

2020 年度 化学・バイオ工学実験 A

実験課題

テーマ M

1.13 量子化学計算

視聴日 2020 年 10 月 27 日・28 日・29 日

提出日 2020 年 11 月 5 日

B8TB3040 齊藤依緒

1. 緒言

今回の実習では、量子化学計算を取り扱う。計算化学において、分子や原子の振る舞いはシュレーディンガー方程式に代表される基礎方程式を解くことで捉えることができる。しかし、これらの計算は複雑で、計算機をもってしても解析的に解くことはできない。そこで、今回用いる Gaussian を含む多くの計算化学ソフトウェアでは、適切な近似が用いられる。

計算化学は、フロンティア軌道論などの考え方で化学の中で重要な立ち位置を示している。フロンティア軌道論では、HOMO・LUMO といった反応性の高い軌道に注目することで反応機構を明らかにする。

2. Gaussian というソフトウェアについて

今回用いた Gaussian は、基底関数系 (BASIS-SET) と近似法を複数の中から選ぶことができる。一般的に、適切な近似法と多くの基底関数を含む大きい基底関数系を用いれば、正確な分子モデリングを行うことができる。しかし、計算量が多くなるため今回の実験では近似法として Hartree-Fock 法を用い、BASIS-SET のみを変更して実習を行った。

Gaussian では、選択された近似法と BASIS-SET を用いてモデルのもつエネルギーを計算し、これを最小化するように決定する構造最適化が可能である。今回はこれを用い、IR, NMR と言った分析のスペクトルをシミュレーションによって求めた。

3. 実習内容について

今回の実習は水分子・ベンゼン・PCBM の三種類の分子について量子化学計算を行った。

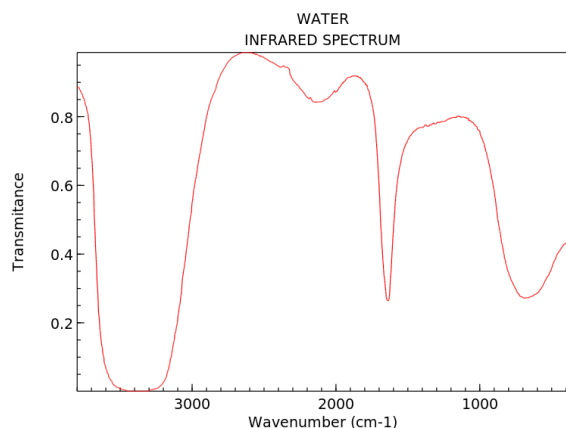
3-1 水分子の量子化学計算

水分子の分子モデルを作成し、以下の 5 種類の BASIS-SET で構造最適化を行った。また、最適化前・実験値とこれらの最適化モデルを O-H 結合長・H-O-H 結合角、電気双極子モーメントについて比較を行った (表 1)。また、BASIS-SET に 6-31G(d) を用いた IR スペクトルのシミュレーション、HOMO・LUMO の可視化を行った。

今回用いた STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31++G(2d,p) の BASIS-SET と実験値、最適化前の構造を比較した結果を添付の実習用紙に記載した。

5 つの BASIS-SET の中で最も実験値に近いものは、O-H 結合長では 3-21G, 結合角では 6-31G(d), 電気双極子モーメントでは STO-3G であった。

また、まげ振動・対称伸縮振動・非対称伸縮振動における IR ピーク波数 ν_1, ν_2, ν_3 はそれぞれ $1827[\text{cm}^{-1}]$, $4071[\text{cm}^{-1}]$, $4188[\text{cm}^{-1}]$ であった。これは、いかに示す NIST のデータと大きく離れていた。これは、水分子の構造が 4.3(c) で述べるように局所最適化されたものであり、完全に安定な状態ではなかったためと考える。



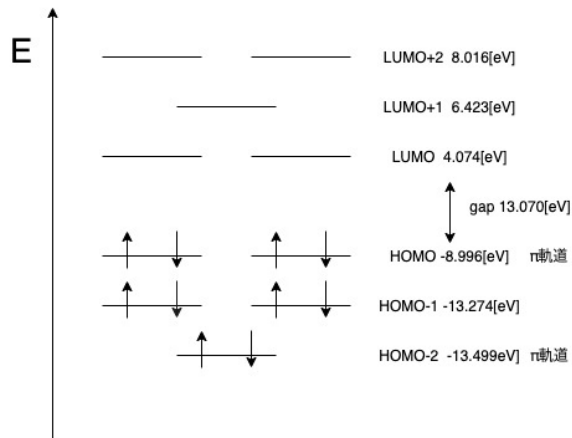
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

HOMO,LUMO の可視化は添付した実習用紙の通り出会った。また、HOMO,LUMO のエネルギーギャップは 19.35[eV] だった。

3-2 ベンゼンの量子化学計算

3-1 同様に、ベンゼンでも構造最適化を行った。また、ベンゼンについては C-C, 結合長のほか、対称性に注目した。さらに、HOMO,LUMO のエネルギーを求めたのち、ZINDO を用いて UV スペクトルのシミュレーションを行った。

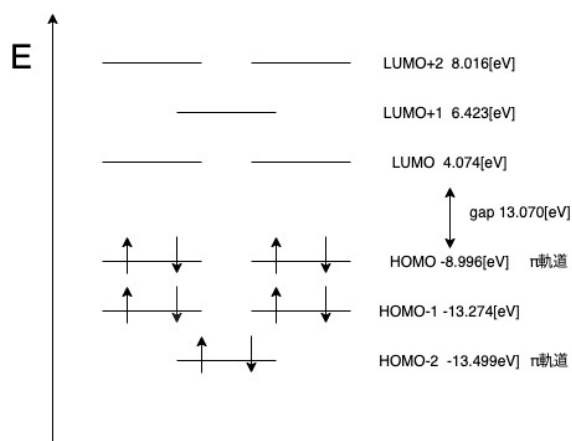
最適化の結果、C-C 結合長は 1.386[Å],C-H 結合長は 1.075[Å] となった。また、六回対称性があることがわかった。HOMO-LUMO は以下の図のように、HOMO,H-1,LUMO,L+2 が 2 重に縮退していることがわかった。



UV スペクトルシミュレーションでは、以下の表のようなスペクトルが得られた。

エネルギー [eV]	波長 [nm]	f
6.284	197.29	0.8615
7.7413	160.16	0.0004

これは、以下の NIST のデータとも一致した。



3-3 PCBM の量子化学計算

phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl-ester の構造最適化を行った。これは、シュレーディンガー方程式を解くのではなく、力学的な構造最適化 (UFF) を行った。最適化された構造に関して、結合長, 結合角, ねじれ角, 表面電荷, 電気双極子モーメントを求めた。また、HOMO, LUMO の可視化を行った。

さらに、PCBM からフラーレンとフェニル基を取り除いた酪酸メチルについて、C¹³-NMR のシミュレーションを行った。なお、この時標準物質は TMS(トリメチルシラン) とした。

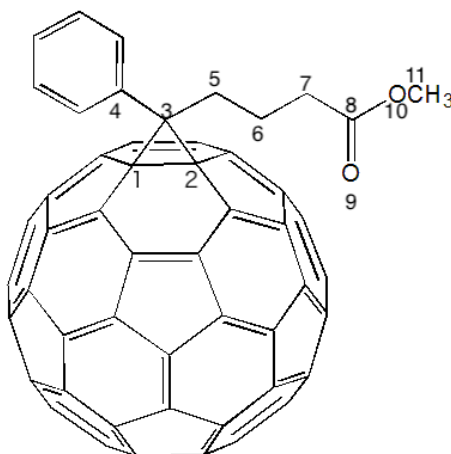


図1 PCBM 構造式

PCBM の C-C 結合長を以下の表に示す。

結合	長さ [Å]
C ₁ - C ₂	1.403
C ₂ - C ₃	1.553
C ₁ - C ₃	1.557
C ₈ - C ₉	1.265

また、C₃ - C₁₁ の直線距離は 7.459[Å] であった。また、結合角, ねじれ角についても以下に示す。

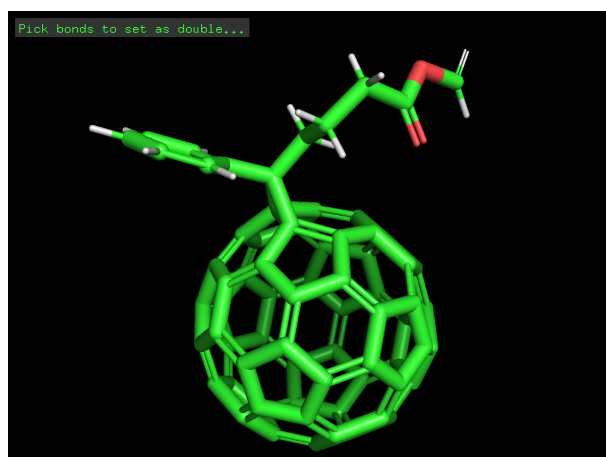


図2 PCBM 立体構造

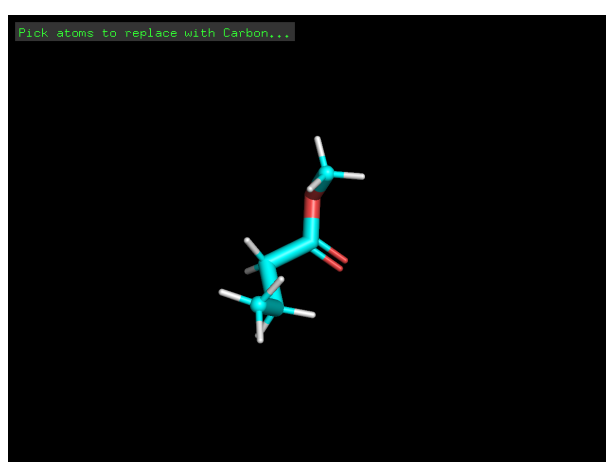


図3 酪酸メチル立体構造

結合	角度 [°]
$\alpha_1(\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_2)$	58.62
$\alpha_2(\text{C}_4\text{C}_3\text{C}_5)$	117.44
$\alpha_3(\text{C}_7\text{C}_8\text{C}_9)$	118.15
$\tau_1(\text{C}_1\text{C}_3\text{C}_5\text{C}_6)$	-143.44
$\tau_2(\text{C}_3\text{C}_5\text{C}_6\text{C}_7)$	117.99

C_3 , C_8 , O_9 の電荷は以下の表の通りであった。この時の電荷は Mulliken 電荷であり、各原子が占有している電子の個数を表す。

原子	電荷 [a.u.]
C_3	0.066
C_8	0.619
O_9	-0.540

このことから、カルボニル基が分極して酸素原子が負、炭素原子が正の電荷を帯びていることが確認できた。また、電気双極子モーメントは 3.513[Debye] だった。HOMO は C_1, C_2, C_3 の周辺と、フラーレン上のシクロプロパン環と垂直な面に局在しており、シクロプロパン環から離れるほど小さくなった。また、LUMO はフラーレンの赤道付近に多くあった。

酪酸メチルの C^{13} -NMR スペクトル字ミュレーションでは、以下の値が得られた。

原子	スペクトル強度 [ppm]
C_5	11.2962
C_6	19.9266
C_7	37.3199
C_8	179.0177
C_{11}	47.1318

4. 課題の回答

4.1 Hartree-Fock 近似について

Hartree-Fock 法とは、多電子系の波動関数を一つの行列式で表す近似法である。この行列式はスレーター行列式といい、二粒子系では以下のように導出される。

まず、 x_1, x_2 の座標に存在する二粒子を考える。二粒子系の波動関数は、それぞれの粒子の波動関数の積で近似することができる。

$$\Psi(x_1, x_2) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)$$

これをハートリー積というが、電子のようなフェルミ粒子では粒子は反対称性を持つ。つまり、電子の空間座標が入れ替わると波動関数の符号が逆転する。この性質を表すと以下の式となる。

$$\Psi(x_2, x_1) = -\Psi(x_1, x_2)$$

以上2式を両立させるため、ハートリー積の線形結合をとったものがスレーター行列式である。すなわち、

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

がスレーター行列式である。

また、Hartree-Fock 近似は計算の簡便化のため、以下の近似を用いている。

- ボルン-オッペンハイマー近似
...原子核座標を一定のものとして扱う。
- 平均場近似
...電子間の相互作用は電子の座標によらず一定である。つまり、全ての電子は、他の全ての電子が作る平均場による相互作用を受けていると考える。

特にこの平均場近似において、電子間の位置の相関である電子相関は考慮されていない。電子相関によるエネルギーは、実際の系のエネルギーから Hartree-Fock 法で算出したエネルギーを引いたものとして表される。

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$$

4.2 BASIS-SET について

今回用いた BASIS-SET は STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-31G(d,p), 6-31++G(2d,p) の 6 種類である。それぞれについて、(a) 意味・計算精度, (b) 計算速度の二点から述べる。

また、全ての基底関数系において、ガウス基底関数を用いる。ガウス基底関数とは、

$$\Phi(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

で表される 1 粒子系を仮定した波動関数である。

基底関数系による計算速度の変化は基底関数の数の 4 乗に比例する。

- STO-3G

(a) この基底関数系は代表的な最小基底系であり、炭素原子の 1s, 2s, 2p 軌道を基底関数として波動関数を表す。式で表すと

$$\psi_{\text{STO-3G}}(s) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

であり、それぞれの基底関数は

$$\phi_i = \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_i r^2} \quad (i = 1, 2, 3)$$

である。

(b) 使用している基底関数が少ないため、計算速度は他のものに比べて速い。

STO-3G 以外の 4 つの基底関数系は、全てスプリットバレンス基底系に分類される。これは、価電子が形成する軌道 (原子価軌道) に着目し、この軌道にのみ二種類の関数を用いる。X-YZG と表される基底関数系は、内殻軌道に X 個、原子価軌道には Y 個と Z 個のガウス関数を縮約した関数を用いる。

- 3-21G

(a) 内殻軌道に 3 つのガウス関数を縮約した関数、価電子軌道には 2 つのガウス関数を縮約した関数と 1 つのガウス関数を用いる基底関数系である。

(b) 今回用いたスプリットバレンス基底系の中では最も基底関数の数が少なく、計算が早い。

- 6-31G(d)

(a) 3-21G 同様スプリットバレンス型であり、内殻軌道に 6 つのガウス関数を縮約した関数、価電子軌道には 3 つのガウス関数を縮約した関数と 1 つのガウス関数を用いた基底関数系である。また、分極関数として d 軌道を混合することで水素以外の原子の分極を表している。このような分極関数は電気陰性度の大きい原子をもつ極性分子に適している。

(b) 6-31G のうちでは最も基底関数の数が少なく、計算も高速である。

- 6-31G(d,p)

(a) 6-31G(d) に加え、分極関数に p 軌道が加えられている。この p 軌道は水素原子に適応される。

(b) d 軌道、p 軌道の分極関数の分計算速度が落ちる。

- 6-31G++(d,p)

(a) 二種類の分極関数に加え、さらに電子分布の広がりを考慮して分散関数 (diffuse 関数) を追加している。分散関数は通常の基底関数よりも指数 α が小さく、より広がりが大きい。今回は水素原子、酸素原子双方に分散関数を付け加えている。分散関数を加えた基底関数系は、アニオンなど中心電荷の引きつけが弱く、電子分布が広がる分子に適している。

(b) 上記に加え、分散関数の分計算速度が落ちる。基底関数が最も多いため、計算に時間がかかる。

4.3 構造最適化について

(a) 与えられた初期構造に対して断熱ポテンシャルエネルギーを計算し、各電子の座標でエネルギー曲面を偏微分して勾配を求める。勾配が 0 になった点をエネルギーの極小値、その時の構造を最安定構造とする。

(b) H₂O, ベンゼン,PCBM

(c) Gaussian による構造最適化は勾配により判断しているため、局所的には低エネルギーだが全体では最適構造ではない、という可能性がある。X 線結晶構造解析は、電子による X 線の反射から分子中で電子密度の高い部位を求める。この電子密度の高い部位に原子があると仮定し、分子構造を求めるものである。

溶液中では、溶媒分子との相互作用により分子構造が変化すると考える。例えば、水のような極性分子が溶媒の場合、分子構造が変化すると考える。

4.4

(a) 以降、添字 i は始状態, f は終状態を表す。時間に依存する摂動により、光学遷移が起こる系を考える。つまり、摂動によって始状態のハミルトニアン \hat{H}_0 が

$$\hat{H} = \hat{H}' + \hat{H}_0$$

のように変化したと考える。摂動項 \hat{H}' が角速度 ω で時間に依存して振動する時、始状態 i から終状態 f への遷移確率 $T_{i \rightarrow f}$ は終状態の結合状態密度 ρ_f , 遷移双極子モーメント $|\langle f | \hat{H}' | i \rangle|$ を用いて

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}' | i \rangle|^2 \rho_f$$

のように表される。これをフェルミの黄金律という。また、スペクトルの発光強度 $I_{i,f}$ は始状態の結合状態密度 ρ_i , と遷移確率に比例し,

$$I_{i,f} = K \rho_i T_{i \rightarrow f} h\nu$$

となる。また、吸収・放出波長に関しては光電効果の原則に従い、波長とエネルギー差は比例する。すなわち以下の式が成り立つ。

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

このようにして UV-Vis など、電子遷移の際の光吸収・放出スペクトル強度・波長がわかる。

5 参考文献

- NIST <https://webbook.nist.gov/>
- Self - Consistent Molecular - Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater - Type Atomic Orbitals J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969)
- 量子化学の基礎知識 | HPC システムズ・計算化学ソリューション https://www.hpc.co.jp/chem/library/c_qc_basic/
- 詳解 量子化学の基礎 (著) 類家正稔 (出版) 東京電機大学出版 2012/9/20
- JapaneseClass.jp Images of PCBM <https://japaneseclass.jp/img/PCBM>

1st day

Name (名前)/ID: BSTB3040 若藤 依希



- a) Optimize the geometry of H₂O molecule (keyword: "opt") using the Hartree-Fock (HF) method in combination with different basis sets and write inside Table 1 the values of the computed bond length, bond angle, and dipole moment (μ).

Table 1. Equilibrium bond length, bond angle, and dipole moment of H₂O

Method/Basis set	O-H (Å)	H-O-H (°)	μ (Debye)
Initial model	0.9600	109.5	—
HF/STO-3G	0.98927	100.03509	1.7094
HF/3-21G	0.96667	107.67994	2.387456
HF/6-31G(d)	0.94732	105.48205	2.199249
HF/6-31G(d,p)	0.94307	105.98917	2.147293
HF/6-31++G(2d,p)	0.94207	106.38723	2.649669
Exp. ^a	0.957	104.5	1.850

^aExp. values taken from the book *Modern Quantum Chemistry* by Szabo & Ostlund

- b) Calculate the IR spectrum of water by performing a vibrational frequency calculation (keyword: "freq") on the equilibrium geometry optimized at the HF/6-31G(d) level of theory. Write the values of the harmonic frequencies (cm⁻¹):

$$\nu_1 (\text{bending}) = 1826.17553 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 (\text{symmetric stretching}) = 4070.5178 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_3 (\text{asymmetric stretching}) = 4188.6356 \text{ cm}^{-1}$$

- c) Analyze the *frontier orbitals* (HOMO, LUMO) computed at the HF/6-31G(d) level with the aid of *GaussView* (isovalue=0.08) and draw them (by hand) on this page. Finally, write down the magnitude of the HOMO-LUMO gap in eV (the orbital energies inside the output file are given in hartrees: **1 hartree = 27.2113845 eV**).

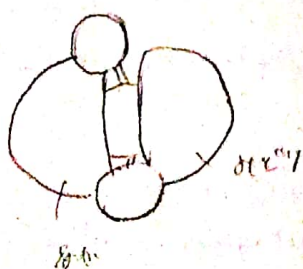
LUMO:

0.21302 hartree



HOMO:

-0.99822 hartree



The HOMO-LUMO gap of H₂O @ HF/6-31G(d) level is 19.3538 eV

2nd day

Name (名前)/ID: 藤田 佑希

- a) Optimize ("opt") the geometry of benzene (C_6H_6) at the HF/6-31G(d) level.
- b) Upload the file **benzene.log** in *GaussView* and check the geometry.

Q1: what are the lengths of CC and CH bonds? CC = 1.38636 Å, CH = 1.07546 Å

Q2: what is the point-group symmetry (対称性) of the molecule? D_{6h}

- c) Visualize and analyze the frontier molecular orbitals (MOs) of benzene using *GaussView*; on the left side write their energy (in eV) and the HOMO-LUMO gap (1 hartree or a.u. = 27.2113845 eV). On the right side write the energy diagram.

(HOMO=highest-occupied molecular orbital, LUMO=lowest-unoccupied molecular orbital)

Molecular orbital energy:

MO energy diagram:

LUMO+2 ($\epsilon = 8.01566$ eV) 0.29457

LUMO+1 ($\epsilon = 6.42188674$ eV)

LUMO ($\epsilon = 4.07381637$ eV)

↑

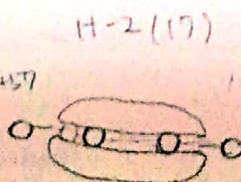
[HOMO-LUMO gap = 13.0616 eV]

↓

HOMO ($\epsilon = 8.9958116$ eV)

HOMO-1 ($\epsilon = 13.2739$ eV)

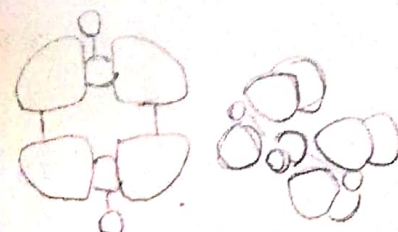
HOMO-2 ($\epsilon = 13.4994$ eV)



H-1 (18)

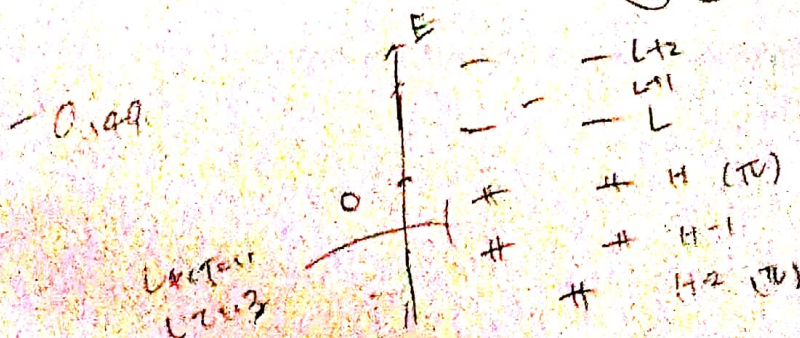
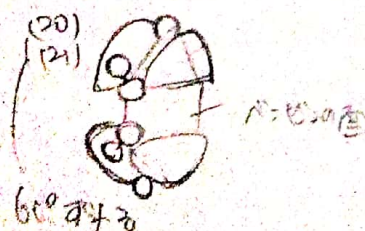
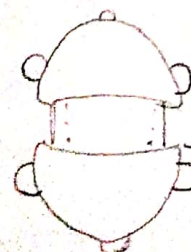


H-1 (19)



22-23.1
60° 94.3

LUMO



d) Calculate the energy of the transitions in the UV-vis region and compare the wavelength (nm) with that of the experimental spectrum shown below.

- To calculate the UV-vis spectrum of benzene, use the ZINDO method starting from the geometry optimized at the HF/6-31G(d) level. The new input file **benzene-uvis.gjf** contains the keywords "**zindo=(50-50,nstates=12)**".

Upload the output file **benzene-uvis.log** in *GaussView* and analyze the results.

↑ 励起
エネルギー
計算
スル

- Write down the energy of the transitions with the highest oscillator strength (振動子強度), $f > 0$:

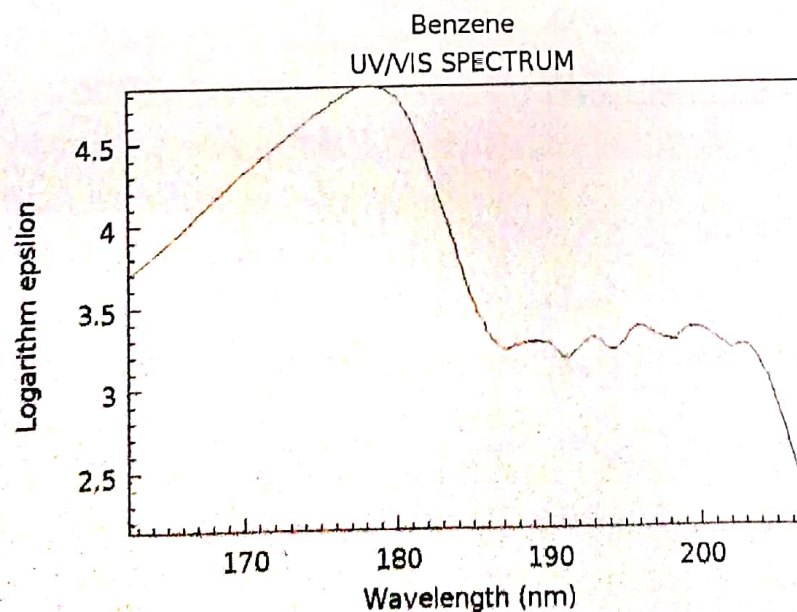
Energy (eV) = 6.2844 Wavelength (nm) = 197.29 $f = 0.8615$

Energy (eV) = 7.7413 Wavelength (nm) = 160.16 $f = 0.0004$

- Q3: do you get a strong band in the range 170-200 nm?

Yes

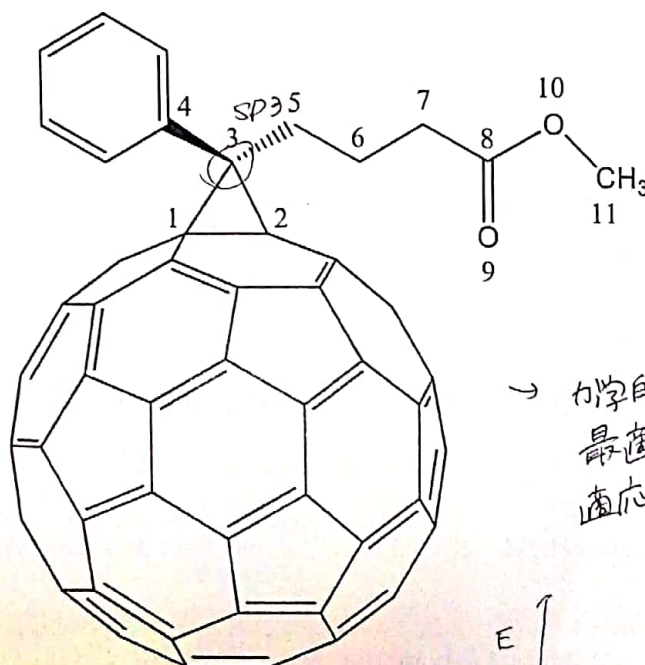
No



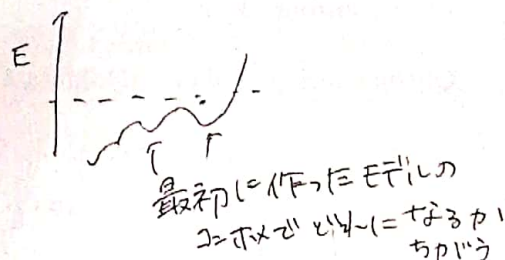
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



Perform a computational study of the phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) molecule:



→ 化学的に
最適化する。
適応加能か? →



Steps to follow:

- Using *GaussView*, build the initial geometry (3D model) of the molecule; start from the C₆₀ molecule and add one C atom on the fullerene cage. The C atom should be located above a (6,6) C-C bond. Next, add a phenyl group (C₆H₅) and a carbon chain made of three CH₂ units and a terminal carboxyl group (COOH). Replace the H of COOH with a methyl group to get COOCH₃. Optimize the geometry of the molecule with the UFF method (opt=UFF) and then perform a single-point energy calculation with the PM6 method (file names: **pcbm-uff.gjf** and **pcbm-pm6.gjf**).
- Check the optimized geometry (upload the file **pcbm-pm6.log** into *GaussView*):

Q1: what are the lengths of the following bonds?

$$C_1-C_2 = 1.40312 \text{ \AA}$$

$$C_2-C_3 = 1.55347 \text{ \AA}$$

$$C_1-C_3 = 1.55751 \text{ \AA}$$

$$C_8-O_9 = 1.26482 \text{ \AA}$$

Q2: how long is the intramolecular distance C₃...C₁₁?

$$C_3 \cdots C_{11} = 7.45943 \text{ \AA}$$

Q3: what are the values of the following bond angles?

$$\alpha_1(C_1C_3C_2) = 58.4839^\circ, \quad \alpha_2(C_4C_3C_5) = 117.43506^\circ, \quad \alpha_3(C_7C_8O_{10}) = 116.14583^\circ,$$

Q4: what are the values of the following dihedral angles?

$$\tau_1(C_1C_3C_5C_6) = -143.438^\circ, \quad \tau_2(C_3C_5C_6C_7) = 177.98541^\circ,$$

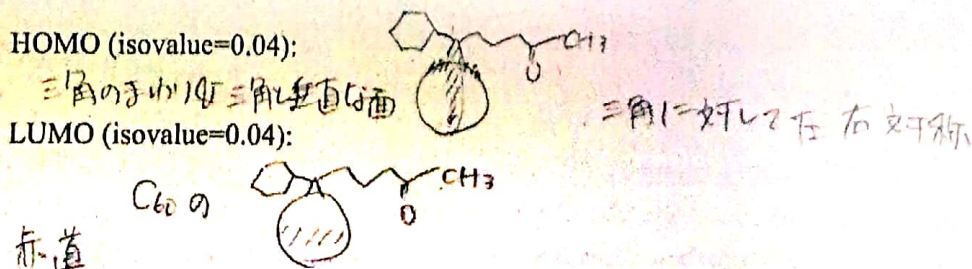
- Write the *Mulliken charge* of the following atoms by checking the bottom part of the output file **pcbm-pm6.log**:

$$q(C_3) = 0.066 \text{ a.u.}, \quad q(C_8) = 0.619 \text{ a.u.}, \quad q(O_9) = 0.540 \text{ a.u.}$$

- Write the magnitude of the dipole moment of PCBM: $\mu = 3.513092$ Debye

- Visualize the frontier orbitals HOMO & LUMO of the molecule in *GaussView* (upload the checkpoint file **pcbm-pm6.chk**):

Q5: on which part of the molecule are they localized?



- Calculate the ^{13}C NMR spectrum of methyl butyrate at the GIAO-HF/6-31G(d) level of theory. First, delete the 60 carbon atoms of the fullerene cage, the phenyl group (C_6H_5), and C_3 and replace them with an H atom. Then use the following keywords (キーワード) inside the new input file **metb-nmr.gjf**:

%chk=metb-nmr.chk
HF/6-31G(d) nmr=giao

	C_{12}	C_{13}	C_{14}
ppm	98.9	11	10.4

117.7 ppm - TMS
(17.7 ppm - TMS)

核スピン = NMRで検出できる

Write the ^{13}C -NMR chemical shifts of methyl butyrate relative to the tetramethyl-silane (TMS) reference computed at the HF/6-31G(d) level of theory (in ppm units):

$$\begin{aligned} \text{C}_5: & 11.2962 \text{ ppm}, & \text{C}_6: & 19.9266 \text{ ppm}, & \text{C}_7: & 37.3199 \text{ ppm}, \\ \text{C}_8: & 179.0177 \text{ ppm}, & \text{C}_{11}: & 47.1318 \text{ ppm}. \end{aligned}$$