



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	<a href="https://hdl.handle.net/11094/66110">https://hdl.handle.net/11094/66110</a>
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<sup>1)</sup>。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<sup>2,3)</sup>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<sup>4)</sup>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、近似のレベルが上げれば、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、その計算精度を十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<sup>5-8)</sup>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

Møller-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 Orbital) 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

ヨ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_UFMTIEEEE 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 1 1 行目

分子軌道計算部 CG ファイルを作成する。

第 1 2 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 1 3 行目

分子軌道計算部 CG ファイルのファイル名の指定

第 1 5 行目

基底関数系ファイルのディレクトリ名の指定

第 1 6 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 2 0 行目

SCF の最大繰返し回数を 40 にする。

第 2 1 行目

分子軌道初期値を一般化基底拡張 Hückel 法で求める。

第 2 2 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      0.000000      0.000000      0.000000
      H      0.917000      0.000000      0.000000
$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 2 3 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 (SEMOM)**

第 2 7 行目

双極子モーメントを計算する。

第 2 8 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 (SPOP)**

第 3 3 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 (SPRINT)**

第 3 6 行目

-LOGO : ログを出力しない。

+ECHO : 入力データイメージを出力する。

**(7)座標入力グループ (SGEOM)**

第 4 0 行目

長さの単位をオングストロームにする。

第 4 1 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 (SBASIS)**

第 4 6 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。



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 =

>>> \$FLX 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
DISSIZE    =          8 (DEFAULT)
MAXCYC     =          40
SCFCNV     = MO      = 1.0000D-05
            ENERGY = 1.0000D+40 (DEFAULT)
ERITHRES   = 1.0000D-08
ION        =          0 (DEFAULT)
DISSCONT   =          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
DISSIZE    : DIIS INTERPOLATION SPACE SIZE =          8
DISSCONT   : DIIS CONTINUATION OPTION =          NO
FSHIFT     : SHIFT OR NOT SHIFT F-MATRIX =          NO
MAXCYC     : MAX. LIMIT FOR SCF CYCLE =          40
SCFCNV(MO) : CONVERGENCE CRITERIA : MO = 1.0000D-05
SCFCNV(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 <<<

NO.	CENTER	CGTO	1	2	3	4	5	6
			-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

	1 F	2 H
NO. ATOM	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十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、岡本穩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  $\alpha$ 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)