

それでは、MoCalc2012 のエディット画面に戻りましょう。Na、Nb、Nc は、各列のはじめに設定が用意されています。

また、最適化フラグは、Opt 列で F(Fixed(固定)、0)、O(Optimize(最適化)、1)、S(Scan(反応座標)、-1)の様にアルファベット表記で指定します。

Order	Atom	Na	Opt	Length	Nb	Opt	Angle	Nc	Opt	Dihedral
1	C									
2	Br	1	O	1.943237						
3	H	1	O	1.090671	2	O	107.672842			
4	H	1	O	1.090757	2	O	107.674274	3	O	239.997543
5	H	1	O	1.090729	2	O	107.674304	3	O	120.000477
6	Cl	4	O	3.615256	1	O	91.097761	2	O	179.840690
7										

☒ Edit Structure ☐ Reorder/Reconnect Z-Matrix

Potential Energy Surface Scan

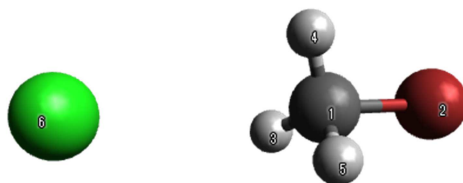
Start: Stop: #Steps:

Scan: Scan2:

Clear Reorder Reconnect Fix All Opt All Show OK

Avogadro で原子ラベルを表示させたモデルを確認しながら内部座標を見てみましょう。行番号は、原子ラベルの番号に対応しています。ここで 6 行目の Cl は、Na が 4、つまり原子ラベル 4 の水素との原子間距離を参照していることがわかります(この距離と参照原子は初期構造に依存するので、初期構造が異なればそれぞれ値も異なります)。

ここで必要なのは、臭化メチルの炭素と塩化物イオンの原子間距離です。この距離を変化させながら最適化計算を行いたい訳ですから、内部座標を修正する必要があります。



- ① 「Reorder/Reconnect Z-Matrix」を選択した状態で、Cl の Na が炭素原子を参照する様に
- ② 「1」と入力し変更します。
- ③ [Reconnect]ボタンをクリックし、内部座標を更新しましょう。

Order	Atom	Na	Opt	Length	Nb	Opt	Angle	Nc	Opt	Dihedral
1	C									
2	Br	1	O	1.943237						
3	H	1	O	1.090671	2	O	107.672842			
4	H	1	O	1.090757	2	O	107.674274	3	O	239.997543
5	H	1	O	1.090729	2	O	107.674304	3	O	120.000477
6	Cl	1	O	3.615256	1	O	91.097761	2	O	179.840690
7										

☐ Edit Structure ☒ Reorder/Reconnect Z-Matrix

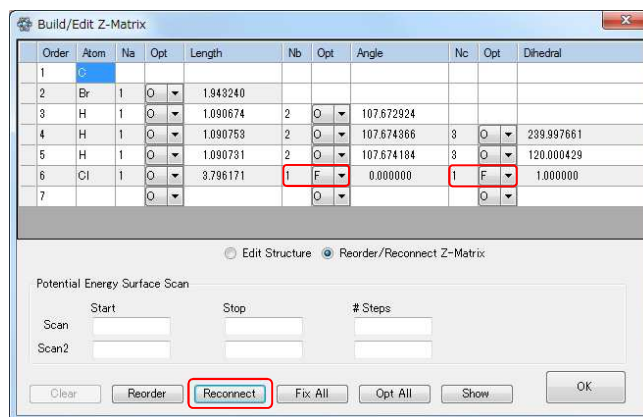
Potential Energy Surface Scan

Start: Stop: #Steps:

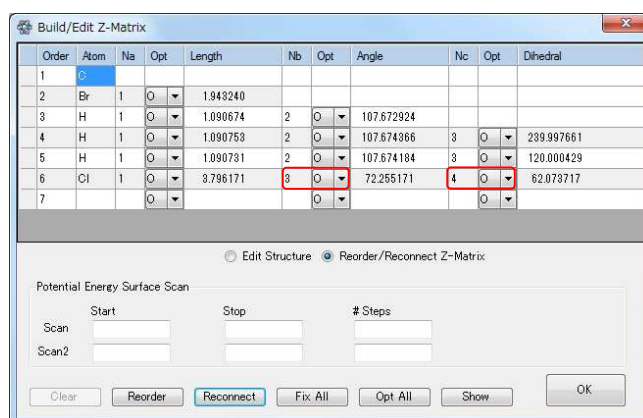
Scan: Scan2:

Clear Reorder Reconnect Fix All Opt All Show OK

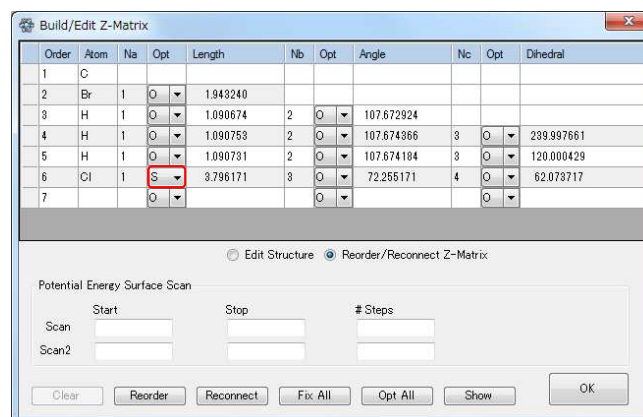
この時、Cl の Nb と Nc に 1、つまり炭素が選択されていると、計算途中で分子座標を定義できなくなります。それぞれ原子ラベル 3 と 4 の水素を参照するように変更し、[Reconnect] ボタンをクリックし、内部座標を更新しましょう。また、最適化フラグが F(固定)になっている場合は、O(最適化)に変更してください。



以下の様に、内部座標が更新されたことを確認しましょう。

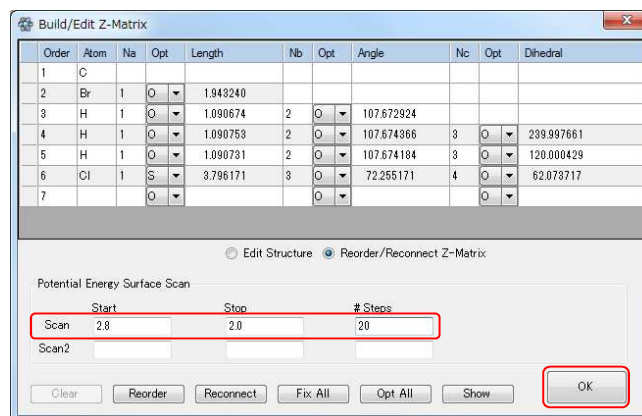


ここでは、炭素と塩化物イオンの原子間距離を反応座標に指定するので、Cl 行 Na「1」横の Opt 列を S(反応座標)に変更します。その他はすべて O(最適化)になっていることを確認してください。



最後に、変位させる原子間距離を設定します。「Potential Energy Surface Scan」の「Scan」に、初期値(Start)と終了値(Stop)及びステップ数(#Steps)を入力します。

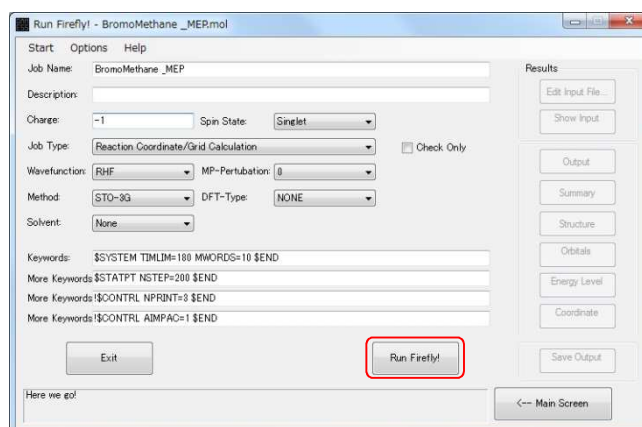
2.8Å から 2.0Å まで 20 ステップ徐々に変位させて最適化計算するように設定して、[OK]ボタンをクリックしておきましょう。



GAMESS(US)の場合、さらに「Atom(s) to be translated」という項目があるので、Cl 行の Na で参照する原子ラベルの番号を入力する必要があります。

ここで設定する原子間距離は、あまり遠すぎると目的の構造に収束しなかつたり、逆に近すぎるとエネルギーの極大点を既に過ぎた構造から計算がスタートしてしまったりします。また、ステップ数はあまり少なすぎるとエネルギーの極大点を見逃す可能性もありますし、違う構造へ収束する場合があります。逆に多すぎると計算時間を要するので、これらの値は慎重に決める必要があります。

内部座標の設定が終わったら、Firefly 用の設定画面で以下の様に設定します。



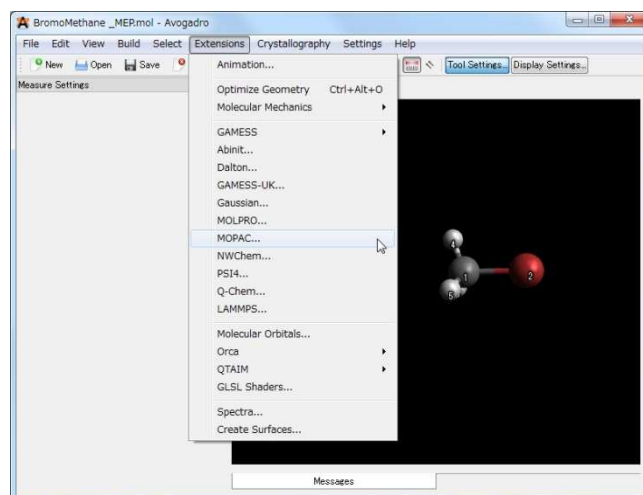
Charg を「-1」、Spin State を「Singlet」、Job Type は「Reaction Coodinate/Grid Calculation」(反応座標の計算)、Wavefunction を「RHF」、Method を「STO-3G」に設定し、[Run Firefly!] ボタンをクリックして計算を実行しましょう。

Avogadro を利用する場合

ここでは、MoCalc2012 を使用せずに Avogadro から直接入力ファイルを作成する方法について説明します。既に、MoCalc2012 で実行したユーザーも、入力ファイルの内容を説明していくので読み飛ばさないでください。と言うのも、MEP 法は一回の計算で上手くいくとは限らず、基本的にトライアンドエラーで入力ファイルのパラメータ調整を行う必要があります。入力ファイルの内容を知っておけば、いちいち GUI を立ち上げずにテキストエディッタから編集できるので効率的です。

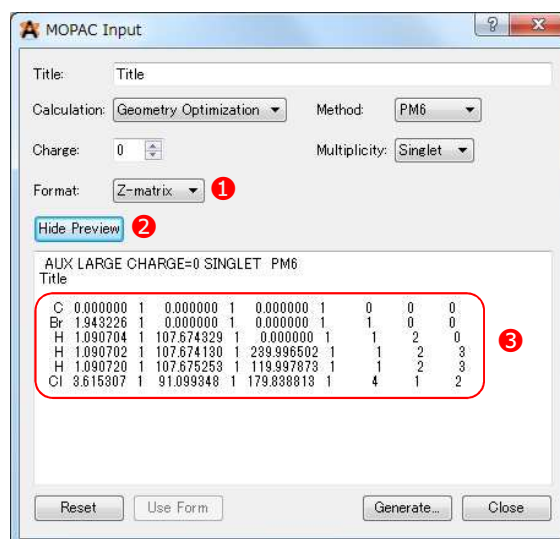
Avogadro で初期構造を作成した所からはじめていきましょう。

まずは、計算に必要な MOPAC 形式の内部座標を用意する必要があります。ツールバーの「Extensions>MOPAC...」を選択してください。

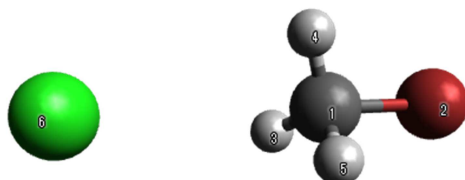


表示されたサブウィンドの①「Format:」を「Z-matrix」に設定します。

もし分子座標が表示されていない場合は、②[Show Preview]/[Hide Preview]をクリックして表示を切り替えます。



表示された③分子座標をテキストエディッタなどにコピーしておきましょう。これで、MEP法に必要な、MOPAC形式の内部座標が準備できました。しかし、このままでは使用できないので、編集します。座標の見方は、既にこのChapterの「MoCalc2012を利用した場合」で説明したので、わからない場合は参照してください。



Avogadroで原子ラベルを表示させたモデルを確認しながら内部座標を見てみましょう。行番号は、原子ラベルの番号に対応しています。ここで6行目のClは、Naが4、つまり原子ラベル4の水素との原子間距離を参照していることがわかります(この距離と参照原子は初期構造に依存するので、初期構造が異なればそれぞれ値も異なります)。

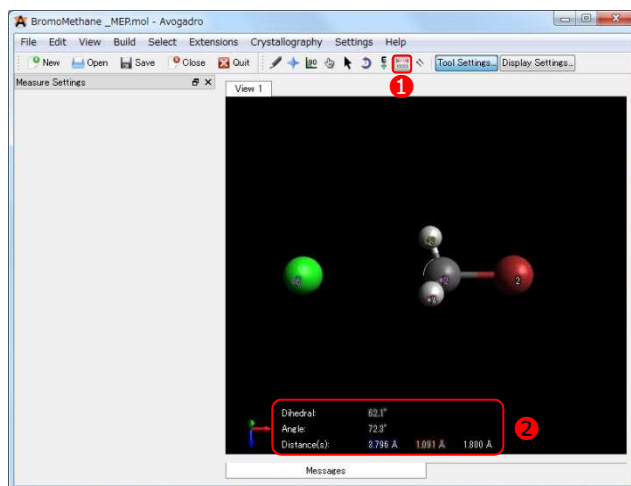
C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
Br	1.943226	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	1.090704	1	107.674329	1	0.000000	1	1	2	0
H	1.090702	1	107.674130	1	239.996502	1	1	2	3
H	1.090720	1	107.675253	1	119.997873	1	1	2	3
Cl	3.615307	1	91.099348	1	179.838813	1	4	1	2

ここで必要なのは、臭化メチルの炭素と塩化物イオンの原子間距離です。この距離を変化させながら最適化計算を行いたい訳ですから、内部座標を修正する必要があります。

ClのNaが、炭素原子を参照するように1に変更します。この時、ClのNbとNcに1、つまり炭素が選択されていると、計算途中で分子座標を定義できなくなります。それぞれ、原子ラベル3と4の水素を参照するように変更しておきましょう。

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
Br	1.943226	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	1.090704	1	107.674329	1	0.000000	1	1	2	0
H	1.090702	1	107.674130	1	239.996502	1	1	2	3
H	1.090720	1	107.675253	1	119.997873	1	1	2	3
Cl	3.615307	1	91.099348	1	179.838813	1	1	3	4

参照原子を変更したら、それぞれの距離、角度、二面角を正しい値に修正しましょう。ツールバーの①[Measure]ツールを選択した状態で、Cl(6)とC(1)をクリックすると原子間距離が、次にH(3)をクリックすると角度が、さらにH(4)をクリックすると二面角が View 画面の下側に表示されるので(②)、この値を使います。



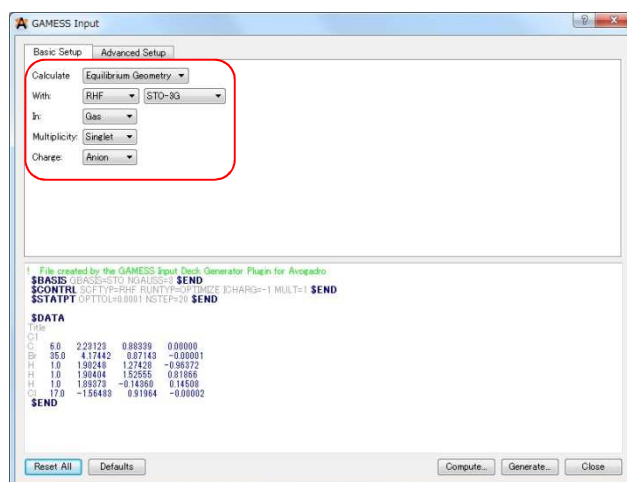
以下のように内部座標の距離、角度、二面角の値を計測した値に更新しましょう

C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
Br	1.943226	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	1.090704	1	107.674329	1	0.000000	1	1	2	0
H	1.090702	1	107.674130	1	239.996502	1	1	2	3
H	1.090720	1	107.675253	1	119.997873	1	1	2	3
Cl	3.796000	1	72.300000	1	62.100000	1	1	3	4

さらに、炭素と塩化物イオンの原子間距離を反応座標に指定するので、Cl 行の原子間距離の最適化フラグを「-1」に変更します。その他はすべて1になっていることを確認してください。

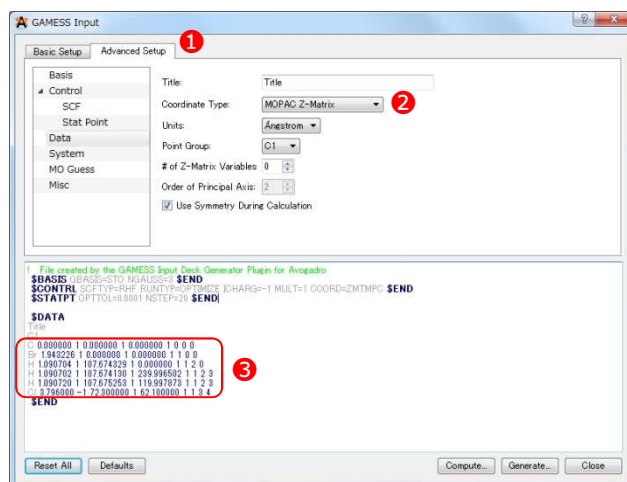
C	0.000000	1	0.000000	1	0.000000	1	0	0	0
Br	1.943226	1	0.000000	1	0.000000	1	1	0	0
H	1.090704	1	107.674329	1	0.000000	1	1	2	0
H	1.090702	1	107.674130	1	239.996502	1	1	2	3
H	1.090720	1	107.675253	1	119.997873	1	1	2	3
Cl	3.796000	-1	72.300000	1	62.100000	1	1	3	4

GAMESS の「Input Generator」を開き、Basic Setup タブで Calculate は一旦、「Equilibrium Geometry」(構造最適化)に設定しておいて、後から変更します。With を「RHF」、基底関数「STO-3G」、In(溶媒)を「Gas」、Multiplicity(スピン多重度)を「Singlet」、Charge(電荷)は「Anion」に設定してください。



次に、①Advanced Setup タブを選択し、Data の Coordinate Type を②「MOPAC Z-Matrix」に変更してください。これで、先程準備した分子座標が使用できるようになります。

CONTRL グループに COORD=ZMTMPC が追加されたことを確認したら、先程作成した MOPAC 形式の内部座標を C1 以下の DATA グループに上書きします(③)。



他のグループとキーワードは Advanced Setup タブに用意されていないので、手動で入力する必要があります。ここからはまず、Firefly に対応したキーワードで説明します。GAMESS(US)では、使用するキーワードが少し異なるので後半で補足します。

まずは、RUNTYP を「**RSURFACE**」に変更しましょう。このオプションは、「Relaxed Surface Scan」と呼ばれ、各点で構造最適化を行いながらポテンシャルエネルギー面の探索を実行しま

す。変化させられるのは距離のみで、角度は利用できません。

次に、「RUNTYP=RSURFACE」を使用する際のオプションである、以下の二行を追加します。新たに出てきたキーワードについて説明します。

```
$STATPT METHOD=GDIIS IFREEZ(1)=10 $END
$SURF VECT1(10)=1 ORIG1=-1.00 DISP1=-0.04 NDISP1=20 $END
```

■ STAPT グループ

■ METHOD=GDIIS

GDIIS アルゴリズムを使用するフラグです。GDIIS 法は、構造最適化の収束を加速および安定化させるために用います。この手法は、以前の最適化サイクルで辿った座標の線形結合で新たな座標を計算することで、探索表現を豊かにし、計算を加速する意図があります。比較的大きい系や、条件が厳しい場合、平坦なポテンシャルエネルギー面を持つ分子などを計算する際に推奨されています。

■ IFREEZ(1)=n

固定する構造定数を指定します。「n 番目の変数を固定する」というフラグです。指定する変数は、存在する結合距離、結合角、二面角を順に上から数えます。ここでは **C...Cl** の原子間距離なので 10 番目になります。なお、固定する変数が複数ある場合は、IFREEZ(1)=2,4 のようにコンマで区切ります。

■ SURF グループ

■ VECT1(n)=1

カッコ内の n に IFREEZ で指定した値を入力します。ここでは、「IFREEZ(1)=10」なので、「VECT1(10)=1」と指定します。

■ ORIG1=n

座標の初期値を指定します。DATA グループで指定した結合距離が基準になります。つまり、「ORIG1=-1.00」と指定した場合、3.796Å から -1.00Å 引いた「2.796Å」が座標の初期値になります。

■ DISP1=n

座標の変化量(ステップサイズ)を指定します。ここでは、「DISP1=-0.04」なので、座標の初期値から「-0.04Å」毎に変化させることを意味しています。

■ NDISP1=n

何回計算するか(座標に必要なステップ数)を指定します。ここでは、「NDISP1=20」なので、最適化計算を 20 ステップ行うこと意味しています。

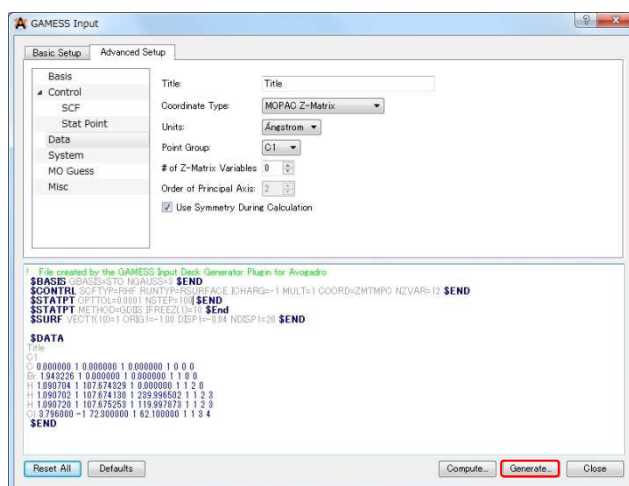
つまり、ここでは 10 番目の **Cl**(6)-C(1)原子間距離を、2.796Å から-0.04Å 毎変化させながら最適化計算を 20 ステップ(1.996 Åまで)行うことを指定したことになります。

次に、CONTRL グループに「**NZVAR=12**」を追加しましょう。内部座標を使用する際は、分子の自由度を指定する必要があります。キーワードの NZVAR で指定するのは、分子の自由度です。

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=RSURFACE ICHARG=-1  
MULT=1 COORD=ZMTMPC NZVAR=12 $END
```

直線分子の場合は $3N-5$ 、非直線分子は $3N-6$ で記述します(N は原子数)。ここで計算する系は 6 原子を含むので、 $(3 \times 6)-6=12$ になります。何も記入しない場合は、NZVAR=0 でカルテシアン座標での計算がデフォルトになります。

最後に、STATPT グループの NSTEP を「100」に増やしておきましょう。[Generate]ボタンをクリックし入力ファイルを保存したら、あとは計算を実行するだけです。



毎回、手動ですべてのキーワードを入力するのは大変なので、一度計算したファイルを雛形に準備しておいて、必要なところを変更するような使い方をすると効率的です。