

## Gaussian03 を用いた $^{31}\text{P}$ -NMR 化学シフトの計算

三井化学株式会社  
マテリアルサイエンス研究所 計算科学室  
阿部 孝俊

ここでは、分子構造を最適化して、その構造での磁気遮蔽定数、 $^{31}\text{P}$ -NMR 化学シフトを求める手順を示す。

### ．分子モデル ( $\text{PH}_3$ ) の構築

まず、分子モデルの構築を行う。モデルの構築には GaussView やその他適当な描画ツールを用いたり、手入力 (Z-matrix や Cartesian 座標による入力) で構築したりする。詳細な手順は他の章で説明されているのでここでは省略する。

$\text{PH}_3$  の初期構造を表す Z-matrix は以下ようになる。(Z-matrix は何通りかの書き方があるのでこれだけではない)

|    |            |    |   |    |   |    |  |
|----|------------|----|---|----|---|----|--|
| P  |            |    |   |    |   |    |  |
| H  | 1          | B1 |   |    |   |    |  |
| H  | 1          | B2 | 2 | A1 |   |    |  |
| H  | 1          | B3 | 3 | A2 | 2 | D1 |  |
| B1 | 1.400000   |    |   |    |   |    |  |
| B2 | 1.400000   |    |   |    |   |    |  |
| B3 | 1.400000   |    |   |    |   |    |  |
| A1 | 95.0000000 |    |   |    |   |    |  |
| A2 | 95.0000000 |    |   |    |   |    |  |
| D1 | 95.0000000 |    |   |    |   |    |  |

Fig. 1  $\text{PH}_3$  の初期構造の Z-matrix

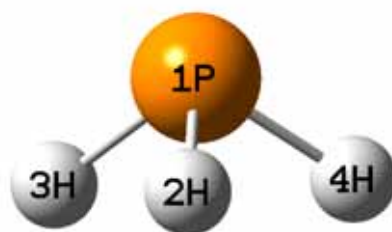


Fig. 2  $\text{PH}_3$  の初期構造

## ・分子構造の最適化と磁気遮蔽定数の計算

磁気遮蔽定数は任意の構造について計算できるが、ここではまず分子構造の最適化をし、引き続き最適化構造での計算を行う多段計算の入力ファイルを紹介する。

```
%nproc=2          : CPU 数の指定。ここでは CPU を二つ用いた並列計算を行う。
%Mem=1GB          : メモリの指定。
%chk=PH3_opt      : チェックポイントファイルの名前の指定。
```

```
# MP2/6-311G(d,p) Opt Nosymm :<-----
```

: 1 行空ける。

```
PH3_Optimization : 好きなタイトルをつける
```

: 1 行空ける。

```
0 1 : 系の電荷 0 とスピン多重度 1 の指定。
```

計算方法:MP2(2 次 of Moller-Plesset 摂動法)

基底関数:6-311G+分極関数

Opt:分子構造の最適化。

Nosymm:対称性を考慮しない。

```
P
H          1          B1
H          1          B2      2          A1
H          1          B3      3          A2      2          D1

B1          1.400000
B2          1.400000
B3          1.400000
A1          94.000000
A2          94.000000
D1          94.000000
```

: 初期構造の Z-matrix

: 1 行空ける

```
--Link1-- : 多段計算を行う
```

```
%nproc=2
```

```
%Mem=1GB
```

```
%chk=H3P04_opt : チェックポイントファイル
```

```
# Geom=Check Guess=Read MP2/6-311+G(2d,p) NMR Nosymm
```

: 1 行空ける

```
PH3_31P-NMR : タイトル
```

: 1 行空ける

```
0 1 : 電荷とスピン多重度
```

Geom=Check:チェックポイントファイルにある最適構造を分子構造として用いる。

Guess=Read:初期密度行列をチェックポイントファイルから読み込む。

基底関数:6-311G+分極関数+diffuse 関数

NMR:磁気遮蔽定数の計算を行う。

## .NMR 化学シフトの求め方

の入力ファイルを実行すると、先ず構造最適化を行い、その計算に引き続いて の計算を行う。その結果、1 段目の計算では、

```
-----
!   Optimized Parameters   !
! (Angstroms and Degrees) !
-----
! Name  Definition          Value      Derivative Info.      !
-----
! R1    R(1,2)              1.4095    -DE/DX = 0.0          !
! R2    R(1,3)              1.4095    -DE/DX = 0.0          !
! R3    R(1,4)              1.4095    -DE/DX = 0.0          !
! A1    A(2,1,3)            94.256    -DE/DX = 0.0          !
! A2    A(2,1,4)            94.2562   -DE/DX = 0.0          !
! A3    A(3,1,4)            94.256    -DE/DX = 0.0          !
-----
```

この分子では二面角を使わなくても分子構造が一つに決定される  
と最適構造が求まり (Fig. 3)

Normal termination of Gaussian 03 at ...

```
Initial command:
/prog/g03c02/g03/l1.exe /work/g03/PH3_example_7488/Gau-7500.inp
-scrdir=/work/g03/PH3_example_7488/
Entering Link 1 = ...
```

1 段目の計算が終わり 2 段目の計算へと移る。

上記入力ファイルによる の計算では、先ず

SCF GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):

```
1 P Isotropic = 585.1551 Anisotropy = 20.3326
XX= 585.2582 YX= -14.4372 ZX= -12.5552
XY= -14.4372 YY= 583.2153 ZY= -13.4745
XZ= -12.5552 YZ= -13.4745 ZZ= 586.9918
.
.
.
```

Isotropic

と HF での  $\sigma_{ij}$  が計算された後 ( $i,j = x,y,z$ )

MP2 GIAO Magnetic shielding tensor (ppm):

```
1 P Isotropic = 612.0980 Anisotropy = 31.0006
XX= 612.2556 YX= -22.0121 ZX= -19.1426
XY= -22.0121 YY= 609.1401 ZY= -20.5449
XZ= -19.1426 YZ= -20.5449 ZZ= 614.8981
.
.
.
```

と MP2 での  $\sigma_{ij}$  が求められる ( $i,j = x,y,z$ )

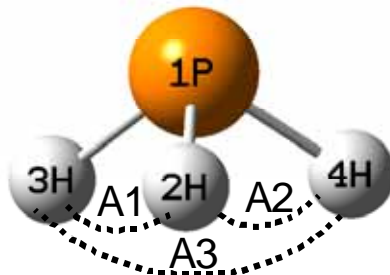


Fig. 3 PH<sub>3</sub>の最適化構造

NMR スペクトルに反映される  $\delta$  は分子運動のために異方性が平均化されるので、

$$\delta = (\delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}) / 3 = \delta_{\text{Isotropic}}$$

と与えられる。

あるサンプルの NMR 化学シフト  $\delta_{\text{Sample}}$  の計算は、

$$\delta_{\text{Sample}} = \delta_{\text{ref}} - \delta_{\text{Sample}}$$

と行われる。ここで  $\delta_{\text{ref}}$  は参照とする基準物質の遮蔽定数を表し、<sup>31</sup>P-NMR の場合一般に H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>85%水溶液が用いられる。

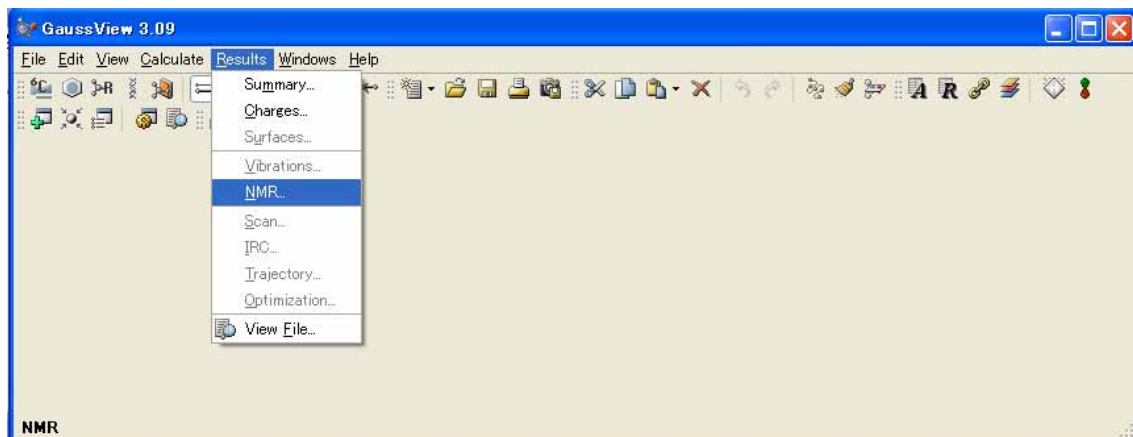
### .GaussView による NMR スペクトルの表示

GaussView を用いて計算の終了した出力ファイルから NMR スペクトルを表示することができる。

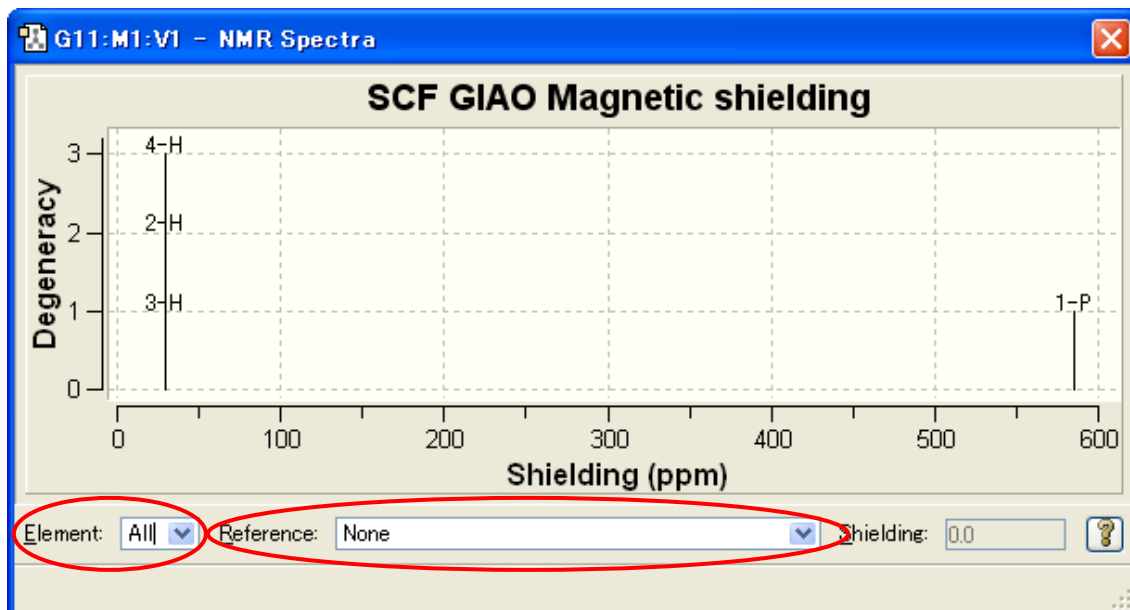
出力ファイルを開いて、

“ Results ” “ NMR ”

とすると、



以下のようなウィンドウが開く。



そして、左下隅の“Element”のリストから“P”を選択する。さらに基準物質を中央下の“Reference”のリストから選ぶ。デフォルトではPの基準物質の遮蔽定数の情報はないので自分で追加しなければならない。

C:\¥G03W¥data¥nmr.data

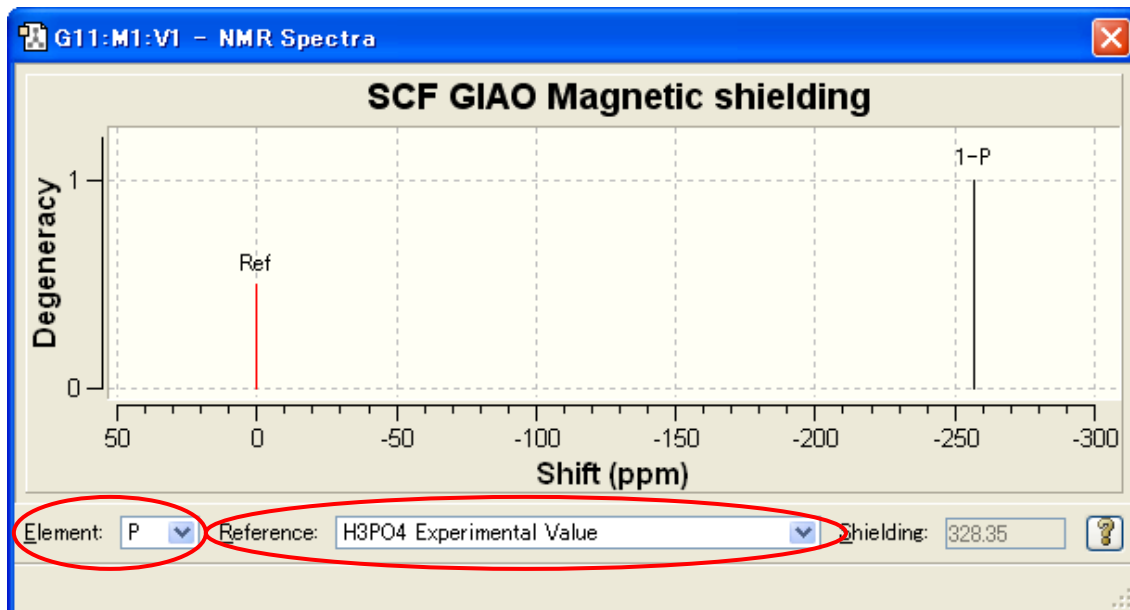
を直接編集することにより基準物質（ここでは $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）の遮蔽定数を追加する。

| #  | Sym      | Shielding                                  | Description |
|----|----------|--|-------------|
| C  | 199.9853 | "TMS HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| C  | 182.4656 | "TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"             |             |
| C  | 199.1    | "CH4 HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| H  | 32.5976  | "TMS HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| H  | 31.8821  | "TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"             |             |
| Si | 449.7802 | "TMS HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| Si | 327.3890 | "TMS B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"             |             |
| N  | 260.8    | "NH3 HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| N  | 258.4    | "NH3 B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"             |             |
| O  | 323.1    | "H2O HF/6-31G(d) GIAO"                     |             |
| O  | 320.0    | "H2O B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"             |             |
| B  | 106.7    | "B2H6 HF/6-31G(d) GIAO"                    |             |
| B  | 83.6     | "B2H6 B3LYP/6-311+G(2d,p) GIAO"            |             |
| P  | 328.35   | "H3PO4 Experimental Value"                 |             |
| P  | 328.96   | "H3PO4 MP2/6-311+G(2d,p)//MP2/6-311G(d,p)" |             |

直接編集した部分

Fig. 4 nmr.data ファイル

そして、リストから選択すると以下のように化学シフトが表示される。



ここで注意しなければならないのは、MP2 では HF 計算を行って遮蔽定数を求めた後に MP2 の遮蔽定数を求めることである。そのため、スペクトルに表示されるのは HF の結果である。

### .計算例

<sup>31</sup>P-NMR の化学シフトの計算値と実験値の対応を調べるため、4 つの物質 (PH<sub>3</sub>、P-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>) について、構造最適化の方法、計算方法、基底関数を変えた場合の計算を行った。これら 4 つの物質については気相の磁気遮蔽定数 が実験的に求められており[1]、溶媒和の影響がないので計算結果と比較しやすい。

#### 1. 計算方法

- (a) 構造最適化: B3LYP/6-311G(d,p)、実験値
- (b) 計算方法: DFT(B3LYP、PBE1PBE)、HF、MP2
- (c) 基底関数: 6-311G(d,p)、6-311G(2d,p)、6-311+G(2d,p)

#### 2. 結果

グラフタイトルは、

計算方法//構造最適化方法

(3 種類の基底関数はまとめて 6-311X と表している)

という形になっており、系列は基底関数の違いを表している。

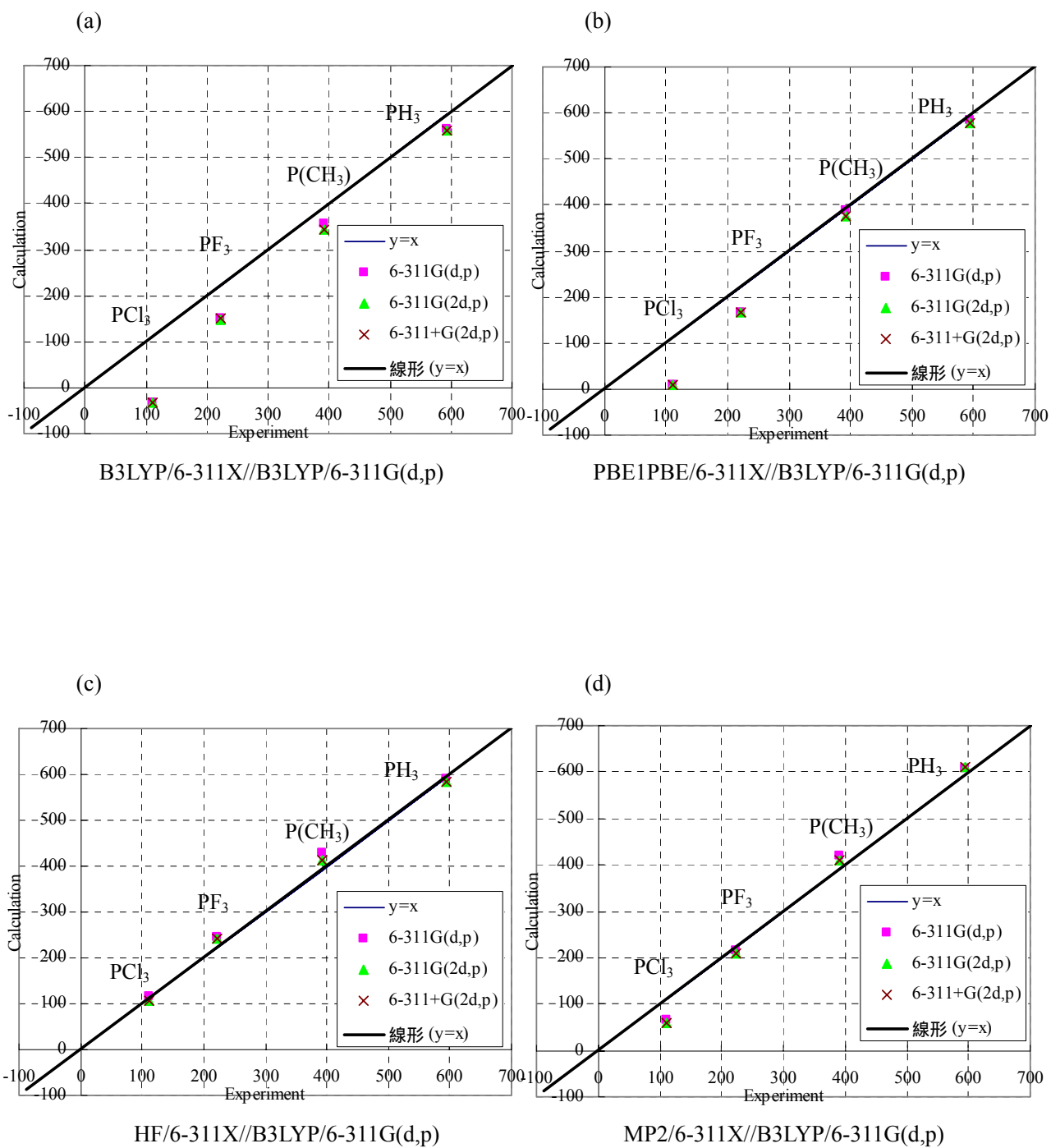


Fig. 5 B3LYP/6-311G(d,p)による最適化構造での遮蔽定数の計算値と実験値

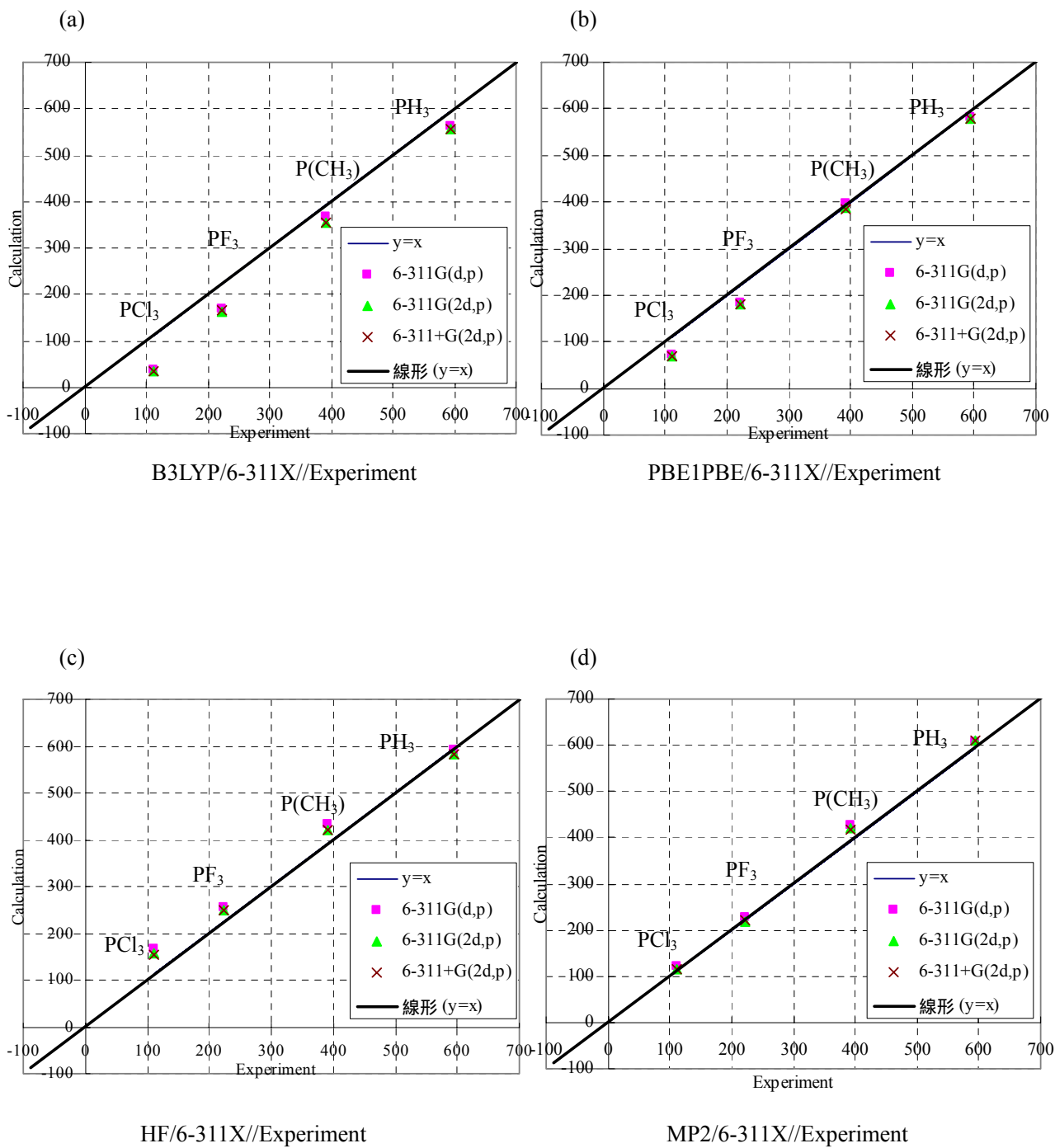


Fig. 6 実験により得られた構造での遮蔽定数の計算値と実験値

### 3. 考察

B3LYP/6-311G(d,p)による構造最適化の結果 (Fig. 5) を見ると、実験値との一致という点ではHFの結果が最も良く、他の3つの方法ではPF<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub> (特にPCl<sub>3</sub>) の を過小評価している。また、DFT では全体的に を過小評価しており、HF では若干過大評価している。基底関数による違いをそれほど大きくはないが、6-311G(d,p)では他の基底関数に比べて が若干大きくなる傾向が見える。

一方、実験で得られた構造を用いると (Fig. 6) PF<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>のDFT、MP2による結果は大幅に改善している。このことから、ハロゲンを含んだ分子の を求める場合、B3LYP/6-311G(d,p)による構造最適化は適用できないことがわかる (Table 1)。

また、DFT では を過小評価していて、HF では過大評価している点と、6-311G(d,p)では他の基底関数に比べて が若干大きくなる点に関しては構造が変わっても同様の傾向が見られる。この原因は以下のように考えられる。

磁気遮蔽定数 は下式のように二つの の和と見なせる[2-5]。

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

$\sigma_d$  は反磁性の寄与 (diamagnetic contribution) と呼ばれ、原子核の周りの電子の運動により外部磁場と逆向きの磁場を生じる効果を表す。そのため、遮蔽に対しては正の寄与をする。

一方、 $\sigma_p$  は常磁性の寄与 (paramagnetic contribution) と呼ばれ、基底状態での非占有軌道が外部磁場により混じるようになる効果を表す。そのため遮蔽としては弱くなるので負の寄与をする。<sup>1</sup>H-NMR に関しては  $\sigma_p$  の影響は基本的にないが、<sup>31</sup>P-NMR では  $\sigma_p$  の影響が大きい。理解のために Pople の表式で を表すと[2]、

$$\sigma = -\frac{e^2}{3mc^2} \langle 0 | \sum_k \frac{1}{r_k} | 0 \rangle - \frac{2}{3} \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \frac{1}{E_n - E_0} \left\{ \langle 0 | \sum_k \mathbf{L}_k | n \rangle \langle n | \sum_k \frac{\mathbf{L}_k}{r_k^3} | 0 \rangle + \langle 0 | \sum_k \frac{\mathbf{L}_k}{r_k^3} | n \rangle \langle n | \sum_k \mathbf{L}_k | 0 \rangle \right\}$$

$|0\rangle$ 、 $|n\rangle$  は基底状態、励起状態を表し、 $E_0$ 、 $E_n$  はそれぞれのエネルギーを表す。第1項が  $\sigma_d$  で第2項が  $\sigma_p$  である。この表式より基底状態と励起状態のエネルギー差が重要なことがわかるが、これは占有軌道と非占有軌道の軌道エネルギー差に帰着される。したがって、DFT と HF で見られた傾向の違いは、DFT では軌道エネルギー差を過小評価し、HF では過大評価することに起因すると考えられる。また、基底関数についても同様に、大きな基底関数の方がより励起状態との混合を適切に表現できるためと考えられる。

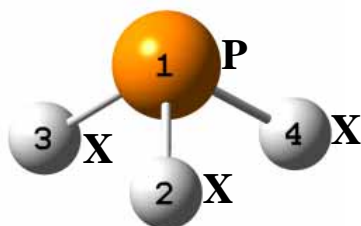


Table 1 構造の計算値 (B3LYP/6-311G(d,p)) と実験値

|        | X=Cl:PCl <sub>3</sub> |          |            | X=H:PH <sub>3</sub> |         |            |
|--------|-----------------------|----------|------------|---------------------|---------|------------|
|        | Calc.                 | Exp.     | Exp.-Calc. | Calc.               | Exp.    | Exp.-Calc. |
| r1-2   | 2.0966                | 2.0340   | -0.0626    | 1.4234              | 1.4270  | 0.0036     |
| r1-3   | 2.0956                | 2.0340   | -0.0616    | 1.4236              | 1.4270  | 0.0034     |
| r1-4   | 2.0963                | 2.0340   | -0.0623    | 1.4234              | 1.4270  | 0.0036     |
| A3-1-2 | 100.9382              | 100.1000 | -0.8382    | 93.5193             | 93.3000 | -0.2193    |
| A4-1-2 | 100.9820              | 100.1000 | -0.8820    | 93.5152             | 93.3000 | -0.2152    |
| A4-1-3 | 103.6993              | 102.2783 | -1.4210    | 93.8515             | 93.5018 | -0.3497    |

最後に参考データとして、種々の物質の溶液系の  $^{31}\text{P}$ -NMR 化学シフトの実験値[6]と、気相の計算値 (PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-311G(d,p)) を比較する。基準物質の遮蔽定数  $\text{ref}$  として気相の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  の計算値 ( $\text{ref}_1$ ) と、 $\text{PH}_3$  の化学シフトの計算値が実験値とあうように以下のように決定したものをを用いた。

$$\text{ref}_2 = (\text{PH}_3)_{\text{calc.}} + \text{exptl.}$$

また、実験値と計算値の誤差を

$$\text{Error} = \frac{|\text{calc.} - \text{exptl.}|}{N}$$

と評価した。

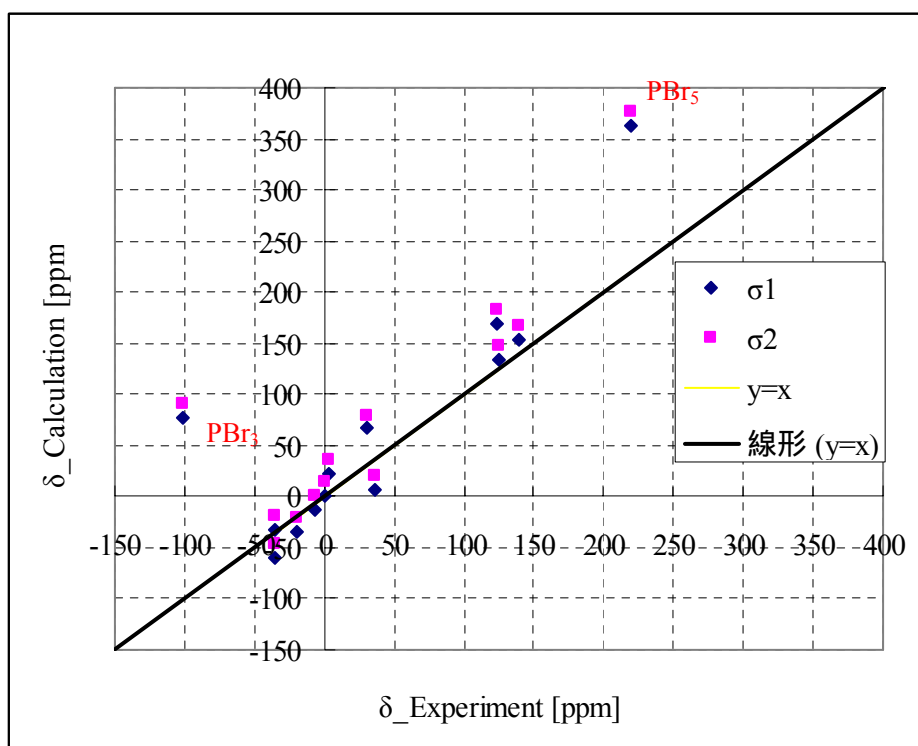


Table 2 計算値の誤差

|                                    | (exptl.) | 1     | 2     |
|------------------------------------|----------|-------|-------|
| $\text{H}_3\text{PO}_4$            | 328.35   | 299.7 | 312.8 |
| $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$         | 36.2     | 7.3   | 20.4  |
| $\text{OPCl}_3$                    | 3.7      | 22.7  | 35.8  |
| $\text{OPF}_3$                     | -35.5    | -31.6 | -18.5 |
| $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$        | 0        | 1.6   | 14.7  |
| $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | -20      | -34.0 | -20.9 |
| $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$         | 140      | 154.2 | 167.3 |
| $\text{P}(\text{OPh}_3)_3$         | 125      | 134.1 | 147.2 |
| $\text{P-Ph}_3$                    | -7       | -12.4 | 0.7   |
| $\text{P}(\text{SPh}_3)_3$         | 124.1    | 169.2 | 182.3 |
| $\text{PBr}_3$                     | 220      | 362.6 | 375.7 |
| $\text{PBr}_5$                     | -101     | 77.8  | 90.9  |
| $\text{PF}_5$                      | -35      | -59.8 | -46.6 |
| $\text{SPCl}_3$                    | 29.8     | 66.7  | 79.8  |

$$\text{Error}_1 = 40.3 \text{ [ppm]}$$

$$\text{Error}_2 = 46.6 \text{ [ppm]}$$

Fig. 7 種々の物質についての化学シフトの計算値と実験値

大きく直線から外れているのは  $\text{PBr}_3$  と  $\text{PBr}_5$  であり、上述の考察のように構造に起因していると考えられる。この二つを除くと誤差は以下ようになる。

$$\text{Error}_1 = 18.5 \text{ [ppm]}, \text{Error}_2 = 23.4 \text{ [ppm]}$$

#### 参考文献

- [1] C. J. Jameson et al., Chem. Phys. Lett. 1990, 167, 575
- [2] 米澤ら 三訂量子化学入門(下) 化学同人
- [3] アトキンス物理化学 東京化学同人
- [4] T. Ziegler et al., J. Phys. Chem. A 1998, 102, 3970
- [5] K. Ruud et al., Chem. Rev. 1999, 99, 293
- [6] 改訂4版化学便覧基礎編 p546 丸善

## 付録

### 1 . 計算環境と計算時間

OS:Linux

CPU:Xeon2.4GHz,2cpu 並列計算

|                          | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | PH <sub>3</sub>              | P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |                              | PF <sub>3</sub> |                              | PCl <sub>3</sub> |                              |       |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------------------|-------|
| Optimization             | $\sigma$ [ppm]                 | $\delta_{\text{calc}}$ [ppm] | time                             | $\delta_{\text{calc}}$ [ppm] | time            | $\delta_{\text{calc}}$ [ppm] | time             | $\delta_{\text{calc}}$ [ppm] | time  |
| <b>B3LYP/6-311G(d,p)</b> | 328.35(exptl)                  | -266.1(exptl)                | [min]                            | -63.4(exptl)                 | [min]           | 105.7(exptl)                 | [min]            | 217.1(exptl)                 | [min] |
| B3LYP/6-311G(2d)         | 285.6363                       | -269.036                     | 0.2                              | -59.9804                     | 1               | 137.0026                     | 0.2              | 318.5397                     | 0.3   |
| B3LYP/6-311G(2d,p)       | 286.7606                       | -270.8235                    | 0.2                              | -57.9142                     | 1.7             | 138.1269                     | 0.3              | 319.664                      | 0.5   |
| B3LYP/6-311+G(2d,p)      | 286.3513                       | -271.0875                    | 0.2                              | -57.0324                     | 2.4             | 134.5552                     | 0.4              | 319.1944                     | 0.8   |
| PBE1/6-311G(2d)          | 299.0605                       | -277.1467                    | 0.2                              | -78.7024                     | 0.9             | 133.992                      | 0.2              | 290.4281                     | 0.3   |
| PBE1/6-311G(2d,p)        | 300.1618                       | -278.696                     | 0.2                              | -76.3877                     | 1.4             | 135.0933                     | 0.3              | 291.5294                     | 0.5   |
| PBE1/6-311+G(2d,p)       | 299.7249                       | -279.215                     | 0.2                              | -75.905                      | 2.2             | 132.0382                     | 0.5              | 291.1896                     | 0.7   |
| HF/6-311G(2d)            | 343.9067                       | -239.0869                    | -                                | -71.1232                     | -               | 102.4095                     | -                | 236.1565                     | -     |
| HF/6-311G(2d,p)          | 344.8406                       | -237.902                     | -                                | -69.2745                     | -               | 103.3434                     | -                | 237.0904                     | -     |
| HF/6-311+G(2d,p)         | 344.7721                       | -238.053                     | -                                | -68.6893                     | -               | 101.5571                     | -                | 238.5385                     | -     |
| MP2/6-311G(2d)           | 329.0466                       | -293.9778                    | 1                                | -82.7313                     | 5.5             | 121.1531                     | 1.1              | 269.2619                     | 3.8   |
| MP2/6-311G(2d,p)         | 330.3725                       | -279.2709                    | 1                                | -80.5943                     | 11.5            | 122.479                      | 2.3              | 270.5878                     | 4.1   |
| MP2/6-311+G(2d,p)        | 329.0895                       | -280.732                     | 1.1                              | -81.2167                     | 26.3            | 119.7746                     | 3.7              | 269.1575                     | 12.1  |

### 2 . Q&A

- Q1. 基底状態の密度が決まれば遮蔽定数は決まるのではないか？
- A1. 磁場による励起状態の混合が に大きく影響する。
- Q2. 基底関数に diffuse 関数は必要か？
- A2. 今回検討した 4 つの物質に関しては diffuse 関数の影響は小さく、二つ目の *d*-分極関数の方が影響が大きい。しかしながら、芳香環を含む系などには diffuse 関数が重要になる可能性がある。