

前のページの (1) から (10) の項目についてもう少し詳しく説明しよう。

(1) 電荷の設定

分子軌道法の計算では、分子全体が正味どれだけの電荷をもっているのかを設定する必要がある。この場合、どの原子に電荷があるかどうかは全く考えなくてよい。

(2) スピン多重度の設定

分子が不対電子を持たない場合、スピン多重度は1。それ以外の場合は、不対電子の数に応じて適切にスピン多重度を設定しなければならない。不対電子の数を  $n$  としたとき、多重度は、 $n + 1$  となる。通常の有機化合物では1となる。

(3) 計算の種類の設定

Facio で設定できる GAMESS の計算は、次の6つである。

OPTIMIZE	与えられた構造を初期構造として構造最適化を行う。 分子のモデリングでは、この計算を使っている。
ENERGY	与えられた構造に対してエネルギーを計算する。
HESSIAN	分子をばねでつながれた玉のモデルで記述したときの ばねの定数 (力の定数) を求める。IR スペクトルの計算に必要。
RAMAN	Raman スペクトルの計算
SADPOINT	遷移状態の最適化
IRC	IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) を計算する。IRC とは、 反応において、途中で遷移状態を通るような原系と生成系を結ぶ経路のことです。

(4) SCF の繰り返しの上限

分子軌道の計算を行うには、電子密度が必要だが、この電子密度は分子軌道の計算をしなければ求まらない。そこで、最初適当に電子密度を仮定して計算を行い、電子密度を求める。こうして得られた電子密度をもとに次の計算を行い、得られた電子密度をまた次の計算に用いる。このようにして得られる電子密度が、SCF (Self-consistent Field) といい、これを求めるための繰り返し回数の上限を設定しているのが、この項目である。

(5) 最適化の収束条件

構造最適化を行う際、最適化が終了したか否かを判断する基準を設定する。

数字の大きいほど、すなわち OPTTOL の値が小さいほど基準が厳しくなり、時間もかかる。モデリングで使う場合は、3で十分である。

ポテンシャルエネルギー面のくぼみの度合を設定していることになる。

## (6) 最適化の繰り返しの上限

構造最適化は、SCF が得られた時点で構造を少し変化させ、(5) で設定した基準に合うまでこれを繰り返すが、必ずしも基準に達するとは限らないので、永遠に計算しないように上限を設定してある。

## (7) 基底関数の設定

分子軌道法には大きくわけて次の二つの計算法があり、それぞれの計算法において分子軌道を構成する基底関数がいろいろある。

### (A) 半経験的分子軌道法

計算の過程で必要な計算の一部を実験的に得られる値 (パラメータ) で置きかえるなどして簡略化しているため、計算時間が短い。反面、パラメータが用意されていない場合 (遷移金属などの場合)、計算できない。

Gamess で実装されている半経験的分子軌道法は、MNDO, AM1, PM3 の 3 つである。計算できる元素が若干違ったりするが、ほぼ同じような計算法と考えてよい。

### (B) ab initio 法

計算の一部をパラメータで置きかえることなく、必要な計算を全て行っているため、概して計算時間が長い。反面、どのような原子にも適用できる。

原子軌道は、通常、ガウス型関数の線形結合で構成され、その組み合わせ方により、STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-311G などのような多くの基底関数があり、一般に多くのガウス型関数で構成されたものの方が、エネルギー等を精度よく計算できるが、時間もそれだけかかる。

## (8) CUBE データの設定

分子軌道の空間的な分布を表すデータは、GAMESS では CUBE データというフォーマットで出力される。このデータの出力を制御するパネルが (8) になる。

デフォルトでは、分子軌道のうち HOMO と LUMO が出力されるが、HOMO と LUMO からの相対的な順番を指定することによりその他の軌道も計算できる。

分子軌道だけでなく、電子密度や静電ポテンシャルのデータも CUBE として出力される。なお、CUBE データが出力されるのは ab initio 計算の場合だけであり、半経験的分子軌道法の計算では出力されない。

## (9) GAMESS を Facio の子プロセスで起動

Facio の子プロセスとして起動するモードでは、Facio は GAMESS の計算の終了をモニターしており、構造最適化をしている場合は、最適化された構造が計算終了後直ちに反映されるという利点がある。通常は、これでよい。ただし、このモードでは、GAMESS の計算が Facio と独立していないので、計算中は Facio を終了させることができない。

## (10) GAMESS を独立プロセスで起動

このモードでは、GAMESS の計算は **Facio** と独立しているので計算中であっても **Facio** を終了できる。ただし、計算の終了をモニターしていないので、最適化された構造は、改めて読みこまなければならない。読み込む方法は、**File** メニューの項目 2 を選択し、GAMESS の出力ファイル (\*.out) を開く。開いたファイルに最適化構造があれば、構造が表示される。

このモードは、計算時間が長くなる場合に選択する。

## 【10】分子軌道の表示

Facio では、次の二つの方法で分子軌道の可視化を行っている。

(A) 分子軌道の係数をもとにして分子軌道の三次元的な広がりを計算して表示する。

この方法で表示できるものは、半経験的分子軌道法の MNDO, AM1, PM3 と ab initio 法の STO-3G 基底関数による計算である。

(B) CUBE データを表示する。ab initio 計算の分子軌道は全てこの方法で可視化される。

半経験的分子軌道法では、CUBE データが出力されないので、この方法は使えない。

この二つの表示法につき、例を示してさらに詳しく説明しよう。

### <分子軌道の係数をもとにした分子軌道の表示>

(1) Benzene.pdb (ベンゼン) を Facio の PDB フォルダから読み込む。

(2) GAMESS による分子軌道の計算を行う。基底関数を選択するリストボックス (Figure 9-1 の 7 番の GBASIS) は、PM3 を選択すること。

(3) File メニューの項目 4 (Load New GAMESS Punch for \$VEC/Molecular Orbitals) を選択すると、ファイルを選択するダイアログが現われる (Figure 10-1)。GAMESS がインストールされているフォルダが表示されているが、その中にある Facio というフォルダにまず移動する (Figure 10-2)。Facio から行った GAMESS の計算は、全てこのフォルダに保存されている。

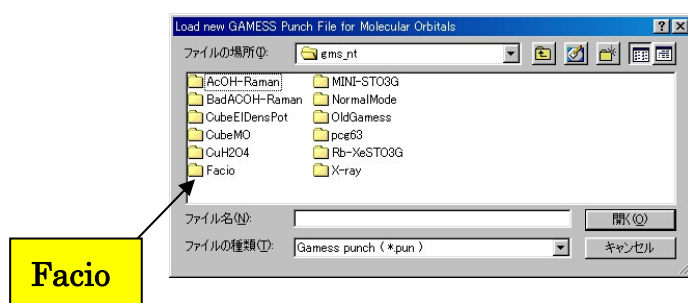


Figure 10-1

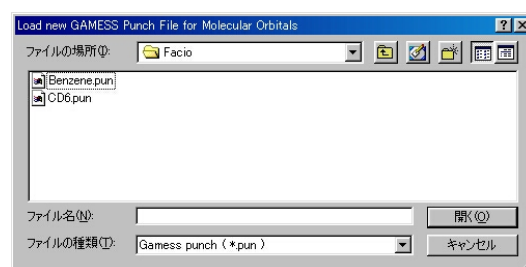


Figure 10-2

- (4) Facio というフォルダ内の Benzene.pun を選択し開くと、ベンゼンの構造が表示される。分子軌道はまだ表示されない。
- (5) Tools メニューの項目 2 (\$VEC/Molecular Orbital Viewer) を選択すると、Figure 10-3 に示すようなコントロールパネルが現われる。

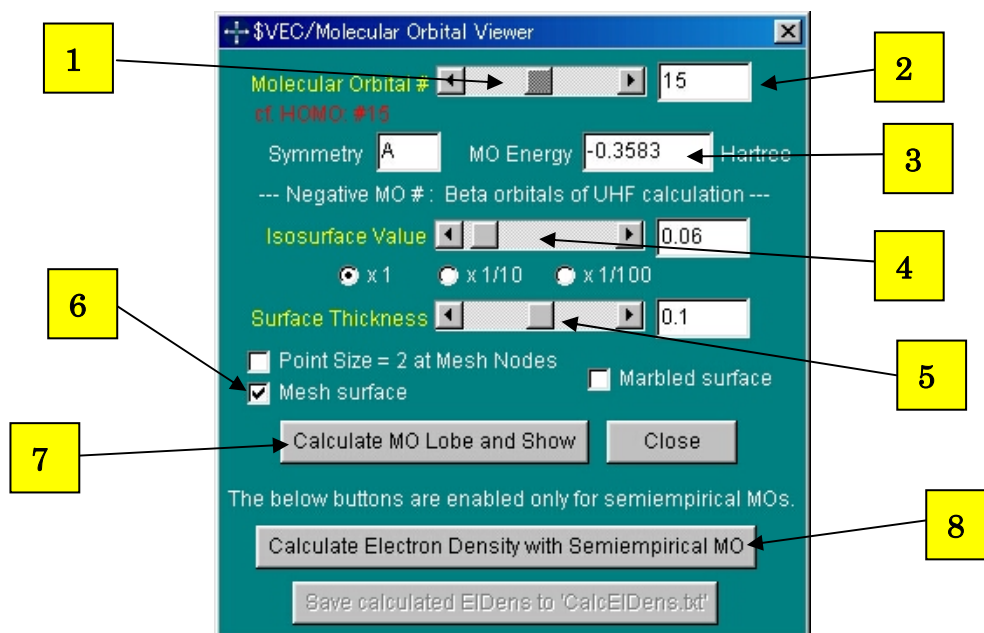


Figure 10-3

1. 表示する分子軌道の番号を選択するためのスライドボックス。分子軌道の番号は、エネルギーの低い順につけてある。デフォルトでは HOMO (ベンゼンの場合、15 番) が既に設定してある。
  2. 分子軌道の番号
  3. 分子軌道のエネルギー
  4. 分子軌道の値がある範囲にある点を結んだ等値表面が表示されるが、その基準となる値。範囲を決めるのは、次の 5 番のスライドボックス。
  5. 表示すべき分子軌道の表面の「厚さ」を決める。
  6. 表面の描画方法をメッシュにするかどうかを決めるチェックボックス
  7. 分子軌道の表面を計算し、表示する。
  8. 分子軌道の係数をもとに全電子密度を計算する。
- (6) ボタン 7 をクリックすることにより、Figure 10-4 に示すようなベンゼンの HOMO が表示される。
- (7) スライド 1 をドラッグし、分子軌道 16 番を選択すると、Figure 10-5 に示すようなベンゼンの LUMO が表示される。
- (8) スライドボックス 4、5 を変化させると表示させる分子軌道の等値面が変化し、分子軌道の形が変わる。少しずつ変化させ、ボタン 7 をクリックし再計算させてその変化を見て見よう。

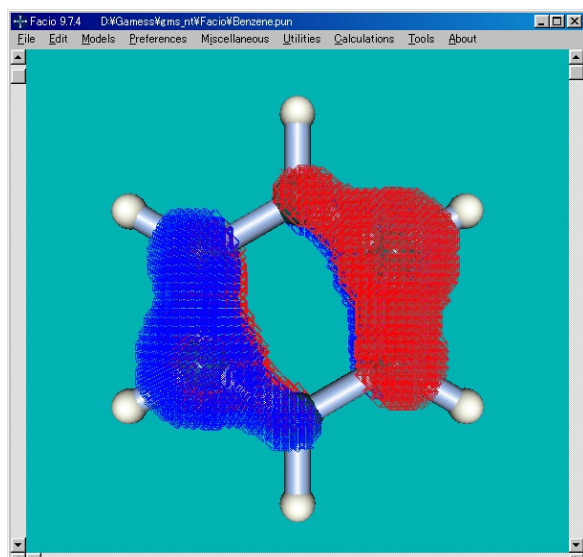


Figure 10-4

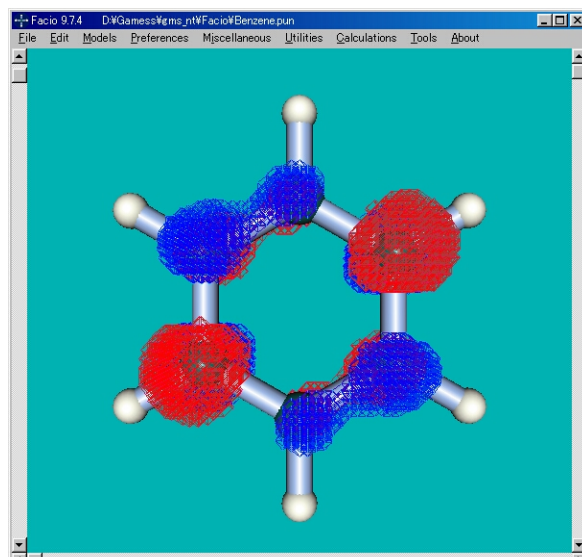


Figure 10-5

### <CUBE データをもとにした分子軌道の表示>

- (1) H2O.pdb (水) を Facio の PDB フォルダから読み込む。
- (2) GAMESS による分子軌道の計算を行う。基底関数を選択するリストボックス (Figure 9-1 の 7 番の GBASIS) は、STO を選択すること。また GBASIS の右にある NGAUSS が 3 になっていることを確認する。これで STO-3G を基底関数とした ab initio 計算が行われる。
- (3) File メニューの項目 4 の Load New GAMESS Punch for \$CUBE(Molecular Orbitals) を選択すると、Figure 10-1 のようなファイルを選択するダイアログが現われるので、そのなかの Facio というフォルダに移動する。
- (4) Facio というフォルダ内の H2O.pun を選択し開くと、水の構造が表示される。分子軌道はまだ表示されない。
- (5) Tools メニューの項目 5 (\$CUBE/Molecular Orbital Viewer) を選択すると、Figure 10-6 に示すようなコントロールパネルが現われる。

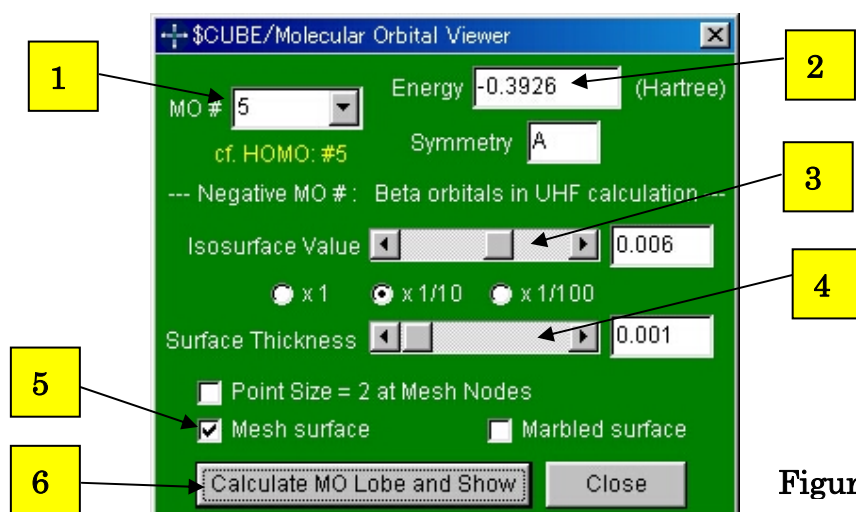


Figure 10-6

Figure 10-6 の各項目について説明しよう。

1. 表示する分子軌道の番号を選択するためのリストボックス。分子軌道の\$CUBE データには、入力ファイルに設定した軌道のみ（デフォルトでは HOMO と LUMO の二つ）が出力されるので、リストボックスには表示可能な分子軌道の番号のみがある。水分子の場合は 5 と 6 で、5 が HOMO、6 が LUMO になる。
2. 分子軌道のエネルギー
3. 分子軌道の値がある範囲にある点を結んだ等値表面が表示されるが、その基準となる値。範囲を決めるのは、次の 4 番のスライドボックス。
4. 表示すべき分子軌道の表面の「厚さ」を決める。
5. 表面の描画方法をメッシュにするかどうかを決めるチェックボックス  
\$CUBE データは、非常に大きなデータなのでメッシュ表示の描画に時間がかかることがある。従って、分子の向きを変えたり、上の 3、4 を使い分子軌道の等値表面を調整するときは、このチェックボックスのチェックをはずして描画に要する時間を短くした方が作業効率がよい。
6. 分子軌道の表面を計算し、表示する。

(6) Figure 10-6 の 6 番をクリックすると水分子の HOMO が表示される。(Figure 10-7)

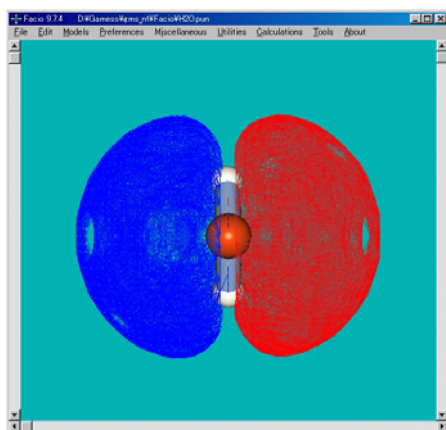


Figure 10-7

(7) Figure 10-7 は、\$CUBE データのグリッドの密度を MEDIUM で計算したものである。これを COARSE にして計算して表示させると、Figure 10-8 のようになるが、Figure 10-6 の 4 (Surface Thickness) を少し大きくして 0.007 にすると、Figure 10-9 となる。

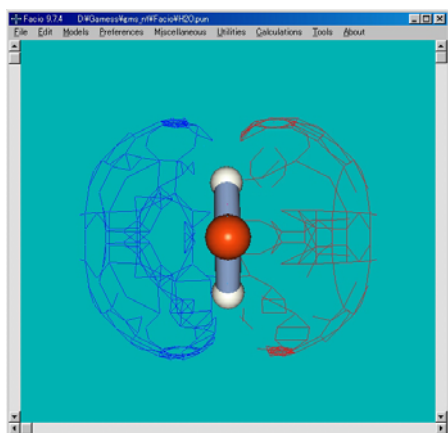


Figure 10-8

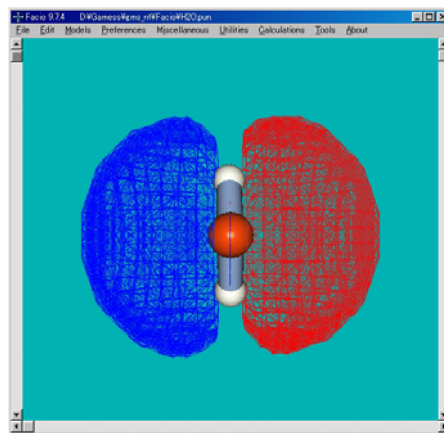


Figure 10-9



## 【1 1】 静電ポテンシャルマップ

この章では、分子表面に静電ポテンシャルをマッピングして表示させてみよう。静電ポテンシャルとは、単位電気量を持つ正の点電荷をある位置に置いたときに受ける力で定義される物理量で、要するに正の点電荷を置いたその点において分子が持っている電荷を表す量と考えてよい。分子表面に静電ポテンシャルをマッピングするというのは、分子表面での静電ポテンシャルをその値に応じて色分けして表示させることをいう。これにより、分子のどの部分が正に帯電しているか、あるいは負に帯電しているかが一目で理解できる。

静電ポテンシャルマップを表示させる手順は以下のようになる。

- (1) GAMESS の静電ポテンシャルは ab initio 計算の場合のみ CUBE データとして出力されるので、基底関数としては ST0-3G のような ab initio 計算用のものを選択する。
- (2) さらに、静電ポテンシャルを CUBE データとして出力させるためには、Figure 11-1 に示すように、GAMESS の入力オプションにおいて ELPOT というチェックボックスにチェックマークを入れて計算を行う。この例ではベンゼンの計算を試みよう。



Figure 11-1

- (3) 分子軌道法の計算が終了したのち、File メニューの項目 5 (Load New GAMESS Punch for \$CUBE (ElDens and ElPot)) を選択し、CUBE データを読み込む。
- (4) 次に静電ポテンシャルをマッピングする分子表面を MSMS で求める。

Calculations メニューの項目 2 を選択すると Figure 11-2 に示す MSMS のコントロールパネルが現われるのでスライドボックス 1 を右にドラッグし、分子表面を表す点の密度を大きくする。この例では 30 にする。設定値はテキストボックス 2 に表示される。

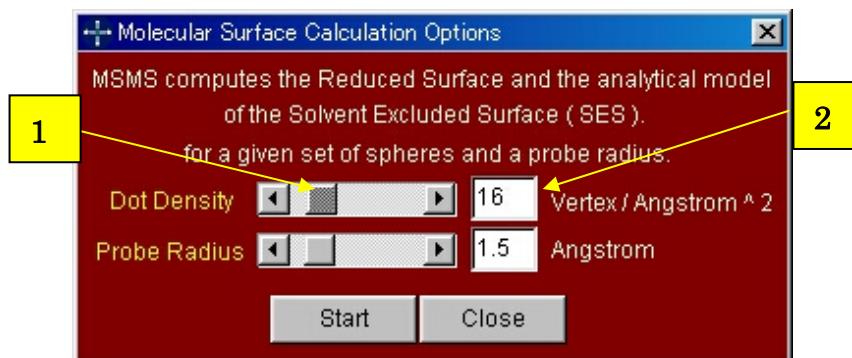


Figure 11-2

(5) 次に Tools メニューの項目 3 (ElDens and ElPot Viewer) を選択し Figure 11-3 に示すコントロールパネルを表示させる。

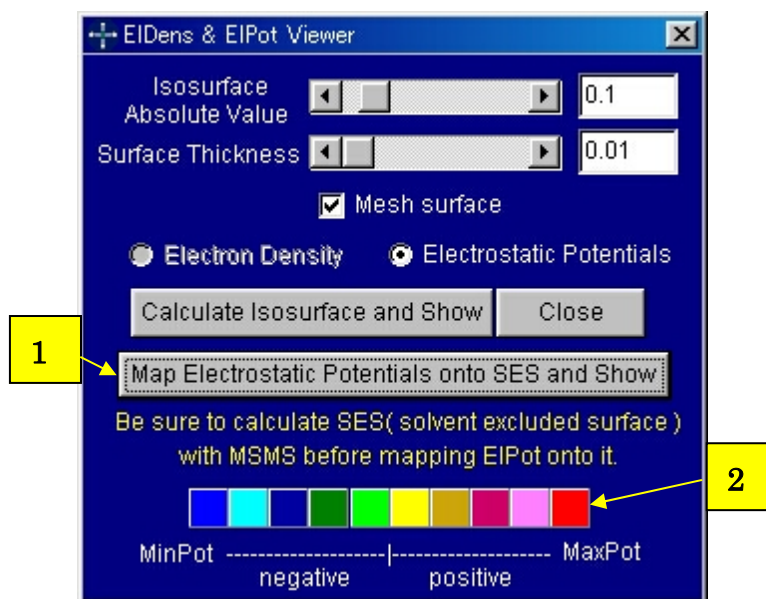


Figure 11-3

(6) ボタン 1 (Map Electrostatic Potentials onto SES and Show) をクリックすると Figure 11-4 のような静電ポテンシャルマップが表示される。色の違いはポテンシャルの値の違いを表しており、Figure 11-3 の 2 のような色分けがされている。

ボタン 1 がクリックできない状態になっている場合は、まだ分子表面が計算されていないことを意味するので、(4) にもどり MSMS の計算を行う。

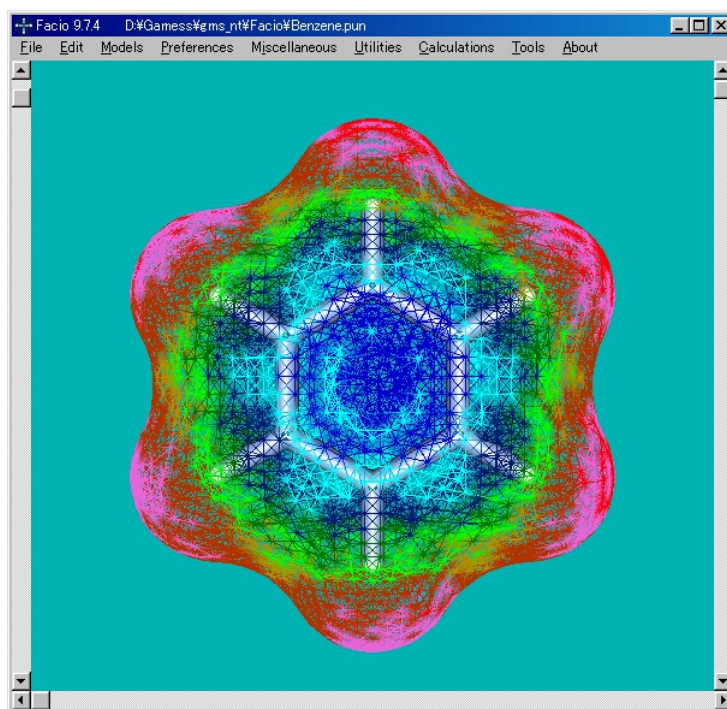


Figure 11-4



## 【12】基準振動と赤外スペクトル

分子の中の原子は化学結合により束縛されているが、その位置は決して固定されているわけではなくある範囲で振動をしている。この振動は、対象となる分子に可能な振動の様式を組み合わせることで表現することができる。この「可能な振動の様式」を「基準振動」といい、 $N$ 個の原子でできた分子では、 $(3N - 6)$  個の基準振動が存在する。ただし、直線分子の場合は特殊で、 $(3N - 5)$  個存在する。 $(3N - 6)$  の意味は、次のようになる。1 個の原子が持つ自由度は  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  の 3 つであるから、 $N$  個の原子では  $3N$  個の自由度があることになる。このうち、並進の自由度 ( $X$  方向、 $Y$  方向、 $Z$  方向の 3 つ) と回転の自由度 ( $X$  軸、 $Y$  軸、 $Z$  軸回りの 3 つ) を引いたものが、並進や回転以外の振動の自由度になる。

基準振動は、振動の様式であるから実際の動きを見ないと分かり難い。この章では、基準振動をアニメーションで見する方法について説明しよう。

また、基準振動は赤外スペクトルの吸収波長そのものであるから、基準振動を計算すると、そのデータを基にして赤外スペクトルのシミュレーションを行うことができる。これについてもこの章で説明しよう。

### ＜基準振動のアニメーション表示＞

- (1) H2O.pdb を読み込む。(ここでは、水分子の基準振動を例とする。)
- (2) 基準振動の計算を行う為には、GAMESS の入力オプションで RUNTYP パラメータを HESSIAN に設定し計算を行う。(Figure 12-1 参照)

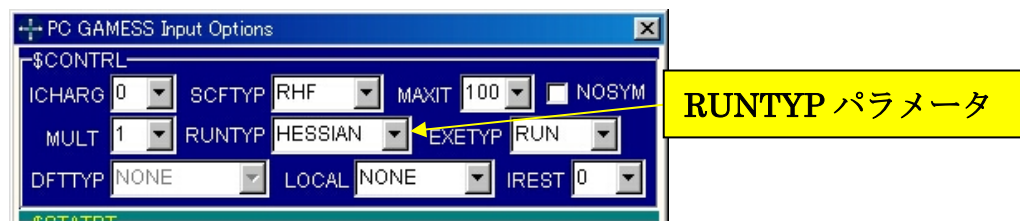


Figure 12-1

- (3) File メニューの項目 3 (Load New GAMESS Punch for Normal Mode Vibration) を選択する。ファイル Open ダイアログが現われるので、Facio というフォルダの中にある H2O.pun を選択し開く。  
GAMESS 関係のファイルを開く場合、ファイル Open ダイアログが最初に表示するフォルダは、GAMESS がインストールしてあるフォルダである。
- (4) Tools メニューの項目 1 (Normal Mode Vib. Viewer) を選択すると、Figure 12-2 に示すようなコントロールパネルが現われる。
- (5) Figure 12-2 のスライドボックス 1 をドラッグし、基準振動の番号を選択する。  
GAMESS の基準振動計算の出力には回転と並進も含まれており、通常 1 番から 6 番は回転と並進運動に相当する。(実際の動きをみて確認すること)

(6) 選択した基準振動に対して、アニメーション画像を作成する。

これを行うには、Figure 12-2 のボタン5をクリックする。一つのアニメーションを構成するフレームの数は、スライドボックス4により調整する。4で設定される値の2倍の数がフレームの数となる。多いほど動きが滑らかであるが、実質的には、10位で十分滑らかで、それ以上にしてもあまり変化はない。むしろ、描画するフレームが多くなることで動きがゆっくりとなるため、この目的で使用する人が多い。

(7) ボタン6をクリックすることで、アニメーションが始まる。アニメーションを一時的に止める場合は、ボタン7を使う。チェックボックス8にチェックマークを入れておくと、各フレームごとに止めてみる事ができる。次にフレームに移るには、ボタン6を使う。

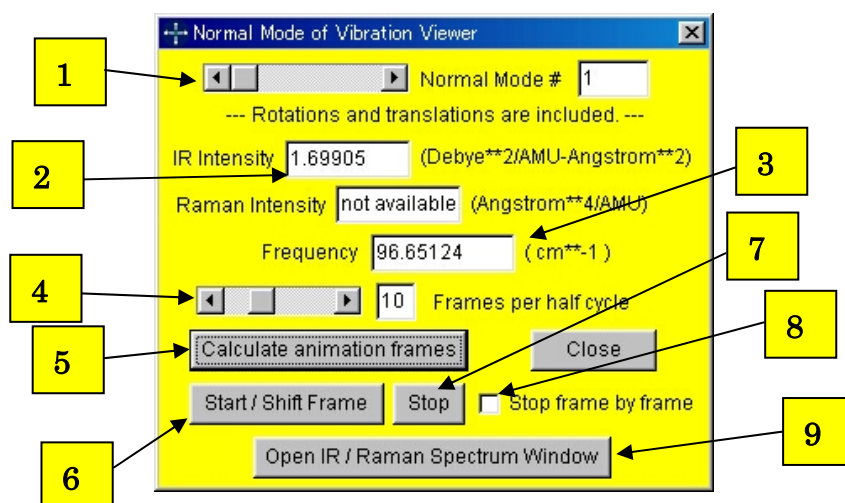


Figure 12-2

## <赤外スペクトルのシミュレーション>

(1) Figure 12-2 のボタン9をクリックすると赤外スペクトルのシミュレーションが行われ、Figure 12-3 のようなスペクトルが表示される。

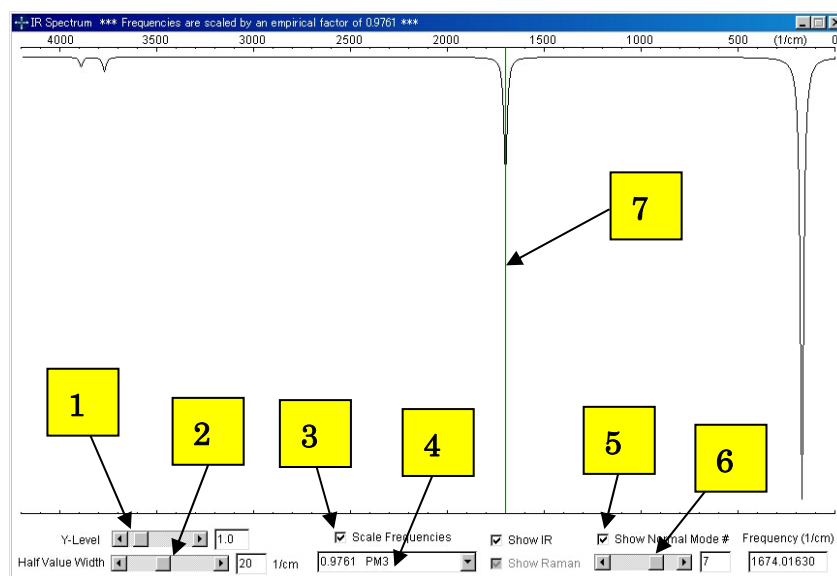


Figure 12-3

Figure 12-3 の説明をしよう。

1. スペクトルの強度を変化させる。
2. 吸収線の幅を変化させる。
3. 吸収波数をスケールリングする。  
赤外吸収の波数の計算を精度よく行うのは非常に難しく、実際のスペクトルとの間にかなりのずれが見られる。しかしながら、波数にある値をかける（スケールリング）ことにより実際のスペクトルに近いものにすることができる。
4. スケールリングに用いる値は、計算に用いた基底関数によって少しずつ異なり、適切なものをリストボックス 4 で選択する。
5. 赤外スペクトルの各吸収は、各基準振動に対応している。チェックボックス 5 は、その対応を示す垂直線 7 を表示するかどうかを決めるものである。
6. 基準振動の番号は、スライドボックス 6 をドラッグして選択する。

赤外スペクトルの吸収位置と基準振動の実際の動き方を見比べてみよう。赤外スペクトルを構造解析に使う場合、吸収位置からある官能基の存在を推察しているが、どうしてそのようなことができるのか、その理由がわかる。アセトンのようなカルボニル基を有する化合物について基準振動を計算し、赤外スペクトルを求めて考えてみよう。

## 【付録】 ソフトウェアのインストール

### <Facio>

最新版のバージョンは、9.7.5 で、圧縮アーカイブのファイル名は、**Facio975.exe** です。ダブルクリックすることにより解凍がはじまり、実行ファイル、設定ファイル、サンプル等を含むフォルダ (**Facio975**) が生成されます。**Windows** のレジストリは一切触れないので、解凍以外特にインストールの操作は不要です。

**Facio** 自体はどのドライブに置いていても実行できますが、**PC GAMESS** 等の外部プログラムと連携しながら実行する場合は、外部プログラムと同じドライブに置くようにして下さい。**PC GAMESS** はローカルディスクに置く必要がありますが、大学の大型計算機センターのような環境で使用する場合、通常 **C:**ドライブがローカルディスクで、それ以外のディスクは大型計算機側に実体があるリモートディスクになっています。従って、そのような環境では、**PC GAMESS**、**Facio** 共に **C:**ドライブにインストールする必要があります。

問題は、**C:**ドライブに書き込まれたもの（自分が作った分子モデルや計算結果）は、ログアウトとともに消えてしまうという点です。従ってログアウトする前に、保存すべき結果を自分のディスク (**H:**ドライブあるいはフロッピーやフラッシュメモリーなど) に移動しておかなければなりません。

(分子モデルに関して)

分子モデルを作成して別名保存すると、**Facio975** フォルダの中の **PDB** というフォルダに保存されます。この **PDB** フォルダにはすでにサンプルがたくさん入れているので、それらのファイルと自分が作ったモデルとを区別する意味で、新たなフォルダ（名前は何でもよいが、例えば **myPDB**）を **PDB** フォルダの中に作り、その中に自分のファイルを保存するとよい。そして、ログアウトする際にはそのフォルダ (**myPDB**) だけを **H:**ドライブあるいはフロッピーやフラッシュメモリーなどに退避させ、ログインしたときにまた **C:**ドライブに戻すとよいでしょう。

(**GAMESS** の計算結果に関して)

**GAMESS** の計算結果は、**GAMESS** のインストールフォルダの中の **Facio** というフォルダ内に全て保存されている。ここにはサンプルはなく全てユーザーの計算結果であるので、このフォルダ (**Facio**) だけをログアウト時に退避させるだけで結構です。

### <GAMESS, Tinker, MSMS>

三つのソフトウェアをまとめて自己解凍型圧縮アーカイブにしたもの (**GaTiMs.exe**) を用意した。**C:**ドライブで解凍してやれば、**GAMESS**、**Tinker**、**MSMS** という三つのフォルダができる。