分子軌道法計算プログラム Gaussian 03　―その４―

和佐田(筒井) 祐　子　和佐田　裕　昭

Ⅰ．はじめに

先々回は電子状態の計算法について，先回は電子状態計算に用いる基底関数の種類や使用法について述べました。そこでは，文献でよくみられる B3LYP/6-31G* とは何かを説明し，計算の精度と手間とのバランスに配慮する必要があることを説明しました。そこで述べられた分子軌道法計算あるいは密度汎関数法計算は，ある与えられた構造でエネルギーを求めるものでした。

しかし，いつでも，あらかじめ構造がわかっているとは限りません。実際の計算では化学式がわかっていても構造がわかっていないことなどが多く，もっとも安定な構造，すなわちエネルギー極小構造を決めなければならない場合がほとんどです。そこで，今回は，構造最適化について実際の相談例をふまえて説明したいと思います。

Ⅱ．初期構造の指定

構造最適化を行うとはいうものの，計算を開始するためにはある程度の構造の見通しが必要です。つまり，初期構造を仮定しなければなりません。最適化の結果は初期構造に依存しやすいので，なるべくもっともらしい構造を仮定する必要があります。水素結合数が少ない初期構造から計算を始めると，水素結合数が多い安定状態にならないこともあります。近縁の化合物でＸ線構造解析による各原子の座標がわかっていたり，すでに構造最適化された構造があったりする場合には，それらを利用するとよいでしょう。ない場合には自分で座標を作成する必要があります。

いずれの場合でも，自分で分子模型を組んでみて，化学的直観に照らして正しい構造のイメージをつかんでおくことが重要です。

以下に述べるように初期構造の作成は，かなりの部分がコンピュータでできるようになってきていますが，立体構造の画面上での二次元表現には無理があり，水素結合などの分子内相互作用がどこで可能かなどの判断は，いろいろな角度から眺めても見落としがちです。また，複雑な化合物では全体像と局所的な構造とを同時に考察するのは難しいものです。分子模型としては，原子を玉で，結合を棒であらわす棒球モデルが，原子の位置が分かりやすいうえ角度や結合長（原子間距離）を計るのに便利です。棒球モデルの代表である丸善の HGS 分子構造模型がもっともよいのですが，大きな分子をさまざまなコンフォメーションでたくさんつくろうとすると費用がかさみます。安価な棒球モデルとしては最近開発されたモルタロウ（MOL-TALOU）などがありますが，角度を測ったりするのには小さいのでやや不便です [1]。各分野に普及したモデルがありますのでそちらを利用すると良いでしょう。分子模型を眺めて，水素結合のできやすさや立

体的な混み具合に注意して安定構造を探します。

図１では 2- メチルピリジンを 4 個溶媒和させた亜鉛(II)イオンの構造についてメチル基とピリジン環との間の立体障害を比較しています。

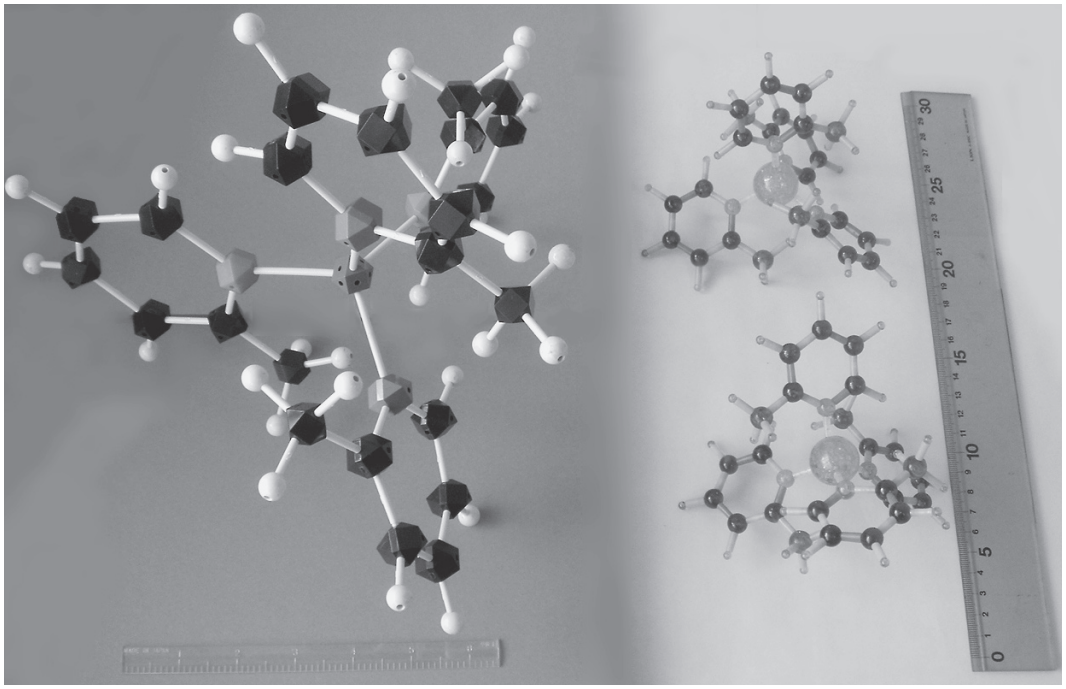

図１　丸善の HGS 分子構造模型（左）及び MOL-TALOU（右）による $[Zn(C_5H_4N(CH_3))_4]^{2+}$ の分子構造を並べて撮影した。構造式は図３にある。２位のメチル基の立体障害を模型で確認している。丸善の模型は大きくて見やすく角度を測るのに適している。異なったコンホマーを比較するのには安価な MOL-TALOU が便利である。

通常の原子価の有機物などの安定構造については，化学系の研究室で普及している CS Chem Office [2] などを使用して初期構造を作成できます。有機化合物のような構造パラメータの評価が進んだ化合物では，分子力学法（Molecular Dynamics）による構造最適化を行ったりしてもっともらしい構造を作成することが可能です。また，イメージにあうように置換基の配向を適宜変更することもできます。このような分子系では，

（1）ChemDraw で構造式を描く

（2）構造式を選択してコピーする

（3）Chem 3D にペーストする

（4）Gaussian Input 形式で保存する

といった簡単な手続きで，初期構造を指定して構造最適化に接続することができます。このような方法を使用するとかなり複雑な化合物の構造指定を簡便に行えます。

X 線構造解析のデータを利用する場合には，対象とする化合物そのものではなく近縁の化合物を利用することもよくあります。この場合には置換基の一部を削除したり，変更したりします。よくあるのは，メチル基やフェニル基のような原子数が多い置換基を水素原子に置き換えるとい

う例です。このような場合には，二通りの指定方法があります。

1．OPT=ModRedundant を指定して，XYZ 座標系のまま構造指定を行う

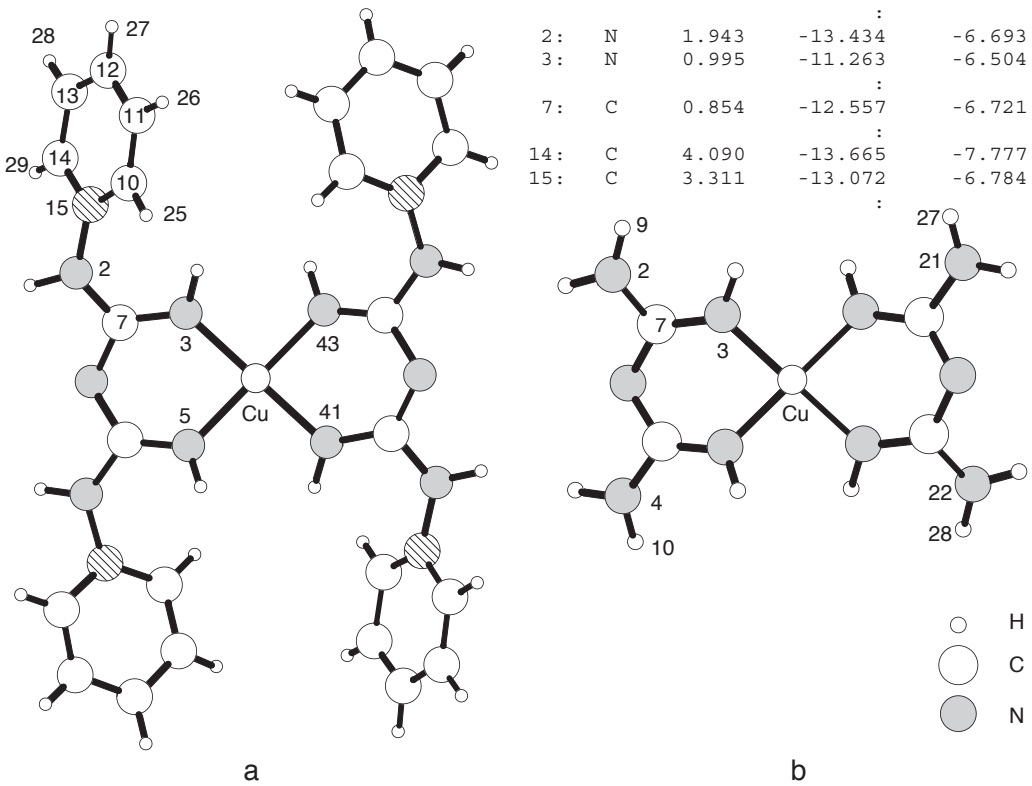

図２　ビスジフェニルビグアニダト銅(II)錯体 a 及びフェニル基を水素置換した b の構造。座標は a の X 線構造解析による値。

図 2a に銅(II)イオンのビグアニダト錯体の X 線構造解析の構造を示しました。計算の簡略化のためにフェニル基を水素に置換して図 2b にします。必要のない原子を削除して斜線で示した炭素を水素に置き換えただけでは，N-C 結合長のままで，N と H との距離が長過ぎます。もちろん，そのまま構造最適化すれば結合長が最適化されますが，構造最適化の回数が多くなって計算に時間がかかったりすることがあります。また，遷移状態や中間体のような不安定な状態の構造最適化では，他の安定構造を探索し始めてしまうこともあります。このような問題を避けるために，ある程度それらしい構造にしてひずみを分散するのがよいでしょう。このために，`OPT=ModRedundant` を指定します。また，変更したい構造パラメータを座標指定に続いて空白行を一行おいて指定します。結合長，あるいは一般的な原子間距離を変更したい場合には，両端の原子の番号 n_1 と n_2 に続いて結合長 r を Å 単位で指定します。

n_1　n_2　r

角度や二面角についても関連する角度を定義する三つまたは四つの原子を指定して，度単位で

同様に指定ができます。詳しくは，User's Guide の Opt の項目の ModRedundant を参照してください [3]。

```
%NPROC=15
#P B3LYP/3-21G OPT=ModRedundant

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
 Cu   -0.309     -9.928     -6.504
 N     1.943    -13.434     -6.693
 N     0.995    -11.263     -6.504
                :
 H     3.311    -13.072     -6.784
                :
 H    -3.794    -11.397     -7.831

  2  9  1.01
  4 10  1.01
 21 27  1.01
 22 28  1.01
```

この入力例ではフェニル基を置き換えた四組の水素と窒素の間の距離を標準的な 1.01 Å に設定しなおしています。ModRedundant の使用に当たって注意しなければならないのは，あまりにひずみが大きい場合には，指定した結合長 1.01 Å に正確には一致せず，1.03 Å になるなど，ややずれることです。

2．Z-マトリックスを使用する

反応中間状態のような不安定な状態など，OPT=ModRedundant によるひずみで他の安定状態を探索してしまう微妙な構造の最適化では，Z-マトリックスによる内部座標指定を行うとよいでしょう。また，配向に注意して置換基を変更したい場合などにも有用です。化学者にとってなじみ深い結合長や結合角を使用して指定できるので，さまざまな構造が自在に設定できます。

Z-マトリックスの簡単な説明はその 1 にあります [4]。図 2a の 9 番の水素の座標を指定した例を示します。

```
%NPROC=15
#P B3LYP/3-21G OPT

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
 Cu 0  -0.309     -9.928     -6.504
 N  0   1.943    -13.434     -6.693
 N  0   0.995    -11.263     -6.504
                :
 H  2    1.01    7    121.907     3   -17.258
                :
 H  0  -3.794    -11.397     -7.831
```

Z-マトリックスと混合する場合には，XYZ 座標による指定を行う原子の元素記号と座標の間

に 0 を入れます。角度と二面角は，図 2a の置換前の炭素(15)について求めた値です。名古屋大学情報連携基盤センター（以下センターと省略）で公開されている MOLCAT を用いると任意の原子の間の角度や二面角を簡単に求めることができます。

Ⅲ．構造最適化の手順

初期構造が指定できると，いよいよ構造最適化計算を行うことになります。構造最適化計算では，与えられた構造でのエネルギーと force（ひずみ）の計算を行い，force が緩和するように原子を変位させて新しい構造を生成するという手続きを繰り返します。force の最大値及び平均値がある閾値（いきち）以下になるまで計算を続行します。このため，あらかじめいつまで計算が続くのかをはっきりと予定することはできません。原子のわずかな変位が他の構造のひずみを生みやすい環構造や，弱い結合の生成と消滅で構造のひずみが変化しやすい分子内水素結合がある化合物などでは，構造最適化ごとの force やエネルギーの減少が緩やかだったり振動したりしてなかなか収束しません。まったく未知の初期構造から計算を開始した場合には，安定化合物でも，平均して原子数の三倍から六倍程度の回数の計算を見込んでおく必要があります。

このような事情から，各回のエネルギー計算の時間をなるべく短くする必要があります。その 1 で示したように，エネルギー計算の時間は基底関数の数のベキ乗に比例して増大します。この時間を短縮するために，信頼性が低い初期構造を使用したときには，精度が低い計算方法や小さい基底関数を使用した予備計算を行い，予備計算で最適化した構造を用いて精度の高い計算を行います。ときには，予備計算を二段階ぐらい行ったりします。予備計算では，分子内の弱い相互作用などは十分に評価することはできませんが，骨格のだいたいの構造を決められます。文献での利用が多い B3LYP/6-31G* で，いきなり大きな化合物を計算してうまくいかないという相談がよくありますが，このような方法ですと時間ばかりがかかっていつまでたっても構造が決まらないことになってしまいます。

高原子価の重元素を含まない有機物についての予備計算では，PM3 や AM1 などの半経験的方法あるいは分子力学法による構造最適化を行います。高原子価中間体や金属中心を含む錯体などでは，半経験的方法のパラメータが悪い高原子価原子や金属中心とその周囲の原子の位置を固定して，その他の部分について構造最適化を行います。パラメータがない元素がある場合には適宜置き換えます。例えば，図 2a のような錯体の構造最適化計算では，中心金属と四個の配位原子 N を固定して PM3 の計算を行います。ここでは，PM3 のパラメータがあり，イオン半径がよく似た Zn に中心金属を置き換えています。対応する多重度も変更しました。

```
#P PM3 OPT=ModRedundant

bis(diphenylbiguanidato)copper(II) ion

 0 1
 Zn   -0.309     -9.928     -6.504
 N     1.943    -13.434     -6.693
 N     0.995    -11.263     -6.504
                   :
 H    -3.794    -11.397     -7.831

  1 F
  3 F
  5 F
 41 F
 43 F
```

原子の位置の固定には OPT=ModRedundant を使用します。座標指定に続いて空白行を置き，固定したい原子の通し番号を指定して，fix を意味する F を指定すると，指定された原子は構造最適化の操作に対して動かなくなります。しかし，完全に動かないわけではなく，構造最適化が進むと force を小さくするようにわずかながら移動します。このような移動を完全に避けたい場合には，すべてを Z-マトリックスで指定した OPT=Z-Matrix による構造最適化が必要になります。しかし，OPT=Z-Matrix の収束は悪く，また，環構造についてはやや巧妙な Z-マトリックスが必要になるので，対称性をつけるなどの必要がない場合にはおすすめしません。

固定した原子が関与する内部座標の force がなかなか小さくならず，構造最適化に時間がかかってしまうことがよくあります。この場合にはあくまでも予備計算であることを念頭において，適当な段階で切り上げることも重要です。

予備計算の経過には，とくに注意を払うようにしてください。収束点に近づいたときの予備計算での force の収束状況が，本計算で再現することが多いからです。force の減少速度や振動の有無などに注意します。また，構造最適化に要した計算回数にも注意し，本計算の計算レベルの決定に役立てるようにします。構造最適化の各段階についての最大 force の変化はセンター提供のコマンドでも UNIX の標準コマンドでも出力可能です。センター提供のコマンドですと [5],

```
hpc% g03st ログファイル名
```

UNIX の標準コマンドでは，

```
hpc% grep 'Maximum F' ログファイル名
```

いずれの場合でも出力は以下のようになります。

```
 Maximum Force            0.027788     0.000450     NO
 Maximum Force            0.011933     0.000450     NO
 Maximum Force            0.014145     0.000450     NO
 Maximum Force            0.017349     0.000450     NO
 Maximum Force            0.009245     0.000450     NO
```

慎重を期す場合には，HF/3-21G の計算をさらに予備計算として行うとよいでしょう。高原子価元素を含む場合には，高原子価部分だけ 6-31G* にして分極関数をいれるなどして，PM3 でのひ

ずみを緩和します。force だけでなく，エネルギー変化にも注意するとよいでしょう。

エネルギー変化については，エネルギーのキーワードで検索を行います。よく利用される HF や B3LYP では，

```
hpc% grep 'E(' ログファイル名
```

のようにします。

```
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.17646998     A.U. after   74 cycles
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.18960780     A.U. after   47 cycles
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.19936669     A.U. after   51 cycles
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.20117666     A.U. after   41 cycles
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.20325013     A.U. after   47 cycles
 SCF Done:  E(UB+HF-LYP) =  -2132.20349602     A.U. after   43 cycles
```

図 3 には，図 1 の亜鉛（II）イオンに 2- メチルピリジンが四個配位した化合物の RHF/6-31G* での構造最適化の最終の 69 回についてのエネルギー変化と force の変化を示しました。force が大きく振動して構造最適化が進んでいく様子がわかります。

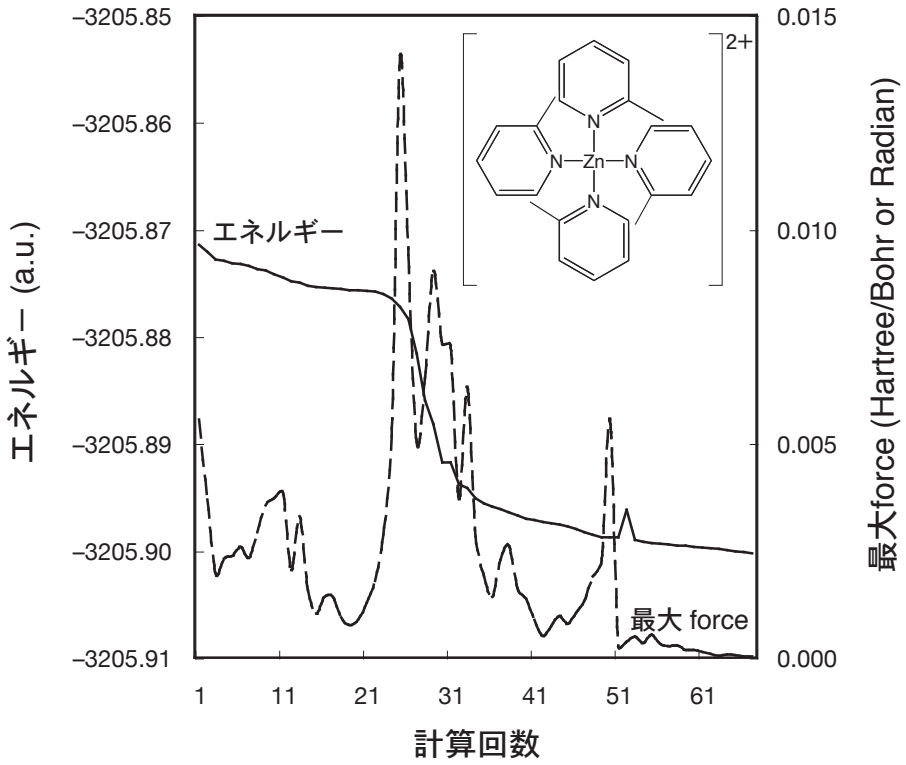

図 3　RHF/6-31G* による図 1 の $[Zn(C_5H_4N(CH_3))_4]^{2+}$ の構造最適化に伴うエネルギー変化及び最大 force の変化。force が振動しながらエネルギーが低下する様子がみられる。

エネルギーと force がともに低下する場合には，構造最適化がうまく進行しています。しかし，force が下がっているのにエネルギーが上昇し，さらに force が上昇するような場合には，より安定な新しい構造を探索していることが多く，正しい方向に構造最適化が向かっているかどうかを構造を描いてみて確認する必要があります。その 1 でも示しましたが，センターに登録

されている moled コマンドで，構造最適化途中の最新の座標を出力できます。これを利用して MOLCAT などで描画させます [6]。MOLCAT の場合には，moled で出力された座標を選択してコピーし，MOLCAT のウィンドウ（すでに描画されていてもよい）にペーストします。

```
hpc% moled < 出力ファイル

 Zn            0.000000     0.000000     3.870374
  N           -0.165710     1.878868     4.956318
  N            1.566138    -0.714292     4.909605
                     :
```

本計算では HF 法で大きな基底関数を使用したり，B3LYP などの密度汎関数法あるいは post SCF 計算をします。予備計算で得られた最適化構造から開始すると，本計算での構造最適化計算の回数が大幅に減少します。

Ⅳ．構造最適化の完了の確認

計算が終わったからといって構造最適化が完了したとは限りません。その 1 の解説のように，Gaussian をはじめて使用するときに簡単な分子で構造最適化を行うことが多く，そのときの感覚のまま，計算が終わると構造最適化も完了していると判断してしまった相談例もありました。構造最適化が完了したときの出力例はその 1 の図 5 に解説してあります。構造最適化のファイルは長大で扱いにくいものですが，重要な情報は最新の計算にあるので，最後尾からさかのぼってファイルを見るのがよいでしょう。UNIX コマンドでは，tail コマンドを使用します [4]。

完了時には，ログファイルの終わりの部分に「Optimized Parameters」として最適化構造が出力されます。まず，この出力の有無を確認してください。出力には構造パラメータとともにエネルギーの微分値が -DE/DX = に続いて出力されています。原子の座標や結合長等の内部座標の固定を行っていないのであれば，すべての微分値が「Optimized Parameters」の数行上に出力されている force の閾値以下になっているはずです。計算の最終構造の分子軌道や電荷は構造最適化が完了していなくても出力されるので，判断の基準にはなりません。

これらの出力が確認できたら，計算自体は正常に終了しています。しかし，得られた構造が最安定構造であるのかどうか，遷移状態であれば望んだ反応の遷移状態になっているのかどうかについては，次回に述べる振動解析計算を行って判断する必要があります。ただし，振動解析計算は計算資源を大量消費するので，計算機の性能ぎりぎりの構造最適化計算結果に対して，必ずしも可能であるとは限りません。このため，振動解析計算ができない場合には，安定構造についてはエネルギーが低下する方向で構造最適化が終了したかどうかで判断します。もし，最適化の途中にあきらかにエネルギーが低い異なった構造があるのであれば，その構造を探し直す必要があります。

Ⅴ．計算がうまくいかないとき

計算がうまくいかない場合は主に二つにわけられます。ひとつは，構造最適化が一サイクル以上終わってから計算にエラーが出て停止したというもので，エラーの原因を取り除いて計算を続

行します。もうひとつは，指定した回数あるいは時間内に計算が終わらないというもので，計算を続行するかそれとも停止するかの判断が必要です。後者については，第Ⅵ章で詳しく述べます。いずれの場合でも計算に問題があったのですから，最低限，問題を起こした構造と計算が正常に終わった一つ前の構造とを比較して，構造最適化が正しい方向に進んでいるか否かを確認してから計算を再開してください。

計算にエラーが出て停止した場合には，大抵エラーの原因がファイルの最後尾に出力されています。理解できない場合にはプログラム相談員や他の人に相談してください。そのときには入力ファイルとログファイルを用意してください。ログファイルが長い場合には，構造最適化のエラーの出たサイクルと，その一つ前の正常なサイクルの出力の両方を用意するようにしてください。また，第Ⅱ章で述べたような，エネルギー変化と force の変化のデータとがあるとなおよいでしょう。

エラーの相談例でよくあるのは，構造の異常やエネルギー計算が収束しないというものです。構造の異常で多いのは，分子の対称性の低下によるものと，内部座標の異常によるものとがあります。対処の仕方は以下のようになります。

1．対称性の低下

IOP(2/16=1)オプションをルートセクションに指定します。よくあるのは，芳香族化合物のような平面性の高い化合物の初期構造として完全な平面構造を指定してしまったために，構造最適化の途中の平面からの微妙なずれが C_s 対称性から C_1 対称性への低下を引き起こし，エラーと判定するものです。また，このような問題を起こさせないために，構造最適化を開始する前に任意の原子を 0.001 Å 程度平面からずらしておくのがよいでしょう。xy 平面にある分子であれば，下の例のように z 軸方向に 0.001 Å ずらしておきます。

```
%NPROC=15
#P B3LYP/3-21G OPT IOP(2/16=1)

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
 Cu    0.000     0.000     0.001
                  :
```

2．内部座標の異常

結合角が負の値になったり 180° を越えてしまったというエラーです。この場合には分子に対するひずみがきわめて大きくなっていて，エネルギーや force は構造最適化ごとに値が大きく振動し，force の表示が ***** となってしまっていることもしばしば見られます。構造確認に使用した座標を使って入力ファイルを作成し，新たに構造最適化を開始するのがよいでしょう。Gaussian には構造最適化ごとに内部座標をつくり直す OPT=CheckCoordinates というオプションが用意されています。筆者達は利用したことがないのですが，あまりにエラーが頻出するよう

であれば，構造が落ち着くまでこれを利用するのもよいでしょう。

３．エネルギーが収束しない

ラジカルや遷移金属元素を含む配位化合物など，不対電子がある系でよくみられますが，収束に何の問題もない閉殻系の化合物でも時々起こります。しかも，それまでのサイクルでは何の問題もなく，また，異常が起きたサイクルとの構造の違いが小さい場合でも起こるので，この場合にはある種のバグであると考えられます。

これまでの計算に何の問題もなかった場合には，収束に失敗した座標を取り出して入力ファイルを作成し，あれこれ理由を詮索することなく新たに構造最適化を始めるのがもっともよいでしょう。チェックポイントファイルを利用したいのであれば，第Ⅵ章で述べるようにOPT=Restart を試みてください。それでもうまくいかないのであれば，OPT=ReadFC を使用して力の定数だけでも利用します。

不対電子がある系の場合には，SCF でのエネルギーの収束方向を確認して SCF サイクルを増やすなど，エネルギーを収束させるための手続きをとります。途中まで収束した分子軌道をチェックポイントファイルから利用する場合には SCF=Restart を使用しますが，構造最適化サイクルを一回に設定し，分子軌道以外の情報をチェックポイントファイルから読み出さないように気をつけます。あやまって他の情報を読み出すと，計算を継続しないばかりか途中まで収束した分子軌道のデータを破壊してしまうことがあります。ルートセクションで基底関数を指定していない場合には，CHKBAS を使用せず，GEN で入力ファイルから基底関数を指定します。また，構造も入力ファイルから新たに設定します。

```
%NPROC=15
%CHK=Cubg2.chk
#P B3LYP/GEN OPT=(MAXCYC=1) SCF=(RESTART,MAXCYC=500)

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
 Cu    0.00011     0.000005    -0.001339
                     :    構造の指定

 Cu 0
 6-311G
 ****
 N 0
                     :    基底関数の指定
 ****
```

OPT の MAXCYC が構造最適化の回数の指定，SCF の MAXCYC が SCF サイクルの指定です。SCF サイクルのデフォルト値は 64 回です。SCF サイクルの値は restart 後の計算で行う SCF の回数であり，第Ⅵ章で述べる OPT=Restart の MAXCYC とは数え方が違うので注意してください。また，この計算の後に継続する構造最適化には第Ⅵ章の OPT=Restart を利用すると便利です。

Ⅵ. 構造最適化計算の継続

予定した時間内あるいは回数で構造最適化が終了しないこともよくあります。複雑な化合物ではむしろ普通のことです。センターの計算機で計算したとき，出力の最後尾に何のエラーメッセージもなく終了している場合には，たいていはジョブの時間切れです。http://wm.cc.nagoya-u.ac.jp に接続してセンターのメールサーバを確認してください。その 1 の図 6 のようなメールがあります。

あきらかな時間設定のミスならば別ですが，構造最適化計算が途中で終了してしまった場合には，エネルギーの変化や force の変化を調べることはもとより，構造を描画して確認するなどして，計算の状況をよく把握してから再実行するようにしてください。また，実行中の計算についても，途中で計算の状況を確認して，妙な方向に構造を探索していないかどうかを確認することが重要です。必要な場合にはジョブをキャンセルして新しい構造を探索します。

このように構造最適化計算では，計算の継続手続きが重要になります。ただ計算を継続するだけでなく，なるべく収束しやすいように計算を制御したりします。制御の仕方は，ユーザガイドのキーワード Opt の項目 [3] やオプション変更のホームページ [7] を参照してください。このときにチェックポイントファイルを利用すると便利です。チェックポイントファイル利用の利点は，構造最適化の最終回の構造や分子軌道，電荷や多重度，計算に使用した基底関数が保存されているので，これらの情報を継続する計算に簡単に持ち越せることです。また，終了前の構造最適化サイクルが複数回以上の場合には，内部座標に関する力の定数やこれまでの構造最適化の履歴データの一部が利用できるため，構造最適化の方向に継続性を持ち込めることです。

チェックポイントファイルを使用した構造最適化では，構造最適化の最初の計算からチェックポイントファイルに名前をつけて保存しておきます。このために，入力ファイルの Link 0 コマンド %CHK に続けてファイル名を指定します。設定を忘れてしまった計算のチェックポイントファイルを利用したい場合には，チェックポイントファイルを作成した計算のログファイルの 3 行目と 4 行目とを調べます。Initial command: に -scrdir として Gaussian の中間データがあるディレクトリが指定され，計算プロセスに割り振られた PID が示されています。

```
 Entering Gaussian System, Link 0=g03
 Initial command:
 /opt/apl/sp/g03/l1.exe /large_tmp0/gtmp/Gau-760.inp -scrdir=/large_tmp0/gtmp/
 Entering Link 1 = /opt/apl/sp/g03/l1.exe PID=       762.

 Copyright(c)1988,1990,1992,1993,1995,1998,2003,2004, Gaussian, Inc.
                                    :
```

上の例では，/large_tmp0/gtmp/Gau-762.chk という名前でチェックポイントファイルが一時ファイルとして保存されていることがわかります。途中で終了した構造最適化計算では計算終了後，保守日をはさんでいなければ残っていることがあるので，確認してみてください。あればコピーして使用できます。

```
hpc% cp /large_tmp0/gtmp/Gau-762.chk xxx.chk
```

チェックポイントファイルを利用した構造最適化には主に二つの方法があります。ひとつは，構造最適化を計算を行っている構造について続行する OPT=Restart による方法です。時間切れなどで打ち切られた計算の場合には，打ち切られた時点での構造を利用します。構造最適化が未完了の計算では，計算された構造を変位させた構造から計算します。もうひとつは，正常に計算された最終の構造についての情報の一部を利用する方法です。この場合には，構造をチェックポイントファイルから読み出すと，正常に計算された最終の構造から計算が再開されます。

1．OPT=Restart を使用した場合

```
%NPROC=15
%CHK=CuPhBg2.chk
#P B3LYP CHKBAS OPT=(RESTART,MAXCYC=200) GUESS=CHECKPOINT
```

この場合にはタイトル以下の情報は必要ありません。基底関数には CHKBAS を指定して，チェックポイントファイルから読み出します。OPT での MAXCYC には，SCF=Restart の MAXCYC と異なり，いままでの構造最適化の回数に加算して回数を指定します。先行する構造最適化計算サイクルが 100 回であるとすると，今回の場合にはさらに 100 回の計算を行います。

2．OPT=ReadFC を使用した場合

OPT=Restart は非常に便利ですが，計算条件の変更には制約があります。また，以前の Gaussian のバージョンでは，計算回数をあまりに大きく設定すると構造最適化が突然振動し始めることもありました。このような場合には，なるべくこれまでの構造最適化の情報を保持するために，OPT=ReadFC を使用してチェックポイントファイルから内部座標についての力の定数の情報を読み込み，これまでの計算の履歴を放棄して構造最適化を続行します。力の定数はポテンシャル面の曲率を与えますので，正確に極小点を目指すことができます。この方法は，収束方向に向かっている構造最適化計算で有用な方法です。

```
%NPROC=15
%CHK=CuPhBg2.chk
#P B3LYP CHKBAS OPT=(READFC,MAXCYC=100)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
```

この場合には構造指定の必要はありませんが，タイトル及び電荷と多重度の指定が必要です。この場合には，先行する構造最適化の最終回の構造で計算を開始し，この結果に基づいて構造を動かすので，Restart の場合とは異なった動きをします。また，MAXCYC の回数は先行する構造最適化の回数と無関係です。GEOM=CHECKPOINT はチェックポイントファイルから構造の読み込みを，GUESS=CHECKPOINT は初期分子軌道の読み込みを指定しています。

GUESS=CHECKPOINT を使用すると，収束した分子軌道から計算を行うので，構造最適化の一回目の計算が早く終了します。OPT=ModRedundant などで構造を変更したり，固定する座標を変更することも可能です。

計算が終わらない原因はさまざまです。force やエネルギーの収束が緩やかでほぼ単調に減少している場合から，それぞれが激しく振動する場合，エネルギーが上昇してしまう場合などいろいろあります。エネルギーが上昇する場合には異なった構造を探索している場合が多いので，構造を検討して新しい構造から構造最適化を始めた方がよいでしょう。ゆっくりと，あるいは振動しながらもエネルギーと Force の減少がみられる場合に有効なのは，力の定数をきちんと計算して構造最適化を行うことです。振動解析が可能な大きさの系であれば，OPT=CALCFC あるいは OPT=CALCALL を指定します。CALCFC は構造最適化の初回のみに振動解析を行いますが，CALCALL では各回で計算を行います。

```
%NPROC=15
%CHK=CuPhBg2.chk
#P B3LYP CHKBAS OPT=(CALCALL,MAXCYC=20)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
```

収束が緩やかな系では劇的に収束が速まることが多く，遷移状態の特定には非常に有用です。しかし，振動解析計算に時間がかかることから，大きな系ではおすすめできません。

図 2a の化合物では，フェニル基の回転の制約が小さいなど，ポテンシャル面の曲率が緩やかで構造が決まりにくいといった問題点があります。また，ひとつの原子に対してさまざまな水素結合の可能性が考えられるような，弱い相互作用が複雑に絡み合ったような構造でも最適化は難しくなります。これらの問題をかかえた系では収束アルゴリズムを GDIIS（Generalized Direct Inversion in the Iterative Subspace extrapolation method）にします。なお，ReadFC や CalcFC，CalcAll などの OPT の力の定数に関するオプションは二重指定しないで，いずれか一つを選んでください。

```
%NPROC=15
%CHK=CuPhBg2.chk
#P B3LYP CHKBAS OPT=(READFC,GDIIS,MAXCYC=100)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
```

force やエネルギーに互いに連動した振動がみられる場合には，構造最適化の変位幅が大きすぎる場合がよくあります。この場合には，ルートセクションに IOP(1/8=5) を指定して，構造最適化の各回の最大変位を半分に抑制します。通常の構造最適化のデフォルトは 0.1 Bohr，0.1 radian の IOP（1/8=10）です。1/8=*N* の *N* は距離の最大変位を 0.01*N* Bohr に，角度の最大変

位を 0.01*N* radian に設定します。

```
%NPROC=15
%CHK=CuPhBg2.chk
#P B3LYP CHKBAS OPT=(READFC,GDIIS,MAXCYC=100)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT IOP(1/8=5)

bisbiguanidatocopper(II) ion

 0 2
```

オプション設定の変更はログファイルの出力の最初の部分で確認します。ルートセクションの出力に続いて

```
 1/...,8=5,.../3(1);
 1/...,8=5,.../3(-n);
```

といった 1/ で始まる行がいくつかあります。これが Gaussian の構造最適化プログラム Link 103 のオプション設定の内容です。一つ目は構造最適化一回目のオプション設定，もう一つは，二回目以降のオプション設定です。/ と / との間がオプションの内容を示しています。8= に続くのが今回の設定値です。とくに OPT=Restart を利用したときにオプションを変更した場合には，ここでオプション変更を確認してください。

Ⅶ. まとめ

今回は Gaussian で最も利用件数が多い構造最適化計算の技術的な問題について説明しました。構造最適化はポテンシャル面を探索する計算ですので，計算の方向に常に注意を払う必要があること，そのためには，force やエネルギーの変化，できれば特徴的な構造パラメータの変化を調べる必要があります。また，頻繁に構造を図示して確認します。これらの観察に基づいて，計算条件を操作して探索を手助けすることが重要です。計算機が発達した結果，かなり大きな化合物の計算が可能になり，実験で扱っている化合物に近い複雑な化合物の計算例が増えました。原子が増えて自由度が増えた分だけ安定コンホマーを探すのも難しくなっています。このため，得られた最適化構造が，研究上の問題に対して意味があるのかないのかを判断する化学的なセンスがますます求められています。

参考文献及び註

[1] MOL-TALOU（モルタロウ），Talous Inc. http://www.talous-world.com/

[2] CS ChemOffice，CambridgeSoft Corp.（2006）

[3] Æ. Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks "Gaussian 03 User's Reference", Gaussian, Inc.（2003）. あるいは，http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm を参照のこと

[4] 和佐田（筒井）祐子，和佐田裕昭 "Gaussian 03 －その 1 －"，名古屋大学情報連携基盤センターニュース，Vol. 5，No. 2，169-185，名古屋大学情報連携基盤センター（2006）

[5] 文献 3 では出力ファイルとしているが，他の出力ファイルと混乱するので，ファイル拡張

子 .out ないしは .log として出力される Gaussian の標準出力ファイルをログファイルとした
[6] Y. Tsutsui and H. Wasada, Chem. Lett., 517（1995）. http://www2.itc.nagoya-u.ac.jp/sys_riyou/hpc/index.htm の「分子表示プログラム MOLCAT」からダウンロードできます
[7] http://www.gaussian.com/iops.htm の Overlay 1 を参照のこと

（わさだ（つつい）ゆうこ：名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科）
（わさだ　ひろあき：岐阜大学地域科学部）