、リンクする。
5. gamess.00.x という実行ファイルができていたら完成。できていなかったら、lked.log というファイルを見て、どこで異常終了しているかを確認する。
6. 「rungms」ファイルの中の「set GMSPATH= 」のあとに、「/home/[username]/gamess」を書き加える。

Molekel のインストール方法:

<http://www.cscs.ch/molekel/> から 'molekel*.win32.zip' → 'Accept' と行き、情報を入力して Registration してダウンロード & 解凍する。Molekel を使うには、glut.dll が必要。
<http://www.xmission.com/~nate/glut.html/> から glut for Win32 のファイルを選択してダウンロード & 解凍し、そのファイルを Molekel のディレクトリに移す。

4. 入力データの作成と計算の実行

4.1. 分子構造の設定 (Z-matrixおよびCartesian座標の作り方)

分子構造を設定する際に、**Cartesian(3次元)座標**とともによく使われるのが、**Z-matrix**である。Z-matrixを使うと、特定の結合距離、結合角の設定が簡単に行なえるため、最安定構造を求める際にたいへん便利だからである。Z-matrixの入力法を、Cartesian座標の入力法と比較しながら、水分子を例にとって見てみよう(図2参照)。水H₂O分子の構造は、O-H距離が0.956Åで角H-O-Hが105.2度である。この分子のZ-matrixは次のように作成する。

- 1番目の原子(水の場合、酸素原子)を原点に置く。Z-matrixの場合、1行目には、その原子の元素記号のみを書く。Cartesian座標の場合、核電荷とともに、原点座標を書く。
- 2番目の原子(水の場合、片方の水素原子)については、Z-matrixの場合は単に原子1との距離(defaultはÅ単位)を書けばよい。Cartesian座標の場合は、点群を考えなければならない。**水分子の場合、C_{2v}対称性なので、点群の規則にしたがって、対称軸をz軸に置いてある。**(これは重要。もしこの規則を無視して設定してしまった場合、結果として得られたすべての軌道の対称性を置き換えなければならない。)2番目の原子は原点と対称軸を考えて、点群の規則にしたがい、xz平面上のx軸の正方向に置く。
- 3番目の原子(水の場合、もう片方の水素原子)については、Z-matrixでは基準となる原子1との距離と∠213の結合角を書く。Cartesian座標では、水の場合は原子2と同時に原子3も指定されるので、書く必要がない。
- 4番目以降の原子については特別の約束はなく、原子記号、結合距離、結合角の他に、二面角(図3参照)のデータが必要である。二面角は原子4と原子1、原子2がつくる面と、原子1、原子2、原子3がつくる面のなす角を度単位で与える。図3における原子4と原子3が重なる時は0°とし時計まわりをプラスにとる。また、二面角についてのみマイナスの値も許される。

以上まとめると、入力するZ-matrixデータは、

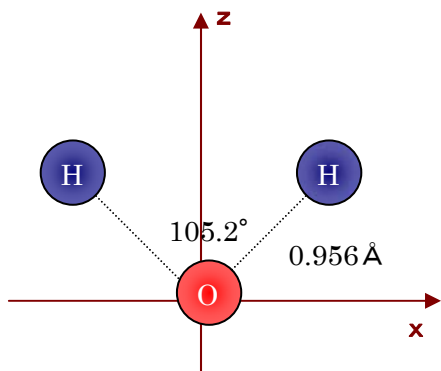
元素記号1

元素記号2 1 2-1原子間距離

元素記号3 1 3-1原子間距離 2 ∠213結合角

元素記号4 1 4-1原子間距離 2 ∠412結合角 3 ∠4123二面角

となる。



Z-matrix の場合

```

$DATA
H2O, Z-matrix
CNV 2

O
H 1 r1
H 1 r1 2 theta1

r1=0.956
theta1=105.2
$END

```

Cartesian 座標の場合

```

$DATA
H2O, Cartesian Coordinate
CNV 2

O 8.0 0.0 0.0 0.0
H 1.0 0.75946 0.0 0.58065
$END

```

図2. 水分子 (C_{2v} 対称性) の計算における \$DATA の書き方

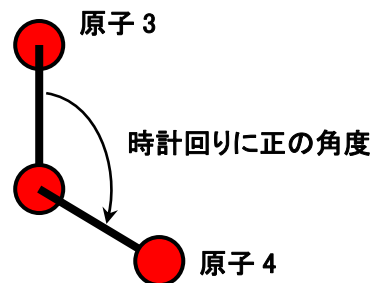
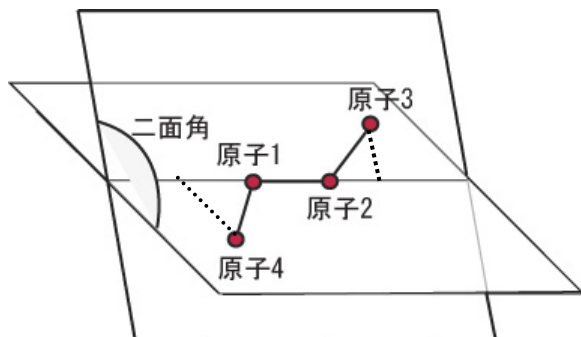


図3. Z-matrix を用いる場合の二面角の与え方

4.2. 計算方法

実際の計算を行なう前に、量子化学計算において用いられる概念および用語をおさらいしてみよう。演習はこの章を読まなくてもできるが、読むことでより深く量子化学を学べるだろう。

● 分子のなかの電子

1章で述べたように、Schrödinger方程式は1電子系(H原子や H_2^+ イオン)を除いては正確に解くことはできない。このため解析的展開法を利用して、最終的には行列式の固有値問題に帰着させてSchrödinger方程式の近似解を求めている。さらに「軌道 (orbital)」という概念を導入している。分子のなかの電子のふるまいを理解するために考え出された概念である。「電子がそれぞれ独立に運動しているという描像から出発しましょう」というわけである。電子の軌道、つまり1つの電子の座標のみを含む関数を使って多電子系の波動関数を組み立てる。電子の軌道は古典的な粒子の軌道の考え方に近いものであるが、古典的な軌道とはかなり異なっている。電子の座標の関数であり、電子の運動の空間的な広がりに対応する。ただ、電子にはスピン (spin) という内部運動の自由度があるため、それに対応する関数がかっついている。スピン関数は2つの状態のうちどちらかに対応した値のみをとる。この2つの状態を α 状態と β 状態と呼んでいる。つまり原子や分子の中の電子はそれぞれ決まった軌道とスピンをもって互いに独立な運動をしていると考えるわけである。言い換えると電子にはスピン軌道関数 $\phi(r)\alpha$ または $\phi(r)\beta$ が定まっていて、これによってその電子についての物理量の計算ができるものとする。 ϕ は軌道関数であり、 α と β はスピン関数である。

空間分布を表現する軌道関数は実数であると考えてよい。軌道関数の値は、ある空間の領域では正、ある領域では負の値をとることができる。これは電子の波の位相に対応する。正の領域と負の領域の境目に0の値をとる面がある。このような面を節面 (node) という。軌道は節面の数が多いほどエネルギーが高く、不安定である。軌道の空間部分を自乗して得られる関数もやはり3次元空間の位置座標の関数である。量子論では、この関数はこの軌道にある電子の各場所での存在確率を表すものとする。便宜上、この関数を全空間にわたって足しあわせると1になるように定数係数を定めてあるものとする。これを「規格化されている (normalized)」という。すると、この関数は、この軌道に1個の電子があるときの電子密度の分布を表わしていると考えてよい。軌道の絶対値の大きいところは密度も大きく、このような領域では空間的な広がりも大きい。電子が長く存在する場所ほど色が濃いようなものである。当然、この分布は節面で切れ目をもっている。

2つの原子や分子が近づくとそれらの軌道は互いに混じり合う。軌道はどのように変化するのだろうか？ 規則はいたって簡単である。同じ位相の軌道が近づくとエネルギーは下がり、異なる位相が近づくとエネルギーは高くなる。またエネルギーの変化の度合いは、高いエネルギーをもつ被占軌道ほど顕著である。この考え方は定性的ではあるが、化学反応を説明したり、分子の構造を議論する時に有効な一般則である。

一般に原子や分子はたくさんの電子を持っている。これらの電子は同じ負の電荷をもっており、お互いに強く反発し、避け合いながら複雑に動き回っているものと思われる。全体の電子のふるまいを決めているのが波動関数である。電子がただ1つしかない水素原子では、波動関数と電子関数が一致し、電子の軌道を求めることができる。これらの軌道は互いに直交する。軌道の直交とは、2つの軌道の値を空間の各場所ごとにかけ合わせて全空間にわたって寄せ集めたものが0となることをいう。同符号となる電子密度と異符号の電子密度がちょうど打ち消しあっていることを意味している。

電子の軌道は電子を収容することのできる器である。これら軌道をエネルギーの低いものから順番に並べ、スピンの異なる2つの電子を下から順番につめていき、波動関数を組み立てると、多くの場合エネルギー最低の状態を近似的に表わすことができる。この状態が**基底状態(ground state)**である。電子が入っている軌道を**被占軌道(occupied orbital)**とよんでいる。電子の入っていない軌道を考えることもできる。これは**仮想軌道(virtual orbital)**とよばれている。エネルギーのより高い励起状態の中にはこの空軌道に電子が占有されることによって現れるものがある。

• 分子軌道法とPauliの排他原理

分子軌道法は、分子のなかの電子が分子全体にひろがった軌道(分子軌道)におさまっているという描像にもとづいた、分子の電子状態に対する近似法である。分子軌道を決定する方法において、通常用いられるのは、分子軌道が構成原子の原子軌道の線形結合であらわされるとする**LCAO近似**である。例えば、水素分子の場合、水素原子 a 、 b の原子軌道を χ_a 、 χ_b とすると、LCAO近似では分子軌道 ϕ を次のようにあらわす。

$$\phi = c_1 \chi_a + c_2 \chi_b$$

ここで、係数 c_1 、 c_2 は変分原理によりエネルギーが最小になるように定める。

分子系のSchrödinger方程式は、

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{|R_a - r_i|} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

で与えられる。単位はこれ以降も含めて**原子単位(atomic unit)**である。括弧内の第一項は電子の運動エネルギー項、第二項は核電子引力項である。このSchrödinger方程式の解法を難しくしているのは、Hamilton演算子 H の最後に含まれる項である電子間の**Coulomb反発項**である。

Coulomb反発項は、計算において大きな障害となるため、初期の量子化学においては、このCoulomb反発項をうまく取り扱う方法の開発を主眼としていた。例えばHückel法ではこれをうまく平均化して1つの電子に働く有効なポテンシャル関数として表わす一体近似であるHartree近似が採用された。しかし、この近似では十分でなく、自然が電子の集団に課している一つの原理を考慮しなければならない。それは、「一つの電子状態には一つの電子しか入れない」という原理であり、**Pauliの排他原理**とよばれている。この原理を適用するには、Schrödinger方程式はある制限つき

で解かれなければならない。すなわち、「 N 電子系の波動関数 Ψ は、どの2つの電子の座標の交換に対しても符号を変える」という**反対称化(anti-symmetrization)**の制限である。

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N)$$

ξ_i は番目の電子の座標に対応する。

Pauliの原理の要請を満たす関数は何か？その答えは行列式である。行列式ではどの2つの行または列を入れ替えても全体の符号が変わる。いま、線形独立な一電子スピン軌道関数系 ϕ を考えよう。スピン軌道関数 ϕ_i は、空間関数 ψ とスピン関数 σ の積の形で

$$\phi_i(\xi_i) = \psi_i(r_i)\sigma(\sigma_i)$$

と簡単化される。 ξ_i は番目の電子の空間座標(r)とスピン座標(σ)の組を指す。これらの近似のことを**Hartree-Fock近似**とよぶ。Hartree-Fock近似では、このスピン軌道関数を利用し、 N 電子系の波動関数を規格直交化された行列式

$$\Psi_i(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_2(\xi_1) & \dots & \psi_N(\xi_1) \\ \psi_1(\xi_2) & \psi_2(\xi_2) & \dots & \psi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\xi_N) & \psi_2(\xi_N) & \dots & \psi_N(\xi_N) \end{vmatrix}$$

であらわす。これを**Slater行列式**という。

- **Hartree-Fock法**

Hartree-Fock法は、Schrödinger方程式に対する有力な近似解法の一つである**ab initio分子軌道(MO)法**の基本となっている。Hartree-Fock法は、分子のなかで電子がたがいに独立して運動しているというモデルにもとづいている。しかし、電子間にはCoulomb反発が働き、2つの電子はある距離以内に近づくことはできない。決して電子は互いに独立に運動してはいない。にもかかわらず、通常はこのHartree-Fock法で分子のエネルギーの99.5%以上を算出することができ、分子内での電子の振るまいを理解する第1近似として十分な定量性をもっている。

Hartree-Fock方程式は、Hartree-Fock近似にもとづき、Slater行列式に含まれる未定のパラメータ(軌道関数 ψ_i)を変分原理により全エネルギーが最も低くなるように定める非線型微積分方程式であり、

$$F\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$$

と与えられる。 F は**Fock演算子**とよばれ、

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} + \sum_j (2J_j - K_j)$$

(Z_A は原子核Aの核電荷、 R_A は原子核Aから電子までの距離)で与えられ、 J_j は**Coulomb演算子**、 K_j は**交換演算子**とよばれ、次の式で与えられる。

$$J_j \psi(r) = \int dr' \frac{\psi_j'(r') \psi_j(r')}{|r'-r|} \psi(r),$$

$$K_j \psi(r) = \int dr' \frac{\psi_j'(r') \psi(r')}{|r'-r|} \psi_j(r)$$

こうして、多電子の問題が1電子問題に帰着される。

Coulomb交換演算子は、Hartree-Fock方程式の解である軌道関数系 $\{\psi_j\}$ で定義されている。このため、Hartree-Fock方程式は、次のような繰り返し計算によって解かれる。

- 1 最初に近似的な軌道関数 $\{\psi_j^{(0)}\}$ を用意し、これを使ってFock演算子 $F^{(0)}$ をつくる。
- 2 $F^{(0)}$ をもとにHartree-Fock方程式を解き、エネルギーの低い固有値を下から n 個求める。また、それぞれの固有値に対応する固有関数である軌道関数も同時に求めることができる。これを $\{\psi_j^{(1)}\}$ とする。
- 3 次にこの軌道関数を使って新たに $F^{(1)}$ を定義し、Hartree-Fock方程式を解いて、新しい軌道関数 $\{\psi_j^{(2)}\}$ を求める。
- 4 3の手順を繰り返し、最終的に $\{\psi_j^{(n-1)}\} \doteq \{\psi_j^{(n)}\}$ となれば、Hartree-Fock方程式が解けたことになる。

この繰り返し計算は**自己無撞着場 (self-consistent field, SCF)法**とよばれている。

Hartree-Fock方程式を解いて得られる固有関数 ψ_j は**正準軌道 (canonical orbital)**、固有値である ε_j は**軌道エネルギー**とよばれている。 F はエルミート演算子であるので、固有値 ε_j はすべて実数である。また、異なる固有値に属する固有関数 ψ_j は互いに直交している。固有値の低いほうから n 個の解 ψ_j にはスピンの異なる電子が2個ずつ占有しており、被占軌道とよばれている。エネルギーのより高い残りの $\psi_{n+1}, \psi_{n+2}, \dots$ は、基底状態では電子の入っていない空軌道あるいは仮想軌道である。被占軌道の軌道エネルギーは

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + J_{ii}$$

である。全電子エネルギーは軌道エネルギーを使って次のように表される。

$$E = 2 \sum_i^n \varepsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i^n (\varepsilon_i + H_i)$$

全系のエネルギーを求めるには、上の全電子エネルギーに核間反発エネルギー

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}$$

を加えてやればよい。Hartree-Fockモデルは原子核と他の電子がつくる平均の場のなかで、電子がそれぞれ独立に運動しているというイメージである。このため、Hartree-Fockモデルはしばしば**独立粒子模型**ともよばれている。Hartree-Fock法の独立電子模型では電子間の反発エネルギーが平均的にしか考慮されていない。電子同士は互いにできるだけお互いを避けあいながら、複雑にからまりあって運動しているはずである。これが**電子相関**という問題である。Hartree-Fock法の

0.5%の誤差は電子相関を考慮していないことから生じている。定量的には不満は残るものの、Hartree-Fock法は分子内の電子のふるまいを理解する第1近似としては十分である。

• 密度汎関数法

分子の化学現象を定量的に解明するには、多電子間の相互作用である電子相関を十分に取り込んだ電子状態計算をおこなう必要がある。80年代までの計算化学においては、分子の電子状態を決定するための理論として、もっぱらHartree-Fock法に**配置間相互作用法**や**摂動法**などで電子相関を取り込んだ**ab initio** MO法が使われてきた。これらの方法は、分子の分光学的、電磁気学的性質をきわめて高い精度で与えるため、現在では実験結果の裏づけに使われるほどである。しかし、この方法で精度の高い計算をおこなうには、原子数の5乗から8乗のオーダーで計算時間のかかるプロセスが必要となる。このため、計算機の発達やプログラムの進歩を考えると、今世紀の計算化学において重要となっているタンパク質などの数千原子レベルの分子の定量的な化学計算をおこなうのは困難をきわめる。

この問題を解消する方法として90年代より急速に広まりをみせてきたのが**密度汎関数法 (DFT)**である。DFTは、おもに電子相関および交換相互作用を電子密度で表現された一電子ポテンシャルの汎関数(つまり関数の関数)で近似することにより、計算プロセスを劇的に高速かつ簡単にした画期的な方法である。この方法はもともと固体物性論の分野で開発されてきた方法であるが、ポテンシャル汎関数開発の進歩により、電子相関を取り込んだ分子軌道法と肩を並べるほどの高い精度で分子の化学的性質を与えるにいたっている。そのため、超分子やクラスターなどの固体材料の設計、有機試薬などの設計、タンパク質など生体分子の構造決定や機能解析など、多岐にわたる研究分野で、広く応用されている。

DFTとHartree-Fock法との最も大きな違いは、交換演算子を電子密度で表現された**交換・相関汎関数**で置き換えた**Kohn-Sham方程式**を解いていることである。Kohn-Sham方程式は、

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} + 2\sum_j J_j + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho},$$
$$E = \sum_i^N \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} \right) \psi_i dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho],$$
$$\rho = \sum_i^{N_{occ}} |\psi_i|^2$$

と与えられる。Hartree-Fock方程式との違いは、交換・相関汎関数 E_{xc} とそのポテンシャル $\delta E_{xc}/\delta\rho$ のみであるが、固有値計算とエネルギー計算が別々に行われているため、軌道エネルギーそのものには定量的な意味がないという、MO法にはない欠点を生み出している。また、厳密な交換・相関汎関数は存在しないので、この方程式の信頼性は、用いる近似汎関数の正当性に依存している。にもかかわらず、DFTは、非常に広範囲な物質の化学的性質の解明において著しい成功をおさめている。

- Roothaan SCF法

Hartree-Fock方程式やKohn-Sham方程式は実際にはどうやって解けばいいのだろうか？数値計算によっても正確にこれらの方程式を解くことができる。しかし、分子系では引力の中心である原子核が多数あり、数值的に軌道関数を求めることは困難である。この困難を解決したのがRoothaanである。彼は、数値計算のかわりに解析的展開法を用いた。つまり、軌道関数を適当な**基底関数系** χ_p で展開する。

$$\psi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p C_{pi}$$

C_{pi} は展開係数であり、エネルギーを極小にするよう定められる。基底関数として、実際には原子軌道が採用されている。分子は原子からできており、分子は構成原子の性質を色濃く残しているであろう。分子の波は原子核の上においた原子の波の重ね合わせで表現できるのではないかというのが基本的な考えである。3次元の非線型微積分方程式を行列の固有値問題という代数問題に置き換えて解くという基本はかわらない。これが**Roothaan SCF法**である。

いま、基底関数および展開係数のベクトルを、

$$\chi = (\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_m),$$
$$C_i = \begin{pmatrix} C_{1i} \\ C_{2i} \\ \vdots \\ C_{mi} \end{pmatrix}$$

と書くと、軌道関数は

$$\psi_i = \chi C_i$$

とあらわされる。Hartree-Fock方程式やKohn-Sham方程式は行列表示で次のように書き換えることができる。

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad \text{あるいは} \quad |F - \varepsilon_i S| = 0$$

F はFock行列であり、 S は重なり行列である。

4.3. 基底関数

Kohn-Sham方程式を具体的に解くためには、基底関数系で分子軌道を展開しなければならない。そのため、できるだけ少ない基底関数で精度の高い分子軌道が得られるような基底関数系を選択することが重要である。各原子を中心として、中心からの距離 r に依存する関数部分をガウス型関数 $\exp(-\alpha r^2)$ にした基底関数を**ガウス型軌道(GTO)**といい、 α を**軌道指数**という($\alpha > 0$)。

GTOを使うと、Roothaan SCF法におけるFock行列要素計算に必要な2電子積分を効率よく計算できるため、GTOは汎用量子化学計算プログラムで一般的に用いられている。便宜上、 s 、 p 、 d 、 f の各原子軌道に対応するGTOは、Cartesian座標でそれぞれ以下のように定義される。

s 関数: $\exp(-\alpha r^2)$

p 関数: $(x, y, z) \exp(-\alpha r^2)$

d 関数: $(x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx) \exp(-\alpha r^2)$

f 関数: $(x^3, y^3, z^3, x^2y, x^2z, xy^2, y^2z, yz^2, xz^2, xyz) \exp(-\alpha r^2)$

ここで、本来、線形独立な d 、 f 軌道はそれぞれ5つと7つしかないことに注意してほしい。

- **短縮GTO**

短縮GTO χ_{μ} はGTOの線型結合 $\chi_{\mu} = \sum_{\nu} d_{\nu\mu} g_{\nu}(\alpha_{\nu})$ で定義される。ここで、短縮GTOともとのGTOを区別するため、もとのGTOである g_{ν} を**原始(primitive)GTO**という。その軌道指数は α_{ν} である。また、係数 $d_{\nu\mu}$ を**短縮係数**とよぶ。この短縮GTOを基底関数とすることで、少ない基底関数で精度のよい結果を得ることが期待できる。以下では、よく使用される短縮GTOの基底関数系をいくつかみてみよう。

- **最小基底関数系 (STO-LG)**

最小基底関数系は、それぞれの原子に最低限必要な数の基底しか持たない基底関数系である。例えば、C原子では電子は $2p$ 軌道までしか占有しないから、 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ に対応する5つの基底が必要最低限ということになる。各原子軌道に対応する**Slater型軌道(STO)**を L 個の原始GTOで、近似するように短縮係数と指数を決定したものを**STO-LG基底関数**という。

- **スプリットバレンス基底関数系 (6-31G, 6-311G, DZV, TZV)**

分子において、主に化学結合に直接関与するのは原子の外側の原子価殻の軌道であり、内側の内殻の軌道は間接的にしか関与しない。そのため、分子軌道を計算する際、原子価殻の軌道により多くの基底関数を使うことで、基底関数の数を節約しながら精度よく計算できると考えられる。そこで、最小基底関数系の改良として、内殻は1つの短縮GTO、原子価殻に対しては複数の短縮GTOを用いた基底関数系が提案された。これを**スプリットバレンス基底関数**という。特によく使用されているスプリットバレンス基底の1つとして、6-31G基底関数があげられる。この6-31という記号は以下のようにスプリットと短縮の仕方をあらわしている。まず、冒頭の6は、内殻に対応

する各基底関数は6つの原始GTOを短縮した1つの短縮GTOであることを示している。つぎに、31の部分には、原子価軌道に対応する基底関数として、3つの原始GTOからなる短縮GTO1つと、1つの原始GTOをそのまま1つの短縮GTOとした計2つにスプリットした2倍基底関数を使用することを意味している。同様にスプリットを3倍にした、6-311Gという基底関数系も高精度計算においてはよく用いられる。より一般的には、スプリットバレンス基底はDouble zeta valence (DZV)、Triple-zeta valence (TZV)といった呼び方をされることが多い。DZVはスプリットが2倍、TZVはスプリットが3倍であることを示す。

- **分極基底関数系 (6-31G*, 6-31G**, DZp, TZ2p)**

さらなる改良として、結合による分子軌道の異方性を取り込めるように、基底関数系に**分極関数**を追加する手法がよく使われる。分極関数とは、その原子の占有軌道よりも高い角運動量をもつ関数(GTO)であり、記号*で表示する。6-31G*は、6-31G基底関数系に分極関数を加えることを意味する。*が1つの場合、H原子以外の原子に全て分極関数を加えることを示す。*が**のように2つある場合、H原子にもp関数を分極関数として加える。さらに、DZpやTZ2pといったpも分極関数であり、その前に示す数だけ取り込む。

基底関数の選択は、その量子化学計算結果の精度や信頼度と密接に関連しているが、ブラックボックス的にルーチン化されているものでもない。エネルギーだけでなく、様々な物性量についても、その基底関数依存性と精度について十分注意する必要がある。

4.4. 入力データと計算結果

GAMESS による水分子の DFT(BOP)による構造最適化計算の入力データを以下に示す。

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE $END
$SYSTEM TIMLIM=20 MEMORY=10000000 $END
$DFT DFTTYP=BOP $END
$STATPT OPTOL=1.0E-5 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$BASIS GBASIS=DZV NDFUNC=1 $END
$DATA
Water, geometry optimization, test
CNV 2

O      8.0
H      1.0  0.75946  0.0  0.58065
$END
```

図4. GAMESS による水分子計算の入力データ

すぐに気づくのは、入力データが`{命令(コマンド)} ... $END` で挟まれたいくつかの部分の集まりで構成されていることである。GAMESS は、いわゆる「NAMELIST 構造」というプログラム構造を採用しており、このような`$... $END` の型のコマンドを認識して情報を入力する。それぞれのコマンドは次の意味を持つ。

\$CONTRL	計算方法、計算理論などを特定するためのコマンド群。
SCFTYP	SCF 波動関数の型を指定する。
=RHF	制限つき波動関数。 α 、 β スピン波動関数は同じ分子軌道を持つ。default。
=UHF	非制限波動関数。 α 、 β スピン波動関数は異なる分子軌道を持つ。
RUNTYP	計算方法の型を指定する。
=ENERGY	分子のエネルギー計算を行なう。default。
=OPTIMIZE	分子構造を最適化する。
=HESSIAN	分子のエネルギーの 2 次導関数を求める。調和振動解析に用いる。
=DRC	動的反応座標(DRC)計算を行なう。分子動力学計算に用いる。
=PROP	分子の化学物性計算を行なう。
\$SYSTEM	使用しているコンピュータに依存した情報を与えるコマンド群。
TIMLIM	計算時間の制限。default は 525600.0 分。
MEMORY	メモリの制限。単位は words=8bit。
\$DFT	密度汎関数法(DFT)を使うためのコマンド群。
DFTTYP	使う交換相関汎関数を指定する。

=BOP	Becke 交換汎関数+OP 相関汎関数。
=B3LYP	B3LYP 混成汎関数。
\$STATPT	構造最適化における停留点の探索方法に対するコマンド群。
OPTTOL	エネルギー勾配に関する収束の許容範囲を指定する。default=0.0001 a.u.。
\$GUESS	SCF の初期分子軌道をどの方法で計算するか。
GUESS	初期分子軌道の型を指定する。
=HUCKEL	拡張 Hückel 法によって求める。
=HCORE	1 電子 Hamilton 演算子を使って求める。
=MOREAD	\$VEC で指定した分子軌道を使う。
\$BASIS	組み込みの基底関数に関するコマンド群。ない場合、\$DATA で基底を指定。
GBASIS	組み込みの Gauss 型基底関数を指定する。
=DZV	Double zeta valence 基底を使う。
=TZV	Triple zeta valence 基底を使う。
=N31	Pople の N-31G 基底を使う。NGAUSS=6 を付ければ 6-31G 基底。
=N311	Pople の N-311G 基底を使う。NGAUSS=6 を付ければ 6-311G 基底。
NDFUNC	d 軌道関数を分極関数として用いる場合のその数を指定する。
\$DATA	点群や分子構造、あるいは基底関数のような分子データのコマンド群。
1 行目	タイトル。何を書いてもよい。
2 行目	「点群 軸の数」。点群を指定する。例えば、「CNV 2」で C2v 群。
3 行目	C1 群なら空行なしに 4 行目を書き始める。それ以外は空行を入れる。
4 行目	「1 番目の原子名 核電荷 x座標 y座標 z座標」。単位はÅが default。
5 行目	「2 番目の原子名 核電荷 x座標 y座標 z座標」。以下同様。

今の場合、分子構造を default の Cartesian 座標で指定している。Z-matrix で指定する場合、\$CONTRL に「COORD=ZMT」を書き込み、\$DATA の 4 行目から、

```
O
H 1 0.956
H 1 0.956 2 105.2
```

と書けばよい。

以上の情報はすべて、gamess ディレクトリの INPUT.DOC (英語)に載っているので、分からない場合はまずこのファイルを参照するように。

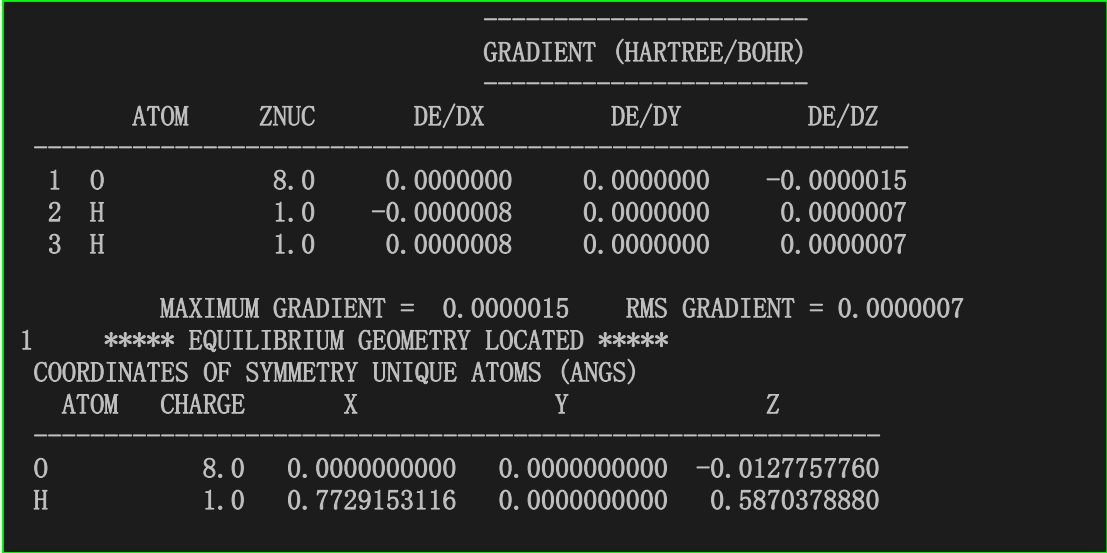
4.5. GAMESS 計算の実行とアウトプットファイルの解析

GAMESS は、インプットファイル(例えば、h2o.inp)があるディレクトリで、

```
$ gms h2o >& h2o.log
```

とコマンドを打つだけで実行できる。Cygwin を立ち上げて、GAMESS を走らせる前に、1 回だけ、「tcsh」というコマンドを打つ必要がある。これは、GAMESS は C シェル(csh あるいは tcsh)上でしか実行できないため、Cygwin の標準シェル(bash)を変更するためである。また、GAMESS の実行を「gms」と簡単にするため、「alias gms /home/{username}/gamess/rungms」と打つ。

先に示した水分子の構造最適化の場合、GAMESS が正常に終了したならば、そのアウトプットの最後のほうに、次のような記述があるはずである。



```
-----  
GRADIENT (HARTREE/BOHR)  
-----  
ATOM      ZNUC      DE/DX      DE/DY      DE/DZ  
-----  
 1  O          8.0      0.0000000  0.0000000 -0.0000015  
 2  H          1.0     -0.0000008  0.0000000  0.0000007  
 3  H          1.0      0.0000008  0.0000000  0.0000007  
  
MAXIMUM GRADIENT = 0.0000015    RMS GRADIENT = 0.0000007  
1  ***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****  
COORDINATES OF SYMMETRY UNIQUE ATOMS (ANGS)  
ATOM  CHARGE      X          Y          Z  
-----  
O      8.0      0.0000000000  0.0000000000 -0.0127757760  
H      1.0      0.7729153116  0.0000000000  0.5870378880
```

図5. アウトプットの最適化終了をあらわす記述と分子構造

ここには、エネルギー勾配が収束を判定する閾値以下になって最安定構造が決定されたこと、およびその分子構造が示されている。

この記述のあと、図6に示すような分子軌道の**軌道エネルギー**、属する**点群の既約表現**、そして**電子状態**に関する記述がある。今の場合、水分子は10電子なので、ここに示されている5軌道が占有されていることになる。また、DZp 基底を使っているので、結合性軌道の酸素原子の 2s 軌道(2, 3 番目), 2p 軌道(4~9 番目)および水素原子の 1s 軌道(16~19 番目)の基底が2倍になり、酸素原子には分極関数として 3d 軌道(10~15 番目)が取り込まれている。ここに示されているのは、それらの原子軌道に対応する**分子軌道係数**である。ここで注意すべきは、d 軌道が6つの軌道から構成されていることである。d 軌道は本来 5 つの軌道しか持たないはずである。これは GAMESS 特有の表現方法であり、5 つの d 軌道を使った場合と若干結果が異なる。5d 表現に直すこともできるのでこちらがおすすめである。分子軌道のあとには、エネルギー成分のあとに、**Mulliken 電荷**の記述がある。電子状態の変化の解析などにおいて非常に有用である。分子軌道については、アウトプットファイルを Molekel に読み込ませることで描画できる(後述)。

MOLECULAR ORBITALS								
			1	2	3	4	5	
			-18.7781	-0.9007	-0.4606	-0.3123	-0.2332	
			A1	A1	B1	A1	B2	
1	O	1	S	0.997584	0.224675	0.000000	-0.095567	0.000000
2	O	1	S	0.006791	-0.481130	0.000000	0.193870	0.000000
3	O	1	S	0.006219	-0.421600	0.000000	0.362640	0.000000
4	O	1	X	0.000000	0.000000	-0.585458	0.000000	0.000000
5	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.727433
6	O	1	Z	0.001011	-0.153960	0.000000	-0.620975	0.000000
7	O	1	X	0.000000	0.000000	-0.171521	0.000000	0.000000
8	O	1	Y	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.409884
9	O	1	Z	0.000059	-0.033126	0.000000	-0.300943	0.000000
10	O	1	XX	-0.003665	-0.013399	0.000000	0.003110	0.000000
11	O	1	YY	-0.003825	0.016189	0.000000	0.001764	0.000000
12	O	1	ZZ	-0.003725	-0.010337	0.000000	-0.047101	0.000000
13	O	1	XY	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
14	O	1	XZ	0.000000	0.000000	-0.038232	0.000000	0.000000
15	O	1	YZ	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.033083
16	H	2	S	0.000079	-0.139142	0.237563	-0.140908	0.000000
17	H	2	S	-0.000761	-0.020955	0.152082	-0.090983	0.000000
18	H	3	S	0.000079	-0.139142	-0.237563	-0.140908	0.000000
19	H	3	S	-0.000761	-0.020955	-0.152082	-0.090983	0.000000

図6. アウトプットの分子軌道に関する記述

基準振動解析を行なうためには、Hessian 計算が新たに必要である。Hessian 計算を行なうには、図7のようなインプットファイルを作成すればよい。「RUNTYP=HESSIAN」を指定し、「\$STATPT」を付け加える。ここで、「HESS=CALC」により、Hessian を計算することを指定している。分子構造には、上で決定された最安定構造を書き込む(図5参照)。

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN $END
$SYSTEM TIMLIM=20 MEMORY=20000000 $END
$DFT DFTTYP=BOP $END
$BASIS GBASIS=DZV NDFUNC=1 $END
$STATPT HESS=CALC $END
$DATA
H2O at DZP
CNV 2

O 8.0 0.000000000 0.000000000 -0.0127757760
H 1.0 0.7729153116 0.000000000 0.5870378880
$END

```

図7. Hessian 計算のインプットファイル

Hessian 計算のアウトプットの中に、図8に示す記述がある。これは、各振動状態の**振動数、換算質量、赤外スペクトル強度**、そして原子の運動の様子をまとめたものである。ここで示したのは6番目以降の振動状態である。GAMESS の場合、全自由度(水の場合、3原子×3次元=9)の振動を表示する。水分子の平衡構造の場合は、1から6番目までは非調和振動であり、7番目以降は調和振動である。平衡構造の振動状態の場合は、非調和振動の振動数は調和振動に比べて非常に小さいはずであり、今の場合も6番目と7番目とでは桁が異なるため、見極めがつく。振動状態についても、分子軌道同様、この計算によるアウトプットファイルを Molekel に読み込ませれば、振動の様子を見ることができる(4.6章参照)。

```

FREQUENCIES IN CM**-1, IR INTENSITIES IN DEBYE**2/AMU-ANGSTROM**2,
REDUCED MASSES IN AMU.

...
          FREQUENCY:      6          7          8          9
          REDUCED MASS:    1.01432   1.08219   1.04519   1.08246
          IR INTENSITY:    2.45684   1.82658   0.00318   0.32010

1  O          X  0.02066528 -0.00064105 -0.00000878 -0.06782817
          Y  0.00000857  0.00014523 -0.00011122  0.00000030
          Z -0.00003675 -0.06771109  0.04884171 -0.00033978
2  H          X -0.41853406  0.40714977  0.57823789  0.53087356
          Y -0.00069641 -0.00017455  0.00098726  0.00092023
          Z -0.56334233  0.54219923 -0.38673680 -0.41415944
3  H          X -0.41854447 -0.40816651 -0.57052555  0.53840746
          Y -0.00059230  0.00017272 -0.00097388  0.00093242
          Z  0.56369534  0.54140008 -0.38072301  0.41949856

TRANS. SAYVETZ  X -0.51308938 -0.01127829  0.00763226 -0.00725726
          Y -0.00116180  0.00232118 -0.00176547  0.00187201
          Z -0.00023203  0.00904566  0.00775358 -0.00005390
          TOTAL  0.51309075  0.01464280  0.01102208  0.00749501

ROT. SAYVETZ   X  0.00132478  0.00029654 -0.00023923 -0.00187891
          Y -2.55018212  0.00144558 -0.00101044 -0.00475040
          Z  0.00015324  0.00051119 -0.00288685  0.00001794
          TOTAL  2.55018247  0.00156172  0.00306792  0.00510851

```

図8. 基準振動計算のアウトプットの記述

4.6. Molekel によるアウトプットの表示

Molekel にアウトプットを読み込む場合は、改行コードに注意する必要がある。Cygwin 上でのアウトプットは UNIX 形式であるので、Windows プログラムである Molekel に読み込む場合は改行コ

ードを変換する必要がある。例えば、Cygwin では以下のコマンドで改行コードを変換することができる。

```
$unix2dos {filename}      #UNIX 形式から Windows(DOS)形式
```

```
$dos2unix {filename}     #Windows(DOS)から UNIX 形式
```

Molekel を起動すると「molekel main window」と「main interface(図9)」が立ち上がる。アウトプットを読み込むには、「molekel main window」上で右クリックにより表示されるポップアップより「load→ games (us) log(図9)」からアウトプットファイルを選択する(このときディレクトリ/ファイル選択後 Accept をクリックすることに注意する。File を選択する場合は常に Accept が必要。)。以後 H₂O 分子を例として説明を進める。

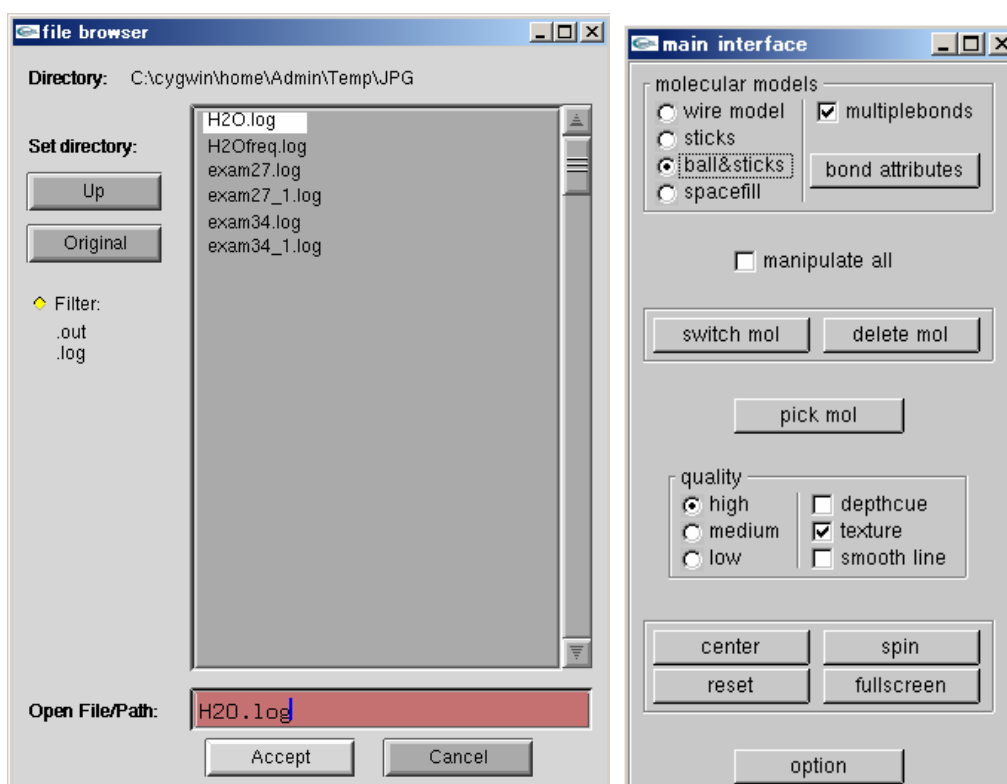


図9. Molekel file browser と main interface

分子の表示形式は「main interface」最上部の「molecular models」より選択できる。

構造最適化の過程をアニメーションとして表示するには右クリックポップアップから「Animate→Series of coords」とする。Animation play ウィンドウ(図10左)により全体再生、コマ送り再生などができる。また、振動数解析の結果得られたアウトプットを読み込んでいれば、ポップアップから「Frequency」を選ぶと、frequency ウィンドウ(図10右)が立ち上がるので、choose によって表示したい振動モードを選択する。

分子軌道を描画するには「Compute→Orbital」とすると、「select orbital」ウィンドウが立ち上がる

ので、描画したい軌道を選択する。すると軌道ファイルを保存するウィンドウが表示されるので、適当な名前を付けて保存する(拡張子は.macu)。すると図11(右)のように軌道が表示される(図は H₂O 分子の HOMO が描画されている)。

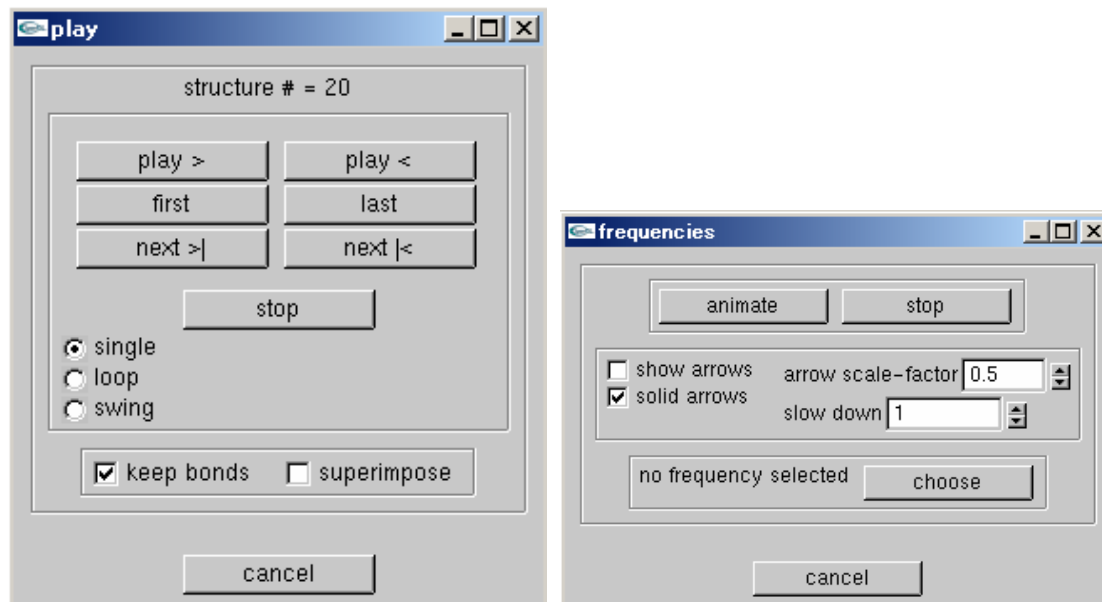


図10. Animation ポップアップ(左)と frequency ポップアップ(右)

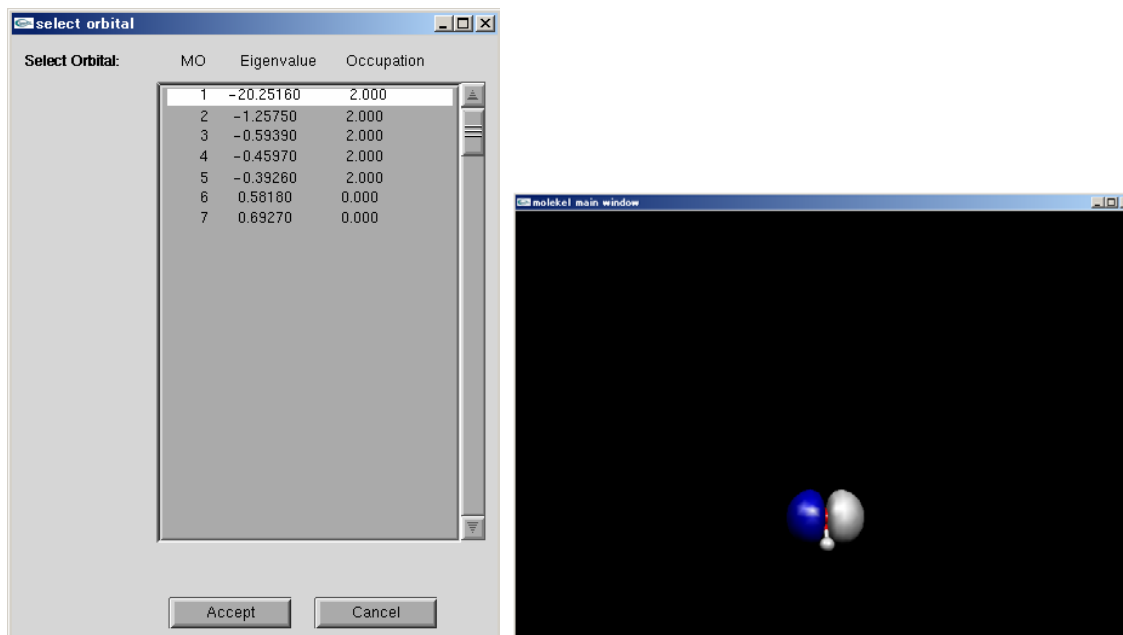


図11. select orbital ポップアップ(左)と H₂O 分子の HOMO(右)

MD 計算結果描画のための注意点

Molekel では GAMESS の MD 計算結果をそのまま表示することができない。そこで、Molekel 形式に整形する必要がある。そのための perl スクリプト(log2mkl1.pl)を用意したので、それを利用する。スクリプトを実行すると整形するログファイル名、次に出力する Molekel ファイル名(拡張子

```
$MKL
$COORD
  7      0.00000      0.00000      0.00000
  1     -0.95573      1.65537     -0.00004
  1     -0.95573     -1.65536     -0.00004
  1      1.91145      0.00000     -0.00004
$$
  7     -0.00391      0.00192     -0.00206
  1     -0.77954      1.58301      0.01880
  1     -0.92251     -1.64872      0.08434
  1      1.96203      0.16307      0.02735
...
$END
```

は.mkl)、最後にサンプリングレートを入力する。例えば、サンプリングレート1なら、計算結果の座標を全て読み込み、10 なら 10 個ごと読み込む。Molekel 形式とは以下の図 12 のようなフォーマットである。\$\$の間に各タイムステップごとの xyz 座標を原子番号とともに書き、最終行は\$END。

図12. Molekel(.mkl)ファイルフォーマット例

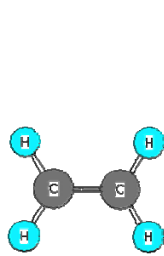
演習問題 I: 電子状態計算と分子構造決定

問題1. 水分子の分子軌道と基準振動の解析

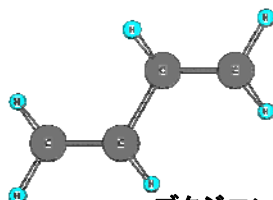
- 水分子のすべての被占分子軌道の形を Molekel で書いてまとめよ。
- 基底状態の電子配置をまとめよ。
- 軌道エネルギーの角度 ($\angle\text{HOH}$) 依存性を $90-170$ 度の範囲で計算、図示し、水分子の構造と関連させて説明せよ (ヒント: Walsh 則)。

問題2. Z-matrix の作成と分子軌道の描画

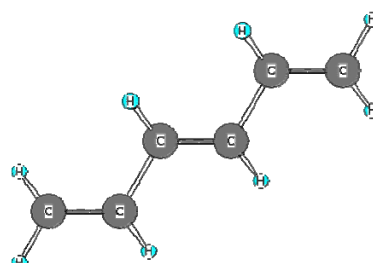
エチレン、trans-ブタジエン、trans,trans-ヘキサトリエンの Z-matrix を作成し、構造最適化せよ。計算方法は BOP 法、基底関数は DZp とする。初期構造は C=C 距離は 1.35 \AA 、C-H 距離は 1.07 \AA 、C=C-H 角は 120 度とせよ。最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) と最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) を Molekel で描画し、なぜ HOMO より LUMO のエネルギーが高いのか、分子軌道を見て説明せよ。 (ヒント: 節の数に注目) また、HOMO と LUMO の軌道エネルギー差はエチレン、ブタジエン、ヘキサトリエンと炭素鎖が長くなるについてどうなるか? それはなぜかを説明せよ。 (ヒント: 軌道エネルギーは何の数と関係しているか?)



エチレン



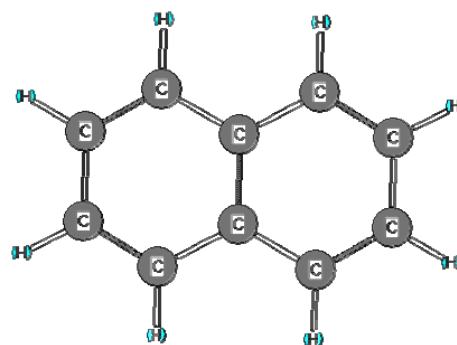
trans-ブタジエン



trans,trans-ヘキサトリエン

問題3. 二酸化炭素分子と二酸化窒素分子の構造最適化計算と基準振動解析

問題2と同様に、ナフタレンの Z-matrix を作成し、構造最適化して、HOMO、LUMO を描画せよ。計算方法、基底関数、および初期構造は問題2と同じように設定せよ。陽イオンはナフタレンの α 炭素 (C3, C6, C7, C10) と β 炭素 (C1, C2, C8, C9) のどちらを攻撃すると予想されるか? 逆に陰イオンはどうだろうか? (ヒント: 最終的にどの電子がどこの軌道に占有されるのか?)



ナフタレン

問題4. 一酸化炭素分子の双極子モーメントの解析

GAMESSでは、エネルギーだけでなく、双極子モーメント(dipole moment)のような物性量も計算できる(\$ELMOMを加えればよい。INPUT.DOCファイル参照)。双極子モーメントは、

$$-\int \rho(\mathbf{r})\mathbf{r}d\mathbf{r} + \sum_A Z_A \mathbf{R}_A$$

で定義されるベクトル量であり、分子が遠方につくる電場や、光との相互作用を記述するときに必要な物性量である。ここで、 ρ は電子の密度、 \mathbf{r} は電子の位置ベクトル、 Z_A と \mathbf{R}_A はそれぞれ原子核Aの電荷と位置ベクトルである。ここでは、計算方法としてRHF法とBOP法、基底関数系として小さい順にSTO-3G、4-31G、6-31G、6-31G*、6-311G*(設定方法はINPUT.DOCファイルの\$BASISの項を参照)の各基底を用いてCO分子の双極子モーメントを計算し、計算モデルの選択の重要性をみてみよう。

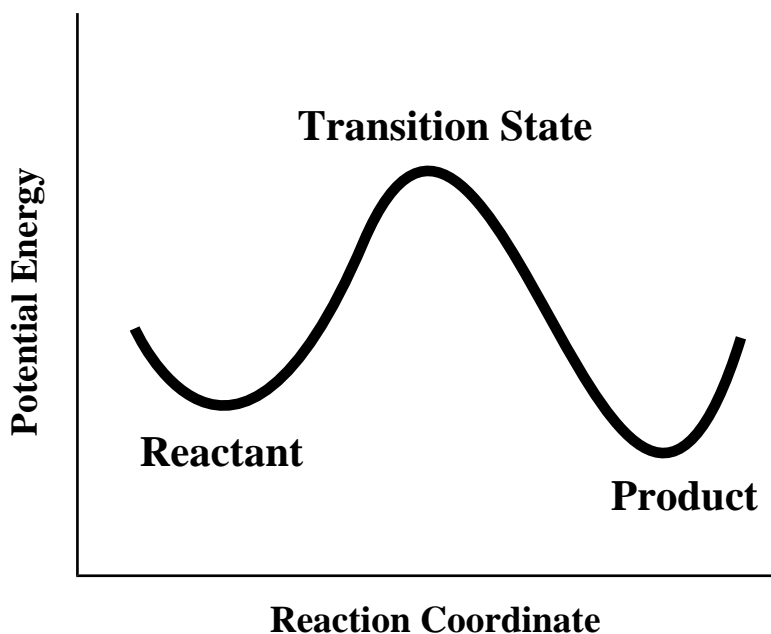
- 1 各基底関数系ごとにRHF法でCO分子を一点計算し、その双極子モーメントの値を計算のアウトプットファイルから求めよ。但し、原子間の距離は1.13 Å とし、双極子の正の方向をC⁺O⁻にとるものとする。また、横軸に基底関数系、縦軸に双極子モーメントの値(符号込み)をとり、双極子モーメントの基底関数依存性について述べよ。
- 2 計算方法をBOP法に替え、1と同じことをせよ。
- 3 一般的に、双極子モーメントの向きは電気陰性度の差による電荷密度の偏りが支配的である。6-311G*基底を使ったRHF法、BOP法による計算のアウトプットより、C、O両原子のMulliken電荷を調べ、電荷から予想される双極子の向きと実際の向きを比較せよ。
- 4 実験値では、COの双極子モーメントは、0.0432 a.u.である(1 a.u.= 2.54 Debye)。COの双極子計算においては、計算方法の選択と基底関数の選択のうち、どちらがより重要か？また、6-311G*基底を使ったBOP法計算による分子軌道を調べ、C原子の孤立電子対に相当する分子軌道を図示せよ。さらに、この軌道が双極子モーメントに重要な寄与を与えることを、3の結果と重ねあわせて説明せよ。

5. 演習問題II: 化学反応計算

5.1. 遷移状態について

化学反応の計算に入る前に、まず、遷移状態に関して最低限知っておくべきことを述べておこう。**反応物 (Reactant)** から **生成物 (Product)** へと化学反応が進行するとき、その途中で反応系はエネルギー的に不安定な状態を経由する。**遷移状態 (Transition State)** は、もともとこの不安定な状態を表すための直感的な概念として導入された。一方、量子化学においては、遷移状態は数学的に定義できる厳密な概念であり、計算によりその構造を求めることもできる。

いま、 N 原子からなる分子を考えてみよう。この場合、**ポテンシャルエネルギー (Potential Energy) 曲面** は $3N-6$ 個の分子内部座標で表現される関数であり、数学的には $3N-6$ 次元超曲面と見なせる。すべての分子構造はこの超曲面上の一点に対応し、**平衡構造** は超曲面のエネルギー極小点に対応する。化学反応は、古典的なイメージでとらえると、ある構造から別の構造への連続的な移行過程であり、一つの反応は超曲面上の一本の軌跡と解釈できる。一段階反応であれば、ある極小点を出発し、超曲面上の坂を登って峠を越え、坂を降りながら別の極小点へと到達する軌跡である。この軌跡を **反応径路 (Reaction Path)** と呼び、反応がどのように進行するか、直感的描像を与える。そして、反応を特徴づけるこの峠が **遷移状態構造** である。



平衡構造と遷移状態構造は、**反応座標 (Reaction Coordinate)** に沿ってみると、それぞれ極小点、極大点に対応する。すなわち、両者は、エネルギーの反応座標に関する一次微分と二次微分により特徴づけられ、一次微分は両者ともゼロ、二次微分は前者は正、後者は負である。しかし、いま考えているのは多次元の超曲面を反応座標方向に投影したものであり、実際には反応座標に直交して $3N-7$ 個の自由度が隠れていることに注意すべきである。反応座標以外の自由度に関しては、両者ともエネルギー極小になっている。すなわち、全自由度に関してエネルギーの一次

微分がゼロの停留点のなかで、エネルギーの二次微分(力の定数)がすべて正である点が平衡構造に対応し、ただ一つの自由度に関して力の定数が負になる点が遷移状態構造に対応する。

3つ以上の原子からなる分子において、力の定数は行列で表される。力の定数行列を対角化する固有ベクトルの組は、互いに独立した分子振動を表す「**基準振動ベクトル**」を構成し、固有値の組は各基準振動の力の定数となる。基準振動の力の定数 λ_i と振動数 ν_i には次の関係がある。

$$\nu_i = \sqrt{\lambda_i} / (2\pi c) \quad (c \text{は光の速さ})$$

つまり、負の力の定数は、虚数の振動数に対応する。ある停留点が平衡構造か遷移状態構造かを見極めたいときは、その構造で基準振動解析を行い、虚数の振動数の個数を調べればよい。遷移状態構造らしい停留点が求まっても、振動解析を怠ってはならない。その**停留点が2個以上の虚数の振動数を持てば、エネルギー的により低い遷移状態がかならず存在する**からである。

反応物、生成物の平衡構造を求めるには、全自由度について核配置のエネルギーを極小化すればよいので、比較的容易である。しかし、対応する遷移状態構造を求めるのはかなりの困難を伴う。遷移状態構造を求めるには、エネルギー勾配、力の定数行列を使う。「**エネルギー勾配がすべてゼロ、虚の振動数が一つ**」という遷移状態の条件を満たす構造を求めるのであるが、そのような構造が得られても、その構造から予測される反応経路は予想外の平衡構造を結んでいることは珍しくない。目的の遷移状態構造を決めるには、虚数の振動数を持つ振動モードがその反応物、生成物の方向に正しく向いているか確認することを怠ってはならない。実際、目的の遷移状態構造に近い初期構造を与えないと、なかなか必要とする遷移状態を見つけることができないのが一般的なもので、注意が必要である。

5.2. 遷移状態構造の計算

化学反応の遷移状態構造計算は、次の手順で行う。

i. 遷移状態構造に近いと思われる構造を予測し、初期構造とする

このステップが遷移状態構造決定の成否の鍵を握る。本演習では、資料として与えられた図をヒントに作成する。

ii. 遷移状態の構造最適化を行う

4.5章に示した方法にしたがい、入力の「\$CONTRL」において「RUNTYP=SADPOINT」を用いて鞍点(saddle point)計算を行なう。対称性が崩れるので、「C1」対称性を使うことと、リスト「\$STATPT」を追加して、「HESS=CALC」にすることに注意。

iii. 決定された構造が遷移状態構造であることを確認する

求められた構造の基準振動解析を行なう。振動解析の方法に関しては、4.5章参照。虚の振動モードがただ一つであれば、その構造は遷移状態構造である。

iv. 目的としている遷移状態であることを確認する

出力には振動数の横に「I」が付されている虚数の振動数をもつ基準モードのベクトルを図示し、その振動が反応物、生成物につながるかを確認する。

5.3. 化学反応のエネルギー相関図の構築

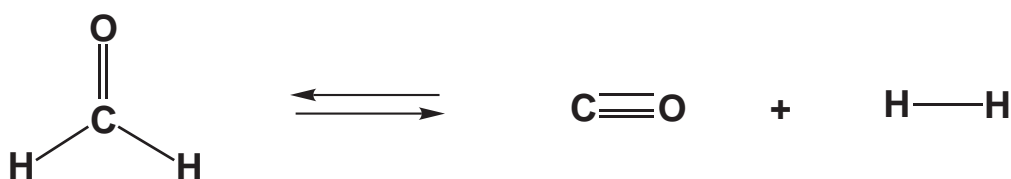
これまでの知識を利用し、GAMESSを使っていくつかの化学反応のエネルギー相関図 (Energy Diagram) を完成させる。化学反応を解析する際、実際の研究の場で行われているこの作業を、本演習で体験する。計算は次の手順で行う。

- 反応物、生成物の構造決定および基準振動解析
- 反応の遷移状態の構造決定および基準振動解析
- 反応のエネルギー相関図を描き、反応熱、活性化エネルギーを計算

本演習では次の3タイプの化学反応を取り扱う。

- ホルムアルデヒドの分子解離反応
- ホルムアルデヒドからヒドロキシカルベンへの転移異性化反応
- ヒドロキシカルベンのtrans-cis異性化反応

問題5. ホルムアルデヒドの分子解離反応



- **反応物であるホルムアルデヒド分子の平衡構造を決定する**

入力ファイルのキーワードには、計算法としてBOP、基底関数はDZp、平衡構造決定なので「RUNTYP=OPTIMIZE」とする。その後、振動解析計算。求めた構造を、Molekellにより図示せよ。出力ファイルには、「TOTAL ENERGY =」としてBOPエネルギーが与えられている。

- **ホルムアルデヒドの分子振動の振動数を求め、零点振動エネルギーを算出する**

出力ファイルを読んで、すべての振動数 (cm⁻¹単位) を書き出し、それぞれの振動数に対応する振動を図示せよ。また、分子振動の振動数より、次式により零点振動エネルギーを求めることができる。

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 h\nu_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 hc\tilde{\nu}_i$$

6は振動モードの個数である。ホルムアルデヒド分子の零点振動エネルギーを求めよ。その際、エネルギーの単位に注意せよ。ちなみに、

$$\tilde{\nu} = 1\text{cm}^{-1} \Rightarrow h\nu = 4.55635 \times 10^{-6} \text{ hartree}$$

である。

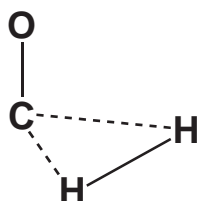
- **生成物である水素分子および一酸化炭素分子の分子構造を決定する**

上記と同じ作業で、水素分子H₂と一酸化炭素分子COのBOP法によるエネルギー、およびそれぞれの零点振動エネルギーを求め、下表を完成させよ。

分子	BOPエネルギー	零点振動エネルギー	零点補正全エネルギー
H ₂ CO	hartree	hartree	hartree
H ₂	hartree	hartree	hartree
CO	hartree	hartree	hartree

• **解離反応の遷移状態を求める**

遷移状態構造の決定法については3.3.2節を参照。この反応の遷移状態構造は、次のような平面構造をしているので、参考にせよ。



求められた遷移状態構造についても同様に、BOP法によるエネルギーと、それぞれの零点振動エネルギーを求め、下表を埋めよ。零点振動エネルギーは、虚数の振動数を除き、

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^5 h\nu_i$$

により計算する。

方法	遷移状態エネルギー	零点振動エネルギー	遷移状態全エネルギー
遷移状態	hartree	hartree	hartree

• **活性化エネルギーを決定する**

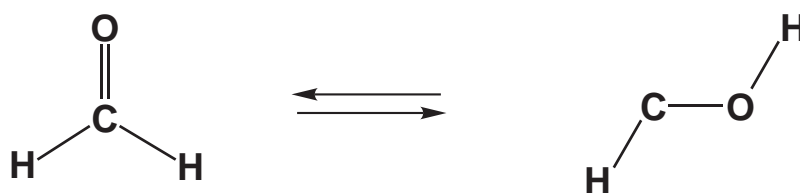
上記データを利用して、活性化エネルギーを求め、下表を完成させよ。単位はkcal/mol単位に変換せよ。原子単位 hartreeは、

$$1 \text{ hartree} = 627.510 \text{ kcal/mol}$$

でkcal/molに変換できる。

方法	全エネルギー	活性化エネルギー
反応物: H ₂ CO	hartree	hartree
遷移状態	hartree	
生成物: H ₂ +CO	hartree	hartree

問題6. ホルムアルデヒドからヒドロキシカルベンへの転移異性化反応



分子解離反応と同様の手順で、この反応についても考察する。

• **生成物であるトランス・ヒドロキシカルベンの平衡構造を決定する**

生成物の平衡構造を決定し、演習12で決定したホルムアルデヒドとともに図示せよ。また、BOP法によるエネルギー、零点振動エネルギーを求め、下表を完成させよ。

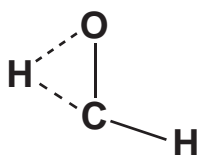
分子	BOPエネルギー	零点振動エネルギー	零点補正全エネルギー
H ₂ CO	hartree	hartree	hartree
HCOH	hartree	hartree	hartree

• **転移異性化反応の遷移状態構造を決定する**

反応の遷移状態構造を決定し、下表を完成させよ。

電子状態	全エネルギー	零点振動エネルギー	零点補正全エネルギー
遷移状態	hartree	hartree	hartree

この反応の遷移状態構造は、次のような平面構造をしているので、参考にせよ。



また、虚数の振動数に対応する振動を図示せよ。

• **活性化エネルギーを決定する**

この反応の活性化エネルギーを求め、下表を完成させよ。

分子	全エネルギー	活性化エネルギー
反応物: H ₂ CO	hartree	hartree
遷移状態	hartree	
生成物: trans-HCOH	hartree	hartree

6. 演習問題III: 分子動力学計算

6.1. 第一原理分子動力学シミュレーション

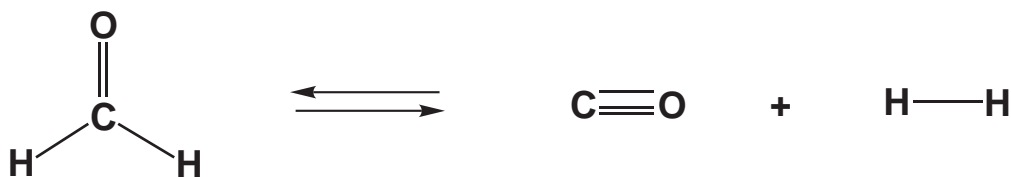
最後に、**分子動力学(MD)法**による分子の化学反応のシミュレーションを行なう。MD法は、各時間ステップですべての構成原子分子の運動方程式を逐次解いて分子の**軌跡(trajec-tory)**を求める方法であり、古典的な多粒子系を研究するために用いられてきた。MD計算の特徴として、初期配置や環境に依存して結果が大きく変わることがある。そのため、MD計算によりある化学量を評価する際には、いくつもの軌跡を走らせて、その統計的な期待値を計算することが必要になる。MD法は、このような静的な化学量の期待値のほか、動的な現象や平衡状態から離れた系などもシミュレーションも行なえる。本演習では、量子論的な第一原理MD計算により、分子の化学反応をシミュレーションする。

この演習では**DFTにもとづく第一原理MD計算**を行なう。DFTによる第一原理MD計算として著名な方法に、**Car-Parrinello MD法**が存在する。この方法は、電子の波動関数に仮想的な重みをつけることによって各計算ステップにおいてDFTによる電子状態計算を行わずにMD計算を行なうことにより、飛躍的な計算時間の短縮に成功した方法である。しかし、逆に、電子状態をあらわに取り扱わないので、化学反応のような電子状態の劇的な変化をともなうMD計算を行なうのは非常に難しい。本演習で行なうのは、各計算ステップにおいてDFTによる電子状態計算を行なってエネルギー勾配を求める第一原理MD計算である。本演習では行なわないが、この方法を時間依存DFTという理論に拡張すると、励起状態のMD計算も行なえるため、光化学反応を追跡することもできる。

本演習においては、ホルムアルデヒド分子の解離反応とアンモニア分子の反転運動の分子動力学をシミュレーションする。それらの計算が終了したら、残りの時間で、学生自らが提案した化学反応におけるMDシミュレーションを行なってみる。

6.2. 分子動力学演習

問題7. ホルムアルデヒド分子の解離反応の分子動力学シミュレーション



- **ホルムアルデヒド解離反応のMD計算の初期構造を作成する**

MD計算の初期構造をCartesian座標で作成する。演習4において求めた遷移状態構造から虚の振動方向に解離方向に少しずらした構造を初期構造とする。

- **MD計算のインプットファイルを作成する**

MD計算は、6章の化学反応計算と同様に、BOP汎関数を使ったDFTで、DZp基底関数をつかって行なう。MD計算は、動的反応座標(Dynamic reaction coordinate, DRC)計算によって行なえる。すなわち、\$CONTRLにおいて、「RUNTYP=DRC」とすればよい。また、それにともない、「\$DRC」コマンドを書き加える。\$DRCコマンド例は図12に示した。

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=DRC $END
$SYSTEM MEMORY=40000000 $END
$DFT DFTTYP=BOP $END
$BASIS GBASIS=DZV NDFUNC=1 $END
$DATA
formaldehyde...DRC starting from transition state
C1
(遷移状態構造から虚の振動方向に解離方向に少しずらした構造)
$END
$DRC NPRTSM=1 NSTEP=100 DELTAT=0.1 VIBLVL=. TRUE. $END
$HESS
...
$END
```

図13. MD計算インプットファイル例

\$DRC

NPRTSM	DRC 計算の結果を.irc ファイルとして出力 (default = 1)
NSTEP	DRC 計算のステップ数 (default = 1000)
DELTAT	DRC 計算の時間間隔 (default = 0.1 fs)

DRC計算時間についての注意

1fs間隔で100fs計算したい場合に、NSTEP=100 DELTAT=1としてもエラーが表示されるであろう。エラー内容は各自で確認してもらいたい。DELTATが長すぎると警告が出ていることと思われる。GAMESSではこのように時間間隔が長すぎるとうまく計算が進まない。上記のような計算をしたい場合はNSTEP=1000 DELTAT=0.1などとして、perlスクリプトでサンプリングレートを10として1fsごとの座標を抽出するなどの工夫をしてもらいたい。

- **MDシミュレーションの動画を作成する**

4.6章を参考にして、Molekelでホルムアルデヒド解離反応のMDシミュレーションを描画する。

問題8. アンモニア分子の反転運動の分子動力学シミュレーション

続いて、GAMESSのテスト計算インプットを参考にして、アンモニア分子の反転運動のDRC計算を行う。図13はテスト計算インプットをBOP汎関数/DZp基底で計算するように変更したものである。初期構造としては反転する際の平面構造が与えられている。このインプットでは、安定な三角錐型構造と、そのときのHESSIANも与えられており、さらに反転運動が起こりやすいように運動エネルギーとその速度ベクトルが与えられている。

- NMANAL** 安定状態の構造と速度を与えることを示す
EKIN 運動エネルギーの初期値 (default= 0.0 kcal/mol)
HESS2 HESSIANを以下に与えることを示す
 = MIN 安定点でのHESSIAN
 = TS 遷移状態のHESSIAN
VEL(1) 初期速度ベクトル (x1, y1, z1, x2, y2, z2, ...) (Bohr/fs)
CO(1) 安定点の構造 (x1, y1, z1, x2, y2, z2, ...)

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=DRC $END
$SYSTEM MEMORY=30000000 $END
$DFT DFTTYP=BOP $END
$BASIS GBASIS=DZV NDFUNC=1 $END
$DATA
ammonia...DRC starting from the planar transition state
C1
NITROGEN 7.0 0.000000000 0.000000000 0.000000000
HYDROGEN 1.0 -0.4882960784 0.8457536168 0.000000000
HYDROGEN 1.0 -0.4882960784 -0.8457536168 0.000000000
HYDROGEN 1.0 0.9765921567 0.000000000 0.000000000
$END
$DRC NPRTSM=1 NSTEP=10 DELTAT=0.1 NMANAL=. TRUE. EKIN=1.0 HESS2=MIN
VEL(1)=0.0 0.0 -0.1128,
0.0 0.0 0.5213,
0.0 0.0 0.5213,
0.0 0.0 0.5213
CO(1)=0.000000000 0.000000000 0.0291576578
-0.4692651161 0.8127910232 -0.3097192193
-0.4692651161 -0.8127910232 -0.3097192193
0.9385302321 0.000000000 -0.3097192193 $END

----- hessian at the reference geometry, which is the
----- pyramidal minimum given as CO above.

$HESS2
...
$END
```

図14. アンモニア分子反転MD計算インプットファイル例

