

10 章演習解答

【解答】

	計算値 (eV)	実測値 (eV)
S ₀ 垂直遷移エネルギー $E(1-2)$	3.91	4.1, 4.2
S ₁ 垂直遷移エネルギー $E(3-4)$	3.05	3.13
S ₀ -S ₁ 断熱遷移エネルギー $E(1-4)$	3.63	3.495

【計算ファイル】

～.gif は Gaussian インプットファイル、～.log は Gaussian アウトプットファイルを表す。

S ₀ 状態・構造最適化計算	form-opt.gif / .log
S ₁ 状態・一点計算	form-ex.gif / .log
S ₁ 状態・構造最適化計算	form-exopt.gif / .log
S ₁ 状態・構造再最適化計算	form-exopt2.gif / .log

【解説】

0. form-opt.gif / .log 参照。
1. form-ex.gif / .log 参照。E(1-2)は、図 10.9 の「Excited State 1:」の行に記載されている。
2. form-exopt.gif / .log 参照。
3. form-exopt.gif / .log 参照 (2 とまとめて、Opt+Freq 計算を行っている)。2 で得られた S₁ 最適化構造は、1 個の虚振動が見出されており、妥当な構造ではないことがわかる。またその虚振動の方向は、分子構造を平面構造から歪めた方向であり、この方向に真の S₁ 最適化構造が存在することを意味している (つまり、1 章でも触れたように、ホルムアルデヒドは励起状態では非平面構造となる)。
4. form-exopt2.gif / .log 参照 (3 の計算結果を基に、平面構造から歪めた構造を初期構造として、再度構造最適化計算を行っている)。この最適化構造は虚振動を含んでおらず、S₁ 最適化構造として妥当であることがわかる。
5. E(3-4)は、form-exopt.log で最も遅く現れる (=最適化構造での)「Excited State 1:」の行に記載されている。また S₀-S₁ 断熱遷移エネルギーE(1-4)は、アウトプットファイルから値を直接見出すことはできず、E(1)と E(4)の値を別々に読み取って差を取り、さらにエネルギーの単位を原子単位 (hartree 単位) から eV 単位に変換してやる必要がある (表見返し参照: 1 hartree = 27.2114 eV)。

最も簡単に E(1)と E(4)の値を知るには、GaussView の Results メニューから Summary を選択し、エネルギーを閲覧するのが便利である。E(1)は form-opt.log で、E(4)は form-exopt2.log でそれぞれ知ることができ、E(1) = -114.520557 hartree、E(4) = -114.387070 hartree となる。またアウトプットのテキストから E(1)と E(4)の値を知るには、form-opt.log と form-exopt2.log で最も遅く現れる「SCF Done」と「Total Energy, E(TD-HF/TD-KS)」の行をそれぞれ参照すると良い。あとは、これらの値の差を取り、これに 27.2114 を掛けると、eV 単位での E(1-4)の値が求まる。