

4 分子軌道計算

緒言

近年のコンピュータの飛躍的進歩により、分子軌道計算をパソコン上でも行うことができるようになった。本実験の目的は、MOPAC を用いて分子の構造、エネルギー、分子軌道の計算方法を体験することである。MOPAC のようなプログラムパッケージは、理論になれていない人が対象とされており、そのおかげで、実験化学者、特に有機系の研究者、学生に対して計算化学という分野が身近なものになってきた。未知の分子、実在しない分子であってもそれらを計算することができる。新素材、医薬品の研究開発の現場では、実際の合成を行う前に、素材の性能評価を行うことが可能となりつつある。

理論化学を専門にしない人にとっても、計算の信頼性や精度を正しく評価できるだけの能力を養うことは重要である。今回利用する MOPAC の全てを black box として扱うのではなく、最低限知っておかねばならない計算の原理を、簡単に復習しておこう。

分子軌道法の基礎

- 1) 量子力学は、幾つかの公理を前提にして矛盾なく体系化されている。例えば「すべての可測物理量は線形演算子で表す」「状態を関数で表す」といった具合である。
- 2) 電子にくらべて圧倒的に重い原子核は、電子の運動にかかわらず、じっとその平衡位置にとどまる。
- 3) 分子内の電子の挙動を 1 電子分子軌道（関数）で記述する。この際、価電子だけを取りあげ、内殻電子の影響は、後にクーロンポテンシャル等をパラメータ化したときにそれに含ませる。
- 4) 1 個の分子軌道によって、 \uparrow / \downarrow スピンの状態にある 2 個の電子を記述することができる。各分子軌道にスピンを逆平行にして 2 個ずつ電子を詰めていく（図 1）。この電子配置に対応する全電子波動関数 Ψ として、いわゆる Slater 行列式を採用する。

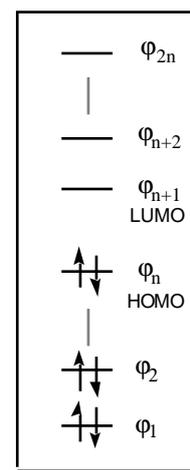


図 1 電子配置

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \alpha(1) & \varphi_1(1) \beta(1) & \varphi_2(1) \alpha(1) & \dots & \varphi_n(1) \beta(1) \\ \varphi_1(2) \alpha(2) & \varphi_1(2) \beta(2) & \varphi_2(2) \alpha(2) & \dots & \varphi_n(2) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(2n) \alpha(2n) & \dots & \dots & \dots & \varphi_n(2n) \beta(2n) \end{vmatrix}$$

電子を入れ替えると全部で $(2n)!$ 通りあり、これらを全て対等に扱って分子の電子状態を記述する。Pauli の排他原理の要請どおり、これは 2 個の電子の交換に関して反対称性を示す。これはしばしば対角項だけで略記もされる。

- 5) n 個の 1 電子分子軌道 φ_i は適当な数の原子軌道 χ_μ の一次結合(LCAO)で近似する。

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^m \chi_\mu C_{\mu i} \quad (\text{式 1})$$

4-2

- 6) Schrödinger 方程式、 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ を解いてゆく。具体的には、各分子軌道 ϕ_i が互いに直交しているという条件のもとで、全電子エネルギー E の期待値 ε が極小値をとるように (変分原理)、Lagrange の未定乗数法を使って、係数の組 $C_{\mu i}$ を求める。
- 7) 全電子エネルギーを変形していき、次の二行目のようになる。

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi \, d\tau \\ &= 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

H_{ii} : ϕ_i のコア積分、 J_{ij} : ϕ_i と ϕ_j とのクーロン積分、 K_{ij} : ϕ_i と ϕ_j との交換積分。
式 1 を上記に代入し、原子軌道の組 χ_{μ} で表された式にする。未定乗数法によって解くが、その際に用いる乗数 ε_i は、後に分子軌道 ϕ_i のエネルギー準位つまり 1 電子軌道エネルギーであることがわかる。

- 8) $S_{\mu\nu}$ を原子軌道間の重なり積分として、 n 組の m 元連立一次方程式

$$\sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n \text{ の各 } i \text{ に対して } \mu = 1, 2, \dots, m \text{ で } m \text{ 本})$$

に到達する。コンピュータを使って解くときには、行列の形の固有方程式に還元して解く。 $F_{\mu\nu}$ を要素とする行列 F を Fock 行列と呼ぶ。 ε_D を対角行列として、

$$FC = SC \varepsilon_D \quad (\text{式 2})$$

また、分子軌道の直交規格化条件は、

$$S_{ij} = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

だから、これも行列表現で、

$$C^T S C = I \quad (\text{単位行列}) \quad (\text{式 3})$$

となる。式(2), (3)を連立させて解けばよい。

Fock 行列要素はいくつかの積分から構成されているが、積分には実験値となるべく矛盾のないように選ばれたパラメータを利用する。

- 9) MOPAC に入っている半経験的分子軌道法では、すべて「Zero Differential Overlap (ZDO)」の近似を採用している。これは、被積分関数に、 μ と ν とが異なる $\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)$ の形の積が出てきたら、有無をいわずそれをゼロにしてしまう。
- 10) $S = I$ なら、式 3 は、 $C^T C = I$ となるから、 $C^{-1} (= C^T)$ を式 2 の左から掛けて、最終的に解くべき方程式は、

$$C^{-1} F C = \varepsilon_D$$

となる。ここで、 F : Fock 行列、 ε_D : 固有値行列、 C : 対角化に用いられた直交変換行列 (これは固有ベクトルが並んでいる; LCAO 係数 $C_{\mu i}$ が縦に一行に並んでいる)。言い換えると、与えられた F 行列を直交変換行列を用いて対角化してやると、対角化された行列として ε_D が一挙に求まり、LCAO 係数が同時に求まる。

- 11) 実際の計算では C 行列要素には初期値が必要であり、 $C_{\mu i}$ の初期値と計算で出てきた値とは異なる。この差が許容範囲内で一致するまで、(6) 以下の計算を繰り返

す。この操作を、iterative に SCF 解 (self-consistent field での解) を求める、という。1 電子軌道を用いることの欠点は電子相関の概念が欠落していることである。簡単な例では、ベンゼンでは中性分子、ラジカルカチオン、ラジカルアニオンのいずれも全く同じ軌道エネルギーを持つことになるが、これは現実と合わない。アニオン中の電子はカチオン中に較べて電子 2 個過剰な分だけ電子の反発を受けているからである。SCF 法は繰り返し計算をすることによって、電子が作る場と電子との相互作用が考慮される。すなわち、電子間反発を間接的に取り入れる。

- 12) 構造最適化を行う場合、分子構造も収束するまで計算を繰り返す、つまり(5)へ戻る。エネルギーの一次微分として、各原子に働く力を求めて、力の方向へ原子を動かす。実験的に求められた構造に対して分子軌道計算を行う場合は、この手順は行わない(原子座標を固定するという入力ができる)。
- 13) ここから先はジョブの種類によって異なる。ポピュレーション解析に移り、電荷密度や双極子モーメントなどを計算するか、摂動法、配置間相互作用法などに進む。
- 14) 求まった分子軌道、

$$\varphi_i = C_{1i}\chi_1 + C_{2i}\chi_2 + C_{3i}\chi_3 + \dots$$

における各係数の 2 乗は、その原子の属する原子の回りの電子密度への寄与を表す。また、係数の符号には次のような意味がある。

$$\begin{array}{ll} C_{\mu i}C_{\nu i} \text{ が同符号} & \mu, \nu \text{ 間は結合性} \\ C_{\mu i}C_{\nu i} \text{ が異符号} & \mu, \nu \text{ 間は反結合性} \end{array}$$

- 15) 原子軌道の軌道密度分布 (χ_{μ})² を考えると、 χ_{1s} , χ_{2s} などの s 軌道は球対称だから等値曲面は球面になる。 χ_{2px} , χ_{2py} , χ_{2pz} の場合の等値曲面は涙滴型のローブを二つくっつけた形にして、片方のローブに斜線を入れる。 χ_{2px} の位相の情報は重要だから、(χ_{2px})² のつもりで描いた場合でもそれを記すのである。
- 16) 分子軌道の軌道密度分布を描く場合にも、原子軌道の描き方を頭に入れておいて、たとえば LCAO 係数が 0.3 なら、0.3 倍した原子軌道を描き、係数が正なら白抜き、負なら斜線を入れる(同/異符号の区別が重要、符号は任意)。エチレンの * の分子軌道は、 χ_1, χ_2 をそれぞれの炭素の χ_{2pz} とすると ZDO 近似のもとでは、

$$\varphi_{\pi^*} = 0.7071 \chi_1 - 0.7071 \chi_2$$

$$\varphi_{\pi} = 0.7071 \chi_1 + 0.7071 \chi_2$$

となる。これに対して図 2 に慣用的な表現法と等値曲面法で描いた。 φ_{π^*} に電子があると節面で隔てられている 結合は弱くなる。* は「反結合的」の意味で用いる。

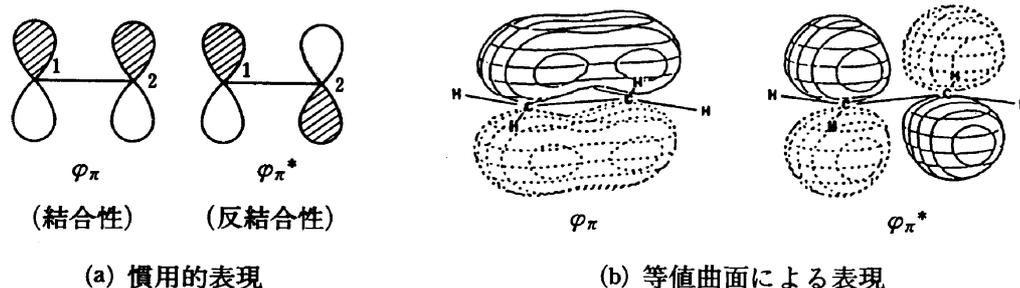
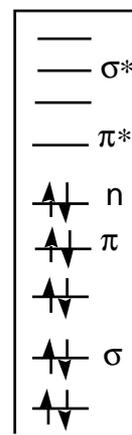


図 2 エチレンの π, π^* 軌道

一般に節の数の多い軌道は少ない軌道より高エネルギーであることは、弦の振動の類推で理解できる。

17) 図2(b)に記したように、 σ と σ^* の軌道は、 $2p_z$ 軌道が主成分であることが直ちにみてとれる。一方、他の原子軌道 $C\ sp^2$ や $H\ 1s$ はどこで使われているかという、 π や π^* の結合の形成に用いられている。これらの分子軌道はエネルギー準位のもっと下や上の方にある。

18) このような、原子軌道の使い分けが起こる理由は、原子軌道の重なり方の対称性が一致したものだけが相互作用するという原理に基づいている。 σ 型の重なり(2原子を含む平面に対して、鏡面对称性を持つ)は σ や σ^* 軌道を、 π 型の重なり(2原子を結ぶ直線の回りに円筒対称性を持つ)は π や π^* 軌道をそれぞれ形成する。その結果、ある分子軌道に対し、特定の原子軌道が特に大きく寄与したり(係数が大きい)、対称性の不一致のために係数がほとんどゼロになるということが起こる。



19) 相互作用は、軌道の重なり大きいものほど強く起こる。図3に示すように、 π 型の重なりの方が、 σ 型の重なりよりも大きいので、一般に π 結合軌道の準位は σ 結合軌道の準位より低くなる(逆に π^* 結合軌道の準位は σ^* 結合軌道の準位より高くなる)。

図3 分子軌道準位の一例

20) O や N などの非共有電子対(ローンペア)は、軌道の重なる相手がいないわけだから、一般には相互作用を起こしにくい。その軌道準位は、原子軌道の準位からあまり変化せず、結合性軌道と反結合性軌道の間に入り、非結合性軌道(n 電子軌道)と呼ばれる。特定の原子軌道が圧倒的に寄与してひとつの分子軌道を形成する状況を、その分子軌道はその原子に局在している、と表現する。

21) 計算機が、 σ 軌道だとか n 軌道だとかを知って計算しているのではなく、打ち出された結果に意味を与えるのは、あくまでも人間である。複雑な分子では、(19)で述べたような準位に逆転が生じたり、軌道の対称性も明白ではなくなる。計算者は計算結果を評価する能力を磨いて下さい。

22) 歴史的にはもう一つの化学結合の理解の方法があり、原子価結合法(VB法)と呼ばれている。VB法は、まず電子があり、それが結合を形成するときに軌道が発生するという立場に立っている。一方、分子軌道法(MO法)は、まず軌道があり、それに電子を埋めていくという立場に立っている。例えばベンゼンのように「電子が六員環上を非局在化している」という描像については、6核の炭素原子にまたがった分子軌道を考えることの方が自然であり、その点でMO法が優れている。

MOPAC から得られる情報

現在の MOPAC では次の物理量が求められる。

- a) 固有値 ϵ_D
1電子軌道エネルギー、イオン化ポテンシャル、電子親和力、励起エネルギー
- b) 固有ベクトル C

分子軌道の形... フロンティア軌道密度と配向原理、局在化軌道

密度行列... 電子密度、結合次数、正味電荷、Mulliken Population 解析

- c) 最適化構造；平衡構造、遷移状態の構造、反応座標の追跡
- d) エネルギー分割 (ENPART サブルーチン)；1 中心、2 中心 (結合) エネルギー
- e) ポテンシャル局面
- f) エネルギーの一次微分 (つまり力)、構造の変形
- g) エネルギーの二次微分 (つまり力の定数)、基準振動 (赤外、ラマン)
零点振動エネルギー、エンタルピー、エントロピー、比熱
自由エネルギー、分配関数、遷移状態の判定、反応速度定数
- h) 一次元高分子の最適化構造、強度、ヤング率、2 次元、3 次元のバンド構造
- i) 分極率、静的および周波数依存の超分極率、非線形応答
- j) Electrostatic Potential 法による有効正味電荷の計算
- k) COSMO 法による溶液中の計算

MOPAC には、積分の計算の仕方やパラメータの強化の仕方によって名付けられた MINDO/3, MNDO, AM1, PM3 法が採用されており、計算するときはそのうちのひとつを選ぶ。その順に開発されてきたことを反映して、計算のパフォーマンスは概ねその順に良くなっている。一例として生成熱の計算値と実験値との比較を図 4 に示す。

半経験的分子軌道法では、いくつかの積分の値に実験値に基づいたパラメータを代入して解いており、パラメータ化は実測値を再現することを目指している。半経験的手法が多くの問題に対して正しい答えを与える能力を持っているのは、よく似た化学種の間で計算結果を較べる場合には共通の誤差が相殺されること、近似計算で系統的に混入する誤差をパラメータに含ませることができること、などによるところが大きい。

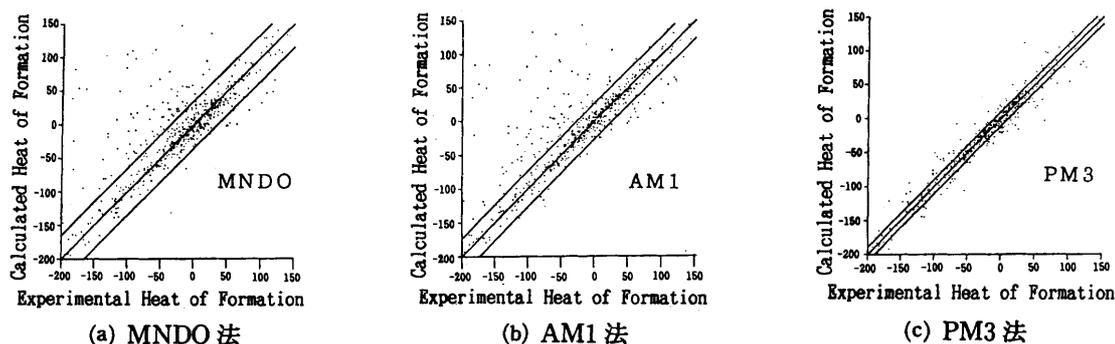


図 4 生成熱の計算値 (縦軸) と実験値 (横軸) との比較。斜めの直線の両側に標準偏差の幅をつけて誤差を示した。

他の計算化学の方法

参考までに、他の有用な計算化学の方法を紹介しよう。非経験的 (ab initio) 分子軌道法は、実験値を一切用いず、近似も最小限にとどめる。MOPAC が価電子だけを計算に用いるのに対して、ab initio 法は全電子を計算に用い、さらに外殻の空軌道も使うことがある。計算のサイズはかなり大きくなるので、ワークステーションクラスかそれ以上を

用いることが普通である。計算に厳密性があるために理論家に好まれるやり方である。

密度汎関数法 (DTF 法、density functional theory) という計算方法は、Shrödinger 方程式を解くという点は共通であるが、全電子を計算に用いて、系の基底状態の全エネルギーが、電子密度の汎関数として近似的に表すことができるという数学的定理に基いている。分子軌道法とは異なり電子相関を考慮した解が得られる。

分子構造だけを決めたいとき、分子力場計算 (MM 法、molecular mechanics) というやりかたがある。原子と原子の間にバネが働くというような古典力学を適用する。この計算からは、電子構造に関する情報は一切得られないが、計算が速く、最適構造に対する信頼性は高い。パラメータセットには MM2 と MM3 がある。構造未知の化合物に対してまず MM 法により構造を推定し、それを分子軌道計算の初期構造に用いることが多い。

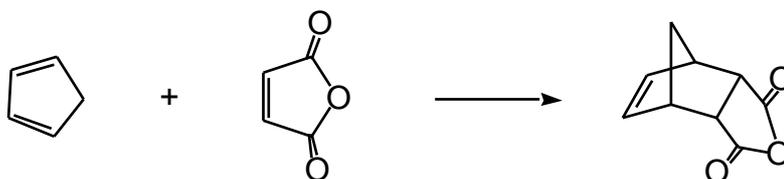
参考までに、量子化学の教材として役に立っているものとして単純 Hückel 法がある。これは電子軌道だけを扱ったもので、行列方程式が手計算の可能なサイズになる。例えば、エチレンについて単純 Hückel 計算を復習して図 2 (a) まで導いてみれば、テキスト文中 (6~10) のことがよく理解されるだろう (レポートに記せ)。MOPAC は、全価電子を考慮して計算精度を向上させ、" " や " " で伏せられていた定数に数値を与え、定量性を目指したものである、と位置づけることができる。

課題

報告書には、初期構造に用いた分子力場 (使った場合)、MOPAC で用いたハミルトニアンを必ず記録すること。計算機実験の再現性のためには、何を報告すべきかをよく考えよう。付録にある【MOPAC による構造最適化と分子軌道計算】(4) を参考のこと。

A. 協奏的環化付加反応

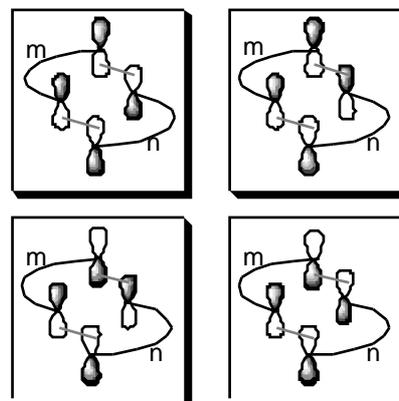
シクロペンタジエンと無水マレイン酸は容易に協奏的 [4+2] 環化付加反応 (Diels - Alder 反応) を行うことが知られている。2ヶ所の C-C 結合は完全に同時に生成し、反応中間体 (イオンやラジカル) を経由しないことがわかっている。



フロンティア軌道論によれば、主として分子軌道により制御される反応 (「やわらかい」反応) は、一方の分子の HOMO (最高占有軌道) と、他方の分子の LUMO (最低非占有軌道) との相互作用の結果引き起こされる。HOMO-LUMO 相互作用を考えると、一方の分子を電子供与側とみて、数ある分子軌道のうちから HOMO を選び出し、他方を受容側とみて、その分子軌道のうちから LUMO を選び出して考える必要がある。相互作用は、端的には軌道同士の重なり起因する、すなわち両者の対称性が合致して十分に重なることが必要である。また、両者のエネルギー準位が近いほど強く相互作用する (分子軌道同士の相互作用の起こり方は、テキスト本文中「分子軌道法の基礎 (18~

20)」で述べたような分子内の原子軌道同士の相互作用の起こり方と、まったく同様に考えてよい)。フロンティア軌道論では、反応を電子密度分布だけに求めるのではなく、空軌道の役割を指摘している点にも注意してほしい。

- i) シクロペンタジエンの HOMO を描け。シクロペンタジエンについて、計算に用いられた総価電子数を手計算により求めよ。テキスト本文中の図 1 のような電子配置図を描いたときに、HOMO は下から何番目の軌道であるかを記せ。
- ii) 無水マレイン酸について LUMO を描き、同様に総価電子数を求め、LUMO は下から何番目の軌道であるかを記せ。
- iii) 上の反応で、反応物質が接近していき遷移状態へ向かうことを想定しよう。新しい C-C 結合が生成する箇所で、(i, ii) で求めた二つの分子軌道の重なりは有効か、無効か。軌道の位相を考慮して答えよ。
- iv) シクロペンテン (あるいは単にエチレン) と無水マレイン酸は、容易には [2+2] 環化付加反応を起こさない。この反応の違いをシクロペンテンの HOMO (エチレンで考えるならば、本文中図 2 (b) にある) を求めて、軌道の対称性から論ぜよ。



なお、[m+n] 環化付加反応に対して一般化したものが Woodward-Hoffmann 則である。一般的な右図を参考にしなさい。(iii, iv) はどの場合に該当するか。

B. 反応の位置選択性と配向性

さらにフロンティア軌道論によれば、一つの分子内で求電子的、求核的、ラジカル的反応の起こる位置は次の反応指数 (フロンティア電子密度; 空軌道の場合もあるから軌道密度という場合もある) の大きい位置であると予想できる。

問題にしている分子に対して試薬の攻撃が、

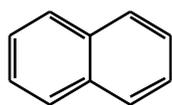
- a) 求電子的な場合は、その分子の HOMO の 2 電子の軌道密度、
 - b) 求核的な場合は、その分子の LUMO の 2 電子の軌道密度、
 - c) ラジカル的な場合は、a), b) で述べた二つの軌道の 1 電子軌道密度の和、
- を、それぞれ反応指数と定める。

求電子的あるいは求核的反応の場合には、HOMO あるいは LUMO を描くことにより、その大きなローブを有する原子が反応性が高い原子であると理解することができるので、反応指数を数値として算出する必要はない。

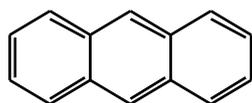
芳香族に置換基を導入する反応では、芳香族の豊富な電子系に対して、ニトロニウムイオン (NO_2^+)、プロモニウムイオン (Br^+)、アシリウムイオン ($\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$) などが、イオンのように攻撃することにより開始することが知られている。

- i) ベンゼンなどの芳香族化合物をニトロ化、臭素化、あるいはアシル化などを行うとき、芳香族化合物は電子の供与側として振る舞うか、受容側として振る舞うか。このような反応を考えると、芳香族化合物の分子軌道のうち、どの軌道の軌道密度を考えねばならないか。

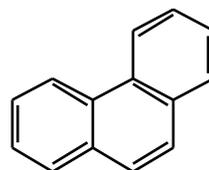
- ii) ナフタレン、アントラセン、フェナントレンは、上記のような反応を行うとき、どの部位で反応しやすいと予想されるか。それぞれの分子軌道を描いて答えよ。
- iii) 求電子反応と求核反応の反応部位は一般には異なることが普通である。ところが、ナフタレンではそれが一致するという。分子軌道を描いて説明せよ。
- iv) フェノール (C_6H_5OH) は、ニトロ化などの反応に対して、*o*,*p*-あるいは *m*-配向性のどちらを有するか。分子軌道を描いて答えよ。



naphthalene



anthracene



phenanthrene

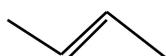
C. 反応熱の算出

MOPAC は定量性を追求しているところに特徴がある。テキスト文中、図4で示したように、MOPAC の計算では標準生成エンタルピー（生成熱、heat of formation）を求めることができる。生成熱は、その定義からわかるように、異なる物質間相互でも比較することのできる量である。また、構造最適化により求められた分子構造の結合長や結合角は、現実の分子構造をよく再現する。

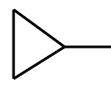
- i) つぎの異性体について、熱力学的な安定性の順序を調べよ。



but-1-ene

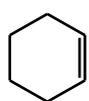


but-2-ene

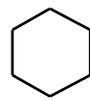
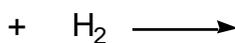


methylcyclopropane

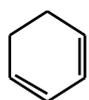
- ii) 次の3つの水素添加反応について、反応熱をそれぞれ求めなさい。二重結合の数が1, 2, 3個となるに従って、反応熱はどのように変化するか。それに基づいてベンゼンの特別な状況を説明せよ。



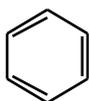
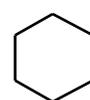
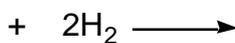
cyclohexene



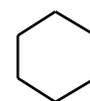
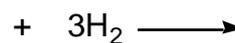
cyclohexane



cyclohexa-1,3-diene



benzene



- iii) 上記の左辺の3種の化合物について、一重結合と二重結合の結合長、および二重結合に挟まれた一重結合の結合長を測定せよ。関連する結合角も測定せよ。それらの特徴を述べよ。付録【結合長・結合角測定など】を参照のこと。

注意 1) 分子の熱力学的諸量を議論する場合、いくつかの配座異性体が存在するときに

は、それらの分布に基づいた加重平均を求める必要がある。しかし、今回は議論を簡潔にするために、最安定な構造のみを考慮すればよいことにする。従って、例えばシクロヘキサンは椅子型構造を調べればよいことにする。

注意 2) 計算の初期構造によっては、最安定構造に至らない場合がある。言い換えると、エネルギー曲面上の極小値にトラップされて最小値にたどりつけないことがある。その場合には、初期構造を大きく変えてから計算し直す。シクロヘキセンやシクロヘキサジエンについて平面構造が現れたら、それは最安定構造ではない。椅子型シクロヘキサンの一重結合を、順次二重結合に変えていくと、おのこの最安定構造にたどりつきやすい。最安定か準安定であるかは、生成熱の大小で判断する。

参考書

(1), (2) は、量子有機化学の入門書である。(3) は簡単なソースリスト(fortran) が載っているので解読すると役立つ。(4), (5) はMOPAC のマニュアルである。

- 1) 「量子化学入門(上下)」米沢貞次郎ほか著(化学同人、1983)
- 2) 「有機反応と軌道概念」藤本博ほか著(化学同人、1986)
- 3) 「分子軌道法 電子計算機によるその応用」菊池 修著(講談社、1971)
- 4) 「計算化学ガイドブック」Tim Clark 著、大沢映二ほか訳(丸善、1988)
- 5) 「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 2 訂版」平野恒夫、田辺和俊編(海文堂、1991)

ツールパレットの説明

付録 Windows 版 CAChe の使用説明

【起動】

- 1) プリンタ、ディスプレイの電源を入れ、PC 本体前面左の電源スイッチを押す。プリンタは2台の PC で共用しているので、切り替えて使用する。
- 2) ネットワークパスワードを聞いてきたら、キャンセルをクリックする。
- 3) タスクバー(最下段)から、スタート/プログラム/CAChe/Workspace を選択するか、ショートカットをクリックする。作業用のウィンドウが現れる。

【分子の入力】

- 1) 分子を描くために描画ツールボタンをクリックする。
- 2) 原子や結合の型を選ぶ。Workspace の上端白抜きの一列に、左から原子の種類、混成の種類、原子の電荷、および結合の次数、を選択する(三角をクリックしてプルダウン)。
- 3) 炭素原子(C - Carbon)、 sp^3 混成(sp^3 - tetrahedron)、電荷 0、単結合(Single)を指定して、例えば5角形を作るとシクロペンタンとなる。原子から原子へドラッグ

アイコン	カーソル	機能
		選択
		分子選択
		類似タイプ 選択
		描画
		回転
		移動
		拡大縮小

して結合が生成する（水素原子は入力しなくてよい）。

- 4) 間違えてしまったときは、選択ツールボタンをクリックし、消したい原子を選んで delete キーを押す。
- 5) 重要！ 分子の中で実体化している箇所と影のように薄くうつっている箇所があるだろう。前者は選択されている箇所を示し、各種操作が可能であることを意味する。原子や結合を選択ツールでクリックすればその箇所だけ選択される。複数の原子や結合を選択するときには、2 番目以降はシフトを押しながらクリックすればよい。分子以外のところをクリックすると分子全体を選択できる。
- 6) 二重結合に変えたい箇所は、描画ツールで結合の型を二重結合(Double)と指定し、該当する結合をなぞる。あるいは、結合を選択し、Double と指定する。原子を置換する場合にも、原子のプルダウンから原子種を選択してから描く方法と、Workspace 上でまずいいかげんな原子で描いたあと、それを選択してから正しい原子に置き換えるやりかたがある。
- 7) 分子の原子価、混成を修正するために、選択ツールで分子全体を選び（全体を濃く表示し）、Beautify / Comprehensive を選択する。これでおおよその構造ができるが、結合長と角度は標準値が入っただけで、最適構造ではない。Comprehensive は、その下の4つの選択肢すべてを実行することを意味する。特定の命令、例えば Ring を行いたくないときには、残りの3つを順次実行する。
- 8) 変な分子になってしまう場合は、原子や結合の設定を間違えていることが多い。結合手の数が多すぎたり少なすぎたりするときは、原子の電荷を見直して見よ。非常に近い場所にある二原子が一見ひとつの原子に見えてしまう場合にも、手が多すぎるように見える。よく見て片方を消す。
- 9) 回転ツールボタンをクリックすると分子を回転できる。円の中でドラッグすると分子が3次元的に回転する。円の外でドラッグすると表示面内の回転となる。
- 10) 移動ツールボタンをクリックすると分子の平行移動ができる。
- 11) 拡大縮小ツールボタンをクリックすると拡大縮小ができる。右にドラッグすると拡大、左にドラッグすると縮小になる。
- 12) 分子が画面から外れたり、はみ出したりする場合には、View/Center in Window や View/Fit in Window も適宜使うとよいだろう。
- 13) File/Save を選択して構造を保存する。 注意！ 自分のファイルは自分のフォルダーを作成し、それに格納すること。User フォルダの中だけを書き換え / 消去に利用し、すべての作業が終わったら、自分のフォルダを消去することにより原状に復帰できるようにするためである。「保存する場所：」に CAChe フォルダの直下にある User フォルダを呼び出す。次にフォルダの右肩が光っている小さなアイコンをクリックする。ウィンドウの中に新しいフォルダができるので、これに名前（自分の名前など）を入れる。新しくできたこのフォルダを再びダブルクリックして「保存する場所：」に指定する。次にファイル名（化合物名など）を入れる。「保存」をクリックする。

【MOPAC による構造最適化と分子軌道計算】

- 1) MOPAC と呼ばれるソフトウェアは、今回使用するプログラム体系の一部（計算の選択肢の一つ）として組み込まれている。MOPAC の入出力は基本的に数値の羅列のみである。グラフィックスに描いた分子を入力する部分、計算結果をグラフィックスに表示する部分では、バックグラウンドで動いているソフトウェアの助けを借りている。また、いくつかのプログラムの実行を自動で連続して行うコマンドが用意されていて、MM に引き続いて MOPAC を呼び出す、などという計算が一つの命令で実行できるように工夫されている。
- 2) Experiment/New を選択する。最後にアクティブだった Workspace にある分子が入力される構造となる。開いていない場合は File/Open で開く。
- 3) Property 欄にはどんな性質を計算するかを設定する。HOMOやLUMO を描くことが目的であるなら、"HOMO & LUMO" を選択する。その下の欄には説明文が現れる。HOMO より下の軌道は HOMO-1, HOMO-2, ...、また、LUMO より上の軌道は LUMO+1, ... と書く習わしがある。必要に応じて、"HOMO-5 to LUMO+4" や "all molecular orbitals" を選ぶ。
- 4) Using 欄では、どんな計算方法で計算するかを設定する。計算方法はプルダウンメニューのうち、上から 3 ~ 11 番目から希望のものを選べばよい（遷移状態を計算するもの、溶媒効果として水中における分子の状態を計算するものは、今回の計算目的ではないので、これらは選択しないこと）。その直下に現れる英文数行からなる説明文をよく読みなさい。どの方法により最終的な構造が得られるのかに留意しなさい。例えば、"MM/PM3 geometry with PM3 wavefunction" を選択した場合には、「MM3（分子力場計算）で構造を最適化し、MOPAC 中の PM3 ハミルトニアンによりさらに構造最適化と波動関数を求める」という計算方法を理解する。
- 5) 重要！ 計算結果の報告には、どの計算方法を用いたかを必ず記すこと。また、いくつかの化合物について数値の比較を行う場合は、計算方法を一つに決めること。
- 6) Start ボタンを押すと計算が始まり、Experiment status が表示される。ここで右上 3 行目の state: の表示を見よう。Using 欄で選んだメニュー通りに計算し、実行の状態を刻々と教えてくれる。例えば、次のように順次表示されて終了する。

Mechanics Executing	MM 計算の実行
MOPAC Executing	MOPAC の実行
Tabulator Executing	タブュレータ（等値曲面計算）の実行
Done	終了

このウィンドウの最下段に、Computation time:... のように計算時間が示される。

- 7) MM 計算あるいは MOPAC 計算を単独に行うこともできる。各計算方法で最適化された構造は少しずつ異なる。手順を分けて進めていき、後述する「結合長・結合角測定」により、構造の変化していく様子を追跡するのも良いだろう。
- 8) 最下段 10 行ほど表示されるウィンドウには、計算処理のログ（記録）が残っているので読んでおこう。右側スライダーをドラッグするか、三角印をクリックして、消えてしまったところをスクロールさせて読む。MM 計算では、収束の条件と収束の

様子、エネルギー（フックの法則に基づいた歪みエネルギー）が書かれている。

"program stopped normally" を確認せよ。MOPAC 計算では、収束の様子が書かれている。Cycle: ... の最も右に書かれている数値は、heat of formation (生成熱) であり、この値が極小値をとって収束していれば、分子構造と電子状態ともに収束し、MOPAC 計算が成功したことを確認できる。

- 9) もし、エラーメッセージがでた場合や、計算結果が明らかに間違っただけであった場合、計算の各段階を見直す必要がある。実際には、分子の入力をやり直して、再実行させた方が早く解決することが多い。
- 10) 元のWorkspace には構造最適化された分子が表示される。
- 11) View/Show Surfaces に入り、表示したい MO の番号を探して、チェック印（レ）をつけて、OK をクリックする。Workspace には分子軌道とそのエネルギーが表示される。占有軌道は緑と青、空軌道は黄と赤により、位相が示される。
- 12) HOMO あるいは LUMO は下から何番目の軌道であるのか、計算に用いられた総価電子数を計算して、確認せよ。たとえば、分子の総価電子については、炭素は4電子、水素は1電子、窒素は5電子を提供する、というようなことから用いて、分子全体で総和をとればよろしい。入力 of 誤りにより、分子上に異常な電荷が生じている場合には、この確認によりその誤りに気付くことができる。
- 13) 分子軌道を消したければ、MO 番号のチェック印を消して、OK をクリックする。

【プリントアウト】

- 1) File/Print Setup で用紙の向きを決める。印刷の向きという項目をチェックする。この Setup は二度目からは不要である。
- 2) File/Print Preview で確認すること（紙の無駄を減らすため、初心者は直接プリントアウトさせる File/Print を用いないこと）。
- 3) 印刷してよければ左上の Print ボタンをクリックする。だめなら Close。
- 4) 確認を聞いてくるので OK をクリック。

【結合長・結合角測定といろいろな表示法など】

- 1) 選択ツールで、2個の原子を選択し、Adjust/Atom Distance で原子間の距離が表示される。3個の原子を選択し、Adjust/Bond Angle により結合角が表示される。
- 2) CPK 表示形式に変えるには、View/Space Filling を選択すると CPK モデルで表示される。このときの原子半径は van der Waals 半径である。View/Ball&Cylinder で元の表示に戻る。
- 3) View/Atom Attributes を選択し、Label を選んで Atomic Symbol をチェックすると構造上に各原子名が表示される。

【終了】

- 1) すべての課題を終了したら、CACHe アプリケーションを終了する。
- 2) Windows95 を終了し、PC、プリンター、モニターの電源を落とす。