

Gaussianによる非経験的分子軌道法計算

広川, 昭二
九州芸術工科大学芸術工学部

今坂, 智子
九州芸術工科大学芸術工学部

<https://doi.org/10.15017/1470414>

出版情報：九州大学情報基盤センター広報：全国共同利用版. 2 (2), pp.128-136, 2002-07. 九州大学
情報基盤センター
バージョン：
権利関係：

Gaussian による非経験的分子軌道法計算

広川昭二*

今坂智子*

1 はじめに

量子化学の非経験的 (ab initio) 計算のプログラムである Gaussian シリーズは 1970 年代初めに始まった。1983 年出版の代表的な参考書[1]では、ab initio 法計算の現況が説明され、また、Gaussian 80 などの ab initio 法プログラムが紹介されている。しかし、その頃の Gaussian プログラムは地方の小研究室にとっては少し近寄りたがたい感があった。幸い今日では、多くの大型計算機センターで Gaussian が利用できるようになっており、パソコン版 Gaussian 98W も市販されている。筆者らは最近、Gaussian プログラムを用いて、フェノール C_6H_6O とモノクロロフェノール C_6H_5OCl の基底状態 S_0 と励起状態 S_1 の計算を行った[2]。図 1 はモノクロロフェノールの異性体の構造を示している。本稿では、計算方法、両状態の置換基効果、構造に対する電

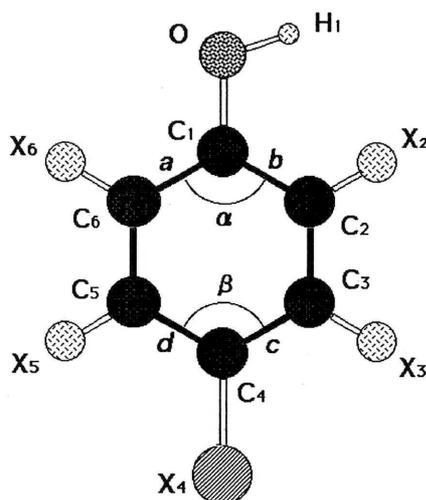


図 1: モノクロロフェノールの分子構造。X は H または Cl であり、例えば *p*-クロロフェノールの場合、 X_4 が Cl である。

* 九州芸術工科大学芸術工学部 E-mail: {hirokawa, imasaka}@kyushu-id.ac.jp

子励起の影響、(0-0)電子遷移エネルギーなどについて述べる。この研究の計算は、九州大学情報基盤センターのFUJITSU VPP700/56上のGaussian 98[3]と東京大学情報基盤センターのHITACHI SR2201上のGaussian 94[4]を利用して行った。

2 HF法とCIS法による計算

分子の基底状態の計算にはHF (Hartree Fock) 法、密度汎関数法などがよく利用される。それ程大きくない分子の基底状態の計算には、通常は特に問題はない。分子の電子励起状態の代表的な *ab initio* 計算法としてはCIS (1電子励起配置間相互作用) 法とCAS (完全活性空間多重配置) 法がある。CIS法はHF法と同様に使いやすく、また、定性的には十分満足いく結果を与える方法と考えられている[5]。

CAS法計算を行う前に、 S_0 状態にはHF法を、 S_1 状態にはCIS法を用いて、フェノールとモノクロロフェノールの5種の異性体について構造最適化計算を行った。基底関数系は6-31G(d)を用いた。得られた構造がポテンシャル面のグローバルな極小であることを確かめるための振動数計算は必須であった。 S_0 状態のHF/6-31G(d)計算はほとんど問題がなく、どの分子の分子面もほぼ完全な平面であった。しかし、CIS/6-31G(d)法による S_1 状態の構造最適化計算では、ポテンシャル面上の鞍点に陥るなどの困難がしばしば生じた。その場合には分子構造を少し変えて試行錯誤を行った。最終的に得られた結果は、*trans-o*-クロロフェノール (図1の X_6 がCl) 以外の S_1 状態の最適化構造はほぼ完全な平面であったが、*trans-o*-クロロフェノールでは平面からのずれが大きく、塩素原子とベンゼン環との距離が大きい構造が得られた。次節のCAS計算では、*trans-o*-クロロフェノールの励起状態の構造は、他のクロロフェノール異性体と同様であり、ほぼ完全な平面構造である。CIS法による*trans-o*-クロロフェノールの S_1 状態の構造最適化計算は、より大きな基底関数系を用いることにより改善される[6]。

3 CAS法による計算

CAS法は活性空間の選び方などが難しいが、高精度の計算結果を与えることができる方法である[5]。本稿のCAS計算では8個の分子軌道と10個の活性電子からなる活性空間を採用した。基底関数系は6-31G(d)である。以下、この方法をCAS/6-31G(d)と略記する。クロロフェノールの活性空間は6個の炭素原子の π 軌道、および、分

子面に関して π 対称性をもつ 1 対の酸素原子の孤立電子対と 1 対の塩素原子の孤立電子対から成る。フェノールの活性空間は 6 個の炭素原子の π 軌道と 2 対の酸素原子の孤立電子対から成る。これらの活性空間は 1,176 個の配置状態をもっている。フェノールの場合には酸素原子の孤立電子対をすべて活性空間に取り入れていることから、その計算結果はクロロフェノールよりも計算精度が少しよい。

CAS 法による構造最適化計算の初期構造としては前節で得られた構造を使用した。しかし、 S_1 状態の場合、CIS 計算による最適化構造は必ずしもベストではなく、しばしば試行錯誤が必要であった。得られた最適化構造がポテンシャル面上のグローバルな極小に対応していることを確かめるための分子振動計算は CAS 計算の場合にも必須であった。また、*cis-m*-クロロフェノールと *trans-m*-クロロフェノールの CAS 計算では、最適化の各ステップで力定数を計算する必要があった。

基底状態と励起状態では分子振動の非調和性などが一般に異なるはずであるから、分子振動のスケーリング因子は、両状態では異なった値となるはずである。しかし、それらの値が不明であるため、(0-0) 電子遷移エネルギーのゼロ点補正として HF/6-31G(d) に対して推奨されている値 [7]、0.8953 を用いた。このことによる誤差は小さいと考えられる。

4 S_0 状態と S_1 状態の分子構造

表 1-2 に CAS/6-31G(d) によって得られた S_0 状態と S_1 状態の最適化構造データを示す [8]。 S_0 状態の場合、フェノールの場合の実験データとの比較から考えて、クロロフェノールの結合距離の計算誤差は約 1% 以内、結合角の計算誤差は約 2° 以内であると考えられる。 S_1 状態の場合には計算誤差は 2% 以下と考えてよいであろう。 S_1 状態の場合のフェノールの C-O 結合距離が実験値との相違が大きい、この実験値は仮定を基にした計算値であるため、問題ではないと考えられる。

クロロフェノールはフェノール誘導体の 1 種である。すべてのクロロフェノールに共通した、結合距離に対する塩素置換の効果の 1 つは、基底状態 S_0 と励起状態 S_1 の両方において、C-O 結合距離が短くなることである。このことは、塩素置換により C-O 結合が少し強くなることを意味する。

ベンゼン誘導体の基底状態における置換基効果に関する結合角の経験則 [10] は次の通りである：塩素原子は結合角 β を 1.9° 、OH 基は結合角 α を 0.2° 広げる (図 1

表 1: S_0 状態の結合距離(Å)と結合角(deg.)。クロロフェノールはCPと略記する。

	<i>cis</i> - σ -CP	<i>trans</i> - σ -CP	<i>cis</i> - m -CP	<i>trans</i> - m -CP	<i>p</i> -CP	フェノール	
							実験値
結合距離							
C_1-C_2	1.394	1.396	1.392	1.393	1.392	1.393	1.3912(46)
C_2-C_3	1.396	1.394	1.395	1.397	1.397	1.398	1.3944(50)
C_3-C_4	1.391	1.393	1.389	1.392	1.389	1.393	1.3954(36)
C_4-C_5	1.399	1.395	1.399	1.395	1.395	1.398	1.3954(36)
C_5-C_6	1.390	1.393	1.391	1.389	1.391	1.392	1.3922(50)
C_1-C_6	1.399	1.398	1.397	1.397	1.397	1.397	1.3912(46)
Av. C-C	1.395	1.395	1.394	1.394	1.394	1.395	1.3933
C-Cl	1.750	1.738	1.745	1.745	1.746		
Av. C-H	1.074	1.075	1.074	1.074	1.074	1.075	1.0828
C_1-O	1.347	1.349	1.354	1.354	1.355	1.358	1.3745(45)
$O-H_1$	0.948	0.947	0.947	0.947	0.947	0.947	0.9574(57)
原子間距離							
$C_1 \cdots C_4$	2.806	2.804	2.799	2.798	2.779	2.794	
$O \cdots X_6$	2.540	2.930	2.554	2.555	2.554	2.553	
$H_1 \cdots X_2$	2.486	2.285	2.319	2.317	2.319	2.307	
結合角							
$C_1-C_2-C_3$	121.3	120.6	118.9	119.6	120.1	119.8	119.43(31)
$C_2-C_3-C_4$	119.6	120.1	121.7	120.8	119.4	120.4	120.48(26)
$C_3-C_4-C_5$	119.6	119.6	118.4	118.5	120.8	119.4	119.24(22)
$C_2-C_1-C_6$	118.7	118.9	120.4	120.5	120.0	120.2	120.85(36)
$C_4-C_5-C_6$	120.4	120.1	121.0	121.8	119.6	120.5	120.79(26)
$C_1-C_6-C_5$	120.4	120.6	119.5	118.8	120.0	119.7	119.22(31)
C_1-O-H_1	111.2	110.5	111.0	110.8	110.9	110.6	108.77(35)

表 2: S₁ 状態の結合距離(Å)と結合角(deg.)。クロロフェノールは CP と略記する。

	<i>cis-</i> <i>o</i> -CP	<i>trans-</i> <i>o</i> -CP	<i>cis-</i> <i>m</i> -CP	<i>trans-</i> <i>m</i> -CP	<i>p</i> -CP	フェノール	
						実験値	
結合距離							
C ₁ -C ₂	1.436	1.431	1.431	1.429	1.429	1.431	1.443
C ₂ -C ₃	1.429	1.430	1.429	1.431	1.431	1.432	1.443
C ₃ -C ₄	1.434	1.431	1.432	1.434	1.432	1.434	1.447
C ₄ -C ₅	1.431	1.432	1.433	1.431	1.430	1.433	1.447
C ₅ -C ₆	1.433	1.434	1.433	1.432	1.434	1.434	1.441
C ₁ -C ₆	1.428	1.432	1.425	1.427	1.425	1.427	1.443
Av. C-C	1.432	1.432	1.431	1.431	1.430	1.432	1.444
C ₂ -X ₂	1.737	1.726	1.731	1.730	1.730		
Av. C-H	1.072	1.073	1.072	1.072	1.072	1.073	
C ₁ -O	1.345	1.345	1.350	1.350	1.349	1.352	1.257
O-H ₁	0.948	0.947	0.947	0.947	0.947	0.947	
原子間距離							
C ₁ ⋯C ₄	2.853	2.849	2.843	2.843	2.813	2.835	
O⋯X ₆	2.564	2.948	2.567	2.580	2.567	2.570	
H ₁ ⋯X ₂	2.498	2.298	2.331	2.318	2.316	2.311	
結合角							
C ₁ -C ₂ -C ₃	120.7	119.6	117.7	119.3	119.2	118.9	
C ₂ -C ₃ -C ₄	118.7	119.9	121.5	119.9	118.6	119.7	
C ₃ -C ₄ -C ₅	120.9	120.9	119.6	119.6	122.4	120.8	
C ₂ -C ₁ -C ₆	120.1	120.4	122.0	122.1	122.1	121.9	
C ₄ -C ₅ -C ₆	120.0	119.0	119.8	121.4	118.5	119.7	
C ₁ -C ₆ -C ₅	119.6	120.2	119.3	117.8	119.2	118.9	
C ₁ -O-H ₁	111.2	110.6	111.1	110.9	111.0	110.7	

参照)。表1から、 S_0 状態における結合角 β に対して、この経験則が定性的に成り立っていることが分かる。*cis-o*-クロロフェノールと *trans-o*-クロロフェノールの場合には結合角 α と β の効果が相殺していると考えられる。*p*-クロロフェノールの場合の結合角 α に関する経験則との不一致は、次節の電子遷移エネルギーの結果から考えると、CAS/6-31G(d)計算では精度が不十分なためか、あるいは実験誤差があるのかもしれない。表2から分かるように、 S_1 状態における結合角の置換基効果に関しては、*p*-クロロフェノールも含めて、上記の経験則が S_0 状態と同様に成立している。

cis-o-クロロフェノールの S_0 状態では塩素原子と水素原子が水素結合していることが知られている。*cis-o*-クロロフェノールの分子内の原子間距離 $H\cdots Cl$ が S_0 状態では 2.486Å、 S_1 状態では 2.498Å であり、いずれも van der Waals 半径の和に比較してかなり小さい。従って、*cis-o*-クロロフェノールでは S_1 状態においても分子内水素結合があることが分かる。

trans-o-クロロフェノールの場合、 S_0 状態と S_1 状態の両状態において、原子間距離 $O\cdots Cl$ (2.930Å と 2.948Å) が van der Waals 半径の和に比較して相当小さい。それ故、*trans-o*-クロロフェノールの両状態において、塩素原子と酸素原子の孤立電子対間の反発的相互作用があると考えられる。

電子励起 $S_1 \leftarrow S_0$ がフェノールとクロロフェノールの分子構造に及ぼす影響は以下の通りである：ベンゼン環の C-C 結合は伸び、環外の C-H、C-O、C-Cl 結合は縮む。結合角 $C_2-C_1-C_6$ と $C_3-C_4-C_5$ は広がり、非結合原子間の距離 $C_1\cdots C_4$ は長くなる。結合距離 O-H と結合角 C-O-H はほとんど影響を受けない。

表 3: 電子遷移 $S_1 \leftarrow S_0$ の (0-0) 遷移エネルギー ν_{e1+zp} (cm^{-1})。クロロフェノールは CP と略記する。

	<i>cis</i> - <i>o</i> -CP	<i>trans</i> - <i>o</i> -CP	<i>cis</i> - <i>m</i> -CP	<i>trans</i> - <i>m</i> -CP	<i>p</i> -CP	フェノール
ν_{e1+zp}	37, 343	37, 042	37, 084	37, 088	36, 879	37, 401
実験値	35, 892	35, 702	35, 769±5	35, 889±5	34, 820	36, 348.71±0.01
			35, 773	35, 894		

5 (0-0) 電子遷移エネルギー

表3に示すように[9]、ゼロ点エネルギーの補正を考慮に入れることにより、(0-0)電子遷移エネルギーに関してはフェノールの場合の計算誤差が2.9%、*p*-クロロフェノール以外のクロロフェノールの計算誤差が3.3~4.0%、*p*-クロロフェノールの場合が少し大きく5.9%である。計算結果は、ゼロ点エネルギーを考慮に入れることにより、フェノールとクロロフェノールの5種の異性体の(0-0)電子遷移エネルギーの大小関係、*p*-CP < *trans-o*-CP < *cis-m*-CP < *trans-m*-CP < *cis-o*-CP < phenol、を正しく再現している。

p-クロロフェノールの場合、CAS/6-31+G(d)の電子遷移エネルギーとCAS/6-31G(d)のゼロ点補正を使うと $\nu_{el+zp}=36,556\text{ cm}^{-1}$ となるが、誤差は未だ5.0%と比較的大きい。このことは *p*-クロロフェノールの測定値にある程度の実験誤差があることを示すのかもしれない。

6 おわりに

モノクロロフェノールの構造に関する実験データがほとんどないため、本研究では理論的にそれらを求めた。上述のように、CAS/6-31G(d)によって得られた基底状態 S_0 と励起状態 S_1 の分子構造は十分に正確であると考えられる。

計算結果からは以下のことが分かった。*cis-o*-クロロフェノールの水素結合は電子励起の影響をほとんど受けず、励起状態においても水素結合がある。基底状態と励起状態の両方において、*trans-o*-クロロフェノールでは塩素原子と酸素原子の孤立電子対の間に反発的相互作用がある。塩素原子の置換基効果に関する経験則は基底状態と励起状態の両方で成り立っている。(0-0)電子遷移エネルギーにはゼロ点補正が重要である。クロロフェノールの(0-0)電子遷移エネルギーの計算結果は誤差3~6%である。それらの計算値の大きさの順序は定性的に実験結果と一致している。

この研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の研究費助成による地域コンソーシアム研究開発事業の一環として行われた。

参考文献

[1] 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、化学同人、

1983.

[2] HIROKAWA, Shoji, IMASAKA, Totaro, and IMASAKA, Tomoko, S_0 and S_1 States of Monochlorophenols: Ab Initio CASSCF MO Study, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9252-9257.

[3] Frisch, M. J., Trucks, G. W.; Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Zakrzewski, V. G., Montgomery, Jr., J. A., Stratmann, R. E., Burant, J. C., Dapprich, S., Millam, J. M., Daniels, A. D., Kudin, K. N., Strain, M. C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, C., Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G. A., Ayala, P. Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Ortiz, J. V., Baboul, A. G., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E. S., and Pople, J. A., *Gaussian 98*, Revision A.9; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

[4] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Gill, P. M. W., Johnson, B. G., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Keith, T., Petersson, G. A., Montgomery, J. A., Raghavachari, K., Al-Laham, M. A., Zakrzewski, V. G., Ortiz, J. V., Foresman, J. B., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Peng, C. Y., Ayala, P. Y., Chen, W., Wong, M. W., Andres, J. L., Replogle, E. S., Gomperts, R., Martin, R. L., Fox, D. J., Binkley, J. S., Defrees, D. J., Baker, J., Stewart, J. P., Head-Gordon, M., Gonzalez, C., and Pople, J. A., *Gaussian 94*, Revision D.3; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[5] Foresman, J. B., and Frisch, M. J., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* 2nd ed., Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1996. 田崎健三訳, 電子構造論による化学の探求, 第2版, ガウシアン社, 1998.

[6] HIROKAWA, Shoji, and IMASAKA, Tomoko, unpublished.

[7] Scott, A. P., Radom, L., Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of

hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16502-16513.

[8] 実験データは参考文献[2]の References 42、47 を参照。

[9] 実験データは参考文献[2]の References 11、13、15、16、47 を参照。

[10] Domenicano, A., and Murray-Rust, P., Geometrical Substituent Parameters for Benzene Derivatives: Inductive and Resonance effects, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1979) 2283-2286.