

第9回配信：分子指定に関するエラー

今回の配信では、分子指定に関連するエラーについて紹介致します。もし計算が Overlay 1 もしくは Overlay 2 ですぐ止まってしまった場合、メモリ不足でなければ、その原因のほとんどはインプットで不適切な分子構造を与えたことによるものです。特に ONIOM 計算では分子構造の指定方法に制約が多いため、誤った方法で指定してしまいがちですので、注意が必要です。

(9-1) 分子構造の指定方法に関するエラー

まず、分子構造の指定でありがちなエラーが、下のようなものです。

誤ったインプット

```
#P B3LYP/6-31G(d)

What happens?

0 1
C      0.00000000    0.00000000   -0.53964037
O      0.00000000    0.00000000    0.68767663
H      0.00000000    0.93940400   -1.13178537
H      0.00000000   -0.93940400   -1.13178537
```

アウトプット

```
Charge = 0 Multiplicity = 1
Symbolic Z-Matrix:
C      0.      0.      -0.53964
O      0.      0.      0.68768
H      0.      0.9394  -1.13179
H      0.      -0.9394  -1.13179
End of file in ZSymb.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/1101.exe at Tue Nov 19 18:10:54 2013.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 1.1 seconds.
```

一見、インプットのどこにも誤った記述はないように見えるのに、どうしたのでしょうか？ エラーメッセージを読み解くと、「ZSymb の読み込み中にファイルの末尾に到達した」とあり、これは、最後の空行をインプットの末尾に入れ忘れたことが原因であることを意味します。すなわち、原子核座標の読み込みは、空行によって完了されなければならないのに、それより前にファイルの末尾が来てしまったことによるエラーです。第3回配信でも述べましたが、このように**最後の空行はとかく忘れがちですので、十分注意して下さい。**

他に、分子構造指定でありがちな間違いとしては、

- (1) 異なる原子核の座標が近すぎる、あるいは重なっている
- (2) 以下のような不適切な結合角が指定されている
 - ・180度以上の値
 - ・負の値
 - ・0に近すぎる値(0.0003以下)
- (3) 座標に整数値が指定されている
- (4) 未定義の構造パラメータが用いられている

などが挙げられます。

以下で、幾つかの具体例を見てみましょう。

誤ったインプット

```
#P B3LYP/6-31G(d)

Specifying coordinates with integers

0 1
C      0      0      -0.53964037
O      0      0      0.68767663
H      0      0.93940400 -1.13178537
H      0     -0.93940400 -1.13178537
```

アウトプット

```
-----
Specifying coordinates with integers
-----
Charge = 0 Multiplicity = 1
Symbolic Z-Matrix:
WANTED A FLOATING POINT NUMBER AS INPUT.
FOUND AN INTEGER AS INPUT.
C      0      0      -0.53964037

?
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/1101.exe at Thu Sep 19 13:40:28 2013.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 0.3 seconds.
```

上記は、原子核座標を整数値で与えてしまったことによるエラーです。エラーメッセージに「**WANTED A FLOATING POINT NUMBER AS INPUT.**」とありますように、**全ての座標は必ず実数値で与えねばなりません。**

また Gaussian では、座標を一旦変数で与え、後からその変数に値を代入することで分子構造を指定することができます(この方法は、例えば角度を少しずつ変えて計算する時などに便利)が、この時、**座標変数に値を代入することを忘れると、「未定義の構造パラメータ」と見做され、エラーとなります。**以下の例では、「分子座標指定の4行目(card 4)の2番目の角度(**angle beta**)に未定義の記号がある」というエラーメッセージが出力されており、実際、変数「**Dhcoh**」に値を代入し忘れていたことがわかります。

誤ったインプット

```
#P B3LYP/6-31G(d)

Undefined parameters

0 1
C
O      1 Rco
H      1 Rch      2 Ahco
H      1 Rch      2 Ahco      3 Dhcoh

Rco      1.22732
Rch      1.11046
Ahco     122.225
```

アウトプット

```

Charge = 0 Multiplicity = 1
Symbolic Z-Matrix:
C
O          1   Rco
H          1   Rch   2   Ahco
H          1   Rch   2   Ahco   3   Dhcoh   0

Variables:
Rco          1.22732
Rch          1.11046
Ahco         122.225

Constants:
Undefined symbol, angle beta, card 4.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/1101.exe at Tue Jan 28 10:04:37 2014.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 0.3 seconds.

```

その他、エラーで停止しないものの、ユーザの意図と異なる分子構造で計算が走っているということもよく起こります。無意味な計算を防ぐためにも、**計算開始直後には対称性や分子構造の確認を行うべき**です。特に、Gaussian が認識した点群対称性が本当にユーザの意図通りになっているか、対称性から考えて同じ絶対値やゼロであるべき構造パラメータが本当にそうなっているかなどは、必ずチェックしましょう。

これらのチェック項目は、アウトプットファイルで「**Stand**」を検索すれば、容易に見つけることができます。下記はホルムアルデヒドの計算アウトプットの例ですが、この計算では分子をきちんと C_{2v} 対称で扱っていることがわかります。

アウトプット

```

Distance matrix (angstroms):
      1      2      3      4
1  C   0.000000
2  O   1.227317  0.000000
3  H   1.110457  2.047663  0.000000
4  H   1.110457  2.047663  1.878808  0.000000
Stoichiometry   CH2O
Framework group C2V[C2(CO),SGV(H2)]
Deg. of freedom    3
Full point group           C2V      NOp   4
Largest Abelian subgroup    C2V      NOp   4
Largest concise Abelian subgroup C2      NOp   2
Standard orientation:
-----
Center   Atomic   Atomic   Coordinates (Angstroms)
Number   Number   Type      X           Y           Z
-----
1         6         0         0.000000    0.000000   -0.539640
2         8         0         0.000000    0.000000    0.687677
3         1         0         0.000000    0.939404   -1.131785
4         1         0         0.000000   -0.939404   -1.131785
-----
Rotational constants (GHZ):   284.1170188   37.5107865   33.1359810

```

(9-2) ONIOM 計算における分子構造の指定方法に関するエラー

ONIOM 計算において Z-matrix 形式で分子構造を与える場合、**4 行目以降の各行に整数値 0 の指定が必要であり、これを忘れるとエラーとなります。**

正しいインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3G)

Valid ONIOM input with the Z-matrix

0 1 0 1 0 1
C
C 1 1.617
F 1 1.369 2 109.47
F 1 1.369 2 109.47 3 120.0 0 Low H 1
F 1 1.369 2 109.47 3 -120.0 0 Low H 1
H 2 1.107 1 116.0 3 0.0 0
O 2 1.266 1 122.0 3 180.0 0
```

誤ったインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3G)

Invalid ONIOM input with the Z-matrix

0 1 0 1 0 1
C
C 1 1.617
F 1 1.369 2 109.47
F 1 1.369 2 109.47 3 120.0 Low H 1
F 1 1.369 2 109.47 3 -120.0 Low H 1
H 2 1.107 1 116.0 3 0.0
O 2 1.266 1 122.0 3 180.0
```

アウトプット

```
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on real system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for high level calculation on model system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on model system.
Symbolic Z-Matrix:
C
C 1 1.617
F 1 1.369 2 109.47
WANTED AN INTEGER AS INPUT.
FOUND A STRING AS INPUT.
F 1 1.369 2 109.47 3 120.0 Low H 1

?

Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/1101.exe at Wed Nov 20 11:41:54 2013.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 46.3 seconds.
```

逆に、Z-matrix の 1~3 行目に 0 を付けるとエラーとなります。ONIOM のインプットで特に何も Layer を指定しない場合は High Layer として扱われますから、このことは裏を返せば、**Z-matrix 形式の最初の 3 原子は常に ONIOM の High Layer として扱われ、Low Layer や Middle Layer に指定することはできない**ということを意味します。したがって、Z-matrix を用いた ONIOM 計算を行う場合には、原子の指定の順番に注意して下さい。

誤ったインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3G)

Invalid ONIOM input with the Z-matrix

0 1 0 1 0 1
C
C 1 1.617
F 1 1.369 2 109.47 0 Low H 1
F 1 1.369 2 109.47 3 120.0 0 Low H 1
F 1 1.369 2 109.47 3 -120.0 0 Low H 1
H 2 1.107 1 116.0 3 0.0 0
O 2 1.266 1 122.0 3 180.0 0
```

アウトプット

```
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on real system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for high level calculation on model system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on model system.
Symbolic Z-Matrix:
C
C 1 1.617
Unrecognized atomic symbol: Low

Symbol not recognized in MSubst.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/1101.exe at Wed Nov 20 11:44:58 2013.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 23.2 seconds.
```

一方、Cartesian座標形式での ONIOM 計算では、どの順番でどの原子を Low Layer に指定しても問題ありません。ただし Z-matrix 形式の時と違い、**Cartesian 座標の場合は、各行の座標指定の後に 0 を指定するとエラーとなります**ので、混乱しないように注意して下さい。

正しいインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3G)

Valid ONIOM input with the Cartesian coordinates

0 1 0 1 0 1
C -1.326844 0.000000 -0.773501 Low H 2
C 0.083339 0.000000 0.017313
F -1.119525 0.000000 -2.126507 Low
F -2.060872 -1.110900 -0.440657 Low
F -2.060872 1.110900 -0.440657 Low
H 0.019372 0.000000 1.122486
O 1.183327 0.000000 -0.609024
```

誤ったインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31G(d):HF/STO-3G)

Invalid ONIOM input with the Cartesian coordinates

0 1 0 1 0 1
C -1.326844 0.000000 -0.773501 0 Low H 2
C 0.083339 0.000000 0.017313
F -1.119525 0.000000 -2.126507 0 Low
F -2.060872 -1.110900 -0.440657 0 Low
F -2.060872 1.110900 -0.440657 0 Low
H 0.019372 0.000000 1.122486
O 1.183327 0.000000 -0.609024
```

(9-3) 系の電荷とスピン多重度の不整合

第2回配信でも紹介しましたが、系の電荷とスピン多重度の組み合わせに不整合があると、エラーで止まります。

誤ったインプット

```
#P B3LYP/6-31G(d)

Invalid combination of the charge and the multiplicity

+1 1
C      0.00000000    0.00000000   -0.53964037
O      0.00000000    0.00000000    0.68767663
H      0.00000000    0.93940400   -1.13178537
H      0.00000000   -0.93940400   -1.13178537
```

アウトプット

```
The combination of multiplicity 1 and 15 electrons is impossible.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/l301.exe at Thu Jan 31 16:02:42 2013.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 0.3 seconds.
```

ここでも注意すべきなのは ONIOM 計算の場合で、Real 系(全体系)・Model 系(部分系)の両方において系の電荷とスピン多重度は整合性がとれていなければなりません。ONIOM 計算のインプットでは、**Real 系(精度 Low level)**、**Model 系(High level)**、**Model 系(Low level)**の順序で電荷とスピン多重度のペアを3組続けて指定する必要がありますが、**1組だけ指定すると、全ての系で同じ電荷とスピン多重度が適用されます。**

以下の計算例では、系全体の電荷とスピン多重度は整合性がとれていますが(言い換えれば ONIOM 計算でなければ問題ありませんが)、Model 系(部分系)で不整合が起こるため、エラーとなります。

誤ったインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31+G(d):HF/STO-3G)

Invalid combination of the charge and the multiplicity in ONIOM calc.

0 1
N      0.00000000    0.00000000    0.70188990
O      0.00000000    1.09664960    0.02677244
O      0.00000000    0.00000000    1.92461490
O      0.00000000   -1.09664960    0.02677244
Na     0.00000000    0.00000000   -1.88510211   Low
```

アウトプット

```
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on real system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for high level calculation on model system.
Charge = 0 Multiplicity = 1 for low level calculation on model system.

(中略)

The combination of multiplicity 1 and 31 electrons is impossible.
Error termination via Lnk1e in /usr/local/g09/l301.exe at Tue Jan 28 17:10:36 2014.
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 7.7 seconds.
```

したがって以下のように、Real 系、Model 系それぞれに対して正しく電荷とスピン多重度を指定してやらねばなりません。

正しいインプット

```
#P ONIOM=(B3LYP/6-31+G(d):HF/STO-3G)

Valid combination of the charge and the multiplicity in ONIOM calc.

0 1 -1 1 -1 1
N      0.00000000    0.00000000    0.70188990
O      0.00000000    1.09664960    0.02677244
O      0.00000000    0.00000000    1.92461490
O      0.00000000   -1.09664960    0.02677244
Na     0.00000000    0.00000000   -1.88510211    Low
```

今回の内容は以上です。次回(第10回配信)では、「基底関数指定に関するエラー」を解説致します。

☆本メールニュースの内容は、過去配信も含め、弊社ホームページ上に掲載されております。配信内容のご感想やご希望に関する簡単なアンケートも行っておりますので、よろしければご意見をお寄せ下さい。

http://www.hpc.co.jp/gaussian_nyumon.html