

分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その5—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕昭

I. 振動解析の役割

先回の解説では、物質科学で最も重要な分子構造の最適化の方法について述べました。分子構造は物質科学のもっとも基本的な情報であり、物質を構成する原子の数と位置についての情報なくしては物質の性質を議論することは不可能です。このため、ともすると構造最適化が終了すると必要な結果がすべて得られたと早合点してしまうこともあります。しかし、構造最適化で force (分子のひずみ) が 0 になったからといって、自分が求めていた構造であるとは限りません。さらに、物質の構造に直接関係する振動の情報からは、振動スペクトルとの比較のみならず、平衡定数や反応速度といった物質の化学変化の起こりやすさを議論することができるのです。

実験的にはむしろ、分子の振動や回転といった分子内の原子の座標の変化に基づいた、さまざまな情報を観測して分子の構造をつきとめてきました。赤外線やマイクロ波のスペクトルは分子構造の決定に重要な役割を果たしています。また、物質そのものの安定性は、実測される熱力学量である自由エネルギーの大きさに基づいて議論されますが、分子の視点からは統計力学を利用して分子の並進や回転及び振動と関係づけられます。並進運動は分子の構成に依存するので、構造最適化前の情報から計算できますが、回転運動には最適化構造が必要です。振動については、ポテンシャル面の曲率を計算する振動解析計算が必要になります。今回は、振動解析計算から得られる、振動スペクトル情報や熱力学的諸量の扱いと、ポテンシャル曲面の情報を必要とする遷移状態の構造最適化の方法及び反応経路の探索法について述べます。

II. 振動解析計算から求めるもの—ポテンシャル面の曲率と振動モード—

振動解析計算からポテンシャル面の曲率や分子の振動についての情報が求まるとはいうものの、具体的には何を求めているのでしょうか。簡単な二原子分子を例に解説します。二原子分子は、質量が m_1 及び m_2 の二つの原子がばね定数 (力の定数) k のばねで結びついているとモデル化され、分子振動はばねの振動になぞらえて考察されます。この単純な調和振動子モデルによるポテンシャル面と振動数はそれぞれ、式 (1) 及び (2) で与えられます。

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad \text{ただし } x = R - R_e \quad (1)$$

$$V = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ただし } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

ここで R は二つの原子の間の距離, R_e は平衡核間距離, μ は換算質量です。平衡核間距離ではばねにかかる力が 0 であり, ひずみのない最適化構造になります。

実際の分子では, 後述するように, あまりに原子が引き離されると結合が切れて原子は解離するなど調和振動子モデルと異なった振る舞いをします (図 4)。しかし, このようなポテンシャル面であっても最適化構造近傍でポテンシャル面は, 式 (3) のようにテイラー展開されます。

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (3)$$

最適化構造では dV/dx は 0 です。また, x について三次以上の高次の項は最適化構造近傍では無視できるので, 式 (3) は式 (4) で近似できます。

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 \quad (4)$$

式 (4) を式 (1) と比較すると, ポテンシャル面の曲率が力の定数 k に対応していること, すなわちポテンシャル面の第一次近似が調和振動子近似であることがわかります。

一般の多原子系でもっとたくさんの調和振動子を考える必要があります。分子の構造変化を記述する変数の個数を, 分子の自由度とよびます。分子内の原子数が N 個であるならば, 全部で $3N$ の自由度 (各原子について x, y, z の三つの座標があるため) があります。しかし, 分子が構成原子の相対的な位置関係をかえることなく平行移動する並進運動や回転運動を除くと, 分子の構造を記述するために必要な変数の個数は非直線分子で $3N-6$ 個, 直線分子で $3N-5$ 個です。これらは, 分子内の原子配置を記述する内部自由度であり, 分子内の調和振動子の数を与えます。また, この調和振動子の振動の様式を振動モードとよびます。振動モードは分子内の結合の伸縮や結合角の変化や結合のねじれなどの内部座標の変化と結びつけて考察されます。

このため, 多原子系のポテンシャル面は $3N$ 次元の超曲面になるので, 各点での曲率もまた $3N$ 個あります。これらを求めるには, 分子を構成する原子の質量の平方根を加重した座標 (質量加重座標) についての $3N$ 次元のヘッセ行列 (Hessian) を作って対角化します。最適化構造はポテンシャル面の定常点といいます。定常点では, 得られた固有値のうち, 0 に近い並進や回転運動に該当するモードを除いたものが分子振動の力の定数になります。また, 対応する固有ベクトルは振動モードを与えます。

図 1 に二次元のポテンシャル面の模式図を定常点とともに示しました。定常点と反応経路との関係が特に重要なので併せて示します。ポテンシャル面の曲率がすべて正であれば, ポテンシャル面は下に凸であり, 核位置が変位すれば必ずエネルギーが上昇するのでもとに戻ります。すなわち, 求めた構造が安定な平衡構造であることを意味します。また, 式 (2) に対応する固有値と振動数の関係式から, 振動方向についてポテンシャル面の曲率が大きいほど振動数が大きいことがわかります。一方, ポテンシャル面の曲率が, ある振動モードについて負であるならば, ポテンシャル面は振動方向について上に凸で, 振動数は虚数になります。このような変形はもはや「振動」ではなく, 変位はエネルギーの低下をもたらすので, より安定な構造への構造変化を意味します。虚数振動数が一つしかないときには, ポテンシャル面上での鞍点であり, 振動モードの変

形についての遷移状態になります。この虚数振動数の振動モードを遷移ベクトルといい、遷移状態での原子の移動の方向と大きさを与えます。虚数振動数が二個以上ある場合をポテンシャル面上での高次の鞍点といいます。V 節で述べるように、対称性を制限した構造最適化では、鞍点や高次の鞍点に構造最適化されることがあります。

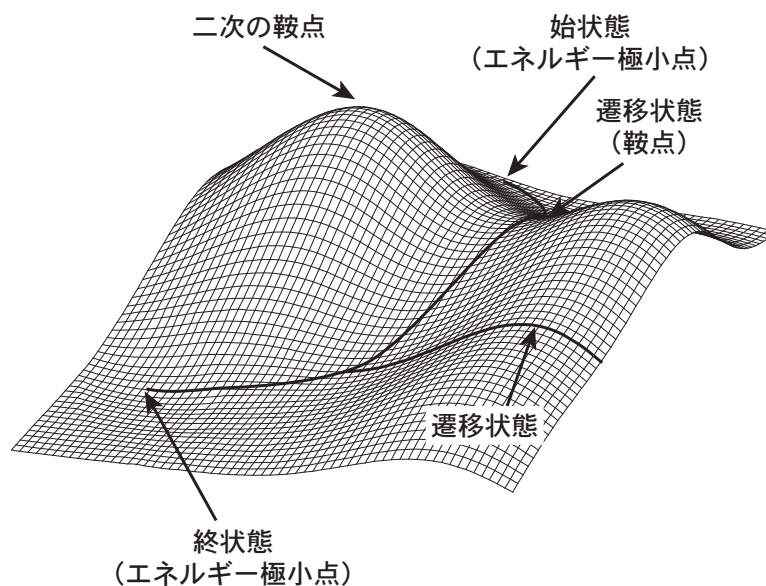


図1 二次元のポテンシャル面のモデル。太線で反応経路を示した。

このように、構造最適化がポテンシャル面の定常点を探索するのに対し、振動解析計算は定常点の性質を特定する役割があることがわかります。また、ポテンシャル面の曲率に直接的に依存する分子振動に関する物理量を扱うことが可能になることがわかります。このため、赤外線吸収スペクトルやラマン散乱の帰属を行ったり、熱力学的諸量を扱ったりできます。とくに、反応中間体や遷移状態といった反応のキーポイントとなる状態の研究には必要不可欠な計算なのです。

III. 振動解析計算の方法

振動解析計算がポテンシャルの定常点の性格をあきらかにする計算であることからわかるように、最適化構造についてなされた振動解析計算による振動モードのみが振動スペクトルの帰属や熱力学的諸量の計算に利用することができます。このため、構造最適化と振動解析計算の計算理論や密度汎関数、基底関数は一致していなければなりません。また、構造の一部を固定して最適化した構造も利用できません。当然のことながら、実験で得られた構造に対する振動解析計算は意味がありません。

Gaussian で振動解析計算を行うためには、キーワード FREQ を使用します。入力例を図2に示しました。ここでは B3LYP/6-31G(d) で構造最適化された水分子の振動解析を行っています。

ルートセクションのFREQで振動解析計算を行うことを指示します。INT=(GRID=UltraFine)というキーワードがありますが、B3LYPのような密度汎関数法で必要になります。密度汎関数法を用いた振動解析計算では数値積分のグリッドを通常の計算よりも細かくする必要があります。グリッドが粗いと低い振動数を正しく計算できません。表1にメタノールの安定構造と振動解析計算の結果を示しました。グリッドが粗いと並進や回転運動に相当する波数が大きくなることがわかります。キーワードINTはintegralの意味です。詳しくはユーザーズガイドのintegralの項目を参照してください[1]。もちろん、構造最適化にもこのグリッドに対応した積分を使用する必要があります。グリッドを細かくした積分計算には少し時間がかかるので、通常のグリッドで最適化した構造をグリッドを細かくして再度構造最適化するのがよいでしょう。

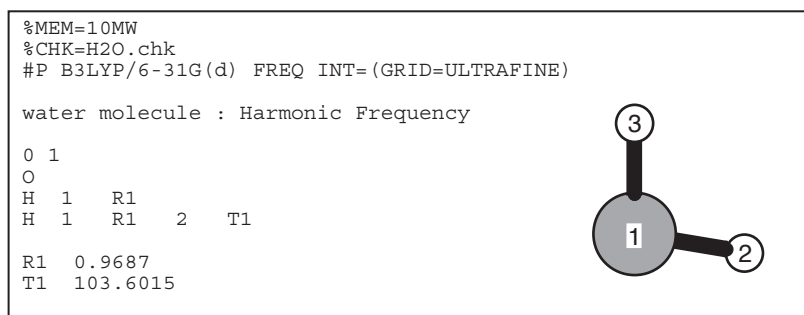


図2 B3LYP/6-31G(d)による水分子の振動解析計算の入力例。

表1 B3LYP/6-31G(d)によるメタノールの振動解析計算

グリッド	構造パラメータ ^a		low frequencies (cm ⁻¹)		基準振動の波数 (cm ⁻¹)	
	fine	ultrafine	fine	ultrafine	fine	ultrafine
R(2-1)	1.4187	1.4185	-18.9675	-10.8012	345.4523	347.2228
R(3-1)	0.9687	0.9687	-10.7861	-8.6377	1066.6708	1067.5659
R(4-2)	1.1013	1.1013	-0.0012	-0.0011	1096.5560	1097.0752
R(5-2)	1.0934	1.0934	-0.0004	-0.0006	1183.1492	1183.4090
R(6-2)	1.1013	1.1013	0.0009	0.0014	1399.5442	1400.4170
T(3-1-2)	107.6723	107.6369	16.0517	16.6474	1511.0405	1511.3851
T(4-2-1)	112.7033	112.7146	345.4536	347.2249	1524.8600	1524.9056
T(5-2-1)	106.6936	106.6906	1066.6708	1067.5659	1541.5799	1541.6001
T(6-2-1)	112.7059	112.6965	1096.5560	1097.0752	2997.1431	2996.4999
D(4-2-1-3)	61.5142	61.6388			3039.5770	3038.8903
D(5-2-1-4)	118.4575	118.4690			3132.4253	3131.9386
D(6-2-1-4)	-123.0836	-123.0872			3755.6036	3754.3388
Energy	-115.714405	-115.714406				

^a Rは結合長で単位はÅ, Tは結合角, Dは二面角で単位は度である。

また、一行目に%MEMで始まるLink0コマンドがあります。例のような小さい計算では問

題にはならないのですが、振動解析計算は構造最適化に比べると計算時間もメモリやディスクなどの計算機資源も大量に消費します。大きな分子ではばかにはできません。メモリ要求量は Gaussian に付属のユーティリティコマンド freqmem で計算できます。センターの計算機では、コマンドラインから以下のようにして利用します。

```
hpc% freqmem
Usage: freqmem number-of-atoms number-of-basis-functions rhf/uhf conventional/direct sp/spd/spdf
hpc% freqmem 200 2000 rhf direct spd
RHF direct frequencies with spd functions:
One pass requires      2401.70 megawords.
```

最初の freqmem コマンドでは、freqmem コマンドの使用法の確認を行っています。二番目のコマンドでは、200 原子の *s*、*p* 及び *d* 関数を含む 2000 基底関数の RHF（あるいは RB3LYP などのハイブリッド密度汎関数法）による計算でのメモリ要求量を計算しています。conventional と direct は、二電子積分をディスクに格納するかしないかの選択を意味しており、通常の計算では direct になります。ここでは 2.4GW ほどのメモリが必要であるとの計算結果になっています。1 word = 8 byte ですから 18.8 GB ほどのメモリが必要になります。この 7 ないしは 8 割程度のメモリ量でも計算はできますが、時間がかかることがよくあります。

図 2 の入力データで実際に Gaussian で振動解析計算を行った出力の一部を図 3 に示します。エネルギーの出力の後の電子密度解析などは省略しました。振動解析計算の結果は図 3 の左の下から 8 行目の Low frequencies 以下の部分に出力されています。まず、Low frequencies に出力されている、並進や回転の自由度に該当する 6 個（直線分子では 5 個）の自由度の「振動数」が、緩い振動の振動数と比べて 0 に近いことを確認します。また、つぎに出力されている振動数（図 3 右上）と緩い振動の振動数が一致していることを確認します。この値がずれていたり、緩い振動と 0 に近い振動数との区別がつきにくかったりして、かつ、官能基の分子内回転や巨大分子全体の螺旋構造のばね振動などを考えにくい場合には構造最適化が終了していない可能性もあります。密度汎関数法では表 1 のようにグリッドが粗いと最適化構造であっても Low frequencies に異常がみられることがよくあります。とくに、振動解析を行いながら緩い構造を最適化する場合、座標が振動して計算が終わらないこともあります。Low frequencies のつぎに基準振動の波数が cm^{-1} 単位で、基準座標（振動モード）とともに自由度の数だけ出力されています。水分子の自由度は 3 なので、三つの振動数が出力されています。ここでは赤外線吸収強度が計算されていますが、FREQ キーワードにオプションで指定するとラマン活性（オプション RAMAN）や振動円偏光二色性（オプション VCD）の強度計算も可能です。ただし、これらの計算には、とくに密度汎関数法では意外に時間がかかるので注意が必要です。

振動状態に関する基本的な出力に続いて、Thermochemistry 以下に振動解析計算の結果を統計力学的に処理して分配関数 q （出力では Q ）を求め、分配関数を用いて 298.15 K、1 atm の標準状態における内部エネルギー U （出力では E ）、定容比熱 C_V 及びエントロピー S を求めた結果が出力されています。分配関数による熱力学的諸量の計算は以前のセンターニュースでの解説 [2]

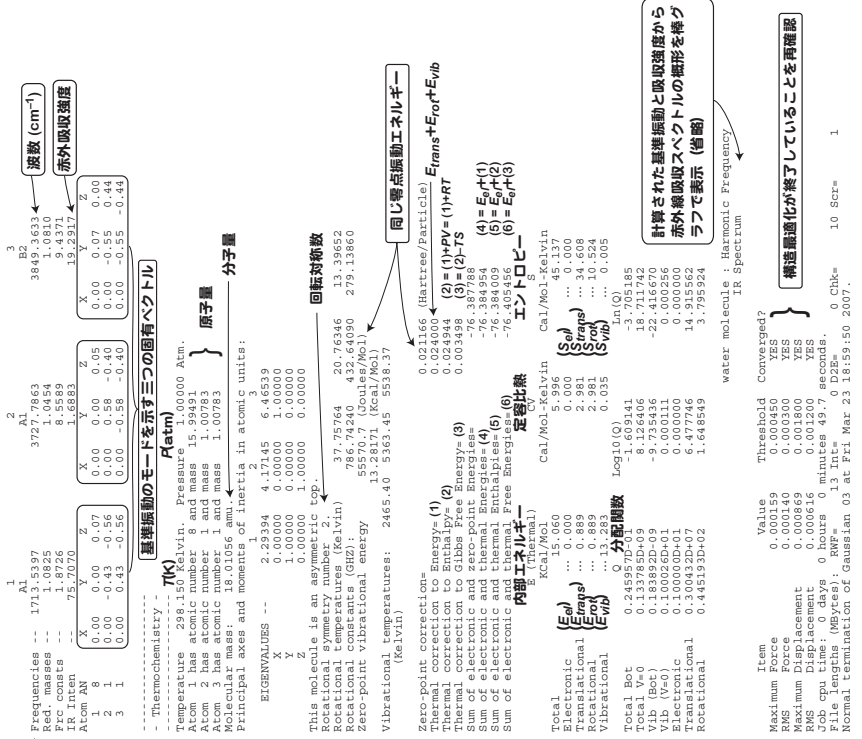
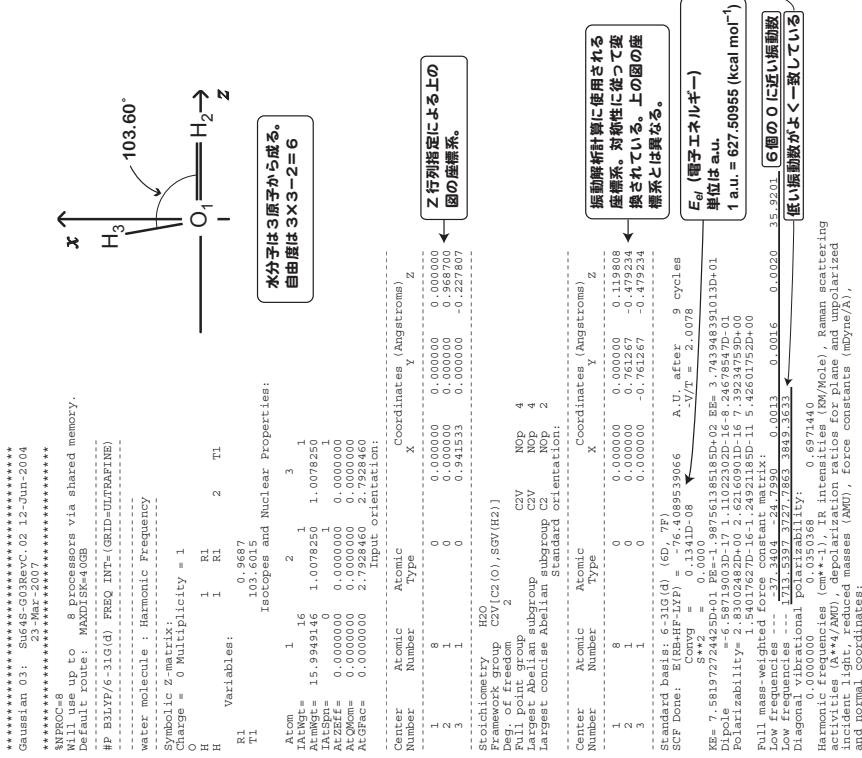


図 3 B3LYP/6-31G(d) による水分子の振動解析計算の出力の一部。



や解説書 [3, 4], Gaussian 社が公開しているテクニカルノート [5]などを参考にしてください。並進分配関数の計算に必要な原子量や分子量, 回転分配関数の計算に必要な最適化構造から計算された慣性モーメントや回転対称数がまず出力されています。つぎに振動解析の結果から得られる振動分配関数に基づく熱力学的諸量が出力されます。「Zero-point correction」以下4行の熱力学的なエネルギーの値は一分子に対する a.u. 単位のエネルギーであり, また, それに続く4行では E(RB+HF-LYP) 以下の B3LYP による電子エネルギー E_{el} と熱力学的なエネルギーとの和が a.u. 単位で示されているので, これらのエネルギーは $1 \text{ a.u.} = 627.50955 \text{ kcal/mol}$ で換算する必要があります。その下の内部エネルギー, 定容比熱及びエントロピーは1モルの分子に対する cal に基づいた単位系で表示されています。

熱力学的諸量の計算に続いて, 赤外線吸収スペクトルの模式図が棒グラフで出力されます。これに続いて, force の計算が行われ, 構造最適化が行われているか否かの確認の計算が行われます。この計算例では構造最適化の判定にすべて合格していますが, 緩い結合がある分子などでは, 構造最適化計算でのポテンシャル面の曲率の評価値と実際に計算した曲率とが大きく食い違い, Maximum Displacement に NO があらわれることもあります。

Gaussian で行われている振動解析計算の内容の詳細については Gaussian 社が公開しているテクニカルノート [6] を参考にしてください。

IV. 力の定数の活用—スケーリング, 同位体効果など—

振動解析計算は, ポテンシャル面を二次曲線で近似して振動数を求めています。先に述べたように, 一般的なポテンシャル面は二次曲線ではなく, 引き延ばした結合はいずれ開裂します。

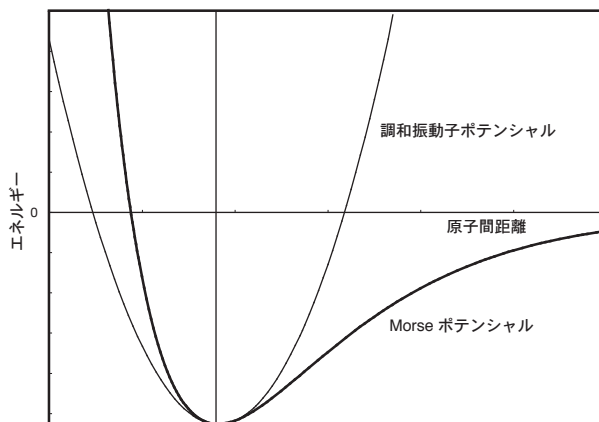


図4 原子間のポテンシャル関数 (Morse 関数) と調和振動子のポテンシャルの関係。Morse ポテンシャルは原子間距離が大きくなると 0 に近づくと, 調和振動子のポテンシャルは無限大に発散する。

このため, 実際の分子の振動に比べると開裂を考慮しない二次曲線の近似は図4のように振動数が大きくなり結合が堅くなる傾向があります。このずれを考慮するのが非調和項です。Gaussian 03 では非調和項を計算できますが, より簡単にスケーリングファクターを掛けて補正

してしまう方法が一般的です。

```
%CHK=H2O.chk
#P B3LYP/6-31G(d) GEOM=CHECKPOINT FREQ=(READFC,READISOTOPES)

water molecule : Harmonic Frequency

0 1 温度 (K)          スケーリングファクター
    圧力 (atm)
298.15 1.0000 1.0019
16 酸素の質量数
1  } 水素の質量数
1 }
```

デフォルト値を変更しない場合であっても、
スケーリングファクター以外は省略できない

```
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
      Al        Al        B2
Frequencies -- 1713.5397      3727.7863      3849.3633 波数は変化しない
Red. masses -- 1.0825          1.0454          1.0810
Frc consts -- 1.8726          8.5589          9.4371
IR Inten -- 75.7070          1.6883          19.2917
Atom AN      X          Y          Z          X          Y          Z          X          Y          Z
1  8          0.00      0.00      0.07      0.00      0.00      0.05      0.00      0.07      0.00
2  1          0.00     -0.43     -0.56      0.00      0.58     -0.40      0.00     -0.55      0.44
3  1          0.00      0.43     -0.56      0.00     -0.58     -0.40      0.00     -0.55     -0.44

-----
- Thermochemistry -
Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.
Thermochemistry will use frequencies scaled by 1.0019. スケーリングファクターの変更
Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491
Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783 } 各同位体の正確な質量が設定される
Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783
Molecular mass: 18.01056 amu.
Principal axes and moments of inertia in atomic units:
      1          2          3
EIGENVALUES -- 2.29394      4.17145      6.46539
X              0.00000      0.00000      1.00000
Y              1.00000      0.00000      0.00000
Z              0.00000      1.00000      0.00000
This molecule is an asymmetric top.
Rotational symmetry number 2.
Rotational temperatures (Kelvin) 37.75764 20.76346 13.39652
Rotational constants (GHZ): 786.74240 432.64090 279.13860
Zero-point vibrational energy 55676.2 (Joules/Mol)
13.30694 (Kcal/Mol)
Vibrational temperatures: 2470.08 5373.64 5548.89
(Kelvin)

Zero-point correction= 0.021206 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.024040
Thermal correction to Enthalpy= 0.024985
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.003539
Sum of electronic and zero-point Energies= -76.387748
Sum of electronic and thermal Energies= -76.384913
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -76.383969
Sum of electronic and thermal Free Energies= -76.405415
} 変更

      E (Thermal)          CV          S
      KCal/Mol          Cal/Mol-Kelvin          Cal/Mol-Kelvin
Total 15.086          5.996          45.137
Electronic 0.000          0.000          0.000
Translational 0.889          2.981          34.608
Rotational 0.889          2.981          10.524
Vibrational 13.308          0.034          0.005

      Q          Log10(Q)          Ln(Q)
Total Bot 0.235700D-01          -1.627641          -3.747781
Total V=0 0.133784D+09          8.126405          18.711738
Vib (Bot) 0.176224D-09          -9.753936          -22.459267
Vib (V=0) 0.100025D+01          0.000110          0.000252
Electronic 0.100000D+01          0.000000          0.000000
Translational 0.300432D+07          6.477746          14.915562
Rotational 0.445193D+02          1.648549          3.795924

} 振動に関する熱力学的
  諸量のみが変更される
```

図5 水分子の振動解析計算のチェックポイントファイルを使用し、スケーリングファクターを変更したときの熱力学的諸量の計算のための入力データ（上）及び出力の一部（下）

それぞれの計算方法ごと、物理量ごとにとたくさんの化合物について実験値との相関を求めて決定されたスケーリングファクターが報告されています [1,7,8]。また、熱力学的諸量の計算を温度

や圧力を変化させて計算したり、同位体効果を調べるために一部の原子の質量を変更して振動数を求めたり、熱力学的諸量を求めたいことがあります。このような場合には、振動解析計算結果を格納したチェックポイントファイルの力の定数などを読み出し、必要な物理量ごとに条件を変更して計算すると、計算時間がかからず便利です。

図5にスケールリングファクターを変更し、図2の水分子の振動解析計算の振動モードを利用して熱力学的パラメータを計算しなおしたときの入力データと出力データを示しました。FREQのオプションReadFCで、チェックポイントファイルH2O.chkから力の定数を読み出し、ReadIsotopesで、スケールリングファクターの設定を行います。入力データの例ではGEOM=CHECKPOINTで構造もまたチェックポイントファイルから読み出していますので、入力データに分子構造の指定がありませんが、分子構造の指定があればその後に空白をおき、続けて熱力学的パラメータの計算を行うための各種条件の指定を行います。

最初の行で、温度、圧力、スケールリングファクターの順に指定を行います。続けて構造指定と同じ順序で原子量の指定を行います。図5では、標準状態の298.15 K、1 atmに続いてB3LYP/6-31G(d)の熱力学的諸量を計算するのに最適化された1.0019を指定しています[1]。ここで注意しなければならないのは、デフォルトの値を利用する場合でも、スケールリングファクター以外は省略できないことです。また、同位体の原子量は、小数点以下の正確な数値を入力する必要はなく、整数値の質量数を入力すると対応する元素の同位体の原子量を設定するようになっています。例では酸素と水素の質量数をそれぞれ16と1としていますが、出力中の質量は15.99491と1.00783になっています。図5にはありませんが、重水素の2を指定すると質量は2.01410になります。このスケールリングファクターを変更した計算は瞬時に終わります。スケールリングファクターを変更しても非調和項の補正にすぎないので、調和近似である基準振動の波数は変更されません。このため、非調和項を含んだ実測スペクトルの吸収波長と直接比較したいときには、自分でスケールリングファクターを掛ける必要があります。しかし、熱力学的諸量については、スケールリングファクターがかかわる振動の分配関数が関与するすべての量、すなわち、零点振動エネルギー、振動のエントロピーやエンタルピー、自由エネルギーなどが影響を受けます。なお、同位体を変更すると式(2)の慣性質量が変化しますので、調和近似の基準振動数が影響を受けます。このため、同位体を変更した場合には基準振動の波数や基準座標の出力が変化することに注意してください。

V. 遷移状態の決定

化学反応の起こりやすさや仕組みをあきらかにするためには、ポテンシャル面上の反応経路の位置を知る必要があります。しかし、反応経路上のすべての点についての分子構造があきらかになっている必要はありません。反応の始状態や中間体、終状態及びそれらの間の遷移状態の構造とその周辺のポテンシャル面の形状、すなわち曲率がわかっていれば十分なことがほとんどです。しかし、不確定性原理のため遷移状態の構造は本質的に観測できませんので、反応経路、とくに遷移状態の研究はまさに計算化学の独壇場といえるでしょう。図1には、反応経路と主要な定常

点との関係について示してあります。反応の始状態と終状態は、お椀状に窪んだポテンシャル面の底、すなわち極小点にあります。始状態と終状態を盆地にある集落とすると遷移状態はそれらの中間の峠にあります。遷移状態は、反応経路の方向については上に凸、その他の方向については下に凸の鞍点です。この二次元ポテンシャル面で山の頂上にあたる場所は、二つの方向について上に凸の二次の鞍点で、反応経路と関係づけることができません。多次元のポテンシャル面では、二次の鞍点は、二つの方向について上に凸、その他の方向については下に凸です。

始状態と終状態のポテンシャル面上での構造と曲率から計算される振動状態がわかっているならば自由エネルギーを計算することができるので、平衡定数を求めることができます。ひとつの反応は一連の多段階の反応からなっていることが多いのですが、一段階の反応、すなわち素反応過程に分解することができます。各素反応過程の始状態と終状態の二つの極小点とその途中の遷移状態に絶対反応速度論を適用すると遷移状態の分配関数から反応速度定数を求めることも可能です。このように、化学反応の立体化学や方向、速度を知るためには、遷移状態の構造を知ることが不可欠です。

しかし、遷移状態はエネルギーが高い状態であるので、これまで述べてきた極小点の計算と異なりやみくもにエネルギーを下げて計算できないので、いろいろと工夫が必要になってきます。いろいろな方法がありますが、ここではもっともよく使われる方法を S_N2 反応を例にして解説していきます。

1 対称性の利用

クロロメタンに対して塩素イオンが攻撃し、クロロメタンの塩素が塩素イオンとして脱離する式 (5) の反応を考えます。



反応の前後で化合物の正味の変化がない対称的な反応では、始状態と終状態が等価であるので中間体は反応が前に進んでも後ろに進んでも同じになるような対称的な構造であると予想されま

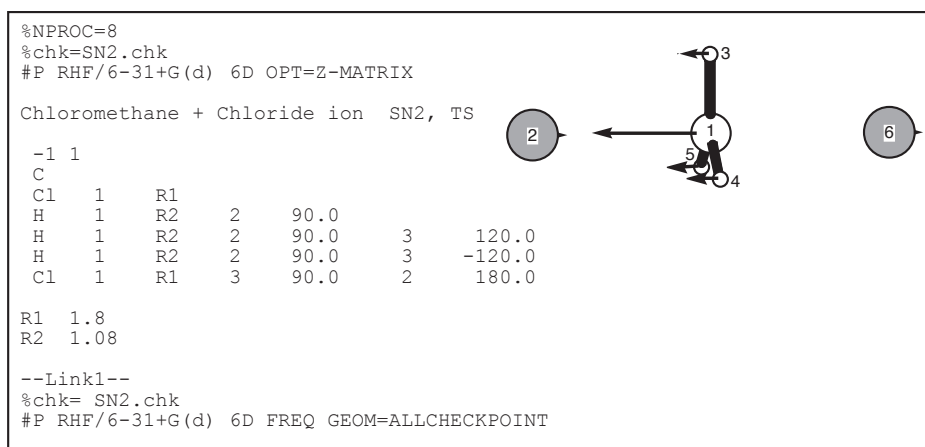


図6 S_N2 反応 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}^* + \text{Cl}^-$ の遷移状態の構造最適化計算の入力データ

す。直感的に侵入する塩素イオンと脱離する塩素イオンに対する炭素との結合距離が等しい三角両錐構造 (D_{3h}) を遷移状態として考えられます。図6に入力データを示しました。

このような対称性が高い構造を最適化するにはZ行列による構造指定を行い、Z行列の内部座標について構造最適化を行って最低のエネルギー状態を求めます。得られた状態について振動解析計算を行うと図6の振動状態を虚数振動とする遷移状態になることがわかります。

2 一般の場合

直感的に遷移状態の構造が予想できない場合には、反応の始状態または終状態を求めておき、反応座標と関連した座標を固定しながらポテンシャル面をのぼって遷移状態の候補構造を探します。探索の目標は、遷移状態そのものをこの方法で決定するのは難しいので、OPT=TSによる遷移状態探索の開始点です。OPT=TSではポテンシャル面の負の曲率の方向に曲面をさかのぼって構造を動かして最適化構造を求めるので、反応の方向についてのみ負の曲率がある場合のみ正しく探索が行われます。このため、正しい反応経路についての最初の負の曲率の点を探し出す必要があります。ここでは、クロロメタンに対してフッ素イオンが攻撃し、塩素イオンが脱離する式(6)の反応を考えます。



C—F距離を固定し、徐々に近づけながら構造最適化を行っていきます。座標の固定はZ行列による方法と、OPT=ModRedundantを利用する方法があります。Z行列による方法はすでに解説があるうえ[2,3]、Z行列の組み方によって構造最適化の効率が大きく変わるので、ここではOPT=ModRedundantによる方法を説明します。

始状態は、図7aのようにZ行列で初期構造を与えて構造最適化を行います。今回の計算のように遷移状態が低い場合には、初期構造が悪いと遷移状態を飛び越えて終状態の構造に最適化されることがあるので注意が必要です。遷移状態の計算同様に動きやすい結合を固定して構造最適化を行ったのち、全体の構造最適化を行います。この計算ではClが解離しやすいので、まず、C—F距離を3.0 Åに固定した最適化構造を求めます。ついで、この最適化構造の結合長を2.5 Åに変更して固定して再度構造最適化を行い、得られた構造について全体を再構造最適化するという手順で計算を行っています。あまりに始状態が決まりにくいようであれば、終状態から逆に探索するのがよいでしょう。

OPT=ModRedundantによる構造最適化で結合長などのパラメータの固定や変更を行うためには図7bのように構造指定を行ったのち、空白行をおいてから、変更したいパラメータを一行ずつ指定していきます。最後の行の"1 6 2.5 F"の指定は、入力座標では1番のCと6番のFの間の結合長が3.0 Åになっていますが、これを2.5 Åに変更し、さらにこの結合長を固定して構造最適化を実行するという指定になっています。最後のFが固定を意味します。

希望した座標が固定されているか否かは、出力で確認します。出力の最初に読み込んだ入力座標が出力されますが、その後に202頁のような出力がみられます。

a

```

%NPROC=8
%CHK=SN2.GR.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D OPT=Z-MATRIX
Chloromethane + Fluoride ion SN2 Initial State

-1 1
1 C
2 Cl 1 R1
3 H 1 R2 2 T1
4 H 1 R3 2 T2 3 D1
5 H 1 R4 2 T3 3 D2
X 1 5.0 2 90.0 3 0.0
6 F 1 R5 6

R1 1.8303
R2 1.073
R3 1.073
R4 1.073
R5 3.0
T1 108.186
T2 108.1848
T3 108.1868
T4 90.0014
D1 119.9991
D2 -120.0009
D3 180.0073

```

始状態の構造最適化の第一段階

Z行列作成時にはXを原子の番号付けに組み入れる。

C—F距離を3.0 Åに固定

計算時にはXは原子の番号付けからはずす

b

```

%NPROC=8
%CHK=SN2.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D OPT=MODREDUNDANT
Chloromethane + fluoride

-1 1
1 C 0.213360 0.000042 -0.000023
2 Cl -1.649640 -0.000014 0.000008
3 H 0.526758 -0.649842 -0.790193
4 H 0.526709 1.009305 -0.167770
5 H 0.526782 -0.359306 0.957878
6 F 2.798164 -0.000019 0.000010

```

C—F距離を3.0 Åに固定したときの最適化構造の座標

1 6 2.5 F C—F距離を2.5 Åに変更して固定

c

```

%NPROC=8
%CHK=SN2.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D OPT=(MODREDUNDANT, READFC) GEOM=CHECKPOINT
GUESS=CHECKPOINT
Chloromethane + fluoride

-1 1
1 6 2.3 C—F距離を2.3 Åに変更して固定したまま構造最適化

```

d

```

%NPROC=8
%CHK=SN2_TS.chk SN2.chkのコピー
#P RHF/6-31+G(d) 6D OPT=(TS,NOEIGENTEST,CALCF,MODREDUNDANT,MAXCYC=10)
GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT
Chloromethane + fluoride

-1 1
1 6 (A) 固定を解除

```

構造最適化回数を10回に制限

構造最適化の最初一回だけ振動解析計算を行う (毎回行うにはCALCALLを指定するが非常に時間がかかる)

e

```

%NPROC=8
%CHK=SN2_TS.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D OPT=(TS,MODREDUNDANT,NOEIG,READFC,MAXCYC=10)
Chloromethane + fluoride

-1 1
C -0.241016 0.151523 0.263485
Cl 1.002085 -0.629987 -1.095511
H -0.873611 -0.677695 0.473647
H 0.436678 0.431245 1.034480
H -0.681082 0.949326 -0.285877
F -1.607926 1.010863 1.757837

```

力の定数の推測値をチェックポイントファイルから読み込む

C—F距離についてのヘッセ行列要素に負の曲率を指定して、ポテンシャル面が上に凸であるとする。

1 6 H -0.05

図7 SN₂反応 CH₃Cl + F⁻ → CH₃F + Cl⁻の遷移状態の探索のための構造最適化計算の入力データ。aからc, dまたはeの順に入力データを使用する。a: 初期構造のためのZ行列入力データ。b: aの最適化構造のC—F結合長を2.5 Åに固定して構造最適化する。c: C—F結合長を2.3 Åに固定して構造最適化する。d: 振動解析による力の定数を使用したときのOPT=TS。e: ヘッセ行列を操作したときのOPT=TS。

Berny optimization.
Initialization pass.

```

-----
!      Initial Parameters      !
! (Angstroms and Degrees)    !
-----
! Name  Definition           Value           Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)                1.8978         estimate D2E/DX2      !
!      :省略
! R4    R(1,5)                1.0691         estimate D2E/DX2      !
! R5  R(1,6)              2.3          Frozen           !
! R6    R(3,6)                2.3258         estimate D2E/DX2      !
!      :省略
! A10   L(2,1,6,-3,-1)       180.0018       estimate D2E/DX2      !
! A11   L(2,1,6,-2,-2)       179.9915       estimate D2E/DX2      !
-----

```

原子 1 と 6 の間の結合が固定され、その他の座標について力の定数を推算して構造最適化されることがわかります。

遷移状態の探索では、反応座標に直接関与する C—F 結合長を固定し、他の座標を最適化していきます。固定する結合長の変化幅は、固定している結合に対する force (エネルギー E の結合長 x による一次微分の逆符号, $-dE/dx$) やエネルギー E の変化を見ながら決めていきます。図 7c に、チェックポイントファイルから座標を読み出して C—F 結合を変更、固定しながら構造最適化を行うための入力データを示しました。図 7b と違い、変更された座標に F がありませんが、以前の計算で固定された座標はそのままひきつがれるので省略できます。表 2 に実際に構造最適化を行った各点での主要なパラメータの最終構造と force 及びエネルギーを示します。

表 2 S_N2 反応 $CH_3Cl + F^- \rightarrow CH_3F + Cl^-$ の遷移状態の探索

C—Cl		C—F ^a		エネルギー ^b		回数 ^c
距離 (Å)	force (a.u.)	距離 (Å)	force (a.u.)	(a.u.)	(kcal/mol)	
1.8303	0.0001	3.0000	-0.0045	-598.533556	1.45	
1.8630	0.0000	2.5848	0.0000	-598.535869	0.00	
1.8759	0.0001	2.5000	0.0012	-598.535701	0.11	5
1.8978	0.0000	2.4000	0.0030	-598.535002	0.54	5
1.9340	-0.0001	2.3000	0.0049	-598.533689	1.37	3
2.0007	0.0000	2.2000	0.0054	-598.531946	2.46	6
2.2300	0.0000	2.1000	-0.0057	-598.531305	2.86	7
2.1344 ^d	0.0000	2.1252	-0.0001	-598.531104	2.99	3

^a 結合長を固定した。

^b 右の列は C—F 距離が 2.5848 Å の反応始状態を 0 としたときの相対エネルギー。

^c 上の行の構造を利用して構造最適化を行ったときの構造計算の回数。

^d 図 7d の入力データによる。図 7e のデータでは同じ構造に 5 回の構造最適化で到達した。エネルギーと C—F 距離は一致した。C—Cl 距離は 2.1331 Å であった。

C—F 結合長が短くなると、始状態近傍では C—F 結合長の force が正、すなわち結合をのばして始状態に戻ろうとする傾向が強いのですが、2.1 Å になると急に force が負になり、炭素に

近づいて安定化しようとする傾向がみられ、脱離の座標である C—Cl 結合の長さが急に伸びます。また、順調に増加してきたエネルギーの変化が急に小さくなります。これは、探索経路がポテンシャル面の変曲点を越えて、遷移状態の領域に入ったことを意味します。このような傾向がみられた場合には、変化幅を小さくして慎重な探索をさらに続けるか、負の曲率の方向に遷移状態の探索を行う OPT=TS を行うかのいずれかの方法をとります。いずれの場合でも遷移状態を飛び越えて安定な構造を探し始める可能性が高いため、一段階前の計算のチェックポイントファイルを必ずバックアップするなど慎重さが必要です。

OPT=TS による遷移状態の構造最適化のための入力データを図 7d 及び 7e に示します。7d は CalcFC が指定されていて、最初の一回だけ振動解析計算を行いポテンシャル面の曲率を正確に計算して構造を探索する方法で、曲率を計算するので確実な方法です。しかし、振動解析計算が必要なので、大きな分子の計算では非常に時間がかかってしまいます。7e は振動解析計算を行わず、これまでの計算で推測される力の定数を ReadFC でチェックポイントファイルから読み込んだ上、固定している座標の変化の方向が反応経路の上にあると仮定して、固定していた座標に負の曲率を強制的に割り当てる方法です。この方法は、振動解析計算に非常に時間がかかる場合に有効な方法です。いずれの方法でも、負の曲率の情報が反映されるのは計算の最初の段階です。構造最適化の計算サイクルがあまりに大きくなるようであれば意味のない構造を探索している傾向が高いため、MaxCyc オプションを用いて 10 ~ 20 回程度で計算を打ち切って反応の方向に探索が進んでいるか否かを検討します。また、OPT のオプション NoEig あるいは NoEigenTest はヘッセ行列の負の固有値の個数を確認しないことを意味しています。

構造が最適化されたら、振動解析計算を行います。正しく遷移状態が最適化されていれば、以下のように一つの虚数振動モードが出力されます。

```

Standard orientation:
-----
Center      Atomic      Atomic      Coordinates (Angstroms)
Number      Number      Type         X             Y             Z
-----
  1           6           0           0.468461     -0.033918     0.092535
  2          17           0          -1.620186     0.117305     -0.320036
  3           1           0           0.385017     -0.251485     1.128545
  4           1           0           0.679756     -0.831337     -0.576115
  5           1           0           0.734051     0.952584     -0.197109
  6           9           0           2.548175     -0.184494     0.503341
-----
:省略
Low frequencies --- -442.5060 -12.3212 -0.0057 -0.0028 -0.0025 3.7116
Low frequencies --- 3.7175 232.2243 232.2244
***** 1 imaginary frequencies (negative Signs) *****
Diagonal vibrational polarizability:
 147.4087161 17.7993849 22.2001409
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
           A           A           A
Frequencies -- -442.5060           232.2243           232.2244

```

Red. masses	--	12.6450			4.2936			4.2936		
Frc consts	--	1.4588			0.1364			0.1364		
IR Inten	--	1093.2683			34.1842			34.1842		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	6	0.90	-0.06	0.18	0.09	-0.17	0.42	-0.00	0.43	0.17
2	17	-0.17	0.01	-0.03	0.02	0.04	-0.09	0.00	-0.09	-0.04
3	1	0.08	-0.02	0.10	-0.23	-0.17	0.42	-0.03	0.46	0.18
4	1	0.11	-0.07	-0.04	-0.05	-0.18	0.45	0.12	0.44	0.21
5	1	0.11	0.07	-0.01	-0.01	-0.18	0.46	-0.11	0.46	0.16
6	9	-0.27	0.02	-0.05	0.04	0.07	-0.17	0.00	-0.18	-0.07
			4			5			6	
			A			A			A	

虚数振動数は負の数として出力されることに注意してください。この例の場合には、 $442.5060i$ cm^{-1} と読み替えます。図8にこの遷移状態の構造と虚数振動モードをMOLCATを用いて描画させました。Clの脱離とF⁻の接近がみられ、S_N2反応の遷移状態であることがわかります。

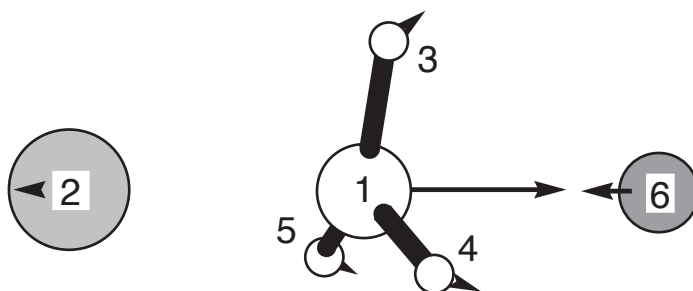


図8 S_N2反応 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{Cl}^-$ の遷移状態及び遷移ベクトル

VI. 反応経路の計算

遷移ベクトルから反応のおおよその方向がわかりますが、始状態と遷移状態あるいは遷移状態と終状態を結ぶ反応経路をあきらかにすれば、反応のより詳細な情報が得られます。Gaussianでは固有反応座標 (intrinsic reaction coordinate: IRC) とよばれる反応経路を計算できます。固有反応座標は鞍点を起点として固有反応座標上での各点での運動量を0として振動や慣性力などの影響を除いたときの運動方向にのびています。質量加重座標を用いた場合には鞍点からポテンシャル面上のもっとも急な勾配に沿って下る最速降下経路になります [9]。

IRCの計算には、遷移状態の振動解析計算で得られた基準座標とヘッセ行列が必要です。これらの計算のチェックポイントファイルをコピーして使用します。SN2_RHF_For.chkとSN2_RHF_Rev.chkとをそれぞれ反応経路の順方向と逆方向の計算用に用意します。入力データは順方向と逆方向のそれぞれについて以下ようになります。

```

%NPROC=8
%CHK=SN2_RHF_For.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D IRC=(READCARTESIANFC, FORWARD, MAXPOINTS=20, STEPSIZE=20)
   GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Chloromethane + fluoride: FORWARD

-1 1

```

```

%NPROC=8
%CHK=SN2_RHF_Rev.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D IRC=(READCARTESIANFC, REVERSE, MAXPOINTS=50, STEPSIZE=20)
   GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Chloromethane + fluoride: REVERSE

-1 1

```

IRC のオプション中の ReadCartesianFC はデカルト座標系での力の定数をチェックポイントファイルから読み出すことを意味します。Forward は反応経路を進行方向に、Reverse は反応経路を逆方向に探索することを意味します。この例では、正方向と逆方向を別々に探索していますが、何も指定しなければ両方向の探索が行われます。反応の方向は、基準座標の変位の向きに依存して任意に決まります。MaxPoints は IRC 上で探索する点の総数です。StepSize は IRC 上で探索する点の間隔を指定しています。StepSize は IRC 上で探索する点の間隔を指定しています。この値は対象によって異なるので、予備的な計算を行って決定します。小さすぎると探索が進まなかったり、遷移状態の領域から外にでられなかったりするのですが、大きすぎると探索する点が IRC からそれてしまい、意味のない点を探索してしまいます。図 9 の例のように探索点が少なすぎて途中で終了した場合には、以下のような入力データを用いて探索を再スタートさせます。

```

%NPROC=8
%CHK=SN2_RHF_Rev.chk
#P RHF/6-31+G(d) 6D IRC=(RESTART, FORWARD, MAXPOINTS=50, STEPSIZE=20)
   GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Chloromethane + fluoride: REVERSE

-1 1

```

IRC=RESTART が探索の再スタートのオプションです。MaxPoints はいままでの探索点に加えて合計いくつの点まで探索するかを指定します。前回の検索が 20 点で終了してしまっているのであればさらに 30 点の探索を行います。

Optimization completed.
 -- Optimized point # 20 Found.

Optimized Parameters
 (Angstroms and Degrees)
 Name Value Derivative information (Atomic Units)
 X1 1.0347 -DE/DX = 0.0081
 Z6 0.0 -DE/DX = -0.0001

RADIUS OF CURVATURE = 0.65115
 NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 3.97506
 # OF POINTS ALONG THE PATH = 20
 # OF STEPS = 3

20点目の構造最適化が終了

IRCの各点での構造とエネルギー
 (Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

遷移状態 →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	X1	Y1	Z1	
ENERGY	-598.53110	0.00000	0.47872	0.00003	0.00003	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
RX-COORD	0.00000	0.00000	0.47872	0.00003	0.00003	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Optimization completed.
 -- Optimized point # 1 Found.

Optimized Parameters
 (Angstroms and Degrees)
 Name Value Derivative information (Atomic Units)
 X1 0.541 -DE/DX = 0.0124
 Y1 0.0 -DE/DX = 0.0
 X5 0.6196 -DE/DX = 0.0
 Z6 0.0 -DE/DX = 0.0

RADIUS OF CURVATURE = 1.01168
 NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 0.19935
 # OF POINTS ALONG THE PATH = 1
 # OF STEPS = 3

IRCの各点での構造とエネルギー
 (Int. Coord: Angstroms, and Degrees)

一点目の探索 (終状態の方向)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	X1	Y1	Z1
CD Cent Atom N1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Length/A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2 Alpha/Y	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N3 Beta/Z	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

xy座標系による構造最適化

一点目の探索 (最適化が終了)

以下二点目以降の探索

図 9 S_N2 反応 CH₃Cl + F⁻ → CH₃F + Cl⁻ の固有反応座標の計算。IRC=Forwardの出力の一部

VII. まとめ

今回はポテンシャル面の曲率を計算する振動解析について解説しました。構造最適化に続いて振動解析計算を行うことで、最適化した構造がポテンシャル面のどのような定常点であるかを確認できます。さらに、単なるポテンシャル面の曲率が振動運動と結びつくことで、原子の移動すなわち結合の組み替えに関与するさまざまな化学現象を解析できます。ポテンシャル面の曲率から振動モードを計算すると、振動そのものの現れである吸収スペクトルのみならず、熱力学的諸量との比較ができます。また、反応の遷移状態について振動解析を行うと、反応の方向や反応速度を求めることができます。振動解析計算は、化学反応を解析するためには必要不可欠な計算です。

参考文献

- [1] J. B. Foresman, Aileen Frisch 著, 田崎健三 訳 "電子構造論による化学の探究" 第二版, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1998 年
- [2] 和佐田 裕昭, 筒井 祐子, 山辺信一: "分子軌道法計算— Gaussian94 を利用して— (その2)", 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 29, No. 2, 88 (1998)
- [3] 日本化学会編, "実験化学講座 12" 第五版, 丸善, 2004 年
- [4] J. H. Knox 著, 中川一朗, 新妻成哉, 菊池公一, 村田重夫, 小西史郎 訳, "分子統計熱力学入門", 東京化学同人 (1974)
- [5] http://www.gaussian.com/g_whitepap/white_pap.htm の "Thermochemistry in Gaussian" を参照のこと
- [6] http://www.gaussian.com/g_whitepap/white_pap.htm の "Vibrational Analysis in Gaussian" を参照のこと
- [7] A. P. Scott and L. Radom J. Phys. Chem. 100, 16502 (1996)
- [8] P. Sinha, S. E. Boesch, C. Gu, R. A. Wheeler, and A. K. Wilson J. Phys. Chem. 108, 9213 (2004)
- [9] 米澤貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治「三訂量子化学入門」化学同人, (1983)

(わさだ (つつい) ゆうこ: 名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科)

(わさだ ひろあき: 岐阜大学地域科学部)