

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 (H_2CO) の例

分子構造 : $R(\text{C}=\text{O}) = 1.22$ 、 $R(\text{C}-\text{H}) = 1.1$ 、 $A(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 120.0$

C1

O1 C1 1.22

H1 C1 1.1 O1 120.

H2 C1 1.1 H1 120. O1 180.

（最後の 180. が $\triangle\text{H2-C1-H1}$ と $\triangle\text{C1-H1-O1}$ の二面角である。）

問題 1

・ $A(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 110.0$ だと、どうなる？

・ メタン (CH_4) の場合の座標入力は？

$R(\text{C}-\text{H}) = 1.1$ 、 $A(\text{H}-\text{C}-\text{H}) = 109.5$

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 09” 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(RHF) = - 75.985355234 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、電子相関の効果を見るために、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(RHF) =

RHF/6-31G(D) E(RHF) =

RHF/6-311G E(RHF) =

電子相関効果：

RHF/6-31G E(RHF) =

MP2/6-31G EUMP2 =

B3lyp/6-31G E(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.sh` 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.sh` ファイルの内容

```
#!/bin/sh
```

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

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

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

```
cd $PBS_O_WORKDIR
```

```
GRRMp min -p1 -h2
```

(注 : `p1` は並列ジョブ数 1 を示す。)

`qsub example-min.sh` 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.sh` 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。)

```
# GRRM/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 の並列度を 2 としている)

● `example-grrm.sh` ファイルの内容

```
#!/bin/sh
```

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

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

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

```
cd $PBS_O_WORKDIR
```

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

(注 1 : GRRM の並列ジョブ数を 4 としている

→ Gaussian の並列度×GRRM の並列ジョブ数=8。)

(注 2 : センターの計算時間の制限を 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	