OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	非経験的分子軌道法プログラムAMOSSの利用法
Author(s)	遠藤, 勝義
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1995, 97, p. 13-24
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/66110
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

非経験的分子軌道法プログラム AMOSS の利用法

大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻
遠藤勝義

1. はじめに

現在、あらゆる分野において極限を目指す先端技術と称されるものは、原子単位の制御を問題とし、その技術を支配する物理現象を電子の挙動から理解する努力が払われるようになってきている。このような、電子の挙動を理論的に把握するには、量子力学の第一原理に基づく電子状態の計算が不可欠である[1)]。特に、量子化学の分野では、計算機の性能の飛躍的な進歩と相まって、電子状態を厳密に計算できる有効な方法として、非経験的（ab initio）分子軌道法のプログラムが開発され、物性予測や材料設計、プロセス設計など多方面に適用されつつある。

ここでは、大阪大学大型計算機センターの SX-3 の SUPER-UX（UNIX）上で利用できる非経験的分子軌道法のプログラムの一つである日本電気株式会社製の AMOSS[2,3)]の利用方法について説明する。

AMOSS は、「Ab initio Molecular Orbital System for Supercomputers」の頭文字をとって名付けられている。分子軌道法は、量子力学の Schrodinger 波動方程式を出発点とした近似理論計算の一つであり、分子の電子状態・物理的性質・化学的性質・安定構造・遷移状態の構造等の解明に役立つ。また、非経験的とは、計算上現れる積分を実験値等により決められたパラメータを用いて評価することなく、すべて数式通りに計算することを意味する。したがって、非経験的分子軌道法の計算は、計算化学の分野の中でもコンピュータの演算能力を最も必要とする理論計算である。

非経験的分子軌道法の計算にはいくつかの近似レベルがあり、それは採用した波動関数の種類とそれを組み立てる分子軌道の種類および基底関数系[4)]の精度に依存する。一般に、近似のレベルが高い計算ほど実験値により近い値が得られる。しかし、近似のレベルが上がれば、計算時間と記憶容量をより多く必要とする。したがって、目的に合った計算手法を選択し、その計算精度を充分に理解した上で計算結果の解釈をすることが重要である。詳細については他の成書[5~8)]を参考にして頂きたい。

なお、原稿を書いている時点では、AMOSS リリース 2.0 が稼働しているが、同時に機能が強化されたリリース 3.0 のインストール作業が行なわれているという微妙な状況である。リリース 3.0 では、構造最適化と計算結果の可視化の部分の機能が強化されると知らされている。したがって、構造最適化と計算結果の可視化の詳細については、リリース 3.0 が利用できるようになってから紹介したい。

2. AMOSS のシステム構成と機能

AMOSS は、スーパーコンピュータ SX-3 とグラフィックスワークステーションとのネットワーク環境のもとで動作するシステムである。SX-3 では、AMOSS の分子軌道計算を行ない、

グラフィックスワークステーションでは、AMOSS のポストプロセッサ部が稼働し、計算結果の可視化が可能である。

AMOSS のデータの流れとしては、まず SX-3 に利用者が作成した標準入力データを入力し計算を実行すると、標準出力データと計算結果の可視化に必要な CG データが出力されることになる。この CG データを、ftp を用いてグラフィックスワークステーションに転送することによって、分子軌道計算結果の可視化が実行できる。以下に、AMOSS の機能を列記しておく。

(1)SCF（Self-Consistent Field、自己無撞着場）の計算

以下の波動関数について SCF 計算が可能である。

・RHF（Restricted Closed-shell Hatree-Fock、制限閉殻 HF）
閉殻電子配置の一重項状態。

・ROHF（Restricted Open-shell Hatree-Fock、制限開殻 HF）
任意の開殻電子配置の high spin 状態、および二つの開殻軌道を持つ電子配置の一重項状態。

・UHF（Unrestricted Hatree-Fock、非制限 HF）

全エネルギー、MO（Molecular Orbital、分子軌道）係数、軌道エネルギーが得られる。

(2)相関エネルギー

M φ ller-Plesset ２次摂動論による相関エネルギーの計算が、RHF，ROHF，UHF 波動関数の SCF 計算で可能である。

(3)構造最適化

解析的 gradient を用いて、エネルギー曲面上の極小点（安定構造）の探索ができる。また、以下の２種類の構造最適化が可能である。

・全体構造最適化
分子構造全体を直交座標にて最適化する。

・部分構造最適化
分子構造の一部の内部座標を固定して、それ以外の部分を最適化する。

(4)積分

s,p,d 型 CGTO（Contracted Gaussian-Type Obital）に関して積分計算する。d 型 CGTO は６成分で扱う。

また、ECP（Effective Core Potential、有効内殻ポテンシャル）法が、RHF，ROHF，UHF 波動関数の SCF 計算で可能である。

(5)電気多重極子モーメント

双極子モーメント、４重極子モーメント、８重極子モーメントの計算が可能である。

(6)ポピュレーション解析

Mulliken ポピュレーション解析、Löwdin ポピュレーション解析、Huzinaga ポピュレーシ

ョン解析の計算が可能である。

(7)標準に用意されている基底関数系ファイル

AMOSS 分子軌道計算部が提供している基底関数系は、基底関数系ファイルに納められている。また、基底関数系ファイルには、通常の基底関数系と ECP の基底関数系が納められている。

用意されている通常の基底関数系は、STO-nG（n=3,4,5,6）と 3-21G、4-31G、6-31G、MINI-3、MINI-4、MIDI-3、MIDI-4 である。

3. 実行の方法

ここでは、利用者が SX-3 にログインしてバッチリクエストする場合を説明する。バッチリクエストとは、いくつかのコマンドの一括処理を依頼するリクエストのことである。利用者からのバッチリクエストはバッチキューに一旦溜められ、順番に実行される。バッチリクエスト用のシェルスクリプトファイルを、ファイル名"jamoss"とし、以下のように作成したとする。標準入力ファイルを"~/endo/atxt/hf.d"に準備し、"jamoss"を実行すれば、"~/endo/atxt/hf.out"に標準出力ファイルが出力される。

```
#
# @$-q v
# @$
#
setenv F_UFMTIEEE 60
setenv F_UFMTADJUST NO
setenv LM /usr/local/amoss/amoss
setenv DAT ~/endo/atxt/hf.d
setenv OUT ~/endo/atxt/hf.out
$LM < $DAT > $OUT
```

図 1　バッチリクエスト用のシェルスクリプトファイルの例

第２行目

バッチキュー"v"に投入する。

第５～６行目

分子グラフィックス用ファイルを作成する場合に限り、指定する必要がある。

第８行目

標準入力ファイルの指定

第９行目
　標準出力ファイルの指定

実行時は、以下のように上記のシェルスクリプトファイル"jamoss"を qsub コマンドで投入する。

　　％　qsub jamoss

4. 標準入力ファイルの書き方

HF 分子の分子軌道計算を、核固定で制限閉殻 Hartree-Fock 法で計算する場合を例にとり標準入力ファイルの作成方法について説明する。まず、標準入力ファイル"hf.d"を図２に示す。
以下に、標準入力ファイルの内容について説明する。

(1)タイトルグループ（$TITLE）

第１～５行目
　記述された文字が、標準出力ファイルに出力される。

(2)分子軌道計算制御グループ（$AMOSS）

第８行目
　継続計算処理をしない。継続入出力をする場合は、”RESTART=C-C”。
第９行目
　FIX：核固定で計算する。
　RHF：制限閉殻 Hartree-Fock 法で計算する。
第１１行目
　分子軌道計算部 CG ファイルを作成する。
第１２行目
　分子軌道計算部 CG ファイルのディレクトリ名の指定
第１３行目
　分子軌道計算部 CG ファイルのファイル名の指定
第１５行目
　基底関数系ファイルのディレクトリ名の指定
第１６行目
　基底関数系ファイルのファイル名の指定

(3)RHF 計算制御グループ（$RHF）

第２０行目
　SCF の最大繰返し回数を 40 にする。
第２１行目
　分子軌道初期値を一般化基底拡張 Hückel 法で求める。
第２２行目
　分子軌道（MO）の収束判定条件

```
$TITLE
            HF   FIX,RHF   STO-3G   CG-output
            Dipole Moment
            Mulliken Population Analysis
$END

$AMOSS
        RESTART=N-N
        RUNTYPE=(FIX,RHF)

        GRAPHICS=YES
        GRAPHDIR=/home/ccsx3/user2/0000000/endo/atxt
        GRAPHFILE=hf

        BASISDIR=/usr/local/amoss
        BASISFILE=BASISFILE
$END

$RHF
        MAXCYC=40
        GUESS=GBE
        SCFCONV=1.0D-5
        ERITHRES=1.0D-8
$END

$EMOM
        MAXPOLE=DIPOLE
        CENTER=CHARGE
$END

$POP
        MULLIKEN=CROSS
$END

$PRINT
        JOB=(-LOGO,+ECHO)
$END

$GEOM
        UNIT=ANG
    F     0.0000000        0.000000        0.0000000
    H     0.9170000        0.000000        0.0000000
$END

$BASIS
        DEFAULT=STO-3G
$END
```

図 2　HF 分子の標準入力ファイルの例（第 12 行目 0000000 は各自の課題番号）

第２３行目
電子間反発積分のしきい値

(4)多重極子モーメント計算制御グループ（$EMOM）

第２７行目
双極子モーメントを計算する。
第２８行目
多重極子モーメントの中心の指定

(5)ポピュレーション解析計算制御グループ（$POP）

第３３行目
Mulliken のポピュレーション解析に従って、Atomic Charge と Occupancy,Valency, Bond order,軌道間のポピュレーションを計算する。

(6)標準出力制御グループ（$PRINT）

第３６行目
-LOGO：ロゴを出力しない。
+ECHO：入力データイメージを出力する。

(7)座標入力グループ（$GEOM）

第４０行目
長さの単位をオングストロームにする。
第４１行目
ここでは、原子の座標を XYZ で指定しているが、Z-matrix 入力も可能である。H 原子は(0.000,0.000,0.000)、F 原子は(0.917,0.000,0.000)に配置する。

(8)基底関数系入力グループ（$BASIS）

第４６行目
基底関数系として、基底関数系ファイルに準備された STO-3G を選ぶ。

5. 標準出力ファイルの例

標準入力ファイル"hf.d"を作成した後、前述の"jamoss"を実行した場合の標準出力ファイルを以下に示す。

```
******** AMOSS_R2.0  START ****************************************************
*                                                                              *
*                                                                              *
*              HF  FIX,RHF  STO-3G  CG-output                                  *
*              Dipole Moment                                                   *
*              Mulliken Population Analysis                                    *
*                                                                              *
*                                              DATE : 95-08-11   TIME : 21:55:01 *
*******************************************************************************
```

```
=====================================================================

                        INPUT  DATA  ANALYSIS

=====================================================================
```

```
>>>  INPUT DATA  ECHO  <<<

$TITLE
            HF  FIX,RHF  STO-3G  CG-output
            Dipole Moment
            Mulliken Population Analysis
$END

$AMOSS
        RESTART=N-N
        RUNTYPE=(FIX,RHF)

        GRAPHICS=YES
        GRAPHDIR=/home/ccsx3/user2/0000000/endo/atxt
        GRAPHFILE=hf

        BASISDIR=/usr/local/amoss
        BASISFILE=BASISFILE
$END

$RHF
        MAXCYC=40
        GUESS=GBE
        SCFCONV=1.0D-5
        ERITHRES=1.0D-8
$END

$EMOM
        MAXPOLE=DIPOLE
        CENTER=CHARGE
$END

$POP
        MULLIKEN=CROSS
$END

$PRINT
        JOB=(-LOGO,+ECHO)
$END

$GEOM
        UNIT=ANG
    F     0.0000000      0.000000       0.0000000
    H     0.9170000      0.000000       0.0000000
$END

$BASIS
        DEFAULT=STO-3G
$END
```

```
>>>  $AMOSS  OPTIONS  <<<

RUNTYPE (NUC)   =          FIX
        (ELE)   =          RHF

RUNMODE         =       NORMAL   (DEFAULT)
RESTART         =          N-N
GRAPHICS        =          YES
INTMODE         =       DIRECT   (DEFAULT)
OVLOUT          =           NO   (DEFAULT)
HCROUT          =           NO   (DEFAULT)
ERICONT         =           NO   (DEFAULT)
CGFILE  DIR     = /home/ccsx3/user2/f61212k/endo/atxt

CGFILE  FILE    = hf

BASIS SET DIR   = /usr/local/amoss

BASIS SET FILE  = BASISFILE
```

```
   TIME            =        10800   (DEFAULT)


>>>  $PRINT  OPTIONS  <<<

   PRLEVEL  =       0   (DEFAULT)
     JOB    =       0   (DEFAULT)  : SW = (-LOGO,+ECHO                                )
     INPUT  =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     BASIS  =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     GEOM   =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     OPT    =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     RHF    =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     ROHF   =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     UHF    =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     MP2    =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )
     INT    =       0   (DEFAULT)  : SW = (                                           )


>>>  $FIX    OPTIONS  <<<
   INGEOM     =          GEOM    (DEFAULT)


>>>  $GEOM  OPTIONS  <<<
   UNIT         =         ANG


>>>  INPUT GEOMETRY    ( LENGTH : ANGSTROMS       ANGLE : DEGREES    CHARGE : ATOMIC UNIT  )  <<<

 CENTER      CHARGE    REF1        LENGTH/X    REF2        ANGLE/Y    REF3      DIHEDRAL/Z
-------------------------------------------------------------------------------------------
 F                                 0.000000                0.000000              0.000000
 H                                 0.917000                0.000000              0.000000


>>>  CARTESIAN  COORDINATES    ( LENGTH : ANGSTROMS       CHARGE : ATOMIC UNIT  )  <<<

 NO.  CENTER    CHARGE          X             Y             Z             BASIS SET
-------------------------------------------------------------------------------------
   1  F          9.000       0.000000      0.000000      0.000000            1
   2  H          1.000       0.917000      0.000000      0.000000            2


>>>  BASIS SET  <<<

  DEFAULT  :  STO-3G
 NO.  NAME   BASIS SHELL     SCALE       EXPONENTS          COEFFICIENTS
-------------------------------------------------------------------------------------------
   1  F      STO-3G
                 1S        8.650    0.2227660584D+01    0.1543289673D+00
                                    0.4057711562D+00    0.5353281423D+00
                                    0.1098175104D+00    0.4446345422D+00

                 2S        2.550    0.2581578398D+01   -0.5994474934D-01
                                    0.1567622104D+00    0.5960385398D+00
                                    0.6018332272D-01    0.4581786291D+00

                 2P        2.550    0.9192379002D+00    0.1623948553D+00
                                    0.2359194503D+00    0.5661708862D+00
                                    0.8009805746D-01    0.4223071752D+00

   2  H      STO-3G
                 1S        1.240    0.2227660584D+01    0.1543289673D+00
                                    0.4057711562D+00    0.5353281423D+00
                                    0.1098175104D+00    0.4446345422D+00


>>>  $RHF  OPTIONS  <<<
```

```
GUESS      =          GBE
DIISSIZE   =            8   (DEFAULT)
MAXCYC     =           40
SCFCONV    = MO     =   1.0000D-05
             ENERGY =   1.0000D+40   (DEFAULT)
ERITHRES   =   1.0000D-08
ION        =            0   (DEFAULT)
DIISCONT   =           NO   (DEFAULT)
FSHIFT     =           NO   (DEFAULT)
SHIFTER    =   5.0000D-02   (DEFAULT)
MOSPLIT    =           NO   (DEFAULT)
```

```
>>>  $POP  OPTIONS  <<<

     MULLIKEN   =        CROSS
     LOWDIN     =           NO   (DEFAULT)
     HUZINAGA   =           NO   (DEFAULT)
```

```
>>>  $EMOM  OPTIONS  <<<

     MAXPOLE    =       DIPOLE
     CENTER     =       CHARGE
```

```
>>>  MOLECULAR SIZE INFORMATION  <<<

  NUMBER OF COORDINATES     :     2
  NUMBER OF ATOMS           :     2
  NUMBER OF POINT CHARGES   :     0
  NUMBER OF DUMMY NUCLEI    :     0
  NUMBER OF ATOMIC ORBITALS :     6
  NUMBER OF ELECTRONS       :    10
```

```
>>>  MEMORY SIZE  <<<

                  REAL*8 (DW)       INTEGER (W)      CHARACTER (*22)   CHARACTER (*128)
-------------------------------------------------------------------------------------------
  AVAILABLE        6000000           4000000              4000                 30
  TOTAL            6000000              4790                22                  3
```

========== END OF INPUT DATA ANALYSIS ==========

==========

START OF RHF CALCULATION

==========

```
>>>  SCF OPTIONS  <<<

     SCFTYPE     :  SCF TYPE                      =          RHF
     ION         :  NET CHARGE                    =            0
     OPEN        :  NUMBER OF OPEN SHELL          =            0
     MULT        :  MULTIPLICITY                  =            1
     GUESS       :  INITIAL GUESS MO              =          GBE
     DIISSIZE    :  DIIS INTERPOLATION SPACE SIZE =            8
     DIISCONT    :  DIIS CONTINUATION OPTION      =           NO
     FSHIFT      :  SHIFT OR NOT SHIFT F-MATRIX   =           NO
     MAXCYC      :  MAX. LIMIT FOR SCF CYCLE      =           40
     SCFCONV(MO) :  CONVERGENCE CRITERIA : MO     =   1.0000D-05
     SCFCONV(ENE):  CONVERGENCE CRITERIA : ENERGY =   1.0000D+40
     ERITHRES    :  THRESHOLD FOR ERI             =   1.0000D-08
```

----- RESTRICTED HARTREE-FOCK SCF CALCULATION -----

CYCLE	TOTAL ENERGY	ELECTRONIC ENERGY	DIFFERENCE	CONVERGENCE
1	-98.3033310003	-103.4970008378	-103.4970008378	0.27044D+00
2	-98.5350879506	-103.7287577881	-0.2317569503	0.70498D-01

3	-98.5557179962	-103.7493878338	-0.0206300457	0.28057D-02	
4	-98.5557744170	-103.7494442545	-0.0000564207	0.63385D-03	
5	-98.5557771133	-103.7494469509	-0.0000026964	0.41261D-05	=== CONVERGED ===

----- END OF SCF CYCLE ------

CONVERGED (NUMBER OF CYCLES = 5)

NUMBER OF ELECTRON REPULSION INTEGRALS = 83.

>>> MOLECULAR DATA <<<

NUMBER OF NUCLEI	=	2
NET CHARGE	=	0
MULTIPLICITY	=	1
NUMBER OF ORBITALS	=	6
CLOSED	=	5
OPEN	=	0
VIRTUAL	=	1
NUMBER OF ELECTRONS	=	10

>>> MOLECULAR ENERGY <<<

	ATOMIC UNIT	KJ/MOL	EV
TOTAL ENERGY	-0.985557771133D+02	-0.258758192811D+06	-0.268184067334D+04
ELECTRONIC	-0.103749446951D+03	-0.272394172969D+06	-0.282316770076D+04
NUCLEAR REPULSION	0.519366983751D+01	0.136359801584D+05	0.141327027417D+03

>>> MOLECULAR ORBITALS AND ORBITAL ENERGIES <<<

			1	2	3	4	5	6
NO.	CENTER	CGTO	-0.2587984D+02	-0.1474232D+01	-0.5811151D+00	-0.4570066D+00	-0.4570066D+00	0.6340509D+00
1	1 F	1S	-0.9948266756	-0.2410087159	-0.0779583973	0.0000000000	0.0000000000	0.0795614096
2		2S	-0.0229880449	0.9368260347	0.4331280879	0.0000000000	0.0000000000	-0.5571246181
3		2PX	-0.0030343662	0.0876766955	-0.6988194743	0.0000000000	0.0000000000	-0.8269798491
4		2PY	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0010844355	-0.9999994120	0.0000000000
5		2PZ	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.9999994120	0.0010844355	0.0000000000
6	2 H	1S	0.0060134861	0.1542822487	-0.5283179428	0.0000000000	0.0000000000	1.0883910115

========== END OF RHF CALCULATION ==========

==========

MOLECULAR PROPERTIES

==========

ELECTRIC MULTIPOLE MOMENT

>>> DIPOLE MOMENT <<<

		DEBYE	ATOMIC UNIT	1.0E-29 (COULOMB*METER)
X	=	1.261961780089	0.496490073252	0.420942054426
Y	=	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
Z	=	0.000000000000	0.000000000000	0.000000000000
TOTAL	=	1.261961780089	0.496490073252	0.420942054426

CENTER UNIT : ANGSTROMS

(0.091700 0.000000 0.000000)

POPULATION ANALYSIS

>>> MULLIKEN POPULATION ANALYSIS <<<

NO.	ATOM	CHARGE	ORBITAL	OCCUPANCY
1	F	9.2043	1S	1.9991
			2S	1.9469
			2PX	1.2583
			2PY	2.0000
			2PZ	2.0000
2	H	0.7957	1S	0.7957

TOTAL CHARGE = 10.0000

VALENCY AND BOND ORDER

NO.	ATOM	1 F	2 H
		0.9583	0.9583
1	F		0.9583
2	H	0.9583	

NO.	CENTER	ORBITAL	1	2	3	4	5	6
1	1 F	1S	3.9963	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0011
2		2S	0.0000	3.7905	0.0394	0.0000	0.0000	0.0639
3		2PX	0.0007	0.0394	1.5833	0.0000	0.0000	0.8932
4		2PY	0.0000	0.0000	0.0000	4.0000	0.0000	0.0000
5		2PZ	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	4.0000	0.0000
6	2 H	1S	0.0011	0.0639	0.8932	0.0000	0.0000	0.6332

========== END OF MOLECULAR PROPERTIES ==========

```
******** AMOSS_R2.0  TERMINATION  ************************************************
*                                                                                *
*          RETURN CODE  =           0                                            *
*                                                                                *
*          CPU TIME     =  2.09547651D+00 SEC                                   *
*                                                                                *
*                                                DATE : 95-08-11   TIME : 21:55:11 *
**********************************************************************************
```

6. おわりに

本稿では、AMOSSによる分子軌道計算に必要な最小限のことだけを述べた。したがって、有効内殻ポテンシャル法や構造最適化、計算結果の可視化については充分に説明できていない。これは、リリース3.0で強化されるという最初に説明した理由もあるため、次の機会に述べるということで御容赦願いたい。

なお、AMOSS を用いた研究成果を公表する場合は、日本電気株式会社製プログラムのAMOSSを利用したことを明記して頂きたいとのことである。

最後に、AMOSS を利用するにあたり、適切な御意見・御協力を頂いた日本電気株式会社基礎研究所探索研究部 高田俊和氏、望月祐志氏、岡本穏治氏に心から感謝いたします。

参考文献

1) 森 勇藏：これからの精密工学と電子論，精密工学会誌，59,6(1993)869.
2) GUY42-1 SX システムソフトウェア SUPER-UX 分子軌道計算システム AMOSS 利用の手引＜分子軌道計算編＞，日本電気(1994)
3) GUY43-1 SX システムソフトウェア SUPER-UX 分子軌道計算システム AMOSS 利用の手引＜ポストプロセッサ編＞，日本電気(1994)
4) S.Huzinaga：Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier(1984)
5) 大岩正芳：初等量子化学－その計算と理論 第2版，化学同人(1988)
6) 大野公一：量子物理化学，東京大学出版(1989)
7) 足立裕彦：量子材料化学入門－DV-X α法からのアプローチ，三共出版(1991)
8) A.Szabo, N.S.Ostlund 著，大野公男，阪井健男，望月祐志訳：新しい量子化学 上下，東京大学出版(1989)