

## 8 章演習解答

### 【計算ファイル】

～.gjf は Gaussian インพุットファイル (○印) または Reaction plus インพุットファイル (●印)、～.log はそれらのアウトพุットファイルを表す。

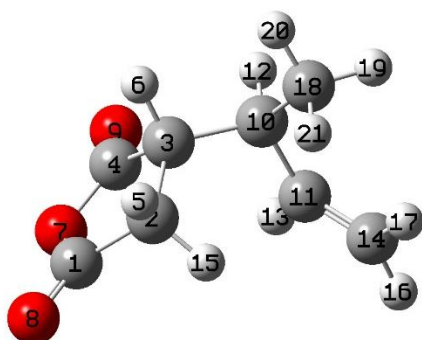
○終状態の安定構造最適化計算	product.gjf / .log
○SCAN 法による反応経路最適化計算(1)	scan1.gjf / .log
○SCAN 法による反応経路最適化計算(2)	scan2.gjf / .log
●NEB 法による反応経路最適化計算(1)	neb1.gjf / .log
●NEB 法による反応経路最適化計算(2)	neb2.gjf / .log
●NEB 法による反応経路最適化計算(3)	neb3.gjf / .log
○通常法による遷移状態構造最適化計算(1)	ts1.gjf / .log
○通常法による遷移状態構造最適化計算(2)	ts2.gjf / .log
○QST3 法による遷移状態構造最適化計算	ts-qst3.gjf / .log
○IRC 計算	irc.gjf / .log
●擬 IRC 計算	quasiirc.gjf / .log

### 【解説】

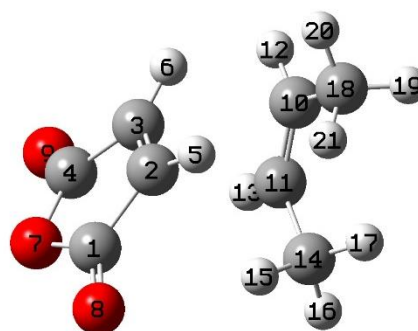
1. 終状態の安定構造最適化は product.gjf/.log 参照。一方、終状態構造を始点とする SCAN 計算については 2 通りのやり方が考えられる。下記(1)(2)の SCAN 計算ファイルがそれぞれ scan1.gjf/.log、scan2.gjf/.log である。

- (1) 終状態構造から、原子 3 と原子 10 を少しずつ離していく
- (2) 終状態構造から、原子 14 と原子 15 を少しずつ近づけていく

(終状態構造)



(始状態構造)



実際の SCAN 計算にあたっては、Opt=ModRedundant に加えて、NoSymm と Opt=(Loose, RFO)も指定すると良い。NoSymm は分子の対称性を無視するキーワードで、SCAN 計算中に座標軸の向きが突然変更され、不連続な反応経路が求まってしまうことを防ぐ。また、Opt=(Loose, RFO)で SCAN 計算のエラーを起りにくくすることができる。Opt=Loose は構造最適化収束の閾値を緩めるオプションで、閾値が緩くな

れば当然、構造未収束によるエラーを回避しやすくなる。Opt=Loose は通常の構造最適化計算では指定すべきでないが、SCAN 計算の場合はあくまで遷移状態構造最適化の初期構造を得ることが目的であり、最適化構造を正確に求める必要がないため、有効なオプションとなる。Opt=RFO は遷移状態構造最適化のアルゴリズムを用いて安定構造最適化を行うオプションであり、大域的な安定構造ではなく、初期構造近傍の局所的な安定構造を求めたい時にしばしば効果的となる。

なお、scan1.log、scan2.log のエネルギー曲線からもわかるように、この反応での SCAN 計算結果は滑らかな反応経路となっていない。これは、 $8 \cdot 2 \cdot 2$  項の冒頭でも述べたように、SCAN 計算は 2 個以上の構造パラメーター変化が連動して進行するような反応にはあまり向いていないためである。実際、この反応では原子 3 と原子 10 の結合生成と原子 14 と原子 15 の結合解離（＝原子 2 と原子 15 の結合生成）が同時に起こっていることがわかる。

2. neb1.gjf / .log、neb2.gjf / .log は、演習 1 の SCAN 計算(1)(2)の結果をそれぞれ基にした NEB 計算である。また、一からインプット構造を作成した NEB 計算が neb3.gjf / .log である。いずれの計算でも、ほぼ同様の滑らかな反応経路が得られており、首尾よく遷移状態構造が求まることが期待できる。

なお、neb3.log において最初の構造のエネルギーが高いのは、最初の構造をフリーハンドで与えているからであり、この構造を除いて考えれば、比較的スムーズなエネルギー曲線が得られている。

3. 演習 1 の解説で述べたように、本来 SCAN 計算は 2 個以上の構造パラメーター変化が連動して進行するような反応にはあまり向いていない。しかしながら、そのような反応系においても SCAN 計算はしばしば遷移状態構造最適化の初期構造探索として有効に働き得る。

ts1.gjf / .log、ts2.gjf / .log はそれぞれ scan1.log、scan2.log のエネルギー極大点（＝遷移状態候補構造）を初期構造として遷移状態構造最適化計算を行ったものである。両者の計算は同じエネルギーを持つ構造に収束し、またその構造では反応経路方向に沿った 1 個の虚振動が見出されていることから、いずれの計算でも妥当な遷移状態構造を得ていることがわかる。

4. ts-qst3.gjf / .log 参照。neb3.log の  $2 \cdot 16 \cdot 8$  番目の構造を QST3 始状態構造・終状態構造・遷移状態候補構造として計算を行っている。その計算結果は、ts1.log、ts2.log と同じエネルギーで、反応経路方向に沿った 1 個の虚振動を持つ構造に収束していることから、やはり妥当な遷移状態構造と判断される。

5. irc.gjf / .log 参照。IRC 曲線の終端構造は、遷移状態構造から確かにそれぞれ反応始状態・終状態の構造に向かっていることがわかる。

6. quasiirc.gjf / .log 参照。IRC 計算結果と比較すると、擬 IRC 計算では遷移状態付近でエネルギー変化がやや粗くなっているものの、その終端構造は反応始状態・終状態にほぼ至っている。