

## 分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その9—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕昭

## I. SCF の収束

これまでの解説では、分子軌道法計算の方法論や基底関数の選び方、計算された電子状態の解析法、得られた電子状態に基づく構造最適化や振動解析の方法、計算結果を実験結果と対応させる方法について述べてきました。このように分子軌道法計算では、ある核配置についての電子状態がわからない限り、計算の次の段階には進めないことがわかります。

しかし、その2 [1] に解説したように、電子状態を計算する SCF 計算は、self-consistent field の名前が示すように、収束条件を満たすまでの繰り返し計算で解を求めます。このため、正しい電子状態が必ずしも求まるとは限りません。有機分子などの不対電子がない分子では、プログラムの進歩に伴い、この問題をほとんど意識することなく電子状態の計算ができますので、名古屋大学情報連携基盤センターでもスーパーコンピュータの性能を活かして 200 ~ 300 原子の分子について構造最適化を行っている利用者もいます。しかし、有機分子でも不対電子が存在するラジカルや励起状態、また、不対電子を常に考慮しなければならない常磁性金属錯体では、SCF 計算が必ずしも収束するとは限らなかつたり、収束してもエネルギーが高い誤った解に収束したりすることがよくあります。また、陰イオンや低原子価錯体では、不対電子がなくても基底関数を大きくすると収束しなくなるといった問題が起こることもあります。このような問題を解決する万能の方法はありませんし、解決方法も一通りではなく、化合物ごとに方法が違うとか、研究室の秘法ということも多々あります。今回はその中でもよく利用される解決法について解説したいと思います。

## II. 収束の判定と電子状態の確認

そもそも、収束が悪いあるいは収束しないとはどういう状況なのでしょう。SCF の収束が悪いことは、C—C 結合長が非常に長いなどの異常な構造がある閉殻系でも起こることがあります。しかし、この収束の悪さは分子力学計算などで構造を最適化すれば解消します。ここでは分子構造などの外的な要因で収束が悪いのではなく、本質的に SCF の収束が悪い系について話を進めます。

SCF 計算では電子状態を与える被占軌道を求めるために、SCF 計算の各サイクルで得られる被占軌道（軌道エネルギーが低い軌道）と空軌道（軌道エネルギーが高い軌道）を混合して新たな軌道を作成します。収束に近づいたときには、空軌道が被占軌道にほとんど混じらなくなります。収束しない状況下では、SCF 計算が進んでも、空軌道がいつまでも被占軌道に混じり続け

たり、はなはだしい場合には空軌道と被占軌道が入れ替わってしまったりするのです。

Gaussian では収束の判定には、全エネルギーの変化と電子密度（密度行列、その 8 式 (5) [2]) の変化が利用されます。構造指定して SCF エネルギーのみの計算を行った場合には、一つ前の SCF サイクルとの全エネルギーの変化が  $10^{-2}$  a.u. 以下で、かつ密度行列の変化の二乗平均の平方根が  $10^{-4}$  a.u. 以下になると収束と見なします。構造最適化や振動解析その他、または post-SCF 計算を行う場合には、全エネルギーの変化が  $10^{-6}$  a.u. 以下で、かつ密度行列の変化の二乗平均の平方根が  $10^{-8}$  以下になると収束と見なします。

この判定条件では、全エネルギー変化の収束条件がかなり緩いように思われます。実際、収束状況を確認すると、図 1c にみるように収束しやすい閉殻系でもエネルギーの方は早々と収束しているのに、いつまでも SCF が動いているということがよくあります。これは、密度行列がいつまでも収束条件を満たさない、すなわち空軌道が混ざってきていることを意味します。

先に触れたように収束が悪い系では、空軌道が大きく混ざっていても全エネルギーがあまり上昇しないという特徴があります。このため、空軌道の成分を減らしても全エネルギーがそれほど下がらないということになります。これは、ラジカルなどの開殻系では、求めたい基底状態にエネルギー的に近い、低い励起状態があることによります [3]。低い励起状態で占有される空軌道が被占軌道に混ざる、すなわちこのような空軌道に電子が入ってもエネルギーはそれほど高くなりません。ほかの電子の分布がこのような励起状態に近ければかえって低くなることもあるでしょう。このため、SCF 計算が進んでも基底状態と励起状態の区別がつかず、このような軌道がなかなか空軌道に分離していかなかったり、励起状態に収束してしまったりといった問題が生じてしまうのです。とくに遷移金属を含む系では、*d* や *f* 電子配置が異なった状態のエネルギーがお互いに近いため、この問題は深刻です。

### (1) 収束状況の確認

収束状況は Gaussian のルートセクションに #P を指定して詳細出力にすると簡単に確認できます。図 1 に水分子の B3LYP/6-31G(d, p) による SCF の収束状況を調べた例を示しました。図 1a の入力データでは、詳細出力を指定する #P のほかに SCF の収束条件を厳しくして構造最適化計算等と同程度にする SCF=TIGHT を指定しています。とくに開殻系の計算では、SCF の収束条件がデフォルトでは緩すぎて、まったく異なった電子状態を与えてしまうことが多いので、信用できる電子状態を得るためにはこの収束条件を使用するのがよいでしょう。図 1b には、出力データの Link 502 による SCF 計算結果を SCF 二回目までについて示しました。最初に閉殻 SCF 計算を行うことが示されています。開殻の場合には、制限開殻 SCF 計算 (restricted open-shell SCF) か非制限開殻 SCF 計算 (unrestricted open-shell SCF) かのいずれかが表示されます。続いて、SCF 計算のしきい値が示されます。SCF=TIGHT では、しきい値が密度行列の変化の二乗平均の平方根について  $10^{-8}$ 、密度行列の変化の最大値について  $10^{-6}$ 、エネルギー変化について  $10^{-6}$  a.u. になります。また、SCF 計算は 128 回まで行われることが示されています。次に、SCF 計算の途中でエネルギーが上昇した場合に計算を打ち切ったりしないことが示され、

a. 収束状況確認のための入力データ

```

%NPROC=15
#P B3LYP/6-31G(d,p) SCF=TIGHT
water
0 1
O
H,1,R1
H,1,R1,2,T1

R1=0.9687
T1=103.6015
    
```

↑ 詳細出力

↑ SCFの収束条件を構造最適化計算等と同じにする

b. 出力ファイルのSCF計算部分からの抜粋

```

(Enter /opt/apl/sp/g03/1502.exe)
Closed shell SCF: 閉殻 SCF 計算
Requested convergence on RMS density matrix=1.00D-08 within 128 cycles.
Requested convergence on MAX density matrix=1.00D-06.
Requested convergence on energy=1.00D-06.
No special actions if energy rises.
Using DIIS extrapolation, IDIIS= 1040.
Integral symmetry usage will be decided dynamically.
24507 words used for storage of precomputed grid.
Keep R1 integrals in memory in canonical form, NReq= 926000.
Integral accuracy reduced to 1.0D-05 until final iterations.

Cycle 1 Pass 0 IDiag 1: SCF一回目
E= -76.3341980169387
DIIS: error= 7.79D-02 at cycle 1 NSaved= 1.
NSaved= 1 IEnMin= 1 EnMin= -76.3341980169387 IErMin= 1 ErrMin= 7.79D-02
RMSDP=2.35D-02 MaxDP=2.47D-01 OVMMax= 2.11D-01

Cycle 2 Pass 0 IDiag 1: SCF二回目
E= -76.3628095452186 Delta-E= -0.028611528280
RMSDP=3.05D-03 MaxDP=4.29D-02 DE=-2.86D-02 OVMMax= 1.22D-01
    
```

SCFは128回まで行う

密度行列によるSCFの収束条件

エネルギーによるSCFの収束条件

収束に使用するアルゴリズムはDIIS法

一回目とのエネルギー差

密度行列変化の二乗平均の平方根

c. grep コマンドによる収束状況の確認

```

hpc% grep 'Delta-' waterdft.log
E= -76.3628095452186 Delta-E= -0.028611528280 Rises=F Damp=T
E= -76.4195903231366 Delta-E= -0.056780777918 Rises=F Damp=F
E= -76.4197132516993 Delta-E= -0.000122928563 Rises=F Damp=F
E= -76.4197146460500 Delta-E= -0.000001394351 Rises=F Damp=F
E= -76.4197159238064 Delta-E= -0.000001277756 Rises=F Damp=F
E= -76.4197159238237 Delta-E= -0.000000000017 Rises=F Damp=F
E= -76.4197159239213 Delta-E= -0.000000000098 Rises=F Damp=F
E= -76.4197159239237 Delta-E= -0.000000000002 Rises=F Damp=F

hpc% grep 'RMSDP' waterdft.log
RMSDP=2.35D-02 MaxDP=2.47D-01 OVMMax= 2.11D-01
RMSDP=3.05D-03 MaxDP=4.29D-02 DE=-2.86D-02 OVMMax= 1.22D-01
RMSDP=3.32D-04 MaxDP=3.50D-03 DE=-5.68D-02 OVMMax= 3.12D-03
RMSDP=2.67D-05 MaxDP=2.00D-04 DE=-1.23D-04 OVMMax= 2.90D-04
RMSDP=7.98D-06 MaxDP=9.75D-05 DE=-1.39D-06 OVMMax= 6.83D-05
RMSDP=7.98D-06 MaxDP=9.75D-05 DE=-1.28D-06 OVMMax= 6.50D-06
RMSDP=3.43D-07 MaxDP=3.14D-06 DE=-1.72D-11 OVMMax= 3.39D-06
RMSDP=5.43D-08 MaxDP=5.92D-07 DE=-9.76D-11 OVMMax= 5.13D-07
RMSDP=2.55D-09 MaxDP=2.45D-08 DE=-2.42D-12 OVMMax= 2.20D-08
    
```

各サイクルでのエネルギー変化を出力

各サイクルでの密度行列変化の二乗平均の平方根を出力

図1 B3LYP/6-31G(d, p)による水のエネルギー計算での収束状況の確認

続いて計算に使用するアルゴリズムが DIIS 法 (Pulay の Direct Inversion in the Iterative Space extrapolation method) [4] であることが示されています。

次に SCF 計算の各回の計算結果が示されます。各回の出力は使用するアルゴリズムに依存します。DIIS 法では収束の判定に使用されるのは、密度行列の変化の二乗平均の平方根を与える RMSDP, 密度行列の変化の最大値を与える MaxDP, エネルギー変化を与える DE です。

これらの変数の SCF 進行にともなう変化を簡単に見るには UNIX の標準的なコマンドである grep を使用するのが便利です。図 1c には、出力ファイル waterdft.out に対して grep コマンドを使用した例を示しました。DIIS 法を用いている場合にはキーワード「Delta-E」で検索すると、全エネルギーとその変化をコンパクトに見ることができます。また、キーワード「RMSDP」による検索では収束条件に関わる変数の変化が一望できます。これらの結果からわかるように、最後に収束条件を満たすのは、密度行列の変化の二乗平均の平方根 RMSDP であること、閉殻系の計算では各パラメータがすんなりと低下していく傾向にあることが分かります。

収束が悪い分子ではどうでしょうか。いろいろなパターンがありますが、大きく分けると三つのパターンになります。ひとつは、いつまでも Delta-E ないしは DE の値が負のまま大きく、RMSDP の値がなかなか下がらずに、だだらとエネルギーが低下する場合です。二つ目は、ときどき DE が正になったり負になったりして、エネルギーが振動する場合です。この場合には RMSDP の値は高いままで推移します。もうひとつは、Gaussian 03 ではあまり見かけなくなりましたが、エネルギーが上昇して発散する場合です。RMSDP は非常に大きな値になります。

これらの症状はどのような状況で発生するのでしょうか。第一の場合は正しい電子状態に向かっている可能性が高いが、近い励起状態の影響などでなかなか収束しない場合によくみられます。もっとも、励起状態に収束しかけている場合もありますので注意が必要です。第二の場合には、誤った状態を探索しかけている場合によくみられます。第三の場合は、初期値となる分子軌道が悪いために探索不能な状態であると考えられます。

正しい電子状態に向かっていると考えられる場合には、基本的には現在の計算を促進するように SCF の計算過程を操作するのがよいでしょう。誤った電子状態に進んでいると考えられる場合には初期値を変更します。しかし、収束に有利な初期値をまったく新規に作成することは難しいので、とりあえず収束させた結果を操作して新たな初期値を作成して計算を行うのが普通です。

## (2) SCF 計算の停止と継続

SCF 計算が制限回数内に終了しなかった場合には、出力ファイルの最後に、図 2 に示すようにエラーメッセージと SCF 最終回のエネルギーが示されます。

しかし、これだけでは分子軌道の詳細な情報がまったく分かりません。このような場合には、収束させた結果を得るにしても、現在の分子軌道を確認するにしても SCF 計算を継続する必要があります。SCF 計算を続行するためには、SCF のオプション RESTART を使用して、収束していない分子軌道をチェックポイントファイルから読み出します。しかし、このオプションの使

```

:
RMSDP=1.22D-07 MaxDP=1.25D-05 DE=-5.78D-10 OVMax= 7.97D-05

>>>>>>>> Convergence criterion not met.
SCF Done: E(UHF) = -2185.72002147 A.U. after 129 cycles
          Conv = 0.1217D-06 -V/T = 2.0010
          S**2 = 6.0119
KE= 2.183634380925D+03 PE=-9.221627064561D+03 EE= 2.805028475343D+03
Annihilation of the first spin contaminant:
S**2 before annihilation 6.0119, after 6.0000
Convergence failure -- run terminated.
Error termination via Lnk1e in /opt/apl/sp/g03/1502.exe at Tue Feb 12 01:10:12 2008.
Job cpu time: 2 days 5 hours 33 minutes 56.3 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 80045 Int= 0 D2E= 0 Chk= 23 Scr= 1

```

図 2 SCF 計算が収束しなかったときの出力データの末尾

用には、以下の点に注意する必要があります。

1. 分子軌道係数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。すなわち、構造や基底関数の情報はすべて入力データから読み込ませる。
2. 構造最適化の計算を行っている場合には、構造最適化サイクルを 1 回に指定して、SCF = RESTART で収束した波動関数については力の計算と原子の座標変化の計算にとどめる。次の構造最適化計算サイクルに直接進んでも分子軌道の読み込みに失敗して計算が進まない。
3. 入力データの不備で SCF の最終回の情報が壊れてしまうことがあるので、チェックポイントファイルのコピーを作成し、計算に失敗したときに備えておく。よくあるのは、誤って同時に GUESS = CHECKPOINT を指定することである。

SCF = RESTART による SCF 計算の継続は、SCF 計算が図 2 のように終了したときだけでなく、時間切れやジョブの強制終了により打ち切られた計算でも可能です。チェックポイントファイルを作成していなかった場合には、その 4 [5] の 55 頁を参照して一時ディレクトリの一時チェックポイントファイルを探し出すことができます。

このような異常終了した SCF 計算を継続するためには、図 3 に示すような入力データを作成します。一方、正常に終了した場合には、GUESS = CHECKPOINT を用いてチェックポイントファイルの分子軌道係数を読み出して初期値にします。

この例では構造だけでなく、GEN を指定して基底関数も入力データから読み込ませています。内蔵基底関数をルートセクションで GEN の代わりに指定して読み込ませている場合には、GEN のかわりに基底関数を指定します。構造や基底関数だけでなく、*d* 及び *f* 関数の型を与える 5D や対称性の指定なども、先行計算に一致させます。SCF のアルゴリズムは DIIS と III で述べる QC については先行計算と異なっても大丈夫です。また、この例では、対称性に NOSYMM を指定しており、系の配向を重心座標系に変更しないことを示しています。後で述べますが、軌道の向きを確認する際に重心座標系を使用しない方が簡単なことがあります。

情報連携基盤センターを使用している場合には moled コマンドで座標データを簡単に取り出せます。

hpc% **moled < Gaussian 出力ファイル名**

```

%NPROC=15
%MEM=50MW
%CHK=FeAN7.chk
#P UHF/GEN 5D SCF=(RESTART,VSHIFT=700,CONVER=7,MAXCYC=300) POP=FULL
NOSYMM
Gaussian_03 2/12
hexaacetonitrileiron(II)-acetonitrile adduct

2 5
Fe 0.000000 0.000000 0.000000
      : (省略)
H -2.051900 0.745041 0.946240

Fe 0
6-311G
P 1 1.5
0.134915 1.00000
P 1 1.5
0.041843 1.00000
****
N 0
6-31+G(d)
****
C H 0
6-31G(d)
****

```

SCFの続行 (RESTART)  
 収束条件の変更 (CONVER=7)  
 軌道の出力 (POP=FULL)

構造の指定、出力から取り出す。

対称性を利用しない、すなわち、standard orientationを利用しない。先行計算で指定していた場合には指定する。

基底関数の指定

図3 SCF = RESTART による SCF 計算の継続のための入力データ

SCF のオプションについて見ます。RESTART で SCF の続行を指定します。VSHIFT 及び MAXCYC についてはその 2 [1] に解説があります。VSHIFT は低い励起状態がある系など、HOMO-LUMO ギャップが小さい系の SCF 計算で、空軌道の軌道エネルギーを高くして空軌道を混ざりにくくするためのオプションです。エネルギーの上げ幅は、mHartree 単位で指定し、ここでは 700 mH = 0.7 Hartree だけ高くしています。また、MAXCYC で SCF 計算回数を指定します。構造最適化では、以前の計算に加算した回数を指定しますが、SCF=RESTART の場合には、続行後に行う計算回数を指定します。この例では、図 2 の 128 回に加えて 300 回の SCF 計算が可能です。

収束の悪い系でとりあえず計算を終了させて分子軌道係数を出力したい場合には、CONVER に値  $n$  を指定して収束条件を変更します。ここでは CONVER=7 を指定しています。 $n$  は RMSDP のしきい値を  $10^{-n}$  にします。この例では  $10^{-7}$  がしきい値となります。MaxDP 及びエネルギー差のしきい値は自動的にこの 100 倍の値が設定されます。図 2 の結果からは SCF 最終回の RMSDP が  $1.22 \times 10^{-7}$  であり、計算を継続すると RMSDP がすぐに  $10^{-7}$  以下になる可能性が高いことがエネルギーや RMSDP の変化から判断できるので、この値を指定してあります。収束が悪い場合には、SCF の最終回に出力されている RMSDP よりも大きな指数を与えるように小さい値を設定して SCF 計算が一回で収束するようにします。

### (3) 電子状態の確認

収束した、あるいは計算を終了させた結果から電子状態を判断します。最終的には軌道の占有状況すなわち電子配置を確認することになります。最初に Population Analysis の最初に出力されている軌道エネルギーを確認してください。被占軌道と空軌道が順に出力されていますが、被占軌道エネルギーの中に空軌道のエネルギーよりも低いものが存在する場合には注意が必要です。これらの軌道は本来は空軌道である可能性があります。同じ理由で HOMO-LUMO のギャップが小さすぎる場合も注意が必要です。通常の分子では Hartree-Fock 法であれば 0.5 a.u. 程度、密度汎関数法であれば 0.2 a.u. 程度の SOMO-LUMO あるいは HOMO-LUMO のギャップが期待されます。また、本来内殻にあって低いはずの軌道エネルギーが異様に高かったり、原子価軌道から期待されるよりもたくさんの高い軌道エネルギーの被占軌道が存在したりする場合には、内殻がきちんと占有されていないと考えられます。これらの状況を正しく認識するためには単純な分子や正常な分子での正常な軌道エネルギーのおおよその分布を知っておくことが重要です。例えば、水分子は基底状態によらず、酸素の 2s 軌道からなる軌道の軌道エネルギーは 1 a.u. ぐらい、酸素の 2p 軌道を主成分とする O—H 結合や孤立電子対の軌道では -0.5 から -0.2 a.u. にあるといったことです。また陽イオンや陰イオンでは電場の影響で軌道エネルギーが全体的に下がったり上がったりすることを考慮する必要があります。

表 1 に  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の UHF 及び UB3LYP による軌道エネルギーを示しました。構造は UB3LYP 最適化構造を用いています。表 1 では、 $\alpha$  スピン及び  $\beta$  スピンの HOMO はそれぞれ 44 番目と 43 番目です。計算に用いた入力データと構造の図とを図 4 に示しました。

Hartree-Fock 法では HOMO-LUMO のギャップが  $\alpha$  及び  $\beta$  スピンともに 0.6 a.u. 程度あるのに対し、B3LYP では  $\alpha$  スピンで 0.3 a.u.,  $\beta$  スピンではその半分程度になっています。

次に、その 8 [2] に解説したように Mulliken 電荷やスピン密度を確認します。基底関数に diffuse 関数や Rydberg 関数がなければこれらのデータにはかなり信用がおけます。次に Gross Atomic Population を確認します。gross atomic population ではそれぞれの軌道の向きについて電子密度が計算されるので、ラジカルが  $\pi$  ラジカルか  $\sigma$  ラジカルかを確認したり、遷移金属錯体で  $d$  軌道や  $f$  軌道の占有状況を確認したりすることができます。この場合にはあらかじめ分子がこのような判断を行いやすい向きになっている必要があります。standard orientation は必ずしもこのような解析に向けた配向を与えないので、共役系を  $xy$  平面上に置く、遷移金属と配位原子を座標軸の上に置くなどした座標データを MOLCAT などの適当なモデリングソフトで作成して利用します。Gaussian 実行時に配向を変えないためには、図 3 のようにルートセクションに NOSYMM を設定します。構造最適化による配向の多少のずれは、分子骨格の大幅な構造変化がなければ、gross atomic population を利用する上で問題にはなりません。

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  では、中心の銅 (II) イオンに 9 個の  $d$  電子が存在し、Jahn-Teller ひずみにより Cu—O 結合が縮んでいる  $x$  及び  $y$  軸の方向には結晶場理論から不对  $d$  電子が存在すると予想されます。このため、図 1 のように各座標軸に水分子の酸素を置いて計算を行った場合には、表 1 の Gross atomic population に示されているように、電荷は銅の  $3d_{x^2-y^2}$ , すなわち  $d+2$  軌道の

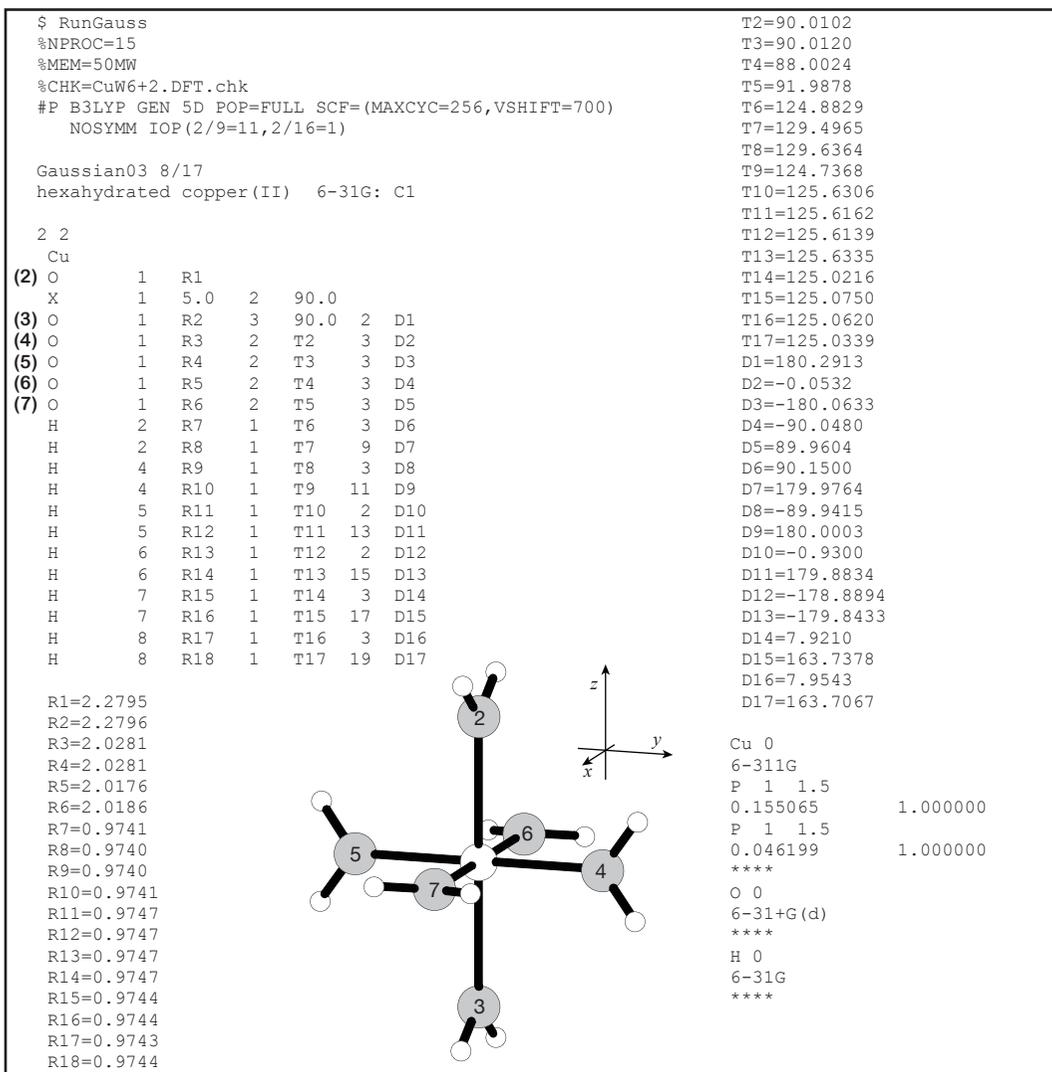


図4 UB3LYPによる  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  のエネルギー計算の入力データ

電子密度が少なく、スピン密度は逆に高いので、 $3d_{x-y}$  が主成分の軌道が  $\beta$  スピンの空軌道になっています。また、その7で指摘したように、密度汎関数法による電荷密度は、Hartree-Fock法よりも非局在化していることがわかります。

もし、軌道エネルギーや密度解析の結果に問題がないのであれば計算結果はかなり信用がかけるといえます。正確を期するのであれば分子軌道の占有状態を確認します。必要があれば分子軌道を実際に描いてみるとよいでしょう。

よくある勘違いに、 $\alpha$  及び  $\beta$  スピンの軌道エネルギーは互いにほぼ同じであるという思い込みがあります。これは空間軌道の形が  $\alpha$  及び  $\beta$  スピンで異なる DODS 近似では一般に間違いです。また、SOMO は  $\alpha$  スピンで最も高い軌道エネルギーの被占軌道であり、 $\beta$  スピンで最も低い軌道エネルギーの空軌道であるという思い込みもあります。これが成り立つ場合もありますが、そ

表 1 [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>における UHF および UB3LYP による軌道エネルギーと Mulliken 密度解析の結果

| d 軌道の型   | UHF                  |          |                      |          | UB3LYP               |          |                      |          |
|--|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|
|  | a スピン軌道 <sup>a</sup> |          | β スピン軌道 <sup>a</sup> |          | a スピン軌道 <sup>a</sup> |          | β スピン軌道 <sup>a</sup> |          |
|  | No.                  | 軌道エネルギー  | No.                  | 軌道エネルギー  | No.                  | 軌道エネルギー  | No.                  | 軌道エネルギー  |
| <i>d<sub>xy</sub></i>                                    | 23                   | -1.09397 | 28                   | -1.02899 | 33                   | -0.74260 | 34                   | -0.72905 |
| <i>d<sub>yz</sub></i>                                    | 28                   | -1.04968 | 30                   | -0.99111 | 35                   | -0.72249 | 35                   | -0.70471 |
| <i>d<sub>zx</sub></i>                                    | 31                   | -1.02290 | 32                   | -0.97812 | 36                   | -0.70642 | 36                   | -0.68243 |
| <i>d<sub>z<sup>2</sup></sub></i>                         | 25                   | -1.06650 | 26                   | -1.03675 | 42                   | -0.64319 | 43                   | -0.62163 |
| <i>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub></i>           | 22                   | -1.16301 | 55                   | -0.02579 | 37                   | -0.67527 | 44                   | -0.46095 |
| HOMO-LUMO  |                      | 0.61701  |                      | 0.61697  |                      | 0.30978  |                      | 0.16068  |
| 全エネルギー   | -2094.580557         |          |                      |          | -2098.515946         |          |                      |          |
| ⟨S <sup>2</sup> ⟩  | 0.7512               |          |                      |          | 0.7508               |          |                      |          |
| 原子の電荷  |                      |          |                      |          |                      |          |                      |          |
| Cu   |                      | 1.702    |                      |          | 1.317                |          |                      |          |
| O  | 2,3 <sup>b</sup>     | -1.131   |                      |          | -1.020               |          |                      |          |
| O  | 4,5 <sup>b</sup>     | -1.150   |                      |          | -1.007               |          |                      |          |
| O  | 6,7 <sup>b</sup>     | -1.130   |                      |          | -0.977               |          |                      |          |
| スピン密度  |                      |          |                      |          |                      |          |                      |          |
| Cu   |                      | 0.959    |                      |          | 0.854                |          |                      |          |
| O  | 2,3 <sup>b</sup>     | 0.000    |                      |          | 0.000                |          |                      |          |
| O  | 4,5 <sup>b</sup>     | 0.009    |                      |          | 0.030                |          |                      |          |
| O  | 6,7 <sup>b</sup>     | 0.010    |                      |          | 0.035                |          |                      |          |
| Gross atomic population <sup>c</sup>                     |                      |          |                      |          |                      |          |                      |          |
|  |                      | 電子密度     | スピン密度                |          | 電子密度                 | スピン密度    |                      |          |
| 15D 0 ( <i>d<sub>z<sup>2</sup></sub></i> )               |                      | 0.738    | 0.008                |          | 0.734                | 0.006    |                      |          |
| 15D+1 ( <i>d<sub>zx</sub></i> )                          |                      | 0.725    | 0.007                |          | 0.721                | 0.005    |                      |          |
| 15D-1 ( <i>d<sub>yz</sub></i> )                          |                      | 0.729    | 0.007                |          | 0.727                | 0.004    |                      |          |
| 15D+2 ( <i>d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub></i> ) |                      | 0.393    | 0.382                |          | 0.421                | 0.348    |                      |          |
| 15D-2 ( <i>d<sub>xy</sub></i> )                          |                      | 0.736    | 0.005                |          | 0.731                | 0.003    |                      |          |

<sup>a</sup> 軌道エネルギーの単位は a.u.

<sup>b</sup> 原子の番号は図 4 に示した。

<sup>c</sup> 6-311G の triple-zeta の基底関数のうち、もっとも指数が大きい基底関数についての値。

うでないこともよくあります。とくに、UHF では、成り立たないことが多くあります [3]。一般に、軌道エネルギーは他電子との電子間反発により高くなりますが、いわゆる SOMO の  $\alpha$  スピンの軌道エネルギーは、同じような空間分布をする  $\beta$  スピンの電子が存在しないので、電子対の相手による反発の影響を受ける二重被占軌道よりも低くなりやすいのです。一方、SOMO に対応する  $\beta$  スピンの空軌道は密度汎関数法では最低軌道エネルギーになることが多く、半占軌道を探すときの目安として利用されます [3]。

表1の  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  では、UB3LYPでは44番目の $\beta$ スピンのLUMOに銅の $d_{x-y}$ 軌道があります。一方、UHFでは、銅の $d_{x-y}$ 軌道は11軌道も上の軌道になってしまっています。また、対応する $\alpha$ スピンの被占軌道はUHFでは他の $d$ 軌道がほぼ同じエネルギーであるのに対し、0.1 a.u. 程度も安定です。表1にはありませんが、UHFのLUMOは $\alpha$ 及び $\beta$ スピンの銅の4s軌道が主成分になります。また、 $d$ 軌道の順番はUHFでは $\alpha$ スピンと $\beta$ スピンとは異なっています。

### III. 収束させるための手法

収束方向に向かっていることがはっきりしている場合には、SCFの回数を増やして再実行すればよいのですが、時間が非常にかかる、あるいは振動しているので収束しにくいなどの問題がある場合には、SCFのアルゴリズムを変更します。Gaussianにはいくつかの方法が用意されています。もっともよく利用されるのはQC (Quadratic Convergent SCF) [6] です。図5に入力データを示しました。

QCでSCF一回に要する時間はDIISの10回分以上になります。解から遠いときには時間ばかりかかってDIISよりもエネルギーが下がらないといった現象もみられます。また、計算を開始した状態の近傍に解を収束させる傾向が強いので、初期値が悪いとおかしな状態に収束しやすいという問題もあります。このため、状態をよく確認してDIISで十分に収束状態に近づけておいてから利用するのがよいでしょう。

```

$RunGauss
%NPROC=15
%MEM=50MW
%CHK=CuCu.chk

#P UHF/6-31G* 5D SCF=(QC,VSHIFT=500,CONVER=7) POP=FULL NOSYMM
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT
Gaussian 03 8/2 アルゴリズムをQCに変更 SCFのしきい値はDIISよりも一桁程度緩くする
mu-peroxo-dicopper complex Triplet

1 3
  
```

図5 SCFのアルゴリズムにSCF=QCを用いたときの入力データ

```

hpc% grep 'EE=' qc.log
Iteration 1 EE= -5227.90014534823 Grad=6.665D-05
Iteration 2 EE= -5227.90014534938 Delta-E= -0.000000001146 Grad=6.920D-05
Iteration 3 EE= -5227.90014534981 Delta-E= -0.000000000426 Grad=3.680D-04
Iteration 4 EE= -5227.90014536167 Delta-E= -0.000000011862 Grad=2.987D-04
Iteration 5 EE= -5227.90014550439 Delta-E= -0.000000142725 Grad=3.774D-04
Iteration 6 EE= -5227.90019001524 Delta-E= -0.000044510851 Grad=1.220D-02
Iteration 7 EE= -5227.90026837819 Delta-E= -0.000078362948 Grad=5.564D-03
Iteration 8 EE= -5227.90049131044 Delta-E= -0.00022932253 Grad=7.399D-03
Iteration 9 EE= -5227.90064438625 Delta-E= -0.000153075802 Grad=1.604D-03
Iteration 10 EE= -5227.90064753060 Delta-E= -0.000003144356 Grad=2.915D-04
Iteration 11 EE= -5227.90064754088 Delta-E= -0.000000010279 Grad=7.742D-05
Iteration 12 EE= -5227.90064754098 Delta-E= -0.000000000100 Grad=2.067D-05
  
```

図6 SCF=QCを用いたときのgrepコマンドによる収束状況の確認

QCによる全エネルギーの収束状況も `grep` コマンドで確認できます。図5の入力データによる計算例では、最初の2,3回で全エネルギーが収束するかに見えますが、その後急激にエネルギーが低下して解が収束しています。

#### IV. 誤った状態に収束したときの初期値の変更

IIで収束した状態が誤った状態であると判断された場合には、新たな初期値から計算を行います。この初期値は誤った状態の分子軌道から作成することがよくあります。誤った状態とは、正しい状態で空軌道になっているはずのものが被占軌道になってしまっている状態です。初期値は、このような空軌道と被占軌道の並びを修正して初期値にします。

このような軌道の並べ替えをするオプションとしては、`GUESS` キーワードに `ALTER` と `PERMUTE` の二つが用意されています。これらのオプションは、チェックポイントファイルから読み込んだ分子軌道を入れ替えることが多いので、`GUESS=(ALTER,CHECKPOINT)` のようにして利用されます。`PERMUTE` は入れ替えがあまりに複雑な場合に、軌道の並びを明示的に表記して指定する方法です。たいていは、一、二組程度の入れ替えですむことが多いので、`ALTER` を利用します。図7には `ALTER` によるいろいろな入れ替えの例を示しました。

`ALTER` では入れ替えるべき軌道の組を図7で示すように一行で指定します。 $\alpha$  スピン軌道から指定をはじめます。 $\beta$  スピン軌道との境は空白行で区切ります。 $\alpha$  スピン軌道についての指定がない場合には、空白行を一行置いた後に  $\beta$  スピン軌道について指定を行います。

#### V. 収束しやすくするためには

II, III及びIVでは、収束しなかったときの対処法について述べてきました。場合によってはかなり面倒な手続きを必要とすることがわかるかと思えます。しかし、あらかじめ収束しやすくする方法というものはないのでしょうか。

とくに技術を必要としない簡単な方法としては、IIの(2)で述べたように、`MAXCYC` オプションでSCF計算の回数を増やしたり、`VSHIFT` で空軌道を高くするという方法があります。それ以外にも、いきなり大きな基底関数を用いて計算するのではなく、基底関数が小さい系で収束させた結果を初期値にするのも `Gaussian` では有効です。とくに `diffuse` 関数が存在する場合には収束がよくないので、`double-zeta` あるいは最小基底関数を用いてSCFを収束させます。`GUESS=CHECKPOINT` をルートセクションに指定して、このSCF解による電子密度から新たな基底関数についての分子軌道係数の初期値を作成して利用します。基底関数を小さくすると、軌道の形や `Mulliken` 密度による密度解析を眺めるのが簡単になるという利点があります。

困難とはいうものの重要なことは、よい初期値を用意することです。これには決まった方法がありません。研究対象となる系の性質をよく理解して選定する必要があるため、やや職人芸的な要素もあります。ラジカルの計算などでよく利用されるのは、電子が一つ少ない閉殻のカチオンのSCF解を利用することです。エチルラジカルであればエチルカチオンの計算を行い、この軌道を初期値としてエチルラジカルの計算を行います。閉殻アニオンでもよいのですが、電子が広

a.  $\alpha$  スピン軌道のみを入れ替える

```

%NPROC=15
%MEM=100MW
%CHK=Fe3_1.chk
#P B3LYP/CHKBAS 5D SCF=(VSHIFT=700,CONVER=7,MAXCYC=300) POP=FULL
  GUESS=(ALTER,CHECKPOINT) GEOM=CHECKPOINT NOSYMM

Gaussian 03 1/31
Fe(III) cluster complexes: state 1

2 3

235 253 }
236 254 }

```

初期値分子軌道の順序を入れ替える

$\alpha$  スピン軌道の 235 番目と 253 番目を入れ替え、また 236 番目と 254 番目を入れ替える

二行あける。一行目と二行目の空白行はそれぞれ  $\alpha$  スピン軌道と  $\beta$  スピン軌道の入れ替えの終了を意味する。

b.  $\alpha$  および  $\beta$  スピン軌道を入れ替える

```

%NPROC=15
%MEM=100MW
%CHK=Fe3_2.chk
#P B3LYP/CHKBAS 5D SCF=(VSHIFT=700,CONVER=7,MAXCYC=300) POP=FULL
  GUESS=(ALTER,CHECKPOINT) GEOM=CHECKPOINT NOSYMM

Gaussian 03 1/31
Fe(III) cluster complexes: state 2

2 3

235 253 ←
234 252 ←

```

$\alpha$  スピン軌道の 235 番目と 253 番目を入れ替える

$\beta$  スピン軌道の 234 番目と 252 番目を入れ替える。

一行あけて  $\alpha$  スピン軌道の入れ替え指定を終了する

一行あけて  $\beta$  スピン軌道の入れ替え指定を終了する

c.  $\beta$  スピン軌道のみを入れ替える

```

%NPROC=15
%MEM=100MW
%CHK=Fe3_3.chk
#P B3LYP/CHKBAS 5D SCF=(VSHIFT=700,CONVER=7,MAXCYC=300) POP=FULL
  GUESS=(ALTER,CHECKPOINT) GEOM=CHECKPOINT NOSYMM

Gaussian 03 1/31
Fe(III) cluster complexes: state 3

2 3
234 252 ←

```

二行あける。一行目は前の入力データの終了、二行目の空白行は  $\alpha$  スピン軌道の入れ替え指定の終了を意味する。

$\beta$  スピン軌道の 234 番目と 252 番目を入れ替える。

一行あけて  $\beta$  スピン軌道の入れ替え指定を終了する

図 7 GUESS=ALTER による分子軌道の初期値の並べ替え

がっているアニオンはときに収束が悪いことがあるので、収束のよいカチオンが利用されます。いずれの場合でも、ラジカルの SOMO がカチオンの LUMO あるいはアニオンの HOMO にあるとは限りません。この場合には、分子軌道を入れ替えて被占軌道の一番上が SOMO になるようにする必要があります。

さらに複雑な方法もあります。何らかの方法で作成した初期値を希望する形に編集し、構造データなどと同様に入力データとして読み込ませるという方法もあります。例えば特定の分子軌道である原子軌道に電子を局在化させるためにその他の分子軌道の係数を 0 にしてしまうとい

うような操作を行えます。このためには先行する計算で Gaussian 入力形式の分子軌道をあらかじめ用意します。編集に使用する分子軌道を計算するとき、入力データのルートセクションに PUNCH=MO を指定しておく、計算終了時に、計算を実行したディレクトリの下に fort.7 という名前のファイルが作られて、分子軌道係数が Gaussian 入力形式で出力されます。これを編集して新しい初期値を作成します。図 8 に入力データ例を示しました。

UHF などの DODS 計算では、fort.7 に  $\alpha$  スピン軌道、 $\beta$  スピン軌道の順に軌道係数が出力されます。図 9a に fort.7 出力の概要を示しました。第一行目には分子軌道係数の書式が FORTRAN の書式で記述されています。一行について 5 個の数字が並んでいて、一つの数字は符号や指数を含めて 15 文字、小数点以下 8 桁を記述するという意味になります。次の行は各分子軌道の番号とコメントになります。入力データとして要求されるのは、分子軌道番号を与える行頭からの 5 文字分ですので、残りの部分には編集についてのコメントなどを入れておくとよいでしょう。次に分子軌道係数が一行目で与えられた書式で出力されています。また同時に分子軌道の並べ替えを行いたい場合には、分子軌道番号を変更します。

$\alpha$  スピン軌道が順にすべて出力されると 0 のみが出力された行に続いて  $\beta$  スピン軌道が出力されます。分子軌道係数を Gaussian 入力として扱う場合には、この 0 の行が  $\alpha$  スピン軌道と  $\beta$  スピン軌道との境目を与えるので、削除しないようにしてください。0 の行がないと、 $\beta$  スピン軌道として入力したつもり of データを  $\alpha$  スピン軌道として以前に読み込んだ  $\alpha$  スピン軌道に置き換えてしまいます。また、Gaussian 98 以前のプログラムでは 0 の行が出力されない、これらの fort.7 ファイルを入力データとして使用する場合には注意が必要です。

編集した初期分子軌道データを入力データに組み込みます。例を図 9b に示しました。入力データに GEN などによる基底関数や有効核ポテンシャルの指定がある場合には、これらの指定よりも後にデータを付け加えます。入力データとして分子軌道の初期値を読み込ませるためには、ルートセクションに GUESS=CARDS を指定します。

```

%NPROC=15
%MEM=50MW
%CHK=Fe2.chk
#P UB3LYP GEN 5D POP=FULL IOP(2/9=11) PUNCH=MO
   SCF=(RESTART, QC, MAXCYC=160, VSHIFT=700, CONVER=7)
Fe dinuclear complex, singlet broken symmetry
0 1
      : (以下省略)

```

fort.7 への分子軌道係数の出力

図 8 分子軌道を Gaussian 入力データ形式で fort.7 ファイルに出力させるための入力データ

a. fort.7 出力データ

```
(5D15.8) ← 分子軌道係数の FORTRAN での書式
① Alpha MO OE=<0.27747838D+03 ← 軌道エネルギー
α スピン軌道の分子軌道係数
(基底関数の個数)
-0.13889994D-03 0.18214740D-05 0.78104148D-08 0.11579990D-08-0.34013975D-07
-0.85654855D-06 0.14693299D-06 0.67071297D-07 0.13476052D-06-0.17891087D-05
: (省略)
0.85243715D-05-0.83020842D-05-0.42756822D-04 0.12353186D-03 0.15056212D-03
0.13597895D-03 0.16222165D-03-0.32114949D-05-0.49855503D-04
② Alpha MO OE=-0.27747813D+03
0.99616088D+00-0.13473337D-01 0.14843293D-05-0.40714572D-07 0.13647287D-06
軌道番号 : (省略)
0.48549102D-03-0.33947125D-02 0.11708469D-03 0.65573858D-04
0 ← α スピン軌道のデータの終わり
① Beta MO OE=-0.27747838D+03 β スピン軌道の分子軌道係数
0.99615978D+00-0.13477139D-01 0.15010305D-05-0.42539209D-07 0.15318784D-06
: (省略)
-0.48539139D-03 0.33946727D-02-0.11707190D-03-0.65515507D-04
```

b. 分子軌道の初期値を読み込ませるときの入力データ

```
%NPROC=15
%MEM=50MW
%CHK=Fe2_1.chk
#P UB3LYP GEN 5D POP=FULL SCF=(CONVER=6,MAXCYC=128,VSHIFT=700) GUESS=CARDS

Fe dinuclear complex, singlet broken symmetry

0 1
Fe 0 -0.308996 -9.928387 -6.504069 } 座標の指定
: (省略)
H 0 2.004350 5.270336 -0.089587 }

Co 0
6-31G } 基底関数の指定
****
: (省略)
6-31G
****

(5D15.8)
1 Alpha MO OE=-0.27747838D+03
-0.13889994D-03 0.18214740D-05 0.78104148D-08 0.11579990D-08-0.34013975D-07
: (省略)
0 ← α スピン軌道のデータの終わり
1 Beta MO OE=-0.27747838D+03
0.99615978D+00-0.13477139D-01 0.15010305D-05-0.42539209D-07 0.15318784D-06
: (省略)
-0.48539139D-03 0.33946727D-02-0.11707190D-03-0.65515507D-04
0 ← β スピン軌道のデータの終わり (以下に入力データがない場合には省略可)
```

図 9 PUNCH=MO の fort.7 ファイルへの出力と、これをもとに作成した初期分子軌道入力データ

VI. まとめ

今回はとくに開殻系の計算で問題になる SCF の収束の改善法について解説しました。ここで解説した方法は一般的な方法であり、よりよい方法を知っているという方もいるかと思えます。重要なことは、系の性質をよく観察し、収束状況などを考慮しつついろいろな方法を試してみることです。ラジカル反応はもとより、最近では密度汎関数法を用いて遷移金属錯体のさまざまな物性を説明しようとする試みがなされています。閉殻とは異なった難しさがありますが、開殻は扱

えない系でないことを理解して，理論的な扱いの可能性を広げていただきたいと思います。

#### 参考文献

- (1) 和佐田（筒井）祐子，和佐田 裕昭，名古屋大学情報連携基盤センターニュース，Vol. 5, No. 3, 257-270 (2006)
- (2) 和佐田（筒井）祐子，和佐田 裕昭，名古屋大学情報連携基盤センターニュース，Vol. 7, No. 1, 72-87 (2008)
- (3) T. Bally, W. T. Borden, "Reviews in Computational Chemistry", 13, 1-97 (1999)
- (4) P. Pulay, J. Comp. Chem. 3, 556-560 (1982)
- (5) 和佐田（筒井）祐子，和佐田 裕昭，名古屋大学情報連携基盤センターニュース，Vol. 6, No. 1, 45-59 (2007)
- (6) G. B. Bacskay, Chem. Phys. 61, 385-404 (1981)

(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)