

分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 —その6—

和佐田(筒井) 祐子 和佐田 裕 昭

I. 物質の安定性をいかに評価するか

これまでの解説で、分子軌道法計算により分子構造やエネルギーといった分子の基本的な情報を直接的に計算できることを示しました。また、振動解析の結果から反応の方向を議論できるだけでなく、熱力学的諸量を計算して反応熱を求めたり、平衡定数や反応速度定数を求めて反応の進行のしやすさを定量的に議論することも可能であることを示しました。

これらの計算結果は物質の安定性についての重要な知見を与えます。物質が安定であるということはある条件下で変化しにくいということです。ある物質が反応を起こして変化しやすいので不安定であるという結論を導くためには、その物質が反応の前後でどれだけエネルギー変化を起こすのかということと、その物質がどの程度のエネルギー障壁を越えて反応しなければならないのかという二つの要因を考える必要があります。前者を熱力学的安定性、後者を速度論的安定性と呼びます。統計力学を使用すれば熱力学的諸量が求まります。熱力学的諸量からは平衡定数や反応速度定数を計算できますので、Gaussian 03ではいずれも議論することが可能です。

反応障壁がそれほど問題にならない反応では熱力学的安定性のみを議論することが多いのですが、金属イオンの配位化合物で有名な配位子のトランス効果などは速度論的な問題であるなど、対象によって柔軟な対応が必要になります。ここでは、熱力学的安定性や速度論的安定性を分子軌道法計算で求めるための熱力学的諸量の計算について詳細に解説したいと思います。

II. 熱力学的諸量の計算

熱力学的諸量の計算には分子の並進運動に関与する分子量、回転運動に関与する分子の最適化構造及び分子内の振動運動に関与する力の定数が必要です。これらの情報は、並進、回転及び振動運動のそれぞれについてエネルギー準位を与えます。統計力学では、これらのエネルギー準位に基づいて分配関数 Q を定義し、分配関数の温度微分として内部エネルギーやエントロピーを計算します。先回の解説では、Gaussian 03で振動解析計算に引き続いて内部エネルギー、エンタルピー、エントロピー、自由エネルギーなどの熱力学的諸量を計算すること、また、温度や圧力、同位体を変更してこれらの量を計算する方法について述べました。ここではこれらの計算を実際に水分子について行ってみたいと思います。統計力学の手法の詳細については物理化学の参考書を参照してください [1,2]。

分配関数を Q として内部エネルギー U 及びエントロピー S は式 (1) 及び (2) で与えられます。 k_B はボルツマン定数 ($1.38054 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)、 T は絶対温度になります。

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

$$S = \left(\frac{\partial k_B T \ln Q}{\partial T} \right)_v \quad (2)$$

Q_{el} で電子分配関数を, Q_{trans} で並進分配関数を Q_{rot} で回転分配関数を, Q_{vib} で振動分配関数をあ
らわすと式 (3) になります。

$$Q = Q_{\text{el}} \times Q_{\text{trans}} \times Q_{\text{rot}} \times Q_{\text{vib}} \quad (3)$$

これを式 (1) 及び (2) に代入すると式 (4) 及び (5) が得られます。

$$U = E_{\text{el}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (4)$$

$$S = S_{\text{el}} + S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \quad (5)$$

並進と回転の分配関数は式 (6) で与えられます。

$$E_{\text{trans}} = E_{\text{rot}} = \frac{3}{2} RT \quad (6)$$

ここで, R ($R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ または $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は気体定数です。直線分子
では分子軸についての回転は原子の座標の変化を伴わないので, 回転自由度が2であることから
 E_{rot} は RT になります。また, 電子エネルギー準位の間隔は一般的に広く, 温度変化で電子状態
が影響を受けることはないので,

$$S_{\text{el}} \approx 0 \quad (7)$$

と近似できます。このため, 理想気体モデルでは内部エネルギー U は式 (8) で, エントロピー
 S は式 (9) であらわされます。

$$U = E_{\text{el}} + \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + E_{\text{vib}} \quad (\text{ただし直線分子では } E_{\text{rot}} = RT) \quad (8)$$

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \quad (9)$$

E_{el} は分子軌道法計算で算出される分子の全エネルギーです。水分子に対する B3LYP/6-31G
(d) で振動解析計算したときの出力が, 先回の解説の図 3 にあります [3]。図によると, $E_{\text{el}} =$
 -76.408954 a.u. ($1 \text{ a.u.} = 627.50955 \text{ kcal mol}^{-1}$ または $2625.5000 \text{ kJ mol}^{-1}$) です。298.15 K のとき,

$$\frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 1.987 \times 298.15 \times 10^{-3} = 0.889 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (\text{または, } 3.7185 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (10)$$

になります。また, E_{vib} は式 (11) で与えられます。

$$E_{\text{vib}} = RT \left[\sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\theta_i}{T} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} \right\} \right] \quad (11)$$

$3N - 6$ は分子の振動の自由度です。直線分子の場合には $3N - 5$ になります。水分子の場合に
は $3 \times 3 - 6 = 3$ になります。ここで,

$$\frac{\theta_v^i}{T} = \frac{h\omega_i c}{kT} \quad (12)$$

と置きました。 θ_v^i は振動特性温度です。 h はプランク定数 ($6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$), ω_i は振動の波数 (単位は cm^{-1}), c は光速 ($2.997925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) です。 N_A をアボガドロ数 ($6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)とすると, $N_A \times k_B = R = 1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ または $R = 8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ になります。式 (11) で { } 内の 1/2 は零点振動エネルギーに対応します。また, 指数関数を含む項は平均振動励起エネルギーに対応します。

実際に B3LYP/6-31G(d) による水分子の振動解析の結果から E_{vib} を計算してみます。計算された ω_i は順に 1713.5397, 3727.7863 及び 3849.3633 cm^{-1} です。298.15 K の場合には, $i = 1$ ($\omega_1 = 1713.5397 \text{ cm}^{-1}$) について

$$\begin{aligned} \frac{\theta_v^1}{T} &= \frac{h\omega_1 c}{kT} = \left\{ \frac{6.6261 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^{10}}{1.38065 \times 10^{-23}} \right\} \times \frac{1713.5397}{298.15} \\ &= 1.438775 \times \frac{1713.5397}{298.15} \\ &= 8.2690 \end{aligned} \quad (13)$$

同様にして $i = 2$ ($\omega_2 = 3727.7863 \text{ cm}^{-1}$) について

$$\begin{aligned} \frac{\theta_v^2}{T} &= 1.438775 \times \frac{3727.7863}{298.15} \\ &= 17.9891 \end{aligned} \quad (14)$$

$i = 3$ ($\omega_3 = 3849.3633 \text{ cm}^{-1}$) について

$$\begin{aligned} \frac{\theta_v^3}{T} &= 1.438775 \times \frac{3849.3633}{298.15} \\ &= 18.5758 \end{aligned} \quad (15)$$

振動特性温度 θ_v^i は式 (13) から (15) で得られた値に 298.15 K を掛けた値であり, それぞれ 2465.40, 5363.45, 5538.37 K になります。これらの値は, その5の図3の出力と一致しています [3]。式 (13) から (15) の値を式 (11) に代入します。

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} &= 1.987 \times 298.15 \times 10^{-3} \times \left[8.2690 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-8.2690}}{1 - e^{-8.2690}} \right\} + \right. \\ &\quad \left. 17.9891 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-17.9891}}{1 - e^{-17.9891}} \right\} + 18.5758 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{e^{-18.5758}}{1 - e^{-18.5758}} \right\} \right] \\ &= 13.282 (\text{kcal / mol}) \end{aligned} \quad (16)$$

あるいは SI 単位系の気体定数を使用すれば,

$$E_{\text{vib}} = 55.576 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17)$$

になります。各振動状態の指数関数の値は 10^{-3} 以下ときわめて小さく、ほとんどが零点振動の寄与になっています。

内部エネルギーは、式 (18) のように計算します。

$$\begin{aligned} U &= E_{\text{el}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \\ &= -76.408954 + \frac{0.889 + 0.889 + 13.282}{627.50955} \\ &= -76.384955(\text{a.u.}) \end{aligned} \quad (18)$$

第二項の分母の 627.50955 は先にも述べましたが kcal mol^{-1} 単位を原子単位に変換するための変換係数です。SI 単位系を使用して E_{trans} , E_{rot} , E_{vib} を計算した場合には 2625.5000 を変換係数に使用します。

つぎにエントロピーの算出について説明します。式 (9) の並進のエントロピー S_{trans} は式 (19) で与えられます。

$$S_{\text{trans}} = R \left\{ \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + 1.1650 \right\} \quad (19)$$

ここで M は分子量 (水分子の場合は 18.01057 amu) です。絶対温度 T は K 単位の、圧力 P は atm 単位の値を使用します。回転のエントロピー S_{rot} は式 (20) で与えられます。

$$S_{\text{rot}} = R \left\{ \frac{1}{2} \ln ABC + \frac{3}{2} \ln T - \ln \sigma - 2.7106 \right\} \quad (20)$$

ABC は主慣性モーメント A , B , C の積です。 σ は回転対称数 (水分子の場合には C_{2v} 対称性なので 2) です。主要な点群における対称数を表 1 に示します。

表 1 点群と対称数

点 群	対称数	点 群	対称数	点 群	対称数
C_1 C_i C_s	1	D_2 D_{2d} D_{2h}	4	$C_{\infty v}$	1
C_2 C_{2v} C_{2h}	2	D_3 D_{3d} D_{3h}	6	$D_{\infty v}$	2
C_3 C_{3v} C_{3h}	3	D_4 D_{4d} D_{4h}	8	T_d	12
C_4 C_{4v} C_{4h}	4	D_6 D_{6d} D_{6h}	12	O_h	24
C_6 C_{6v} C_{6h}	6				

振動のエントロピー S_{vib} は式 (21) で与えられます。

$$S_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ \frac{\frac{\theta_v^i}{T} e^{-\frac{\theta_v^i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_v^i}{T}}} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_v^i}{T}} \right) \right\} \quad (21)$$

水分子にこれらの例を適用します。 S_{trans} は式 (22) のように計算されます。

$$\begin{aligned}
S_{\text{trans}} &= R \left\{ \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P - 1.1650 \right\} \\
&= 1.987 \left\{ \frac{3}{2} \ln 18.01057 + \frac{5}{2} \ln 298.15 - \ln 1 - 1.1650 \right\} \\
&= 34.604 \text{ (e.u.)} \\
&= 144.800 \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}
\end{aligned} \tag{22}$$

S_{rot} は式 (20) にある積 ABC を計算する必要があります。これは、式 (23) の行列式で与えられます。

$$ABC = \begin{vmatrix} I_{xx} - I_{yy} - I_{zz} & & \\ -I_{xy} & I_{yy} - I_{zz} & \\ -I_{xz} & -I_{yz} & I_{zz} \end{vmatrix} \tag{23}$$

I_{xx} などは慣性モーメント、 I_{xy} などは慣性乗積であり、式 (24) 及び (25) で与えられます。

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^N m_i (y_i^2 + z_i^2) \text{ など} \tag{24}$$

$$I_{xy} = \sum_{i=1}^N m_i x_i y_i \text{ など} \tag{25}$$

ここで m_i は i 番目の原子量です。 (x_i, y_i, z_i) は分子の重心を原点とする適当な座標系から見た分子中の i 番目の原子の座標です。この座標系と平行で任意の点を原点とする座標系から見た分子中の i 番目の原子の座標を (X_i, Y_i, Z_i) とすると、(24) 及び (25) の各項は式 (26) 及び (27) で計算されます。

$$\sum_i m_i x_i^2 = \sum_i m_i X_i^2 - \frac{\left(\sum_i m_i X_i \right)^2}{M} \tag{26}$$

$$\sum_i m_i x_i y_i = \sum_i m_i X_i Y_i - \frac{\left(\sum_i m_i X_i \right) \left(\sum_i m_i Y_i \right)}{M} \tag{27}$$

となります。表 2 に式の各要素の計算結果を示しました。

表 2 慣性モーメント及び慣性乗積の各項を式 (26) 及び (27) で計算した結果

原子	原子量	X_i	Y_i	Z_i	$m_i X_i$	$m_i Y_i$	$m_i Z_i$
O	15.99491	0.000000	0.000000	0.119808	0.000000	0.000000	1.916318
H	1.00783	0.000000	0.761267	-0.479234	0.000000	0.767228	-0.482986
H	1.00783	0.000000	-0.761267	-0.479234	0.000000	-0.767228	-0.482986
計	18.01057				0.000000	0.000000	0.950345

(続き)

原子	$m_i X_i^2$	$m_i Y_i^2$	$m_i Z_i^2$	$m_i X_i Y_i$	$m_i Y_i Z_i$	$m_i Z_i X_i$
O	0.000000	0.000000	0.229590	0.000000	0.000000	0.000000
H	0.000000	0.584065	0.231464	0.000000	-0.367682	0.000000
H	0.000000	0.584065	0.231464	0.000000	0.367682	0.000000
計	0.000000	1.168130	0.692517	0.000000	0.000000	0.000000

これらを使用して積 ABC を計算します。表 2 の X_i, Y_i, Z_i は Gaussian の出力データの “Standard orientation” に示されている値です。表 2 の値を用いて式 (26) 及び (27) を計算すると、式 (28) の値になります。

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N m_i x_i^2 &= \sum_{i=1}^N m_i X_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N m_i X_i \right)^2 / M = 0 - 0^2 / 18.01057 = 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i y_i^2 &= \sum_{i=1}^N m_i Y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N m_i Y_i \right)^2 / M = 1.168130 - 0^2 / 18.01057 = 1.168130 \\ \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 &= \sum_{i=1}^N m_i Z_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N m_i Z_i \right)^2 / M = 0.692517 - 0.950345^2 / 18.01057 = 0.642371 \\ \sum_{i=1}^N m_i x_i y_i &= \sum_{i=1}^N m_i X_i Y_i - \left(\sum_{i=1}^N m_i X_i \right) \left(\sum_{i=1}^N m_i Y_i \right) / M = 0 - 0^2 / 18.01057 = 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i x_i z_i &= \sum_{i=1}^N m_i X_i Z_i - \left(\sum_{i=1}^N m_i X_i \right) \left(\sum_{i=1}^N m_i Z_i \right) / M = 0 - 0 \times 0.950345 / 18.01057 = 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i y_i z_i &= \sum_{i=1}^N m_i Y_i Z_i - \left(\sum_{i=1}^N m_i Y_i \right) \left(\sum_{i=1}^N m_i Z_i \right) / M = 0 - 0 \times 0.950345 / 18.01057 = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

また、慣性モーメントを計算すると式 (29) になります。

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{i=1}^N m_i y_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 = 1.810502 \\ I_{yy} &= \sum_{i=1}^N m_i x_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 = 0.642371 \\ I_{zz} &= \sum_{i=1}^N m_i x_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i y_i^2 = 1.168130 \end{aligned} \quad (29)$$

また、慣性乗積を計算すると式 (30) になります。

$$\begin{aligned} I_{xy} &= \sum_{i=1}^N m_i x_i y_i = 0 \\ I_{xz} &= \sum_{i=1}^N m_i x_i z_i = 0 \\ I_{yz} &= \sum_{i=1}^N m_i y_i z_i = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

式 (29) 及び (30) を式 (23) に代入すると積 ABC は、式 (31) のように計算できます。

$$ABC = \begin{vmatrix} 1.810502 & 0 & 0 \\ 0 & 0.642371 & 0 \\ 0 & 0 & 1.168130 \end{vmatrix} = 1.358552 \text{amu}^3 \text{\AA}^6 \quad (31)$$

式 (20) に積 ABC を代入すると、式 (32) のように計算できます。

$$\begin{aligned} S_{\text{rot}} &= 1.987 \left(\frac{1}{2} \ln 1.358552 + \frac{3}{2} \ln 298.15 - \ln 2 - 2.7106 \right) \\ &= 10.523 \text{(e.u.)} \\ &= 44.032 \text{(JK}^{-1} \text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (32)$$

振動エントロピー S_{vib} は、 $x_i = \theta_v^i / T$ とすると式 (33) になります。

$$S_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6} \left\{ \frac{x_i e^{-x_i}}{1 - e^{-x_i}} - \ln(1 - e^{-x_i}) \right\} \quad (33)$$

表 3 に各振動モードに対する波数及び x_i , $\exp(-x_i)$ を示しました。

表 3 水分子の B3LYP/6-31G(d) での振動解析の結果から算出した e^{-x_i}

振動モード i	波数 / cm^{-1}	x_i	e^{-x_i}
1	1713.5397	8.26899	2.563448×10^{-4}
2	3727.7863	17.9891	1.539708×10^{-8}
3	3849.3633	18.5758	8.563310×10^{-9}

$i = 1$ に対しては、

$$\begin{aligned} & \frac{8.26899 \times e^{-x_1}}{1 - e^{-x_1}} - \ln(1 - e^{-x_1}) \\ &= \frac{2.119712 \times 10^{-3}}{0.999744} - \ln 0.999744 \\ &= 2.120256 \times 10^{-3} + 2.563777 \times 10^{-4} \\ &= 2.376633 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (34)$$

$i = 2$ に対しては、

$$\begin{aligned} & \frac{17.9891 \times e^{-x_2}}{1 - e^{-x_2}} - \ln(1 - e^{-x_2}) \\ &= \frac{2.769794 \times 10^{-7}}{0.999999 \dots} - \ln(1 - e^{-x_2}) \\ &\approx 0 \end{aligned} \quad (35)$$

$i = 3$ に対しては、

$$\frac{18.5758 \times e^{-x_3}}{1 - e^{-x_3}} - \ln(1 - e^{-x_3}) \approx 0 \quad (36)$$

3個の振動モードのうち $i = 1$ の $1713.5397 \text{ cm}^{-1}$ 以外のモードは指数関数の値が非常に小さいので寄与を無視できます。したがって、1気圧、298.15 Kの標準状態での振動エントロピー S_{vib} は、式 (37) で与えられます。

$$\begin{aligned} S_{\text{vib}} &= 1.987 \times (2.376633 \times 10^{-3} + 0 + 0) \\ &= 0.005(\text{e.u.}) \\ &= 0.020(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (37)$$

水分子のように共有結合に対する大きな振動数の振動モードのみからなる分子では振動モードは小さな値にしかありません。しかし、配位化合物の配位結合や反応中間体の結合、置換基間の水素結合などの緩い化学結合に関する振動モードや巨大分子の骨格のねじれなどの分子全体の振動モードはエントロピーに対する寄与が大きくなるので注意が必要です。

以上の手順で得られた内部エネルギーとエントロピーをその5図3の出力 [3] と比較すると、手計算による結果と誤差範囲で一致していることがわかります。内部エネルギーとエントロピーを使って、エンタルピーや Gibbs の自由エネルギーを算出します。エントロピーは式 (22), (32) 及び (37) の結果の和として式 (38) で与えられます。

$$\begin{aligned} S &= S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} \\ &= 34.604 + 10.523 + 0.005 \\ &= 45.132(\text{e.u.}) \\ &= 144.800 + 44.032 + 0.020 \\ &= 188.852(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (38)$$

エンタルピーは、内部エネルギーに圧力と体積の積を加えて、式 (39) のように計算します。

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ &= U + RT \\ &= -76.384955 + \frac{1.987 \times 298.15}{1000 \times 627.50955} \\ &= -76.384011(\text{a.u.}) \end{aligned} \quad (39)$$

自由エネルギーは式 (38) 及び (39) のエントロピーとエンタルピーから計算します。

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= -76.384011 + \frac{298.15 \times 45.132}{1000 \times 627.50955} \\ &= -76.405455(\text{a.u.}) \end{aligned} \quad (40)$$

化学反応の始原系と生成系にこの手順を適用すれば、化学反応での自由エネルギー変化から平衡定数を計算することができます。また、絶対反応速度論に基づいて化学反応の遷移状態に対して適用すれば反応速度定数を求めることができます。

Ⅲ. 実際の計算—水の二量化の反応熱と平衡定数—

標準状態及び 373 K, 1 気圧における水の二量化反応 (41) について、反応熱及び平衡定数の実際の計算を行ってみます。この計算については、Gaussian 社から出版されている「電子構造論による化学の探究」第二版に演習 8.1 として反応熱の計算が掲載されていますが（以下【テキスト】と略称します）[4]、【テキスト】の解説は不十分なうえ誤った結果を含んでいるので、詳しく解説します。



自由エネルギー ΔG と圧平衡定数 K_p の間には式 (42) の関係式が成り立ちます。

$$K_p = \frac{p((\text{H}_2\text{O})_2)}{p(\text{H}_2\text{O})^2} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad \text{ただし} \quad \Delta G = G((\text{H}_2\text{O})_2) - 2G(\text{H}_2\text{O}) \quad (42)$$

```

%NPROC=8
%CHK=Water2RHF.chk

#P RHF/6-31G(d) OPT=GDIIS IOP(2/16=1)          構造最適化
Water Dimer  GDIIS 法で構造最適化              対称性が変化しても計算を続行す
                                                    ためのオプション
0 1
1 H
2 O 1 R1
3 H 2 R2 1 T1
4 X 3 10.0 2 90.0 1 180.0 ← ダミー原子
5 O 3 R3 4 T2 2 D1
6 H 5 R4 3 T3 4 D2
7 H 5 R5 3 T4 4 D3

R1 0.968
R2 0.969
R3 2.0
R4 0.968
R5 0.969
T1 105.0
T2 90.0
T3 109.0
T4 109.0
D1 180.0
D2 60.0
D3 -60.0

--Link1--
%NPROC=8
%MEM=10MW
%CHK=Water2RHF.chk

#P RHF/6-31G(d) FREQ=NORAMAN          振動解析
GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT NOSYMM

Water Dimer

0 1

```

図 1 水二量体の RHF/6-31G(d) による構造最適化及び振動解析のための入力データと原子の番号付け。ダミー原子を含む Z-マトリックスで初期構造を指定している。

まず、標準状態について計算します。(40) までの水分子の熱力学的諸量に加えて二量体の熱力学的諸量を計算します。そのためには、二量体の構造最適化を行います。二量体を構成する水の相互作用は弱くて各構成要素への影響が小さいので、単量体の構造をもとに内部座標を使用したZ-マトリックスを使用すると特別なソフトウェアを要求することもなく簡単に構造指定することができます。Z-マトリックスにより構造指定した入力座標を図1に示します。

水の二量体のような単純な系ではいきなり B3LYP/6-31G(d)による構造最適化を行ってもよいのですが、もっと複雑な系で通常行うように、RHF で最初に構造最適化を行ってみます。また、緩い構造を含む分子の計算に有用な GDIIS 法を使用して構造最適化を行います。水分子間の水素結合 O—H...O は、ほぼ直線であると考えられるので、この計算ではZ-マトリックスにダミー原子 X を導入して、180 度の結合角の直接指定を避けています（その 5 の CH₃Cl-F を参照してください）。ダミー原子は、Z-マトリックスを使用しない通常の構造最適化では初期構造の指定にのみ使用され、最適化計算時には参照されません。12 回の構造最適化により、図2の B3LYP による計算の入力データの初期構造として示した座標が得られます。

図1の入力データでは振動解析計算が行われ、この構造がエネルギー極小構造であることが示されます。この座標から B3LYP/6-31G(d)で構造最適化を行います。図2に入力データを示し

```

%NPROC=8
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d) OPT=GDIIS IOP(2/16=1) 粗いグリッドで構造最適化

Water Dimer

0 1
H      -1.591178  -0.000069  -1.333710
O      -1.492445  -0.000148  -0.392151
H      -0.553562  -0.000048  -0.235844
O       1.382908   0.000136   0.359161
H       1.510610  -0.756321   0.916679
H       1.510433   0.756535   0.916798

--Link1--
%NPROC=8
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d) OPT=(GDIIS,READFC) IOP(2/16=1) INT (GRID=ULTRAFINE)
細かいグリッドで構造最適化
GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT
チェックポイントファイルから内部座標に依存した力の定数を読み込む

Water Dimer

0 1

--Link1--
%NPROC=8
%MEM=10MW
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d) FREQ=NORAMAN IOP(2/16=1) INT (GRID=ULTRAFINE)
振動解析
GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Water Dimer

0 1

```

図2 水二量体の B3LYP/6-31G(d) による構造最適化及び振動解析のための入力データ。RHF/6-31G(d)最適化構造から開始した。

ました。

その4で示したように、初期の段階の悪い構造では数値積分計算の精度を悪くして計算を速めて構造最適化を行います [5]。この最適化構造を用いて、数値積分計算を精度をよくして構造最適化を行い、引き続き振動解析計算を行います。B3LYP/6-31G(d)による構造最適化では17

```

%NPROC=8
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d) OPT=(GDIIS,READFC) IOP(2/16=1) INT(GRID=ULTRAFINE)
  NOSYMM GUESS=CHECKPOINT

Water Dimer
0 1
  H      1.961883      0.702207      0.373001
  O      1.453075     -0.121138     -0.006491
  H      0.522206      0.175325     -0.281754
  O     -1.396522      0.127951     -0.013164
  H     -1.166945     -0.387026     0.842875
  H     -1.769563     -0.545015     -0.685186

--Link1--
%NPROC=8
%MEM=10MW
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d)  FREQ=NORAMAN IOP(2/16=1) INT(GRID=ULTRAFINE)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT NOSYMM

Water Dimer
0 1
    
```

(a)

重心を中心とした座標系に回転しない
虚数振動モードの方向に変位した座標

```

%NPROC=8
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d) OPT=(GDIIS,READFC) IOP(2/16=1) INT(GRID=ULTRAFINE)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Water Dimer
0 1

--Link1--
%NPROC=8
%MEM=10MW
%CHK=Water2.chk

#P B3LYP/6-31G(d)  FREQ=NORAMAN IOP(2/16=1) INT(GRID=ULTRAFINE)
  GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT

Water Dimer
0 1
    
```

(b)

チェックポイントファイルから振動解析
計算結果の力の定数を読み込む

振動解析

```

%Chk=Water2.chk
#  FREQ=(READISO,READFC) GEOM=ALLCHECKPOINT GUESS=CHECKPOINT
  373.0 1.0*0.9804
  1
  16
  1
  16
  1
  1
    
```

(c)

温度 (K) 圧力 (atm) スケーリングファクター

水素の質量数 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
酸素の質量数

図3 水二量体のB3LYP/6-31G(d)による構造最適化及び振動解析のための入力データ。(a) 図2の最適化構造から虚数振動モードの変位だけ原子座標をずらした初期構造から計算。(b) (a)の最適化構造から座標、振動解析による力の定数及び分子軌道係数を読み込んで構造最適化。(c) (b)の最適化構造での373 Kでの熱力学的諸量の計算。(b)の振動解析による力の定数から計算する。

回の計算で RHF 最適化構造によく似た構造が得られます。しかし、この構造は振動解析を行うと、ひとつの虚数振動モードがある鞍点であることがわかりますので、虚数振動モードの方向に変位の大きさにしたがって最大で 0.3 Å だけ原子をずらした構造から再度、構造最適化を行いました。このずらした構造が、【テキスト】にある「改善した中間状態」です。名古屋大学情報連携基盤センターに登録されている MOLCAT[6] を使用している場合には、「ファイル」>「振動した座標を保存」を用いると、この操作を指定した変位で簡単に行えますが、表計算ソフトなどで各原子座標と振動モードの変位のベクトルとの和をとれば可能です。ここからさらに構造最適化を行うと、23 回の計算で、水分子が向かい合って緩く結合した構造に最適化されます。しかし、この構造で振動解析を行うと、ポテンシャル面の極小点近傍にあるものの構造最適化が終了していないことが示されます。そこで、この振動解析の力の定数を読み込ませて再度構造最適化を 3 回行くと、最安定構造を得ることができます。これらの手続きに使用した入力データを図 3 に示します。また、MOLCAT で描画した RHF/6-31G(d) 及び B3LYP/6-31G(d) による最適化構造を図 4 に最低の振動モードとともに表示します。

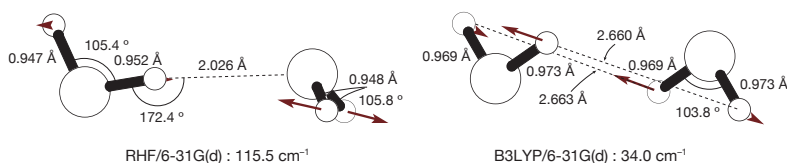


図 4 水二量体の最適化構造及び最低基準振動モード。MOLCAT による図。

水の二量体の相互作用エネルギーは 10 kcal mol^{-1} 以下と小さく、基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) が無視できません [7]。このような場合には、BSSE が大きくなりすぎることが多く、可能とは限りません。そこで、BSSE の構造への影響を無視するとして、エネルギーだけでも BSSE を小さくするために、最適化された構造で 6-311+G(2df,2p) を用いてエネルギーの計算を行います。BSSE を計算する方法としては他に counterpoise 法などがあります [8,9]。

表 4 には、B3LYP/6-31G(d) 及び B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d) のエネルギーとともに B3LYP/6-31G(d) で計算された熱力学的諸量を示してあります。ここで B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d) は、// の後が構造最適化に使用した計算方法、前が最適化構造でのエネルギー計算方法をあらわしています。B3LYP/6-31G(d) による反応エネルギーが $4.54 \text{ kcal mol}^{-1}$ も低いのは、BSSE により二量体のエネルギーを低く見積もり過ぎているためです。H₂O の Zero-point correction と Thermal correction とはその 5 の図 3 にある値です。今回のように振動解析計算とエネルギー計算が異なっている場合には、熱力学的な量を補正した値 (Sum of electronic and thermal ... に続く値) ではなく、こちらの値を用い、これを異なったレベルで計算した電子エネルギーの値に加えます。

表 4 からは、標準状態 (1 気圧, 298.15 K) における水の二量体の反応熱 ΔH として $-1.31 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、反応の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG として $4.69 \text{ kcal mol}^{-1}$ が得られます。その圧

表 4 298.15 K での $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_2$ の反応熱及び自由エネルギー変化の計算に必要な熱力学的諸量^a

	ラベルと 計算法	H_2O	$2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_2$	
					(a.u.)	(kcal mol ⁻¹)
6-31G(d) での電子 エネルギー		-76.408954	-152.817908	-152.830336	-0.012428	-7.80
6-311+G(2df,2p) で の電子エネルギー	(E)	-76.462412	-152.924823	-152.930022	-0.005199	-3.26
Thermal correction to Energy	(1)	0.024000	0.048000	0.052058	0.004058	2.55
Thermal correction to Enthalpy	(2)	0.024944	0.049888	0.053002	0.003114	1.95
Thermal correction to Gibbs Free Energy	(3)	0.003498	0.006996	0.019664	0.012668	7.95
内部エネルギー	(E) + (1)	-76.438412	-152.876823	-152.877964	-0.001141	-0.72
エンタルピー	(E) + (2)	-76.437468	-152.874935	-152.877020	-0.002085	-1.31
Gibbs 自由エネル ギー	(E) + (3)	-76.458914	-152.917827	-152.910358	0.007469	4.69

^a 指定のないエネルギー値の単位はすべて a.u. である。熱補正はしない。

平衡定数は式 (42) より、式 (43) のように計算されます。

$$K_p = e^{-\frac{4.69 \times 10^3}{1.987 \times 298.15}} = 3.7 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1} \quad (43)$$

298.15 K での二量化した水分子の数は、10000 個の水分子のうち 4 組程度であるという結果になります。では、沸点近傍の水分子ではどうでしょうか。373 K での熱力学的諸量の計算を行った結果を表 5 に示します。ここでは、【テキスト】同様、スケール因子を補正します。

温度が上昇すると、各分子の内部エネルギーが増加します。二量体の 34, 180, 206 及び 296 cm⁻¹ のような緩い振動についての内部エネルギーの増加が大きいため、不安定になります。反応熱 ΔH^{373} は -1.19 kcal mol⁻¹, 反応の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG^{373} として 6.08 kcal mol⁻¹ が得られます。二分子の状態のエントロピーが一分子の場合よりも大きいので反応の自由エネルギーはさらに正に大きくなり、二量体が減少します。 K_p は 3.5×10^{-5} ですので、沸騰したときの水蒸気の中には、十万個の水分子のうち 4 組程度の二量体があるという結果になります。

373 K の反応熱 ΔH^{373} と比較できる実験値として、【テキスト】には $-3.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ があげられていますが、B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d) の表 3 の結果は、結合が弱すぎて一致が悪いことが示されています。一方、RHF/6-311+G(2df,2p)//RHF/6-31G(d) の反応熱は、 ΔH^{373} が -2.1 kcal mol⁻¹ と一致がよく、反応の自由エネルギー ΔG^{373} は 4.6 kcal mol⁻¹, K_p は 4.3×10^{-4} になります [10]。このように、B3LYP は水素結合のような弱い結合を過小評価してしまうという問題点があるので注意が必要です。とくに van der Waals 結合のような弱い相互

表5 373 Kでの $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_2$ の反応熱及び自由エネルギー変化の計算に必要な熱力学的諸量^a

	H_2O	$2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_2\text{O})_2$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_2$	
				(a.u.)	(kcal mol ⁻¹)
6-311+G(2df,2p)	-76.462412	-152.924823	-152.930022	-0.005199	-3.26
Thermal correction to Energy	0.024306	0.048612	0.053094	0.004482	2.81
Thermal correction to Enthalpy	0.025488	0.050976	0.054275	0.003299	2.07
Thermal correction to Gibbs Free Energy	-0.002412	-0.004824	0.010058	0.014882	9.34
内部エネルギー	-76.438106	-152.876211	-152.876928	-0.000717	-0.45
エンタルピー	-76.436924	-152.873847	-152.875747	-0.001900	-1.19
Gibbs 自由エネルギー	-76.464824	-152.929647	-152.919964	0.009683	6.08

^a 指定のないエネルギー値の単位はすべて a.u. である。熱補正のスケール因子は 0.9804。

作用では MP2 などの post-SCF レベルの計算を利用することが望ましいでしょう。【テキスト】の計算結果は、二量体のエネルギーと振動解析計算のグリッドが粗く、また二量体の H^{373} の熱補正值としてあげられている値が H^{298} の値であるため、あやまった結果を与えます。

IV. まとめ

今回は、物質科学の中心課題ともいえる物質の安定性を評価する上で重要な熱力学的諸量の計算方法について解説しました。最適化された構造パラメータや振動解析によって得られる分子振動モードの波数から熱力学的諸量を計算する方法を水分子の B3LYP/6-31G(d) の振動解析の結果を例にして示しました。また、水の二量体の安定性を評価するために、気相中での水の二量体化反応の反応熱、Gibbs 自由エネルギー変化及び圧平衡定数の計算を B3LYP/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31G(d) 及び RHF/6-311+G(2df,2p)//RHF/6-31G(d) で行い、弱い相互作用の計算では BSSE の影響を排除する必要があること、また、B3LYP では弱い相互作用のある系の計算が難しいことを説明しました。

物質の安定性の評価では、二つの状態のエネルギー差を議論するので、比較すべき二つの状態を同程度の正確さでバランスよく評価する必要があります。なるべく少ない計算量でたくさんの状態の安定性を評価できる計算方法や補正方法についての研究が進められています。実際の研究では慎重な方法論の選択が必要になります。

参考文献

- [1] 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)
- [2] http://www.gaussian.com/g_whitepap/white_pap.htmの“Thermochemistry in Gaussian”を参照のこと
- [3] 和佐田 (筒井) 祐子, 和佐田裕昭: “分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 –その 5 –”, 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, Vol. 6, No. 2, 190-207, (2007)
- [4] J. B. Foresman and Æ. 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, 1998 年
- [5] 和佐田 (筒井) 祐子, 和佐田裕昭: “分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 –その 4 –”, 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, Vol. 6, No. 1, 45-59, (2007)
- [6] Y. Tsutsui and H. Wasada, Chem. Lett., 517 (1995). http://www2.itc.nagoya-u.ac.jp/sys_riyou/hpc/index.htmの「分子表示プログラム MOLCAT」からダウンロードできます。
- [7] 和佐田 (筒井) 祐子, 和佐田裕昭: “分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 –その 3 –”, 名古屋大学情報連携基盤センターニュース, Vol. 5, No. 4, 335-349, (2006)
- [8] 和佐田 (筒井) 祐子, 和佐田 裕昭, 山辺 信一: “分子軌道法計算 (その 6) – Gaussian98 を利用して –” 名古屋大学大型計算機センターニュース, Vol. 31, No. 3, 195-213 (2000)
- [9] N. R. Kestner, J. E. Combariza “Reviews in Computational Chemistry”, 13, 99-132 (1999)
- [10] RHF/6-31G(d)の振動解析計算結果に対するスケール因子として HF/6-31F(d)熱補正用の 0.9135 を用いた。文献 [4] の 64 頁の表を参照のこと。
また, <http://srdata.nist.gov/cccbdb/> の III . B. 4. a. にスケール因子の一覧表がある。

(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)