

# 1 1. 計算化学

## 緒言

本実験の目的は、MOPAC を用いて分子軌道の計算方法を体験することである。計算機実験として熱化学へも応用してみる。このようなプログラムパッケージは、理論化学を専門としない人を対象にしており、そのおかげで、実験化学者、特に有機系の研究者、学生にとっても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計算することはできる。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、標的化合物の性能評価を行うことが常套手段となりつつある。

理論化学を専門と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、最低限の計算の原理を知っておく必要がある。また、どの計算方法（つまりどのハミルトニアンを選択するか）が、どのような実験の再現に適しているかという得手不得手の問題にも留意する必要がある。

## 分子軌道図の読み方、計算のあらまし

- 1) 原子軌道(AO)  $\chi$  は既知であるとして、LCAO-MO 近似の連立方程式を解く。求めた分子軌道 MO ( $\varphi_i$  は、下から  $i$  番目の分子軌道の意味)、

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

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。

$C_{mi}$  と  $C_{ni}$  が同符号 → 原子軌道  $m, n$  間は結合的

$C_{mi}$  と  $C_{ni}$  が異符号 → 原子軌道  $m, n$  間は反結合的

- 2) 原子軌道の軌道密度分布 ( $\chi_\mu$ )<sup>2</sup> を考えると、 $\chi_{1s}$ ,  $\chi_{2s}$  などの  $s$  軌道は球対称だから等値曲面は球面になる。 $\chi_{2px}$ ,  $\chi_{2py}$ ,  $\chi_{2pz}$  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。 $\chi_{2px}$  の位相の情報は重要だから、( $\chi_{2px}$ )<sup>2</sup> のつもりで描いた場合でもそれを記すのである。
- 3) 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、正負符号は任意）。ローブの大きさは係数の大きさを反映しているで、原子軌道が分子軌道へ寄与する程度が一目瞭然となる。

エチレンの  $\pi$  と  $\pi^*$  の分子軌道は、 $\chi_1$ ,  $\chi_2$  をそれぞれの炭素の  $\chi_{2pz}$  とすると、

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

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

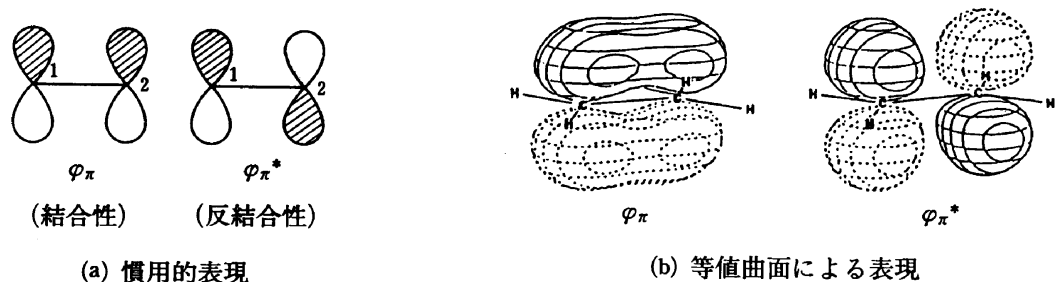


図1 エチレンの  $\pi$ ,  $\pi^*$  軌道

となる。これに対して図1に黒板に描くときの表現法と、コンピュータに描かせるときの等値曲面法で描いた。 $\varphi_{\pi^*}$ に電子があると節面で隔てられている $\pi$ 結合は弱くなる。\*は「反結合的MO」の意味で用いる。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。

- 4) 図1(b)に記したように、 $\pi$ と $\pi^*$ の軌道は、2pz軌道が主成分であることが直ちに見てとれる。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こと、 $\sigma$ や $\sigma^*$ の結合に用いられており、 $\pi$ や $\pi^*$ に混ざってこない。
- 5) 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。 $\pi$ 型の重なり(2原子を含む平面に対して、鏡面反対称性を持つ)は $\pi$ や $\pi^*$ 軌道を、 $\sigma$ 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 $\sigma$ や $\sigma^*$ 軌道をそれぞれ形成する。その結果、ある分子軌道に対して、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ゼロになるということが起こる。

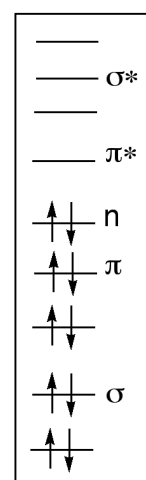


図2 分子軌道準位の一例

- 6)  $\pi$ 電子近似はひとえに上記の原理の賜物であり、単純Hückel法が粗い近似であるにもかかわらず、 $\pi$ 電子系の解釈に依然として有用な事実は驚くにあたらない。

今回用いるMOPACは $\pi$ も $\sigma$ もn軌道も計算に含ませるが、内殻電子は含めない。内殻電子は価電子にとって核荷電を遮蔽しているだけだとしてパラメータ化する(価電子近似)。

- 7) 相互作用は、軌道の重なり大きいものほど強い。 $\sigma$ 型の重なりの方が、 $\pi$ 型の重なりよりも大きいので、図2に示すように、一般に $\sigma$ 結合軌道の準位は $\pi$ 結合軌道の準位より低くなる。逆に $\sigma^*$ 結合軌道の準位は $\pi^*$ 結合軌道の準位より高くなる。(原子軌道の対称性や相互作用の幅に関連して、予習問題Aを解け)。
- 8) 分子の性質や反応性はHOMO(最高占有軌道)やLUMO(最低非占有軌道)などの表層にある分子軌道によって定まる(フロンティア軌道論)。これは、原子の周期律が最外殻電子の配置で決まるという原理を、分子における分子軌道へ拡張したものである。 $\pi$ 分子軌道の理解が重要なのは、これらがHOMOやLUMOに現れやすいからである。
- 9) 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。 $n$  電子の軌道はまさにそうなりやすい。 $\pi$  電子は共役すると非局在化する。

- 10) 計算機が  $\pi$  だとか  $n$  だとかを知って計算しているのではない。入力データは単に原子の座標と分子の電荷であり、混成の情報も多重結合の情報も入れない。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。計算者は計算結果を評価する能力を磨いて下さい。
- 11) 計算機は、軌道のエネルギー  $\epsilon_i$  と係数  $C_{mi}$  を行列の対角化計算によって求める。 $n$  個の A0 から LCAO で、 $n$  個の MO を作る。この  $n$  元連立方程式を解くには、 $n \times n$  行列で表現した方程式を解くことに読み替えられて（永年方程式）、固有値 ( $\epsilon_i$ ) を  $n$  個求める。固有値問題はそれぞれの固有値に対応した固有ベクトル ( $C_{mi}$  係数列を並べたもの) を同時に定めることができる。これはサイズの差こそあれ、授業中に手計算させる Hückel 法と原理的に変わらない。
- 12) しかし、MOPAC で用いられる計算方法では、 $\epsilon_i$  と  $C_{mi}$  にある初期値を使って繰り返し計算を行わせるところがトリッキーなところである。 $C_{mi}$  の初期値と計算の結果出てきた値  $C_{mi}$  とは異なる。この差が許容範囲内で一致するまで計算を繰り返す。この操作を、iterative に **SCF** 解（self-consistent field での解）を求めるという。

LCAO 法や Hückel 法で 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、ベンゼンラジカルカチオン ( $C_6H_6^+$ )、ベンゼンラジカルアニオン ( $C_6H_6^-$ ) 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。これによってベンゼンのアニオンとカチオンとは軌道のエネルギーは異なってくる。したがって、SCF 法を取り入れた MOPAC の計算は Hückel 計算に比べて格段に定量性が高まっている。

（具体的な計算式は、いわゆる Roothaan-Hartree-Fock の式  $(F - \epsilon_i S)C_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) である。 $F$  の要素が  $C_i$  に依存しているので、iteration が必要。Hückel 法では  $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$  の  $H$  の要素は  $C_i$  に依存しないので、1 回の計算で終了である）

- 13) MOPAC2002 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, MNDO-d, AM1, PM3, PM5 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 3 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（原子のイオン化エネルギー等）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。

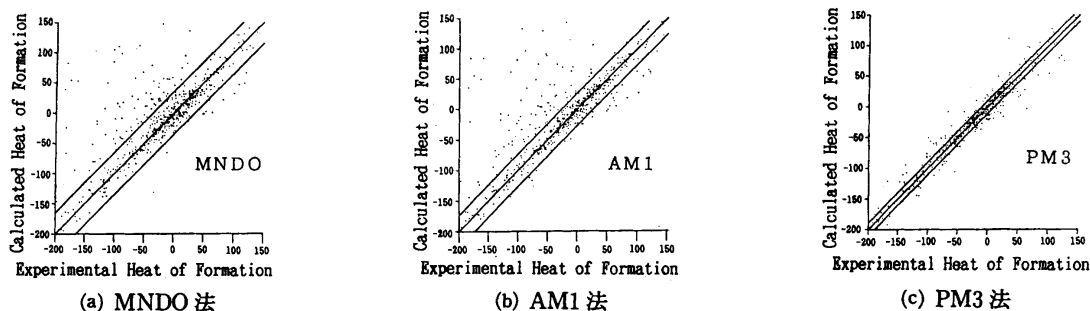


図3 生成熱の計算値と実験値との比較。斜めの直線の両側に標準偏差の誤差幅をつけた。

- 14) 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。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。

### MOPAC から得られる情報

次の物理量が求められる。

- a) 固有値  $\epsilon$   
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  $C$  (ある固有値  $\epsilon_i$  に対応した係数  $C_{mi}$  を並べたもの)  
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) ポテンシャル曲面
- e) エネルギーの一次微分 (つまり力)、構造の変形
- f) 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
- g) 一次元高分子の最適化構造、強度、ヤング率、2、3次元のバンド構造
- h) 分極率、静的および周波数依存の超分極率、非線形応答
- i) Electrostatic Potential 法による有効正味電荷の計算
- j) COSMO 法による溶液中の計算

### その他の計算化学

量子化学授業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  $\pi$  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。化学系大学生ならば、練習課題として、アリルラジカル、1,3-ブタジエン、シクロブタジエンなどを体験しておこう (予習問題Bを解け)。MOPAC は、 $\sigma$  や  $n$  電子も考慮して計算精度を向上させ、クーロン積分  $\alpha$  や共鳴積分  $\beta$  で伏せられていた定数に数値 (実験値) 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。ただし価電子近似は使う。

計算化学の進歩はコンピュータの発達とともにあった。例えばアリルラジカルであれば、単純 Hückel 法では  $3 \times 3$  行列の固有値問題であるが、MOPAC では  $3 \times 4$  (C の L 殻) +  $5 \times 1$  (H の K 殻) = 17 個の AO を用いることになり、 $17 \times 17$  行列を対角化しなければならない。しかも SCF 収束のために繰り返し計算をやる。構造最適化を行う場合には、構造ごとに分子軌道計算を繰り返す。もし  $\uparrow$  と  $\downarrow$  が異なる軌道に入るという取り扱い (UHF 法) ならば  $34 \times 34$  行列となる。

歴史的にはもう一つの化学結合の解釈の方法があり、原子価結合法 (VB 法) と呼ばれている。VB 法は、『始めに電子ありき』。この考え方は高校の教科書で馴染みのもので、「 $\text{NH}_3$  は、窒素の不對電子 3 つと不對電子 1 つをもつ水素原子 3 個が結合してできたものである」などと書いてある。原子価を理解するときと分子の構造を予測するときには、この考え方は大変有用であるが、MO 法の勉強の現場では VB 法の考え方を捨てねばならない。分子軌道法 (MO 法) は、『始めに軌道ありき』。まず軌道を作り、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「 $\pi$  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 個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。

分子の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。構造未知の分子に対してまず 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。いい加減な初期構造から分子軌道計算を始めると収束に失敗することがある。

## 予習問題

- (A) 酸素分子は三重項ビラジカルである。これを説明することができるようになったのは、分子軌道法の重要な成果の一つといわれている。(1) 分子軌道が形成される様子を軌道のエネルギーダイアグラムを描くことにより説明せよ。(2) 酸素分子の電子配置を、 $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 \dots$  という表記に従って記せ。電子を配置するときのルールは原子軌道でも分子軌道でも同じである。(i) 構成原理、(ii) パウリの原理、(iii) フロント則、を復習せよ。
- (B) (1) 単純 Hückel 法における、1,3-ブタジエンの永年方程式を記せ。(実際に方程式を解いてもよいが、) 以下の四角囲みに Hückel 計算結果を記した。炭素原子は順に 1 ~ 4 番とし、その AO 係数が、対応する固有エネルギーの真下に縦に並んでいる。
- (2) 各分子軌道を、図 1(a) のようにローブで描け。ローブの大きさは係数に比例させる。
- (3) 以下の量を、算出する方法の説明を添えて、答えよ。
- (i) 炭素 1 と炭素 2 における  $\pi$  電子密度
- (ii) 炭素 1-炭素 2 間と炭素 2-炭素 3 間の  $\pi$  結合次数

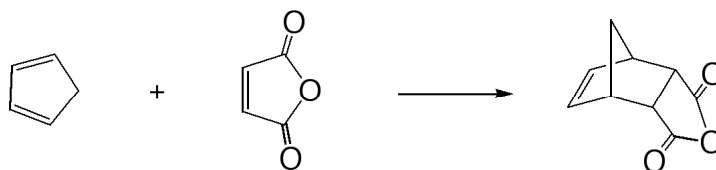
| Orbital Energies  |         |         |         |      |
|-------------------|---------|---------|---------|------|
| 1.6180            | 0.6180  | -0.6180 | -1.6180 |      |
| LCAO Coefficients |         |         |         | 炭素番号 |
| 0.3717            | -0.6015 | -0.6015 | -0.3717 | 1    |
| 0.6015            | -0.3717 | 0.3717  | 0.6015  | 2    |
| 0.6015            | 0.3717  | 0.3717  | -0.6015 | 3    |
| 0.3717            | 0.6015  | -0.6015 | 0.3717  | 4    |

## 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。有効数字にも留意せよ。幾度かの計算の結果、再現する桁までを有効数字と見ればよいだろう。

### 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 (**concerted**) 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。



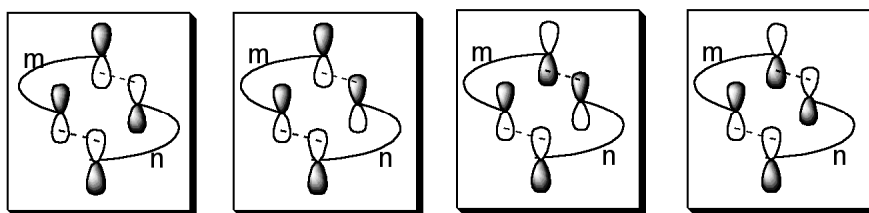
フロンティア軌道論によれば、主として分子軌道により制御される反応（「やわらかい」反応）は、その反応初期過程に HOMO - LUMO 相互作用が必要である。一方の分子を電子供与側とみて、数ある分子軌道のうちから HOMO を選び出し、他方を受容側とみて、その分子軌道のうちから LUMO を選び出して、反応機構を考える。相互作用は軌道同士の重なり起因する、すなわち両者の対称性が合致して十分に重なることが必要である。また、両者のエネルギー準位が近いほど強く相互作用する。分子軌道同士の相互作用の起こり方については、等核二原子分子で学んだときのような原子軌道同士の相互作用の議論を、分子系へ拡張したものとなっている。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 を描き、軌道のエネルギーを記せ。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 2 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、そのエネルギーを記せ。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。この反応性の違いをシクロペンテンの HOMO 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。一般的な下図を参考にしなさい。(iii, iv) はどの場合に該当するか。



v) 電子供与基は一般に分子軌道のエネルギーを上昇させる。逆に、電子求引基は一般に分子軌道のエネルギーを下げる。ブタジエンとシクロペンタジエンの HOMO の軌道エネルギーを比較してみよ（メチレン  $-CH_2-$  は電子供与基である）。エチレンと無水マレイン酸の LUMO の軌道エネルギーを比較してみよ（カルボニル  $>C=O$  は電子求引基である）。通常、Diels-Alder 型反応では、 $2\pi$  の試薬の方（求ジエン試薬「ジエノフィル」という）に電子求引基が結合していると、反応が容易に進行する。その理由を考えよ。

vi) ブタジエンの HOMO のひとつ下（必要ならもっと下）の  $\pi$ 、や LUMO のひとつ上の  $\pi^*$  の軌道を観察し、予習問題 B-(2) にある Hückel 計算の信頼性を評価せよ。

注意 1) 節面を境にしてローブが色分けされているのは、『位相』を示したものである。時折、 $\alpha$ 、 $\beta$  (スピン) と勘違い、あるいは電荷の正負と勘違いしたレポートを見かけるので、注意されたい。

参考) Woodward-Hoffmann 則：協奏的 [4+2] 環化付加反応の起こる条件について、 $m+n$  が 4 の倍数のとき、熱反応禁制であり、4 の倍数プラス 2 のとき、熱反応許容である。

## 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、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）の大きい位置であると予想できる。

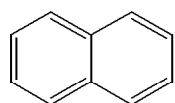
問題にしている分子に対して試薬の攻撃が、

- 求電子的な場合は、その分子の HOMO の 2 電子の電子密度、
- 求核的な場合は、その分子の LUMO の 2 電子の電子密度、
- ラジカル的な場合は、a), b) で述べた二つの軌道の 1 電子による電子密度の和、

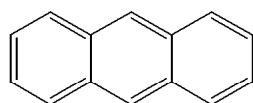
を、それぞれ求電子、求核、およびラジカル反応指数と定める。

求電子あるいは求核反応の場合には、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の高い原子であると理解することができる。描画を見るだけで判断してみよう。

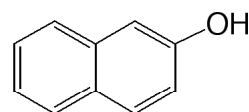
- i) 芳香族化合物にニトロ化 (試薬は  $\text{NO}_2^+$ ) やアシル化 (試薬は  $\text{R-C}^+=\text{O}$ ) などを行うとき、芳香族化合物は電子の供与側として振る舞うか、受容側として振る舞うか。このような反応では、芳香族化合物のどの軌道の電子密度を考えるべきか。
- ii) ナフタレンやアントラセンは、上記のような反応を行うとき、どの部位で反応しやすいと予想されるか。それぞれの分子軌道を描いて答えよ。  
(分子軌道の等高線 (等値曲面) の高さの数値 (isocontour) を大きくするとわかりやすい)
- iii) 求電子反応と求核反応の反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) フェノール性水酸基は、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。フェノールの分子軌道を描いて答えよ。
- v) 2-ナフトールと塩化ベンゼンジアゾニウムとの反応からアゾカップリングを行うとき、2-ナフトールのどの部位で反応するかを、計算により予想せよ。前期実験 A のテーマ「アゾ染料の合成」の章を参照のこと。



naphthalene



anthracene



2-naphthol

注意 1) この取り扱いは福井謙一のフロンティア軌道論に基づくもので、原著論文では (iii) を取り扱っている。

注意 2) 一般には、反応における選択性や配向性については反応原料の性質だけで議論できるとは限らない。実際には反応の遷移状態が重要であり、この計算も MOPAC でももちろん行えるが、やや advanced な内容なので割愛する。

参考) ベンゼンはもっとも単純な芳香族である。余力があれば計算してみよ。HOMO や LUMO が、それぞれ縮重していることが判るであろう。それがやや複雑なために課題から避けたのである。ベンゼンの反応指数は、分子の対称性のために、求電子反応指数、求核反応指数のどちらをとっても、すべての炭素上で等しく  $1/6$  ずつ分けるはずである。そのように正しく評価するためには、縮重している軌道の両方を検討する必要があることがわかるだろう。

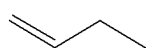
### C. 反応熱の算出

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 3 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。本来、熱化学の

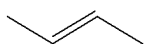


実験は、断熱状態に置いたボンベ熱量計を用いて行われるべきものであるが、残念なことにこの装置は学生実験の水準で扱えるものではない。このような場合に計算機実験の実用的意義が高い。また、構造最適化により求められた分子構造の結合長や結合角は、現実の分子構造をよく再現する。結合長は例えばX線結晶構造解析などにより実測されるものである。これも教室において実現することは困難なので、計算機実験により代用することにする、と位置づけて計算してみよう。なお、図3を参考にして、本計算に最適なハミルトニアンを選択しなさい。1 cal = 4.2 J である。

- 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。



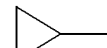
1-butene



trans-2-butene

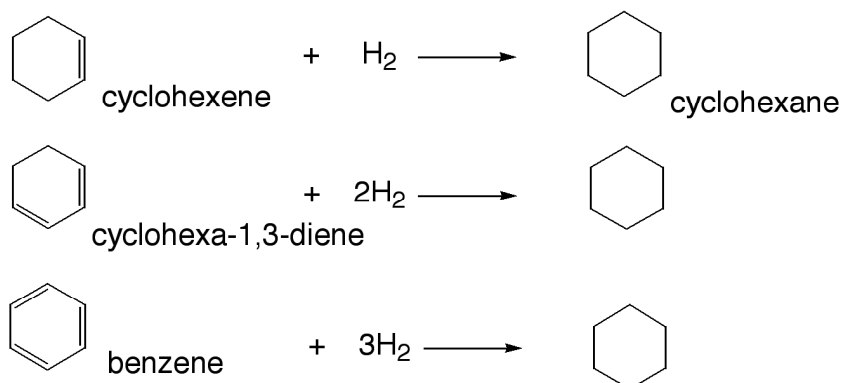


cis-2-butene



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が特別に安定であることが示されているかどうかを考察せよ。なお、水素分子の標準生成エンタルピーは定義によりゼロである。



- iii) 左辺の三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。ベンゼンの構造の特徴を述べよ。

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、初期構造を少し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。最安定か準安定であるかは、それぞれの生成熱の大小で判断できる。

注意3) 課題 ii) の論点を明らかにするために、一般的に二重結合1個当たりの水素添加熱はほぼ

一定であるという事実を記しておこう。この事実は、結合解離エネルギーという概念を用いて、 $D$ (二重結合)と  $D(\text{H-H})$  の吸熱と 2 つの  $D(\text{C-H})$  の発熱の総和が反応熱に相当することにより説明される。

## 参考書

- (1), (2) は、量子有機化学の入門書である。(3), (4) 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) 「計算化学ガイドブック」Tim Clark 著、大沢映二ほか訳 (丸善、1988)
  - 4) 「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 2 訂版」平野恒夫、田辺和俊著 (海文堂、1991)

## メモ : Chem3D (Cambridge Soft) を用いた計算の実際

2 つのソフトを同時に開いて、ChemDraw (入力データ作画用) → copy&paste → Chem3D (MO 計算とその結果の 3D 表示)、という流れの繰り返しである。Chem3D でも分子の入力ができるが、copy&paste による方が作業効率が良い。

Chem3D では水素原子を自動で発生できるように設定してあるので、ChemDraw で H を記入するには及ばない。うまく H が現れなかったら、プルダウンメニューから、rectify を実行してみよ。また、この paste の段階で、ChemDraw 平面図から Chem3D 立体図を起こすことになるのだが、でたらめな構造にならないようにソフトウェア上よく工夫されていて、標準的な結合長や結合角が初期値として入力されるように設定してある。このような設定は preferences (初期設定) で選択するようになっている。

Chem3D の中で分子軌道法による計算は、MOPAC → Minimize Energy → Property で Heat of Formation (と Molecular Surfaces) → Theory で PM3 → RUN。

下部▽ボタンでメッセージ欄を開く。Heat of formation の収束値を読み取ることができる。最後の iteration の数値がループを出たときの値であり、最終的な計算結果である。

最安定構造かどうかをチェックするには、熱振動を与えて分子を変形させて再計算させる。MM 法から派生した Molecular Dynamics というルーチンを用いる。MM2 → Molecular Dynamics → RUN → 下部■ボタンで熱振動ストップ → MOPAC。幾度かの再計算の結果、Heat of Formation の最も小さいものが真の最安定構造である。

分子軌道の表示は、View → Molecular Orbitals → HOMO または LUMO を選択 → Show Surfaces。軌道のエネルギーはこのウィンドウから読みとる。等高線 (isocontour) を大きくすることにより、最大の係数をもつ原子を探すことができる。

参考までに、テキスト形式の出力ファイルは、"General" の "Results in: 空欄" のところで、格納させたいディレクトリーを指定して作成できる。.out ファイルなどが作成される。ワープロやエディターで開いて、電子密度の数値などを読むことができる。本課題では、これは要求しない。