

量子化学計算プログラム Gaussian が広く使われるようになった理由の 1 つに、“使いやすさ” が挙げられます。実際の submit コマンドなどは、別紙「Gaussian の使い方」を参考にさせていただきますが、まずは Gaussian を使うのに必要な入力ファイルの作成の練習からスタートします。

実習 1 分子座標の入力

Gaussian では分子座標を、xyz 座標入力、または、Z-matrix 入力で指定する。ごく一部の分子を除いて、Z-matrix を用いた方が分子座標入力には便利なことが多い。Z-matrix 入力において、分子構造は

- ・ 結合距離
- ・ 結合角
- ・ 二面角

で表される。

なお、長さの単位は Å、結合角の単位は degree が標準となっている。

例 1

ホルムアルデヒド (H₂CO) の例

分子構造 : R(C=O) = 1.22、R(C-H) = 1.1、A(H-C-H) = 120.0

C1

O1 C1 1.22

H1 C1 1.1 O1 120.

H2 C1 1.1 H1 120. O1 180.

(最後の 180. が $\triangle H_2-C_1-H_1$ と $\triangle C_1-H_1-O_1$ の二面角である。)

問題 1

・ A(H-C-H) = 110.0 だと、どうなる？

・ メタン (CH₄) の場合の座標入力は？

R(C-H) = 1.1、A(H-C-H) = 109.5

実習2 入力ファイルの作成

H₂O分子のエネルギーを計算する標準的なファイルを作ってみよう。
(UNIX上でも、Windows上でも構わない。)

例2

```
#RHF/6-31G Pop=Full
```

```
Single point energy of H2O (この行はコメント行)
```

```
0 1  
O1  
H1 O1 0.95  
H2 O1 0.95 H1 111.2
```

(ここまで。最終行に空行が必要です。)

問題2

- ・1行目の6-31Gは基底関数である。分極関数を加えるときは？
- ・Pop=Fullの意味は？
- ・コメント行の2行下の「0 1」は、「分子の電荷 スピン多重度」である。スピン多重度(2S+1)の計算の仕方は？
閉殻ではS=0 開殻では??

実習3 様々なエネルギー計算

別紙「Gaussian の使い方」を見ながら、実際にエネルギーの計算を実行してみよう。

例3

結果の出力ファイルの末尾に“Normal termination of Gaussian 16”が見られるまでは、入力ファイルのエラーを訂正しながら計算を実行する。

出力ファイルの中に、

$E(\text{RHF}) = -75.985355234 \text{ AU}$

などのエネルギー値を見つけよう。

(出力ファイルの見方は別刷「Gaussian94 を使った ab initio 分子軌道計算入門」p.95-に詳しい)

問題3

基底関数依存性や、電子相関の効果をみるために、入力ファイルの1行目を変えて計算してみよう。

基底関数依存性：

RHF/6-31G $E(\text{RHF}) =$

RHF/6-31G(d) $E(\text{RHF}) =$

RHF/6-311G $E(\text{RHF}) =$

電子相関効果：

RHF/6-31G $E(\text{RHF}) =$

MP2/6-31G $E_{\text{UMP2}} =$

B3lyp/6-31G $E(\text{UB+HF-LYP}) =$

実習4 エネルギーの変数依存性

キーワード `scan` を使うと、距離や角度を変数として連続的にエネルギー計算を行うことが出来る。入力ファイルの書き方に慣れて実際に計算してみよう。

例4

水分子の結合角 `a1` を、 60° から $+10^\circ$ 刻みで変えながら7点について計算する。

```
#RHF/6-31G scan
```

Energy scan of H2O (コメント行)

```
0 1
O1
H1 O1 0.95
H2 O1 0.95 H1 a1

a1 60. 7 10.
```

(ここまで)

出力ファイルの最後に `Summary` を見つけよう。

Summary of the potential surface scan:

| N | a1 | SCF |
|---|----------|-----------|
| 1 | 60.0000 | -75.89821 |
| 2 | 70.0000 | -75.92992 |
| 3 | 80.0000 | -75.95419 |
| 4 | 90.0000 | -75.97133 |
| 5 | 100.0000 | -75.98153 |
| 6 | 110.0000 | -75.98530 |
| 7 | 120.0000 | -75.98356 |
| 8 | 130.0000 | -75.97761 |

問題4

水分子の結合距離の `scan` を使って計算してみよう。

実習 5 分子の構造最適化と基準振動計算

分子の構造を計算で最適化することで、平衡構造を調べることが出来る。また、基準振動の計算を行うには、最適化された構造を用いなければならない。

例 5

水分子の構造を最適化し、基準振動を計算する。

```
#RHF/6-31G opt freq
```

Optimization and frequency calculation of H2O (コメント行)

```
0 1
O1
H1 O1 r1
H2 O1 r1 H1 a1
Variables:
r1 = 1.0
a1 = 110.0
```

(ここまで)

最適化された構造では、結合距離 0.9497 Å、結合角 111.5438° となる。

また、以下のような振動数 (cm⁻¹) が得られたはずである。

A₁ 対称性・・・1737.2249、3987.4570 B₂ 対称性・・・4144.3601

問題 5

メタンの分子座標を最適化した後、NMR 化学シフトの計算を、キーワード “NMR” を使って計算してみよう。正しい分子座標と、大きな基底関数を使うことが重要である。

結果の例：

| | | | |
|-----------------|--------------------|----------|-------|
| RHF/6-31G | C の Isotropic 成分 = | 206.1892 | (ppm) |
| RHF/6-31+G(d,p) | C Isotropic = | 202.3569 | (ppm) |

実習 6 GRRM による反応経路自動探索

Gaussian を利用して反応経路の自動探索を行うプログラム GRRM をテスト利用してみよう。新たにディレクトリ~/grrm/を作成し (mkdir grrm)、そのディレクトリへ移動 (cd grrm)。

手順 1 (構造最適化)

構造最適化を行うファイル min.com と、ジョブ投入用シェスクリプト example-min.csh を作成

●min.com ファイルの内容

```
# MIN/B3lyp/6-31G

0 1
H      -1.1      0.0      0.0
C       0.0      0.0      0.0
N       1.3      0.0      0.0

Options
GauProc=4
```

●example-min.csh ファイルの内容

```
#!/bin/csh
#PBS -q lx -b 1
#PBS -N grrm-test
source /usr/ap/etc/GRRM17/config.csh
cd $PBS_O_WORKDIR
GRRMp min -p1 -h2
```

(注 : p1 は並列ジョブ数 1 を示す。)

qsub example-min.csh でジョブ投入。

得られた構造は、手順 2 のファイル grrm.com 内に記入する。

手順 2 (遷移状態計算)

GRRM 計算を行うファイル `grrm.com` と、ジョブ投入用シェルスクリプト `example-grrm.csh` を作成

● `grrm.com` ファイルの内容 (注 : LADD=1 などのオプションを使って探索の精度を粗くしている。)

```
# ADDF/B3LYP/6-31G
```

```
0 1
```

```
H      -0.925542846402      -0.009966162953      0.066668872304
C       0.139313463373       0.036241860000       0.029013340192
N       1.306029383031       0.086868406955     -0.012245813674
```

```
Options
```

```
LADD=1
```

```
NLowest=24
```

```
NRUN=24
```

```
GauProc=2
```

(注 : Gaussian の並列度 2 としている)

● `example-grrm.csh` ファイルの内容

```
#!/bin/csh
```

```
#PBS -q lx -b 1
```

```
#PBS -N grrm-test
```

```
#PBS -l elapstim_req=03:10:00
```

```
source /usr/ap/etc/GRRM17/config.csh
```

```
cd $PBS_O_WORKDIR
```

```
GRRMp grrm -p4 -h3
```

(注 1 : GRRM の並列ジョブ数 4 としている)

→ Gaussian の並列度 × GRRM の並列ジョブ数 = 8 よって最大並列数 128 で実行可能である。

(注 2 : 計算時間の制限を 3 時間と設定している)

結果

少しの計算時間（20分程度）の後、HCN→HNCの異性化に対応する2つの構造が得られているだろう。

Global minimum = EQ 1, SYMMETRY = Cooh

| | | | |
|-----------|-----------------|------------------|----------------|
| H | -0.413812173841 | 1.067547797749 | 0.000000000000 |
| C | -0.058945456391 | 0.061798201572 | 0.000000000000 |
| N | 0.329934521480 | -1.040145515356 | 0.000000000000 |
| Energy | = | -93.392488187246 | |
| Spin(**2) | = | 0.000000000000 | |
| ZPVE | = | 0.014640873177 | |

Second lowest minimum = EQ 0, SYMMETRY = Cooh

| | | | |
|-----------|-----------------|------------------|-----------------|
| H | -1.538344115186 | 0.362125764359 | 0.000000000000 |
| C | 0.608328955714 | -0.039969200116 | -0.000000000000 |
| N | -0.557626952403 | 0.178402285344 | 0.000000000000 |
| Energy | = | -93.368985589855 | |
| Spin(**2) | = | 0.000000000000 | |
| ZPVE | = | 0.014773220100 | |