
北海道大学大型計算機センター

ライブラリー・プログラム
使用説明書

No. 11

Gradient Method
プログラムシステム (GRAMOL)

竹 下 幸 一
佐々木 不可止

1 9 8 1

本ライブラリー・プログラム使用の方へ

- (1) このライブラリー・プログラムを使用中に、プログラム自体あるいはこの使用説明書に問題点（エラーなど）を発見された場合は、至急センター共同利用部あてお知らせ下さい。
- (2) このプログラムは、エラー修正あるいは機能改良などのために随時、改良が加えられることがあります。このような改変のすべては、センター共同利用部の記録に記されていますので、そちらに問い合わせして下さい。
- (3) 本プログラムを利用して行った研究を論文として発表する際は、北大大型計算機センター、ライブラリー・プログラムGRAMOL（Program GRAMOL from the Program Library, the Hokkaido University Computing Center）、を使用したむね論文中に記し、また論文の写しとか別刷をセンター共同利用部に寄贈して下さい。

北海道大学大型計算機センター・ライブラリー専門委員会

北大大型計算機センター ライブラリー・プログラム	
分 類 番 号	0103Y4 GRAMOL
内 容	Gradient Method プログラムシステム (GRAMOL)
登 録 年 月 日	1981年5月1日
作 製 者	竹 下 幸 一 [*] , 佐々木 不可止 ^{**}
同 連 絡 先	[*] 北海道大学理学部化学第2学科 (内線3512) ^{**} 北海道大学理学部化学第2学科 (内線3502)
ソース・プログラム カード枚数	約25,000枚
実 行 時 使用コア量	3,000KB

Gradient Methodプログラムシステム (GRAMOL)

北海道大学理学部化学第2学科

竹下幸一, 佐々木不可止

目 次

はじめに	1
[1] SCF 波動関数と力の計算	2
[2] LCAO-SCF-MO法に関する力の計算	4
[3] 二電子の integral force の計算について	6
[4] 直交座標と分子内座標について	8
[5] 分子構造の最適化について	9
[6] 力の定数, 基準振動の計算	10
[7] プログラムシステム (GRAMOL) の構成とジョブ制御文 (JCL)	11
[8] 力の計算のための入力データ	16
[9] 分子構造の最適化, および力の定数・基準振動の計算のための入力データ	21
<付録> 力の計算出力例	32

はじめに

物質の構造と変化を研究する上において、分子のポテンシャル面の性質 — 例えば、安定な分子の構造、遷移状態の分子構造、反応経路、力の定数 — を非経験的な計算法で求めることは、非常に有効なことです。このためには、さしあたり、ある与えられた分子構造のもとで分子のもつエネルギーを、LCAO-SCF-MO法^{*}、MC-SCF法^{**}、CI法^{***}等の方法を用いて求めることが必要です。しかし、ポテンシャル面の性質を知るには、エネルギーだけでなく、ポテンシャル面の勾配、力の定数が必要となります。このためにとられる方法として、第1に、ある与えられた分子構造の近傍の点を何点かとり、その点でのエネルギー値を計算し、ポテンシャル面を適当な関数にfitするオーソドックスな方法があります。例えば、ポテンシャル面を次の2次曲面の式で近似したとします。

$$V = V_0 + \sum_i A_i Q_i + \sum_{i \leq j} B_{ij} Q_i Q_j$$

いま、分子を構成している原子数をN個とし、分子は非平面分子で、分子の対称性はないとしますと、独立な内部自由度の数Mは、 $M = 3N - 6$ となります。2次曲面の式の未知数 V_0 、 A_i 、 B_{ij} の個数は全部で $\frac{(N+1)(N+2)}{2}$ 個ありますので、未知数を決めるには、少なくともこれだけの回数のエネルギー計算が必要となります。もちろん、この回数は分子に対称性がある場合は、独立な内部自由度の数が減少しますので、エネルギー計算も先にあげた回数より減らすことが可能です。

次に、第2の方法としてHellmann-Feynmanの定理¹⁾(静電定理)を用いる方法があります。Hellmann-Feynmanの定理を用いますと、ある分子構造のもとで得られた波動関数をもとに、各原子核に働く力を解析的に求めることができ、ポテンシャル面の勾配の性質を明らかにすることが可能です。この方法は、第1の方法と比較して次の点で有利です。つまり、この方法では二次のdensity matrixと二電子積分は必要でなく、一次のdensity matrixと一電子積分があればポテンシャル面の勾配が求まり、計算時間の点で極めて有利なことです。しかしながら、Hellmann-Feynmanの定理が成立する波動関数は極めて限られていて、一般に用いられている近似計算においては、Hellmann-Feynmanの定理は成立せず、精度の保証されない近似計算でしかありません。

第3の方法として、与えられた波動関数のエネルギー式に関して、原子核の核座標による一次の微係数を解析的に正確に求める方法があります。この方法は、1969年以降、Pulay²⁾を皮切りに開発が進められてきており、Gradient MethodあるいはForce Methodと呼ばれています。エネルギーの各原子核座標による一次微分 — 負符号をつけたものが各原子核に働く力 — を利用して、分子構造の最適化を行ったり、遷移状態の分子構造・反応経路・力の定数と基準振動などを求めることが可能になり

* LCAO-SCF-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals, Self Consistent Field, Molecular Orbital) 法

** MC-SCF (Multi-Configuration Self Consistent Field) 法

*** CI (Configuration Interaction) 法

1) R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340(1939)

2) P. Pulay, Theory, Mol. Phys. 17, 197(1969)

P. Pulay, Modern Theoretical Chemistry, vol 4. 4, p.153(1977)

ます。微係数を求めるにあたって、一電子積分と二電子積分の微分が含まれますので、計算時間と量は単純なエネルギー計算の数倍にもなります。しかし、分子構造の最適化や力の定数の計算において、その計算時間と量は、第1の方法では、2次曲面近似を用いると、内部自由度Mの二乗に比例します。一方、Gradient Method を用いると、分子構造の最適化においては内部自由度の数(M)によらないで多くても十数回、力の定数を求めるにあたっては(M+1)回ないしは2M回のエネルギー計算と力の計算で済みます。従って、多原子分子系では、Gradient Method を用いる方が計算時間と量においても、また計算精度においてもすぐれています。なお、最近では一次微分だけでなく、二次微分も解析的に求める方法の開発も進められています。

このプログラムシステムは、各原子核に働く力を解析的に求める第3の方法—Gradient Method—を採用するものです。波動関数としては、Roothaanの方法³⁾によるLCAO—SCF—MO波動関数を用います。RoothaanのLCAO—SCF—MO波動関数は、北大センターライブラリーJAMOL⁴⁾を利用して求めることが可能です。また、このプログラムシステムでは、求まった原子核に働く力を利用して、分子構造の最適化を行ったり、力の定数・基準振動の計算を行なうことができます。

[1] SCF波動関数と力の計算

分子の電子状態を規格化された波動関数 Ψ で表わします。 Ψ は、直交関数 Φ_k の線形結合によって表わします。

$$\Psi = \sum_k A_k \Phi_k \quad \dots\dots\dots (1-1)$$

Ψ の規格化の条件と Φ_k の直交化の条件は、各々次の式で表わせます。

$$\sum_k A_k^2 = 1 \quad \dots\dots\dots (1-2)$$

$$\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad \dots\dots\dots (1-3)$$

直交関数 Φ_k は、分子軌道(MO)*と呼ばれるn個の直交軌道とspin波動関数を用いて、スレーターの行列式で表わします。次に、MO ϕ_i は、基底軌道 χ_r の線形結合として表わします。

$$\phi_i = \sum_r^m C_{ri} \chi_r \quad \dots\dots\dots (1-4)$$

MOの直交化の条件は、

$$C^+ S C = I_n \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \dots\dots\dots (1-5)$$

波動関数(1-1)式のエネルギーの期待値 $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ は、 A_k , X_a , C_{ri} , P_t の4種類の変数の関数とみることができます。ここで、 X_a は原子核の座標($x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$)

3) C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)

C.C.J.Roothaan and P.S.Bagus, Method in Computational Physics, 2, 47(1963)

4) 柏木浩, 高田俊和, 三好永作, 小原繁; 北海道大学大型計算センターライブラリー・プログラム使用説明書No 1とNo 2

* MO (Molecular Orbital)

であり、 P_t は基底軌道 χ_r に含まれる変数、— 例えば、orbital exponent や基底軌道の中心座標 — です。

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \xi (X_a, A_k, C_{ri}, P_t) \\ &= \langle \Psi \{ A_k(X_a), C_{ri}(X_a), P_t(X_a) \} | H(X_a) | \Psi \{ A_k(X_a), C_{ri}(X_a), \\ &\quad P_t(X_a) \} \rangle \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (1-6)$$

ここで、 A_k, C_{ri}, P_t は、核座標の変化にともなって変化するパラメータです。また、ハミルトニアン H は、核座標 X_a を陽に含みます。この4種類の変数のうち、 A_k と C_{ri} は、規格直交化のもとで、エネルギーの期待値の極小値を与えるものとして、変分法を用いて決めます。

$$\frac{\partial}{\partial A_k} \left\{ \xi - \eta \left(\sum_{\ell} A_{\ell}^2 - 1 \right) \right\} = 0 \quad \dots\dots\dots (1-7)$$

$$\frac{\partial}{\partial C_{ri}} \left[\xi - \text{Tr} \{ \epsilon (C^+ S C - I_n) \} \right] = 0 \quad \dots\dots\dots (1-8)$$

ここで、(1-7)、(1-8)に表われる η 、および行列 ϵ は、Lagrangeの未定係数と呼ばれるものです。

(1-7)、(1-8)式を同時に満足する波動関数は、MC-SCF (Multi Configuration Self Consistent Field) 波動関数と呼ばれています。このプログラムでは、係数 A_k は、状態の電子配置と空間対称性、スピン対称から一義的に決まる場合のみをあつかいます。これは、Configuration としては一個の場合であり、一般にHartree Fock の波動関数と呼ばれ、Roothaan のLCAO-SCF-MO法はそのうちの1つです。また、(1-8)式に表われる Lagrange の未定係数 ϵ は、Fock のマトリックス F_i を用いて、次の式で求めます。

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \langle \phi_i | F_i + F_j | \phi_j \rangle \quad \dots\dots\dots (1-9)$$

(1-7)、(1-8)式から、エネルギーの期待値 ξ の A_k と C_{ri} についての一次の微係数は次のようになります。

$$\frac{\partial \xi}{\partial A_k} = 2 \eta A_k \quad \dots\dots\dots (1-10)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial C_{ri}} = 2 (S C \epsilon)_{ri} \quad \dots\dots\dots (1-11)$$

次に、エネルギーの期待値 (1-6) 式に対する核座標 X_a についての一次の微係数に負符号をつけたもの — 原子核に働く力 — は、規格直交化の条件や、(1-10)、(1-11)式を用いることによって求められます。ここで、ある関数 F の X_a についての一次の微係数 $\frac{\partial F}{\partial X_a}$ を F^a で表わしますと、原子核に働く力は、次の3つの項の和として表わすことができます。

(a) $F_a^{\text{HF}} = - \langle \Psi | H^a | \Psi \rangle$; Hellmann - Feynman force

$$(b) - \sum_{ri} \frac{\partial \xi}{\partial C_{ri}} C_{ri}^a = T_r (R | S^a) ; \text{Density force}$$

$$R = C S | C^+, S_{ij}^a = \frac{\partial}{\partial X_a} (\chi_i | \chi_j)$$

$$(c) - \sum_t \frac{\partial \xi}{\partial P_t} P_t^a ; \text{Integral force}$$

なお, $-\sum \frac{\partial \xi}{\partial A_k} A_k^a$ の項は, ゼロになります。

(b)と(c)の density force と integral force の和は, wave function force と呼ばれています。いま, 基底軌道として完全系を用いますと, この wave function force の項はゼロになり, 原子核に働く力は, Hellmann - Feynman force だけになります。これは, Hellmann - Feynman の定理が成立する場合の一つです。従って, wave function force の値を SCF 波動関数において用いた基底軌道の完全系に対する悪さの目安にすることができます。

[2] LCAO - SCF - MO法に関する力の計算

このプログラムシステムでは, Roothaan の分子軌道法によって得られるエネルギーに対して, 核座標による一次微分を求めます。Roothaan の波動関数とエネルギーは, JAMOLを用いることによって求めることが可能です。

Roothaan の分子軌道法を用いますと, エネルギーの期待値の一般式は次のようになります。

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_k h_k + 2 \sum_{kl} (J_{kl} - \frac{1}{2} K_{kl}) \\ & + 2 \sum_m f_m h_m + 2 \sum_{mn} f_m f_n \left\{ (J_{mn} - \frac{1}{2} K_{mn}) - (\alpha_{mn} J_{mn} - \frac{1}{2} \beta_{mn} K_{mn}) \right\} \\ & + 4 \sum_{km} f_m (J_{km} - \frac{1}{2} K_{km}) + \Omega \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-1)$$

ここで Ω は, 核間の斥力によるエネルギー項です。

電子が占有している MO の閉殻と開殻について, 一次の density matrix を次のようにおきます。

$$D_{rs}^f = \sum_{j=1}^k 2 C_{rj} C_{sj} \quad \dots\dots\dots \text{閉殻} \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

$$D_{rs}^\varphi = \sum_m 2 f_m C_{rm} C_{sm} \quad \dots\dots\dots \text{開殻} \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

$$D_{rs}^T = D_{rs}^f + D_{rs}^\varphi \quad \dots\dots\dots \text{全体} \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

(2-2) ~ (2-4) 式を用いて, (2-1) 式を書き換えますと,

$$\begin{aligned} E = & \sum_{rs} D_{rs}^T \langle r | h | s \rangle + \frac{1}{2} \sum_{rstu} I_{rstu} (D_{rs}^T D_{tu}^T - \frac{1}{2} D_{rt}^T D_{su}^T) - \frac{1}{2} \sum_{mn} f_{mn} \\ & (\alpha_{mn} J_{mn} - \frac{1}{2} \beta_{mn} K_{mn}) + \Omega \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

$$I_{rstu} = \langle rs | tu \rangle = \langle \chi_r \chi_s | \chi_t \chi_u \rangle \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

エネルギーの期待値 (2-5) 式に対する核座標による一次の微係数の負の符号をつけたものは次のようになります。

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E}{\partial X_a} = & -\sum_{rs} D_{rs}^T \langle r | h^a | s \rangle - \Omega^a \\ & + T_r (RS^a) \\ & - 2 \sum_{rs} D_{rs}^T \langle r^a | h | s \rangle \\ & - 2 \sum_{rs, t \geq u} I_{rstu}^a \left\{ \left(2 D_{rs}^T D_{tu}^T - \frac{1}{2} D_{rt}^T D_{su}^T - \frac{1}{2} D_{st}^T D_{ru}^T \right) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{tu} \right) \right. \\ & \quad - 4 \sum_{mn} f_m f_n \alpha_{mn} (C_{mr} C_{ms} C_{nt} C_{nu} + C_{nr} C_{ns} C_{mt} C_{mu}) \\ & \quad \left. \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{tu} \right) \right. \\ & \quad + \sum_{mn} f_m f_n \beta_{mn} (C_{mr} C_{mt} C_{ns} C_{nu} + C_{mr} C_{mu} C_{ns} C_{nt} \\ & \quad \left. + C_{nr} C_{nt} C_{ms} C_{mu} + C_{nr} C_{nu} C_{ms} C_{mt} \right) \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{tu} \right) \left. \right\} \\ & \dots\dots\dots (2-7) \end{aligned}$$

$$\text{ここで, } I_{rstu}^a = \left\langle \frac{\partial r}{\partial X_a} s | tu \right\rangle$$

(2-7) 式右辺の最初の2項は、Hellman - Feynman force の項であり、第3項は density force、第4項、第5項は integral force の項です。また、integral force のうち、第4項を一電子の integral force、第5項を二電子の integral force と呼ぶことにします。第1項から第4項までの項は積分値としては一電子積分があれば求めることができるので、これらの項を一電子積分の項、第5項を二電子積分の項と呼ぶことにします。

(2-7) 式は、Roothaan の分子軌道法に対する一般式ですが、次のような特別の場合は、(2-7) 式の二電子の integral force の項を簡略化した式で表わすことが可能です。

- (a) すべて閉殻の場合 (一重項状態)
- (b) 開殻がただ1個の場合 (二重項状態)
- (c) 開殻が2個ある場合 (一重項状態か三重項状態)

上の3つの場合には、プログラム中では簡略化した式を用い計算を行なうことが、入力データーの指定の仕方によって可能です。

次に、(2-7) 式の第3項の density force を求めるさいに、Lagrange の未定係数が必要となります。群論にもとづき分子の対称性を利用して、電子が占有している MO を一次元の既約表現に分けることを考えます。多次元の既約表現を含む場合は、個々の subspecies を別々の一次元の既約表現であるかのように取り扱う (例えば C_{4v} 対称群の E 表現の x と y 成分) ものとしします。同じ既約表現に属する

MOのうち閉殻に関する suffix を i , 開殻を j , 閉殻・開殻を通して k とします。また、他の既約表現に属する MO の suffix を m とします。なお、Roothaan の分子軌道法の制限として、同じ既約表現に属する MO の開殻の数は 1 個に限られます。Lagrange の未定係数は、一般に (1-9) 式によって求められますが、次のような性質をもっています。

(a) 同じ既約表現に属する MO は閉殻のみである場合

$$\epsilon_{ii} = 2\epsilon_i' \quad \epsilon_i' ; \text{orbital energy}$$

$$\epsilon_{ik} = \epsilon_{im} = 0$$

(b) 同じ既約表現に属する MO は、開殻のみである場合

$$\epsilon_{jj} = N_{occ} \cdot \epsilon_j' \quad N_{occ} ; \text{occupation number}$$

$$\epsilon_{jm} = 0$$

(c) 同じ既約表現に属する MO に、閉殻と開殻がある場合

$$\epsilon_{kk} = N_{occ} \cdot \epsilon_k' \quad \epsilon_{ij} \neq 0$$

$$\epsilon_{ik} = 0 \quad (\text{ただし, } k \neq j), \quad \epsilon_{km} = 0$$

従って、MO が (a), (b) だけの場合は、MO の orbital energy と occupation number があれば簡単に求められますが、(c) を含む場合は Fock のマトリックス要素を用いて (1-9) 式から計算する必要があります。

[3] 二電子の integral force の計算について

力を求めるのに、一電子積分 $\langle r^a | s \rangle$, $\langle r^a | h | s \rangle$, 二電子積分 $\langle r^a s | tu \rangle$ を必要とします。いま、すべての原子核に働く力の成分を求めるとすると、一電子積分の個数は SCF 計算に必要な積分の数の 6 倍、二電子積分の個数はその 12 倍必要となります。また基底軌道として GTO* を用いますと、s type 軌道の微分では p type , p type の微分では d type ないしは d と s type の和、d type の微分では f type ないしは p と f type の和の GTO の微分型ができます。従って、力の計算では、積分計算の個数だけでなく、計算時間の点から考えると、SCF 計算に必要な一電子積分・二電子積分の計算時間の各々 6 倍・12 倍以上の時間を越えることは確実です。ところで、基底軌道の個数を N 個とすると、一電子積分の個数は N^2 個、二電子積分の個数は N^4 個に比例します。従って、実用的なプログラムを作成するうえで、とりわけ二電子積分の計算量と計算時間を何らかの方法を用いて減らすことが必要となります。このことに関して、このプログラムでは次のような対処がしてあります。

(a) 二電子積分の計算には、JAMOL 3 の二電子積分の計算に用いられている JGINT 2 (佐々木 不可止作成) を、gradient 用に改造して用いています。

* GTO (Gaussian Type Orbital)

1 個の GTO は $(x-x_a)^{\ell}(y-y_a)^m(z-z_a)^n e^{-r(r-r_a)^2}$ で表わされる。(1-6) 式のパラメータ P_t は、 r や r_a にあたる。S type では $\ell+m+n=0$, P type では $\ell+m+n=1$, d type では $\ell+m+n=2$, f type では $\ell+m+n=3$ になる。

$\langle rs | tu \rangle$ の微分型 $\langle r^a s | tu \rangle$ は、同じ orbital exponent をもち、同じ atomic center に属する積分が数多く作り出されます。JGINT 2 は、同じ exponent, 同じ center に属する積分をとりまとめて計算することによって計算時間を減少させることが可能です。計算時間のおおよその見積りとして、1 個の GTO を用いた二電子積分 1 個当りの CPU は、日立 M-200H で 15×10^{-6} sec です。

(b) 二電子積分 $\langle r^a s | tu \rangle$ に対して適当な threshold をもうけることにより、threshold 以下の積分値は計算しない。

(c) 分子の対称性を利用する。

分子が対称性をもつ場合は、それを利用することにより、ある特定の原子核に働く力を求めるだけでよく、他の原子核に働く力は対称操作によって求めることが可能です。また、平面分子ですと、平面に垂直な方向の力の成分はゼロですので、この成分は求める必要がありません。対称操作としては、JAMOL で用いられている対称操作はすべて可能です。

(d) total force がゼロであることを利用する。

外力が働かない分子の原子核に働く力の成分の総和は、各成分ともゼロになります。このことを利用すれば、一つの原子核については、他の原子核に働く力から求めることができます。とりわけ、基底軌道が豊富な原子について、この性質を利用すれば有利になります。

(e) 力の定数の計算・基準振動の計算においては、最初の分子構造にくらべて 2 回目以降の計算では分子構造のごく一部しか変化しません。従って、二回目以降の計算においても、最初に計算しておいた積分値の大部分が再利用可能です。このプログラムでは、最初の分子構造にくらべて変化のない原子団については、すでに存在している積分値を用い、相対的変化のある原子団間の二電子積分のみ新たに計算して用いることが可能です。

(f) 積分値はファイル上に store するものとする。

すべての積分値はファイル上に store します。このことによって、前述(e)での積分値の再利用が可能になります。また、同じ分子構造のもとで、他の電子状態の力の計算も store された積分値を用いて行なうことが可能です。

(g) 二電子の積分部分の計算途上で、ファイル領域の不足、CPU time の不足等によるエラー対策を行なう。

二電子の integral force の計算の途中で、ファイル領域の不足や CPU time の不足などが生じ、そのためにジョブが半断したのでは、せっかく求めた積分値がむだになります。このプログラムでは、エラー発生個所以降の二電子積分の計算からひき続き行なえるように設計してあります。

** なお、プログラム上での基底軌道の制限としては、s, p, d type の GTO が許されます。また、独立な基底軌道の数^{*}を s type が m, p type が n, d type が ℓ 個としますと、次の制限のもとで独立な基底軌道の総数が許されます。 $2m + 5n + 16\ell \leq 150$
また、基底関数の総数は 100 個まで許されます。

* 独立な基底軌道の数とは、例えば C_2H_6 において、C に 1 s, 2 s, 2 p, H に 1 s の minimal basis set を用いたとすると s は 3 個、p は 1 個とする。

〔4〕 直交座標と分子内座標について

このプログラムでは、力は直交座標系のもとでの力として求められます。原子核に働く力は、いわば分子にかかるひずみであり、分子の安定性や変形を考えるうえで、どの結合が伸びるか縮むか、どの偏角が広がるか狭くなるのかを知りたい場合があります。このような場合には、直交座標系のもとでの力から判断するのではなく、分子内座標のもとでの力に変換してみた方が、極めて直観的で有利であります。また、分子構造の最適化や力の定数、基準振動の計算においても、直交座標でなく分子内座標を用いた方が有利な場合があります。そこで、直交座標での力と分子内座標での力の変換関係を考えてみます。

いま、ある任意の分子構造から分子が微小な変形をしたと考えます。その変形のずれを直交座標系のもとで $\Delta \mathbf{X}$ で表わし、分子内座標系のもとで $\Delta \mathbf{q}$ で表わします。また、直交座標系のもとでの力と力の定数を $\mathbf{f}$ と $\mathbf{K}$ 、分子内座標系のもとでのそれらを $\boldsymbol{\varphi}$ と $\mathbf{F}$ で表わしますと、

$$f_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial X_i}\right)_{\Delta X_i=0} \quad \varphi_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial q_i}\right)_{\Delta q_i=0} \quad \cdots \cdots \cdots (4-1)$$

また、ポテンシャル面を二次曲面で近似しますと、

$$E = E_0 - \sum_a \mathbf{F}_a \Delta X_a + \frac{1}{2} \sum_{ab} \mathbf{K}_{ab} \Delta X_a \Delta X_b = E_0 - \mathbf{f}^+ \Delta \mathbf{X} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{X}^+ \mathbf{K} \Delta \mathbf{X} \quad \cdots (4-2)$$

$$E = E_0 - \sum_i \varphi_i \Delta q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mathbf{F}_{ij} \Delta q_i \Delta q_j = E_0 - \boldsymbol{\varphi}^+ \Delta \mathbf{q} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{q}^+ \mathbf{F} \Delta \mathbf{q} \quad \cdots (4-3)$$

直交座標系と分子内座標系との関係は、

$$\Delta \mathbf{q} = \mathbf{B} \Delta \mathbf{X} + (\text{2次の項}) \quad \cdots \cdots \cdots (4-4)$$

$$B_{ij} = \frac{\partial q_i}{\partial X_j} \quad \cdots \cdots \cdots (4-5)$$

(4-4)式を(4-3)式に代入し、(4-2)式の一次の項とを比較しますと、

$$\mathbf{f} = \mathbf{B}^+ \boldsymbol{\varphi} \quad \cdots \cdots \cdots (4-6)$$

(4-6)式は、内部座標系から直交座標への力の変換の式です。いま求めたいのはその逆です。内部座標系から直交座標系への力の変換行列 $\mathbf{B}^+$ の次元数は、直交座標の次元数を $3N$ 、内部座標の次元数を M とすると、 $3N \times M$ となります。一般に、 $M = 3N - 6$ ですので $\mathbf{B}^+$ 行列は長方形列となり、逆行列は定義されません。そこで、内部座標から直交座標への変換行列を $\widetilde{\mathbf{B}}^+$ で表わし、次のように定義します。

$$\widetilde{\mathbf{B}}^+ = (\mathbf{B} \mathbf{m} \mathbf{B}^+)^{-1} \mathbf{B} \mathbf{m} \quad \cdots \cdots \cdots (4-7)$$

ここで $(\mathbf{B} \mathbf{m} \mathbf{B}^+)$ は正方行列となり、 $\mathbf{m}$ は任意の行列^{*}です。

(4-7)式より直ちに次の式が成立することがわかります。

$$\widetilde{\mathbf{B}}^+ \mathbf{B}^+ = \mathbf{I}_M \quad \cdots \cdots \cdots (4-8)$$

(4-7)式を用いますと、直交座標系から内部座標系への力の変換は次のようになります。

$$\boldsymbol{\varphi} = \widetilde{\mathbf{B}}^+ \mathbf{f} = (\mathbf{B} \mathbf{m} \mathbf{B}^+)^{-1} \mathbf{B} \mathbf{m} \mathbf{f} \quad \cdots \cdots \cdots (4-9)$$

また、 $\widetilde{\mathbf{B}} = (\widetilde{\mathbf{B}}^+)^+$ としますと、内部座標系から直交座標系への一次の位の変換は次のようになります。

* このプログラム中では $\mathbf{m}$ は単位行列にとってある。

す。

$$\Delta \mathbf{X} = \tilde{\mathbf{B}} \Delta \mathbf{q} \quad \dots\dots\dots (4-10)$$

[5] 分子構造の最適化について

ポテンシャル面を2次曲面で近似しますと、(4-2)、(4-3)式で書くことができます。任意の分子構造から出発して、エネルギーが極小値をもつ分子構造をさがすことを考えてみます。いま、最適な分子構造をさがしている*i*回目の最中だとし、次の回の分子構造は、次の式によって見当をつけることが可能です。

$$\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{X}_i + \Delta \mathbf{X}_i = \mathbf{X}_i + \mathbf{K}^{-1} \mathbf{f}_i \quad \dots\dots\dots (5-1)$$

$$\mathbf{q}_{i+1} = \mathbf{q}_i + \Delta \mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i + \mathbf{F}^{-1} \boldsymbol{\varphi}_i \quad \dots\dots\dots (5-2)$$

$\mathbf{f}_i$, $\boldsymbol{\varphi}_i$ は力で、すでに求める方法は説明しました。問題は、力の定数の逆行列 $\mathbf{K}^{-1}$ あるいは $\mathbf{F}^{-1}$ をどう求めるかです。この方法として、力の定数行列 $\mathbf{K}$ と $\mathbf{F}$ をきちんと求めてからその逆行列を作ることも考えられますが、多くの計算時間を必要とし、実際的ではありません。そこで、次のような方法を用います。

(a) $\mathbf{K}^{-1}$, $\mathbf{F}^{-1}$ を単位行列の実数倍とする。

(b) 適当な近似式を用いて、iterativeな方法によって改良していく。

この方法のひとつとして、Murtagh & Sargentの方法⁵⁾があります。Murtagh & Sargentの方法では、前回の力の定数の逆行列^{*}と、前回と今回の力の差、変位を利用して次のような式を用いて、新しい力の定数の逆行列を求めます。

$$\mathbf{K}_{i+1}^{-1} = \mathbf{K}_i^{-1} - \mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i^+ / c_i \quad \dots\dots\dots (5-3)$$

$$\mathbf{Z}_i = \Delta \mathbf{q}_i + \mathbf{K}_i^{-1} \Delta \boldsymbol{\varphi}_i \quad \dots\dots\dots (5-4)$$

$$c_i = \Delta \boldsymbol{\varphi}_i^+ \mathbf{Z}_i \quad \dots\dots\dots (5-5)$$

(a)の方法は、force relaxation methodと呼ばれてい、一次のorderの収束を示します。

(b)の方法は、ポテンシャル曲面の二次の項を考慮に入れたもので、(a)の方法より最適化における収束は速くなります。このプログラムシステムにおいて、最適化の方法として、Murtagh & Sargentの方法を採用しています。ただし、第1回目の最適化に際しては、(b)の方法を用いることはできませんので、第1回目のみは(a)の方法を用いています。最適化において、真に最適化されたものの分子構造の誤差(単位a.u.)の最大値は、残っている力の成分(単位a.u.)の最大の絶対値と同程度と考えてさしつかえないでしょう。また、最適化に必要な回数は、最初の分子構造が最適な分子構造からどの程度はなれているかによります。経験上では、最適化の回数は少ないときには4~5回、多くても10数回で充分のようです。なお、原子数や、座標系のえらび方にはあまり依存しないようです。

最適化において、内部座標を用い、部分的に内部自由度を固定したもとの最適化を行ないたい場合があります。そのようなときには、例えば*i*番目の自由度を固定したい場合は、(5-3)式の力の定

5) B.A.Murtagh and R.W.H.Sargent, Comput. J. 13, 185(1970)

* $\mathbf{K}^{-1}$ はHessian matrixとも呼ばれます。

数の逆行列の i 行目と j 行目の要素をゼロとおくことによって成しとげられます。

最適化において内部座標を用いたとき、内部座標での変位を (4-10) 式を用いて、直交座標での変位に変換する必要があります。しかし、この変換の式は、一次の order の近似式であり、内部座標での変位が大きい場合は、この変換の式を用いると変換にともなう誤差が大きくなります。そのような場合には、それだけの原因で最適化の収束が遅くなることがあります。そこで、このプログラムシステムでは、内部座標から直交座標への変換については (4-10) 式を用いず、直接内部座標から直交座標を近似なしに求めます。

[6] 力の定数、基準振動の計算

力の定数は、次の式で定義されます。

$$F_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{-\partial \varphi_i}{\partial q_j} \quad \dots\dots\dots (6-1)$$

力の定数を解析的に求める方法が最近開発されていますが、ここでは解析的な方法によらず、原子核に働く力から次の式を用いて数值的に計算します。

$$F_{ij} = -\frac{\Delta \varphi_i}{\Delta q_j} \quad \dots\dots\dots (6-2)$$

いま、任意の分子構造を q° とします。もし、ポテンシャル面が完全に二次曲面であれば、 $\Delta \varphi_i$ とし、て次の式を用いて力の定数を求めることができます。

$$\Delta \varphi_i = \varphi_i(q_j^\circ + \Delta q_j) - \varphi_i(q_j^\circ) \quad \dots\dots\dots (6-3)$$

しかし、ポテンシャル面が完全に 2 次曲面であるという保証がありませんので、3 次の項の寄与を cancel する方法として次の一種の平均化を行ないます。

$$\Delta \varphi_i = \varphi_i(q_j^\circ + \frac{1}{2} \Delta q_j) - \varphi_i(q_j^\circ - \frac{1}{2} \Delta q_j)$$

このプログラムシステムでは、上のいずれかの方法を選ぶことができます。また、直交座標のもとでも、同様の方法を用いて力の定数 K_{ij} を求めることができます。いま、原子数を N 、内部自由度を M としますと、 $M=3N-6$ になります。(6-3) 式を用いて力の定数を求めるには、内部座標のもとで $(M+1)$ 回、直交座標のもとで $(3N+1)$ 回、(6-4) 式を用いると、各々 $2M$ 回、 $6N$ 回の力の計算が必要となります。この点を考えるならば、内部座標系のもとの力の計算の方が計算量の点から若干有利になります。また、分子の対称性を利用すると、独立な内部自由度の数は $(3N-6)$ より減少します。従って、力の計算の回数を減らすことが可能になります。このプログラムでは、内部座標系のもとでこのことを考慮しています。

次に、内部座標系にしる、直交座標系にしる、必要な力の定数が求まると、原子の質量等がわかれば基準振動の計算⁶⁾が可能になります。

基準振動は、次の式によって求めます。

6) E.B.Wilson. Jr, J.C.Decius, P.C.Caoss "Molecular Vibrations", McGraw-Hill (1955)

(a) 直交座標の場合

$$\mathbf{K}' = \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-1/2} \quad \dots\dots\dots (6-5)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_1 & & & & 0 \\ & m_1 & & & \\ & & m_1 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & m_n & m_n & m_n \\ 0 & & & & & & \end{pmatrix} \quad m_i \text{ は原子の質量} \quad \dots\dots (6-6)$$

$$|\mathbf{K}' - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad \dots\dots\dots (6-7)$$

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \quad \dots\dots\dots (6-8)$$

直交座標のもとでの自由度は全部で $3N$ 個ありますが、並進、回転の各々 3 個の自由度については、固有値 λ_i はゼロになります。

(b) 内部座標の場合

(4-5) 式の直交座標と内部座標の変換行列 $\mathbf{B}$ を用いて

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{B}^+ \quad \dots\dots\dots (6-9)$$

$$|\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad \dots\dots\dots (6-10)$$

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi c} \quad \dots\dots\dots (6-11)$$

[7] プログラムシステム (GRAMOL) の構成とジョブ制御文 (JCL)

このプログラムシステムでは、LCAO-SCF-MO法の結果を用いて、原子核に働く力の計算、分子構造の最適化、力の定数・基準振動の計算を行います。従って、使用に際しては、SCF-MOがJAMOL等で求まっていることを前提とします。また、SCF計算のためのJAMOLのプログラム、力を求めるプログラム、最適化のプログラムあるいは力の定数・基準振動のプログラムの結合は行なっていない、各々独立しています。従って、一連の計算の自動化を行ないたいときには、カタログド・プロシジャ、コマンド・プロシジャを使用してください。さらに、分子構造の最適化ににおいて、収束したかどうかは力の大きさから判断し、ジョブを続行するかどうかを決めてください。

(a) GRAMOLのLOADモジュールは次の3つがあります。

SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (GRAD) 力の計算のプログラム

SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (OPT) 分子構造の最適化における新しい座標を求めるプログラム

SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (FOC) 力の定数・基準振動の計算のプログラム

(b) GRAMOLでは、使用説明用のマニュアルファイルを用意しています。プログラムの変更・改良等についてのお知らせは、このマニュアルファイルを通じて行ないます。マニュアルファイルは以下のとおりです。

SYS3・GRAMOL・MANU・DATA (ALL)

(JCL) JCL, カタログドプロシジャー
 (CLIST) コマンドプロシジャー
 (FILE) ファイル関係
 (DATA) 入力データー例
 (OUTPUT) 出力例
 (TREE) TREE構造

(c) 必要なファイルについて

① SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (GRAD) の実行に必要なファイルは、次の表のようになります。

機 番*	備 考 用 途
FT01	力の計算の結果
FT03	JAMOLのスーパーマトリックスのファイル, ϵ_{ij} ($i \neq j$) の計算
FT05	入力データー
FT06	出力
FT08	JAMOLのメインファイル, 座標, 基底軌道, SCFの結果の入力
FT09	座標・基底軌道
FT10	一電子積分
FT11	density matrix
FT12	二電子積分
FT13	分子構造変化に伴う二電子積分
FT14	FT12ファイルが不足したとき用いる
FT15	FT13ファイルが不足したとき用いる
FT50	二電子積分計算のための作業用
FT51	"
FT52	"
JAMOWRK1	ϵ_{ij} の非対角頂の計算のために必要
JAMOWRK2	"
JAMOWRK3	"

FT01とFT08は直接編成ファイルです。

② SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (OPT), SYS3・GRAMOL・GO・LOAD (FOC) の実行に必要なファイルは、次の表のようになります。

*) FT01～FT15 のファイルは保存ファイルとします。

FT50～FT52, JAMOWRK1～JAMOWRK3は作業用ファイルです。

機 番	備 考 ・ 用 途
FT 0 1	力の計算の結果の入力・最適化・力の定数の計算のためのコントロール
FT 0 2	JAMOLの入力データーファイルのなかの核座標の書き換え
FT 0 5	入力データー
FT 0 6	出力用

③ 必要なファイル量の目安

基底軌道の総数をNAO，GTOの総数をNGO，原子数をN，直接積分を求めてから力を計算する必要のある原子核の力の成分の総数を N_f とします。1トラックは19kBとします。 おおよそ必要なファイル量の目安すは、次のようになります。（単位はトラック）

FT 0 1 ; 3 5

FT 0 9 ; 2

FT 1 0 ; $N_f \times \text{NAO}^2 / 500$

FT 1 1 ; $\text{NGO}^2 / 300$

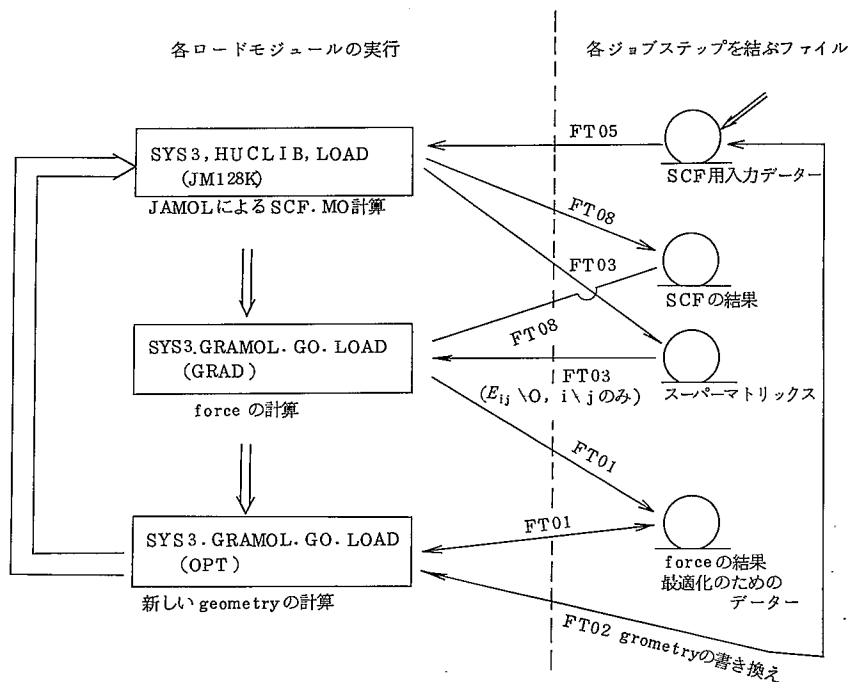
FT 1 2, FT 1 3 ; $N_f \times \text{NGO}^4 / (4000 \times N)$

FT 5 0, FT 5 1, FT 5 2 ; $\text{NGO}^2 / 600$

(d) 分子構造の最適化のための手順

JAMOLを用いSCF・MO計算を行ない，GRAMOLを用いて分子構造を最適化する場合の手順は次の図のようになります。

(図 1)



なお、力の定数・基準振動の計算を行ないたい場合は、上の図において、SYS3・GRAMOL・GO・LOAD(OPT)のかわりにSYS3・GRAMOL・GO・LOAD(FOC)を用いて、必要な回数だけくり返し計算を行なってください。

(e) カタログド・プロシジャ、コマンド・プロシジャの書き方について

カタログド・プロシジャ文の書き方は(例1)を見て下さい。これは、JAMOLでSCF計算を行なった後、GRAMOLで力の計算を行ない、さらに分子構造の最適化のための計算を行なう一連のジョブを5回くり返すための例です。

(例1)

```
//KF7020 JOB ***** ,CLASS=S,REGION=3048K,MSGCLASS=D,TIME=5
// *
// *
//SCFGR  PROC
// *
// *
//JAMOL  EXEC PGM=JM128K
//STEPLIB DD DSN='SYS3.HUCLIB.LOAD',DISP=SHR
//FT01F001 DD DSN=SCF1,UNIT=WORKL,SPACE=(TRK,(50,10)),DISP=NEW
//FT02F001 DD DSN=SCF2,DISP=OLD
//FT03F001 DD DSN=SCF3,DISP=OLD
//FT08F001 DD DSN=SCF8,DISP=OLD
//FT05F001 DD DSN=SCF.DATA,DISP=OLD
//FT06F001 DD SYSOUT=*
//FT80F001 DD DSN=WW80,UNIT=WORK,SPACE=(TRK,(50,10)),DISP=NEW
//FT81F001 DD DSN=WW81,UNIT=WORK,SPACE=(TRK,(50,10)),DISP=NEW
//JAMOWRK1 DD DSN=WA,SPACE=(TRK,(50,10)),DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F),
// UNIT=WORKL,DISP=(NEW,DELETE)
//JAMOWRK2 DD DSN=WB,SPACE=(TRK,(50,10)),DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F),
// UNIT=WORKL,DISP=(NEW,DELETE)
//JAMOWRK3 DD DSN=WC,SPACE=(TRK,(50,10)),DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F),
// UNIT=WORKL,DISP=(NEW,DELETE)
// *
// *
//GRAD  EXEC PGM=GRAD
//STEPLIB DD DSN='SYS3.GRAMOL.GO.LOAD(GRAD)',DISP=SHR
//FT01F001 DD DSN=GRAD1,DISP=OLD
//FT05F001 DD DSN=GRAD.DATA,DISP=OLD
//FT06F001 DD SYSOUT=*
//FT03F001 DD DSN=SCF3,DISP=OLD
//FT08F001 DD DSN=SCF8,DISP=OLD
//FT09F001 DD DSN=GRAD9,DISP=OLD
//FT10F001 DD DSN=GRAD10,DISP=OLD
//FT11F001 DD DSN=GRAD11,DISP=OLD
//FT12F001 DD DSN=GRAD12,DISP=OLD
//FT13F001 DD DSN=GRAD13,DISP=OLD
//FT14F001 DD DSN=G9GRW14,DISP=OLD
//FT15F001 DD DSN=G9GRW15,DISP=OLD
//FT50F001 DD DSN=WW50,SPACE=(CYL,(2,1)),UNIT=WORK
//FT51F001 DD DSN=WW51,SPACE=(CYL,(2,2)),UNIT=WORK
//FT52F001 DD DSN=WW52,SPACE=(CYL,(2,2)),UNIT=WORK
//JAMOWRK1 DD DSN=WA,SPACE=(CYL,(2,1)),
// UNIT=WORKL,DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F)
//JAMOWRK2 DD DSN=WB,SPACE=(CYL,(2,1)),
// UNIT=WORKL,DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F)
```

```
//JAMOWRK3 DD DSN=&&C,SPACE=(CYL,(2,1)),
//          UNIT=WORKL,DCB=(DSORG=DA,OPTCD=F)
//
//FOCON EXEC PGM=OPT
//STEPLIB DD DSN='SYS3.GRAMOL.GO.LOAD(OPT)',DISP=SHR
//FT01F001 DD DSN=GRAD1,DISP=OLD
//FT02F001 DD DSN=SCF.DATA,DISP=OLD
//FT06F001 DD SYSOUT=*
//FT05F001 DD DSN=OPT.DATA,DISP=OLD
//          PEND
//
//
//SCFGR1 EXEC SCFGR
//SCFGR2 EXEC SCFGR
//SCFGR3 EXEC SCFGR
//SCFGR4 EXEC SCFGR
//
```

次は、TSSのコマンド・プロシジャ文の書き方の例です。これも、JAMOLでのSCF計算を行なった後、GRAMOLで力の計算を行ない、さらに分子構造の最適化のための新しい座標を求めるためのものです。ただし、SCF計算と力の計算の出力結果は、TSS画面上には出ないでファイル上に出力されます。画面上に出るのは、コマンド文と分子構造の最適化のための出力のみです。

(例2)

```
L
00010 PROC 0
00020 TSLOG SYSPRINT(D)
00030 CONTROL LIST,MSG
00040 /*
00050 /*
00060 ALLOC DD(FT06F001) DS(JAOUT.DATA) OLD REU
00070 ALLOC DD(FT05F001) DS(SCF.DATA) OLD REU
00080 ALLOC DD(FT01F001) TEMP(SCF1) SPACE(30,5) T REU
00090 ALLOC DD(FT02F001) DS(SCF2) OLD REU
00100 ALLOC DD(FT03F001) DS(SCF3) OLD REU
00110 ALLOC DD(FT08F001) DS(SCF8) OLD REU
00120 ALLOC DD(FT80F001) TEMP(WK80) SPACE(10,5) T REU
00130 ALLOC DD(FT81F001) TEMP(WK81) SPACE(10,5) T REU
00140 ALLOC DD(JAMOWRK1) TEMP(WW1) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00150 ALLOC DD(JAMOWRK2) TEMP(WW2) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00160 ALLOC DD(JAMOWRK3) TEMP(WW3) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00170 CALL °SYS3.HUCLIB°LOAD(JM128K)° T(600)
00180 /*
00190 /*
00200 ALLOC DD(FT01F001) DS(GRAD1) OLD REU
00210 ALLOC DD(FT06F001) DS(GROUT.DATA) OLD REU
00220 ALLOC DD(FT05F001) DS(GRAD.DATA) OLD REU
00230 ALLOC DD(FT08F001) DS(SCF8) OLD REU
00240 ALLOC DD(FT03F001) DS(SCF3) OLD REU
00250 ALLOC DD(FT09F001) DS(GRAD9) OLD REU
00260 ALLOC DD(FT10F001) DS(GRAD10) OLD REU
00270 ALLOC DD(FT11F001) DS(GRAD11) OLD REU
00280 ALLOC DD(FT12F001) DS(GRAD12) OLD REU
00290 ALLOC DD(FT13F001) DS(GRAD13) OLD REU
00300 /*ALLOC DD(FT14F001) DS(@9GRAD14) OLD REU
```

```

00310 /*ALLOC DD(FT15F001) DS(@9GRAD15)          OLD          REU
00320 ALLOC DD(JAMOWRK1) TEMP(WW1) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00330 ALLOC DD(JAMOWRK2) TEMP(WW2) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00340 ALLOC DD(JAMOWRK3) TEMP(WW3) SPACE(50,10) T UNIT(WORKL) REU
00350 ALLOC DD(FT50F001) TE(G50) SPACE(10,10) T UNIT(WORK) REU
00360 ALLOC DD(FT51F001) TE(G51) SPACE(10,10) T UNIT(WORK) REU
00370 ALLOC DD(FT52F001) TE(G52) SPACE(10,10) T UNIT(WORK) REU
00380 CALL 'SYS3.GRAMOL.GO.LOAD(GRAD)' T(600)
00390 /*
00400 /*
00410 ALLOC DD(FT01F001) DS(GRAD1)                OLD          REU
00420 ALLOC DD(FT02F001) DS(SCF.DATA)             OLD          REU
00430 ALLOC DD(FT06F001) DS(*)                    REU
00440 ALLOC DD(FT05F001) DS(OPT.DATA)             OLD          REU
00450 CALL 'SYS3.GRAMOL.GO.LOAD(OPT)'
00460 TSLOG END
00470 /*
00480 /*

```

カタログド・プロシジャ文による実行は、TSSで許されるCPU時間を越える比較的大きな分子の場合に用い、コマンド・プロシジャ文はTSSで許されるCPU時間内に少なくとも2～3回の最適化が行なえる比較的小さな分子に用いると便利です。

[8] 力の計算のための入力データー

力の計算のための入力データーの与え方をCH₄分子を例にとって説明します。この計算は、主に、CH₄分子の励起状態での力を求めるものです。分子の対称性はC_{2v}とします。CH₄分子の番号づけは、Cが1、4つのHが各々2,3,4,5となり、Cは原点に、2と3のHはxz平面上に、4と5のHはyz平面上にあるとします。(例3)は、基底状態での力を求め、ひき続き同じ分子構造のもとで励起状態¹B₁での力を求めるものです。(例4)は(例3)の分子構造から4と5のHがC-H軸上に等距離だけ伸びた構造のもとで、¹B₁状態の力を求めたものです。

(例3)

```

          INPUT DATA      EXAMPLE 1
          FOR THE FIRST CALCULATION
MOLECULE1; CH2          STATE ; 1A1          SYMMETRY ; C2v
CONFIGURATION ; (1A1)2 (2A1)2 (3A1)2 (1B1)2 (1B2)2
          FOR THE 2-ND CALCULATION
MOLECULE ; CH4          STATE ; 1B1          SYMMETRY ; C2v
CONFIGURATION ; (1A1)2 (2A1)2 (3A1)2 (4A1) (1B1) (1B2)2

-----
0000+000001-----2-----3-----4-----5-----6-----7
**      TEST DATA FOR CH4 1A1 GROUND STATE  MINIMAL BASES SET
** SCFMO  FILE      INTEG  REST      / FORMAT(4(A4,6X))
JAMOL    ORIG      NEW      ①
** NSTATE , LPOUT , THRE      / FORTMAT(2I5,F20.10)
   0      0      0.0001      ②
** LOGICAL UNIT NUMBER,FILE NAME,KIND(MAIN,DIRE,SEQU),KOLD(OLD,NEW,TEMP)
** FORMAT(I5,5X,2A4,2X,A4,1X,A4,1X,I5)
   8      CH41A100 MAIN OLD   250      ③
** NAM2,NAM3 / NAMEW2,NAMEW3      / FORMAT(2(1X,A4)/2(1X,A4))
GEM1 CH4      ④
1A1 GEM1      ⑤
** COMPONENT OF FORCE TO BE CALCULATED / FORMAT(10(2X,I3))
   000 101 000 011 000      ⑥
CONTINUE      ⑦
**      TEST DATA FOR CH4 1B1 EXCITED STATE  MINIMAL BASES

```

```

** SCFMO FILE      INTEG      REST      / FORMAT(4(A4,6X))
JAMOL      ORIG      OLD      ⑧
** NSTATE , LPOUT , THRE      / FORTMAT(2I5,F20.10)
-1      0      0.0001      ⑨
** LOGICAL UNIT NUMBER,FILE NAME,KIND(MAIN,DIRE,SEQU),KOLD(OLD,NEW,TEMP)
** FORMAT(I5,5X,2A4,2X,A4,1X,A4,1X,I5)
8      CH41A100      MAIN OLD      250      ⑩
3      CH41A103      SEQU OLD      ⑪
** NAM2,NAM3 / NAMEW2,NAMEW3      / FORMAT(2(1X,A4)/2(1X,A4))
GEM1 CH4
1B1 GEM1
** COMPONENT OF FORCE TO BE CALCULATED / FORMAT(10(2X,I3))
000 101 000 011 000      ⑫
* EQUIVALENT GROUP,CLOSED AND OPEN SHELLS,OPEN SHILL ELECTRON
0      3      1      1      4
0      0      0      0
0      0      1      1      1
0      1      0      0
* GROUP GROUP ALPHA BETA
1      1      0      -1
1      3      0      3
3      3      0      -1
STOP
○○○○◇○○○○1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(例4)

```

INPUT DATA      EXAMPLE 2
MOLECULE ; CH4      STATE ; 1B1      SYMMETRY ; C2v.
CONFIGURATION ; (1A1)2 (2A1)2 (3A1)2 (4A1) (1B1) (1B2)2
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
** TEST DATA FOR CH4 1B1 EXCITED STATE      MINIMAL BASES
** SCFMO FILE      INTEG      REST      / FORMAT(4(A4,6X))
JAMOL      ANOT      NEW      ⑬
** NSTATE , LPOUT , THRE      / FORTMAT(2I5,F20.10)
-1      0      0.0001
** LOGICAL UNIT NUMBER,FILE NAME,KIND(MAIN,DIRE,SEQU),KOLD(OLD,NEW,TEMP)
** FORMAT(I5,5X,2A4,2X,A4,1X,A4,1X,I5)
8      CH41A100      MAIN OLD      250
3      CH41A103      SEQU OLD
** NAM2,NAM3 / NAMEW2,NAMEW3      / FORMAT(2(1X,A4)/2(1X,A4))
GEM2 CH4
1B1 GEM2
** COMPONENT OF FORCE TO BE CALCULATED / FORMAT(10(2X,I3))
000 101 000 011 000
* EQUIVALENT GROUP,CLOSED AND OPEN SHELLS,OPEN SHILL ELECTRON
0      3      1      1      4
0      0      0      0
0      0      1      1      1
0      1      0      0
* GROUP GROUP ALPHA BETA
1      1      0      -1
1      3      0      3
3      3      0      -1
** GROUPING OF ATOMS      / FORMAT(10I5)
3
1      2      3
1
4
1
5
STOP
○○○○◇○○○○1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(a) 上の例のデーター中で▼**▼で始まる行はコメントカードです。

(b) ①, ⑧, ⑬は, ジョブコントロールのための文字型データーです。

```
READ(5,1) SCFMO, FILE, INTEG, REST
1 FORMAT(4(A4,6X))
SCFMO=▼JAMO▼ or ▼CARD▼
FILE=▼ORIG▼ or ▼ANOT▼
INTEG=▼NEW▼ or ▼OLD▼
REST=▼~~~~▼, ▼TIME▼, ▼FILE▼ or ▼GRTE▼
```

SCFMO ; SCF-MOの入力の種類を指定します。

▼JAMO▼の場合は, JAMOLで生成されたファイルより必要なデーターを読み込みます。

▼CARD▼の場合は, 入力データーによって, 座標, 基底軌道, SCF-MO等を与えます。詳しくは, マニュアルファイルを参照してください。

FILE, INTEG ; 力の計算のための二電子積分の計算の必要性を判断します。

力の計算のための二電子積分は, 機番FT12あるいはFT13にstoreされます。すべての二電子積分を新しく計算したい場合には, FILE=▼ORIG▼, INTEG=▼NEW▼を指定します。このときの積分値は, 機番FT12のファイル上にstoreされます。また, 一電子積分はFT10のファイル上にstoreされます。①の例がこれにあたります。二電子積分と一電子積分がそれぞれFT12とFT10のファイル上に存在し, 積分値としてはこれらのみを用いて力の計算ができる場合には, FILE=▼ORIG▼, INTEG=▼OLD▼を指定します。⑧の例がこれに相当し, FT12に積分を作ったときの分子構造のもとで, 再計算や電子状態が異なった場合の計算に用いることができます。FT12に積分を作ったときの分子構造と異なる分子構造になった場合, 二電子積分全部を新しく計算しないで, 一部はFT12上の積分値を用い, 必要なものだけ新しく計算した方が得な場合があります。このようなとき, FILE=▼ANOT▼, INTEG=▼NEW▼と指定します。このときは, 新たに必要な二電子積分はFT13のファイル上にstoreされ, FT10上の一電子積分はすべて書き換えられます。⑬の例がこれに相当します。さらに, FT13に積分を作ったときの分子構造のもとで, FT10, FT12, FT13の積分値を利用して計算ができる場合には, FILE=▼ANOT▼, INTEG=▼OLD▼と指定します。

なお, FILE=▼ORIG▼の場合には, FT13のファイルは必要ありません。

REST ; 二電子の積分部分での障害対策用の入力データーです。

通常は▼~~~~▼ですが, 二電子の積分部分でJOBエラーが発生したときには, 以下のよう
に用います。

*) カード入力による場合は, 閉殻の一重項状態のみに限定します。

▼TIME▼ 時間切れによるジョブの中断

▼FILE▼ FT12あるいはFT13のファイル領域不足によるジョブの中断。ただし、書き足し用のファイルとして、FILE=▼ORIG▼の場合にはFT14を、FILE=▼ANOT▼の場合にはFT15を用意することが必要です。

▼GRTE▼ 二電子の積分部分の計算から再度行なう場合

(c) ②, ⑨はジョブコントロール用の整数および実数型のデーターです。

```
READ ( 5, 2 ) NSTATE, LPOUT, THRE
2 FORMAT ( 2 I 5, F 20.10 )
```

NSTATE ; 電子状態のスピン多重度を指定します。

NSTATE = 0	1 重項状態, すべて閉殻
= 1	1 重項状態, 開殻は 2 個
= 2	2 重項状態, 開殻は 1 個
= 3	3 重項状態, 開殻は 2 個
= 4	上の方法では指定できない一般的な場合
NSTATE > 0	開殻と閉殻が同じ既約表現に属しない場合
< 0	開殻と閉殻が同じ既約表現に属する場合 ⑨の例

LPOUT ; 出力量を指定するデーター

LPOUT = 0	標準の出力, 標準の出力とは, 入力データー, SCFの結果, ジョブの進行状況とCPUタイム, 力の成分 (付録1)を参照
= -1	標準の出力に加え, 一電子積分の部分での density matrix, 積分値, 二電子積分部分での JGINT2 のデバッグ出力
= -2	上の出力に加え, 二電子積分の値

THRE ; 二電子積分の計算において, 与えられた threshold 以下の積分値の計算は行なわない。

THRE = 0.0 の場合は, THRE = 1.0 D - 6 におきかわります。

(d) ③, ⑩, ⑪はJAMOLで生成されたファイルを指定するためのデーターです。

必要なファイルは, NSTATE ≥ 0 ならば, JAMOLのメインファイルを機番FT08に, NSTATE < 0 ならば, メインファイルに加えて, スーパーマトリックス用のファイルを機番FT03に用意し, 各々のメンバー名等を入力データーで用意します。FT03のファイルは, Lagrangeの未定係数の非対角頂要素 ($\varepsilon_{ij} \approx 0, i \approx j$) を求めるために必要なファイルです。また, NSTATE < 0 ならば, JAMOLで使用する作業用ファイル, JAMOWRK1, JAMOWRK2, JAMOWRK3を用意する必要があります。

入力データーとそのFORMATはJAMOLで用いられるそれらと同一ですので, JAMOLの

入力データーからコピーしてください。NSTATE ≥ 0 のときは、メインファイルのメンバー名の1枚だけ、NSTATE < 0 のときは、メインファイルとスーパーマトリックスのファイルのメンバー名2枚が必要です。

- (e) ④, ⑤, ⑫, ⑬は、JAMOLのファイルから必要なデーターを読み込むために必要なデーターです。

```
READ ( 5, 3 ) NAM2, NAM3, NAMEW2, NAMEW3
```

```
3 FORMAT ( 2 ( 1X, A4 ) )
```

NAM2, NAM3 ; JAMOLの入力データーの, >>>>STARTステップにおいて与えられるNAM2, NAM3です。これは、基底軌道・積分値につく名前です。

NAMEW2,^{*)} NAMEW3 ; >>>>SCF-MOステップにおいて与えられるNAMEW2, NAMEW3です。これは、分子軌道につく名前です。

- (f) ⑥, ⑭ これは、どの原子核に働く力の成分を直接積分値を計算したうえで求めるかどうかを指定するためのデーターです。

```
READ ( 5, 4 ) ( NESFO ( I ), I = 1, NATOM )
```

```
4 FORMAT ( 10 ( 2X, I3 ) )
```

指定の方法は以下のようにします。

NX = 100 ; x成分を求める	NX = 0 ; x成分を求めない
NY = 10 ; y成分を求める	NY = 0 ; y成分を求めない
NZ = 1 ; z成分を求める	NZ = 0 ; z成分を求めない

$$\text{NESFO} (I) = \text{NX} + \text{NY} + \text{NZ}$$

⑥のデーターにおいては、炭素1の原子と水素3と5の原子は000ですので、これらの力を求めるのに必要な積分値は計算しません。水素2の原子は101で、これはx成分・z成分のみを計算します。y成分は分子の対称性(C_{2v})よりゼロになることがわかっていますので、求めないように指定します。水素4の原子は011ですのでy成分・z成分のみを計算します。水素3と5の力の成

- *) 同じ既約表現に属する電子状態のもとで、分子構造の最適化や力の計算を行ないたい場合にはNAMEW2は、いつも同一名に固定してください。

従って、NAMEW2はJAMOLの入力においても同一名に固定してください。NAMEW2は、電子状態につく名前とし、NAMEW3は分子構造につく名前にすればよいでしょう。

分は、水素 2 と 4 の力の成分に C_{2v} の対称操作を行なって求めます。炭素については、力の成分の各原子の総和がゼロであるという条件から求めます。この入力データーにおいて、分子の対称性や力の成分の総和がゼロであるという条件を積極的に利用して、計算時間の減少をはかることが可能です。なお、分子の対称性についての入力データーはありませんが、これは JAMOL のメインファイルより読み込みます。

(g) ⑬, ⑯ 分子の電子配置と、開殻・閉殻のカップリング係数を指定する入力データーです。このデーターは、 $NSTATE < 0$ か、 $NSTATE = 4$ のとき必要です。この入力データーとその FORMAT は、JAMOL の使用説明書の $\gggg$ SCF-MO ステップにおける 6b), 7b) と同一です。また、力の計算の前には SCF 計算がおこなわれているわけですから、この入力データーの部分は SCF の入力データーの部分からコピーするとよいでしょう。

(h) ⑱ $FILE = \nabla ANOT \nabla$ のとき必要なデーターで、 $FILE = \nabla ORIG \nabla$ で用いた分子構造と、今回の分子構造との相対的変化を指定するものです。上記の例では、炭素 1 と水素 2・3 の 3 つの原子間の相対的位置の変化はおきてなく、水素 4 と 5 は各々位置の変化がおきています。そのような場合、原子を、炭素 1 と水素 2・3、水素 4；水素 5 の 3 つのグループに分けます。⑱ の入力データーは、3 つのグループについて、各グループに属する原子の数とその番号を入力します。ただし、ブランクカード一枚のみのデーターの場合は、すべての原子間での相対的位置変化がおきているものとみなします。FORMAT は (10 I 5)

(i) ⑦, ⑰ は、力の計算のジョブを継続するか終了するかを指定するデーターです。

$\nabla CONT \nabla$; 他の状態等について力の計算を継続したいとき用います。

$\nabla STOP \nabla$; 計算を終了します。

[9] 分子構造の最適化、および力の定数・基準振動の計算のための入力データー

(例 5) ~ (例 7) は、分子構造の最適化のための入力データーです。(例 8) は、力の定数・基準振動の計算のための入力データーです。これらの例は、いずれも 5 原子分子です。

(例 5)

	1	2	3	4	5	6	7
**NA+ JA + LP + MS + NI + MW + IF + NR +							/ FORMAT(10I5)
5 1 1 1 0							①
**KOPT + KRESET + IFCART							/ FORMAT(5(A4,6X))
ORIG ORIG CART							②
STOP							③

(例6)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
**NA+ JA + LP + MS + NI + MW + IF + NR + / FORMAT(10I5)
  5   0   -1   1   0   / ④
**KOPT + KRESET + IFCART / FORMAT(5(A4,6X))
ORIG ORIG / ⑤
** OPTION OF INTENAL COORDINATE / FORMAT(3I5,5X,3(A4,6X))
** IA IB IC IATYPE IBTYPE ICTYPE
  1 2 3 / ⑥-1
  1 2 3 / ⑥-2
  4 1 3 DIHA / ⑥-3 } ⑥
STOP
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(例7)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
**NA+ JA + LP + MS + NI + MW + IF + NR + / FORMAT(10I5)
  5   1   1   1   0   / ⑦
**KOPT + KRESET + IFCART / FORMAT(5(A4,6X))
ANOT ORIG / ⑦
** OPTION OF INTENAL COORDINATE / FORMAT(3I5,5X,3(A4,6X))
** IA IB IC IATYPE IBTYPE ICTYPE
  1 2 3 *DIS *ANG / ⑧-1
  1 2 3 ANGL DIHA ANGL / ⑧-2
  1 4 3 ANGL ANGL / ⑧-3 } ⑧
** INTERNAL COORDINATE RESTRICTION / FORMAT(5F10.5)
  2.5 110.0 / ⑨
STOP
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(例8)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
**NA+ JA + LP + MS + NI + MW + IF + NR + / FORMAT(10I5)
  5   0   -1   1   0   / ⑩
**KOPT + KRESET + IFCART / FORMAT(5(A4,6X))
ORIG ORIG / ⑩
** OPTION OF INTENAL COORDINATE / FORMAT(3I5,5X,3(A4,6X))
** IA IB IC IATYPE IBTYPE ICTYPE
  1 2 3 ROAN ANGL ANGL / ⑩-1
  1 2 3 ROAN ROAN / ⑩-2
  1 4 ANGL / ⑩-3 } ⑩
STOP
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(例9)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7
**NA+ JA + LP + MS + NI + MW + IF + NR + / FORMAT(10I5)
  5   0   -1   1   0   / ⑪
**KOPT + KRESET + IFCART / FORMAT(5(A4,6X))
ORIG ORIG / ⑪
** OPTION OF INTENAL COORDINATE / FORMAT(3I5,5X,3(A4,6X),3I5)
** IA IB IC IATYPE IBTYPE ICTYPE
  1 2 3 ROAN ANGL ROAN 1 2 1 / ⑪
  1 2 3 ROAN ROAN 3 4 5 / ⑪
  1 4 ANGL 6 7 6 / ⑪
** DISTANCE AND ANGLE FOR THE FORCE CONSTANT CALCULATION/ FORMAT(2F10.5)
  0.05 2.0 / ⑫
STOP
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7

```

(a) ①, ④はジョブコントロール用の整数型データです。

READ (5, 5) NA, JA, LP, MS, NI, MW, IF, NR

5 FORMAT(10I5)

NA ; 原子数

JA ; 最適化, 力の定数の計算のための新しい座標で, JAMOLのSCF計算入力データ中の核座標を書き換えるか否かを指定します。

JA = 0 書き換えない。

JA = 1 書き換える。

LP ; 出力量を指定するデータです。

LP = 0 標準的な出力

= -1 デバッグ用の出力

= 1 最適化を行わず, 内部座標での力のみを求めます。

MS ; 核間距離, 偏角, 2面角など分子の構造に関する出力を指定します。

MS = 0 出力しない

= 1 すべての原子間の核間距離, 偏角, 2面角を出力

= -1 すべての原子間の核間距離, 偏角と平面の方向余弦を出力*)

NI ; ダミィー 0を指定する。

MW ; マトリックス型の出力形式を指定する。

MW = 0 line size 80を越える

= 1 line size 80 以内, TSS端末出力用に,

IF ; 力の定数の計算において(6-3)式を用いるか, (6-4)式を用いるかを指定します。

IF = 0 (6-4)式

= 1 (6-3)式

NR ; ダミィー

b) ②, ⑤, ⑦は, ジョブコントロール用の文字型データです。

READ(5, 6) KOPT, KRESET, IFCART

6 FORMAT(3(A4, 6X))

KOPT ; ▼ORIG▼か▼ANOT▼を入力します。

▼ORIG▼の場合は, 全く初めての最適化あるいは力の定数の計算に用いる。

▼ANOT▼は2回目以降の計算に用いる。

KREST ; ▼ORIG▼を入力します。

IFCART ; ▼~~~~▼か▼CART▼を入力します。

▼~~~~▼の場合は, 内部座標を用いた計算です。

▼CART▼の場合は, 直交座標を用いた計算です。

*) 原子の個数をNとすると, すべての平面の数Mは $M = N C_3$, すべての2面角の個数は $\frac{M(M-1)}{2}$ になり, 原子数の増加とともに2面角の出力量が増加します。従って, 2面角の個数に比べて, 数の少ない平面の方向余弦を出力し, 任意の2面角はそれをもとに計算してください。

(c) ⑥, ⑧, ⑩は、分子構造の最適化のための内部座標を指定する入力データーです。

```
READ(5,7) IA, IB, IC, IATYPE, IBTYPE, ICTYPE  
7 FORMAT(3I5, 5X, 3(A4, 6X))
```

入力に必要なカードの枚数は、(NATOM-2)です。

このプログラムでは、内部座標から直交座標を求める際に、(4-10)式を用いないで、内部座標から直接直交座標を計算する方法を採用しています。内部座標の与え方は、この方法と密接な関係がありますので、最初に簡単に内部座標から直交座標を求める方法を説明します。

原子数をNとすると、内部自由度は(3N-6)個あります。残りの6個は、並進と回転の自由度です。いま、原子番号に通し番号をつけます。内部座標を用いて分子構造の最適化を行ない、新しい内部座標が求まったとします。まず、1番目の原子の新しい直交座標は、1番目の原子の古い直交座標とします。次に、2番目の原子の新しい直交座標は、古い直交座標のもとで2番目と1番目の原子を結ぶ線上にとります。3番目の原子と1番目と2番目との間の新しい内部座標がわかれば、適当な方程式を解く^{*)}ことによって3番目の原子の直交座標が求まります。ここで、古い座標系のもとで3つの原子の間で対称性をもっていれば、新しい座標系のもとでも対称性を失なわないように適当な対称操作をほどこします。ここまでの段階で並進と回転に関する6つの自由度は、古い座標系との関係で決まったことになります。4番目からの原子については、原子の数が1個増えるたびに内部自由度だけが3個増加します。いま(I-1)番目の原子の座標が決まったとします。I番目の原子と(I-1)番目までの原子のなかの任意の3個の原子との新しい内部座標がわかれば、適当な方程式を解くことによって^{*)}、I番目の新しい直交座標を求めることが可能です。

従って、このプログラムでは、内部座標の指定の方法は、I番目の原子について(I-1)番目までの原子のなかから任意の3個を選び、それをIA, IB, ICで指定します。次に、I番目の原子とIA, IB, ICの原子との間での内部座標のtypeを指定するデーターが、IAATYPE, IBTYPE, ICTYPEです。

次に、内部座標の指定の方法を具体的に説明します。

(C-1) 最初のカードについて。これは、最初の3つの原子間での内部座標を指定するためのものです。

IA=1, IB=2, IC=3としてください。

内部座標の順番とtypeは次のようになります。

(C-1-1) すべて核間距離^{**)}を内部座標とする。

*) 3元の連立2次方程式を解くことにはなりますが、解として一般に2組がでてきます。最適化等においては分子構造は微小変化をすると考えると2組の解のうち古い分子構造に近い解を選びます。

**) 原子IAとIBの核間距離を表わす記号としてIA-IBを用いることにします。

表 C-1-1

順番	内部座標	type の指定 ***)
q ₁	1-2	IATYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₂	2-3	IBTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₃	3-1	ICTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼

(例5)の⑥-1はこの例です。

(C-1-2) 2辺と一角****)を内部座標とするとき

表(C-1-2-1)

順番	内部座標	type の指定
q ₁	<2-3-1	IATYPE=▼ANGL▼ or ▼*ANG▼
q ₂	2-3	IBTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₃	3-1	ICTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼

表(C-1-2-2)

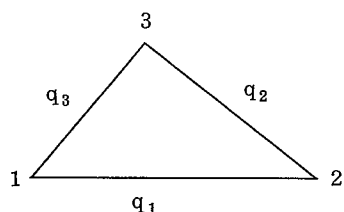
順番	内部座標	type の指定
q ₁	1-2	IATYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₂	<3-1-2	IBTYPE=▼ANGL▼ or ▼*ANG▼
q ₃	3-1	ICTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼

表(C-1-2-3)

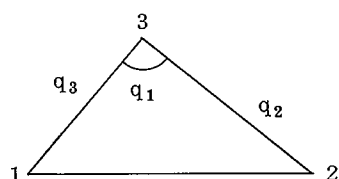
順番	内部座標	type の指定
q ₁	1-2	IATYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₂	2-3	IBTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q ₃	<1-2-3	ICTYPE=▼ANGL▼ or ▼*ANG▼

(C-1-3) 2角と共辺を内部座標とするとき

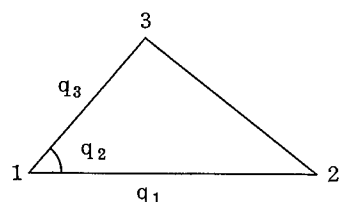
(図C-1-1)



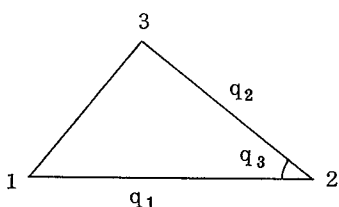
図(C-1-2-1)



図(C-1-2-2)



図(C-1-2-3)



***) type 指定のとき先頭に▼*▼がつかいたら最適化のさい、その内部自由度を固定することを意味します。

****) 偏角を表わす記号法として、<IA-IB-ICを用いることにします。

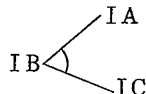


表 (C-1-3-1)

順番	内部座標	type の指定
q_1	1-2	IATYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇
q_2	<3-1-2	IBTYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇
q_3	<1-2-3	ICTYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇

図 (C-1-3-1)

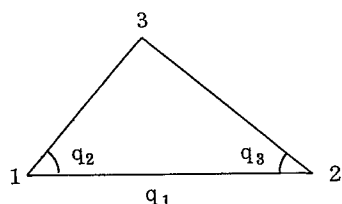


表 (C-1-3-2)

順番	内部座標	type の指定
q_1	<2-3-1	IATYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇
q_2	2-3	IBTYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇
q_3	<1-2-3	ICTYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇

図 (C-1-3-2)

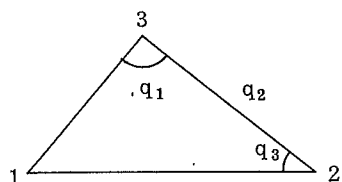
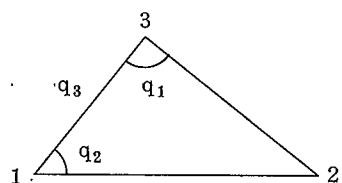


表 (C-1-3-3)

順番	内部座標	type の指定
q_1	<2-3-1	IATYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇
q_2	<3-1-2	IBTYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ *ANG ∇
q_3	3-1	ICTYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇

図 (C-1-3-2)



(例7)の⑧-1は(C-1-2-2)の例です。

(例8)の⑩-1は(C-1-3-1)の例です。

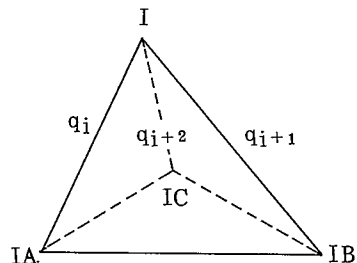
(C-2) 2枚目以降のカードについて、カード一枚で内部座標を指定する場合、I番目の原子について、IA, IB, ICを指定します。ただし、I, IA, IB, ICは同一平面上にないものとします。内部座標のtypeとして、3つとも核間距離の場合、2辺と2面角の場合、2偏角と2面角の場合、2偏角と核間距離の場合があります。内部座標の順番づけとしては、 q_i , q_{i+1} , q_{i+2} とします。

(C-2-1) 3つとも核間距離の場合

表 (C-2-1)

順番	内部座標	type の指定
q_i	I-IA	IATYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇
q_{i+1}	I-IB	IBTYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇
q_{i+2}	I-IC	ICTYPE = ∇  ∇ , ∇ DIST ∇ or ∇ *DIS ∇

図 (C-2-1)

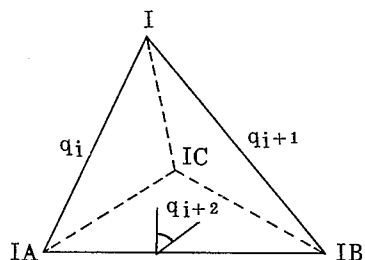


(C-2-2) 2辺と2面角を内部座標としたとき。

表(C-2-2-1)

順番	内部座標	type の指定
q_i	I - I A	IATYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q_{i+1}	I - I B	IBTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q_{i+2}	$\angle I, IC - IA, IC$	ICTYPE=▼DIHA▼ or ▼*DIH▼

図(C-2-2-1)

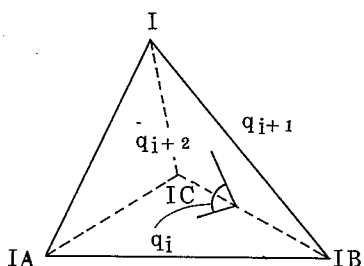


この二面角の表わし方として
 $\angle I, IC-IA, IB$ を用います。

表(C-2-2-2)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I, IA - IB, IC$	IATYPE=▼DIHA▼ or ▼*DIH▼
q_{i+1}	I - I B	IBTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q_{i+2}	I - I C	ICTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼

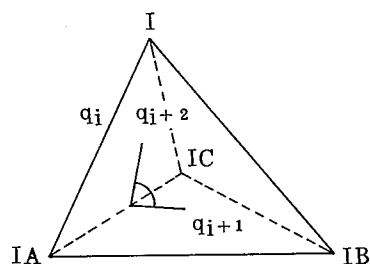
図(C-2-2-2)



表(C-2-2-3)

順番	内部座標	type の指定
q_i	I - I A	IATYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼
q_{i+1}	$\angle I, IB - IC, IA$	IBTYPE=▼DIHA▼ or ▼*DIH▼
q_{i+2}	I - I C	ICTYPE=▼~~~~▼, ▼DIST▼ or ▼*DIS▼

図(C-2-2-3)



(C-2-3) 2偏角と2面角を内部座標としたとき

表(C-2-3-1)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I, IA - IB, IC$	IATYPE=▼DIHA▼ or ▼*DIH▼
q_{i+1}	$\angle I - IC - IB$	IBTYPE=▼ANGL▼ or ▼*ANG▼
q_{i+2}	$\angle I - IB - IC$	ICTYPE=▼ANGL▼ or ▼*ANG▼

図(C-2-3-1)

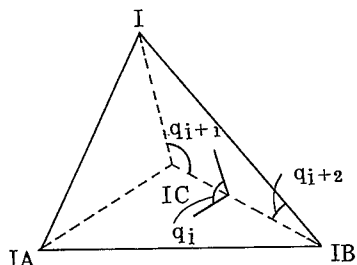


表 (C - 2 - 3 - 2)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I-IC-IA$	$IATYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+1}	$\angle I, IB-IC, IA$	$IBTYPE = \nabla DIHA \nabla$ or $\nabla * DIH \nabla$
q_{i+2}	$\angle I-IA-IC$	$ICTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$

図 (C - 2 - 3 - 2)

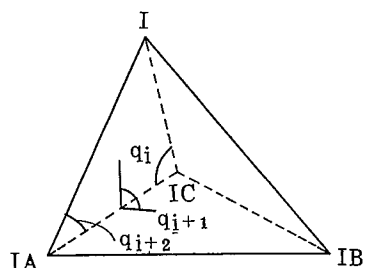
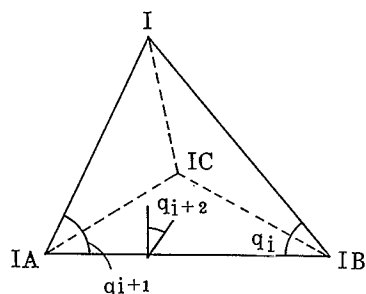


表 (C - 2 - 3 - 3)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I-IB-IA$	$IATYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+1}	$\angle I-IA-IB$	$IBTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+2}	$\angle I, IC-IA, IB$	$ICTYPE = \nabla DIHA \nabla$ or $\nabla * DIH \nabla$

図 (C - 2 - 3 - 3)



(C - 2 - 4) 2 偏角と核間距離を内部座標としたとき

表 (C - 2 - 4 - 1)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$I-IA$	$IATYPE = \nabla \sim \nabla, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla * DIS \nabla$
q_{i+1}	$\angle I-IC-IB$	$IBTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+2}	$\angle I-IB-IC$	$ICTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$

図 (C - 2 - 4 - 1)

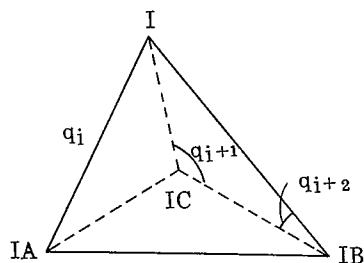


表 (C - 2 - 4 - 2)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I-IC-IA$	$IATYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+1}	$I-IB$	$IBTYPE = \nabla \sim \nabla, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla * DIS \nabla$
q_{i+2}	$\angle I-IA-IC$	$ICTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * DIS \nabla$

図 (C - 2 - 4 - 2)

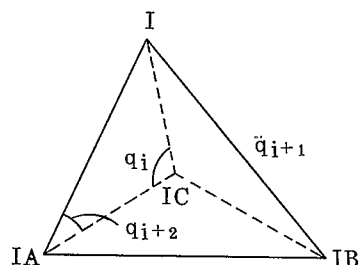
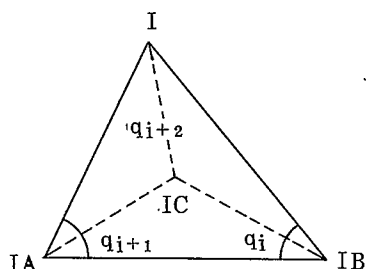


表 (C-2-4-3)

順番	内部座標	type の指定
q_i	$\angle I-IB-IA$	$IATYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+1}	$\angle I-IA-IB$	$IBTYPE = \nabla ANGL \nabla$ or $\nabla * ANG \nabla$
q_{i+2}	$I-IC$	$ICTYPE = \nabla \text{~~~~~} \nabla, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla * DIS \nabla$

図 (C-2-4-3)



(例6) の⑥-2 は (C-2-1) の例です。

(例6) の⑥-3 は (C-2-2-3) の例です。

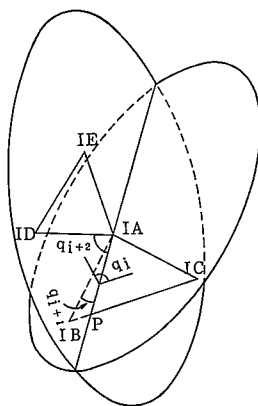
(例7) の⑧-2 は (C-2-3-2) の例です。

(例7) の⑧-3 は (C-2-4-2) の例です。

(C-3) 2枚の続きカードで内部座標を指定する場合

いま, I 番目の原子を ID , $(I+1)$ 番目の原子を IE とします。(図C-3)において, 平面 $IA-IB-IC$ と平面 $IA-ID-IE$ の交線と直線 $IB-IC$ との交点を P とします。平面 $IA-IB-IC$ と平面 $IA-ID-IE$ の2面角は, ベクトル積 $\overrightarrow{IA-IB} \times \overrightarrow{IA-IC}$ とベクトル積 $\overrightarrow{IE-IA} \times \overrightarrow{IE-ID}$ のなす角とします。内部座標の順番は $q_i, q_{i+1}, \dots, q_{i+5}$ とします。

(図C-3)



ID 番目の原子についての入力, $IA=IA, IB=IB, IC=IC$ とし, $IATYPE, IBTYPE, ICTYPE$ は, $\nabla ROAN \nabla$ か $\nabla * ROA \nabla$ とします。このとき, q_i, q_{i+1}, q_{i+2} の内部座標は次のようになります。

q_i ; 平面 $IA-IB-IC$ と平面 $IA-ID-IE$ の2面角

q_{i+1} ; $\overrightarrow{AP}$ と $\overrightarrow{IA-ID}$ のなす角

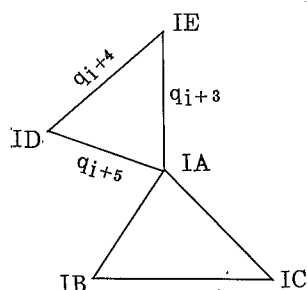
q_{i+2} ; $\overrightarrow{AP}$ と $\overrightarrow{IA-IB}$ のなす角

IE番目の原子についての入力は, $IA=IA$, $IB=ID$, $IC=0$ とします。 内部座標 q_{i+3} , q_{i+4} , q_{i+5} のとり方は次の表のようになります。
(C-3-1) すべて核間距離の場合

表(C-3-1)

順番	内部座標	type の指定
q_{i+3}	$IE-IA$	$IATYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$
q_{i+4}	$IE-ID$	$IBTYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$
q_{i+5}	$ID-IA$	$ICTYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$

図(C-3-1)

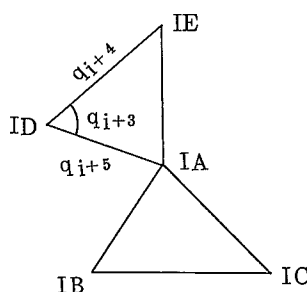


(C-3-2) 2辺と偏角を用いる場合

表(C-3-2-1)

順番	内部座標	type の指定
q_{i+3}	$\angle IE-ID-IA$	$IATYPE=\nabla ANGL \nabla$ or $\nabla *ANG \nabla$
q_{i+4}	$IE-ID$	$IBTYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$
q_{i+5}	$ID-IA$	$ICTYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$

図(C-3-2-1)



表(C-3-2-2)

順番	内部座標	type の指定
q_{i+3}	$IE-IA$	$IATYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$
q_{i+4}	$\angle IE-IA-ID$	$IBTYPE=\nabla ANGL \nabla$ or $\nabla *ANG \nabla$
q_{i+5}	$ID-IA$	$ICTYPE=\text{~~~~~}, \nabla DIST \nabla$ or $\nabla *DIS \nabla$

図(C-3-2-2)

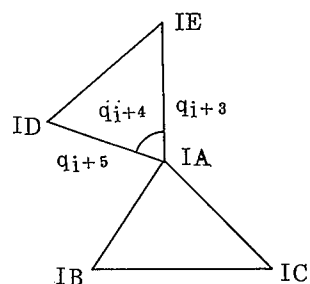
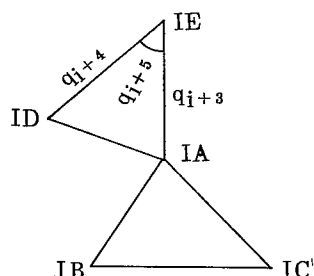


表 (C - 3 - 2 - 3)

順番	内部座標	type の指定
q_{i+3}	I E - I A	IATYPE = $\nabla \sim \sim \sim \sim \nabla$, ∇ DIST ∇ or ∇ * DIS ∇
q_{i+4}	I E - I D	IBTYPE = $\nabla \sim \sim \sim \sim \nabla$, ∇ DIST ∇ or ∇ * DIS ∇
q_{i+5}	$\angle$ I D - I E - I A	ICTYPE = ∇ ANGL ∇ or ∇ * ANG ∇

図 (C - 3 - 2 - 3)



(例8)の⑩-2, ⑩-3は(C-3-2-2)の例です。

(d) ⑨は、最適化において、内部座標を固定したいとき入力します。

READ (5, 8) (RESINT (I), I = 1, N)

8 FORMAT (5 F10, 5)

Nは、内部座標のtype指定のときの $\nabla * \times \times \times \nabla$ の総数です。(例7)の例ですと、内部座標のうち、核間距離1-2と偏角 $\angle$ 3-1-2を固定することを意味します。そのときの核間距離は、2.05 a.u. に、 $\angle$ 3-1-2は110.0°に固定します。また、この値が0.0のときは、古い座標系での分子構造のその内部座標に対応する値をとります。

(e) (例8)は、力の定数・基準振動の計算のための入力データーの例です。

基本的には、最適化のための入力データーとほぼ同一ですが、次の2点で異なります。

(e-1) 内部座標を用いるとき、内部座標の番号づけを行なう。

内部自由度をMとします。このうち分子の対称性を考慮して、独立な内部自由度がMより小さくなり、mになったとします。内部座標について、任意の順に1~mまでの番号づけを行なってください。等価な内部座標は、同じ番号をつけます。⑪はその例です。

FORMATは (3 I 5, 5 X, 3 (A 4, 6 X), 3 I 5)

(e-2) ⑫は(6-3), (6-4)式における, step Δq を与える例です。

READ (5, 8) DQDIS, DQANG

8 FORMAT (2 F10, 5)

内部座標を用いる場合、DQDISは核間距離、DQANGは偏角・2面角の Δq を与えるものです。直交座標のもとで計算を行なう場合はDQDISのみ与えます。

DQDIS, DQANGがゼロの場合は、次の標準値をとります。

(6-3)式 DQDIS = -0.025 DANG = 1.0°

(6-3)式 DQDIS = 0.05 a.u. DANG = 2.0°

(f) ③は、ジョブの区切りを表わします。

許されるデータは、▼STOP▼か▼CONT▼です。

<付録>

EXAMPLE OF OUTPUT LIST OF FORCE CALCULATION

```

-----1-----2-----3-----5-----6-----7-----8
**      TEST DATA FOR CH4 1B1 EXCITED STATE      MINIMAL BASES
** SCFMO  FILE      INTEG      REST      / FORMAT(4(A4,6X))
JAMOL    ORIG      NEW
** NSTATE , LPOUT , THRE      / FORTMAT(2I5,F20.10)
-1      0      0.000001
** LOGICAL UNIT NUMBER, FILE NAME, KIND(MAIN,DIRE,SEQU), KOLD(OLD,NEW,TEMP)
** FORMAT(I5,5X,2A4,2X,A4,1X,A4,1X,I5)
8      CH41A100  MAIN OLD      250
3      CH41A103  SEQU OLD
** NAM2,NAM3 / NAMEW2,NAMEW3      / FORMAT(2(1X,A4)/2(1X,A4))
GEM1 CH4
1B1 GEM1
** COMPONENT OF FORCE TO BE CALCULATE / FORMAT(10(2X,I3))
001 101 101 011 011
* EQUIVALENT GROUP,CLOSED AND OPEN SHELLS,OPEN SHILL ELECTRON
0      3      1      1      4
0      0      0      0
0      0      1      1      1
0      1      0      0
* GROUP GROUP ALPHA BETA
1      1      0      -1
1      3      0      3
3      3      0      -1
STOP
-----1-----2-----3-----5-----6-----7-----8

```

<< SUMMARY OF SCF CALUCULATION BY JAMOL >>

SYMMETRY	****	C2V
NAME OF STATE	****	1B1 GEM1
TOTAL ENERGY(A.U.)	****	-39.0695157
NUCLEAR REPULSION ENERGY	****	12.7450528
CONVERGENCY OF SCF		
ENERGY	****	0.278E-07
DENSITY	****	0.376E-03

	NAME	MO	OCCU. NUMBER	ORBITAL ENERGY (A.U.)
1	1A1		2.00000	-10.944154
2	2A1		2.00000	-0.869149
3	3A1		2.00000	-0.538687
4	4A1		1.00000	0.155441
5	5A1		0.0	0.663043
6	1B1		1.00000	-0.386299
7	2B1		0.0	0.580347
8	1B2		2.00000	-0.536489
9	2B2		0.0	0.704119

 **
 ** <<<< STATUS OF EXECUTION OF JOB >>>> **
 **

*** THIS JOB IS EXECUTING BY HITAC M-200H ***

CALCULATION OF DENSITY MATRIX HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 0.469 SEC
 USED CPU TIME ***** 0.053 SEC

BEGINNING OF THE CALCULATION OF DIFFERENTIAL ONE ELECTRON INTEGRALS

CALCULATION OF DIFFERENTIAL ONE ELECTRON INTEGRALS HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 2.433 SEC
 USED CPU TIME ***** 1.964 SEC

BEGINNING OF THE CALCULATION OF ONE ELECTRON FORCE

CALCULATION OF ONE ELECTRON PART HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 2.553 SEC
 USED CPU TIME ***** 0.120 SEC

BEGINNING OF TWO ELECTRON PART

PRE-CALCULATION OF DIFFERENTIAL TWO ELECTRON INTEGRALS HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 2.955 SEC
 USED CPU TIME ***** 0.399 SEC

BEGINNING OF CALCULATION OF DIFFERENTIAL TWO ELECTRON INTEGRALS BY JGINT2

CALCULATION OF DIFFERENTIAL TWO ELECTRON INTEGRALS HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 14.622 SEC
USED CPU TIME ***** 11.667 SEC

BEGINNING OF CALCULATION OF FORCE OF TWO ELECTRON INTEGRALS

CURRENT CPU TIME ***** 14.632 SEC

CALCULATION OF FORCE OF TWO ELECTRON PART HAS BEEN FINISHED

CURRENT CPU TIME ***** 15.410 SEC
USED CPU TIME ***** 0.776 SEC

***** CONGRATULATION ON NORMAL END *****

<< SUMMARY OF CARTESIAN FORCE >>

***** TOTAL ENEGY ***** -39.0695157

***** NUCLEAR POSITION *****

	ATOM	X	Y	Z
	1 C	0.0	0.0	0.0
	2 H	-1.347719	0.0	1.841865
	3 H	1.347719	0.0	1.841865
	4 H	0.0	-1.797654	-1.061257
	5 H	0.0	1.797654	-1.061257

***** CARTESIAN FORCE *****

ATOM	COMPONENTS OF FORCE	X	Y	Z
1 C	N-N REPULSION	0.0	0.0	-0.459321
	N-E ATTRACTION	0.0	0.0	0.993541
	DENSITY	0.0	0.0	-0.137124
	ONE-ELECTRON INTEGRAL	0.0	0.0	-3.168125
	TWO-ELECTRON INTEGRAL	0.0	0.0	2.424206

HELLMANN-FEYNMAN	0.0	0.0	0.534221
WAVE FUNCTION	0.0	0.0	-0.881043
TOTAL	0.0	0.0	-0.346822

2 H	N-N REPULSION	-0.872334	0.0	1.046979
	N-E ATTRACTION	0.837523	0.0	-0.941629
	DENSITY	-0.155242	0.0	0.160857
	ONE-ELECTRON INTEGRAL	0.416471	0.0	0.173697
	TWO-ELECTRON INTEGRAL	-0.272256	0.0	-0.252083
	HELLMANN-FEYNMAN	-0.034812	0.0	0.105350
	WAVE FUNCTION	-0.011027	0.0	0.082471
	TOTAL	-0.045839	0.0	0.187820

3 H	N-N REPULSION	0.872334	0.0	1.046979
	N-E ATTRACTION	-0.837523	0.0	-0.941629
	DENSITY	0.155242	0.0	0.160857
	ONE-ELECTRON INTEGRAL	-0.416471	0.0	0.173697
	TWO-ELECTRON INTEGRAL	0.272256	0.0	-0.252083
	HELLMANN-FEYNMAN	0.034812	0.0	0.105350
	WAVE FUNCTION	0.011027	0.0	0.082471
	TOTAL	0.045839	0.0	0.187820

4 H	N-N REPULSION	0.0	-1.335677	-0.817319
	N-E ATTRACTION	0.0	1.280746	0.788093
	DENSITY	0.0	-0.158690	-0.092295
	ONE-ELECTRON INTEGRAL	0.0	2.004589	1.067131
	TWO-ELECTRON INTEGRAL	0.0	-1.783302	-0.960020
	HELLMANN-FEYNMAN	0.0	-0.054932	-0.029226
	WAVE FUNCTION	0.0	0.062598	0.014817
	TOTAL	0.0	0.007666	-0.014409

5 H	N-N REPULSION	0.0	1.335677	-0.817319
	N-E ATTRACTION	0.0	-1.280746	0.788093
	DENSITY	0.0	0.158690	-0.092295
	ONE-ELECTRON INTEGRAL	0.0	-2.004589	1.067131
	TWO-ELECTRON INTEGRAL	0.0	1.783302	-0.960020
	HELLMANN-FEYNMAN	0.0	0.054932	-0.029226
	WAVE FUNCTION	0.0	-0.062598	0.014817
	TOTAL	0.0	-0.007666	-0.014409

SUM OF FORCE	-0.27756D-16	-0.66613D-15	-0.27756D-14
TORQUE OF FORCE	-0.30791D-15	0.47184D-15	0.0

** HELLMANN-FEYNMAN FORCE = N-N REPULSION FORCE
 + N-E ATTRACTION FORCE

** WAVE FUNCTION FORCE = DENSITY FORCE
 + ONE-ELECTRON INTEGRAL FORCE
 + TWO-ELECTRON INTEGRAL FORCE

北海道大学大型計算機センター
ライブラリー・プログラム使用説明書

No. 11

昭和56年5月13日印刷

昭和56年5月14日発行

編集 北海道大学大型計算機センター
運営委員会広報専門委員会
同ライブラリー専門委員会
共同利用部

発行 北海道大学大型計算機センター
Hokkaido University
Computing Center

印刷 富士プリントKK
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 (代) 531-4711