

量子化学計算ソフト
Gaussian 98 利用の手引き

2002年9月
上智大学電子計算機センター

このテキストは，上智大学理工学部化学科高橋和夫先生，久世信彦先生のご協力により作成されました。この場をお借りして，厚く御礼申し上げます。

目次

第 1 章 はじめに	1
第 2 章 Gaussian 98 の概要	2
2.1. 計算原理 (<i>ab initio</i> 法)	2
2.1.1. Born-Oppenheimer 近似	2
2.1.2. Hartree-Fock 近似と SCF 法	3
2.1.3. 電子相関と Møller-Plesset の摂動論	5
2.1.4. 基底関数と基底セットについて	6
2.2. Gaussian 98 を用いて何ができるのか	7
第 3 章 Gaussian 98 の基本的な使い方	8
3.1. 入力ファイルの作成	8
3.1.1. 一点エネルギー計算の具体例	8
3.1.2. 構造最適化と振動計算の具体例	10
3.1.3. 計算レベル	11
3.1.4. 基底セット	11
3.1.5. 座標の入力 (Z-matrix)	12
3.1.6. 分子の対称性	14
3.1.7. ダミー原子	15
3.1.8. 構造パラメータの初期値	16
3.1.9. 完全最適化と部分最適化	16
3.1.10. 高精度の計算を効率よく行うために	17
3.2. Gaussian 98 の実行	19
3.2.1. ジョブの投入	19
3.2.2. ジョブの状態表示とキャンセル	21
3.3. 出力ファイルの解釈	22
3.3.1. Gaussian 98 のリンクー覧	22
3.3.2. 一点エネルギー計算の結果	24
3.3.3. 構造最適化の結果	29
3.3.4. 振動計算の結果	33
3.3.5. 計算結果の可視化	37
3.3.6. クイックチェック	38

第 4 章	トラブルシューティング	39
Q-1.	ジョブの投入後，まもなくしてエラーで計算が停止してしま います。出力ファイルは一応できているのですが。	39
Q-2.	構造最適化の計算中に点群の定義が変わり，計算がストップ してしまったのですが。	40
Q-3.	SCF 計算が収束せず，エラーとなって停止してしまうので す。	40
Q-4.	計算を途中でキャンセルしてしまいました。計算を続行させ ることはできますか？	41
Q-5.	構造最適化の計算において，Non-optimized Parameters の表示 がでて，終了してしまうのですが。	41
Q-6.	構造最適化の計算において，L103 内の 4 つ収束条件を全て満 たしていないにもかかわらず，Optimized Parameters の表示が でて，終了してしまうのですが。	42
Q-7.	振動計算を行ったのですが，結果として得られた振動数の 1 つがマイナスの値になってしまいました。どういうこと でしょうか？	42
Q-8.	振動計算中に次のようなエラーがでて，止まってしまったの ですが（メモリー不足）。	42
Q-9.	大きな基底セットを用いて計算していたら次のようなエラー がでて，止まってしまったのですが（ディスク容量不足）。	43
Q-10.	ある分子に関して，A さんと同じ計算レベル・基底セットで 計算したにもかかわらず，違った結果となりました。なぜで しょうか？	44
Q-11.	MaxDisk とはなんですか。入力ファイル中に定義する必要が ありますか？	45
Q-12.	入力ファイルに作成した分子構造の Z-matrix が正しいのかを 確認したいのですが。	45
参考文献		46
謝 辞		46
付 録		
A-1.	基本物理定数および単位の換算	A-1
A-2.	元素の周期表と各元素原子量	A-2

第 1 章 はじめに

Gaussian プログラムは、量子化学の理論を土台とした分子軌道計算を行うための代表的ソフトウェアで、物質を構成する原子や分子の構造と反応を調べる計算化学の分野で広く用いられています。Gaussian を用いたコンピュータ数値計算により、分子のエネルギーや立体構造、双極子モーメント、分子の振動運動の振動数、熱力学的諸量を求めたり、未知の化学反応の経路を予測したりすることができます。

Gaussian は John Pople(1998 年ノーベル化学賞受賞)が中心となり、カーネギー・メロン大学のグループによって 1970 年に最初のバージョン(Gaussian 70)が発表されました。その後、多くの研究者たちにより様々な改良が加えられてきました。プログラムは数年に 1 度改訂され、1998 年にガウシアン社からリリースされた Gaussian 98 が現在の最新バージョンとなっています。

先に述べたように、Gaussian プログラムを用いて色々な種類の量子化学計算を実行することができます。しかし、本手引きでは、はじめてプログラムを利用する人向けに、原子や分子のエネルギーの計算(一点エネルギー計算)、分子の安定な構造を求める計算(構造最適化)、分子内振動の計算(振動計算)という 3 つの重要かつ基本的な計算に限定し、理解しやすいようにできるだけ平易な言葉を用いて説明しています。まず、この手引きを十分に活用して、Gaussian の基本的な使用方法をマスターして下さい。その上でより高度な使い方を学習したい人には、ガウシアン社発行の User's Reference マニュアル[1]および学習書[2]が役立つことでしょう。

本手引きの第 2 章では、まず計算量子化学の理論の概要とこの分野でよく用いられる用語について述べます。理論については、Gaussian プログラムの中核をなす *ab initio* 分子軌道計算を中心に解説します。Gaussian 98 の実践的な使い方のみを知りたい読者は、この章を飛ばしても差し支えないでしょう。

第 3 章では、Gaussian 98 で計算を行うために必要な入力ファイルの作成方法、実行方法、そして計算結果の見方について具体例をあげて解説します。第 4 章では、よく生じるトラブルについて事例をあげてとり上げ、その解決法を述べます。

現在、上智大学電子計算機センターの高速演算サーバには、教育研究向けに Gaussian 98 UNIX 版(Revision A.11.3)がインストールされています。本手引きは、ここでの使用を想定して作成されていますが、'3.2. Gaussian 98 の実行'を除いては共通であり、その他の環境においても役立つことと思います。

この手引きが、学生諸君の計算量子化学への興味と好奇心を奮い立たせる一助となってくれることを願って止みません。

2002 年 9 月

高橋和夫
久世信彦

第 2 章 Gaussian 98 の概要

本章では，計算原理として量子化学の理論のひとつである *ab initio* 分子軌道法について解説した後，Gaussian 98 プログラムパッケージを簡単に紹介します。

原子や分子のエネルギーの計算を行う際，古典物理学に基づいた分子力学 (Molecular Mechanics) シミュレーションと量子力学に基礎を置いた 2 つの手法が用いられます。量子力学に基づく計算方法はさらに 3 つの方法に大別されます。

- ・ 半経験的方法
- ・ 非経験的方法 (*ab initio* 法)
- ・ 密度汎関数法

これら 3 つの方法の違いは Schrödinger 方程式 (次節(2-1)式) を解く際の数学的近似の違いによるものです。Gaussian 98 プログラムには分子力学，半経験的方法，*ab initio* 法，密度汎関数法各種がパッケージされていて，簡便にそれらの計算を行うことができます。

2.1. 計算原理 (*ab initio* 法)

ここでは Gaussian プログラムの中核をなす *ab initio* 分子軌道法[3-5]により，原子または分子のエネルギーを求める理論を簡単にまとめました。分子力学[6]，半経験的方法[6,7]，そして最近よく用いられる密度汎関数法[2]については参考書を参照して下さい。

2.1.1. Born-Oppenheimer 近似

分子の電子状態は，時間に依存しない(time-independent) Schrödinger 方程式を解くことにより得られます。

$$H\psi = E\psi \quad (2-1)$$

n 個の電子と m 個の原子核から成る分子に対するハミルトニアンを原子単位であらわすと

$$H = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^m \frac{1}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{Z_A}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^m \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-2)$$

となります。ここで M_A は原子核 A の質量と電子の質量の比であり， Z_A は原子核 A の原子番号です。Born-Oppenheimer 近似のもとでは(2-2)式の第 2 項 (核の運動エネルギー) は無視でき，最後の項 (核間反発) は定数とみなせます。(2-2)式の残りの項は電子ハミルトニアンと呼ばれ， m 個の原子核の点電荷からなる場の n 個の電子の運動を記述します。

$$H_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^m \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-3)$$

電子ハミルトニアンに対する Schrödinger 方程式は次のように書くことができます。

$$H_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = \varepsilon_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} \quad (2-4)$$

したがって、固定された原子核配置での全エネルギー E_{tot} は(2-5)式のようにになります。

$$E_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^m \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2-5)$$

2.1.2. Hartree-Fock 近似と SCF 法

(2-4)式は多電子系の波動関数に対する Schrödinger 方程式であり、これを解くには一般には近似解法が用いられます。その近似解法の一例として、変分法を適用した Hartree-Fock 近似について述べます。これは分子内の一つの電子が、他の電子の作る平均的電場（電子間反発のポテンシャル）と原子核の電荷が作る電場の運動を平均化して扱うことによって 1 電子問題に置き換える方法です。

電子の波動関数 χ_i を空間軌道関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ とスピン関数（上向きのスピンを α 、下向きのスピンを β とする）の積で表すと次のようになります。

$$\chi_i = \phi_i(\mathbf{r})\alpha(i) \quad \text{or} \quad \chi_i = \phi_i(\mathbf{r})\beta(i) \quad (2-6)$$

Pauli の原理を満足する n 電子系の波動関数を Slater 行列式と呼び、次のように書けます。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \cdots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_n(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \cdots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_n(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \phi_2(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \cdots & \phi_{n-1}(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \phi_n(\mathbf{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2-7)$$

実際の計算ではスピン関数について先に積分してしまい、空間軌道 $\phi_i(\mathbf{r})$ だけにして計算します。

(2-3)式を水素原子型ハミルトニアン（ $h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{1}{r_{iA}}$ ）を用いて書き換えると

$$H_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2-8)$$

となり、 h_i は 1 個の電子の運動エネルギーと核からの引力のポテンシャルエネルギーを表します。また(2-8)式の第二項を電子 i 以外の他の電子が作る電場 v とおくことによって次のような Fock 演算子 $f(i)$ が得られます。

$$f(i) = h_i + v(i) \quad (2-9)$$

空間軌道関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ は、次の Hartree-Fock 方程式を満足します。

$$f_i \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2-10)$$

(2-10)式は解析的に解くことができないため、繰り返し法(SCF法: Self-Consistent-Field Method)によって解きます。(2-10)式で得られる 1 電子軌道エネルギー ε_i は

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2-11)$$

と書くことができます。ここで H_{ii} , J_{ij} , K_{ij} はそれぞれ 1 電子積分, クーロン積分, 交換積分と呼ばれ, 次のように定義されます。

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) h_i(1) \phi_i(1) d\mathbf{r}_1 \quad (2-12)$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2-13)$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2-14)$$

E_{elec} は H_{ii} と ε_i を用いて次のように書けます。

$$E_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^{n/2} (\varepsilon_i + H_{ii}) \quad (2-15)$$

(2-10)式の分子軌道(Molecular Orbital) $\phi_i(\mathbf{r})$ は, 実際には既知の有限個の基底関数(Basis Function)の線形結合を用いて次のように表します(Roothaan の SCF 法)。

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^l C_{\mu i} \phi'_\mu \quad (2-16)$$

基底関数 ϕ'_μ は, 分子を構成する原子の軌道関数の線形結合から成ります (LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals)。原子の軌道関数は, 原子中の各電子の軌道を表現するいくつかのセット関数で表します。これを基底セット(Basis Set)といい, 2.1.4 で詳しく解説します。これらをすべて組み合わせると, (2-16)式は次のように書き換えることができます。

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^l C_{\mu i} \phi'_\mu = \sum_{\mu=1}^l C_{\mu i} \left(\sum_{p=1}^m d_{\mu p} g_p \right) \quad (2-17)$$

(2-16)式を(2-10)式に代入し, 左辺から ϕ'_μ をかけて積分します。

$$\sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_\mu'^*(1) f(1) \phi'_\nu(1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_i \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \phi_\mu'^*(1) \phi'_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (2-18)$$

ここで重なり積分

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu'^*(1) \phi'_\nu(1) d\mathbf{r}_1 \quad (2-19)$$

を定義して, (2-18)式を行列式の形で表すと

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCe} \quad (2-20)$$

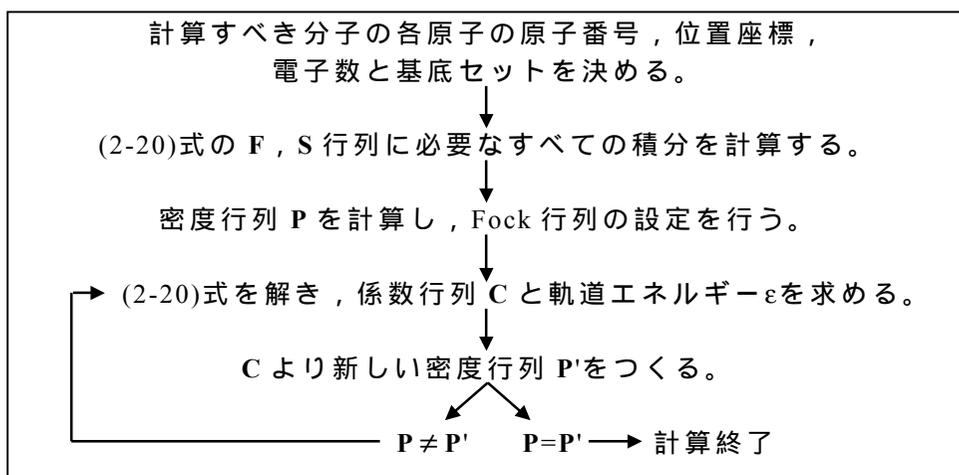
となり, これより Hartree-Fock 分子軌道および軌道エネルギーを計算する問題は, (2-20)式の展開係数の組 \mathbf{C} を求める問題となります。ここで \mathbf{F} は Fock 行列と呼ばれ, その要素は密度行列

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{n/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2-21)$$

を用いて次のように書くことができます。

$$\begin{aligned}
F_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) f(1) \phi_{\nu}'(1) d\mathbf{r}_1 \\
&= \int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) h(1) \phi_{\nu}'(1) d\mathbf{r}_1 + \sum_a^{n/2} \int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) [2J_a(1) - K_a(1)] \phi_{\nu}'(1) d\mathbf{r}_1 \\
&= \int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) h(1) \phi_{\nu}'(1) d\mathbf{r}_1 + \sum_{\lambda a}^{n/2} P_{\lambda a} \left[\int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) \phi_{\nu}'(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}^{\prime*}(2) \phi_{\sigma}'(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \int \phi_{\mu}^{\prime*}(1) \phi_{\lambda}'(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\sigma}^{\prime*}(2) \phi_{\nu}'(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right]
\end{aligned}
\tag{2-22}$$

これまで述べた SCF-MO 計算の手順をまとめると次のようになります



この一連の手続きにおいて，すべての計算を行う方法を非経験的分子軌道 (*ab initio* MO) 法と呼びます。

閉殻の基底状態にある分子の計算には制限つき (Restricted) Hartree-Fock 法 (RHF 法) を用います。これは 2 つの電子のスピン関数に対して同じ空間関数をもちます。つまり分子が偶数個 (n) の電子をもち，すべての電子が対をなして $n/2$ 個の空間軌道を占めていることとなります。一方，このような制限をもたない記述法もあり，制限なし (Unrestricted) Hartree-Fock 法 (UHF 法) と呼ばれます。この理論は，開殻の基底状態および励起状態にある分子 (イオン，ラジカル) の計算に適用されます。

2.1.3. 電子相関と Møller-Plesset の摂動論

前節では，Schrödinger 方程式 (2-4) の近似解法である Hartree-Fock 法について述べました。しかし Hartree-Fock 法は，電子間の運動は平均の場として考えられていて，電子運動の相関 (電子間の相互作用からくるエネルギー) は充分に取り入れられていません。この近似の枠内において得られる Hartree-Fock エネルギーと真のエネルギーとの差を相関エネルギー (E_{corr}) と呼びます。

電子相関を考慮した理論は様々な方法がありますが，Gaussian 98 プログラムでは，

Møller-Plesset の摂動論，配置間相互作用 (Configuration Interaction, CI), Coupled Cluster (CC)法の計算が実行できます。

Møller-Plesset の摂動論ではハミルトニアンを

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2-23)$$

と分割します。 H_0 が Hartree-Fock ハミルトニアンで，波動関数は

$$\varphi = \varphi_0 + \lambda \varphi_1 + \lambda^2 \varphi_2 + \lambda^3 \varphi_3 + \dots \quad (2-24)$$

と書くことができます。得られるエネルギーは

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots \quad (2-25)$$

となります。すなわち，Hartree-Fock エネルギーは 0 次と 1 次のエネルギーの和 $E_0 + E_1$ であり， E_{corr} は 2 次，3 次・・・の摂動エネルギーの和となります。2 次の摂動エネルギーまで考慮した計算を MP2 計算と呼びます。3 次，4 次，5 次までの計算はそれぞれ MP3，MP4，MP5 となります。

配置間相互作用や Coupled Cluster 法など他の高精度エネルギー計算法については，参考文献[1,2]を参照して下さい。

2.1.4. 基底関数と基底セットについて

分子軌道を組み立てるのに用いられる基底関数 ((2-17)式参照) として，最初は Slater 型軌道(STO)による基底セットが用いられてきました。しかし，この関数系では積分計算が困難なので，現在ではいくつかの Gauss 関数の和で軌道を表す方法が一般に採用されています。Gaussian プログラムではその名のとおり，様々な Gauss 型軌道(GTO)による基底セットがあらかじめ用意されています。その中から目的にあったものを選択して計算します。例えば 1 つの Slater 型軌道を 3 個のガウス関数の和で表している基底セットがあります。これは STO-3G と呼ばれ，1970 年代から広く研究に用いられました。

現在では，より関数の数を増やした基底セット[8]が使用されています。それらは 6-31G とか 6-311G といった名前と呼ばれます。6-31G 基底は内殻軌道が 6 個の Gauss 型関数からなり，内側及び外側の原子価軌道がそれぞれ 3 個と 1 個の Gauss 型関数からなることを意味しています。このような関数をダブルゼータ基底セットといいます。同様に，6-311G 基底は原子価軌道が 3 種類の関数から構成されていることを意味します。

さらに基底セットを改良する手段として，分極関数(Polarization Function)を加えることができます。この関数は原子軌道を変形させる効果を与えます。例えば Li から F 原子に対し d 型関数を加えたり(6-31G* または 6-31G(d))，さらに水素に p 型関数を加えたり(6-31G** または 6-31G(d,p))します。ほかに軌道が広がる効果を与える Diffuse 関数 (例えば 6-31+G) も用意されています。

Gaussian 98 プログラムには，今述べたような基底セットの他，Dunning-Hujinaga の基底セット[1,2]も盛り込まれています。GTO 基底セットおよびオプションの詳細

は 3.1.4 で説明します。

2.2. Gaussian 98 を用いて何ができるのか

Gaussian 98 プログラムでは、分子の構造や反応に関わる多くの性質を計算することができます。本節では、このうち重要かつ基本的な 3 つの機能を説明します。

一点エネルギー計算

このプログラムでは、原子や分子のエネルギーが計算できます。対象として基底状態の分子・原子の他、イオン、ラジカルの計算もできます。エネルギーと同時に、分子軌道と軌道エネルギー、電荷分布、双極子モーメントおよび多極子モーメントも得られます。分子の一点エネルギー計算を行う際には、構造パラメータ（原子間距離、結合角）あるいは核の位置座標を定義する必要があります。定義の仕方の詳細は、3.1.5 で例をあげて説明します。

構造最適化

先に述べた一点エネルギー計算を行うためには、あらかじめ分子の構造パラメータが必要になりますが、実際には未知の場合も多いはずです。そこで、収斂計算を行うことによって平衡構造を決定しようというのが構造最適化です。構造パラメータあるいは核の位置座標によって分子（ラジカル、イオン）のエネルギーは異なってきます。そこで、分子の構造パラメータを少しずつ変化させていきながら、その都度エネルギーを求めてゆきます。このようにして n 次元 (n : 最適化するパラメータの数) のポテンシャルエネルギー曲面を作成し、その極小を探し出すことにより、分子の安定な平衡構造が得られます。

振動計算

平衡配置におけるポテンシャル曲面の 2 次微分から力の定数を計算し、赤外・ラマンスペクトルの基準振動数を求めることができます。さらに零点エネルギーやエンタルピーなどの物理量も求められます。振動計算は、平衡構造すなわち最適化を行った構造のもとで行われなくては意味がありません。

Gaussian 98 では、さらに以下のような計算ができます。

- ・遷移状態のエネルギーと構造
- ・励起状態のエネルギーと構造
- ・イオン化ポテンシャルなどの熱化学的諸量
- ・ポテンシャルエネルギー面の探索による化学反応の反応経路の追跡
- ・NMR 物性

このような計算を行うことによって、実験で見つからない新しい化学種や化学反応過程を予測することができます。計算の詳細は参考文献[1,2]を参照して下さい。

第 3 章 Gaussian98 の基本的な使い方

本章では Gaussian 98 の基本的な利用法として、一点エネルギー計算、構造最適化、基準振動の計算を中心に、入力ファイルの作成からプログラムの実行、計算結果の解説に至るまで説明します。

3.1. 入力ファイルの作成

Gaussian 98 を実行させるにあたって、まず入力ファイルを作成する必要があります。入力ファイルは次のいずれかの方法で作成します。

1. UNIX 上で vi や Emacs 等の画面エディタを用いて作成する。
2. PC 上で秀丸、EmEditor 等のテキストエディタ、MS-WORD 等のワープロ、あるいは Windows 付属のノートパッド等を用いて作成する。

Gaussian 98 は UNIX 上で実行させますので、2 の方法で作成した場合には、FTP 等により PC から UNIX にファイル転送を行う必要があります。これら入力ファイルを作成するためのソフトウェアおよび FTP クライアントソフトの使用法に関しては、関連マニュアルを参照して下さい。

3.1.1. 一点エネルギー計算の具体例

フッ化水素の一点エネルギー計算を行うための入力ファイルの一例を表 3-1 に示します。

表 3-1. フッ化水素の一点エネルギー計算のための入力ファイル

\$rungauss	; 01
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/hf	; 02
#P SP HF/6-31G(d)	; 03
	; 04
Single-Point Calculation for HF	; 05
	; 06
0 1	; 07
H1	; 08
F2 1 0.900	; 09

この入力ファイルは全部で 9 行からなります。右のセミコロン (;) の後の数字は説明のための行番号で、実際に入力ファイルを作成する際にはセミコロンも含み無視して下さい。ファイルの指定を意味する 02 行目を除いて大文字・小文字の区別はありません。どちらを用いても自由です。しかし、空白行には意味があります。以下に、各行の意味を説明します。

表 3-2. フッ化水素の一点エネルギー計算のための入力ファイルの説明

01	: プログラム実行コマンド (全てのジョブで共通かつ不可欠)
02	: チェックポイントファイルの指定。本文参照。
03	: ルートセクション。本文参照。
04	: 空白行。
05	: タイトルセクション。どのような計算を行ったかあとでわかるように タイトルを任意に入力する (計算結果には無関係)。
06	: 空白行。
07	: 分子 (原子, ラジカル, イオン) の電荷とスピン多重度。整数型で表 記する。
08, 09	: 構成原子の座標設定, Z-matrix 形式。

ここで、いくつかの補足説明をしておきます。02 行目では、チェックポイントファイルを指定しています。チェックポイントファイルとは、分子軌道、分子構造、力の定数等の主要計算結果をバイナリ形式で保存したファイルのことです。再計算の際にこれらを読み出すことによって、入力ファイルの簡略化、計算時間の短縮化を図ることができます。一回きりの計算では読み出す機会がないために、あまりメリットはありませんが、後述するように高精度エネルギー計算を行う際などに有効となるため、定義する習慣をつけて下さい。例では、/shome/rikou/sophia/g98 というディレクトリ内の hf.chk (拡張子 chk は自動的に付加される) というチェックポイントファイルを指定したことになります。ディレクトリの指定は必ず絶対パスで記述して下さい。

03 行目はルートセクションといい、Gaussian 98 にどのようなジョブをどのような精度 (条件) で実行させるかを表記した入力ファイルの中核部で、一般には以下のフォーマットで記述します。

#P (ジョブの種類) (計算レベル)/(基底セット)

ルートセクションの各キーワードの記述順序は問いません。例ではジョブの種類として一点エネルギー計算を示す SP, 計算レベルとして Hartree-Fock 計算を示す HF のキーワードがそれぞれ入力されています。2.1.2 で説明したように、Hartree-Fock 計算には制限つき (RHF) と制限なし (UHF) の 2 種類があります。HF を入力した場合、スピン多重度が 1 の閉殻系では RHF 計算を、2 以上の開殻系では UHF 計算を行うようになっています。なお、スピン多重度が 1 であっても制限なし Hartree-Fock 計算を行いたい特殊な場合には、UHF と入力します。基底セットには 6-31G(d) を用います。Gaussian 98 で用いることができる計算レベル、基底セットは、3.1.3 および 3.1.4 であらためて説明します。また、詳細は Gaussian 98 User's Reference [1] を参照して下さい。

08 と 09 行目では、分子を構成している原子の座標を設定しています。座標は、通常 Z-matrix という表記法を用います。Z-matrix のルールについては、3.1.5 で詳しく

く説明します。例では，H原子とF原子とが距離 0.900 Å だけ離れて存在することを示しています。

3.1.2. 構造最適化と振動計算の具体例

本節では，フッ化水素の構造最適化および振動計算を行うための入力ファイルについて説明します。

表 3-3. フッ化水素の構造最適化および振動計算のための入力ファイル

\$rungauss	; 01
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/hf	; 02
#P Opt=Z-matrix HF/6-31G(d)	; 03
	; 04
Geometry Optimization for HF	; 05
	; 06
0 1	; 07
H1	; 08
F2 1 rHF	; 09
	; 10
rHF=0.910	; 11
	; 12
--Link1--	; 13
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/hf	; 14
#P Freq HF/6-31G(d) Geom=check	; 15
	; 16
Frequency Calculation for HF	; 17
	; 18
0 1	; 19

この例においても，チェックポイントファイルの指定行である 02, 14 行目を除いては大文字・小文字の区別はありません。しかし，空白行には意味があります。

表 3-3 を一点計算の入力ファイル(表 3-1)と比較してみてください。まず，03 行目に示したルートセクション中のジョブの種類が異なっているのがわかります。構造最適化をする場合には **Opt** というキーワードを用います。例では **Opt=Z-matrix** となっていますが，これは後で学ぶ Z-matrix という座標系のもとで構造最適化を行うという意味で，計算結果が理解しやすいのが特徴です。はじめのうちはこのオプションをつけておいた方がよいでしょう。09 行目では 0.910 (Å) という数値が rHF という (任意の) 文字列に置き換わっています。ここに文字列を置くことによって H 原子と F 原子との距離が変数扱いとなり，エネルギーが最小となるように最適化が行われます。空白行をはさんで，11 行目以降に定義した変数の初期値を記述します。この初期値は実数型で表記されていなくてはなりません。

表 3-3 の 01~11 行目は構造最適化に関する部分だということがわかりました。それ以降は、最適化を行った後の分子構造のもとで振動計算を行うための記述です。量子力学的エネルギーを古典力学的エネルギーに変換するためには零点振動の補正が必要なので、構造最適化の後に振動計算を行うのが一般的です。勿論、構造最適化と振動計算の入力ファイルを別々にしてもかまいませんが、ここでは一つのファイルに複数のジョブを記述するための方法を説明します。表 3-3 の 13 行目にあるように --Link1-- というキーワードで個々のジョブを区切ります。さらに、その前行は空白行とします。15 行目は振動計算のためのルートセクションですが、振動計算を表すキーワード **Freq** 以外に **Geom=check** という新しい記述が見られます。これは、計算に必要な構成原子の座標を入力ファイルから読むのではなく、14 行目で指定したチェックポイントファイルから読み込むようにというオプションです。2.2 で述べたように、振動計算は最適化された分子構造のもとでのみ意味がありますが、未だ構造最適化を行っていない段階で座標を入力するわけにはいきません。そこで、構造最適化の結果を 02 行目で定義したチェックポイントファイルに格納しておき、振動計算するときにご利用しようというわけです。

3.1.3. 計算レベル

2.1.3 では、Hartree-Fock 計算(HF), および Møller-Plesset の摂動論によって電子相関の補正を施した MP_n 計算について説明しました。ここでは、ルートセクションに用いられるジョブの種類と各計算レベルとの組み合わせについてにまとめます(表 3-4)。

表 3-4. ジョブの種類と計算レベルとの組み合わせ

種類	計算レベル				
	低 HF	MP2	MP3	高 MP4	MP5
SP					
Opt				×	×
Freq			×	×	×

SP：一点エネルギー計算，Opt：構造最適化，Freq：振動計算

MP_n 法では 2 次から 5 次までの計算(MP2 ~ MP5)が可能で、高次の補正が行われる方がより正確ですが、多くの計算機のリソースと計算時間を費やします。実際には、アルゴリズムの関係上計算効率のよい、偶数次の MP2 と MP4 がよく用いられます。ここで注意しなくてはならないのは、振動計算は MP2 まで、構造最適化は MP3 までであり、これより高い計算レベルではサポートされていません。

3.1.4. 基底セット

2.1.4 で説明した GTO 基底セットのうち、Gaussian 98 で用いることのできるもの

を表 3-5 に示します。

表 3-5. Gaussian 98 で利用可能な GTO 基底セット

基底セット	最大分極関数	最大 Diffuse 関数	適応可能な原子	
小	STO-3G	*	付加できない	H - Xe
	3-21G	* or **	+	H - Xe
	6-21G	(d)	付加できない	H - Cl
	4-31G	(d) or (d,p)	付加できない	H - Ne
大	6-31G	(3df,3pd)	++	H - Kr
	6-311G	(3df,3pd)	++	H - Kr

最近の計算機技術の目覚ましい発展により、大きな基底セットを採用する傾向にあります。実際には 6-31G あるいは 6-311G をベースにして、分極および Diffuse 関数を付加した基底セットを用いることが多いようです。また、予備計算では最も小さな STO-3G 基底セットを用いることもあります。

3.1.5. 座標の入力 (Z-matrix)

入力ファイルには分子を構成している原子の座標を指定することが必要です。Gaussian98 に限らず、多くの量子化学計算ソフトでは分子構造を表現するのに Z-matrix を用います。本節では Z-matrix の表記法について、具体例を示しながら説明します。

単原子分子の Z-matrix

表 3-6 は、単原子分子(あるいはラジカル、イオン)の例としてアルゴンの Z-matrix を示したものです。

表 3-6. アルゴンの Z-matrix

Ar1	; 01
-----	------

この場合の構成原子はアルゴン 1 個だけであり、どこへおいてもよいので座標を入力する必要はありません。原子の種類だけを指定します。Gaussian 98 では、原子の指定には元素記号を用います。表 3-6 において、元素記号に続いて番号が書かれています。これは構成原子の通し番号です。なくても問題はありませんが、複雑な分子を表現する際に通し番号があると便利なので、つけるように習慣づけましょう。

二原子分子の Z-matrix

表 3-7 は、二原子分子の例としてフッ化水素の Z-matrix を示したものです。

表 3-7. フッ化水素の Z-matrix

H1	; 01
----	------

r4=1.091	; 09
r5=1.092	; 10
a3=109.5	; 11
a4=109.6	; 12
a5=109.7	; 13
d4=120.1	; 14
d5=-120.2	; 15

01 から 03 行目までの表記はこれまでと変わりませんが, 4 番目以降におく原子は三次元の座標を指定する必要があります。結合距離, 結合角に加えて二面角という形で表記します。04 行目は, H4 は原子 1 と r4 だけ離れて, 原子 4, 1, 2 の結合角が a4, 原子 4, 1, 2, 3 の二面角が d4 となるように配置するという

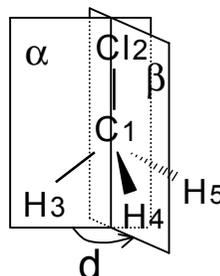


図 3-1. 二面角 1

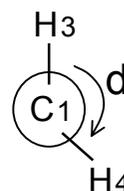


図 3-2. 二面角 2

意味です。二面角は次のように定義されます。図 3-1 に示すように, 原子 1, 2, 3 で構成される平面 α と原子 4, 1, 2 で構成される平面 β とのなす角が二面角となります。図 3-2 は原子 1, 2 を結ぶ線に垂直の平面からみた場合ですが, この方向からみると原子 3, 1, 4 のなす角が二面角となります。Gaussian 98 では, 二面角 d は $-360^\circ < d < 360^\circ$ の範囲で許されます。

3.1.6. 分子の対称性

表 3-8 に示した水の Z-matrix をみて下さい。3 つの分子構造パラメータ (r_{OH1} , r_{OH2} , a_{HOH}) が定義されています。しかし, 2 つの OH 結合は等価なものであり, その値は同一になると考えられます。このような場合には, 表 3-10 のように変数を一つにまとめることができます。

表 3-10. 水の Z-matrix (対称性を考慮した場合)

O1						; 01
H2	1	rOH				; 02
H3	1	rOH	2	aHOH		; 03
						; 04
rOH=0.960						; 05
aHOH=100.0						; 06

表 3-10 のようにすると分子パラメータは二つとなり, 構造最適化を行うときに計算時間を短縮することができます。

このように対称性を考え, 変数を減らして Z-matrix を記述することは大切なこと

計算レベルと小さな基底セットを用いて構造最適化および振動計算を行い，得られた構造のもとで高い計算レベルと大きな基底セットを用いて一点計算を行うという，二段階の計算をしばしば用います。クロロメタンの例を表 3-16 に示します。

表 3-16. クロロメタンの高精度エネルギー計算法

\$run Gauss	; 01
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/ch3cl	; 02
#P Opt=z-matrix HF/6-31G(d)	; 03
	; 04
Geometry Optimization for CH3Cl	; 05
	; 06
0 1	; 07
C1	; 08
C12 1 r2	; 09
H3 1 r3 2 a3	; 10
H4 1 r3 2 a3 3 120.0	; 11
H5 1 r3 2 a3 3 -120.0	; 12
	; 13
r2=1.760	; 14
r3=1.090	; 15
a3=109.5	; 16
	; 17
--Link1--	; 18
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/ch3cl	; 19
#P Freq HF/6-31G(d) Geom=check	; 20
	; 21
Frequency Calculation for CH3Cl	; 22
	; 23
0 1	; 24
	; 25
--Link1--	; 26
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/ch3cl	; 27
#P SP MP2/6-311+G(2d,p) Geom=check	; 28
	; 29
High Accuracy Single-Point Calculation for CH3Cl	; 30
	; 31
0 1	; 32

この例では構造最適化および振動計算を HF/6-31G(d)で行い，得られた構造のもとで MP2/6-311+G(2d,p)で一点計算を行っています。論文では，このような二段階計算を行った場合

と書くように定められています。

3.2. Gaussian 98 の実行 ^{1),2)}

本章では、Gaussian 98 を実行するための手順について説明します。Gaussian 98 を実行するにあたって、入力ファイルを準備する必要があります。入力ファイルの準備がまだできていない方は、3.1 を参考にして入力ファイルを作成して下さい。Gaussian 98 は UNIX 上で実行させますので、手許の PC からリモートログインしたり、PC 上で作成した入力ファイルを転送する際には、PC 側に telnet および FTP クライアントソフトがインストールされている必要があります。これらソフトの使用法に関しては、関連マニュアルを参照して下さい。また、本章では UNIX コマンドを多用します。コマンドの詳細を知りたい方は、UNIX 関連の書籍[9,10]を参照して下さい。

3.2.1. ジョブの投入

ここでは、sophia というユーザー名のもとで、g98 というディレクトリが存在し、そのディレクトリに表 3-14 に示した水の構造最適化のための入力ファイルが h2o.dat として保存されているものとして説明してゆきます。

Gaussian 98 は既に上智大学電子計算機センターの UNIX サーバにインストールされていますので、実行コマンドを送るだけで計算を開始します。しかし、**Gaussian 98 を実行できるサーバは、教育研究用高速演算サーバである sagami と biwa のみです**ので注意して下さい。

単一ジョブの投入

単一ジョブの投入コマンドには G98 というシェル・コマンドを用います。**G は大文字でなくてはなりません**。このコマンドを用いて水の構造最適化を行うためには、次のように記述します。

```
sophia@sagami [1] => nohup G98 h2o.dat h2o.out & ↵
```

G98 コマンドの後に、入力ファイル名、出力ファイル名をそれぞれスペースで区切っ

- 1) 本節では、上智大学電子計算機センターの教育研究用高速演算サーバにインストールされている Gaussian 98 UNIX 版(Revision A.11.3)の実行方法について解説しています。その他の環境では実行方法が異なりますので、用いるプラットフォームの関連マニュアルを参照して下さい。
- 2) 上智大学電子計算機センターでは Gaussian 98 の実行に関して、”負荷分散処理ソフト LSF”との関連付けを近い将来行う予定です。LSF との関連付けが行われた場合、本手引きに記載した実行方法に変更が生じます。詳細は電子計算機センターに問い合わせして下さい。

て指定します。余談ですが、Gaussian 98 の入力および出力ファイルにつけるファイル名の拡張子は、それぞれ dat, out とするのが一般的です。最初の `nohup` と最後の `&` は UNIX のコマンドであり、ログアウトした後も処理を中断させることなく続行させるという意味です（バックグラウンド処理）。Gaussian 98 を用いた計算は、一部の例外を除いて多くの計算時間を費やすので、バックグラウンドで実行させるのが適当です。`nohup` および `&` がなくてもジョブは投入されますが、フォアグラウンド処理として扱われ、計算が終了するまで他のプロセスを実行させることができなくなってしまいますし、ログアウトすると計算が停止してしまいますので注意して下さい。誤ってフォアグラウンドでジョブを実行してしまった場合には、`Ctrl+C` によってキャンセルすることができます。また、`Ctrl+Z` によって一時退避状態となり、他のプロセスを実行させることができますが、ログアウトすると全てキャンセルされてしまいます。

複数ジョブ（並列処理）の投入

複数のジョブを並列して流したい場合は、入力ファイル名と出力ファイル名を変えて、上記 G98 コマンドを繰り返し実行します。当然のことですが、複数のジョブを並行して投入すると、単一のジョブを実行するのに比べてパフォーマンスが著しく低下します。また、他の計算をしているユーザーに迷惑がかかることもあります。大規模ジョブの実行中には、できるだけ他のジョブを並行して流さないように心掛けてください。

複数ジョブ（逐次処理）の投入

複数のジョブを逐次的（直列）に流したい場合には、次の 2 つの方法があります。1 つは、3.2.1 で説明したように、`--Link1--` を利用します。この方法では複数のジョブを 1 つの入力ファイルに記述することになりますから、ジョブの投入方法は単一ジョブの場合と同様です。もう 1 つは、バッチファイルを実行する方法です。

表 3-17. 複数ジョブを直列処理する際のバッチの一例 (go.sh)

```
#!/bin/csh ; 01
G98 h2o.dat h2o.out ; 02
G98 hf.dat hf.out ; 03
G98 ch3cl.dat ch3cl.out ; 04
```

まず、表 3-17 ようなバッチファイルを作成し、例えば `go.sh` という名前で `g98` ディレクトリに保存します。`chmod` コマンドを用いて `go.sh` に実行権を与えた後、実行させます。

```
sophia@sagami [2] => chmod 755 go.sh ↵
sophia@sagami [3] => nohup ./go.sh & ↵
```

これにより、表 3-17 の 02~04 行目のジョブが順次バックグラウンドで実行されま
す。

3.2.2. ジョブの状態表示とキャンセル

実行中のジョブのプロセス情報を表示するには `ps` コマンドを用います。オプションの `ux` とは、自分が走らせているプロセスを全て表示させたいときのオプションです。すると、次のような情報が表示されます。

```
sophia@sagami [5] =>ps ux ↵
USER  PID  %CPU  %MEM  VSZ  RSS  TTY  S  STARTED  TIME          COMMAND
sophia 11584 68.0   1.0   666M  20M  tty3  R  18:16:30 3:06.39 /usr/local/g98/l502.exe
sophia 11543  0.0   0.0   2.15M 384K  tty3  S  18:15:48 0:00.05 -tcsh (csh)
sophia 11560  0.0   0.0   2.41M 440K  tty3  I  18:16:28 0:00.02 csh -f /usr/local/bin/G98
sophia 11558  0.0   0.0   2.15M 184K  tty3  I  18:16:30 0:00.00 sh -c /usr/local/g98/11.exe
sophia 11568  0.0   0.0   102M  904K  tty3  S  18:16:29 0:00.03 /usr/local/g98/g98
sophia@sagami [6] =>
```

表示される記号の意味は表 3-18 のとおりです。

表 3-18. ps コマンドで表示される記号の意味

USER	: ユーザー名
PID	: プロセス ID
%CPU	: CPU 占有率
%MEM	: メモリ占有率
VSZ	: 仮想メモリサイズ
RSS	: メモリ常駐サイズ
TTY	: そのプロセスを実行している制御端末
S	: プロセスの状態 (R: 実行中, S: 停止, I: アイドル中 他)
STARTED	: プロセス開始時間
TIME	: CPU 消費時間
COMMAND	: 起動時のコマンド

プロセス ID(PID)、プロセスの状態(S)、コマンド(COMMAND)、CPU 消費時間(TIME)から、現在実行中である Gaussian 98 のプロセス ID は 11584 であり、3:06.39 経過していることがわかります。これをキャンセルするには、以下のようにタイプします。

```
sophia@sagami [6] => kill 11584 ↵
```

`kill` コマンドに続く数字は **PID** を意味します。フォアグラウンドで流れているジョブについては、`Ctrl+C` によってキャンセルできます。

3.3. 出力ファイルの解釈

本節では、まず Gaussian 98 のプログラムのリンク構成を明らかにした後、一点エネルギー計算、構造最適化、振動計算の結果について、水を例にとって説明します。

3.3.1. Gaussian 98 のリンク一覧

Gaussian プログラムは、それぞれ特定の処理を行う“リンク”というプログラム単位が多数集まって構成されています。表 3-19 に Gaussian 98 のリンク一覧を示します。太文字で示したリンクは、本手引きでとり上げている一点エネルギー計算、構造最適化、振動計算を行う際に使われます。

以後の計算結果に関する解説の中でリンク番号を記載しますので、表 3-19 を参照し、おおよそどのような計算を行っているのかを理解して下さい。

表 3-19. Gaussian 98 のリンク一覧 [1]

リンク	機能
L0	プログラムの初期化とオーバーレイ(特定の機能を持ったリンクのグループ)の制御
L1	ルートセクションの処理、実行するリンクのリスト作成、スクラッチファイルの初期化
L101	タイトルセクションと分子の情報の読み込み
L102	Fletcher-Powell 法による最適化(原子に働く力を差分法により計算する)
L103	Berny 法による最適化(原子に働く力を解析的に計算する)
L105	Murtagh-Sargent 法による最適化(原子に働く力を解析的に計算するが力の定数の推定値に依存しない方法)
L106	力と双極子モーメントの数値微分(分極率と超分極率の計算に使う)
L107	Linear-Synchronous-Transit (LST) による遷移状態の探索
L108	ポテンシャルエネルギー局面の計算
L109	Newton-Raphson 法による最適化
L110	エネルギーの 2 次微分(振動数を求めるのに使う)
L111	エネルギーの 2 次微分(分極率と超分極率の計算に使う)
L113	解析的に求めたグラディエントを用いた EF 最適化
L114	数値計算による EF 最適化(エネルギー計算にのみ使用)
L115	Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) 法による反応座標の追跡

表 3-19. 続き

リンク	機能
L116	Self-Consistent Reaction Field (SCRF) 計算 (溶液中の分子のモデル計算)
L117	Post-SCF SCRF 計算
L118	Trajectory 計算
L120	ONIOM 計算
L202	座標変換, 対称性の計算, 構造パラメータのチェック
L301	基底関数の指定
L302	重なり, クーロン, 交換積分の計算
L303	多極子積分の計算
L308	Dipole Velocity の計算
L309	Effective Core Potential (ECP) 積分の計算
L310	2 電子積分の計算 (spdf, in a primitive fashion)
L311	2 電子積分の計算 (sp)
L314	2 電子積分の計算 (spdf)
L316	2 電子積分の計算のプリント
L319	1 電子積分の計算 (for approximate spin orbital coupling)
L401	分子軌道(MO)の初期推定
L402	半経験的分子軌道計算と分子力学計算
L405	MCSCF 計算の初期化
L502	SCF 方程式の繰り返し法による計算
L503	SCF 方程式の繰り返し法による計算 (Direct Minimization を使用)
L506	ROHF あるいは GVB-PP 計算の実行
L508	二次収斂 SCF プログラム
L510	MC-SCF 計算
L601	Population 解析 (多極子モーメントの計算も含む)
L602	1 電子諸量 (ポテンシャル, 電場, 電場勾配)
L604	分子軌道または密度行列の計算
L607	Natural Bond Orbital (NBO) 解析
L608	繰り返し法でない DFT エネルギー
L609	Atoms in Molecules (AIM) 計算
L701	1 電子積分の 1 次あるいは 2 次微分の計算
L702	2 電子積分の 1 次あるいは 2 次微分の計算 (sp)
L703	2 電子積分の 1 次あるいは 2 次微分の計算 (spdf)
L709	ECP 積分のグラディエントに対する微分計算

表 3-19. 続き

リンク	機能
L716	最適化と振動数の情報
L801	2 電子積分の変換の初期化
L802	積分変換の実行 (N3 in-core)
L803	Complete Basis Set (CBS) 外挿法
L804	積分変換
L811	積分の微分計算, MP2 の 2 次微分に対する寄与の計算
L901	2 電子積分の反対称化
L902	Hartree-Fock 波動関数の安定性の決定
L903	Old In-Core MP2 計算
L905	複素 MP2 計算
L906	Semi-Direct MP2 計算
L908	開殻 Outer Valence Green's Function (OVGF) 計算
L909	閉殻 OVGF 計算
L913	Post-SCF エネルギーとグラディエントの計算
L914	CI-Singles, RPA, Zindo 励起状態の計算, SCF の安定性
L915	5 次のエネルギー計算 (MP5, QCISD(TQ), BD(TQ))
L918	波動関数の再最適化
L1002	CPHF 方程式の繰り返し法による計算 (NMR 物性などの計算)
L1003	CP-MCSCF 方程式の繰り返し法による計算
L1014	CI-Singles の 2 次微分の計算 (解析的解法)
L1101	1 電子積分の微分計算
L1102	双極子微分の計算
L1110	2 電子積分の微分の Fx に関する寄与を求める
L1111	2 PDM と Post-SCF の微分計算
L1112	MP2 の 2 次微分計算
L9999	計算終了時の計算結果のまとめを出力する

3.3.2. 一点エネルギー計算の結果

まず, HF/6-31G(d)レベルにおける水の一点エネルギー計算の結果を説明します。表 3-20 のような入力データを作成します。ここで,最後に配置した原子(H3)の Z-matrix 行(10 行目)の後に,空白行が 2 行入っていることに注意して下さい。3.1.9 で述べたように,定数(固定値)群は変数(初期値)群の後に空白行で区切って記述しますが,この場合には変数群が存在しないので区切りのための空白行が 2 行続くというわけです。勿論,表 3-1 のように,Z-matrix 中にこれらの数値を直接代入してもか

まいります。

表 3-20. 水の一点エネルギー計算のための入力ファイル

```
$rungauss
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
#P SP HF/6-31G(d)

Single-Point Calculation for H2O

0 1
O1
H2 1 rOH
H3 1 rOH 2 aHOH

rOH=0.960
aHOH=100.0
```

計算を実行すると、約 15 kB の出力ファイルが作成されます。この内容をエディタで見ると、次のように始まっています。

```
Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g98/g98
Initial command:
/usr/local/g98/l1.exe/home/work/sophia/sagami.7152/Gau-7158.inp
-scrdir=/home/work/sophia/sagami.7152/
Entering Link 1 = /usr/local/g98/l1.exe PID= 7175.

Copyright (c) 1988,1990,1992,1993,1995,1998 Gaussian, Inc.
All Rights Reserved.
```

次に、Gaussian 98 プログラムの著作権に関する注意を見ることができますが、ここでは省略します。その後、次のような Gaussian プログラムの作成者が表示されます。

```
Cite this work as:
Gaussian 98, Revision A.11.3,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick,
A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski,
J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko,
P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox,
T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe,
P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,
C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
```

これは Gaussian 98 プログラムの公式な引用です。このプログラムを用いて得られた結果を論文に掲載する場合、上の引用を含めなくてはなりません。ここまではいず

れの出力ファイルでも同じです。
 次に入力データの内容が表示されます。

```

*****
Gaussian 98: DEC-AXP-OSF/1-G98RevA.11.3 5-Feb-2002
                28-Aug-2002
*****
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
Default route: MaxDisk=2GB
-----
#P SP HF/6-31G(d)
-----
1/38=1/1;
2/17=6,18=5,40=1/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=9,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,32=1,38=4/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,28=1/1;
99/5=1,9=1/99;
Leave Link 1 at Wed Aug 28 20:00:46 2002, MaxMem= 0 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/g98/l101.exe)
-----
Single-Point Calculation for H2O
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
O1
H2 1 rOH
H3 1 rOH 2 aHOH
Variables:
Constants:
rOH 0.96
aHOH 100.
Leave Link 101 at Wed Aug 28 20:00:48 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.1

```

この段階で計算が終わってしまうことがよくありますが、原因は入力データのミスによるものです。エラーで停止してしまった場合、通常出力ファイルの最後にエラーメッセージが記されます。これを参考に入力データを修正した後、再度実行して下さい(“第4章トラブルシューティング”参照)。

入力データに文法上のミスがなければ、ファイルから読み込まれた Z-matrix から、各原子の位置座標などを計算します。位置座標は Z-matrix orientation と Standard orientation の 2 種類で表示されます。

```

(Enter /usr/local/g98/l202.exe)
-----
Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J
-----
1 1 O
2 2 H 1 0.960000( 1)
3 3 H 1 0.960000( 2) 2 100.000( 3)
-----
Z-Matrix orientation:
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 8 0 0.000000 0.000000 0.000000
2 1 0 0.000000 0.000000 0.960000
3 1 0 0.945415 0.000000 -0.166702
-----
Distance matrix (angstroms):
1 2 3
1 0 0.000000

```

```

  2  H      0.960000    0.000000
  3  H      0.960000    1.470805    0.000000
                                Interatomic angles:
      H2-O1-H3=100.
Stoichiometry      H2O
Framework group    C2V[C2(O),SGV(H2)]
Deg. of freedom    2
Full point group   C2V      NOp    4
Largest Abelian subgroup C2V      NOp    4
Largest concise Abelian subgroup C2      NOp    2
                                Standard orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type              X              Y              Z
-----
  1          8          0          0.000000      0.000000      0.123415
  2          1          0          0.000000      0.735403     -0.493661
  3          1          0          0.000000     -0.735403     -0.493661
-----
Rotational constants (GHZ):      741.4298365      463.6088479      285.2468031
Isotopes: O-16,H-1,H-1
Leave Link  202 at Wed Aug 28 20:00:49 2002, MaxMem=      8388608 cpu:      0.2

```

続けて、基底関数の定義(L301)、積分計算(L302)、多極子積分の計算(L303)、分子軌道の初期設定(L401)へと進みます(この部分の出力は省略しています)。その後、SCF計算(L502)を実行します。

```

(Enter /usr/local/g98/l502.exe)
Warning! Cutoffs for single-point calculations used.
IExCor=  0 DFT=F Ex=HF Corr=None ScaHFX= 1.0000
ScaDFX=  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000  0.0000
IRadAn=  0 IRanWt= -1 IRanGd=          0 ICorTp=0
Using DIIS extrapolation.
Closed shell SCF:
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-04 within 64 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-02.
Requested convergence on          energy=5.00D-05.
Integral symmetry usage will be decided dynamically.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq=      844255.
IEnd=      6096 IEndB=      6096 NGot=      8388608 MDV=      8369040
LenX=      8369040
Symmetry not used in FoFDir.
MinBra=  0 MaxBra=  2 Meth=  1.
IRaf=      0 NMat=      1 IRICut=          1 DoRegI=T DoRafI=F ISym2E= 0 JSym2E=0.

Cycle  1  Pass 1  IDiag 1:
E=-0.849452825999712D+02
DIIS: error= 2.74D-01 at cycle  1.
T= 2823. Gap= 0.655 NK=0 IS=  1 IE=  19
      NO(<0.9)=  0 NV(>0.1)=  0  5.00e < EF 0.00e >EF Err=2.3D-13
RMSDP=2.60D-02 MaxDP=1.98D-01

```

これが繰り返し行われる SCF 計算の最初の結果です。

この例では6回の繰り返しでSCF計算が終了し、次のように水分子の全エネルギーが得られます。

```

Cycle  6  Pass 1  IDiag 1:
E=-0.851890443515554D+02 Delta-E=      -0.000006717599
DIIS: error= 9.67D-05 at cycle  6.
Coeff:  0.199D-03-0.296D-02-0.531D-02  0.191D-01  0.121D+00-0.113D+01
RMSDP=2.90D-05 MaxDP=2.06D-04

SCF Done:  E(RHF) = -76.0096361192      A.U. after  6 cycles
              Convg =  0.2897D-04      -V/T =  2.0025
              S**2 =  0.0000
KE=  7.581875927738D+01 PE=-1.988293227628D+02 EE=  3.782151913383D+01
Leave Link  502 at Wed Aug 28 20:01:05 2002, MaxMem=      8388608 cpu:      0.2

```

下線をつけた行に注目してください。‘SCF Done’の横にある数字がエネルギーの値です。これは水のエネルギーが Hartree-Fock レベルで -76.0096361192 Hartreesであることを示しています。ハートリー (Hartree) とはエネルギーの原子単位で、1 Hartree は約 $2.6 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ に対応します (付録 A-1 参照)。

その後、計算は Mulliken Population 解析 (L601) に移り、原子の電荷などを求めます。

```
(Enter /usr/local/g98/l601.exe)
Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

*****
Population analysis using the SCF density.
*****

Orbital Symmetries:
Occupied (A1) (A1) (B2) (A1) (B1)
Virtual (A1) (B2) (B2) (A1) (B1) (A1) (B2) (A1) (A1) (A2)
(B1) (A1) (B2) (A1)

The electronic state is 1-A1.
Alpha occ. eigenvalues -- -20.56341 -1.34436 -0.69681 -0.57983 -0.49954
Alpha virt. eigenvalues -- 0.20925 0.30291 1.00223 1.13295 1.16653
Alpha virt. eigenvalues -- 1.18431 1.37609 1.45190 2.00814 2.03804
Alpha virt. eigenvalues -- 2.06292 2.62031 2.93184 3.96023

Condensed to atoms (all electrons):
1 2 3
1 O 8.329483 0.264171 0.264171
2 H 0.264171 0.328180 -0.021264
3 H 0.264171 -0.021264 0.328180
Total atomic charges:
1
1 O -0.857825
2 H 0.428913
3 H 0.428913
```

‘Total atomic charge’ と記された部分は、分子を構成している各原子の電荷を示します。

```
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1
1 O 0.000000
2 H 0.000000
3 H 0.000000
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 18.9935
Charge= 0.0000 electrons
```

次に、多極子モーメントの計算値が示されます。‘Dipole moment’ と書かれてあるところでは Standard orientation における双極子モーメントが与えられます。

```
Dipole moment (Debye):
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= -2.3045 Tot= 2.3045
Quadrupole moment (Debye-Ang):
XX= -7.2331 YY= -4.3366 ZZ= -5.8557
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Octapole moment (Debye-Ang**2):
XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= -1.5398 XYY= 0.0000
XXY= 0.0000 XXZ= -0.3968 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000
YYZ= -1.3644 XYZ= 0.0000
Hexadecapole moment (Debye-Ang**3):
```

```

XXXX=    -5.2133  YYYY=    -5.6409  ZZZZ=    -6.1424  XXXY=    0.0000
XXXZ=    0.0000  YYYY=    0.0000  YYYZ=    0.0000  ZZZX=    0.0000
ZZZY=    0.0000  XXYY=    -2.0373  XXZZ=    -1.9542  YYZZ=    -1.5821
XXYZ=    0.0000  YYXZ=    0.0000  ZZZY=    0.0000
N-N=  9.179408232392D+00  E-N=-1.988288256635D+02  KE= 7.581875927738D+01
Symmetry A1  KE= 6.772076344326D+01
Symmetry A2  KE= 4.404987791066D-35
Symmetry B1  KE= 4.561142295195D+00
Symmetry B2  KE= 3.536853538920D+00
Leave Link  601 at Thu Aug 22 13:51:46 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.4

```

計算が終わると，主要な情報が次のように表示されます(L9999)。

```

(Enter /usr/local/g98/19999.exe)
1¥1¥GINC-SAGAMI¥SP¥RHF¥6-31G(d)¥H2O1¥SOPHIA¥28-Aug-2002¥0¥¥#P SP HF/6-
31G(D)¥¥Single-Point Calculation for H2O¥¥0,1¥O¥H,1,0.96¥H,1,0.96,2,10
0.¥¥Version=DEC-AXP-OSF/1-G98RevA.11.3¥State=1-A1¥HF=-76.0096361¥RMSD=
2.897e-05¥Dipole=0.6945273,0.,0.5827776¥PG=C02V [C2(O1),SGV(H2)]¥¥@

```

例えば，全エネルギーの値は¥HF=-76.0096361 という形で示されます。

情報の表示が終わると，格言(毎回ランダムに変わります)と計算時間(CPU 時間)が示されます。

```

WE'RE IN THE POSITION OF A VISITOR FROM ANOTHER
DIMENSION WHO COMES TO EARTH AND SEES A CHESS MATCH.
ASSUMING HE KNOWS IT'S A GAME, HE'S GOT TWO PROBLEMS:
FIRST, FIGURE OUT THE RULES, AND SECOND, FIGURE OUT HOW TO WIN.
NINETY PERCENT OF SCIENCE (INCLUDING VIRTUALLY ALL OF CHEMISRY)
IS IN THAT SECOND CATEGORY. THEY'RE TRYING TO APPLY
THE LAWS THAT ARE ALREADY KNOWN.

-- SHELDON GLASHOW, 1979
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 3.7 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 8 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 98.

```

最後に‘Normal termination of Gaussian 98.’と表示されます。これは計算が正常に終了したことを示します。

3.3.3. 構造最適化の結果

次に，HF/6-31G(d)レベルにおける水の構造最適化の計算結果を説明します。表 3-21 のような入力データを作成し，計算を実行します。構造最適化計算の場合，最後に配置した原子(H3)の Z-matrix 行(10 行目)の後に，空白行を 1 行だけ入れることに注意して下さい。

表 3-21. 水の完全構造最適化計算のための入力ファイル

```

$rungauss
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
#P Opt=Z-matrix HF/6-31G(d)

Full Optimization for H2O

0 1

```

```

O1
H2  1  rOH
H3  1  rOH  2  aHOH

rOH=0.960
aHOH=100.0

```

出力ファイルの冒頭部分は 3.3.2 の一点エネルギー計算と同様です。L101 の後、構造最適化計算では L103 に入り、‘Initial Parameters’として構造パラメータの初期値が表示されます。

```

(Enter /usr/local/g98/l101.exe)
-----
Full Optimization for H2O
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge =  0 Multiplicity =  1
O1
H2          1      rOH
H3          1      rOH          2      aHOH

Variables:
rOH          0.96
aHOH         100.
Leave Link  101 at Wed Aug 28 20:01:41 2002, MaxMem=      8388608 cpu:      0.1
(Enter /usr/local/g98/l103.exe)

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Initialization pass.

-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
!      Name      Value      Derivative information (Atomic Units)      !
-----
!      rOH      0.96      estimate D2E/DX2      !
!      aHOH      100.      estimate D2E/DX2      !
-----
Trust Radius=3.00D-01 FncErr=1.00D-07 GrdErr=1.00D-07
Number of steps in this run= 20 maximum allowed number of steps= 100.
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Leave Link  103 at Wed Aug 28 20:01:42 2002, MaxMem=      8388608 cpu:      0.0
(Enter /usr/local/g98/l102.exe)
-----
                          Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom  N1      Length/X      N2      Alpha/Y      N3      Beta/Z      J
-----
  1   1   O
  2   2   H      1   0.960000( 1)
  3   3   H      1   0.960000( 2)  2  100.000( 3)
-----

```

その後、一点エネルギー計算の場合と同様に SCF 計算(L502)がはじまり、エネルギーが求められ、さらに Population 解析(L601)が行われます。ここからは一点エネルギー計算と異なり、エネルギーの 1 次微分を求めます。L701, L702, L703, L716 を通った後、L103 で最適化が完了したかどうかを判定します。

```

(Enter /usr/local/g98/l103.exe)

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```


Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.000000	0.000000	0.114683
2	1	0	0.000000	0.754072	-0.458732
3	1	0	0.000000	-0.754072	-0.458732

Rotational constants (GHZ): 858.6363325 440.9366692 291.3297245
Isotopes: O-16,H-1,H-1
Leave Link 202 at Wed Aug 28 20:03:45 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.2

そして Population 解析(L601)の後 ,計算結果の主要な情報が表示されます(L9999)。

```
(Enter /usr/local/g98/l9999.exe)
1¥1¥GINC-SAGAMI¥FOpt¥RHF¥6-31G(d)¥H2O1¥SOPHIA¥28-Aug-2002¥1¥¥#P OPT=Z-
MATRIX HF/6-31G(D)¥¥Full Optimization for H2O¥¥0,1¥O¥H,1,rOH¥H,1,rOH,2
,aHOH¥¥rOH=0.94732772¥aHOH=105.49949408¥¥Version=DEC-AXP-OSF/1-G98RevA
.11.3¥State=1-A1¥HF=-76.0107465¥RMSD=2.788e-09¥RMSF=6.116e-06¥Dipole=0
.688631,0.,0.523652¥PG=C02V [C2(O1),SGV(H2)]¥¥@

WHEN YOU'VE SEEN ONE NUCLEAR WAR YOU'VE SEEN THEM ALL.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 18.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 8 Scr= 1
Normal termination of Gaussian 98.
```

なお , L9999 で与えられているエネルギーや構造パラメータは最適化された後のものです。

3.3.4. 振動計算の結果

最後の例として , HF/6-31G(d)レベルにおける水の振動計算の結果を説明します。表 3-22 のような入力データを作成し , 計算を実行します。

表 3-22. 水の構造最適化および振動計算のための入力ファイル

```
$rungauss
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
#P Opt=Z-matrix HF/6-31G(d)

Geometry Optimization for H2O

0 1
O1
H2 1 rOH
H3 1 rOH 2 aHOH
rOH=0.960
aHOH=100.0

--link1--
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
#P Freq HF/6-31G(d) Geom=check
```

Frequency Calculation for H2O

0 1

2.2 で述べたように，振動計算は構造最適化された座標の値を使って行う必要があります。そこで，表 3-22 の入力ファイルでは，第 1 段階として構造最適化の計算，第 2 段階として振動計算を行うようになっていきます。これにあわせて，出力ファイルにはまず構造最適化の結果が，次いで振動計算の結果が示されます。今回の例では，構造最適化の結果は 3.3.3 と全く同一の内容となります。出力ファイルを開いて，‘Optimized Parameters’の文字列を検索してみると，以下のように表示され，構造最適化が無事完了したことがわかります。

```
Optimization completed.
-- Stationary point found.

-----
!           Optimized Parameters           !
! (Angstroms and Degrees)                !
-----
!      Name           Value  Derivative information (Atomic Units)  !
-----
!      rOH            0.9473  -DE/DX = 0.                    !
!      aHOH           105.4995 -DE/DX = 0.                    !
-----
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
```

次に振動計算に移ります。

```
*****
Gaussian 98: DEC-AXP-OSF/1-G98RevA.11.3 5-Feb-2002
              29-Aug-2002
*****
%chk=/shome/rikou/sophia/g98/h2o
Default route: MaxDisk=2GB
-----
#P Freq HF/6-31G(d) Geom=check
-----
1/10=4,29=2,30=1,38=1/1,3;
2/40=1/2;
3/5=1,6=6,7=1,11=9,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,38=4/2;
8/6=4,11=11,23=2,27=268435456/1;
10/13=10/2;
11/6=2,8=1,9=11,15=111,16=11/1,2,10;
10/6=1/2;
6/7=2,8=2,9=2,10=2,18=1,28=1/1;
7/8=1,10=1,25=1/1,2,3,16;
1/10=4,30=1/3;
99//99;
Leave Link 1 at Thu Aug 29 13:14:11 2002, MaxMem= 0 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/g98/l101.exe)
-----
Frequency Calculation for H2O
-----
Z-Matrix taken from the checkpoint file:
/shome/rikou/sophia/g98/h2o.chk
Charge = 0 Multiplicity = 1
O
H,1,rOH
H,1,rOH,2,aHOH
Variables:
```

```

rOH=0.94732772
aHOH=105.49949408
Recover connectivity data from disk.
Leave Link 101 at Thu Aug 29 13:14:13 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/g98/l103.exe)

```

```

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Berny optimization.
Initialization pass.

```

```

-----
! Initial Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
! Name Value Derivative information (Atomic Units) !
-----
! rOH 0.9473 calculate D2E/DX2 analytically !
! aHOH 105.4995 calculate D2E/DX2 analytically !
-----

```

```

Trust Radius=3.00D-01 FncErr=1.00D-07 GrdErr=1.00D-07
Number of steps in this run= 20 maximum allowed number of steps= 100.
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad

```

```

Leave Link 103 at Thu Aug 29 13:14:15 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.0
(Enter /usr/local/g98/l202.exe)

```

```

-----
Z-MATRIX (ANGSTROMS AND DEGREES)
CD Cent Atom N1 Length/X N2 Alpha/Y N3 Beta/Z J
-----
1 1 O
2 2 H 1 0.947328( 1)
3 3 H 1 0.947328( 2) 2 105.499( 3)
-----

```

```

-----
Z-Matrix orientation:
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 8 0 0.000000 0.000000 0.000000
2 1 0 0.000000 0.000000 0.947328
3 1 0 0.912876 0.000000 -0.253154
-----

```

```

-----
Distance matrix (angstroms):
1 2 3
1 O 0.000000
2 H 0.947328 0.000000
3 H 0.947328 1.508144 0.000000
Interatomic angles:

```

```

H2-O1-H3=105.4995
Stoichiometry H2O
Framework group C2V[C2(O),SGV(H2)]
Deg. of freedom 2
Full point group C2V NOp 4
Largest Abelian subgroup C2V NOp 4
Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2
Standard orientation:

```

```

-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 8 0 0.000000 0.000000 0.114683
2 1 0 0.000000 0.754072 -0.458732
3 1 0 0.000000 -0.754072 -0.458732
-----

```

```

Rotational constants (GHZ): 858.6363325 440.9366692 291.3297245
Isotopes: O-16,H-1,H-1
Leave Link 202 at Thu Aug 29 13:14:16 2002, MaxMem= 8388608 cpu: 0.2

```

ここで‘Initial Parameters’には，最適化された構造パラメータが示されます。SCF 計算(L502)が実行された後，エネルギーの2次微分を求める計算に入ります。その後，振動計算の結果が示されます(L716)。

分子振動の振動数と強度

出力ファイルでは振動数は小さい順に並べられ、1, 2, 3, ...と番号づけされます。水の場合、3個の分子振動があります。番号の下の記号は分子振動の対称種(A_1 , B_2)です。その下に振動数 (Frequencies の欄)、赤外・ラマンスペクトル強度の予測値 (それぞれ IR Inten と Raman Activ の欄) が示されます。

```
Harmonic frequencies (cm**-1), IR intensities (KM/Mole),
Raman scattering activities (A**4/AMU), Raman depolarization ratios,
reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:
      1           2           3
      A1          A1          B2
Frequencies --  1826.5779      4070.3378      4188.5783
Red. masses  --    1.0823      1.0455      1.0828
Frc consts  --    2.1275      10.2058      11.1931
IR Inten    --   107.2699      18.2078      58.1074
Raman Activ --    5.7239      75.5403      39.0884
Depolar     --    0.5300      0.1830      0.7500
```

次に、それぞれの基準振動に対応する核の変位座標が示されます。

```
Atom AN      X      Y      Z      X      Y      Z      X      Y      Z
  1   8      0.00  0.00  0.07  0.00  0.00  0.05  0.00  0.07  0.00
  2   1      0.00 -0.43 -0.56  0.00  0.58 -0.40  0.00 -0.56  0.43
  3   1      0.00  0.43 -0.56  0.00 -0.58 -0.40  0.00 -0.56 -0.43
```

X, Y, Z は Standard Orientation における座標です。このデータから基準振動の形を読み取ることができます。

熱化学

続いて熱化学の計算が行われます。計算は温度 298.15 K, 圧力 1 atm のもとで、それぞれの元素の標準同位体を用いて実行されます。

```
-----
- Thermochemistry -
-----
Temperature  298.150 Kelvin.  Pressure  1.00000 Atm.
Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 18.01056 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1           2           3
      EIGENVALUES --  2.10187  4.09297  6.19484
      X              0.00000  0.00000  1.00000
      Y              1.00000  0.00000  0.00000
      Z              0.00000  1.00000  0.00000
THIS MOLECULE IS AN ASYMMETRIC TOP.
ROTATIONAL SYMMETRY NUMBER  2.
ROTATIONAL TEMPERATURES (KELVIN)      41.20781      21.16150      13.98154
ROTATIONAL CONSTANTS (GHZ)            858.63633      440.93667      291.32972
Zero-point vibrational energy          60324.7 (Joules/Mol)
                                         14.41794 (Kcal/Mol)
VIBRATIONAL TEMPERATURES:  2628.02  5856.27  6026.40
(KELVIN)
```

ゼロ点エネルギー、エンタルピーなどが示されます。

```
Zero-point correction=          0.022976 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=    0.025810
Thermal correction to Enthalpy=   0.026754
```

```

Thermal correction to Gibbs Free Energy=          0.005380
Sum of electronic and zero-point Energies=        -75.987770
Sum of electronic and thermal Energies=          -75.984936
Sum of electronic and thermal Enthalpies=        -75.983992
Sum of electronic and thermal Free Energies=      -76.005367

```

続いて、熱エネルギー補正、定容モル熱容量、エントロピーなどが示されます。

	E (Thermal) KCAL/MOL	CV CAL/MOL-KELVIN	S CAL/MOL-KELVIN
TOTAL	16.196	5.985	44.987
ELECTRONIC	0.000	0.000	0.000
TRANSLATIONAL	0.889	2.981	34.609
ROTATIONAL	0.889	2.981	10.376
VIBRATIONAL	14.419	0.023	0.003
	Q	LOG10(Q)	LN(Q)
TOTAL BOT	0.335437D-02	-2.474389	-5.697490
TOTAL V=0	0.124157D+09	8.093973	18.637061
VIB (BOT)	0.270211D-10	-10.568297	-24.334402
VIB (V=0)	0.100015D+01	0.000065	0.000149
ELECTRONIC	0.100000D+01	0.000000	0.000000
TRANSLATIONAL	0.300436D+07	6.477751	14.915574
ROTATIONAL	0.413196D+02	1.616157	3.721338

この後、赤外・ラマンの予測スペクトルパターンや力の定数が示されて終了します。

3.3.5. 計算結果の可視化

これまではエディタを使って出力ファイルの見方を解説してきました。これとは別に、計算結果を視覚的に理解するため、分子構造や分子軌道、振動運動などを3次元的に表示させることも可能です。これを計算結果の可視化といい、そのためのソフトウェアが数多く出回っていますが、ここでは代表的な3つを取り上げます。

GaussView

Gaussian社から販売しているソフトウェアで、UNIX版の他にWindows版もあります。このソフトでは、分子模型を組み立てるような要領で視覚的にZ-matrixを作ることができます。入力ファイルと出力ファイルの双方が読み込めるので、入力データの作成の支援や、チェックにも利用できます。

Gaussian 98の計算結果をもとに、以下の情報を図示することができます。

- ・ 最適化構造
- ・ 分子軌道
- ・ 電子密度曲面
- ・ 静電ポテンシャル面
- ・ 振動周波数に対応する基準振動のアニメーション

表示させる際、出力ファイルの他にチェックポイントファイルが必要となります。

詳細は Gaussian社のウェブサイト

<http://www.gaussian.com>

を参照して下さい。

FreeWheel

入力ファイルの作成と出力ファイルのチェックができるシェアウェアで GaussView よりかなり安価に入手できます。分子構造は線画骨格, 棒球画骨格, 点画空間充填, 網目空間充填, 面画空間充填等の形式で表示されます。読み込み可能な入力・出力ファイルの形式は Gaussian プログラムの他, 分子力学法(MM3 など)や MOPAC, HONDO などの代表的分子軌道計算プログラムにも対応しています。Gaussian プログラムの出力ファイルを読み込むと, 最適化の過程をアニメーションとして見ることができるので, 最適化のプロセスに問題があった場合などのパラメータの検討に役立ちます。しかし, 分子軌道, 電子密度, 振動運動のアニメーション等は表示できません。詳細は

<http://www.bekkoame.ne.jp/~tk-butch/BSS1/wfwj.html>

を参照して下さい。

MOLDEN

分子軌道や電荷密度の表示ができるフリーソフトです。また反応経路や分子振動をアニメーションとして見ることができます。分子軌道計算ソフトの Gaussian, MOPAC, GAMESS プログラムの出力にも対応しています。さらに, 入力データの作成を支援する Z-matrix エディタも備わっています。UNIX 版(Xwindows)と Mac OS X 版が入手できます。詳細は

<http://www.caos.kun.nl/~schaft/molden/molden.html>

を参照して下さい。

3.3.6. クイックチェック

これまでに, 出力ファイルの見方について具体例を挙げながら解説してきました。本節では, 出力ファイルから主要な計算結果を簡単に得るための手順をまとめてみました。

一点エネルギー計算

1. エディタで出力ファイルを開く。
2. ファイルの最後に, 'Normal termination of Gaussian 98.'と表示されていることを確かめる。
3. その数行上を見て, L9999 に書かれてある全エネルギーの値を読み取る(例: ¥HF=-76.0096361, 高精度エネルギー計算の場合はその後には¥MP2=...というように形でエネルギーが示されている)。
4. さらに上方向にスクロールして, 双極子モーメントや原子の電荷などの情報をみる。

構造最適化

1. エディタで出力ファイルを開く。

2. ファイルの最後に，‘Normal termination of Gaussian 98.’と表示されていることを確かめる。
3. その数行上を見て，L9999 に書かれてある全エネルギーの値を読み取る。
4. ‘Optimized Parameters’の文字列を検索して，最適化された構造パラメータの値を読み取る。
5. 下方向にスクロールし，最適化構造の座標や回転定数などを見る。
6. さらに下方向にスクロールして，双極子モーメントや原子の電荷などの情報を見る。

振動計算

1. エディタで出力ファイルを開く。
2. ‘Optimized Parameters’の文字列を検索して，構造最適化がうまくいっていることを確かめる。
3. ‘Link 9999’の文字列を検索し，上方向に少しスクロールして，全エネルギーの値を読み取る。
4. ‘Frequencies’の文字列を検索し，振動数，赤外・ラマンスペクトルの強度，振動の変位座標などを見る。
5. ‘Zero-point’の文字列を検索し，零点エネルギーなどの熱化学の情報を見る。
6. 下方向にスクロールすると，カルテシアン座標（Z-matrix orientation）における力の定数の数値がある。

第 4 章 トラブルシューティング

Q-1. ジョブの投入後，まもなくしてエラーで計算が停止してしまいます。出力ファイルは一応できているのですが。

A-1. まず，出力ファイルの内容を確認して下さい。Link101で止まってしまう場合，入力ファイルに問題があります。出力ファイルの末尾部分に示されるエラーメッセージを参考にして，入力ファイルをよく確認して下さい。よくある間違いとして，次のことが上げられます。

- ・ ルートセクションが長過ぎませんか。該当する場合には 2 行に分けてみて下さい（適当なキーワードで区切り，残りの部分を 2 行目の#P の後に記述する）。
- ・ 構造パラメータ（特に角度）の数値を，実数型ではなく整数型で書いていませんか。
- ・ 0（ゼロ）と O（オー）とを間違えていませんか。
- ・ 空白行を入れ忘れていませんか。または不要なところに空白行を入れ

ていませんか。

- ・ 4原子以上の分子において、2面角の入れ忘れまたは入力ミスがありませんか。
- ・ 結合角に180度あるいはそれ以上を定義していませんか。該当する場合にはダミー原子を挿入して下さい。
- ・ Geom=check を使うとき、定義したディレクトリにチェックポイントファイルが存在していますか。
- ・ Geom=check を使うとき、タイトルセクションと電荷・スピン多重度の入力を忘れていませんか。
- ・ 電荷およびスピン多重度の数値を整数型ではなく実数型で書いていませんか。
- ・ スピン多重度に間違いはありませんか。
- ・ FTP等により入力ファイルをPCからUNIXに転送した場合、改行コードの変換を正しく行いましたか。

尚、出力ファイルが作成される前にジョブが止まってしまう場合には、ジョブ投入コマンドに間違い（大文字、小文字の区別も含む）があると思われます。3.2.1を参照してコマンドを確認して下さい。

Q-2. 構造最適化の計算中に点群の定義が変わり、計算がストップしてしまっただけです。

- A-2. 入力ファイル作成時に想定していた分子の対称性が間違っていた（過大評価してしまっていた）場合に起こります。Z-matrixを書き換えて対称性を崩してから計算をやり直して下さい。3.1.6で説明したように、対称性を崩す際には異なる名前の変数を定義するだけでなく、初期値も（少しだけで結構ですから）変えることを忘れないでください。

Q-3. SCF 計算が収束せず、エラーとなって停止してしまうのですが。

- A-3. いくつかの原因と対処法が考えられます。SCF 計算は一種の収斂計算ですが、この最大繰り返し回数はデフォルトで64となっています。しかし、基底関数の数が多くなると収束性が悪くなり、64回では収束しない場合が生じます。このときの対策として、ルートセクションにSCF=(MaxCycle=N)というオプションを追加して最大繰り返し回数N(Nは正の整数)を増やしてやります。これで解決しない場合には、基底セットを小さくし（例えばSTO-3G）、基底関数の数を減らして前計算（一点エネルギー計算）を行います。一般に、基底関数の数が減少すればSCF計算の収束性が改善されます。前計算で正常に収束したら、得られたMOを初期値として本計算を行います。具体的には本計算のルートセクションにGuess=Readオプションを追加します。勿論、前計算と本計算

には同じチェックポイントファイルが指定されていなくてはなりません。

それでも収束しない場合には、SCF計算のアルゴリズムを替えてみましょう。デフォルトではニュートン・ラプソン法が利用されますが、ルートセクションに `SCF=QC` というオプションをつけて二次収斂の SCF 法をリクエストすることにより、かなりの計算時間を要しますが収束性が飛躍的に向上します。その他、入力ファイルに間違い（特にスピン多重度）があっても SCF 計算が収束しないことがあります。

Q-4. 計算を途中でキャンセルしてしまいました。計算を続行させることはできますか？

A-4. 構造最適化の計算で、かつチェックポイントファイルを指定していた場合に限り、計算を続行させることができます。そのときのルートセクションは **#P Opt=Restart (前ジョブと同じ計算レベル)/(前ジョブと同じ基底セット)** と記述します。タイトルセクション、電荷・スピン多重度、構成原子の座標を入力する必要はありません。勿論、キャンセルした前のジョブと同じチェックポイントファイルが指定されていなくてはなりません。

Q-5. 構造最適化の計算において、Non-optimized Parameters の表示がでて、終了してしまうのですが。

A-5. 構造最適化における繰り返し計算の最大値のデフォルトは原則として20です。ただし、最適化するパラメータの数が20を超える場合には、パラメータの数が繰り返し計算の最大値となります。この繰り返し最大値を超えても収束に至らなかった場合には、上記メッセージがでて計算が終了してしまいます。このような場合、まず出力ファイルから次のようなステップ毎の収束判定をチェックして下さい。

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.085805	0.000450	NO
RMS	Force	0.053978	0.000300	NO
Maximum	Displacement	0.155596	0.001800	NO
RMS	Displacement	0.100000	0.001200	NO

ステップを重ねるにつれて収束に向かっていている場合には、`MaxCycle=N` (N は正の整数)というオプションを利用して最大繰り返し回数を増やしてから計算を行って下さい。この際、ルートセクションを次のようにすると再スタートさせることができます (A-4 参照)。

#P Opt=(Restart, MaxCyle=N) (同じ計算レベル)/(同じ基底セット)

これに対して、一旦収束に向かったにもかかわらず、収束せずに再び離れてしまった場合には、最も収束に近づいた計算ステップを選び出し、この構造のもとで力の定数を計算した後、構造最適化を行うと多くの場合はうまくゆきます。具体的には、 n ステップ目の計算がもっとも収束に近かったとすると

#P Opt=(Z-matrix,CalcFC,MaxCyle=N) Geom=(Check, Step=n) ...
とします。CalcFC は構造最適化に必要な力の定数を計算せよというオプションです。

その他,入力ファイルにダミー原子を用いている場合,定義した最適化パラメータが独立していないときに最適化計算はうまくゆきません。3.1.7 を参照して入力ファイルの修正を行って下さい。

Q-6. 構造最適化の計算において,L103 内の 4 つ収束条件を全て満たしていないにもかかわらず,Optimized Parameters の表示がでて,終了してしまうのですが。

A-6. 比較的大きな分子で最適化すべき構造パラメータ数が多いとき,極小値付近が非常に平らなポテンシャル面となることがあります。この場合,平衡構造に非常に近づいても,4 つの判定条件うちの“変位に関する条件”をクリアできないことがあります。この問題を回避するために,たとえ“変位に関する条件”をクリアしていなくても,“力に関する条件”の判定値(Value)がカットオフ値(Threshold)の 1/100 となった場合には,収束したと見なすように例外を設けています。よって,最適化は正常に行われたと判断して下さい。

Q-7. 振動計算を行ったのですが,結果として得られた振動数の 1 つがマイナスの値になってしまいました。どういうことでしょうか?

A-7. 振動数が負(正確には振動数が虚数)になってしまう理由はいくつかあります。本手引きでは言及しませんでした,遷移状態(反応途中におけるエネルギー極大となる時の構造)の振動計算では,反応座標に沿った振動モードの振動数は虚数となります。よって,この場合には異常ではありません。これに対して,本手引きの対象である安定な状態の分子(ラジカル,イオン)に関しては,以下のような理由が考えられます。

- ・ 平衡構造のもとで振動計算を行っていない。すなわち,振動計算の前に完全構造最適化を行っていない。
- ・ 構造最適化と同じ計算レベル,同じ基底セットのもとで振動計算を行っていない。
- ・ 構造最適化の際に仮定した分子の対称性が間違っていて,正しく最適化が行われていない。

いずれの場合も正常な結果は与えられませんので,修正して再計算を行って下さい。

Q-8. 振動計算中に次のようなエラーがでて,止まってしまったのですが。

```
Leave Link 601 at Mon Aug 26 16:05:54 2002, MaxMem= 2097152 cpu: 0.1  
(Enter /usr/local/g98/1701.exe)
```

```

Compute integral second derivatives.
... and contract with generalized density number 0.
Insufficient memory in PRISM at phase 22 IEnd= 1376886 limit= 1123391.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g98/l701.exe.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 4.6 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 8 Scr= 1
forrtl: severe (174): SIGSEGV, segmentation fault occurred
0: _call_remove_gp_range [0x3ff81a6de38]
1: _call_remove_gp_range [0x3ff81a77414]
2: _call_remove_gp_range [0x3ff800d8d70]
3: _call_remove_gp_range [0x3ff800e9b74]
4: _call_remove_gp_range [0x3ffbf909964]
5: _call_remove_gp_range [0x3ffbf9c2730]
6: _call_remove_gp_range [0x3ffbfcd4b48]
7: _call_remove_gp_range [0x3ffbf980958]
8: _call_remove_gp_range [0x3ffbfdf9b28]
9: _call_remove_gp_range [0x3ffbfef18d30]
10: _call_remove_gp_range [0x3ffbf57420]
11: die_ [die.f: 612, 0x120010914]
12: ml701_ [ml701.f: 14, 0x12000d554]
13: main [for main.c: 203, 0x12000d5e4]
14: __start [0x12000d438]

```

A-8. 下線部のメッセージに注目して下さい。メモリー不足により計算が止まってしまったようです。Gaussian 98 を実行するためのメモリーのデフォルト値は、64MB に設定してあります。これを増やしてから再計算して下さい。メモリー使用量を変更するには、入力ファイル中の \$RUNGAUSS の次の行に、%mem=128MB (128MB にする場合) という行を追加して下さい。現行システムでは 1GB 程度まで増やすことができます。しかし、小規模ジョブであるにもかかわらず不必要にメモリー設定を増やすと、他のユーザーに迷惑をかけるだけでなく、待ち時間が増加して計算時間が著しく伸びてしまいます。メモリー不足のメッセージがでたら、メモリーの占有し過ぎに十分注意しながら少しずつ増やして行って下さい。

Q-9. 大きな基底セットを用いて計算していたら次のようなエラーがでて、止まってしまったのですが。

```

Leave Link 801 at Wed Aug 7 15:05:02 2002, MaxMem= 67108864 cpu: 0.0
(Enter /usr/local/g98/l804.exe)
Closed-shell transformation, MDV= 67108864 ITran=4 ISComp=1.
Semi-Direct transformation.
ModeAB= 4 MOrb= 31 LenV= 64992351
LASXX= 375040945 LTotXX= 375040945 LenRXX= 753867021
LTotAB= 378826076 MaxLAS= 513323792 LenRXY= 0
NonZer= 1128907966 LenScr= 1702764544 LnRSAI= 513323792
LnScr1= 776968192 LExtra= 6396280 Total= 3753319829
MaxDsk= 262144000 SrtSym= T ITran= 4
JobTyp=0 Pass 1: I= 1 to 31.
Complete sort for first half transformation.
Erroneous write. Write 346845136 instead of 511533648.
fd = 4
Erroneous write. Write 346845136 instead of 511533648.
fd = 4
g_write
g_write: Not a typewriter
forrtl: severe (174): SIGSEGV, segmentation fault occurred
0: _call_remove_gp_range [0x3ff81a6de38]
1: _call_remove_gp_range [0x3ff81a77414]
2: _call_remove_gp_range [0x3ff800d8d70]
3: _call_remove_gp_range [0x3ff800e9b74]
4: _call_remove_gp_range [0x3ffbf909964]

```

```

5: _call_remove_gp_range [0x3ffbf90ad7c]
6: _call_remove_gp_range [0x3ffbf9089f8]
7: _call_remove_gp_range [0x3ffbf908f88]
8: _call_remove_gp_range [0x3ffbfdadf20]
9: _call_remove_gp_range [0x3ffbf816f8]
10: _call_remove_gp_range [0x3ffbf971270]
11: dosdtr_ [dosdtr.f: 536, 0x12001bee0]
12: trnds1_ [trnds1.f: 47, 0x120015284]
13: trndsk_ [trndsk.f: 81, 0x120011604]
14: dirtrn_ [dirtrn.f: 431, 0x12000f984]
15: ml804_ [ml804.f: 14, 0x12000d834]
16: main [for_main.c: 203, 0x12000d8c4]
17: __start [0x12000d718]

```

A-9. 下線部のメッセージに注目して下さい。ハードディスクの容量不足により計算が止まってしまったようです。Gaussian 98 では、途中のデータを一時ファイル(Read-Write File)に格納しながら計算を実行しているのですが、Read-Write File の容量は大規模ジョブにおいて 100GB を超えることもあります。現行システムでは、利用可能なディスク容量は最大でも 30GB 程度ですので、これを超える Read-Write File を作成する大規模ジョブを実行することはできません。ルートセクションに `SCF=Direct` オプションを追加すると、Read-Write File の容量が小さくなり、計算できる場合もあります。

Q-10. ある分子に関して、A さんと同じ計算レベル・基底セットで計算したにもかかわらず、違った結果となりました。なぜでしょうか？

A-10. コンピュータを用いて数値計算を行う場合、いくつかの固有の誤差が発生します。一つは、計算機が扱うことができる最小桁より小さい部分について四捨五入や切り上げ・切り捨てを行うために生じる誤差で、“丸め誤差”といわれます。もう一つは、収斂計算において収束条件に幅があることから生じる誤差(というか許容範囲)で、“打ち切り誤差”といわれます。これらの誤差に起因して、たとえ同じ計算レベル・基底セットで計算したとしても、以下に示す程度の結果の違いが発生します。

- ・ 同一の分子構造のもとで一点エネルギー計算を行った場合、計算に用いたシステムやコンパイラのバージョン等により丸め誤差が異なるため、エネルギー値に 10^{-7} Hartree オーダーの違いがみられる。
- ・ 異なる初期値のもとで構造最適化計算を行った場合、打ち切り誤差が異なるため、

エネルギー値	: 10^{-6} Hartree オーダー
結合距離	: 10^{-4} Å オーダー
結合角・二面角	: 10^{-2} 度 オーダー

の違いがみられる。

以上のことを考慮して、計算結果の有効桁の取り扱いには十分に注意して下さい。その他、対称性の扱い方の違いによっても計算結果に微妙な違いが発生します。

Q-11. MaxDisk とはなんですか。入力ファイル中に定義する必要がありますか？

A-11. MPn, QCI, CC 計算を行う場合, SCF 計算後に行う電子相関補正の計算 (ポスト SCF 計算) に使用するディスク容量の最大値を **MaxDisk** キーワードで定義します。現行のシステムでは, MaxDisk のデフォルト値を 2GB に設定してあります。Gaussian 98 は, 投入したジョブの規模, メモリー許容量, および MaxDisk 値から, 最も計算効率のよいアルゴリズムを自動的に選択してポスト SCF 計算を行います。MaxDisk 値を変更するには, ルートセクションに **MaxDisk=5GB** (5GB にする場合) を追加して下さい。しかし, MaxDisk 値が小さいからといって計算に失敗するというのではなく, 通常はデフォルトのままです。

Q-12. 入力ファイルに作成した分子構造の Z-matrix が正しいのかを確認したいのですが。

A-12. 複雑な分子の Z-matrix を確認するには, 3.3.5 で説明した構造可視化ソフトを利用するとよいでしょう。これらのソフトウェアでは, 計算結果だけでなく初期構造 (入力ファイル) の可視化もできるようになっています。

参考文献

1. Å. Frisch and M. J. Frisch, “*Gaussian 98 User's Reference*”, 2nd Ed., Gaussian Inc., Pittsburg (1999).
2. J. B. Foresman and Å. Frish, “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*”, 2nd Ed., Gaussian Inc., Pittsburg (1996). 日本語版: B. Foresman, Å. Frish 著, 田崎健三 訳, “*電子構造論による化学の探究*”, 第2版, Gaussian Inc., Pittsburg (1998).
3. A. Szabo, N. S. Ostlund 著, 大野公男 他訳, “*新しい量子化学(上・下)*”, 東京大学出版会, 東京 (1991).
4. 大澤映二 編, “*分子軌道法*”, 講談社サイエンティフィク, 東京 (1995).
5. 米澤貞次郎 他著, “*三訂 量子化学入門(上・下)*”, 第3版, 化学同人, 京都 (1983).
6. T. Clark 著, 大澤映二 他訳, “*計算化学ハンドブック 3 大分子計算プログラムの解説*”, 丸善, 東京 (1992).
7. 平野恒夫, 田辺和俊 編, “*分子軌道法 MOPAC ガイドブック*”, 第2版, 海文堂, 東京 (1992).
8. D. A. McQuarrie, J. D. Simon 著, 千原秀昭 他訳, “*物理化学 - 分子論的アプローチ - (上)*”, 東京化学同人, 東京 (1999).
9. 上智大学電子計算機センター 編, “*さあはじめよう UNIX*”, 第5.1版 (2001).
10. 小池具行 著, “*UNIX コマンド教本(基礎)*”, 技術評論社, 東京 (2002).

謝 辞

本手引きを執筆・出版するにあたり, 上智大学大学院博士前期課程応用化学専攻在学中の山本修身君に大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。また本手引きは, 化学実験 IVN の計算化学実習において行った講義内容をもとに作成されました。これまでに該当科目を履修した学生の皆さんに感謝致します。

付 録

A-1. 基本物理定数および単位の換算

Gaussian 98 で用いられている基本物理定数と単位の換算を次表に示します。

基本物理定数		
物理量	数値	単位
ボーア半径	0.529177249	Å
原子質量単位 (amu)	$1.6605402 \times 10^{-27}$	kg
電気素量	4.803242×10^{-10}	ESU
	1.602188×10^{-19}	C
プランク定数	$6.6260755 \times 10^{-34}$	J·s
アボガドロ数	6.0221367×10^{23}	mol ⁻¹
熱(1cal)の仕事当量	4.184	J
ハートリーエネルギー	$4.3597482 \times 10^{-18}$	J
光速	$2.99792458 \times 10^{10}$	cm·s ⁻¹
ボルツマン定数	1.380658×10^{-23}	J·K ⁻¹
微細構造定数の逆数	137.0359895	
理想気体(1atm, 273.15K)のモル体積	0.022411	m ³

単位の換算		
1 Electron Mass	=	0.910953×10^{-30} kg
1 Proton Mass	=	1836.1527 Electron Mass
1 Atomic Mass Unit (amu)	=	1822.8880 Electron Mass
1 Electron Volt (eV)	=	23.06035 kcal·mol ⁻¹
1 Hartree	=	627.5095 kcal·mol ⁻¹
	=	27.2116 eV
1 Bohr·Electron	=	2.541765 Debye
1 Debye ² Å ⁻² amu ⁻¹	=	42.2547 km·mol ⁻¹
	=	5.82587×10^{-3} cm ⁻² atm ⁻¹ at STP
1 Hartree ^{-1/2} Bohr ⁻¹ amu ^{-1/2}	=	219474.7 cm ⁻¹

A-2. 元素の周期表と各元素原子量

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
	水素 1H 1.00794	リチウム 3Li 6.941	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	カルシウム 20Ca 40.078	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
2	ヘリウム 2He 4.002602	リチウム 3Li 6.941	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	カルシウム 20Ca 40.078	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
3	リチウム 3Li 6.941	ベリリウム 4Be 9.012182	マグネシウム 12Mg 24.3050	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
4	リチウム 3Li 6.941	ベリリウム 4Be 9.012182	マグネシウム 12Mg 24.3050	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
5	リチウム 3Li 6.941	ベリリウム 4Be 9.012182	マグネシウム 12Mg 24.3050	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
6	リチウム 3Li 6.941	ベリリウム 4Be 9.012182	マグネシウム 12Mg 24.3050	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
7	リチウム 3Li 6.941	ベリリウム 4Be 9.012182	マグネシウム 12Mg 24.3050	ナトリウム 11Na 22.989770	カリウム 19K 39.0983	スカンジウム 21Sc 44.955910	チタン 22Ti 47.867	バナジウム 23V 50.9415	クロム 24Cr 51.9961	マンガン 25Mn 54.938049	鉄 26Fe 55.845	コバルト 27Co 58.933200	ニッケル 28Ni 58.6934	銅 29Cu 63.546	亜鉛 30Zn 65.409	ガリウム 31Ga 69.723	ゲルマニウム 32Ge 72.64	アリン 33As 74.92160	セレン 34Se 78.96	臭素 35Br 79.904	ヨウ素 53I 126.90447	キセノン 54Xe 131.293	ラドン 86Rn (222)									
	ランタン 57La 138.9055	ランタノイド 58Ce 140.116	ランタン 57La 138.9055	セリウム 58Ce 140.116	プラセオジム 59Pr 140.90765	ネオジム 60Nd 144.24	プロメチウム 61Pm (145)	サマリウム 62Sm 150.36	ユウロピウム 63Eu 151.964	ガドリニウム 64Gd 157.25	テルビウム 65Tb 158.92534	ジスプロシウム 66Dy 162.500	ホルミウム 67Ho 164.93032	エルビウム 68Er 167.259	ツリウム 69Tm 168.93421	イットリウム 70Yb 173.04	ルチウム 71Lu 174.967	ランタン 57La 138.9055	セリウム 58Ce 140.116	プラセオジム 59Pr 140.90765	ネオジム 60Nd 144.24	プロメチウム 61Pm (145)	サマリウム 62Sm 150.36	ユウロピウム 63Eu 151.964	ガドリニウム 64Gd 157.25	テルビウム 65Tb 158.92534	ジスプロシウム 66Dy 162.500	ホルミウム 67Ho 164.93032	エルビウム 68Er 167.259	ツリウム 69Tm 168.93421	イットリウム 70Yb 173.04	ルチウム 71Lu 174.967
	アクチニウム 89Ac (227)	アクチノイド 89Ac (227)	アクチニウム 89Ac (227)	ト륨 90Th 232.0381	プロトアクチ ニウム 91Pa 231.03588	ウラン 92U 238.02891	ネプツニウム 93Np (237)	プルトニウム 94Pu (239)	アメリシウム 95Am (243)	キュリウム 96Cm (247)	ハークリウム 97Bk (247)	カリホル ニウム 98Cf (252)	フェルミウム 99Es (252)	メンデ レ ビウム 100Fm, (257)	ノーベリウム 101Md (258)	ローレン シウム 102No (259)	ルチウム 71Lu 174.967	ランタン 57La 138.9055	セリウム 58Ce 140.116	プラセオジム 59Pr 140.90765	ネオジム 60Nd 144.24	プロメチウム 61Pm (145)	サマリウム 62Sm 150.36	ユウロピウム 63Eu 151.964	ガドリニウム 64Gd 157.25	テルビウム 65Tb 158.92534	ジスプロシウム 66Dy 162.500	ホルミウム 67Ho 164.93032	エルビウム 68Er 167.259	ツリウム 69Tm 168.93421	イットリウム 70Yb 173.04	ルチウム 71Lu 174.967

本表の値は、IUPAC Inorganic Chemistry Division, CAWIA: Atomic Weights of Elements 2001の資料による。安定な同位体がなく、天然同位体組成を示さない元素では、その元素の最もよく知られた放射性同位体の質量数()内に表示した。したがって、それらの値を他の元素の原子量と同等に取り扱うことはできない。原子番号 110 から 116 までの元素名は暫定的なものである。原子量は $A_r(^{12}\text{C})=12$ に対する相対値である。

量子化学計算ソフト
Gaussian 98 利用の手引き

初版 2002 年 9 月発行 (500)

編集・発行 上智大学電子計算機センター
住所 〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7 - 1
電話: 03-3238-3101 (直通)
印刷 (株) 六甲印刷

