

NaBiT物質科学系

大学院集中講義

計算化学演習

テキスト

広島大学

理学研究科

(2007.12.7)

目 次

1. 分子軌道法の概要	3
2. 分子グラフィックソフト Molden の使い方	6
3. Gaussian03 のインプットの作り方	14
4. Gaussian03 のアウトプットの見方	20
5. LINUX の操作法	30
6. Gaussian03 の計算結果を MOLDEN で表示する	35
7. 演習課題 1-3	51
8. 付録 (MOLDEN の補足説明)	68

1. 分子軌道法の概要

1-1. 分子軌道法(Molecular Orbital Method)とは

分子軌道法は、分子系の電子の状態に対するシュレディンガー方程式(1)を近似的に解く方法です。ここで、近似的に解く理由は、多電子系では、シュレディンガー方程式は厳密には解けないからです。

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

電子は互いに相関しています。このことが、シュレディンガー方程式の解法を難解にします。そこで、電子の相関は後で考慮することとし、ある軌道近似を考えます。つまり、1電子波動関数である分子軌道(関数)を考え、これに対するシュレディンガー方程式、つまり Hartree-Fock(HF)方程式、を解くのです。

分子軌道法は、次の3つに分類できます。

(i) **ab initio (非経験的)分子軌道法**、密度汎関数(DFT)法

(ii) semiempirical(半経験的)分子軌道法

(iii) Hückel 分子軌道法

(ii)、(iii)では、何らかの形で、あらかじめ参照となる分子群の物性値(実験値)を再現するようにパラメータを用いる分子軌道法です。経験的パラメータを取り入れることで、計算時間が短縮されます。(i)では、一切、経験的パラメータを取り入れません。その分、計算時間はかかりますが厳密な計算を行うことができます。最近では、コンピュータの性能が随分向上しましたので、かなり大きな分子も **ab initio** 分子軌道法で計算できるようになりました。授業では、**ab initio** 分子軌道法で計算を行います。また、最近では、**ab initio** 分子軌道法などを納めたさまざまな汎用量子化学計算プログラムパッケージがでています。授業では、世界中で親しまれている **Gaussian03** プログラムを用います。

1-2. Hartree-Fock(HF)法とは

Hartree-Fock 法で計算する場合、Hartree-Fock 方程式(2)を解きます。

$$F\Psi = \epsilon_{HF} \Psi \quad (2)$$

この方程式は、固有方程式という意味では、(1)のシュレディンガー方程式と何ら変わりありません。ただし、さきほど説明しましたように、**Hartree-Fock** 方程式では電子相関を含めません。波動関数には1電子波動関数を用いることになります。ここで、電子と電子の間には、クーロン反発相互作用が働いています。これを厳密に扱えると難解

になるので、1 電子波動関数を定義し、近似的に取り扱います。これを、独立電子近似などと呼びます。このように、各電子について分子軌道を定義し、全電子波動関数は、各分子軌道の積として表します。Hartree は、シュレディンガー方程式が提案されてすぐに、この Hartree 積を提案しました。Hartree 積は、「パウリの排他原理」を満たしていないため、slater 行列式を採用します。また、式(2)を見ると、ハミルトニアン演算子 H の代わりに Fock 演算子 F を用いています。Fock 演算子では、電子間の静電相互作用には平均場近似という近似を用います。

Hartree-Fock 方程式は、最初に仮定した分子軌道に基づいて Fock 演算子をつくり、その固有解として分子軌道を求め、得られた分子軌道を用いて、Fock 演算子をつくり、固有解を求める、ということを繰り返して解いていきます。最終的に、Fock 演算子を決める分子軌道と解として得られる分子軌道の組が一致したとき、自己無頓着場(Self-Consistent Field: SCF)が満たされたと言います。

1-3. 基底関数とは

基底関数とは、分子軌道を表現する際に基底として用いられる関数です。この基底関数のセットを基底系(basis set)と呼びます。分子軌道 ψ_i は、基底関数 ϕ_μ の線形結合の形で表現されます。

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu i} \phi_\mu(r) \quad (3)$$

$C_{\mu i}$ は、基底関数の寄与を示す分子軌道係数で、計算を行った結果得られます。変分原理によれば、基底関数が良ければより低いエネルギーを与えます。つまり、分子軌道計算の精度が高くなります。一般には、基底関数の総数を増やせば計算精度は高くなりますが、計算時間も増大します。したがって、必要な計算精度を見極めることも重要です。

分子系の計算では、各原子上に各原子の基底関数をおいて分子軌道を求めることとなります。分子軌道を原子軌道の線形結合で表す方法を、LCAO-MO(Linear Combinations of Atomic Orbitals – Molecular Orbital)法と言います。

基底関数には、スレーター型関数(Slater Type Orbital: STO)とガウス型関数(Gauss Type Orbital: GTO)があります。通常、ガウス型関数を用います。授業でもこれを用います。各原子軌道に基底関数を1つずつおく最小基底系では、定量的な結果を得ることができません。原子価軌道に対して複数の基底関数を用いたり、分子を形成したときに生じる原子軌道の歪みを描写するための分極関数(polarization function)を加

えたり、原子核から遠く離れた軌道を表現するための分散関数(diffuse function)を加えたりします。

2つの基底関数を割り当てるものを double-zeta(DZ)基底、3つ割り当てるものを triple-zeta(TZ)などと呼びます。多くの場合、内殻電子は化学結合にあまり大きく関与しないので、価電子についてだけ split valence 基底が使われ、VDZ、VTZ などと表記されます。VDZ としては 3-21G 基底や 6-31G 基底、VTZ 基底としては 6-311G 基底がよく使われます。

6-31G 基底で、分極関数として、水素原子以外の原子に d 型の関数を加えたときは 6-31G(d)あるいは 6-31G*と表記し、水素原子にも p 型の関数を加えたときは 6-31G(d,p)あるいは 6-31G**と表記します。

授業では、基底関数として、**6-31G**、**6-31G** 基底**を用います。基底関数は、計算法と同様に計算レベルを左右する重要なものです。計算レベルを表すときは、方法と基底関数とセットで HF/6-31G レベルなどと呼びます。

1-3. Post-HF 法とは

HF 法は、電子相関を考慮していない手法と呼ばれます。電子相関を考慮した手法を Post-HF 法と言います。Post-HF 法には、(i)配置間相互作用(CI)の方法、(ii)クラスター展開法、(iii)摂動法があります。授業では、(ii)の CCSD(T)レベル、(iii)の MP2、MP4 レベルの計算を行います。

2. 分子グラフィックソフト MOLDEN の使い方

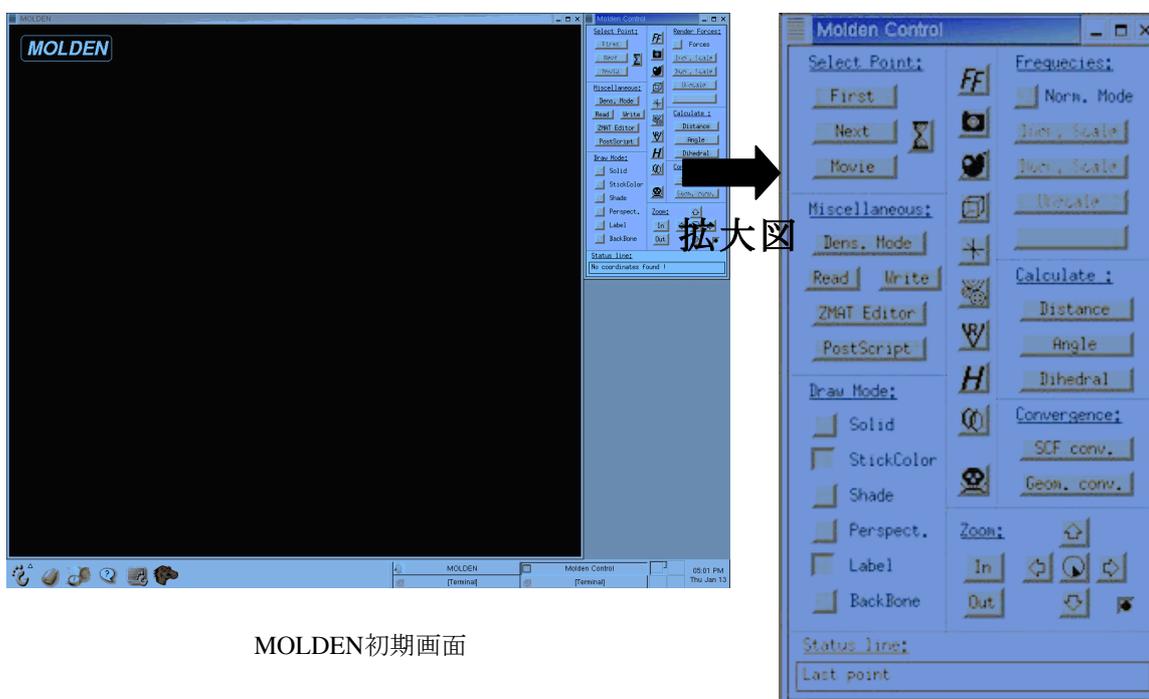
【どんなソフト？】

MOLDENでは、Z-Matrix Editorを用いて分子の構造を容易に作成でき、量子化学計算に必要な、原子核の座標が得られます。また、汎用量子化学計算プログラムのGAUSSIANやGAMESSによる計算結果(最適化構造や反応中の構造変化、分子振動、分子軌道や電子密度など)のグラフィック表示ができる可視化ソフトです。このように、MOLDENは、量子化学計算の準備や計算結果の考察をサポートするツールです。

【MOLDENの起動方法】

授業では、各LINUXコンピューターにあらかじめMOLDEN(Ver.4.3)がインストールされています。MOLDENを起動するには、'ターミナル'を起動し、画面上でmolden+**return**としてください。下のようなメイン画面が現れます。右横のパネルは、Controlパネルです。

※'ターミナル'画面を開くには、画面上部のメニューバーから、'アプリケーション—システムツール—GNOME端末'を選択して下さい。



MOLDEN初期画面

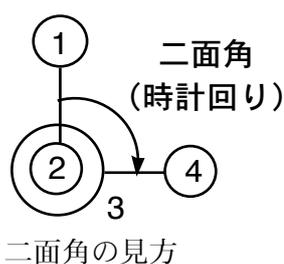
【分子構造の作成】

分子の量子化学計算を行うためには、インプットで分子の構造の入力を行わなければいけません。そのためには、まず、分子の構造を作成する必要があります。分子の構造は、Z-Matrixを用いて作成します。

① Z-Matrixによる分子構造の組み立て方

1. 分子中の最初の原子を選び三次元空間の中心に置く。
2. 最初の原子に結合している他の原子を選び、それをZ軸上に置く。
3. 最初の二原子のどちらかに結合している原子を選んで、二つの間の結合角を指定する。
4. 残った全ての原子の位置を次のように指定する。
 - ・ その原子が結合している原子との結合長
 - ・ それに結合している三番目の原子とそれらの結合角
 - ・ 上の三つの原子の一端に結合している四番目原子と、これら四つの原子からなる二面角.

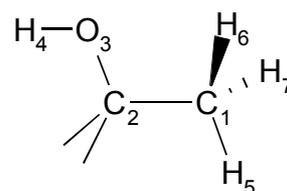
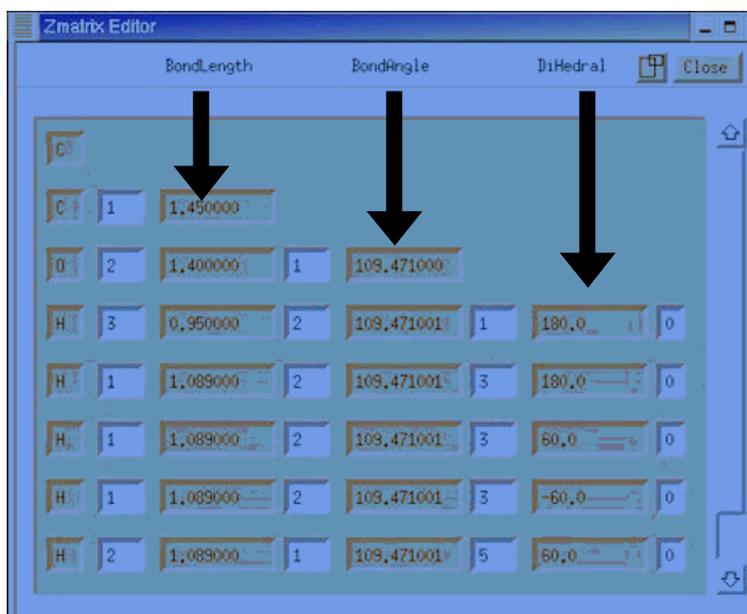
ここで、角度(結合角)は、 $0^\circ < \text{angle} < 180^\circ$ でなくてはなりません。したがって、アセチレンのような直線分子はdummy atom: X(仮想的な原子)を用いて作成します。dummy atomの使い方については、アセチレンの作成例を参照してください。また、二面角は、 $0^\circ < \text{dihedral angle} < 360^\circ$, あるいは、 $0^\circ < \text{dihedral angle} < 180^\circ$ (時計回り), $0^\circ < \text{dihedral angle} < -180^\circ$ (反時計回り)でなくてはなりません。二面角は、次のようにして決まります。



このように、距離、角度、二面角で原子核の位置を決めていきます。非直線型の場合は、 $3N-6$ 個のパラメータで決定されることとなります。次に実際の例を示します。

【Zmatrix Editor画面の説明】

ControlパネルのZMAT Editorをクリックすると、分子構造(Z-matrix)の作成画面が現れます。次の画面は、エタノールの場合です。



Zmatrix Editor画面 (上: Z-matrix表示部分)

先ほど説明したように、原子の位置は、結合長(BondLength)、結合角(Bond Angle)、二面角(DiHedral)で表されています。

1行目: C₁を基準にする

2行目: C₂は、C₁との距離が1.45Åとなる位置にある

3行目: O₃は、C₂との距離が1.40Å、O₃-C₂-C₁の角度が109.471°となる位置にある

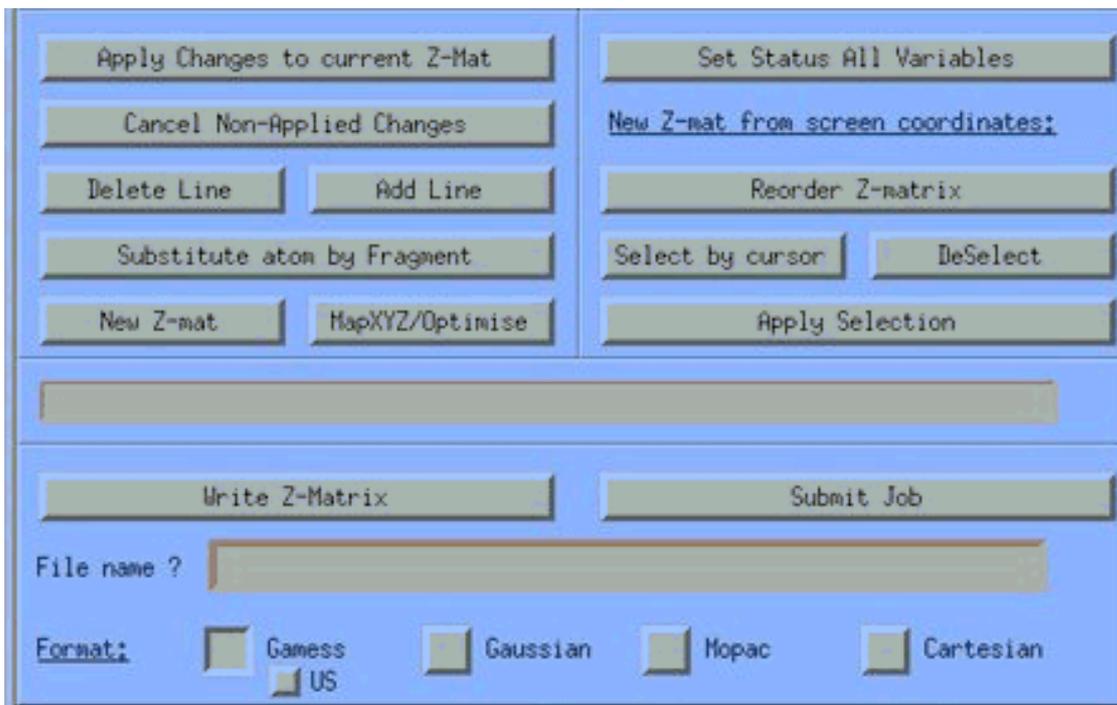
4行目: H₄は、O₃との距離が0.95Å、H₄-O₃-C₂の角度が109.471°、H₄O₃-C₂C₁の二面角が180.0°となる位置にある

5行目: H₅は、C₁との距離が1.089Å、H₅-C₁-C₂の角度が109.471°、H₅C₁-C₂O₃の二面角が180.0°となる位置にある

6行目: H₆は、C₁との距離が1.089Å、H₆-C₁-C₂の角度が109.471°、H₆C₁-C₂O₃の二面角が60.0°となる位置にある

・・・以下同様に距離・角度・二面角により、原子の位置は指定されます。

次の画面は、Zmatrix Editor画面の下の部分です。各ボタンの機能は次のようです。



Zmatrix Editor画面 (下: Z-matrix作成部分)

<Z-matrixの編集>

Delete Line: メイン画面で選択されている原子(●印)のZ-matrixを削除する。

Add Line: Z-matrixを追加する。

Substitute atom by Fragment: メイン画面で選択されている原子(●印)を置換基で置き換える。

New Z-mat: Z-matrixの新規作成。メイン画面の分子は削除される。

Reorder Z-matrix: Z-matrixの順序を並べ替える。クリックした順にZ-matrixの順序を並べ替えられる。ただし、一部入れ替えたい場合でも、全ての原子を並べ替えたいに順にクリックする必要がある。

<構造情報の保存>

Write Z-Matrix: Format: で形式を選択し、[File name?]にファイル名を指定して保存する。Format:がCartesian以外ではZ-matrixで保存される。

☆ 数値の上で、マウスの中央ボタン・ホイールをクリックし、現われたウインドウの中からConstantを選択すると、その構造パラメータをその数値で固定する構造最適化計算のインプットデータを作成できます。

【分子構造(Z-matrix)の作成例】

1. エタノール

[ZMAT Editor]をクリックします。メイン画面には何も無い状態です。

◎あらかじめ、Control画面のDraw Mode:の[Solid]はOFF、[Label]はONにして原子ラベルを表示するようにしておくとう便利です。

☆まず、エタノールの構造を書いてみて、原子に順番に番号つけてみます。番号の付け方がZ-matrixをうまく作成するコツです。ここでは、前ページの番号にしたがって、エタノールの構造を組み立てていきます。

組み立て手順：

[Add Line] → 下の周期表が表示されるので、Cをクリック

[Add Line] → 周期表のCをクリック → メイン画面のC(1)をクリック → 距離設定

[Add Line] → 周期表のOをクリック → C(2)をクリック → C(1)をクリック → 距離・角度設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → O(3)をクリック → C(2)をクリック → C(1)をクリック → 距離・角度・二面角(180.0°)設定

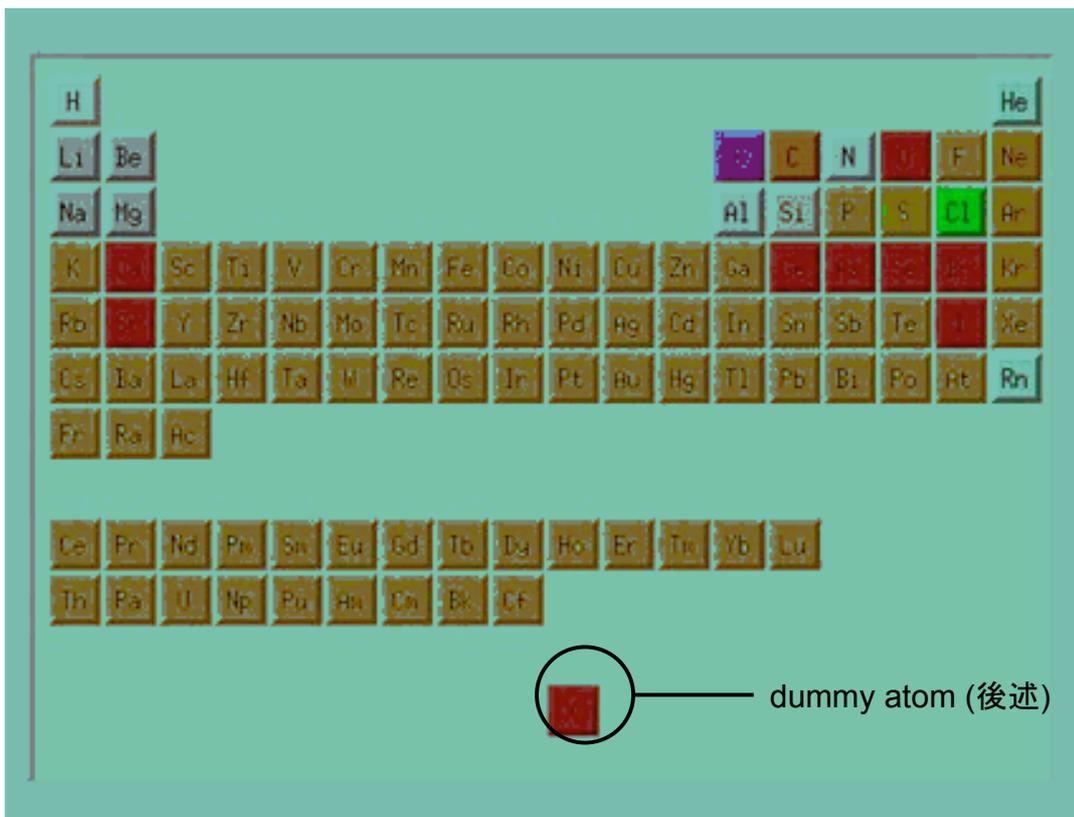
[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(1)をクリック → C(2)をクリック → O(3)をクリック → 距離・角度・二面角(180.0°)設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(1)をクリック → C(2)をクリック → O(3)をクリック → 距離・角度・二面角(60.0°)設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(1)をクリック → C(2)をクリック → O(3)をクリック → 距離・角度・二面角(-60.0°)設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(2)をクリック → C(1)をクリック → H(5)をクリック → 距離・角度・二面角(60.0°)設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(2)をクリック → C(1)をクリック → H(5)をクリック → 距離・角度・二面角(-60.0°)設定



[Add Line]により表示される周期表

2. アセチレン

Z-matrixでは、角度(結合角)は、 $0^\circ < \text{angle} < 180^\circ$ でなくてはなりません。したがって、アセチレンのような分子はdummy atom: X(仮想的な原子)を用いて作成します。dummy atomの使い方については、下の例を参考によく考えてください。

組み立て手順：

[Add Line] → 周期表のCをクリック

[Add Line] → 周期表のCをクリック → メイン画面のC(1)をクリック → 距離設定

[Add Line] → 周期表のXをクリック → C(1)をクリック → C(2)をクリック → 距離は任意に設定(例えば、 1.0 \AA にするのがよいでしょう、角度を 90.0° に設定)

[Add Line] → 周期表のXをクリック → C(2)をクリック → C(1)をクリック → XX(3)をクリック → 距離(1.0 \AA)・角度(90.0°)・二面角(180.0°)を設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(1)をクリック → XX(3)をクリック → C(2)をクリック → 距離・角度(90.0°)・二面角(180.0°)を設定

[Add Line] → 周期表のHをクリック → C(2)をクリック → XX(4)をクリック → C(1)

をクリック → 距離・角度(90.0°)・二面角(180.0°)を設定

dummy atomを用いたときも、結合を決める原子 → 角度を決める原子 → 二面角を決める原子の順で原子を選びます。

Format: Cartesian-xyz を選択し、File Name?でファイル名を入力し、[Write Z-Matrix]をクリックして保存します。ファイルの内容は、以下のようになります。

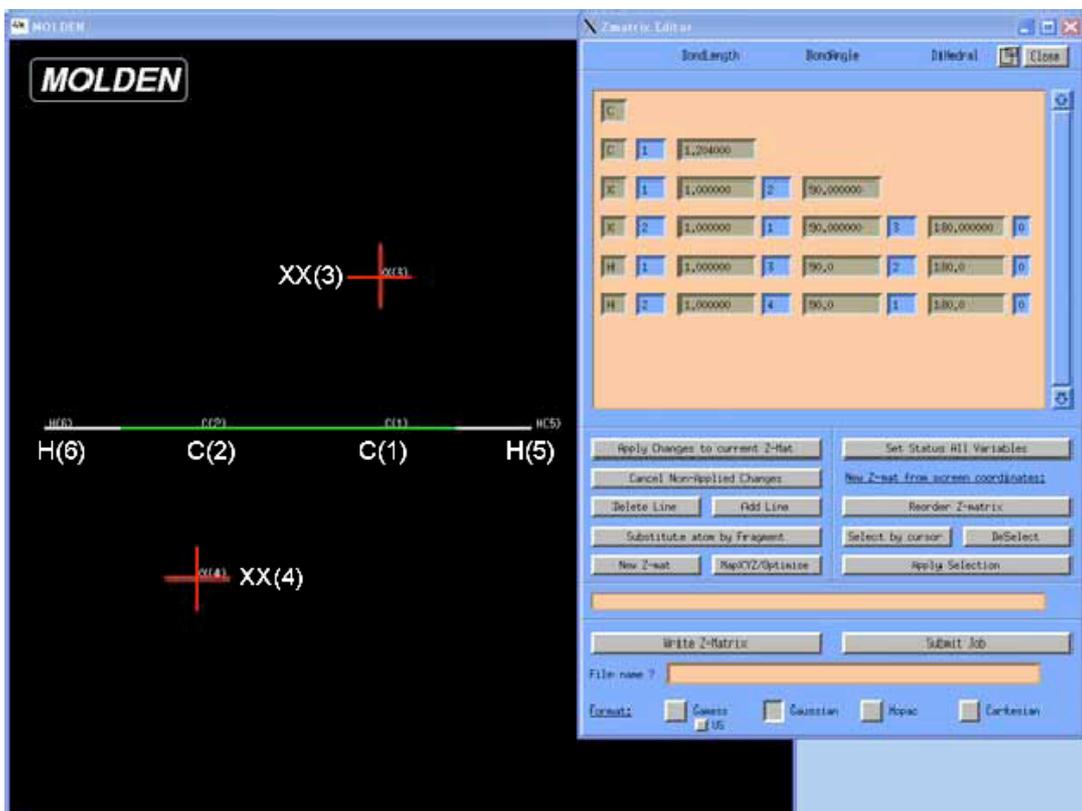
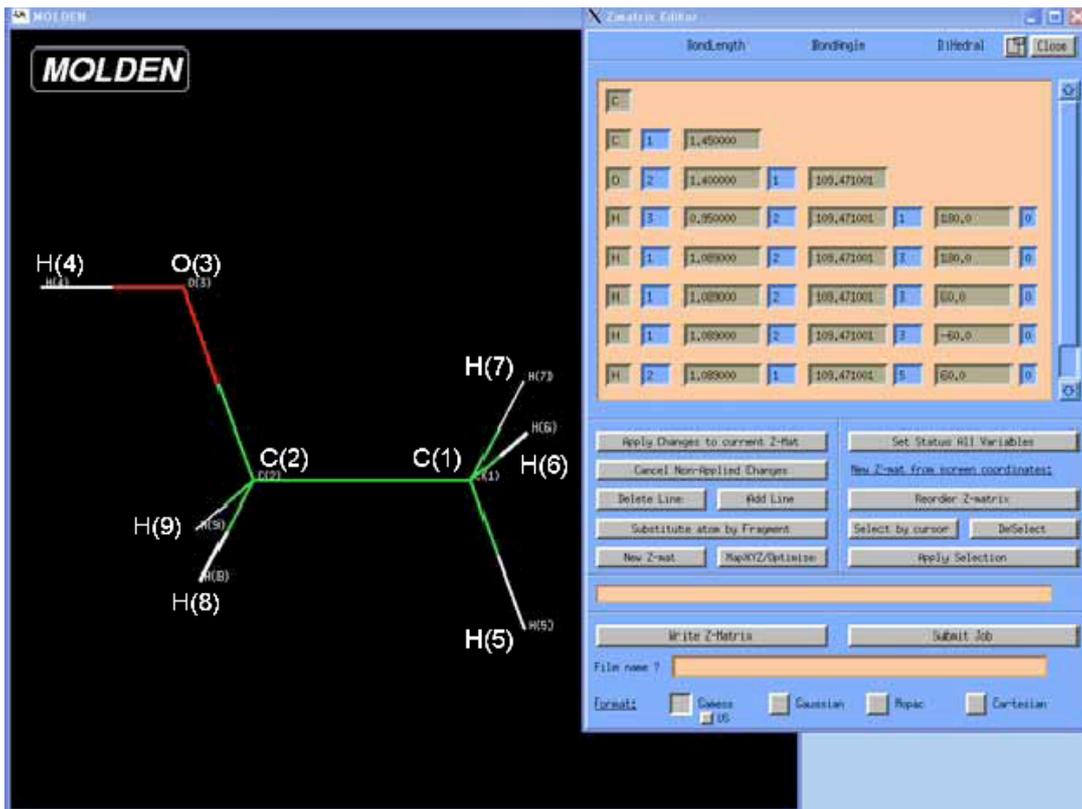
6

C	0.0000	0.0000	0.0000
C	1.2040	0.0000	0.0000
Xx	0.0000	1.0000	0.0000
Xx	1.2040	-1.0000	0.0000
H	-1.0000	0.0000	0.0000
H	2.2040	-0.0000	0.0000

Xxは、dummy atomを表わします。Gaussianのインプットの分子構造のデータには、Cartesian座標とZ-matrixが使用できます。授業では、通常、Cartesian座標を用います。

★作成した構造の情報は、Cartesian座標で保存します。

★Cartesian座標を用い、3章を参考に、ab initio 分子軌道計算のためのインプットを作成します。



Z-Matrixの表示例: エタノール(上)、アセチレン(下)

3. Gaussian03のインプットの作り方

3-1. インプットの概要

Gaussian03 のインプットは、自由形式で、柔軟にできています。大文字、小文字の使い分けもなく、キーワードやオプションは、省略記号になっています。一行の最大長は 80 字です。次にインプットの例を示します。インプットは、基本的に次のように構成されています。

・チェックポイントファイルやメモリーを指定

チェックポイントファイルは、計算の情報を保存するファイルです。リストアップする際、あるいは、遷移状態計算、IRC 計算、振動数計算などの一連の計算で前のステップの計算の情報をこのファイルから読み込みます。授業では、チェックポイントファイルを使用しなくても計算できるようにしてあります。授業では基本的にチェックポイントファイルを使用しません。使用しない場合は、最初の '%' を抜いておきます。

メモリーについては、%mem=12000000 のままにしておきます。

・ルートセクション

'#'で始まる。'P'はアウトプットのオプションです。'P'は計算結果を詳細に出力します。エラーが発生した場合、その詳細を知ることができるので 本授業では'P'を指定します。また、'T'を指定すると簡潔なアウトプットが得られます。

'5D 7F'は、d 軌道と f 軌道の数の指定です。例えば、d 軌道は、 x^2 と y^2 を分離して 6 個という指定もできます。授業では、'5D 7F'のままにしておきます。

'HF/6-31G'は、計算方法と基底系の指定です。この場合、HF 法、6-31G 基底を用いることを意味します。通常これを HF/6-31G レベルと呼びます。'ginput'は、基底系の打ち出しの指定です。これは授業では必要なので、そのままにしておきます。その他の部分もそのままにしておきます。

最後は、必ず空行で終わります。

・タイトルセクション

コメントを入れる行です。後で何のジョブか分かるようにコメントを入れておきます。最大 2 行まで書けます。最後は、必ず空行で終わります。

・ 分子指定セクション

1行目に、分子の電荷とスピン多重度を指定します。全電荷を表す正か負の整数です。例えば、正に電荷したカチオンには1か+1、負に電荷したアニオンには-1、中性子には0を指定します。

スピン多重度は、 $2S+1$ の式で与えられます。S は分子の全スピンです。対になっている電子は S の値には含まれません。α電子は、+1/2 スピン、β電子は、-1/2 スピンを持っているので、対を形成していると正味のスピンはゼロです。不對電子は、S として+1/2 の値を持ちます。したがって、不對電子がない場合は、スピン多重度1(一重項: singlet)、不對電子を1つ持つ場合は、スピン多重度2(二重項: doublet)、不對電子を2つ持つ場合は、スピン多重度3(三重項: triplet) です。

分子構造は、カルテシアン座標か、Z-マトリックスで与えます。Z-マトリックスで与える場合は、分子指定の後に変数を与えます。Z-マトリックスについては2章を参照して下さい。

最後は、必ず空行で終わります。最後に'//'マークを入れておくと空行の存在がはっきりします。

授業ではエックポイントファイルは使用しない

```
%CHK=/home/guestXX/CHKPOOL/guestXX.XXX.chk ← チェックポイントファイルの保存
%mem=12000000 ← 使用するメモリー(単位: megawords)
#P 5D 7F HF/6-31G ← 変更するところ
    ginput
    optcyc=100
    scfcyc=100
    SCF=direct
    SCFCon=7

c2h2
} タイトルセクション
} (空行で終わる)

0 1 ← 電荷とスピン多重度
C 0.000000 0.000000 0.000000
C 0.000000 0.000000 1.450000
XX 1.000000 0.000000 0.000000
H 0.000000 0.000000 -1.089000
XX -1.000000 0.000000 1.450000
} 分子構造の指定
} (空行で終わる)
} カルテシアン座標
```

H 0.000000 0.000000 2.539000 または Zマトリックス形式

//

以下に、ルートセクションで使用する計算のタイプを指定するキーワードを示します。

(1)HF/6-31G レベルで、エネルギーを計算(シングルポイント計算)する場合

‘sp’はなくてもよいですが入れておきます。

#P 5D 7F HF/6-31G sp

(2)エネルギーを計算し、全ての分子軌道と電子密度のマトリックスのプリントと Mulliken population 解析を行う場合

分子軌道のエネルギーや原子の電荷を調べたり、分子軌道、電子密度や静電ポテンシャルの表示をする場合に必要。

#P 5D 7F HF6-31G sp pop=full

(3)構造最適化を行う場合

#P 5D 7F HF/6-31G opt

(4)構造最適化と、全ての分子軌道と電子密度のマトリックスのプリントと Mulliken population 解析を行う場合

#P 5D 7F HF/6-31G opt pop=full

(5)ある構造パラメータ(距離、角度、二面角)を固定して構造最適化を行う場合

#P 5D 7F HF/6-31G opt=addredun

c2h4

0 1

H	0.0000	0.0000	0.0000
C	1.0920	0.0000	0.0000
C	1.8005	1.1338	0.0000
H	1.6089	-0.9721	-0.0000

```
H 2.9011 1.1050 -0.0000
H 1.2921 2.1104 -0.0000
```

```
B 2 3 1.337 F ← 原子 2-3 の距離を 1.337Å に固定
A 4 2 3 120.0 F ← 原子 4-2-3 の角度を 120.0 度に固定
D 1 2 3 5 180.0 F ← 原子 1-2-3-5 の二面角を 180.0 度に固定
← 最後は必ず空行で終わる
```

```
//
```

●ある構造パラメータを固定して構造最適化を行う場合、インプットの初期構造は固定する値にしておくこと。

(6)エネルギーを計算し、基準振動解析(振動数計算)を行う場合

平衡構造や遷移状態構造であることの確認、振動数を求める場合、振動のアニメーション化を行う場合に必要。

```
#P 5D 7F HF/6-31G freq=analytic
```

(7)構造最適化し、基準振動解析を行う場合

これは多段階ジョブ、つまり、構造最適化をして、その後、基準振動解析を行う場合の例です。さらに、'pop=full'を追加して分子軌道の解析も行う場合は、アウトプットを読み込んで MOLDEN で分子軌道の結果を表示する際、初期構造について表示されてしまうので注意して下さい。対処方法は8章参照。授業では、多段階ジョブについては、下の注意にしたがって行って下さい。

```
#P 5D 7F HF/6-31G opt freq=analytic
```

(8)遷移状態構造を求める場合

```
#P 5D 7F HF/6-31G opt=(ts,noeig,calcFC)
```

(9)遷移状態構造を求め、基準振動解析を行う場合

遷移状態構造を求めた後、基準振動解析を行う多段階ジョブです。虚の振動数が1つ存在することを確認するのに必要。

```
#P 5D 7F HF/6-31G opt=(ts,noeig,calcFC) freq=analytic
```

(10)IRC 計算を行う場合

ジオメトリーは、最適化した遷移状態構造を用いる。遷移状態構造を最適化した時のチェックポイントファイルを使用してもよい。その場合は、CalcFC を rfc と置換える。

授業では、チェックポイントファイルを使用しません。

#P 5D 7F HF/6-31G

```
irc=(forward,CalcFC,cartesian,maxpoints=30) nosymm
```

(11)逆方向に IRC 計算を行う場合

ジオメトリーは、最適化した遷移状態構造を用いる。遷移状態構造を最適化した時のチェックポイントファイルを使用してもよい。その場合は、CalcFC を rfc と置換える。

授業では、チェックポイントファイルを使用しません。

#P 5D 7F HF/6-31G

```
irc=(reverse,CalcFC,cartesian,maxpoints=30) nosymm
```

(12)高い精度でエネルギーを計算する場合

`%mem=120000000` ← 授業では変える必要ない。%mem=12000000 のまま

#P 5D 7F `CCSD(T)/6-31G** sp`

`MAXDISK=250000000` ← (単位 : megawords) 必ず入れる。

※注意

構造最適化での多段階ジョブのアウトプットファイルを MOLDEN でそのまま読み込むと、軌道エネルギー・電子密度などは、初期構造の数値を用いて表示してしまい、最適化構造についての表示をしません。構造最適化を行う場合は、pop と freq キーワードを同時に用いないで下さい。軌道エネルギー・電子密度などの計算と振動数計算のどちらかは別途行って下さい。ただし、この問題の対処もあります（対処方法は、8章を参照）。シングルポイントの計算では問題ありません。

つまり、使用してもよいキーワードの組み合わせと使用してはいけないキーワードの組み合わせは次の通りです。

Opt-Freq の組み合わせは使用してもよい

Opt-Pop の組み合わせは使用してもよい

Opt-Freq-Pop の組み合わせは使用してはいけない

Sp-Freq-Pop の組み合わせは使用してもよい

4. Gaussian03 のアウトプットの見方

4-1. アウトプットの概要

Gaussian03 のアウトプットの見方を実際のアウトプットを例に説明します。アウトプットには、さまざまな情報が含まれていますが、ここでは、授業に必要な最低限の情報について説明します。まず、エネルギー(sp: single point)計算のアウトプットについて見ます。以下に、計算の最初から終わりまでの主要部分が示してあります。

```

K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi,
Y. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega,
G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota,
R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,
H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross,
C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev,
A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala,
K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg,
V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain,
O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford,
J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

*****
Gaussian 03: x86-Linux-G03RevB.05 8-Nov-2003
                2-Feb-2005
*****
%mem=12000000

-----
#P 5D 7F HF/lanl2dz opt pop=full freq=analytic gfinput optcyc=100 scfc
yc=100 SCF=direct SCFCon=6
-----
1/6=100,18=20,38=1/1,3;
2/9=110,17=6,18=5,40=1/2;
3/5=6,8=3,8=11,11=9,16=1,24=10,25=1,30=1/1,2,3;
4//1;
5/5=2,6=6,7=100,38=5/2;
6/7=3,28=1/1;
7//1,2,3,16;
8/6=100,18=20/3(1);
```

計算の最初の部分



ルートセクション
(実行ジョブのタイ
プの指定) の打ち出し



コメントの打ち出し →
 電荷とスピン多重度 →
 インプットの構造の →
 データ
 この場合はカルテシアン

```

c2h2
-----
Symbolic Z-matrix:
Charge = 0 Multiplicity = 1
C      0.      0.      0.
C      0.      0.      1.45
XX     1.      0.      0.
H      0.      0.     -1.089
XX    -1.      0.      1.45
H      0.      0.      2.539

Isotopes and Nuclear Properties:

Atom      1      2      3      4
IAtWgt=   12     12      1      1
AtmWgt= 12.000000 12.000000 1.0078250 1.0078250
IAtSpn=    0      0      1      1
AtZEff=  0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000
AtQMom=  0.0000000 0.0000000 0.0000000 0.0000000
AtGFac=  0.0000000 0.0000000 2.7928460 2.7928460
Leave Link 101 at Wed Feb 2 22:16:33 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/intel/g03/1103.exe)

GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Benny optimization.
Initialization pass.

-----
! Initial Parameters
! (Angstroms and Degrees)
-----

! Name Definition Value Derivative Info.
-----

```

最初(インプット)の →
 構造のカルテシアン
 座標。単位はÅ

```

Input orientation:
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 6 0 0.000000 0.000000 0.000000
2 6 0 0.000000 0.000000 1.450000
3 1 0 0.000000 0.000000 -1.089000
4 1 0 0.000000 0.000000 2.539000
-----

```

原子間距離のマトリ →
 ックス

```

Distance matrix (angstroms):
-----
1 2 3 4
1 C 0.000000
2 C 1.450000 0.000000
3 H 1.089000 2.539000 0.000000
4 H 2.539000 1.089000 3.628000 0.000000
-----

```

構造のシンメトリー →

```

Stoichiometry C2H2
Framework group D#H[C*(HC.CH)]
Deg. of freedom 2
Full point group D#H NOp 8
Largest Abelian subgroup D2H NOp 8
Largest concise Abelian subgroup C2 NOp 2
-----
Standard orientation:
-----

```

同様に、最初(インプ →
 ット)の構造のカルテ
 シアン座標。MOLDEN
 での表示の際の構造のデ
 ータは、この Standard
 orientation を用いる。

```

Standard orientation:
-----
Center Atomic Atomic Coordinates (Angstroms)
Number Number Type X Y Z
-----
1 6 0 0.000000 0.000000 0.725000
2 6 0 0.000000 0.000000 -0.725000
3 1 0 0.000000 0.000000 1.814000
4 1 0 0.000000 0.000000 -1.814000
-----
Rotational constants (GHZ): 0.000000 26.2566055 26.2566055
Leave Link 202 at Wed Feb 2 22:16:34 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0.0

```

Input orientation を用い
ないよう注意するこ
と。

HF エネルギー。
単位は、hartree(a.u.)。
相対エネルギーでは、
単位を kcal/mol に変換
すること(「レポート
作成の注意事項」参照)。

Mulliken 原子電荷

双極子モーメント

```
Cycle 6 Pass 1 IDIag 1:
E= -76.7078919153281 Delta-E= -0.000000021612 Rises=F Damp=F
DIIS: error= 5.87D-07 at cycle 6 NSaved= 6.
NSaved= 6 IEnMin= 6 EnMin= -76.7078919153281 IErMin= 6 ErrMin= 5.87D-07
ErrMax= 5.87D-07 EMaxC= 1.00D-01 BMatC= 6.73D-12 BMatP= 8.30D-09
IDIUse=1 WtCom= 1.00D+00 WtEn= 0.00D+00
Coeff-Com: 0.118D-03-0.628D-03-0.732D-02 0.298D-01-0.106D+00 0.108D+01
Coeff: 0.118D-03-0.628D-03-0.732D-02 0.298D-01-0.106D+00 0.108D+01
Gap= 0.481 Goal= None Shift= 0.000
RMSDP=4.04D-07 MaxDP=1.96D-06 DE=-2.16D-08 OYMax= 1.21D-06

SCF Done: E(RHF) = -76.7078919153 A.U. after 6 cycles
Conv= 0.4041D-06 -V/T = 2.0114
S**2 = 0.0000
KE= 7.584462658613D+01 PE=-2.208738868935D+02 EE= 4.670512815313D+01
Leave Link 502 at Wed Feb 2 22:16:38 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/intel/g03/1801.exe)
Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

*****
Population analysis using the SCF density.
*****

Orbital symmetries:
Occupied (SGG) (SGU) (SGG) (SGU) (SGG) (PIU) (PIU)
Virtual (PIG) (PIG) (SGU) (SGU) (SGG) (PIU) (PIG)
(PIG) (SGG) (SGG) (SGU) (SGU) (SGG) (SGU)

The electronic state is 1-SGG.
Alpha occ. eigenvalues -- -11.32363 -11.32253 -0.97105 -0.79139 -0.66351
Alpha occ. eigenvalues -- -0.36869 -0.36869

3 H 0.378712 -0.017414 0.374351 0.000148
4 H -0.017414 0.378712 0.000148 0.374351
Mulliken atomic charges:
1 C -0.264204
2 C -0.264204
3 H 0.264204
4 H 0.264204
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Atomic charges with hydrogens summed into heavy atoms:
1 C 0.000000
2 C 0.000000
3 H 0.000000
4 H 0.000000
Sum of Mulliken charges= 0.00000
Electronic spatial extent (au): <R**2>= 60.8233
Charge= 0.0000 electrons
Dipole moment (field-independent basis, Debye):
X= 0.0000 Y= 0.0000 Z= 0.0000 Tot= 0.0000
Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -13.9194 YY= -13.9194 ZZ= -6.8494
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Traceless Quadrupole moment (field-independent basis, Debye-Ang):
XX= -2.3567 YY= -2.3567 ZZ= 4.7133
XY= 0.0000 XZ= 0.0000 YZ= 0.0000
Octapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**2):
XXX= 0.0000 YYY= 0.0000 ZZZ= 0.0000 XYY= 0.0000
XXY= 0.0000 XXZ= 0.0000 XZZ= 0.0000 YZZ= 0.0000
YYY= 0.0000 XYZ= 0.0000
Hexadecapole moment (field-independent basis, Debye-Ang**3):
XXXX= -16.4639 YYYY= -16.4639 ZZZZ= -35.0406 XXXY= 0.0000
XXXZ= 0.0000 YYYZ= 0.0000 YYZZ= 0.0000 ZZZX= 0.0000
ZZZY= 0.0000 XYYY= -5.4880 XXZZ= -12.2142 YYZZ= -12.2142
```

```

7 (PIU)--O -0.41483 1.05667
8 (PIG)--V 0.17569 0.82712
9 (PIG)--V 0.17569 0.82712
10 (SGU)--V 0.24127 0.81346
11 (SGG)--V 0.34838 1.12799
12 (SGU)--V 0.36402 0.81864
13 (PIU)--V 0.46291 1.22278
14 (PIU)--V 0.46291 1.22278
15 (SGG)--V 0.59751 0.91590
16 (PIG)--V 0.63536 2.10182
17 (PIG)--V 0.63536 2.10182
18 (SGG)--V 0.65932 1.39047
19 (SGU)--V 1.11022 3.04654
20 (SGU)--V 1.24245 2.66120
21 (SGG)--V 1.53388 3.00628
22 (SGU)--V 1.79971 3.84861
Total kinetic energy from orbitals= 7.679862847714D+01
No NMR shielding tensors so no spin-rotation constants.
Leave Link 801 at Wed Feb 2 22:16:55 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0.1
(Enter /usr/local/intel/g03/19999.exe)
1%1%GINC-QUANT14%FOpt%RHF%LANL2DZ%C2H2%MATSU#02-Feb-2005#0##P 5D 7F H
F/LANL2DZ OPT POP=FULL FREQ=ANALYTIC GFINPUT OPTCYC=100 SCFCYC=100 SCF
=DIRECT SCFCOM=6##c2h2##0,1%C,0.,0.,-0.6009151859%C,0.,0.,0.6009151859
%H,0.,0.,-1.6548670521%H,0.,0.,1.6548670521##Version=x86-Linux-G03RevB
.05%State=1-SGG%HF=-76.7988465%RMSD=1.616e-07%RMSF=1.058e-04%Dipole=0.
,0.,0.%PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]##@

Sometimes the fool who rushes in gets the job done.
-- Al Bernstein
Leave Link 9999 at Wed Feb 2 22:16:55 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0.0
Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 10.0 seconds.
File lengths (MBytes): RWF= 11 Int= 0 D2E= 0 Chk= 4 Scr=
Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 2 22:16:55 2005.

```

計算に要した CPU

の時間

正常終了

→

→

次に、構造最適化の場合のアウトプットの例を示します。構造最適化は、分子の平衡構造を求め、ポテンシャル面の最小値を探すことです。最小点では、エネルギーの一次微分(グラジエント)はゼロです。力は負のグラジエントであるので、力もゼロです。このような点を停留点と呼びます。遷移状態である極大点も停留点です。構造最適化は、インプットで指定した分子構造から出発し、ポテンシャルエネルギー面に沿って逐次的に進行します。それぞれの点でエネルギーとグラジエントを計算し、次のステップへの変位と方向を決定しながら、ポテンシャルエネルギー面を下っていきます。実際は、二次微分も計算し、次のステップを決めるのに利用しています。

うまく構造最適化が進行すると、力と変位の値がある閾値以下になり、終了する。

構造最適化がうまくいくかどうかは、インプットの初期構造に依存するところが大きい。

最適化構造のカルテシアン座標。

最適化構造のカルテシアン座標。構造の情報として、この Standard orientation を抜き出すこと。

```

2      3.14159  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  3.14159
A3     3.14159  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  3.14159
A4     3.14159  0.00000  0.00000  0.00000  0.00000  3.14159
      Item              Value      Threshold  Converged?
Maximum Force          0.000349    0.000450    YES
RMS Force              0.000146    0.000300    YES
Maximum Displacement   0.000430    0.001800    YES
RMS Displacement      0.000245    0.001200    YES
Predicted change in Energy=-8.745917D-08
Optimization completed.
-- Stationary point found.

-----
!      Optimized Parameters
!      (Angstroms and Degrees)
-----
! Name  Definition              Value      Derivative Info.
-----
! R1    R(1,2)                   1.2018    -DE/DX = -0.0003
! R2    R(1,3)                   1.054     -DE/DX = -0.0001
! R3    R(2,4)                   1.054     -DE/DX = -0.0001
! A1    L(2,1,3,-1,-1)          180.0     -DE/DX = 0.0
! A2    L(1,2,4,-1,-1)          180.0     -DE/DX = 0.0
! A3    L(2,1,3,-2,-2)          180.0     -DE/DX = 0.0
! A4    L(1,2,4,-2,-2)          180.0     -DE/DX = 0.0
-----
GradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGradGrad
Largest change from initial coordinates is atom 4 0.159 Angstroms.
Leave Link 103 at Wed Feb 2 22:16:54 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0
(Enter /usr/local/intel/g03/l202.exe)
Input orientation:
-----
Center  Atomic  Atomic  Coordinates (Angstroms)
Number  Number  Type    X          Y          Z
-----
1      6      0      0.000000  0.000000  0.124085
2      6      0      0.000000  0.000000  1.325915
3      1      0      0.000000  0.000000  -0.929867
4      1      0      0.000000  0.000000  2.379867
-----
Distance matrix (angstroms):
      1      2      3      4
1  C  0.000000
2  C  1.201830  0.000000
3  H  1.053952  2.255782  0.000000
4  H  2.255782  1.053952  3.309734  0.000000
Stoichiometry C2H2
Framework group D*H[C*(HC.CH)]
Deg. of freedom 2
Full point group D*H NOp 8
Largest Abelian subgroup D2H NOp 8
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  0.600915
2      6      0      0.000000  0.000000  -0.600915
3      1      0      0.000000  0.000000  1.654867
4      1      0      0.000000  0.000000  -1.654867
-----
Rotational constants (GHZ): 0.000000 35.6241736 35.6241736
Leave Link 202 at Wed Feb 2 22:16:54 2005, MaxMem= 12000000 cpu: 0

```

以下は、分子軌道を出力した場合のアウトプットの例です。分子軌道を構造と照らし合わせて確認する際は、必ず Standard orientation を用いて下さい。

最もエネルギーが低い分子軌道から順に並んでいる。'O'は、被占有軌道を示す。軌道のエネルギーの単位は、hartree(a.u.)。

軌道の係数

'V'は、空軌道を示す

7がHOMO、8がLUMO。

		Alpha virt. eigenvalues --				
		0.17569	0.17569	0.24127	0.34838	0.36402
		Alpha virt. eigenvalues --				
		0.46291	0.46291	0.59751	0.63536	0.63536
		Alpha virt. eigenvalues --				
		0.65932	1.11022	1.24245	1.53388	1.79971
Molecular Orbital Coefficients						
		1	2	3	4	5
		(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O	(SGU)--O	(SGG)--O
EIGENVALUES --		-11.25966	-11.25594	-1.04247	-0.76721	-0.68435
1	1 C 1S	0.70597	0.70666	-0.17790	-0.11579	-0.00564
2	2S	0.00337	0.00265	0.35234	0.22782	0.04181
3	3S	0.00011	-0.00117	0.20212	0.17433	0.08433
4	4PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	4PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6	4PZ	-0.00089	0.00021	-0.18322	0.26268	0.43819
7	5PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8	5PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
9	5PZ	0.00042	0.00056	0.03762	0.03706	0.04531
10	2 C 1S	0.70597	-0.70666	-0.17790	0.11579	-0.00564
11	2S	0.00337	-0.00265	0.35234	-0.22782	0.04181
12	3S	0.00011	0.00117	0.20212	-0.17433	0.08433
13	4PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
14	4PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
15	4PZ	0.00089	0.00021	0.18322	0.26268	-0.43819
16	5PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
17	5PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
18	5PZ	-0.00042	0.00056	-0.03762	0.03706	-0.04531
19	3 H 1S	0.00053	0.00046	0.08301	0.21636	0.21091
20	2S	-0.00023	-0.00029	0.00136	0.10562	0.11519
21	4 H 1S	0.00053	-0.00046	0.08301	-0.21636	0.21091
22	2S	-0.00023	0.00029	0.00136	-0.10562	0.11519
		6	7	8	9	10
		(PIU)--O	(PIU)--O	(PIG)--V	(PIG)--V	(SGU)--V
EIGENVALUES --		-0.41483	-0.41483	0.17569	0.17569	0.24127
1	1 C 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.10542
2	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.03337
3	3S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	3.36251
4	4PX	0.00000	0.48954	0.00000	0.37783	0.00000
5	4PY	0.48954	0.00000	0.37783	0.00000	0.00000
6	4PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10938
7	5PX	0.00000	0.17147	0.00000	0.97979	0.00000
8	5PY	0.17147	0.00000	0.97979	0.00000	0.00000
9	5PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-2.08745
10	2 C 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10542
11	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.03337
12	3S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-3.36251
13	4PX	0.00000	0.48954	0.00000	-0.37783	0.00000
14	4PY	0.48954	0.00000	-0.37783	0.00000	0.00000
15	4PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.10938
16	5PX	0.00000	0.17147	0.00000	-0.97979	0.00000
17	5PY	0.17147	0.00000	-0.97979	0.00000	0.00000
18	5PZ	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-2.08745
19	3 H 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.04513
20	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.25608
21	4 H 1S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.04513
22	2S	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-0.25608
		11	12	13	14	15
		(SGG)--V	(SGU)--V	(PIU)--V	(PIU)--V	(SGG)--V
EIGENVALUES --		0.34838	0.36402	0.46291	0.46291	0.59751
1	1 C 1S	0.03166	-0.05379	0.00000	0.00000	-0.00461
2	2S	0.03717	0.20439	0.00000	0.00000	-0.61720
3	3S	-0.42287	-0.57117	0.00000	0.00000	3.56238
4	4PX	0.00000	0.00000	-0.61030	0.00000	0.00000
5	4PY	0.00000	0.00000	0.00000	-0.61030	0.00000
6	4PZ	-0.51539	-0.04236	0.00000	0.00000	-0.01001
7	5PX	0.00000	0.00000	0.64194	0.00000	0.00000

次に、振動数計算のアウトプットの例を示します。HF レベルで計算された振動数は、電子相関を無視したことによって誤差が含まれています。通常、経験的因子 0.8929 でスケールします(計算に用いた手法と基底関数に依存します)。基準振動を構造と照らし合わせて確認する際は、必ず、Standard orientation を用いて下さい。

振動数。
小さい値から順に並んでいる。振動数の数は、非直線型分子では、3N-6 個。直線型分子では、3N-5 個。遷移状態構造では、虚の振動数が1つ存在する。それは、負の値で1つ目に示される。

基準振動

IR 強度

```

3.11937841D-16 3.46126776D-16 2.94083714D+01
HyperPolar =-3.84397494D-15-1.02236404D-15-1.28132498D-15
-3.06709211D-15-3.98125103D-07 1.82144239D-30
-3.98125016D-07-3.91711609D-15-3.45700328D-15
9.10045211D-07
Full mass-weighted force constant matrix:
Low frequencies --- 0.0009 0.0010 0.0010 25.6409 25.6409 840.6809
Low frequencies --- 840.6809 886.9598 886.9598
Diagonal vibrational polarizability:
5.3537081 5.3537081 0.1789528
Diagonal vibrational hyperpolarizability:
0.0000000 0.0000000 -0.0000001
Harmonic frequencies (cm**1), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering
activities (A**4/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized
incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A),
and normal coordinates:
1 2 3
PIG PIG PIU
Frequencies -- 840.6809 840.6809 886.9598
Red. masses -- 1.5660 1.5660 1.0848
Frc consts -- 0.6521 0.6521 0.5028
IR Inten -- 0.0000 0.0000 156.5055
Raman Activ -- 13.8163 13.8163 0.0000
Depolar (P) -- 0.7500 0.7500 0.0000
Depolar (U) -- 0.8571 0.8571 0.0000
Atom AN X Y Z X Y Z X Y Z
1 6 0.16 -0.03 0.00 0.03 0.16 0.00 0.06 0.00 0.00
2 6 -0.16 0.03 0.00 -0.03 -0.16 0.00 0.06 0.00 0.00
3 1 -0.68 0.13 0.00 -0.13 -0.68 0.00 -0.70 -0.01 0.00
4 1 0.68 -0.13 0.00 0.13 0.68 0.00 -0.70 -0.01 0.00
4 5 6
PIU SGG SGU
Frequencies -- 886.9598 2168.8206 3621.4709
Red. masses -- 1.0848 3.7438 1.0848
Frc consts -- 0.5028 10.3754 8.3826
IR Inten -- 156.5055 0.0000 87.2118
Raman Activ -- 0.0000 82.8614 0.0000
Depolar (P) -- 0.0000 0.2521 0.0000
Depolar (U) -- 0.0000 0.4026 0.0000
Atom AN X Y Z X Y Z X Y Z
1 6 0.00 0.06 0.00 0.00 0.00 0.35 0.00 0.00 0.06
2 6 0.00 0.06 0.00 0.00 0.00 -0.35 0.00 0.00 0.06
3 1 0.01 -0.70 0.00 0.00 0.00 0.61 0.00 0.00 -0.70
4 1 0.01 -0.70 0.00 0.00 0.00 -0.61 0.00 0.00 -0.70
7
SGG
Frequencies -- 3731.7252
Red. masses -- 1.2369
Frc consts -- 10.1487
IR Inten -- 0.0000
Raman Activ -- 52.8307
Depolar (P) -- 0.1791
Depolar (U) -- 0.3038
Atom AN X Y Z
1 6 0.00 0.00 -0.10
2 6 0.00 0.00 0.10
3 1 0.00 0.00 0.70

```

4-2. Post-HF 法のアウトプットの例

エネルギーは、太字の値を読み取って下さい。CCSD(T)計算の場合の HF、MP2、MP4 レベルのエネルギーは、QCISD(T)計算の場合と同様に表示されます。

~~~~~B3LYP~~~~~

Cycle 10 Pass 1 IDiag 1:  
E= -264.994454098869 Delta-E= -0.000000030125 Rises=F Damp=F  
DIIS: error= 4.06D-06 at cycle 3 NSaved= 3.  
NSaved= 3 IEnMin= 3 EnMin= -264.994454098869 IErMin= 3 ErrMin= 4.06D-06  
ErrMax= 4.06D-06 EMaxC= 1.00D-01 BMatC= 1.55D-09 BMatP= 2.35D-08  
IDIUse=1 WtCom= 1.00D+00 WtEn= 0.00D+00  
Coeff-Com: 0.477D-01 0.165D+00 0.787D+00  
Coeff: 0.477D-01 0.165D+00 0.787D+00  
Gap= 0.333 Goal= None Shift= 0.000  
RMSDP=6.40D-07 MaxDP=1.13D-05 DE=-3.01D-08 OVMax= 1.82D-05  
  
**SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -264.994454099** A.U. after 10 cycles  
Convg = 0.6402D-06 -V/T = 2.0062  
S\*\*2 = 0.0000  
KE= 2.633545395311D+02 PE=-8.706351510669D+02 EE= 2.191671783005D+02  
Leave Link 502 at Fri Feb 18 16:27:30 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 6.5  
(Enter /usr/local/intel/g03/l601.exe)  
Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

~~~~~QCISD(T)~~~~~

SCF Done: E(RHF) = -263.651963621 A.U. after 9 cycles
Convg = 0.9702D-06 -V/T = 2.0021
S**2 = 0.0000
KE= 2.630939383301D+02 PE=-8.697877028106D+02 EE= 2.199228217226D+02
Leave Link 502 at Tue Feb 1 22:01:46 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 0.7
(Enter /usr/local/intel/g03/l801.exe)
Windowed orbitals will be sorted by symmetry type.
ExpMin= 1.61D-01 ExpMax= 5.48D+03 ExpMxC= 8.25D+02 IAcc=1 IRadAn= 1 AccDes=
1.00D-06
HarFok: IExCor= 205 AccDes= 1.00D-06 IRadAn= 1 IDoV=1
ScaDFX= 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
Largest valence mixing into a core orbital is 1.05D-04
Largest core mixing into a valence orbital is 3.56D-05
Range of M.O.s used for correlation: 5 66
NBasis= 66 NAE= 16 NBE= 16 NFC= 4 NFV= 0
NROrb= 62 NOA= 12 NOB= 12 NVA= 50 NVB= 50
Leave Link 801 at Tue Feb 1 22:01:48 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 0.0
(Enter /usr/local/intel/g03/l804.exe)
Closed-shell transformation, MDV= 120000000 ITran=7 ISComp=1.
Estimate disk for full transformation 14977305 words.
Compute canonical integrals, LenV= 113807656.

Symmetry not used in FoFDir.

MinBra= 0 MaxBra= 2 Meth= 1.

IRaf= 0 NMat= 1 IRICut= 1 DoRegI=T DoRafI=F ISym2E= 0 JSym2E=0.

SymMOI: orbitals are not symmetric.

Spin components of T(2) and E(2):

alpha-alpha T2 = 0.2527328216D-01 E2= -0.8993808488D-01
alpha-beta T2 = 0.1308691207D+00 E2= -0.4734170676D+00
beta-beta T2 = 0.2527328216D-01 E2= -0.8993808488D-01

ANorm= 0.1086929476D+01

E2= -0.6532932374D+00 **EUMP2= -0.26430525685887D+03**

Leave Link 804 at Tue Feb 1 22:02:18 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 2.6

(Enter /usr/local/intel/g03/1913.exe)

CIDS: MDV= 120000000.

Using DD3R+UMP44R for 1st iteration, S=T.

Using DD4RQ for 2nd and later iterations.

Quadratic Configuration Interaction with triples (QCISD(T))

=====
Iterations= 50 Convergence= 0.100D-06

Iteration Nr. 1

MP4(R+Q)= 0.90506011D-02

Maximum subspace dimension= 5

Norm of the A-vectors is 1.0118734D+00 conv= 1.00D-05.

RLE energy= -0.6460489694

E3= -0.17251018D-02 EUMP3= -0.26430698196D+03

E4(DQ)= -0.33435682D-02 UMP4(DQ)= -0.26431032553D+03

E4(SDQ)= -0.11528370D-01 **UMP4(SDQ)= -0.26431851033D+03**

VARIATIONAL ENERGIES WITH THE FIRST-ORDER WAVEFUNCTION:

Iteration Nr. 13

Norm of the A-vectors is 6.3350125D-06 conv= 1.00D-05.

RLE energy= -0.6673918856

DE(Corr)= -0.66739187 E(CORR)= -264.31935549 Delta=-5.38D-08

NORM(A)= 0.10974632D+01

Largest amplitude= 7.49D-02

T4(AAA)= -0.59645460D-03

T4(AAB)= -0.96846489D-02

T5(AAA)= 0.70391866D-04

T5(AAB)= 0.91980038D-03

Time for triples= 39.87 seconds.

T4(QCISD)= -0.20562207D-01

T5(QCISD)= 0.39607690D-02

QCISD(T)= -0.26433595693D+03

Leave Link 913 at Tue Feb 1 22:15:28 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 66.1

(Enter /usr/local/intel/g03/1601.exe)

Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

~~~~~CCSD(T)~~~~~

Iteration Nr. 12

\*\*\*\*\*

Norm of the A-vectors is 6.4286487D-06 conv= 1.00D-05.  
RLE energy= -0.6648894482  
DE(Corr)= -0.66488942 E(CORR)= -264.31685305 Delta=-7.32D-08  
NORM(A)= 0.10962007D+01  
Largest amplitude= 7.34D-02  
T4(AAA)= -0.57146365D-03  
T4(AAB)= -0.94255251D-02  
T5(AAA)= 0.64823175D-04  
T5(AAB)= 0.85858518D-03  
Time for triples= 39.66 seconds.  
T4(CCSD)= -0.19993977D-01  
T5(CCSD)= 0.18468167D-02  
**CCSD(T)= -0.26433500021D+03**  
Leave Link 913 at Tue Feb 1 22:27:05 2005, MaxMem= 120000000 cpu: 75.8  
(Enter /usr/local/intel/g03/l601.exe)  
Copying SCF densities to generalized density rwf, ISCF=0 IROHF=0.

~~~~~

5. LINUX の操作法

以下の操作は、‘ターミナル’画面上で行います。

※‘ターミナル’画面を開くには、画面上部のメニューバーから、‘アプリケーション—システムツール—GNOME端末’を選択して下さい。

※2つ目の‘ターミナル’画面を開くには、‘ターミナル’画面のメニューバーから、‘ファイル—端末を開く—default’を選択して下さい。

※‘ターミナル’画面を閉じるには、‘ターミナル’画面上で、exit+ returnとして下さい。

5-1. Linuxのコマンド

Linux 上にディレクトリーやファイルを作成、消去したりするための必要最低限のコマンドを以下に示します。

csh + return	C shell に移行します
ls + return	カレントディレクトリーのファイルの表示 します
vi [file名] + return	ファイルを作成します
cp [file名1] [file名2] + return	ファイルをコピーします
mv [file名1] [file名2] + return	ファイルを移動します
rm [file名] + return	ファイルを削除します
mkdir [directory名] + return	ディレクトリーを作成します
rmdir [directory名] + return	ディレクトリーを削除します
cd [directory名] + return	指定したディレクトリーに移行します

※ディレクトリー(フォルダ)の作成、ファイルのコピー・削除など、Windows と同様の要領で、ログインした OS 画面上で行ってかまいません。「演習を始める前に」を参照して下さい。

下記のコマンドは、C shell 上で使用できるように特別に用意してあります。C shell に移行するためには、上記したように、csh + enterとタイプします。ファイル x を

作成し下記のコマンドを実行すると、自動的にファイル x.out が生成し、その中に実行結果が表示されます。

- az98: アウトプットの構造を MOLDEN で表示するためのファイルの作成、あるいは、次の計算で使用する際、 用います。アウトプットから Standard orientation の Cartesian coordinate 部分をピックアップし、ファイル x にコピーして実行します。MOLDEN で表示するためには、最初の行に総原子数、2 行目に空行を入れ、3 行目から Cartesian coordinate とします。
- irc: irc 計算のアウトプットに含まれるエネルギーと構造を MOLDEN で表示するためにピックアップします。アウトプットファイルをファイル x にコピーして実行します。
- e: アウトプットの Hartree-Fock エネルギーを表示する。構造最適化の場合、最適化構造のエネルギーは、最後の行に表示される。実行の仕方は、e {アウトプットのファイル名} + `return`。
- f: 最適化構造の進行状況を確認する際、用いると便利。各ステップでのエネルギーグラジエントの最大値が表示される。この値が順調に小さくなっているかどうか、構造最適化が順調に進んでいるかどうかの一つの目安になる。実行の仕方は、f {アウトプットのファイル名} + `return`。

5-2. vi エディターのコマンド

Linux 上のファイルの中身の編集を vi エディターで行います。vi 'file name' +`return` とした後、次のコマンドを用いてテキストの編集を行います。i で編集（挿入）モードになります。編集（挿入）モードから抜けるためには、`ECS` キーを押します。ここでは、必要最低限のコマンドを示します。

※ **Gaussian03** のインプットファイルは、テキストエディタで編集してかまいません。画面上部のメニューバーの中の'アプリケーション→アクセスサリー→GNOME テキスト・エディタ'を使用すると便利でしょう。アウトプットの内容を見たり検索することもできます。

※ vi エディターでアウトプットの内容を見たり検索する場合には、次

の'Movement コマンド'と'その他のコマンド'が便利です。

◎ Movement コマンド

/pattern: pattern の検索をファイルの最初から行います。

?pattern: pattern の検索をファイルの最後から行います。

nG: n 行目に移動。:n も同様。

G: 最後の行に移動

◎ Editing コマンド

i: カーソルの前からテキストを挿入 (編集 (挿入) モードになる)

a: カーソルの後からテキストを挿入

x: キャラクターの消去

R: キャラクターの上書き

o: カーソルの下に新たに行を作成

O:カーソルの上に新たに行を作成

cc: カーソルのある行のテキストを消去し、新たにテキストを書く

dd: カーソルのある行の消去

:=:カーソルが何行目にあるかを知る

:10,20d: 10-20 行目を消去。数字を変更して使用。

:10,\$d: 10 行目から最終行までを消去。数字を変更して使用。

:r 'file name': あるファイルの中身をそのままカーソルの位置に挿入

:10l: カーソルをその行の 10 文字右へ移動。数字を変更して使用。

:10h:カーソルをその行の 10 文字左へ移動。数字を変更して使用。

:0:カーソルをその行の最初に移動。

◎ Exit コマンド

:w: 保存

:w!: 強制保存

:q: 終了

:q!: 作業中の編集を保存せず終了

:wq:保存と終了

◎ その他のコマンド

^B: ウィンドウを前へスクロールする。

^F: ウィンドウを後へスクロールする

5-3. 分子可視化ソフト MOLDEN の起動

次のようにします。

molden +

5-4. ジョブのサブミットの仕方

<仕方 1>

g03 <in> out & + ジョブをサブミットする。in、out には、それぞれインプットファイル名、アウトプットファイル名を入れる。

jobs + ジョブの状況を見る。Running であれば実行中、Done であれば終了。

kill %1 + 実行中のジョブを中止する。%1 の数字は実行中のジョブの番号を示しているので jobs コマンドで確認の上、中止したいジョブの番号を指定する。

<仕方 2>

g03.sh & + ジョブをサブミットする (g03.sh ファイルの中の'xxx.in'部分にインプットファイル名、'xxx.out'部分にアウトプットファイル名を入れる)。

jobs + ジョブの実行状況を見る。Running であれば実行中、Done であれば終了。

kill %1 + 実行中のジョブを中止する。%1 の数字は実行中のジョブの番号を示しているので jobs コマンドで確認し、中止したいジョブの番号を指定する。

<仕方 3 (NabitT のマシンを使用する場合)>

bsub g03.sh ジョブをサブミットする (g03.sh の中の'xxx.in'部分にインプットファイル名、xxx.out'部分にアウトプットファイル名を入れる)。

bjobs -u [ユーザ名] ジョブの実行状況を見る (K shell 上で'b+'とタイプすると全てのジョブの実行状況を見ることができるよう設定し

である。 K shell への移行する場合は、ksh + enter とタイプする。 .

bkill [ジョブ ID] ジョブを中止する。ジョブ ID は、bjobs コマンドで確認する。

(g03.sh ファイル)

```
export GAUSS_EXEDIR=/usr/local/intel/g03
export GAUSS_SCRDIR=/scr/guestXX/            ← guest番号を入れる
export GAUSS_ARCDIR=/scr /guestXX/         ← guest番号を入れる
#
$GAUSS_EXEDIR/g03 < xxx.in > xxx.out       ← インพุットファイル名とアウトプッ
#                                             トファイル名を入れる
```

6. Gaussian03 の計算結果を MOLDEN で表示する

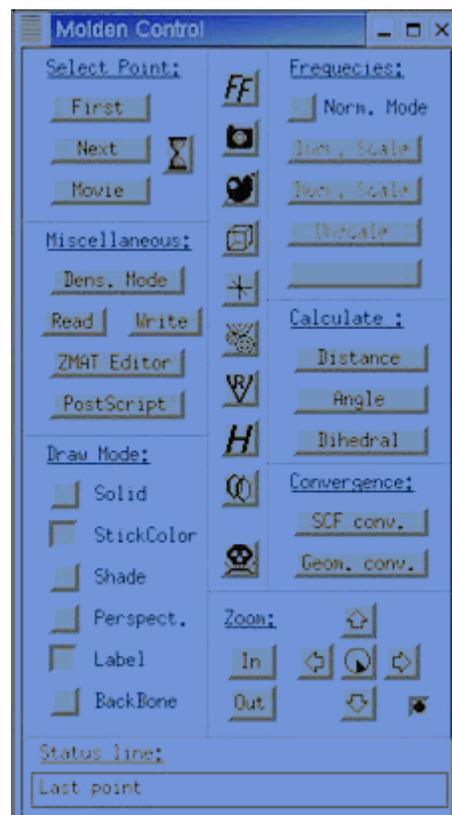
以下の解説と表示例を参考に、サンプルとして用意されているエチレンおよびホルムアルデヒドのアウトプットを用い、MOLDENで表示して下さい。

【Gaussian03 の計算結果を MOLDEN で表示する(1)】

Control 画面の[Read]をクリックし、Gaussian03 のアウトプットファイルを読み込みます。最初にメイン画面に表示される構造は initial の構造(すなわちインプットデータ)です(下の Status line:に First point と表示)。

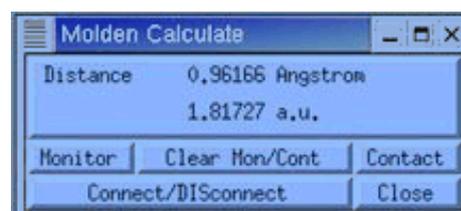
☆ [Update Directory]によりファイルの一覧が更新されます。同一ファイル名で計算した場合も必ずこのボタンをクリックすること。クリックしないとファイルの中味は更新されません。

(Gaussian03のアウトプットファイルのほか、GAMESS やMOPACのアウトプットファイル、PDBファイルなど種々のファイルを読み込むことができます。)



○最適化構造の表示と構造パラメータの表示 (インプットに必要なキーワード: opt)

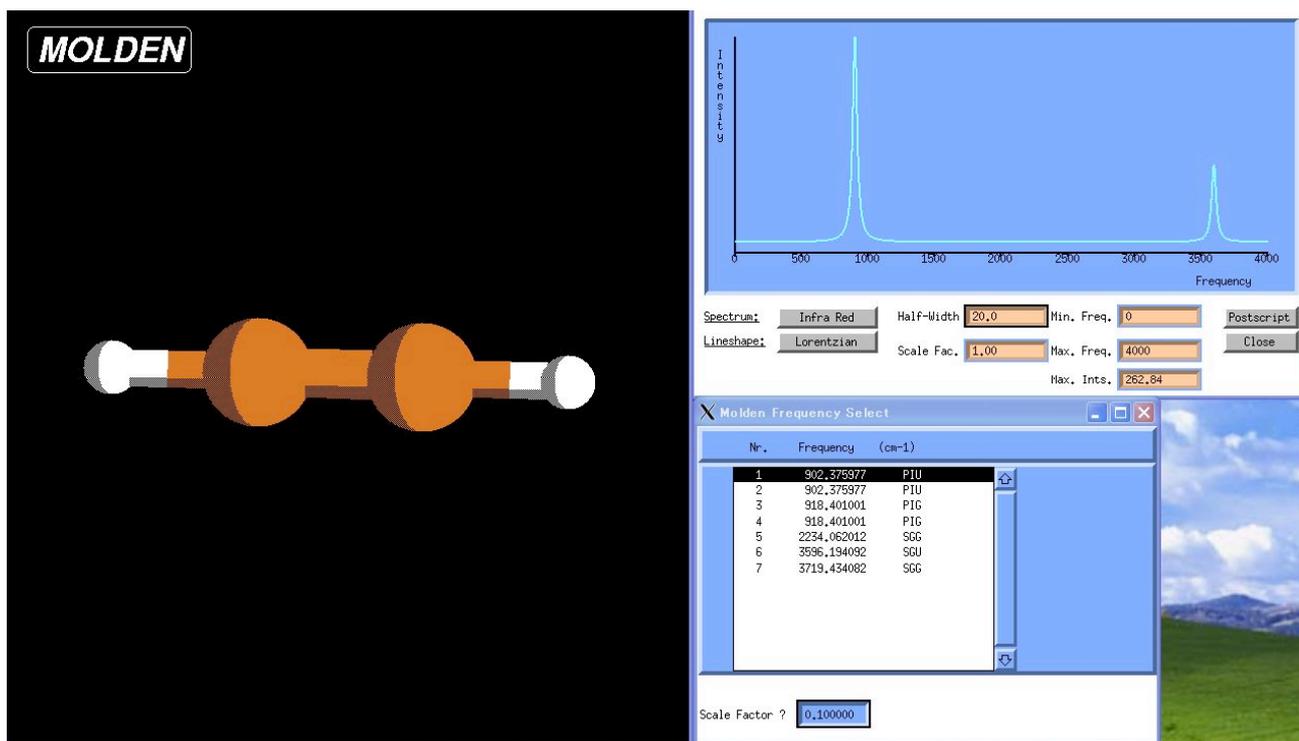
[Movie]または[Geom. conv.]で最終構造を表示させます(下の Status line:に Last point と表示される)。[Distance]、[Angle]、[Dihedral]を選択する。原子を指定すると、Molden Calculateウィンドウ(右図)に数値が表示されます。[Monitor]で、メイン画面への数値表示が可能(ただし[Distance]のみ)。



※ [Movie]ではアウトプットに記述されている全ての座標を順に表示する。計算時のオプションの組み合わせによっては最終構造=最適化構造とはなっていない場合もあるので、アウトプットを見て確認する。

○振動数の表示と基準振動のアニメーション表示(インプットに必要なキーワード: freq)

[Norm. Mode]で計算スペクトルと波数値が表示される(下図)。ピークまたは波数値をクリックすると分子振動の様子を見ることができる。Control画面の左上の砂時計で振動の速度を変えられる。



Control画面Norm. Modeを選択した画面

分子は、「Draw mode:」 — 「Solid」 — 「Ball&Stick」を選択するとよい。

右上に赤外(IR)スペクトルが表示される。右下に振動数が表示される。アセチレンの場合は7個である。単位は、 cm^{-1} である。基準振動の数は次のように計算する

$$3N-6 \text{ (非直線型分子)} \quad (1)$$

$$3N-5 \text{ (直線型分子)} \quad (2)$$

N: 原子数

アセチレンの場合は、直線型分子なので、式(2)で計算する。

★振動数を順にクリックし、どのような振動なのかを確認して下さい。伸縮振動(CH)は大きい値を、変角振動は小さい値を示します。

★遷移状態の場合は、虚の振動数をもつ基準振動が一つ存在します。

【Gaussian03の計算結果をMOLDENで表示する(2)】

○ 分子軌道（等高線図、立体図）・等電子密度面・静電ポテンシャル（等高線図、等電子密度面に投影したマップ）などの表示(インプットに必要なキーワード: ginput, pop=full)

※構造最適化での多段階ジョブのアウトプットファイルをそのまま読み込むと、軌道エネルギー・電子密度などは、初期構造の数値を用いて表示してしまい、最適化構造についての表示をしません。構造最適化を行う場合は、pop と freq キーワードを同時に用いないで下さい。軌道エネルギー・電子密度などの計算と振動数計算のどちらかは別途行って下さい。ただし、この問題の対処もあります（対処方法は、8章を参照）。シングルポイントの計算では問題ありません。

分子軌道の形・等電子密度面などのプロットは、右図の Dens.Mode 画面で行います。

(Mol. Mode: をクリックすると、Dens. Mode から初めのControl画面に戻ります。)

◎ 分子軌道・等電子密度面・静電ポテンシャル等高線図を表示する

Plot Function: と Plot Mode: の組み合わせで表示方法を決定します。[PlotPlane] で表示に関する設定を行うことができます。

・ Plot Function:

1. Orbital、HOMO、LUMO

分子軌道の形を表示する。[Orbital]の場合は軌道エネルギーの表が別ウィンドウで表示されます。



Dens. Mode画面

エネルギーをクリックすると対応する分子軌道が表示されます。

2. Density

等電子密度面を表示する。[Orbital]に比べると表示するまでに少し時間がかかります。

3. Elec. Pot → True Electrostatic Pot.

静電ポテンシャル等高線図を表示する。[Orbital]や[Density]に比べると表示するまでにかなり時間がかかります。

• Plot Mode:

1. Euclid

オレンジ色の原子を含む平面の等高線図を表示します。メイン画面右にContour Valueも表示されます。[Step]で等高線間隔の変更ができます。

2. 3D, 3D-X

Euclidのプロットを3Dで表示します。プロット対象となる平面はEuclidと同じ。

3. Space

入力したContour Valueからなる等値面を表示します。[Euclid]などに比べると表示するまでに時間がかかります。

• PlotPlane

プロットの基準となる平面(プロット平面)の設定やプロット画面の大きさの変更ができます。別ウィンドウが現れるので、そこにコマンドを入力して設定・変更を行います。

1. plane=(atom1, atom2, atom3)

プロット平面をatom1-3の3原子を通る平面に変更する。入力時に括弧が必要。例:
plane=(1,3,4)

2. edge=数値

プロット画面を入力した数値の大きさに拡大または縮小する。軌道などがプロット

画面からはみ出してしまうときなどに用います。例: edge=10.0

3. align

分子の中心をプロット画面の中心にします。

4. center=atom1 または center=(x座標, y座標, z座標)

プロット画面の中心を atom1 の座標、または入力した座標に変更します。座標入力の場合は括弧が必要。例: center=3, center=(0.0,0.5,-0.5)

5. lift=数値

プロット画面を入力した数値分だけ平行移動させる。例: lift=-1.0

6. phase

分子軌道の符号を逐にする。

◎補足説明

1. Miscellaneous:

Maxi/Mini: プロットの極大・極小値を表示する

Mol. Mode: Dens. Modeから初めのControl画面に戻る

2. Space subcomm.: [Space]についての補助

Fill: プロットの塗りつぶし

3. 3D subcommands: [3D]、[3D-X]についての補助

Incr. Scale: ピークの拡大

Decr. Scale: ピークの縮小

Contours: 等高線表示の有無

Molecule: 分子表示の有無

4. Contour subcomm.: 等高線表示についての補助

Step: 等高線の間隔の設定

Cut: 最大値×cut値までの等高線を表示

◎ 等電子密度面における静電ポテンシャルマップを表示する

Control 画面にある  の[True Electrostatic Pot.]で作成する。Van der Waals 半

径上と等電子密度面上の2種類があります。等電子密度面上を選択した場合、Isodensity Window で格子の大きさと数、および電子密度の値を入力し、OK をクリックすると、しばらくして(計算後)静電ポテンシャルマップが表示されます。

※Grid Size の値を小さく、また Number of Points の値(最大 61)を大きくするほど、表示までの時間がかかります。

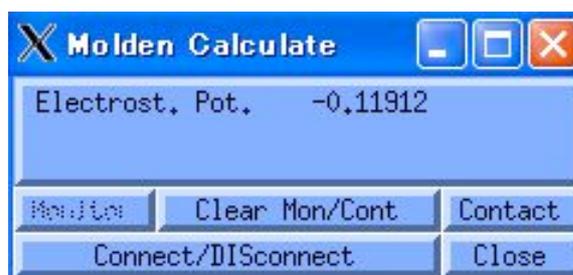
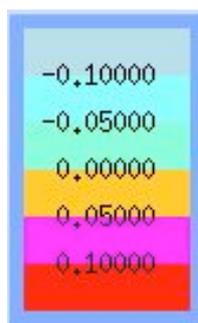
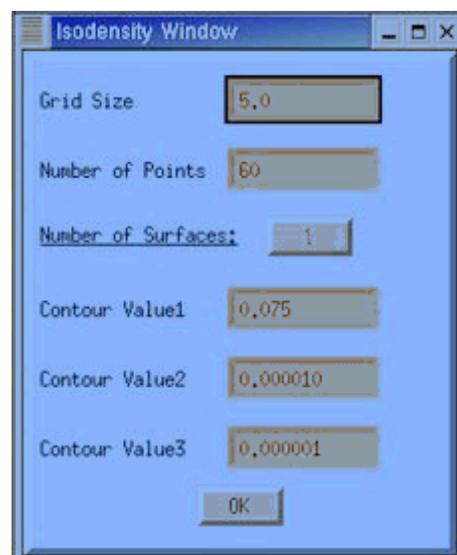
※電子密度は Contour value の値のみ有効。

※メイン画面右上の等高線値(下左図)をクリックすると、等高線のしきい値入力画面が出るので、それでしきい値の変更が可能。

※メイン画面上の等高線ををクリックすると、静電ポテンシャルの値が表示されます(下右図)。

※静電ポテンシャルマップは  の[SurfaceOFF]で削除できます。

※[Dens. Mode]にも  がありますが、これでは静電ポテンシャルマップは作成できません。

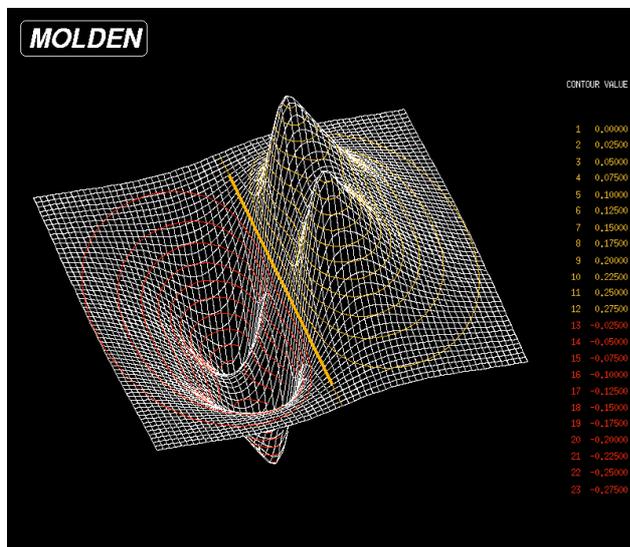


★グラフィック表示画面を gif 形式ファイルで保存する場合

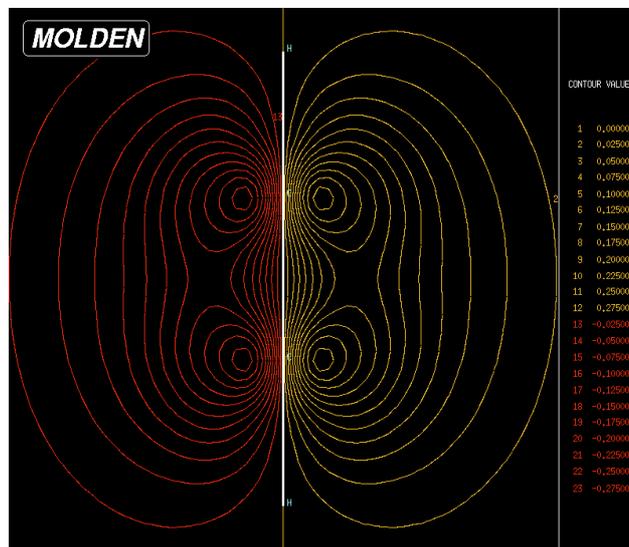
構造、分子軌道、静電ポテンシャルなど、gif 形式ファイルで保存し、レポート作成で使用して下さい。gif 形式ファイルを作成するには、Control 画面の  ボタンを押します(ボタンは必ず 2 度押して下さい。さもないとファイルを永遠作り続けます)。Control 画面に表示できるのは、構造だけです。分子軌道、静電ポテンシャルなどを保存したい場合は、「レポート作成の注意事項」を参照して下さい。

○ アセチレンの表示例

<分子軌道と静電ポテンシャル>



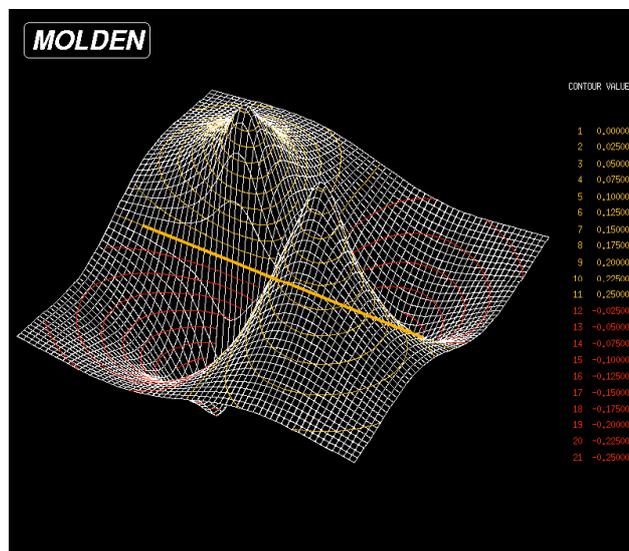
HOMO(3D を選択)



HOMO(Euclid を選択)



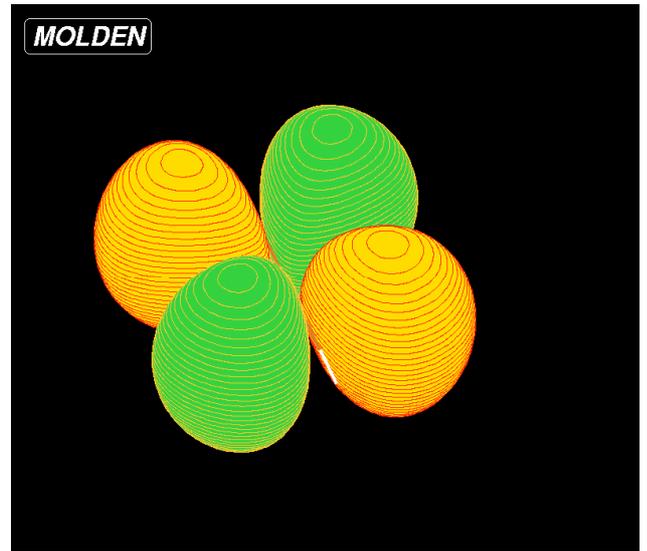
HOMO(Space を選択,
Contour value = 0.05)



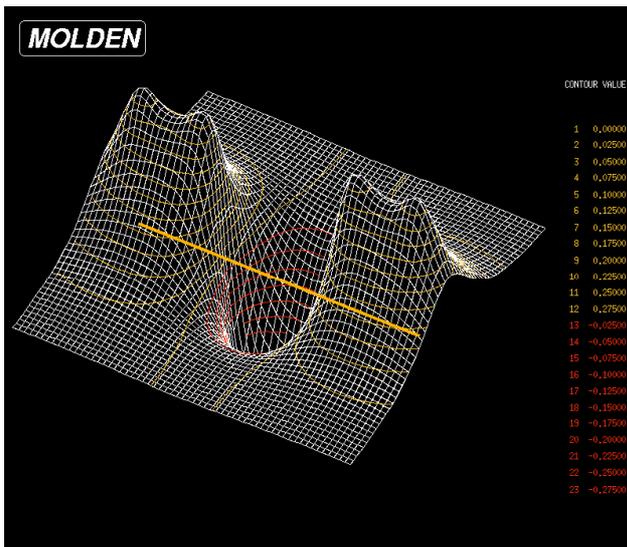
LUMO(3D を選択)



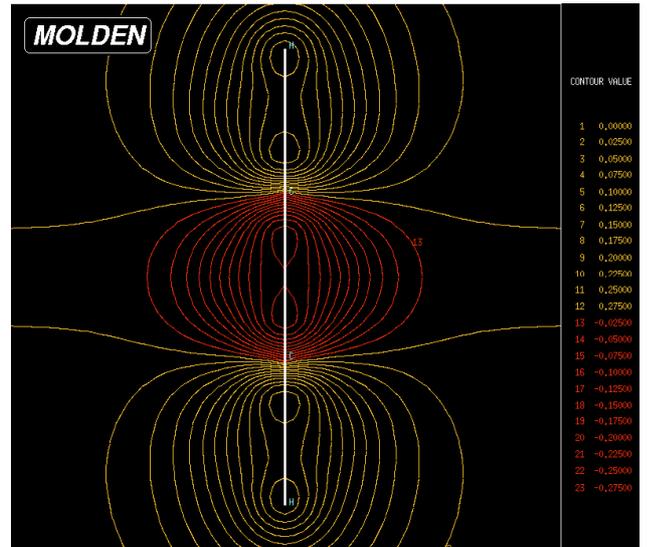
LUMO(Euclid を選択)



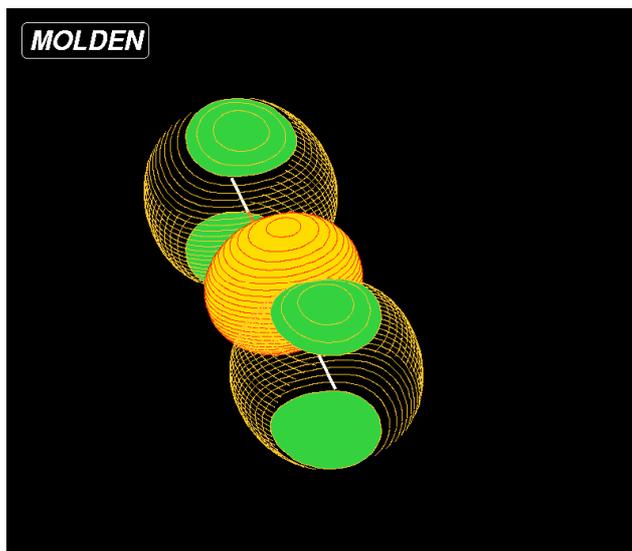
LUMO(Space を選択、
Contour value = 0.05)



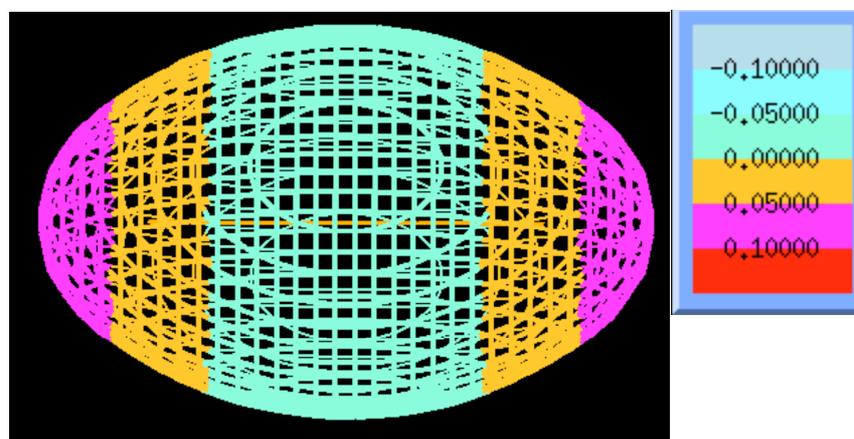
シグマ結合の占有軌道(3D を選択)
(orbital を選択すると分子軌道リストのウィンドウが現れるので分子軌道を選択する。)



シグマ結合の占有軌道(Euclid を選択)



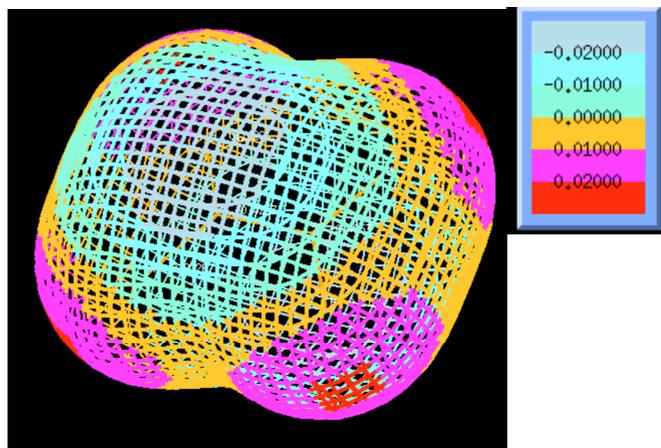
シグマ結合の占有軌道(Space を選択、
Contour value = 0.05)



等電子密度面に投影した静電ポテンシャル (Control
パネルで行う。ContourValue=0.05)

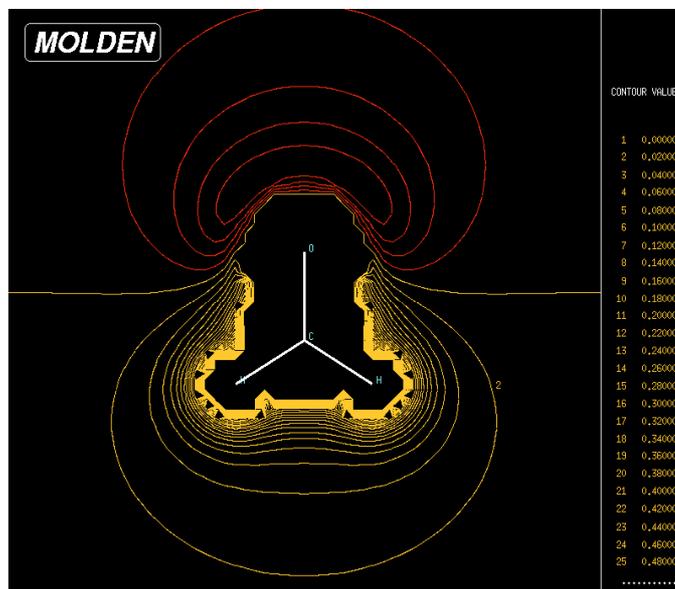
★パイ電子付近は大きい負の値を示しています。

○エチレンの例



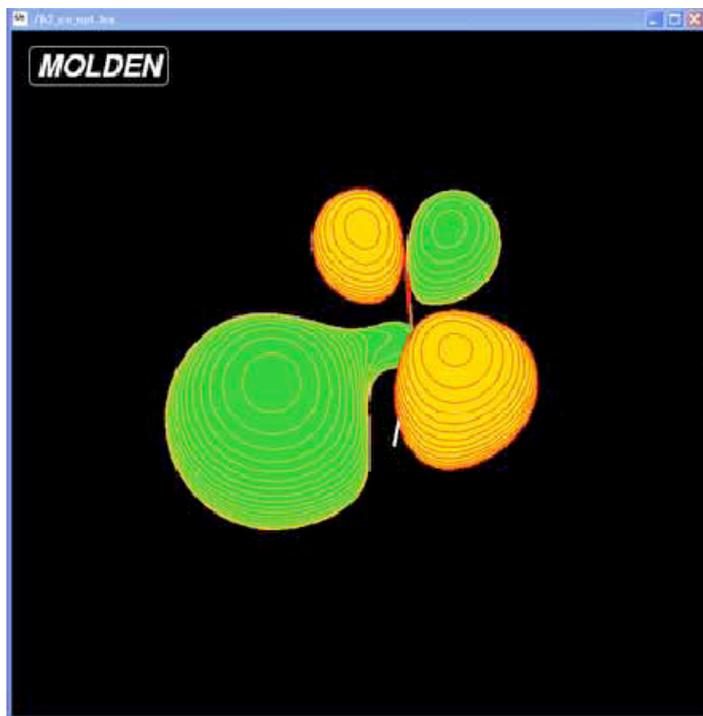
等電子密度面に投影した静電ポテンシャル
(Contour Value = 0.05) [HF/3-21G, 最適化構造]
★パイ電子付近は大きい負の値を示しています。

○ホルムアルデヒドの例

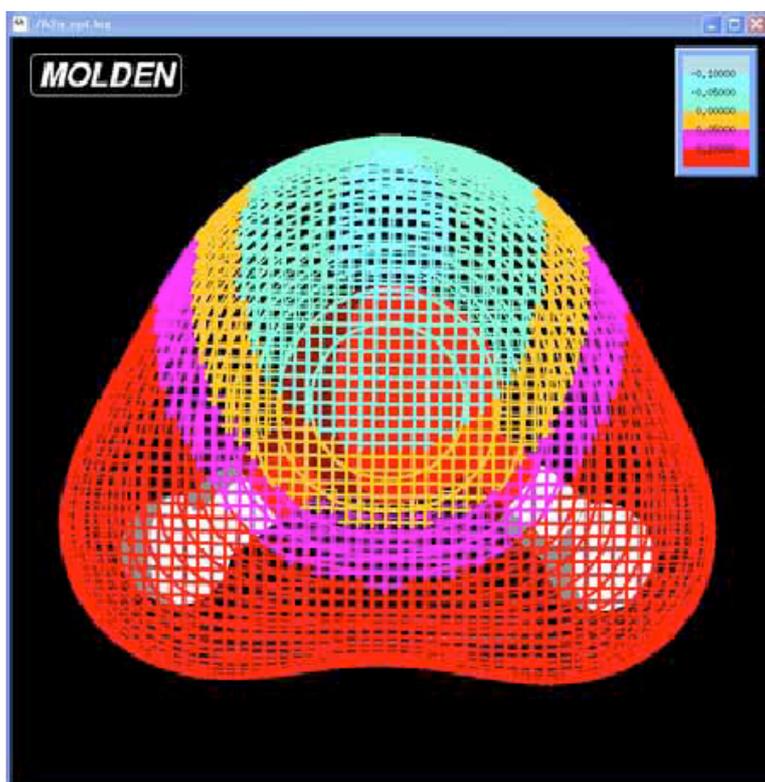
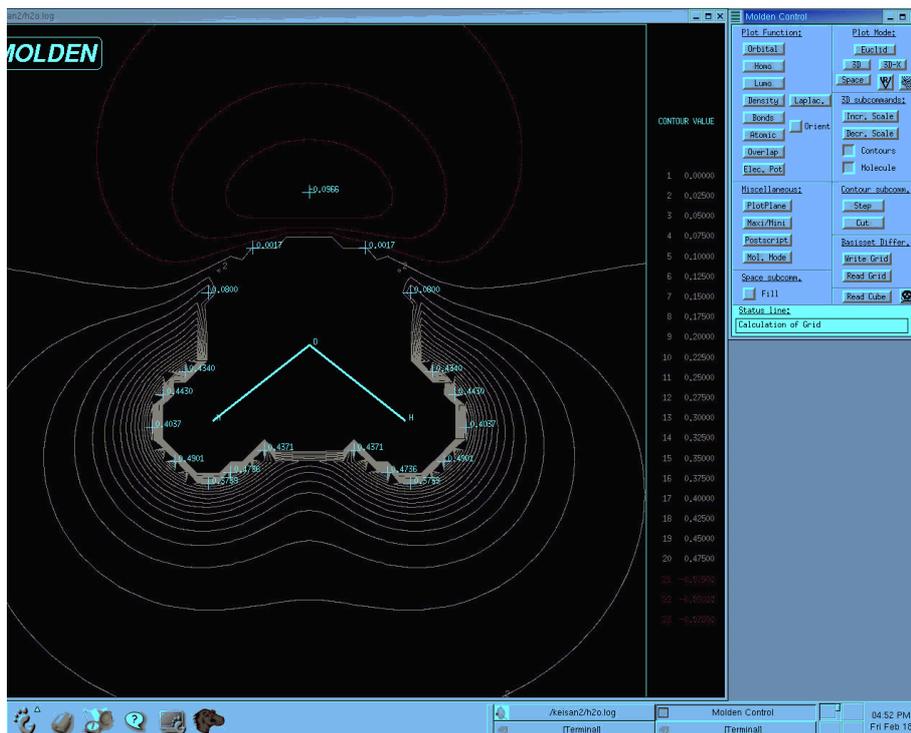


静電ポテンシャル [HF/3-21G, 最適的化構造] (「Dens. Mode」-「Elec. Pot」-「True Electrostatic Pot.」を選択し、「Euclid」で表示する。その後、「PlotPlane」で調整)
★酸素原子付近は大きい負の値を示しています。

○その他の例



表示例：H₂…COの遷移状態のHOMO(Contour value = 0.05)[MP2/6-311G(d,p),
最適化構造](上)、ベンゼンの等電子密度面(Contour value=0.05)の
立体図[B3LYP/6-31G(d,p), 最適化構造](下)

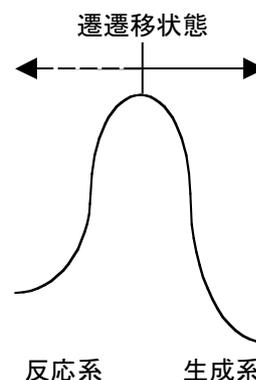


表示例: 水分子の静電ポテンシャルマップ(平面図(上)、等電子密度面(Contour value=0.05)における立体図(下))[MP2/6-31+G(d,p), 最適化構造]

【Gaussian03の計算結果をMOLDENで表示する(3)】

○IRC 計算の結果の表示(反応経路の追跡) (インプットに必要なオプション: irc)

反応経路の追跡は、固有反応座標(IRC)計算により行うことができます。IRC 計算では、ある反応の遷移状態の構造から反応系または生成系の構造に向かって、いくつかの点で計算を行います。IRC 計算で求められた各点の座標とエネルギーを読み込むことで、反応経路を見ることができます。しかし、IRC 計算のアウトプットファイルをそのまま読み込んでも、[Movie]、[Next]および[Geom.conv.]とした時、適切に表示されません。アウトプットから、IRC の各点の最適化構造とエネルギーを取り出す操作が必要となります。



授業では、irc というコマンドが設定してあります。これは、x というファイル名の IRC 計算のアウトプットファイルから最適化構造とエネルギーを抜き出し、x.out という MOLDEN 形式のファイルを作成するものです。あらかじめ IRC 計算のアウトプットファイルを x というファイル名にコピーしておいてください。5章を参照。

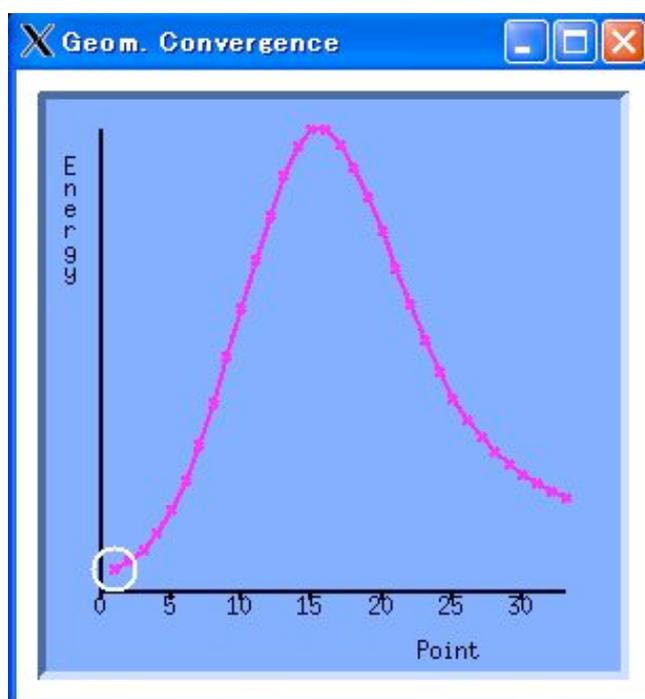
ただし、いくつか補完しなくてはならない点があります。

1. IRC 計算では、遷移状態から反応物側と生成物側にむかって2つの計算を行いますが、どちらの計算かはあらかじめ区別できません。'irc' コマンドで、2つのアウトプットから、IRCアニメーション用ファイルを作成して下さい。それぞれアニメーションにして、どちら方向の情報か確認し、反応物側から生成物側に向かうアニメーションができるよう、2つのファイルを1つのファイルにまとめてください。ここで、遷移状態から反応物側にむかう情報の後に遷移状態から生成物側にむかう情報をおきます。また、遷移状態から反応物側にむかう情報

は、反応物側から遷移状態にむかうよう情報を並べ替える必要があります

2. 作成したMOLDEN形式のファイルには、遷移状態の最適化構造とエネルギーは含まれていません。したがって、IRC計算の前に行った遷移状態計算のアウトプットから読み取ります(IRC計算のアウトプットには初期構造(=遷移状態)のエネルギーは出力されません)。アウトプットから構造を読み取る時は、5章の'az98'コマンドを用いて下さい。あるいは、IRC計算のインプットファイルのものを用いて下さい。

こうして修正したMOLDEN形式のファイルを読み込み、[Geom. conv.]をクリックとすると、下図のようなエネルギー曲線が描けます。これが、反応のエネルギー面(エネルギープロフィール)です。この状態で[movie]とすると、反応過程の構造変化と対応して、エネルギー変化をみることもできます。



※注意

IRC計算では、通常、エネルギー面上の反応物や生成物

まで到達せず、その手前で計算が収束しなくなり止まります。
したがって、出発点と終点は、反応物と生成物に対応していま
せん。

＜演習を始める前に＞

1. コンピュータの使用の際の注意事項

備え付けコンピュータの使用後は、画面上部のメニューバーから‘アクションーログアウト’を選択し、ログアウトして下さい。コンピュータの電源は、切らないで下さい。

2. ログインアカウントとデータ保存場所について

備え付けコンピュータのログインアカウント名は、‘XXXX’です。パスワードは‘XXXX’と入力して下さい。このパスワードはセキュリティー上、重要ですので、外部に漏れないように十分注意して下さい。

ログインしたら、‘/home/ensyu/’の中に計算結果などのデータを保存する各自のフォルダを作成して下さい（画面左上に‘ensyu’フォルダがあります）。マウスの右ボタンを押して、‘フォルダ作成’を選択すれば作成されます。フォルダの名前を変更する時は、マウスの右ボタンを押して‘名前の変更’を選択すれば変更できます。どの備え付けコンピュータからログインしてもこのフォルダは共通です。

3. ‘ターミナル’画面について

LINUX コマンドを使用する場合は、‘ターミナル’画面を開いて行って下さい。‘ターミナル’画面を開くには、画面上部のメニューバーから、‘アプリケーションーシステムツールーGNOME 端末’を選択して下さい。画面を開いたら、まず、**C シェルへ移行**して下さい。他のシェルでは、授業用に用意したコマンドが使いません。C シェルへの移行は、次のように行って下さい（5章参照）。

```
csh + return
```

この画面上で Gaussian03 の job を走らせます（5章参照）。

※‘ターミナル’画面で MOLDEN 起動後、‘ターミナル’画面で作業をしたい場合は、GNOME 端末の‘ファイルー端末を開くーdefault’を選択し、もう一つ画面を開いて下さい。

※‘ターミナル’画面を閉じるには、‘ターミナル’画面上で、exit+ returnとして下さい。

4. データのサンプルについて

Gaussian03 のエチレンとホルムアルデヒドのインプットとアウトプットのサンプルが 2006.sample.tar という名前で、~/ensyu/の下に置いてあります。各自のディレクトリーにコピーし、解凍して下さい。ファイルのコピーは、マウスの右ボタンを使って Windows 上と同様の要領で行うことができます。6 を参照して下さい。tar ファイルを解凍するには、まず、tar ファイルをダブルクリックして下さい。そうすると中味が表示されます。そして全てのファイルを選択し、ドラッグアウトして下さい。

また、'ターミナル'画面上で行う場合は、下記のように行って下さい。

```
コピー： cd + 
          cp 2006.sample.tar '各自のディレクトリー名/' + 
解凍：   cd '各自のディレクトリー名/' + 
          tar xvf 2006.sample.tar + 
```

irc 計算結果の MOLDEN 表示用ファイルのサンプルは、h2co.ts.631g.ircr.out.trj.all と h2co.ts.631g.ircf.out.trj.all という名前で、~/ensyu/の下に置いてあります。各自のディレクトリーにコピーして下さい。

5. MOLDEN の起動と終了

MOLDEN の起動と終了は、次のように行います。

起動：'ターミナル'を起動し、画面上で molden+とする。

終了：  ボタンを押す

6. ファイルの編集について

Gaussian03 のインプットファイルは、テキストエディタで編集してかまいません。画面上部のメニューバーの中の'アプリケーション-アクセサリ-GNOME テキスト・エディタ'を使用すると便利でしょう。アウトプットの内容を見たり検索することもできます。vi エディターでアウトプットの内容を見たり検索する場合には、5 章を参照して下さい。

また、ディレクトリー(フォルダ)の作成、ファイルのコピー・削除など、Windows 上と同様の要領で、ログインした OS 画面上で行ってかまいません。LINUX のコマンドを用いて行う場合は、5 章を参照して下さい。

次の操作を行う場合は、マウスの右ボタンを押してその操作を選択して下さい。

ファイルのコピー-----ファイルコピー+ファイル貼付け
(事前にファイルを選択しておく。)

フォルダの作成-----フォルダ作成

ファイル・フォルダの名前の変更-----名前の変更
(事前にファイルを選択しておく。)

7. StarSuite について

備え付けコンピュータには、StarSuite がインストールされています。画面上部のメニューバーの'アプリケーション-オフィス'の中に入っています。Microsoft 社の Word、Excel、PowerPoint など Office 製品に似た製品で、完全ではありませんが互換性を持っています。Writer が Word、Calc が Excell、Impress が PowerPoint に相当しています。その他、Draw(お絵描きソフト)といったソフトなどがあります。

8. 備え付けプリンターについて

備え付けプリンターは、後方の部屋に設置してあります。ネットワーク経由でこのプリンターに印刷できます。備え付けコンピュータからは、起動ソフトウェアでプリントを選択すれば印刷できます。

9. 電卓

画面上部のメニューバーの'アプリケーション-アクセサリ'の中にあります。

10. USB メモリーの使用について

作成したファイルを USB メモリーにコピーできます。USB メモリーを挿入した後、抜き取る前には、必ず、**Removable media** フォルダをクリックし、マウスの右ボタンを押して'アンマウント'を選択して下さい。

<レポート作成の注意事項>

- (1) 結合距離の単位は、Gaussian03 のアウトプットおよび MOLDEN で表示される Å を用い、小数点以下 3 桁まで示して下さい。
- (2) 結合角および二面角の単位は、Gaussian03 のアウトプットおよび MOLDEN で表示される degree を用い、小数点以下 1 桁まで示して下さい。
- (3) 振動数の単位は、Gaussian03 のアウトプットおよび MOLDEN で表示される cm^{-1} を用い、小数点以下 1 桁まで示して下さい。
- (4) 電荷は、小数点以下 3 桁まで示して下さい。(今回は必要ない)
- (5) 相対エネルギーは、指示された構造を基準(ゼロ)にし、求めてください。Gaussian03 のアウトプットおよび MOLDEN で表示されるエネルギーの単位は、a.u.(hartree) ですので、kcal/mol に変換して下さい。変換する際は、627.51 を掛けて下さい。相対エネルギーは、小数点以下 1 桁まで示して下さい。
- (6) 画面に表示された画像を書類作成に使用したい場合は、GIF 形式で保存するとよいでしょう。GIF 形式ファイルを作成するには、次の方法があります。(a)が便利です。

(a) GIMP を使用する。

- ・ 'グラフィックス-GIMP'を選択すると GIMP が起動します。
- ・ 'ファイル-取り込み-Screen Shot' を選択する。画像取り込みウィンドウが現れます。'Single Window'を選択します。'Select Window After'と 'Grab After'の設定はそのままでよい。
- ・ マウスカーソルが+マークに変わるので、取り込みたいウィンドウをクリックします。これ以前に、**取り込みたいウィンドウを最前面にだしておきます。**
- ・ 指定したウィンドウが取り込まれ (マウスカーソルは元に戻る)、取り込んだ画像が別ウィンドウに表示されます。それを保存したいときは、'ファイル→保存'とします (GIF, JPG などの形式で保存できます)。形式は、GIF を選択し、'エクスポート'ボタンをクリックします。

- ・ 取り込んだ画像上で、マウスで必要な範囲を選択します。
- ・ ‘編集－コピー’を選択します。
- ・ ‘ファイル→新規’を選択します。この際、サイズなどの変更はせず、OK ボタンを押します。
- ・ ‘編集－貼り付け’を選択すれば、コピーした部分が貼り付けられます。さきほどの要領で保存します。

(b) Control 画面の  ボタンを押す。

Home ディレクトリーに GIF ファイルが自動的に作成されます。これは、Mol.Mode 画面にしか使えません。Dens.Mode 画面には使えません。ボタンは 2 度押して必ず元に戻して下さい。元に戻さない限り無数の GIF ファイルを永遠と作り続けます。注意して下さい。

(c) active 画面を全面にし、’ターミナル’画面で次のようにタイプします。

```
import -frame xxx.gif
```

あるいは、active 画面を全面にする時間の余裕が必要なときは、

```
sleep 5; import -frame xxx.gif
```

GIF 形式ファイルを StarSuite の Writer で作成の書類ファイルに取り込むには次のようにします。’挿入－図－ファイルから’を選択します。ファイル形式は、’GIF’または’JPEG’ または’すべての形式’を選択し、ファイル名を指定してファイルを開きます。Office の Word の場合は、’挿入－図－ファイルから’を選択して、同様に行います。MOLDEN の画面の背景の色を変えたい場合は、Control 画面の  ボタンで変更することができます。

(7) 分子軌道、静電ポテンシャルなどの表示は、Edge(通常、10 にするのがよい)、step で Contour value の間隔などを揃え、スケールを統一することに注意。(今回は必要ない)

(8) 構造最適化のアウトプットを MOLDEN で表示した際、構造は初期構造(インプットの構造)が表示されるので、最適化構造を見るときは、’next ‘か’movie’を用いて、最終構造まで先送りして下さい。

(9) 構造最適化—分子軌道の打ち出し—振動数計算の多段階ジョブを実行する時は、3章の注意事項を参照して下さい。授業では、この多段階ジョブを実行しない。

(10) レポートは、A4用紙で作成して下さい。

(11) 備え付けのコンピュータには、StarSuite というソフトがインストールされていますのでレポート作成に利用して下さい。Microsoft 社の Word、Excel、PowerPoint など Office 製品に似た製品で、完全ではありませんが互換性を持っています。画面上部のメニューバーの'アプリケーション—オフィス'の中に入っています。個人のパソコンにも情報メディア教育センターの Web サイトからダウンロードできます。もちろん、他のソフトを使用してもかまいません。

付録. 個人のパソコンへの StarSuite のインストール手順

個人のパソコンで StarSuite を使用したい場合は、情報メディア教育研究センターからダウンロードして使用することができます。StarSuite のインストールは次の手順で行って下さい。

- (1) ブラウザで、情報メディア教育研究センターのホームページを開きます。
- (2) 左側にある'サービス一覧'をクリックします。
- (3) 'StarSuite'をクリックします。
- (4) 'プログラム本体 Win 版'の'starsuite80-win.exe'をクリックします。メディアセンターのアカウントとパスワードを入力してください。ダウンロードが始まります。ファイルは、デスクトップに保存して下さい。
- (5) ダウンロードしたファイルをダブルクリックするとファイルの解凍が開始されます。
- (6) 解凍が終了したら、'スタート—すべてのプログラム'の中に starsuite8 があるか確認して下さい。starsuite8 の中に、Writer、Calc、Impress、Draw といったソフトが含まれています。

レポート

提出期限：200X年X月XX日(X)

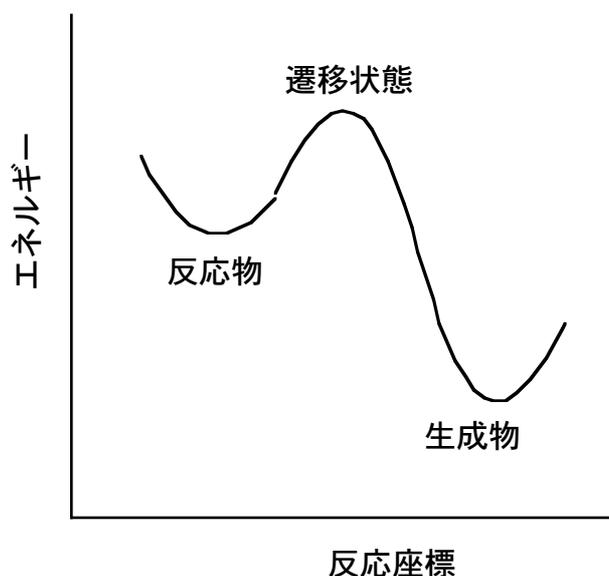
提出場所：総合研究実験棟 701号室

<演習を始める前の補足説明>

以下に、演習に必要な計算化学の基礎概念を説明します。

I. 構造とエネルギー論

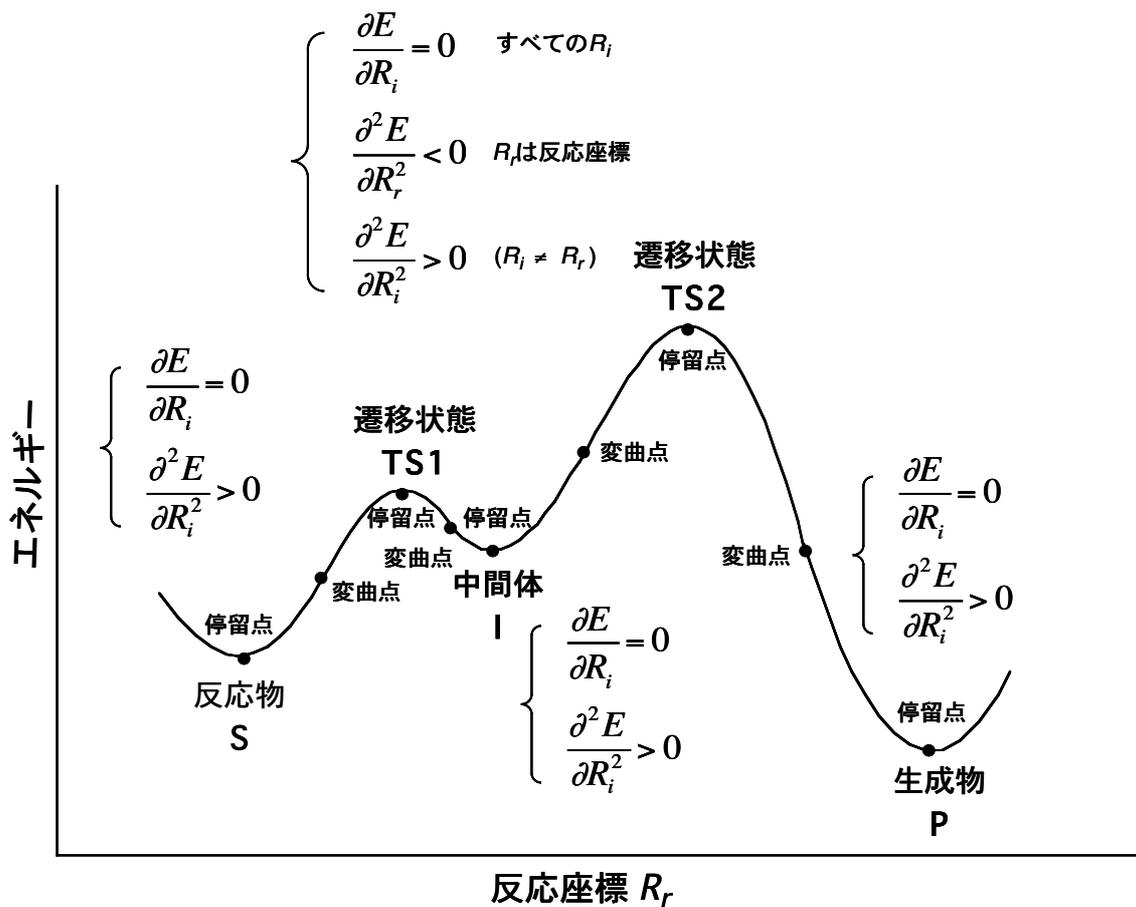
反応座標図の概念を導入します。この図によって、ある分子系のエネルギーとその構造が関係づけられます。反応座標図を一次元で表すと分かり易い。



反応物と生成物は安定な分子で、エネルギーのミニマム(極小点)として示されます。それらは、遷移状態と結ばれています。遷移状態は不安定であり、エネルギー極大点として表されます。

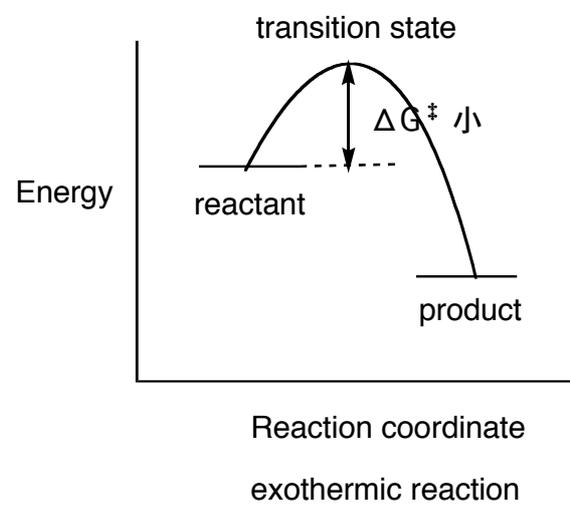
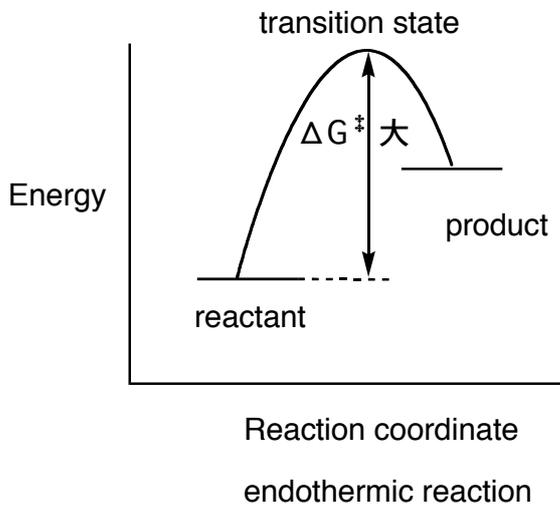
この図は、化学的に役立つ情報を与えます。反応座標によって、反応物、生成物および遷移状態の構造が定義されます。また、反応全体の熱化学に関する情報を与えます。図に示したように、生成物のエネルギーが反応物のエネルギーよりも低ければ、その反応過程は発熱的です。逆に、反応物のエネルギーが生成物のエネルギーよりも高ければ、その反応過程は吸熱的です。反応物のエネルギーに対する遷移状態の相対エネルギーは、いわゆる活性化エネルギー(反応のエネルギー障壁)です。量子化学計算によって、安定な化学種や中間体、遷移状態の構造を求めることができ、そして、これらの相対エネルギーからポテンシャルエネルギー面を求めることができます。

平衡構造および遷移状態の停留点は、エネルギーの核座標に関する1次微分および2次微分によって次のようにして判断されます。



II. Hammond の仮説

エネルギー的に有利な反応($\Delta G < 0$)、つまり発熱反応は、早く進行する(ΔG^\ddagger が小)こともあれば、遅く進行する(ΔG^\ddagger が大)こともあります。しかし、 ΔG と ΔG^\ddagger が非常によく関連した反応過程では、それらはしばしば相関します。これは、Hammond 仮説として体系づけられており、一段階で進行する極めて大きな吸熱的な反応の遷移状態は、その構造とエネルギーが生成物に類似しており、一段階で進行する極めて大きな発熱的な反応の遷移状態は、その構造とエネルギーが反応物に類似している、というものです。このことは、次の図で表されます。



7. 演習課題

本演習では、反応の遷移状態を *ab initio* 分子軌道法により求めます。また、中間体の平衡構造も求め、反応のエネルギー面を探索します。

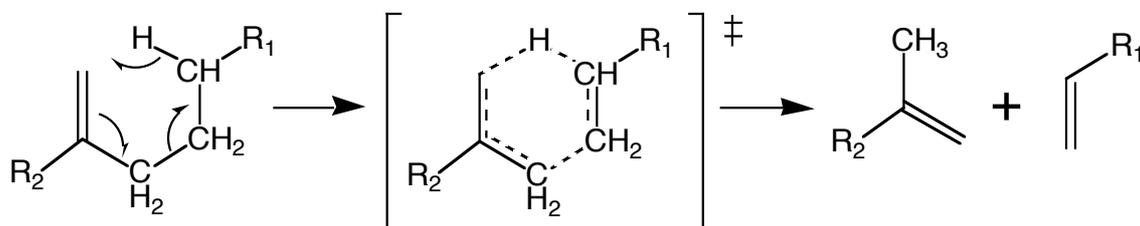
※遷移状態を求めるコツは、より遷移状態に近い初期構造を作成することです。初期構造が遷移状態構造からかけはなれていると、プログラムはうまく遷移状態を見つけてくれません。

課題 1. 1-ペンテンの分解反応 (エン反応)

目的：遷移状態を計算してみます。

計算レベル：HF/6-31G

次のようなクラッキング(分解反応)の遷移状態を、1-ペンテン($R_1, R_2=H$)を用いて求めます。



- (1) 1-ペンテンを作成して下さい。Zmatrix Editorで'Substitute atom by Fragment'の中の CH_4 を選択し、 $-CH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH=CH_2$ 置換基を足していくと簡単に作成できます。ラベル表示にしておき、 CH_4 表示後、**H(2)**原子を $-CH_3$ に置換すると、後で構造を修正するのに便利です。
- (2) 遷移状態を求めるための初期構造を作成して下さい。
- (3) 遷移状態の構造最適化を行って下さい。
- (4) 遷移状態の振動数計算を行って下さい。
- (5) 次のようにして、遷移状態であることの確認を行って下さい。(a)虚の振動数が1つ存在することを確認して下さい。振動をアニメーションにして下さい。(b)反応

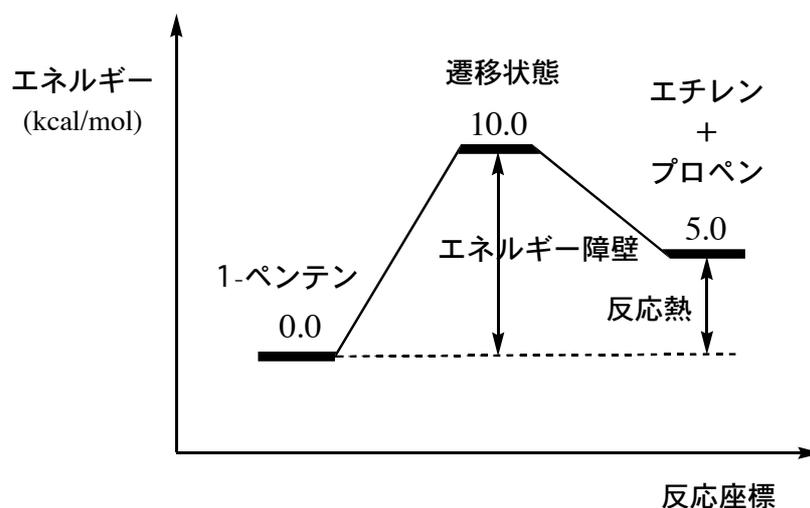
- 物側と生成物側に向かって(反応座標上を)振動していることを確認して下さい。
- (6)最適化された遷移状態構造を用い、1-ペンテンの構造最適化を行って下さい。
- (7)生成物であるエチレンとプロペンの構造最適化も行って下さい。

設問 1. 求められた反応物、遷移状態、生成物の結合距離を測定し、その値と一緒にそれらの構造を課題 2 の図を参考に描いて下さい。遷移状態構造は出発構造と比べてどのように変化していますか？結合距離を比較して下さい。理にかなった変化をしていますか？

設問 2. 遷移状態の虚の振動数(cm^{-1})はいくつですか？また、振動の様子を矢印で示して下さい。

設問 3. 反応物を基準とし、反応物、遷移状態および生成物の相対エネルギー(単位は kcal/mol)を求め、反応のエネルギープロファイルを描いて下さい。反応のエネルギープロファイルの描き方は、下図を参考にして下さい。

※ 生成物のエネルギーは、エチレンとプロペンのエネルギーの合計です。



設問 4. 反応熱とエネルギー障壁を計算して下さい。反応は、吸熱反応ですか、それとも発熱反応ですか？

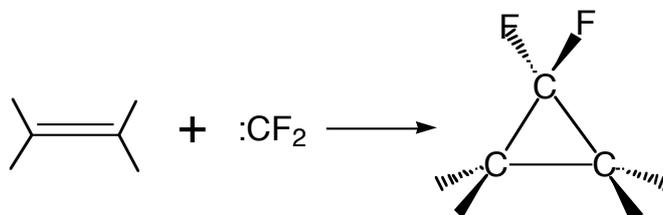
設問 5. 遷移状態構造は、反応物に近いですか、それとも生成物に近いですか？遷移状態と反応物との結合距離の差と遷移状態と生成物との結合距離の差を比較して判断して下さい。その結果は、Hammond 則と一致していますか？また、Contour Value を 0.10~0.12 とし、等電子密度面を計算して表示して下さい。遷移状態がどちらに近いか理解できます。移動する水素はどちら側により強い結合を持っているか、切断される C-C 結合はどうなっているかに注意して見て下さい (Space subcomm の Fill にチェックをいれると分かりやすいかもしれません)。

課題 2. エチレンへのジフルオロカルベンの付加反応

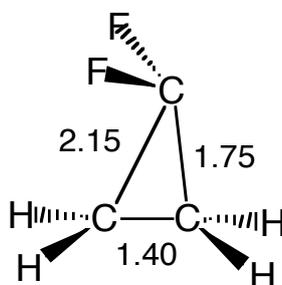
目的：IRC(Intrinsic Reaction Coordinate: 固有反応座標)計算をして反応過程でのジフルオロカルベンの動きを考察し、何故そのような動きをするのか考えます。

計算レベル：HF/6-31G

次のように、カルベンはオレフィンに付加してシクロプロパンを生成します。

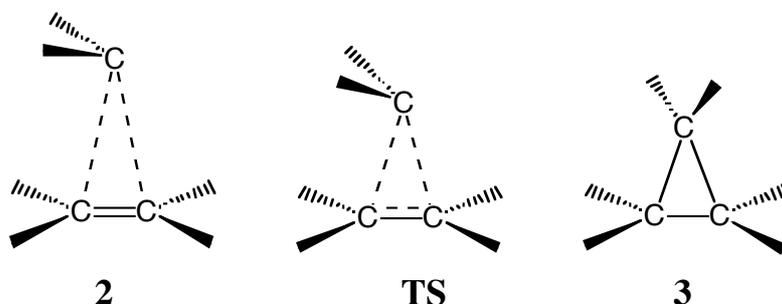


(1) ジフルオロカルベンのエチレンへの付加反応の遷移状態を下図の構造パラメータを参考に作成し、HF/6-31G レベルで求めて下さい。



(2) 正しい遷移状態が求められているかどうか判断するために、振動数の計算をして虚の振動数が 1 つあることを確認して下さい。そして、虚の振動数をもつ基準振動を

アニメーションにして、その動きが反応物側と生成物側に振動しているか確認して下さい。カルベンは、反応の過程で次のように回転します。そのようになっていますか？



- (3) 求めた遷移状態構造を初期構造として用い、出発物質側と生成物側へ IRC 計算を HF/6-31G レベルで行って下さい。求めた遷移状態は、反応物および生成物につながっていますか？
- (4) IRC 計算によって求められた反応エネルギー面上の各点の構造を、コマ送りのアニメーションにして下さい。カルベンが反応の過程で回転する様子が分かります。
- (5) IRC 計算では、通常、エネルギー面上の反応物や生成物まで到達せず、その手前で計算が収束しなくなり止まります。そこで、反応物および生成物の構造についても HF/6-31G レベルで最適化して下さい。生成物は、1,1-ジフルオロシクロプロパン(3)、反応物は、エチレンとジフルオロカルベンのクラスター構造(2)です。また、エチレンとジフルオロカルベンのそれぞれの単体(1)についても構造最適化して下さい。

設問 1. 求められた反応物、遷移状態、生成物の結合距離を測定し、その値と一緒にそれらの構造を上図を参考に描いて下さい。

設問 2. 遷移状態の虚の振動数(cm^{-1})はいくつですか？また、振動の様子を矢印で示して下さい。

設問 3. エチレンとジフルオロカルベン単体のエネルギーの合計を基準とし、クラスター(2)、遷移状態(TS)および生成物(3)の相対エネルギー(単位は kcal/mol)を求め、課題 1 を参考に、反応のエネルギープロファイルを描いて下さい。

設問 4. 反応熱とエネルギー障壁を計算して下さい。吸熱反応ですか、それとも発熱反

応ですか？

設問 5. 求められた遷移状態構造は、‘反応物に類似している’あるいは‘生成物に類似している’遷移状態のどちらだと考えられますか？そう考えた理由は何ですか？その結果は、Hammond 則と一致していますか？

設問 6. 反応のエネルギープロファイルに沿って、ジフルオロカルベンの回転の様子を説明して下さい。(IRC 計算により求められた各点のエネルギーをプロットし、ジフルオロカルベンの回転の様子が分かるように、構造のスナップショットを貼付けるとよい)

設問 7. カルベンは、反応の過程で回転するのは何故ですか？カルベンについて通常説明される求核的、求電子的性質と関係づけて次の手順で考えて下さい。

(a)一重項カルベンは、分子面内にエネルギーの高い被占軌道(HOMO)と分子面外にエネルギーの低い空軌道(LUMO)の両方を有しています。CF₂ の HOMO と LUMO を可視化し、イラストで示して下さい(分子軌道のグラフィックスを貼付けるとよい)。

(b)接近の際は、カルベンの LUMO は、エチレンの結合性π軌道と相互作用します。遷移状態の分子軌道の HOMO を表示し、イラストで示して下さい(分子軌道のグラフィックスを貼付けるとよい)。そのようになっていますか？さらに反応が進行すると、どのような相互作用が起こると考えられますか？図示して下さい。エチレンの反結合性π軌道とカルベンの HOMO との相互作用から考えて下さい。

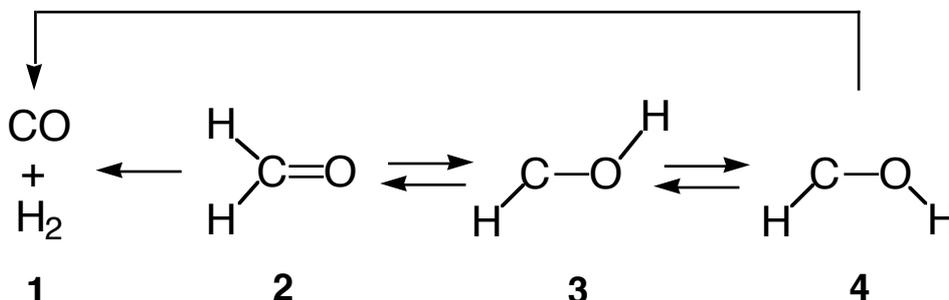
(c)カルベンの HOMO と LUMO の配向とこれらの相互作用を反応過程でのカルベンの動きと関連づけて説明して下さい。そうすれば、反応の過程で何故カルベンは回転するのが理解できます。

課題 3. ホルムアルデヒドのポテンシャルエネルギー面の探索

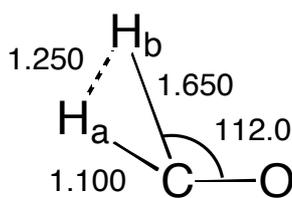
目的：次の反応のポテンシャルエネルギー面の探索を行います。

計算レベル：HF/6-31G、HF/6-31G**、MP2/6-31G**、MP4SDQ/6-31G**、

CCSD(T)/6-31G**



- (1)ホルムアルデヒドの分子解離 $2 \rightarrow 1$ の遷移状態 **TS1** を下図の構造パラメータを参考に作成し、HF/6-31G レベルで求めて下さい。遷移状態の構造は、ホルムアルデヒド **2** から想像されるような C_{2v} 対称をもった構造ではありません。



- (2)正しい遷移状態が求められているかどうか判断するために、振動数の計算をして虚の振動数が一つあることを確認して下さい。そして、虚の振動数をもつ基準振動をアニメーションにして、その動きが反応物側と生成物側に振動しているか確認して下さい。
- (3)求めた遷移状態構造を初期構造として用い、反応物側と生成物側へ IRC 計算を HF/6-31G レベルで行って下さい。求めた遷移状態は、反応物および生成物につながっていますか？IRC 計算では、通常、エネルギー面上の反応物や生成物まで到達せず、その手前で計算が収束しなくなり止まります。そこで、反応物および生成物の構造についても HF/6-31G レベルで最適化して下さい。反応物は、ホルムアルデヒド(2)、生成物は、単体の H_2 と CO(1)です。
- (4)IRC 計算によって求められた反応エネルギー面上の各点の構造を、コマ送りのアニメーションにして下さい。 H_2 分子が CO 炭素から解離する様子が分かります
- (5)トランスおよびシスヒドロキシカルベン **3**、**4** を HF/6-31G レベルで構造最適化して下さい。
- (6)水素移動反応 $2 \rightarrow 3$ 、ヒドロキシカルベンのトランスからシスへの移行 $3 \rightarrow 4$ および

シスヒドロキシカルベンの分子解離 $4 \rightarrow 1$ の遷移状態 **TS2**、**TS3**、**TS4** を HF/6-31G レベルで求めて下さい。**TS2** の初期構造は、C と O と移動する H とが三角形をつくるような構造を考えて下さい。**TS3** の初期構造は、H 原子を CO 軸の周りで 90° 回転させた構造を考えて下さい。**TS4** の初期構造は、**1** が生成する反応過程から想像してみてください。求めた遷移状態について、振動数計算を行い、虚の振動数が1つ存在すること、またアニメーションにしてその振動が正しい振動モードであることを確認して下さい。

設問 1. 平衡構造 **1**、**2**、**3**、**4**、遷移状態 **TS1**、**TS2**、**TS3**、**TS4** の必要な構造パラメータを測定し、その値と一緒にそれらの構造を上図を参考に描いて下さい。遷移状態については、虚の振動数(cm^{-1})も書いて下さい。

設問 2. H_2 と CO のエネルギーの合計(**1**)を基準とし、**2**、**3**、**4**、**TS1**、**TS2**、**TS3**、**TS4** の相対エネルギー(単位は kcal/mol)を求め、課題 1 を参考に、全体のエネルギープロファイルを描いて下さい。

設問 3. ホルムアルデヒドの分子解離 $2 \rightarrow \text{TS1} \rightarrow 1$ について、反応のエネルギープロファイルに沿ってホルムアルデヒドがどのように H_2 と CO に解離するのかその様子を説明して下さい。(IRC 計算により求められた各点のエネルギーをプロットし、反応の様子が分かるように構造のスナップショットを貼付けるとよい)

設問 4. **2** および **TS1** のエネルギーを、基底関数 6-31G**(6-31G(d,p))を用い、HF、MP2、MP4SDQ、CCSD(T)レベルで計算して下さい。CCSD(T)レベルの計算を行えば、その過程でその他のレベルの計算も行われます。それぞれのレベルでの $2 \rightarrow \text{TS1}$ の活性化エネルギー(kcal/mol)を求めて下さい。横軸に計算レベルを HF/6-31G、HF/6-31G**、MP2/6-31G**、MP4SDQ/6-31G**、CCSD(T)/6-31G**の順に並べ、求められた活性化エネルギーをプロットして下さい。基底関数に分極関数を加えたとき、電子相関を考慮したとき、さらに計算精度をあげたとき、どのような傾向がみられますか？実験値は、 79.2 ± 0.8 kcal/mol です。実験値にむかって収束していますか？

●時間に余裕があれば、 $3 \rightarrow \text{TS3}$ についても計算してみてください。結合の解裂・生成がない過程ではどのような傾向がみられますか？

設問 5. ホルムアルデヒドの分子解離の逆反応 $1 \rightarrow \text{TS1} \rightarrow 2$ について、 H_2 分子がどのように CO に接近し反応するのかその様子を説明して下さい。何故そのように接近するか次の観点から考えて下さい。 TS1 の HOMO を表示してみてください。どのような軌道の相互作用がみられますか？この後どのような軌道の相互作用が起こると考えられますか？イラストで描いて下さい。このような相互作用がスムーズに行われるためには、どのように H_2 分子が CO に接近しなくては行けませんか？

設問 6. 水素移動反応 $2 \rightarrow \text{TS2} \rightarrow 3$ では、水素は H^\cdot 、 H^+ 、 H のどれとして移動しているか考えてみてください。

設問 7. 求められた全体のポテンシャルエネルギー面から何が言えますか？

8. 付録 (MOLDEN の補足説明)

①Controlパネルの概要

1. **Select Point:** 構造最適化や反応過程の構造変化の可視化に使用。複数の構造を読み込み、構造を順にコマ送りしてアニメーション化する。

First: 最初の構造を表示 Next: 次の構造を表示

Movie: 全構造を順に表示した動画

砂時計: Movieでの構造表示時間の間隔の設定

(Frequencies での分子振動の速度の設定もここで行う)

2. **Miscellaneous:** 分子構造や計算結果ファイルの読み込み

Dens. Mode: 分子軌道・電子密度の表示パネルへ移動

Read: ファイルの読み込み

Write: 分子構造の座標を種々の形式で保存

ZMAT Editor: 分子構造のZ-matrixの作成・編集パネルへ移動

3. **Draw Mode:** 分子表示の選択

Solid: 分子の骨格表示(Line, Ball & Stick, Space Filling)

StickColor: 原子を色で識別表示 Shade: 陰影表示

Perspect.: 遠近法で表示

Label: 元素記号、番号、電荷などの表示

BackBone: 主鎖を表示(pdb形式で読み込んだ場合。この際、Frequencies:は、Add to

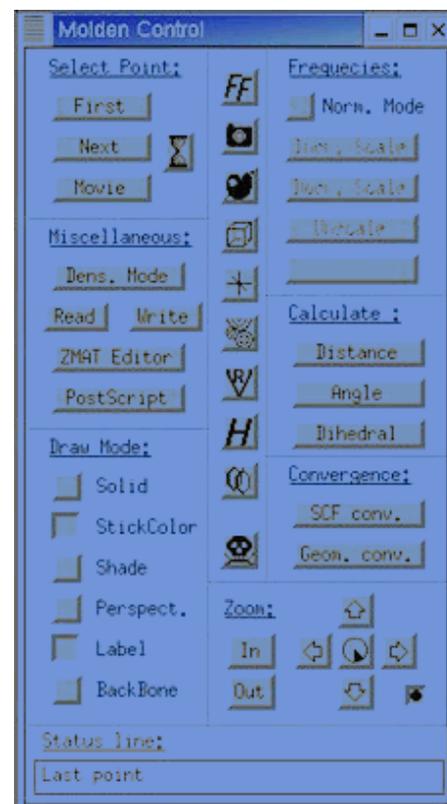
Backbone:と表示される)

4. **Frequencies:** ノーマルモード(分子振動)の表示 (ノーマルモードの計算結果が含まれていない場合は、ここは、Render Forces:と表示される)

Norm. Mode: IR、Ramanスペクトルと振動数パネルの表示 (Render Forces:の場合はForces:と表示される)

5. **Calculate:** 構造パラメータの表示。距離、角度、二面角のいずれか選択し、表示させたい部分の原子核をクリックする。距離は、メイン画面への表示が可能。

6. **Convergence:** 収束状況を折れ線グラフで表示



Control画面パネル

SCF conv.: SCFエネルギーの収束状況を表示。マウスの矢印でポイントを指すと数値を表示できる。

Geom. conv.: 構造最適化における各ステップのエネルギーやForceを表示。IRCの計算結果の表示では、反応のエネルギー面ということになる。マウスの矢印で各点を指すと数値を表示できる。

7. 中央に並んだボタンの機能は、次のようです。

-  : 分子力学計算における力場パラメータの割り当て
-  : メイン画面をgif形式で保存
-  : 原子やメイン画面の色の設定
-  : 分子の表示(通常単分子表示のほか以外に、結晶構造のように並べて表示も可能)
-  : クリックした原子を原点にする
-  : 原子上の電荷の表示や電子密度、静電ポテンシャルマップの作成など
-  : 分子をVRML形式などで保存
-  : 水素原子の表示・非表示
-  : 2分子の重ね合わせ(片方はxyz形式)や分子のドッキング(タンパク質はpdb形式)
-  : MOLDENの終了

② 多段階ジョブを行った場合の軌道等の表示に生じる問題への対処法

多段階ジョブ(例、opt・freq: 構造最適化を行った後、自動的に最適化構造を用いて振動数計算を行う)を行うと、以下のようなアウトプットファイル(ファイル名をtest.logとします)ができます:

(test.logの内容)

Entering Gaussian System, Link 0=g03

...

#p HF/LANL2DZ 5D 7F opt freq ginput pop=full

...

(構造最適化に関する全出力)

...

Leave Link 9999 at Wed Feb 16 20:09:34 2005, MaxMem= 19660800 cpu: 0.0

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 18.5 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 10 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 16 20:09:34 2005.

(Enter /usr/local/intel/g03/l1.exe)

Link1: Proceeding to internal job step number 2.

#P Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check GenChk UHF/LANL2DZ Freq

...

(振動数計算に関する全出力)

...

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 7.8 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 10 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 16 20:09:41 2005.

このファイルをそのままMOLDENに読み込むと、既述したようにinitialの数値を使ってしまいます。そこで、このファイルを構造最適化部分と振動数計算部分の2つに分けます。cp test.log test2.log(任意のファイル名で可)でコピーし、test.logをviエディタなどにより、次のように構造最適化部分のみになるように編集します。

Entering Gaussian System, Link 0=g03

...

#p HF/LANL2DZ 5D 7F opt freq ginput pop=full

...

(構造最適化に関する全出力)

...

Leave Link 9999 at Wed Feb 16 20:09:34 2005, MaxMem= 19660800 cpu: 0.0

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 18.5 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 10 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 16 20:09:34 2005.

もう一つのファイルtest2.logもviエディタなどを用い、振動数計算部分のみになるように編集します。このとき、1行目にはEntering Gaussian System, Link 0=g03を追加する必要があります。

Entering Gaussian System, Link 0=g03

#P Geom=AllCheck Guess=Read SCRF=Check GenChk UHF/LANL2DZ Freq

...

(振動数計算に関する全出力)

...

Job cpu time: 0 days 0 hours 0 minutes 7.8 seconds.

File lengths (MBytes): RWF= 18 Int= 0 D2E= 0 Chk= 10 Scr= 1

Normal termination of Gaussian 03 at Wed Feb 16 20:09:41 2005.

このように分離すれば、test.logを読み込むことで最適化構造・分子軌道・等電子密度面・静電ポテンシャルについて、test2.logを読み込むことで分子振動についての解析が可能となります。なお、最適化構造と分子振動のみを解析する場合は、この操作は不要です(アウトプットファイルがそのまま使用できます(opt freqの場合のみ確認))。また、一点計算や構造最適化(opt)のみといった1段階の計算しか行っていない場

合は、アウトプットファイルをそのまま用いることができます。