The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	半経験的分子軌道法プログラム，MNDOの改良と整備
Author(s)	佐々木，喜男；高木，達也；田中，明人 他
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース．1985，56，p. 103-122
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65640
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究開発計画の成果

半経験的分子軌道法プログラム，MNDOの改良と整備

大阪大学薬学部
佐々木喜男，高木達也，田中明人，都倉亮道

§1. はじめに

近年、化学、薬学等の分野における分子計算の比重は、次第に増大しており、計算機の高速化、大型化に伴なう、計算可能な分子の規模の増大は、分子計算を、一部の専門化の手から解き放ちつつある（こう言う筆者らも専門家ではない）。本研究開発計画では、主に、有機化学や薬学領域で興味をもたれるような、比較的大きな分子～炭素原子に換算して、10コから100コ程度～の分子計算を手軽に行えるような、分子軌道法（MO法）プログラムを選び、移植、改良を行った。MO法には、今回の半経験的MO法の他に、非経験的MO法（*ab initio* MO法）、経験的MO法（例えば、Hückel MO法等）があり、三者三様の特徴をもっている。最も精度が高く、かつ汎用的なのは、*ab initio* MO法であり、計算機の高速化と、高速プログラム群[1]の開発により、現在では、鉄ポルフィリン錯体等の大型分子の計算も行われている。[2] しかし、計算過程で現われるすべての積分を、非経験的に評価するため、通常は、主にCPU timeの制限上、重原子（ここでは、水素原子以外の原子の意味）20個程度が、現状での限界と考えられる。半経験的MO法は、*ab initio* MO法に比べ、やや精度が劣るものの、積分計算を一部省略し、残りの積分を、実測値等を用いたパラメーターを使って評価するため、更に大きな分子の計算が可能である。今回のプログラムでは、100原子の計算が可能であるが、これは容易に拡張することができ、重原子100個程度の分子なら、構造最適化を行わなければ、本計算機センターのシステムで可能であろうと考えている。

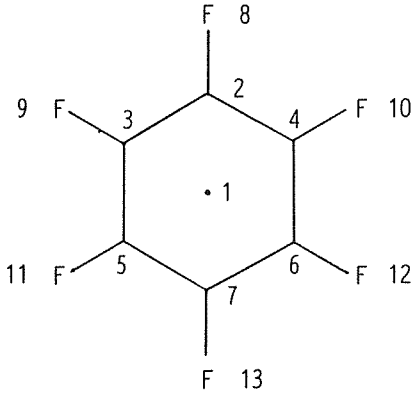
半経験的MO法には、MNDO法[3]の他に、PopleらのCNDO法、[4] INDO法[5]、DewarらのMINDO法[6]等があり、それぞれ特徴がある。MNDO法は、分子の構造、生成熱、イオン化電圧等の再現に優れており、他の分子定数も、それに準ずる精度をもっている。ここでは、MNDO法の解説は、文献[3]に譲り、入力例を用いて、「プログラムMNDOAの簡単な使い方」の解説を行うことにする。なお、以下、本プログラムを〝MNDOA〟と呼び、元のプログラムと区別する（Aは、ACOSの頭文字）。

§2. 入力データの解説

① C_6F_6 の入力例～構造最適化を行わない場合

入力例（1） C6F6

```
   123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456
 1 12.000
 2  1                                                TEST C6F6 EXAMPLE-1
 3                    0   1            C6F6 SINGLE POINT MNDO
 4 99
 5  6            1.39
 6  6                                  60.000
 7  6                                                          180.000                2 1 3
 8  6                                                          180.000                3 1 2
 9  6                                                          180.000                4 1 2
10  6                                                          180.000                5 1 3
11  9            2.69                                          180.000                1 3 7
12  9                                                          180.000                8 1 4
13  9                                                          180.000                8 1 3
14  9                                                          180.000                9 1 8
15  9                                                          180.000               10 1 8
16  9                                                          180.000               11 1 9
17
18  2  1       5          3    4    5    6    7
19  8  1       5          9   10   11   12   13
20  3  2      10          4    5    6    7    8    9   10   11   12   13
21
22 99
```



D(C-C) = 1.39 A ,
D(F-F) = 2.69 A ,
D_{6h} SYMMETRY IS ASSUMED,
12 ATOMS, 48 BASIS ORBITALS,
33 OCCUPIED ORBITALS.

図1 C_6F_6 の構造と、Numbering.

入力例(1)の枠の中が、C_6F_6 の計算を行いたい場合、ユーザーが入力するデータである。枠の外の数字は、行と桁をわかりやすくするためのもので、実際には入力しない。順を追って、解説することにする。

1） 1行目

1～10カラム　F10.5の形式で、CPU time の上限を入力する。ただし、この上限は、構造最適化時のみに有効であるので、この例では仮に12秒と入力しているが、意味はない。

2） 2行目

1～2カラム　I2の形式で、各分子に関してのSCF計算の回数の上限を入力する。下記の数字以外の場合は、その値が、そのまま制限回数となる。

0	:	9999回とセットされる。
1	:	1回のみの計算を行う。構造最適化は行われない。
2	:	最初の分子に関しては、1とセットされ、二番目以後の分子では、9999とセットされる。化学反応の追跡をする時等に便利である。

41～80カラム　10A4の形式で、コメントを入力することができる。このコメントは、計算結果の出力に、何度か登場する。

3） 3行目

1～2カラム　I2の形式で、分子の荷電数を入力する。この例は中性分子なので、0になっている。

3～4カラム　I2の形式で、分子の多重度を入力する。

0	:	基底状態
1	:	励起一重項状態
2	:	二重項状態
3	:	三重項状態

11～12カラム　I2の形式で、SCF計算の様式を指定する。

0又は1	:	被占軌道のみを計算する。
±1又は±3	:	最終的なMOを、ファイルコード01のファイルに保存する。
2以上	:	被占軌道＋LVMOを計算する。
−1以下	:	全MOを計算する。

例えば、−2を入力すれば、全MOを計算し、最終的なMOは保存されない。この例では、0を入力しており、被占軌道のみの計算を要求している。一般に、被占軌道のみの計算の方が、全MOを求めるよりも、CPU timeは、かなり短かくてすむ。仮想軌道を必要とする場合を除いては、被占軌道のみを求めた方が得策であろう。

17～18カラム　I2の形式で、出力の様式を指定する。

−1	:	SCF計算の情報は出力せず、最終結果のみを出力する。この

指定は、構造最適化時のみ有効。

0　：　固有値、固有ベクトル、密度行列、gross atomic population、双極子モーメントを出力する。

1　：　上記の他に、コアハミルトニアン、Fock行列も出力する。

2　：　各SCF iteration時の全電子エネルギーも出力する。

3　：　電子間反発積分も出力する。

ただし、2と3は、構造最適化を行う時には無効である。この例では、0を入力している。

21～22カラム　**I 2**の形式で、分子の対称性に関する入力を行うかどうかを指定する。1なら入力を行い、0ならば行わない。この例では1を指定しており、対称性を指定することを意味している。対称性データは、この例では、18～20行目にあたる。構造最適化を行う時には、例えば、C_6F_6 の六角形の一辺の長さがバラバラになっては困るので、対称性のある分子の場合には、それを指定する必要のある場合が多い。この例では、構造最適化を行わないため、対称性データの必要性はないが、入力が簡明になるために、指定してある。対称性データの入力法に関しては、後に詳述する。

31～78カラム　**12A 4**の形式で、コメントを入力することができる。

4)　4～17行目 ― 分子構造の入力

プログラムMNDOAでは、分子構造はすべて、原子間距離等の分子内座標で表わされる。

まず、図1のように、分子を構成する各原子の番号を決める。この番号は、入力を行い易いように、ユーザーが自由に定義することができる。場合によっては、この例の1番の原子のように、実際には存在しない、仮の原子を想定することにより、構造データの作成を補助することもできる。以後、この番号のことを、「原子の番号」と呼び、原子番号と区別する。構造データは、この原子の番号の順に入力する。1原子が1行にあたる。

I 2, 8X, 3(F10.5, 3X, I 1, 6X), 3I 2 の形式で、変数名、IATOM, R, L1, ANG, L2, DIH, L3, NA, NB, NC への入力を行う。各変数の内容は、

IATOM　：　この原子(原子の番号NO)の原子番号、

R　：　NO-NA間の距離(単位はA)

L1　：　Rを最適化する時は1、しない時は0、

ANG　：　NO-NA-NBで定義される結合角(単位はdegree)、

L2　：　ANGを最適化する時は1、しない時は0、

DIH　：　NO-NA-NBで定義される平面と、NA-NB-NC で定義される平面のなす角(二面角、単位はdegree)、

L3　：　DIHを最適化する時は1、しない時は0、

NA，NB，NC　：　R，ANG，DIHを定義するための、原子の番号

となる。ただし、NA，NB，NCは、NOよりも小さな番号でなければならない。順を追って解説する。

4行目～まず最初の原子は、原子番号（IATOM）のみを入力すればよい。この例では、仮の原子にあたるが、仮の原子の原子番号には、99があてられている。

5行目～2番目の原子は、原子番号の他に、1番目の原子との原子間距離を入力する必要がある。これを最適化したい場合は、L1に1を指定する。この例では、原子間距離（R）は、1.39Aになっており、構造最適化を行わないため、L1は0になっている。

6行目～3番目の原子では、更に、結合角（∠3，2，1）を入力する必要がある。この例では、60°になっている。原子間距離（3と2の間）も、当然、入力する必要があるが、この例では、後に、対称性データによって、R（2，1）と等しいことを指定するため、ブランクになっている。なお、ここでは、結合角の定義は常に、∠3，2，1であり、∠3，1，2とすることができないので、注意が必要である。又、構造最適化を行わないため、L1，L2共に、0（ブランク）になっている（L1は対称性データにより指定するため、当然、0でなければならない）。

7行目～4番目以後の原子では、結合距離、結合角、二面角と、それらを定義する原子の番号、NA，NB，NCを、すべて入力する必要がある。結合距離を最適化したい時はL1に、結合角ならL2に、二面角ならL3に、1を指定すればよい。この例では、構造最適化を行わないので、すべての原子について、L1，L2，L3は、0になっている。後に対称性データにより指定する構造パラメータは、ブランクにしておいてかまわない。

8～16行目～7行目と同様のデータを入力する。ここで、構造データの入力を、もう少し具体的に見てみよう。例えば、5番目の原子（8行目）に注目すると、原子番号（IATOM）は6なので、最初の2カラムには、I2の形式で、6を入力する。原子間距離（R）は、3番目の原子との距離を入力したいので、71～72カラムに、I2の形式で、3を指定する（NA）。同様に、結合角はNB＝1と、NA＝3，NOの間で定義し、二面角は、NC＝2，NB，NA，NOの間で定義するため、73～74カラムに1、75～76カラムに2を、それぞれI2の形式で指定する。本来なら、11～20カラムにF10.5でRの値、1.39を、31～40カラムにF10.5で、ANGの値を入力する必要があるが、繰り返すように、対称性データにより指定されるため、ブランクになっている。DIHの値（180.0）だけは、ここで指定している。二面角は、原子NBからNCを見た時の、Newman 投影図を描いてみるとわかりやすい。この例ではすべて180°になっているが、180°と0°では、向きが異なることに注意して頂きたい。例えば、図1で、DIH（8，2，4，6）は180°だが、DIH（8，2，4，10）は0°になる。二面角につ

いては、入力例(2)の所で、今少し解説する。

17行目～構造データの入力の最後には、ブランク行を入れ、データの終わりを示す。

5) 18～21行目 — 対称性データの入力

分子は、各々固有の対称性をもっているため、構造最適化を行う際、その対称性が崩れると、困る場合が多い。例えば、水の2つのOH結合距離が、構造最適化の結果、少しでも異なることがあれば、当初の目的に反する場合もある。又、CPU time の点から考えても、最適化される変数は少ない方が望ましく、対称性をうまく利用することが、効率的な構造最適化を行うコツである。構造最適化を行わない時でも、この例のように、対称性を利用すれば、入力データが簡単になる場合が少なくない。

対称性データは、1つの対称性に関し1行の入力が必要で、入力形式は以下のようである。

1～2カラム　NS1　　I2の形式で、値を等しくする構造データをもつ原子の番号のうち、最も数字の小さな番号を入力する。例えば、この例では、2～7番の原子の、結合距離が等しいので、2が入力されている(18行目の場合)。

5カラム　NS2　　I1の形式で、対称性を指定しようとしている構造データの種類を入力する。1が結合距離、2が結合角、3が二面角である。

11～12カラム　NS3　　I2の形式で、値を等しくする構造データの数から1を引いた値を入力する。ただし、最高で10までである。この例では、例えば18行目の場合、6個の結合距離を等しくしたいため、5が入力されている。又、20行目では、11個の結合角をすべて等しくしたいため、10が入力されている。

21～70カラム　NS(I), I=1, NS3　　10(I2, 3X)の形式で、値を等しくする構造データをもつ原子の番号を入力する(1～2カラムで入力したもの以外について)。この例では、例えば18行目の場合、2～7の結合距離を等しくしたいため、3～7の数字が入力されている。

構造データの場合と同様、対称性データの終わりを示すために、21行目が、ブランク行になっている。

6) 22行目

これで、C_6F_6 に関して必要なデータは、すべて入力された。ユーザーが、更に別の分子を計算したい時は、ここで3行目の内容に戻り、同様な入力を繰り返せばよい。又、計算を終了したい時は、1～2カラムに99を入力する。これで、プログラムは、計算の終了を知ることになる。

入力例（2）　C2H5C1の構造最適化

```
    12345678901234567890123456789012345678901234567890123456789012345678901234567890123456
 1  120.000
 2                                                  TEST C2H5CL EXAMPLE-2
 3                         1            C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION
 4   6
 5   6            1.54       1
 6  17            1.76       1        111.50       1
 7   1            1.09       1        109.50       1        180.000              1 2 3
 8   1                                                      60.000              1 2 3
 9   1                                                     -60.000              1 2 3
10   1            1.09       1        109.5        1         60.000              2 1 4
11   1                                                     -60.000              2 1 4
12
13   4  1       2          5    6
14   4  2       2          5    6
15   7  1       1          8
16   7  2       1          8
17
18  99
```

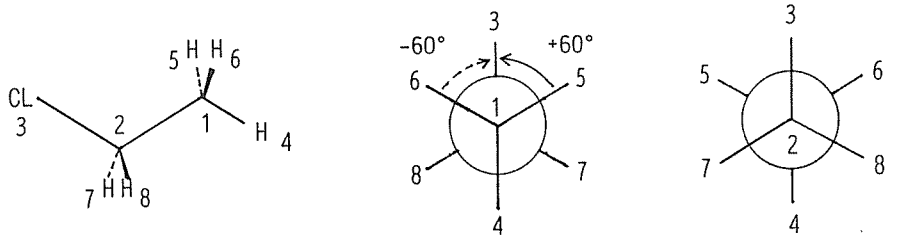


図２　C_2H_5Cl の構造と、Newman 投影図。

② C_2H_5Cl の入力例～構造最適化を行う場合

入力データの様式は、ほとんどが入力例(1)と同じなので、ここでは異なる点のみを、とりあげることにする。

まず、１行目のタイムリミットは、今回は意味をもってくる。構造最適化は、DFP法[7]で行われるが、残り時間が、前回のDFPサイクルに要した時間の、1.5倍より少なくなれば最適化を中断し、途中結果を書き出す。これにより、入力データのミス等で、プログラムが暴走し、CPU time を浪費する無駄を防ぐことができる。又、２行目の1～2カラムが、ブランクになっていることに注意して頂きたい。入力例(1)では、１が入力されていた。

最適化を行う構造パラメータは、全部で７個あり、それぞれのＬ１又はＬ２に、１が入力されている（24，44カラム）。構造は、全体としてCs対称性を保つようになっているが、メチル基のＣＨ結合距離は、すべて同じに設定されている。

二面角の指定に関して、今少し解説する。図２に、２つのNewman 投影図を示したが、これ

は、同じ結合について、視線を反対にしただけのもので、左はC(1)からC(2)を、右はC(2)からC(1)を見た時の投影図である。例えば、8行目では、H(5)の入力を行っているが、H(5)の位置は、結合距離、R(5,1)、及び、結合角、ANG(5,1,2)を指定しただけでは決まらない。即ち、結合C(1)－C(2)のまわりに、360°の自由度をもってしまう。そこで、二面角を指定する必要性が生じる。ここでは、DIH(5,1,2,3)を入力しており、その値は、左の投影図からわかるように、60.0°になっている。このように、Newman 投影図を描くことにより、二面角の値を簡単に知ることができる。同様に、DIH(6,1,2,3)には、−60.0°が入力されている。二面角の値の正負は、ここでは反時計まわりを正にしているが、1つの分子に関して、統一がとれていれば、どちらでもかまわない。

§3. プログラム，MNDOAの制限と改良点

このプログラムで計算できる分子についての制限は、今のところ、以下のようである。

1) C, H, O, N, F, B, Be, 及び、超原子価状態をとらない、Al, Si, P, S, Cl より成る分子であること。

2) 原子数100以内、基底関数300以内、被占軌道数200以内の系であること。

3) 最適化パラメータは、99個まで、考慮される対称性は、21件までである。

4) 開殻分子に対しては、half electron 近似が適用される。又、SCF計算の範囲内では、当然、Hartree-Fock近似で取扱えないような系(biradical 等)は、取扱えない(minimal CI 計算は可能である)。

5) これは、プログラム上の制限ではないが、「特殊な系」に関しては、*ab initio* 法等、他の計算法を選択すべきであると思われる。何が「特殊」なのかについては、一概に言えないが、例えば、分子集合体や、ひずみの大きな分子等はそうであろう。

又、このプログラムは、QCPEプログラム＃353[8]を基に、大幅な改良が行われている。主な改良点は、以下のようである。

1) 計算できる分子の大きさが、最大35原子70AOから、100原子300AOに拡大されている。

2) 固有値、固有ベクトル計算のルーチンを、より高速な、NICER[9]におきかえた。

3) FORTRAN77(V), IAPモードで走るように書きかえた。

4) ACOSの、FORTRAN77(V)では、ファイルとのI/Oが多いと、CPU timeが長くなるため、QCPE プログラムでは、ディスクファイルに書き出していた、二電子積分を、主記憶に常駐化させ、高速化を計った。

5) QCPEプログラムでは、常に、すべてのMOを計算していたが、標準モードでは、被占

軌道のみを、計算するようにした。

6）第3周期元素や、Beのパラメータを加えた。

この他にも、種々の小さな改良を加えている。なお、計算に要するCPU time は、入力例(1)で、約2.1秒、ノルアドレナリン（20原子、59AO、33被占軌道）の構造最適化で、約85秒である。

プログラム、MNDOAでは、表1のようなファイルを使用する。

表1　MNDOAで用いるディスクファイル

fc	説　　明
01	構造最適化時に、H行列を保存する他、オプションにより、固有値、固有ベクトルが出力される。
02	密度行列を保存する。又、オプションにより、最終的な密度行列が、出力される。
04	DFPに関する情報を保存する。
(05)	標準入力ファイル。（データ入力用）
(06)	標準入出力ファイル。
07	オプションにより、最適化構造が出力される。
08	formal charge、全エネルギー等、重要な最終結果が出力される。

ファイルは、すべてSequential fileで、01, 02, 04は書式なし、07, 08 は書式つきである。今回のプログラムでは、01, 02, 04のファイルで、最大70LINKS程度で、07, 08のファイルは、1分子あたり、せいぜい2LINKS程度である。

§4. MNDO法の応用例

MNDO法の応用例は、有機化学を中心に多岐にわたっているため、ここで網羅することは不可能である。以下に、いくつかのMNDO法を用いた研究の報告をあげておく。

1）有機化学への応用

a：J.A.Hashmall, V.Hovak, L.E.Khoo, C.O.Quicksall and M.K.Sun, *J.Am.Chem.Soc.*, 1981, **103**(**2**), 289.

b：R.Arnaud, R.Subra and V.Baroune, *Nouv.J.Chim.*, 1982, **6**(**2**), 91.

c：F.Campus, J.Coll, A.Messeguer and M.A.Pericas, *J.Heterocyclic Chem.*, 1980, **17**(**7**), 1377.

2）薬学、生化学への応用

a：中馬、朝永、第8回構造活性相関シンポジウム講演要旨集、1981；pp50.

b：広野、小松、森口、第10回構造活性相関シンポジウム講演要旨集、1983；pp253.

c：広野、森口、第11回構造活性相関シンポジウム講演要旨集、1984；pp285.

d：田中、高木、藤原、佐々木、*ibid*, 1984；pp289.

e：S.Hirono, H.Umeyama and I.Moriguchi, *Chem.Pharm.Bull.*, 1984, **32**(**8**), 3061.

3）物理有機化学への応用

a：M.J.S.Dewar, G.P.Ford, M.L.Mckee, H.S.Rzepa, W.Thiel and Y.Yamaguchi, *J.Mol.Struct.*, 1978, **43**(**1**), 135.

b：W.B.Jennings, J.H.Hargis and S.D.Worley, *J.Chem. Soc. Chem.Commun.*, **1981**(**1**), 30.

c：T.Takagi, H.Fujiwara and Y.Sasaki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1984, **57**(**5**), 1299.

この他、Chemical Abstructsの、10th Collective Indexには、104件の、MNDO法による論文が集められており、今後も、応用例は増加するものと思われる。中でも、薬学、生化学等、対象とする分子が大きい研究分野への発展が期待される。例えば、先にあげた広野らの研究は、生理活性物質と受容体との結合能や、疎水性を、net atomic chargeを利用して求めた、静電ポテンシャルマップにより説明しようとする新しい試みであり、今後の発展が期待される。又、筆者らの研究室でも、MNDO法を用いた、分子間相互作用シミュレーターを、開発中である。

§5. 計算の実行

① TSS処理

小さな分子なら、コマンド、MNDAを用いることにより、TSSにて、手軽に分子計算を行うことができる。

```
SYSTEM?FRT7 N
*MNDA
  DATA FILE?data file name
```

ユーザーは、上記の下線部のみを入力すれば、自動的に一時ファイルを作成し、計算を開始して

くれる。data file name の所には、入力データの入っている file 名を指定する。ただし、このファイルは、カタログなしの Quick access file か、そうでないならば、GETコマンド等で、AFTに登録しておく必要がある（MNDAコマンド入力前に)。又、出力結果を、ファイルに保存したい場合も、MNDAコマンド入力前に、CREATEコマンドで、06という名のファイルを作っておく必要がある。

② バッチ処理（JCL）

```
1        8          16
$        JOB        課題番号$パスワード，ジョブクラス
$        CPROC      MNDOA,, CPU time,,, SYSOUT

              ⎫
              ⎬ 入力データ
              ⎭
$        ENDJOB
```

バッチ処理における、基本的なJCLは、上記の通りである。ユーザーは、必要に応じて、$PRMFL文や、$SYSOUT文を付け加えればよい。CPU time の既定値は1（36秒)、出力行数のそれは 5000行である。

§6. その他の注意事項

1）以上の説明で、通常の計算はすべて実行できるはずであるが、ここでは省略した機能もいくつかある。それらはソースプログラムの先頭に、コメント行として説明が加えてあるが、下記に連絡して頂いてもよい。

連絡先　〒565　大阪府吹田市山田丘1～6
大阪大学　薬学部　薬品分析化学教室
高木達也
TEL　06-877-5111 内6133～4

2）MNDOAの計算結果から、研究成果を発表される場合は、多少繁雑ではあるが、参考文献の8, 9, 及び、本稿を引用して頂きたい（口頭発表の場合は、不要である）。

3）このプログラムは、FORTRAN77（V）の、IAP，OPT=2，INLINE=2 モードで、

コンパイルされている。

4) このプログラムの実行には、約3700kwのメモリーが必要なため、ジョブクラスは、A以上が必要である。

5) 実行形式プログラム、ソースプログラム、テストデータは、それぞれ、

LIB/APPLIC/MNDOA

LIBSOURCE/APPLIC/MNDOASP

LIBSOURCE/APPLIC/MNDOATD

に入っている。

6) ソースプログラムを使えば、HFPジョブでも可能であるが、その際、ファイルコード、01, 02, 04のファイルが書式なしのため、永久ファイルとして使えないこと、及び、$FRT77文に、FREE2オプション、$HFP文に、CUSIZE=50, LMSIZE=60 のオプションを加える必要があることに注意して頂きたい。[10)]

7) 末尾に出力例を示したので、参考にして頂きたい。この出力例は、入力例(2)に対応している。

§7. 謝　辞

本計算の一部は、大阪大学大型計算機センター研究開発計画整備対象プログラム「半経験的分子軌道法プログラムMNDOの改良と整備」のテーマに基づき、実行されました。

本件を、研究開発課題として承認して頂いた大阪大学大型計算機センター、及び大阪大学大型計算機センター研究開発計画委員会に、深く感謝致します。

又、プログラムMNDOの大阪大学大型計算機センター、プログラムライブラリーへの移植を許可して頂いたPhilips-Universität Marburgの、W. Thiel博士、プログラム NICERの移植、付加を許可して頂き、種々御教示頂いた、名古屋大学理学部、別府良孝博士、プログラムの移植に関し、種々便宜をはかって頂いた、分子科学研究所電子計算機センター、山本茂義博士に深謝致します。又、プログラムの移植、改良に際し、種々御援助を頂いた大阪大学大型計算機センター、大中幸三郎講師、後藤米子技官に深謝致します。

なお、このプログラムの改良は、一部、分子科学研究所電子計算機センターの、HITAC M200Hシステムを使って行われました。計算機の利用を許可して頂いた、分子科学研究所電子計算機センターに深謝致します。

§8. 参考文献

(1) 例えば、柏木、佐々木、三好、高田、小原、長嶋、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、JAMOL3(東大、分子研等でも登録されている)。

(2) H.Kashiwagi and S.Obara, *Int.J.Quant.Chem.*, 1981, **20**, 843.

(3) M.J.S.Dewar and W.Thiel, *J.Am.Chem, Soc.*, 1977, **99**, 4899; M.J.S. Dewar and W.Thiel, *ibid*, 1977, **99**, 4907; M.J.S.Dewar and M.L.McKee, *ibid*, 1977, **99**, 5231; M.J.S.Dewar, M.L.McKee and H.S.Rzepa, *ibid*, 1978, **100**, 3607; L.P.Davis, R.M.Guitry, J.R.Williams and M.J.S.Dewar, *J.Comput.Chem.*, 1981, **2**, 433.

(4) J.A.Pople, D.P.Santry and G.A.Segal, *J.Chem, Phys.*, 1965, **43**, S129; J.A.Pople and G.A.Segal, *ibid*, 1965, **43**, S136;1966, **44**, 3289.

(5) J.A.Pople, D.L.Beveridge and P.A.Dobosh, *J.Chem.Phys.*, 1967, **47**, 2026.

(6) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar and D.H.Lo, *J.Am.Chem.Soc.*, 1975, **97**, 1285; 1975, **97**, 1294.

(7) R.Fletcher and M.J.D.Powell, *Comput.J.*, 1963, **6**, 163; W.C.Davidon, *ibid*, 1968, **10**, 406;小谷、大阪大学計算機センターニュース、1979, No.**32**, 27.

(8) W.Thiel, *QCPE*, 1978, **11**, 353.

(9) Y.Beppu and I.Ninomiya, *QCPE*, 1981, **14**, 409.

(10) 大阪大学大型計算機センター、速報、No.**118**.

§9. 出力例

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

SYMMETRY CONDITIONS

VARIABLE PARAMETER LOCATION ATOM	TYPE	NUMBERS OF ATOMS FOR WHICH PARAMETER EQUALS VARIABLE PARAMETER	
4	1	5	6
4	2	5	6
7	1	8	
7	2	8	

****

TYPE. 1=BOND-LENGTH 2=BOND-ANGLE 3=TWIST-ANGLE

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

TRIAL GEOMETRY PARAMETERS

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA I	BOND ANGLE (DEGREES) NB NA I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC NB NA I	NA	NB	NC
1	6						
2	6	1.54000 *			1		
3	17	1.76000 *	111.50000 *		2	1	
4	1	1.09000 *	109.50000 *	180.00000	1	2	3
5	1	1.09000	109.50000	60.00000	1	2	3
6	1	1.09000	109.50000	-60.00000	1	2	3
7	1	1.09000 *	109.50000 *	60.00000	2	1	4
8	1	1.09000	109.50000	-60.00000	2	1	4

****

* PARAMETERS TO BE OPTIMIZED, OF WHICH THERE ARE 7
\+ THE REACTION COORDINATE

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

TRIAL SET OF ATOMIC COORDINATES (ANGSTROMS)

ATOM NO.	ATOMIC NO.	X-COORDINATE	Y-COORDINATE	Z-COORDINATE	ATOMIC ORBITALS
1	6	0.	0.	0.	1 TO 4
2	6	1.540000	0.	0.	5 TO 8
3	17	2.185042	1.637535	0.	9 TO 12
4	1	-0.363849	-1.027479	0.000000	13 TO 13
5	1	-0.363849	0.513740	0.889823	14 TO 14
6	1	-0.363849	0.513740	-0.889823	15 TO 15
7	1	1.903849	-0.513740	0.889823	16 TO 16
8	1	1.903849	-0.513740	-0.889823	17 TO 17

INITIAL INTERATOMIC DISTANCES (ANGSTROMS)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.							
2	1.5400	0.						
3	2.7306	1.7600	0.					
4	1.0900	2.1634	3.6877	0.				
5	1.0900	2.1634	2.9243	1.7796	0.			
6	1.0900	2.1634	2.9243	1.7796	1.7796	0.		
7	2.1634	1.0900	2.3450	2.4896	2.4896	3.0603	0.	
8	2.1634	1.0900	2.3450	2.4896	3.0603	2.4896	1.7796	0.

MOLECULAR CHARGE = 0 20 ELECTRONS, AND 10 DOUBLY OCCUPIED MOS

OPTIONS 0 0 0 0 0 0 99 0 0 1 0 0 4 4

```
      TEST C2H5CL EXAMPLE-2
      C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION


*****

     FUNCTION VALUE=   -26.91545402     IS BEING REPLACED BY VALUE=   -27.91027589     FOUND IN RESTART PROCEDURE
     THE CORRESPONDINGX VALUES AND GRADIENTS ARE ALSO BEING REPLACED

AT THE BEGINNING OF CYCLE    1  THE FUNCTION VALUE IS   -0.27910276D+02
 THE CURRENT POINT IS ...

 GRADIENT NORM =  0.3704D+02
 ANGLE COSINE  =  0.8699D+00
 -ALPHA.P.G    =  0.1004D+01

 TIME FOR CYCLE  1 IS    0.9 SECONDS.


*****

AT THE BEGINNING OF CYCLE    2  THE FUNCTION VALUE IS   -0.28629633D+02
 THE CURRENT POINT IS ...

 GRADIENT NORM =  0.1340D+02
 ANGLE COSINE  =  0.8048D+00
 -ALPHA.P.G    =  0.4898D+00

 TIME FOR CYCLE  2 IS    0.4 SECONDS.


*****

AT THE BEGINNING OF CYCLE    3  THE FUNCTION VALUE IS   -0.28724133D+02
 THE CURRENT POINT IS ...

 GRADIENT NORM =  0.1715D+01
 ANGLE COSINE  =  0.7955D+00
 -ALPHA.P.G    =  0.2371D-01


TEST ON F SATISFIED
TEST ON G SATISFIED
```

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

OPTIMIZATION FINISHED AFTER 3 CYCLES AND 10 SCF CALCULATIONS

FINAL HEAT OF FORMATION -28.72613 KCAL/MOLE

OPTIMIZED VARIABLES AND GRADIENTS

I	1	2	3	4	5	6	7
X(I)	1.52260	1.80154	112.63400	1.10880	111.00213	1.10857	111.59650
G(I)	-0.07523	-0.06096	0.07976	-0.13234	-0.04927	0.08272	-0.07945

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) NA I	BOND ANGLE (DEGREES) NB NA I	TWIST ANGLE (DEGREES) NC NB NA I	NA	NB	NC
1	6						
2	6	1.52260 *			1		
3	17	1.80154 *	112.63400 *		2	1	
4	1	1.10880 *	111.00213 *	180.00000	1	2	3
5	1	1.10880	111.00213	60.00000	1	2	3
6	1	1.10880	111.00213	-60.00000	1	2	3
7	1	1.10857 *	111.59650 *	60.00000	2	1	4
8	1	1.10857	111.59650	-60.00000	2	1	4

FINAL INTERATOMIC DISTANCES (ANGSTROMS)

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.							
2	1.5226	0.						
3	2.7704	1.8015	0.					
4	1.1088	2.1813	3.7561	0.				
5	1.1088	2.1813	2.9907	1.7929	0.			
6	1.1088	2.1813	2.9907	1.7929	1.7929	0.		
7	2.1886	1.1086	2.3712	2.5469	2.5469	3.1125	0.	
8	2.1886	1.1086	2.3712	2.5469	3.1125	2.5469	1.7853	0.

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS.

ROOT NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	-35.79999	-26.16824	-23.94153	-16.21085	-15.97540	-14.69957	-13.65371	-13.51096	-12.19836	-12.11544
1	-0.59483	-0.44057	0.24166	-0.00000	0.00226	0.00450	0.00000	-0.00143	-0.06426	-0.00000
2	-0.12220	0.14953	-0.15060	-0.00000	-0.05794	0.54625	-0.00000	-0.04309	-0.29175	-0.00000
3	0.00090	0.01040	0.01920	0.00000	-0.43621	-0.02612	0.00000	0.52216	-0.03392	-0.00000
4	-0.00000	-0.00000	0.00000	0.39592	0.00000	0.00000	-0.55033	0.00000	0.00000	-0.10609
5	-0.60429	0.37865	-0.31969	-0.00000	0.00371	0.08404	0.00000	0.02045	-0.01470	-0.00000
6	0.11828	0.21699	-0.09362	0.00000	0.06449	-0.56910	0.00000	0.04706	0.26204	0.00000
7	-0.00349	0.05909	0.11819	0.00000	-0.49941	-0.06585	-0.00000	-0.32071	-0.09693	-0.00000
8	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.56511	0.00000	0.00000	0.25701	-0.00000	-0.00000	0.30020
9	-0.09736	0.57500	0.79777	-0.00000	0.10867	0.04689	0.00000	0.04633	-0.00110	0.00000
10	0.08688	-0.04250	0.01625	-0.00000	0.37857	-0.26738	0.00000	0.24371	-0.80859	-0.00000
11	0.15998	-0.21116	0.13453	-0.00000	0.37830	0.42881	0.00000	0.37446	0.34939	0.00000
12	-0.00000	0.00000	-0.00000	0.33472	0.00000	0.00000	0.41108	-0.00000	0.00000	-0.84605
13	-0.20394	-0.22228	0.12948	-0.00000	0.35684	-0.14850	-0.00000	-0.47817	0.09894	0.00000
14	-0.20254	-0.21320	0.14410	0.25851	-0.15099	-0.17787	-0.43142	0.25392	0.05124	-0.10708
15	-0.20254	-0.21320	0.14410	-0.25851	-0.15099	-0.17787	0.43142	0.25392	0.05124	0.10708
16	-0.20715	0.18993	-0.20066	0.37296	0.20200	-0.10661	0.21196	0.17414	0.14212	0.28276
17	-0.20715	0.18993	-0.20066	-0.37296	0.20200	-0.10661	-0.21196	0.17414	0.14212	-0.28276

BOND ORDER MATRIX.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1.2210											
2	-0.0169	0.8974										
3	-0.0003	-0.0061	0.9305									
4	-0.0000	0.0000	0.0000	0.9417								
5	0.2333	0.4554	0.0092	-0.0000	1.2369							
6	-0.4158	-0.7220	0.0060	0.0000	-0.0197	0.9375						
7	0.0197	0.0530	0.1166	-0.0000	-0.0516	-0.0678	0.7669					
8	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.1009	-0.0000	0.0000	0.0000	0.9510				
9	-0.0043	-0.0093	-0.0064	0.0000	0.0536	0.0416	0.1130	-0.0000	1.9854			
10	0.0445	0.0760	-0.0070	-0.0000	-0.1560	-0.0486	-0.3443	0.0000	0.0417	1.8753		
11	0.0204	0.0457	0.0160	-0.0000	-0.3594	-0.2999	-0.7365	0.0000	0.0970	-0.2753	1.3551	
12	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0079	-0.0000	-0.0000	-0.0000	0.0817	0.0000	-0.0000	-0.0000	1.9936
13	0.4900	-0.2757	-0.8096	0.0000	-0.0494	0.0529	-0.0436	0.0000	0.0098	-0.0558	-0.0829	-0.0000
14	0.4889	-0.2863	0.4034	0.7023	-0.0309	0.0663	0.0117	0.0061	-0.0019	0.0093	0.0232	-0.0005
15	0.4889	-0.2863	0.4034	-0.7023	-0.0309	0.0663	0.0117	-0.0061	-0.0019	0.0093	0.0232	0.0005
16	-0.0367	-0.0699	-0.0026	0.0020	0.5090	0.3093	-0.3505	0.7002	-0.0117	0.0063	0.0906	-0.0545
17	-0.0367	-0.0699	-0.0026	-0.0020	0.5090	0.3093	-0.3505	-0.7002	-0.0117	0.0063	0.0906	0.0545

	13	14	15	16	17
13	0.9912				
14	-0.0729	0.9864			
15	-0.0729	-0.0713	0.9864		
16	-0.0145	-0.0256	0.0756	0.9718	
17	-0.0145	0.0756	-0.0256	-0.0841	0.9718

NET ATOMIC CHARGES.

ATOM NO.	CHARGE	DENSITY
1	0.00945	3.99055
2	0.10760	3.89240
3	-0.20942	7.20942
4	0.00883	0.99117
5	0.01361	0.98639
6	0.01361	0.98639
7	0.02816	0.97184
8	0.02816	0.97184

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHARGE	-0.98852	-1.78820	-0.00000	2.04324
HYBRID	0.04461	-0.03276	0.00000	0.05535
SUM	-0.94391	-1.82096	-0.00000	2.05106

HEAT OF FORMATION	-28.72613	KCAL/MOLE
TOTAL ENERGY	-682.29027	EV
ELECTRONIC ENERGY	-1683.95798	EV
CORE CORE REPULSION ENERGY	1001.66771	EV

TEST C2H5CL EXAMPLE-2
C2H5CL GEOMETRY OPTIMIZATION

HEAT OF FORMATION -28.72613 KCAL/MOLE

IONIZATION POTENTIAL 12.11544 EV

DIPOLE MOMENT 2.05106 DEBYE

ATOM NUMBER I	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J I	BOND ANGLE (DEGREES) K J I	TWIST ANGLE (DEGREES) L K J I	J	K	L	ATOM NUMBER I	COORDINATES X	Y	Z
1	6							1	0.	0.	0.
2	6	1.5226 *			1			2	1.52260	0.	0.
3	17	1.8015 *	112.634 *		2	1		3	2.21591	1.66279	0.
4	1	1.1088 *	111.002 *	180.000	1	2	3	4	-0.39740	-1.03513	0.00000
5	1	1.1088	111.002	60.000	1	2	3	5	-0.39740	0.51757	0.89645
6	1	1.1088	111.002	-60.000	1	2	3	6	-0.39740	0.51757	-0.89645
7	1	1.1086 *	111.597 *	60.000	2	1	4	7	1.93063	-0.51537	0.89265
8	1	1.1086	111.597	-60.000	2	1	4	8	1.93063	-0.51537	-0.89265

COMPUTATION TIME = 2.07 SECONDS

SCF CALCULATIONS = 10