



北海道大学

GRRM利用法講習会・新機能発表会
「GRRMチュートリアル2016」
(東京駅八重洲口前ダイヤ八重洲口ビルあすか会議室303D)

GRRM用 量子化学計算法

2016年7月11日

北海道大学 大学院理学研究院
化学部門 量子化学研究室

教授 武次 徹也

量子化学 百年の歴史

前期量子論： ミクロな領域の実験事実からの要請

- 1900 Planck エネルギー量子化
- 1905 Einstein 光電効果解釈(光の粒子性)
- 1913 Bohr 水素原子の発光スペクトル
- 1924 de Broglie 物質波の仮定
- 1926 Schrödinger 波動方程式(水素原子)

分子理論の発展
+ コンピュータの進展
+ 汎用プログラムの普及

量子力学の分子系への適用： 量子化学近似理論体系

- 1927 Born-Oppenheimer 近似(電子と核の運動の分離)
- 1928 Hartree 近似(独立電子近似)
- 1929 Slater 行列式(電子の反対称性)
- 1930 Hartree-Fock 法(微積分方程式)
(コンピュータの出現)
- 1951 Roothaan 法(基底関数展開→線形代数方程式)
- 1965-1971 藤永、Pople、Dunning 基底関数の提案

- ・電子相関の理論
- ・密度汎関数法
- ・QM/MM 法
- ・相対論的量子化学

量子化学分野のノーベル化学賞

- 1954 Pauling 量子力学に基づく**化学結合の理解**
- 1966 Mulliken **分子軌道の概念**の導入
- 1981 福井、Hoffmann 分子軌道に基づく**化学反応の理論**
- 1998 Pople, Kohn **量子化学計算の普及**(Gaussian、DFT)
- 2013 Karplus, Levitt, Warshel 複雑化学システムに対する**多階層モデル**の開発 (QM/MM)

理論化学・計算化学の役割

○ 分子理論のさらなる発展

- ・大規模系への展開 スーパーコンピュータの利用
- ・複雑系への展開 不均一系、界面、電極、固体表面、触媒、、
- ・精密さの探求 電子相関理論、超BO近似

○ 実験化学との連携（解釈から予測・先導へ）

○ 新概念の構築

電子状態理論と反応ダイナミクス

分子 Schrödinger 方程式

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi = H\Phi$$

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad \begin{array}{l} \underline{\text{Nuclei}} \\ \underline{\text{Electron}} \end{array}$$

$$\qquad\qquad\qquad = H_e$$

Born-Oppenheimer 近似

$$H_e\Psi_n^e = V_n^e\Psi_n^e$$

電子状態理論

電子 Schrödinger 方程式

$$H_n^{\text{BO}} = T_N + \underbrace{V_n^e}_{\text{電子状態理論}} + V_{NN}$$

$$\qquad\qquad\qquad = V_n^{\text{BO}}$$

振動 Schrödinger 方程式

$$H_n^{\text{BO}}\Psi_{n,m}^{\text{nuc}} = E_{n,m}\Psi_{n,m}^{\text{nuc}}$$

ポテンシャル
エネルギー曲面

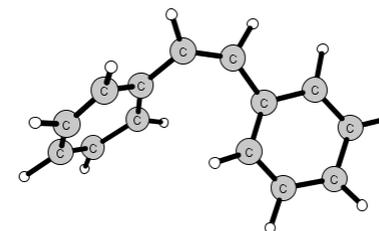
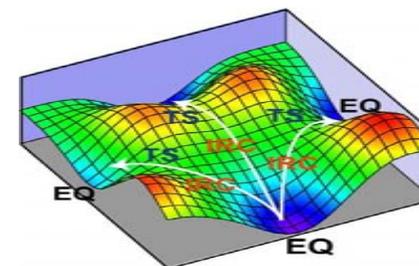
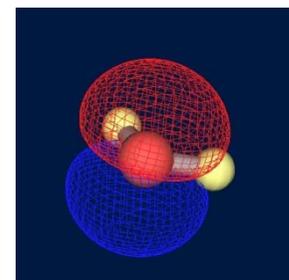
振動分光理論

原子核の
時間発展
方程式

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{X}} = -\nabla V_n^{\text{BO}} \quad (\text{古典})$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi_n^{\text{nuc}} = H_n^{\text{BO}}\Phi_n^{\text{nuc}} \quad (\text{量子})$$

反応ダイナミクス



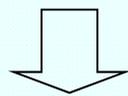
振動分光計算／ダイナミクス／反応経路探索

電子状態計算
より得られる

ポテンシャル曲面

の情報に
基づき計算

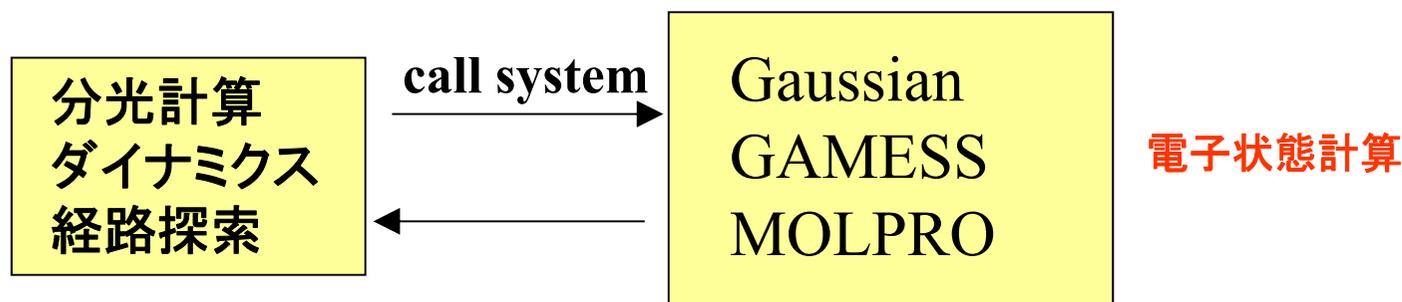
量子化学計算プログラムへの実装



外部プログラムとしての開発

input の作成、outputからのデータ読み込み

量子化学計算プログラムにより得られる
エネルギー、ポテンシャル勾配を利用



各種量子化学プログラムの特徴

GAUSSIAN

ユーザーフレンドリー
多配置波動関数 ×

Ab initio法・DFT法

エネルギー
ポテンシャル勾配
ヘシアン行列

GAMESS

プログラムに手を入れやすい
無料、多彩なオプション

解析微分 vs 数値微分

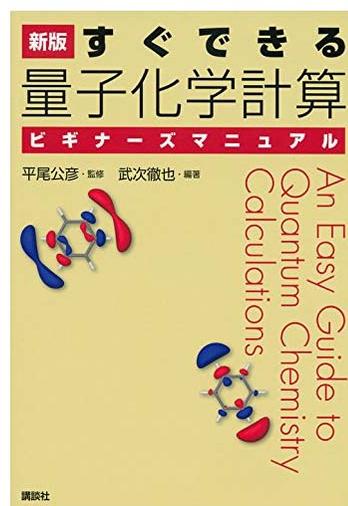
MOLPRO

精密計算、高速、電子状態
DFT ×、反応の解析 ×

構造最適化
遷移状態探索
固有反応座標
非調和振動数
ダイナミクス
励起状態
QM/MM
並列化

量子化学計算入門書

実験研究者をはじめとする
専門外の方への量子化学
計算の入門書。



講談社サイエンティフィク

2006年 旧版

2015年 新版

基礎概念、専門用語の説明
汎用プログラムの入手方法
計算入出力の見方
計算応用例
動画の作り方

Gaussian, GAMESS

非経験的分子軌道法

新版 すぐできる量子化学計算 目次

A章 量子化学の基礎知識

- A1. 分子軌道法とは何ですか？
- A2. ab initio 分子軌道法にはどのような方法がありますか？
- A3. 基底関数とは何ですか？
- A4. 密度汎関数法は分子軌道法とどこが違うのですか？
- A5. 量子化学計算では核の運動や温度はどうなっているのですか？
- A6. 並列計算について教えてください
- A7. スパコン「京」での量子化学計算について教えてください

B章 量子化学計算を始めてみよう

- B1. 量子化学計算を試してみたいのですが
- B2. どのような量子化学計算プログラムがありますか？
- B3. Gaussian について教えてください
- B4. 計算の実行方法を教えてください
- B5. 分子の初期座標の作り方を教えてください
- B6. Gaussian のインプット・アウトプットについて教えてください
- B7. 構造最適化の計算について教えてください
- B8. 振動数計算について教えてください
- B9. 量子化学計算における分子軌道の見方を教えてください
- B10. 分子の電子密度, 双極子モーメントや各原子の電荷が知りたい
- B11. 計算精度と計算時間の関係は？
- B12. エラーの意味と対処法を教えてください

C章 計算実践編

- C1. 構造最適化について教えてください
- C2. 構造最適化するときのコツについて教えてください
- C3. 構造最適化の細かいポイントについて
- C4. 基準振動解析とは何ですか？
- C5. 反応熱や反応速度の計算がしたいのですが
- C6. 初期分子軌道について教えてください
- C7. Gaussian にセットされていない基底関数を使うには？
- C8. 励起状態の計算方法と注意点を教えてください
- C9. 遷移状態の構造を求めたいのですが
- C10. 遷移状態を求める具体的手順を教えてください
- C11. 動力学計算への展開について教えてください

D章 役に立つポイント

- D1. 量子化学計算ではなぜ分子の対称性が重要なのでしょうか？
- D2. 電子状態のスピン対称性について教えてください
- D3. 計算する分子が大きい場合の注意点を教えてください
- D4. 数値計算精度を上げるためのキーワードを教えてください
- D5. 「大きさについて無矛盾」とはどういう意味ですか？
- D6. 相対論効果について教えてください
- D7. ポテンシャル曲面を調べると何が分かるのですか？
- D8. Gaussian ユーティリティの使い方について教えてください

E章 目的別対処法

- E1. IR やラマンのデータと計算結果を比較したいのですが
- E2. 分子間の相互作用エネルギーを求めたいのですが
- E3. 安定構造や遷移状態を系統的に探索する方法を教えてください
- E4. 光物性を計算してみたいのですが
- E5. NMR の化学シフトを計算したいのですが
- E6. 溶媒効果を取り入れたいのですがどうしたらよいでしょうか？
- E7. QM/MM 法, ONIOM 法について教えてください
- E8. 巨大な分子を計算する方法はありますか
- E9. 第一遷移金属の計算の手法と注意点を教えてください
- E10. 金属や金属酸化物の表面の計算がしたいのですが
- E11. 触媒反応の計算をしたいのですが
- E12. 錯体の計算をしたいのですが

F章 計算結果の可視化

- F1. 動画を作成してみたいのですが
- F2. 分子を見やすく表示したいのですが
- F3. 分子軌道を可視化したい
- F4. 分子振動のアニメーションを作成したい
- F5. 動力学計算のアウトプットから動画を作成するには
- F6. 分子を美しく描く方法を教えてください

G章 フリーソフトGAMESSの使い方と特徴

量子化学計算とは1

原子・分子を原子核と電子からなる系とみなす。

粒子間の**Coulomb力**のみ考えて**Hamiltonian**を書き下し、

Schrödinger方程式を解けば分子系のすべての物性が得られる。

$$H\Psi_n = E_n \Psi_n \quad H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$$

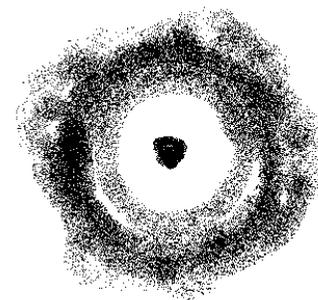
原子核と電子は質量が大きく異なるので、各自由度の方程式は分離できる。

まず原子核の位置を固定して電子Schrödinger方程式を解き、得られた

電子エネルギーに基づき原子核Schrödinger方程式を解く。

これを**Born-Oppenheimer近似**という。

$$H_e \Psi_n^e = V_n^e \Psi_n^e \quad H_e = T_e + V_{eN} + V_{ee}$$



量子化学計算とは2

電子Schrödinger方程式は**ab initio分子軌道法**により解かれる。

多電子系の波動関数として**分子軌道**の積を反対称化した**Slater行列式**を導入し、**変分原理**により分子軌道を決定する。

$$\Psi_1^e(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \approx \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) & \cdots & \varphi_{n/2}(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(\omega_n) & \cdots & \varphi_{n/2}(\mathbf{r}_n)\beta(\omega_n) \end{vmatrix} \quad f\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r})$$

分子軌道に対する**Hartree-Fock方程式**は、分子軌道を**基底関数**で展開し、展開係数を決める**Roothaan方程式**に還元して解かれている。

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \approx \sum_{k=1}^M C_{ki} \phi_k(\mathbf{r}) \quad \mathbf{FC}_i = \varepsilon_i \mathbf{SC}_i$$

量子化学計算とは3

基底関数は原子ごとにさまざまな質のものが用意されている。Hartree-Fock法は 電子 Schrödinger方程式を解く出発点となる近似法であり、より高精度な解を得るためには、**変分法**または**摂動法**により**電子相関**を取り込んだ**多電子波動関数**を選ぶ必要がある。

Ab initio分子軌道法のプログラムは汎用的なものがいくつか普及しているが、ユーザーは目的に応じて計算コストと計算精度を考慮しながら「多電子波動関数」と「1電子基底関数」を選択しなければならない。

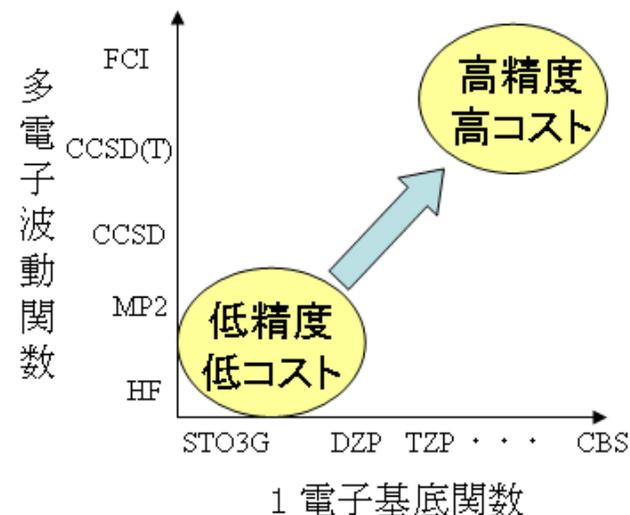


図. 量子化学計算の精度とコスト

電子状態、構造、振動、遷移状態、反応経路 の議論

Ab initio法 vs. Density Functional Theory

電子シュレディンガー方程式

Hartree-Fock法(独立電子近似)

$$\left(h(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} (1 - P_{12}) \chi_j(\mathbf{x}_2) \right) \chi_k(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_k \chi_k(\mathbf{x}_1)$$

Roothaan法(基底関数)

電子相関

MP2(摂動法)、CISD(配置間相互作用)、CCSD(coupled-cluster)
CASSCF(多配置SCF法)、CASPT2(多参照摂動法)

電子エネルギー: 電子密度の汎関数

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{eN}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]$$

Kohn-Sham 方程式

$$\left(h(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r})$$

交換・相関汎関数 (V_{XC})

DFT交換汎関数とHF交換エネルギーとの混成 (→ B3LYP)

基底関数とは

未知の関数(分子軌道関数)を既知の関数(基底関数)の線形結合で表現する

Linear Combinations of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals

原子ごとに基底関数を用意する

原子軌道: 内殻軌道、原子価軌道

原子価軌道は化学結合で重要 複数の基底関数を割り当てる

分極関数 化学結合をより柔軟に表現するため、一つ上の角運動量量子数の関数を割り当てる

diffuse関数 空間的に広がった電子が重要な場合に加える。
アニオン、Rydberg励起状態、分子クラスター

基底関数

Slater Type Function (STF) : $\exp(-\zeta r)$

水素原子の解

Gauss Type Function (GTF) : $\exp(-\alpha r^2)$

分子積分の計算 高速化

よく使われる基底関数系

Popleの基底関数

- STO-3G 1つの原子軌道を3つのGTFの線形結合で表現
- 6-31G 内殻軌道には6つのGTFの線形結合による1つの関数
原子価軌道には3つのGTFの線形結合、1つのGTFの2つの関数
- 6-31G** 6-31Gに加え、H原子にはp型分極関数、その他の原子にはd型関数分極関数を加える。
- 6-31++G** 6-31G**に加え、H原子にはs型diffuse関数、その他の原子にはs,p型diffuse関数を加える。

Dunningの基底関数

cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6..): correlation-consistent polarization valence X-zeta

電子相関エネルギーを見積もることを想定した階層的基底関数系

aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, 5, 6..): augmented cc-pVXZ

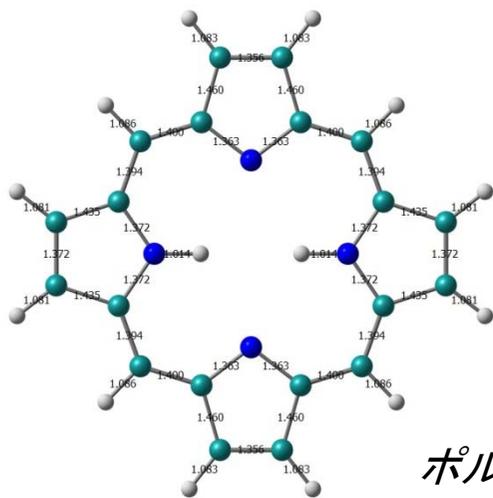
diffuse関数を追加

計算化学で何がわかるか

コンピュータの利用により...

分子の性質

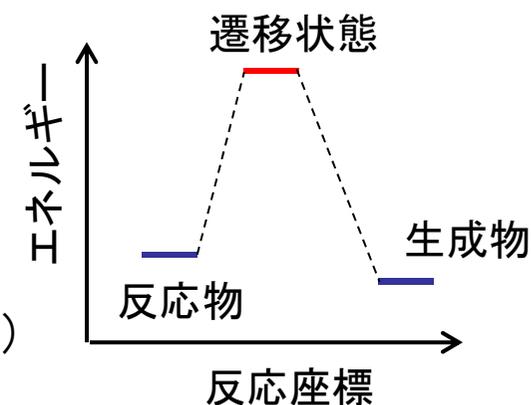
- 立体構造 (結合の長さ、角度)
- 分子軌道 (化学結合)
- 励起エネルギー
- 振動スペクトル



ポルフィリン
(数値は結合長)

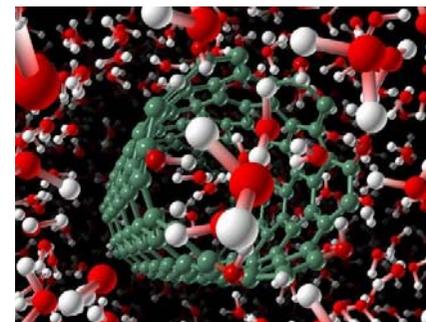
化学反応

- 遷移状態の分子構造
- 活性化エネルギー (反応障壁)
- 反応の道筋 (反応機構)
- 反応速度

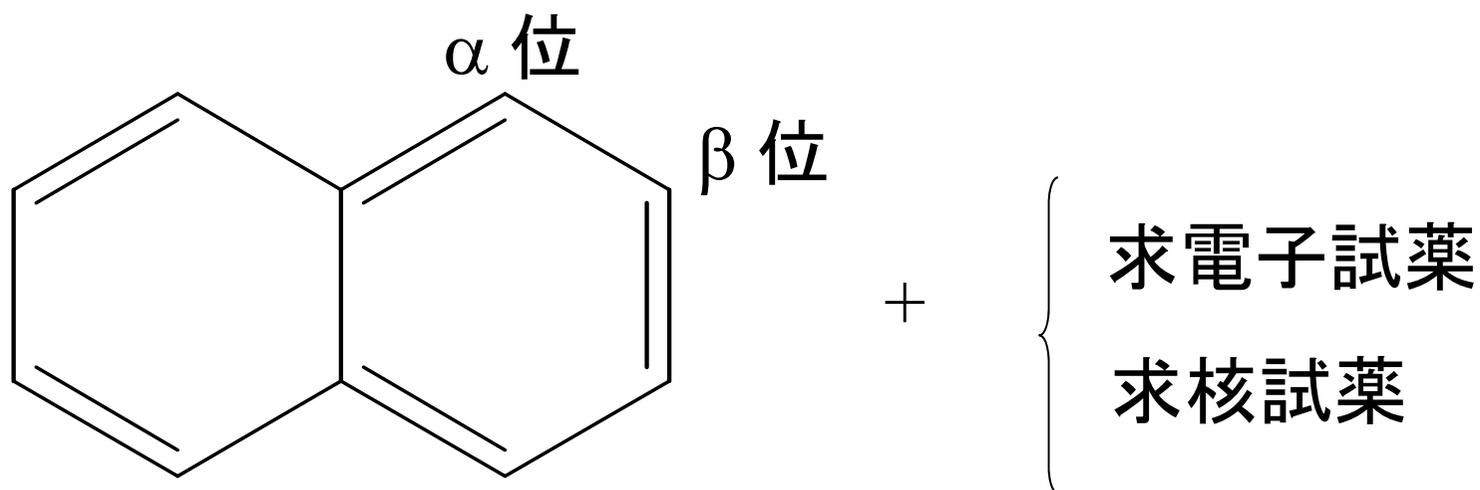


反応シミュレーション

- 分子の運動の様子
- 熱力学的物理量
- 相転移



ナフタレン分子の付加反応

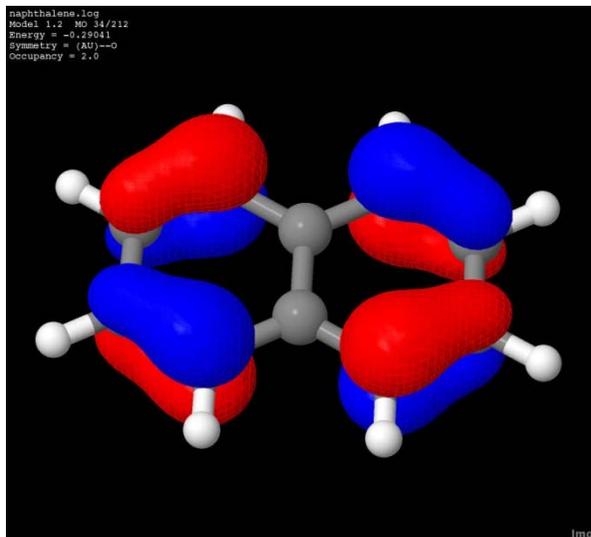


実験事実 → **必ず α 位に付加**

全電子密度は α, β 位で等価

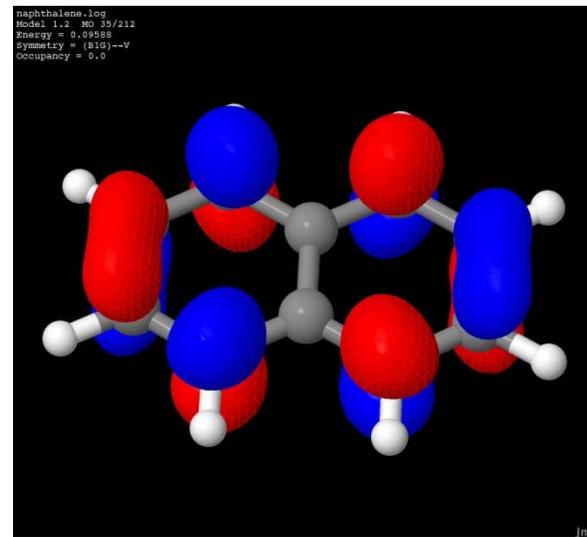
有機電子論の限界

ナフタレン分子の付加反応



最高占有軌道

HOMO

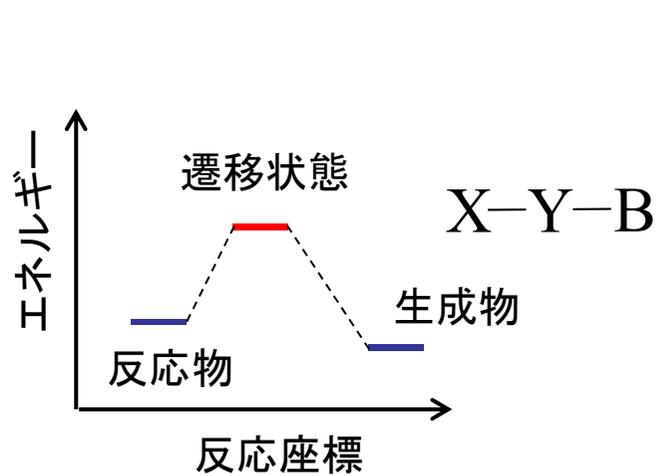
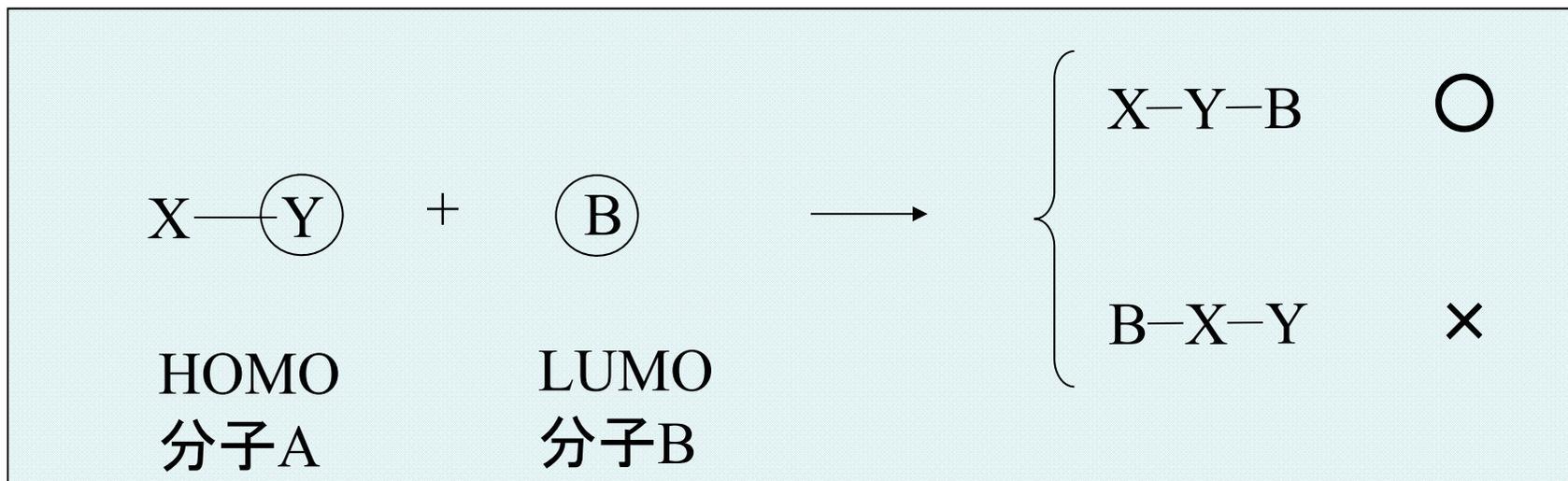


最低空軌道

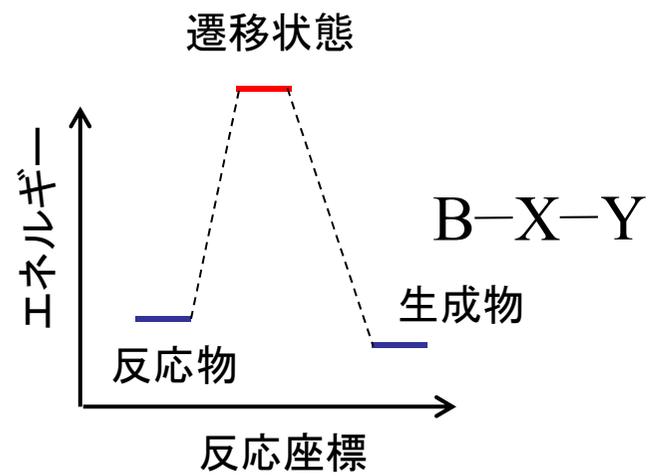
LUMO

フロンティア軌道理論 → HOMO, LUMOともに α 位が有利

HOMO-LUMO相互作用による反応予測



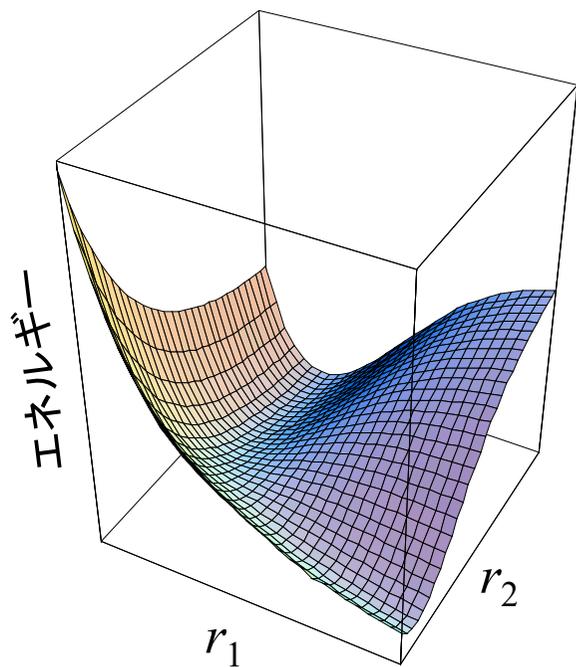
障壁低い



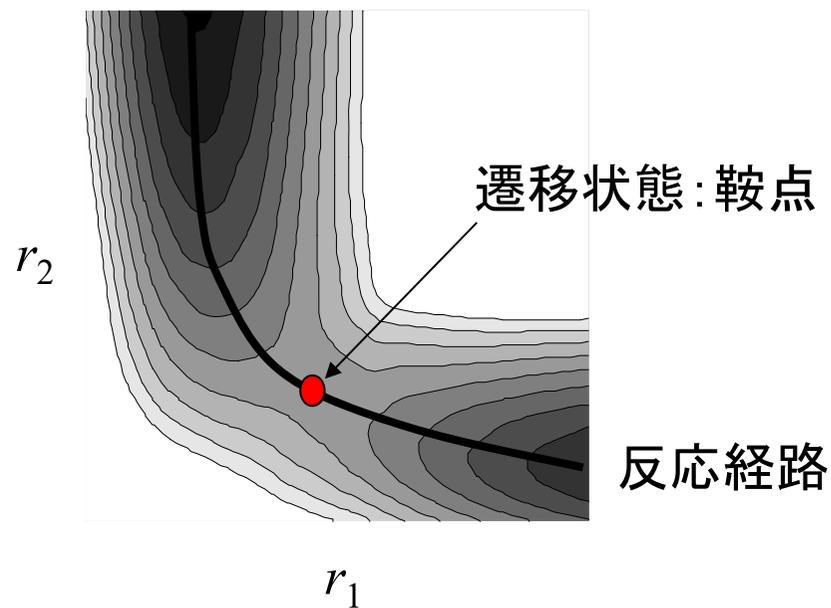
障壁高い

化学反応とポテンシャルエネルギー曲面

水素引き抜き反応（直線を保持して衝突）



ポテンシャル曲面



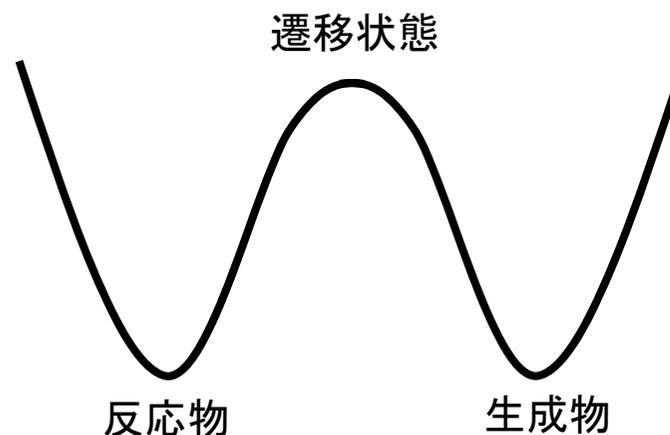
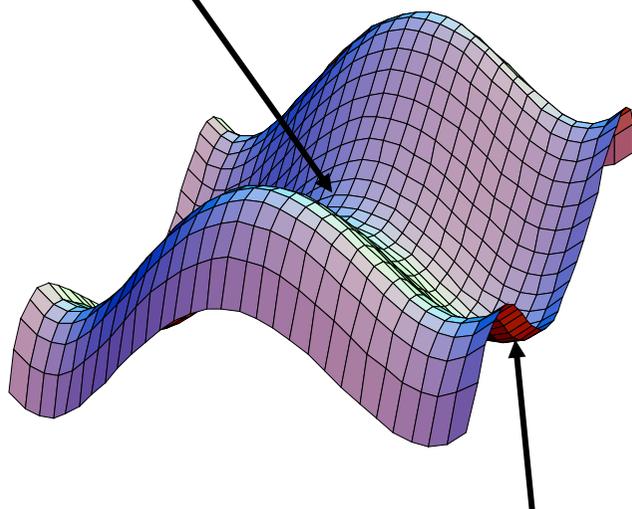
ポテンシャル等高線

遷移状態と反応経路

遷移状態
(鞍点)

ひとつの方向に関してエネルギー極大
他の方向に関しては、エネルギー極小

虚数の振動数1つ
実数の振動数 $3N-7$ 個



安定構造 すべての方向に関してエネルギー極小

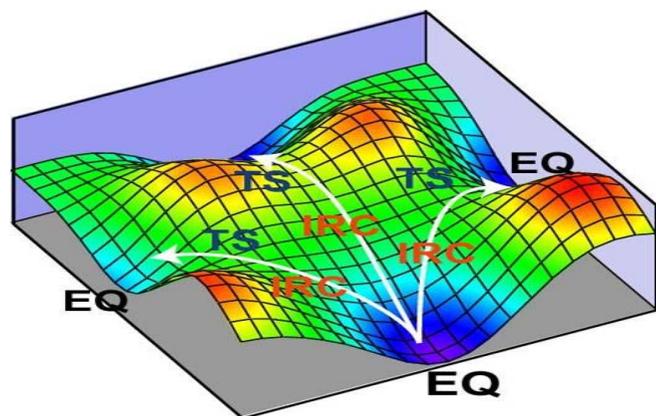
反応経路

遷移状態を通る最小エネルギー経路

固有反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate: IRC)

素反応は、ポテンシャル曲面上の1つの極小点(反応物)から、鞍点(遷移状態)を越え、別の極小点(生成物)へと至る過程。

固有反応座標(IRC)は、素反応に対し極小点、鞍点、別の極小点をつなぐ最小エネルギー経路として数学的に定義され、ポテンシャル曲面の形状で決まる仮想的な静的反応経路。

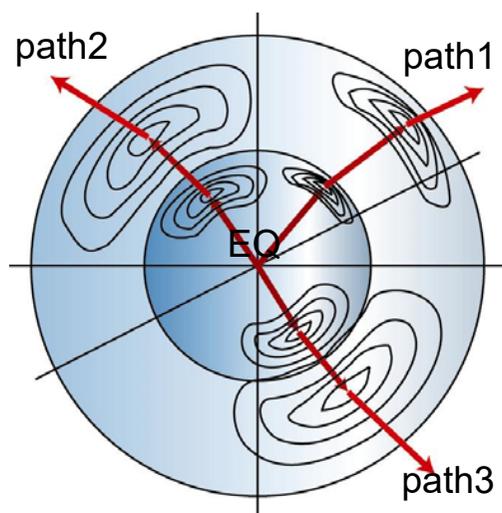


- ・反応進行に伴う各原子の動き → 直観的描像
- ・反応障壁 → 反応のしやすさ、反応速度の見積もり
- ・反応経路に沿った電子波動関数の変化 → 反応機構
- ・反応ダイナミクスを理解する上での出発点

GRRM: Global Reaction Route Mapping

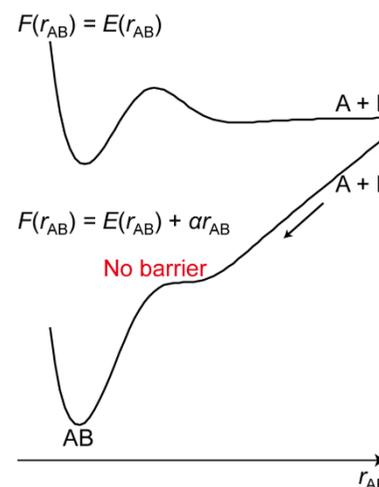
遷移状態構造を網羅探索

→ 想定した反応機構の確認ではなく
未知の反応機構の解明と予測へ



安定構造から
非調和下方歪みの
方向をたどって
遷移状態へ

[A → X (+ Y)](異性化・分解)型経路の自動探索 (2004年)
大野公一、前田理
非調和下方歪み追跡(ADDF)法



人工力を加えて
ポテンシャル曲面を
改変し、最適化計算に
より遷移状態へ

[A + B → X (+ Y)](合成)型経路の自動探索 (2010年)
前田理、諸熊奎治
(多成分)人工力誘起反応(MC-AFIR)法

[A → X (+ Y)](異性化・分解)型経路の自動探索 (2014年)
前田理、武次徹也、諸熊奎治
(単成分)人工力誘起反応(SC-AFIR)法