

## 計算化学演習TAガイダンス(兼スパルタン講習会)

平成22年5月20日13:00～(13:10～) C1-211

6月17日、24日および7月1日、8日に実施する、計算化学演習(スパルタン)に関するTA業務は以下の通り

### 概要

本日

- ①演習用のパソコンをC1-211に用意する(講習会参加者も含め合計45台)。
- ②①のすべてのパソコンをインターネット接続する。
- ③スパルタンをインストールする。(注)パソコンにはCD ROMを使って、スパルタンがインストールされているが、バグがあり正常に機能しない可能性が高い。よって、ソフトをアンインストールし、最新版を再インストールする必要がある。
- ④全てのPCへのインストール完了後、スパルタン講習会・演習を行う。

本日～当日まで


- ⑥講習会后、各自のパソコンにスパルタンをインストールする。
- ⑦演習当日までに、テキストに書かれてる項目がすぐに実施できるよう各自トレーニングする。

当日～

- ⑧12時00分にC1-211に集合。5人の内3人は、台車(あらかじめ12時まで、事務室から借りておく)でPCを2回に分けて、C1-211の部屋へ運搬する。残りの2人は、延長コード(これも事務室から借りておく)を配置。PC電源を入れ(一斉に電源を入れない)パスワードXXXXXXで起動し、インターネットに接続。
- ⑧13時にC1-211に再集合。演習形式で行う授業で学生の質問に答える。
- ⑨レポートを採点する。

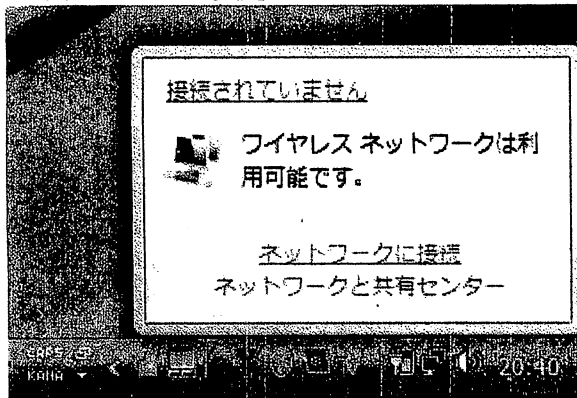
### 1. パソコンの設置とインターネットへの接続 (～13:10)

- ①C4-317にあるパソコンを20台程度C1-211に運ぶ。どこから電源を取るかについては、中根君および宮田君(神戸研M2)に相談すること。(パソコンおよびG-NextはChem01-50ある。)
- ②電源を入れrsiからパスワードXXXXXXでPCを起動する。この時、多くのPCの電源を一斉に入れるとブレーカーが落ちる可能性があるため、注意すること。
- ③残りのPCも上と同様にセットする。
- ④パソコンを立ち上げても無線接続されていない場合以下の手順に従って無線接続する。  
(このパートのマニュアルの原案は宮田君(神戸研M2)作)

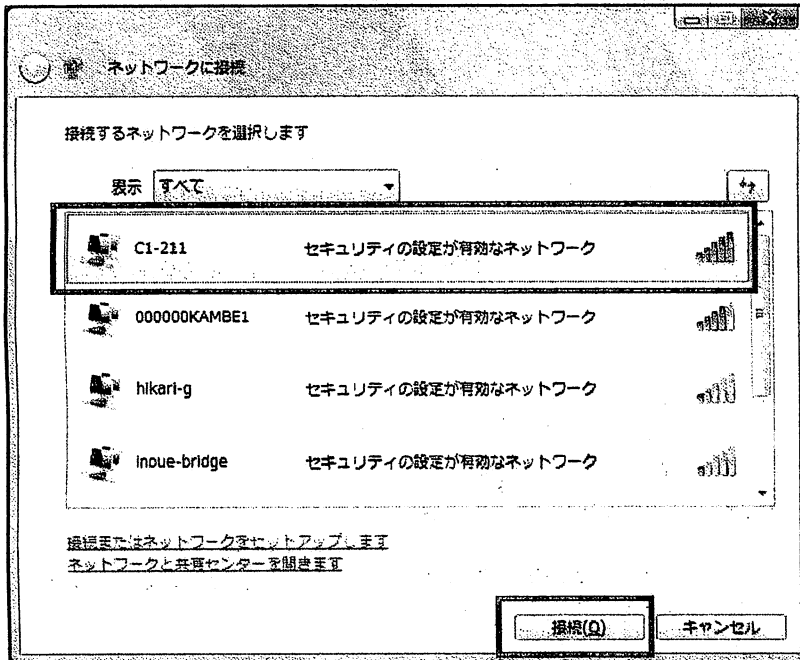
1.画面右下の  アイコンを左クリック



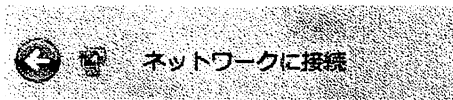
2.「ネットワークに接続」をクリック



3.C1-211 を選択しクリックし「接続」

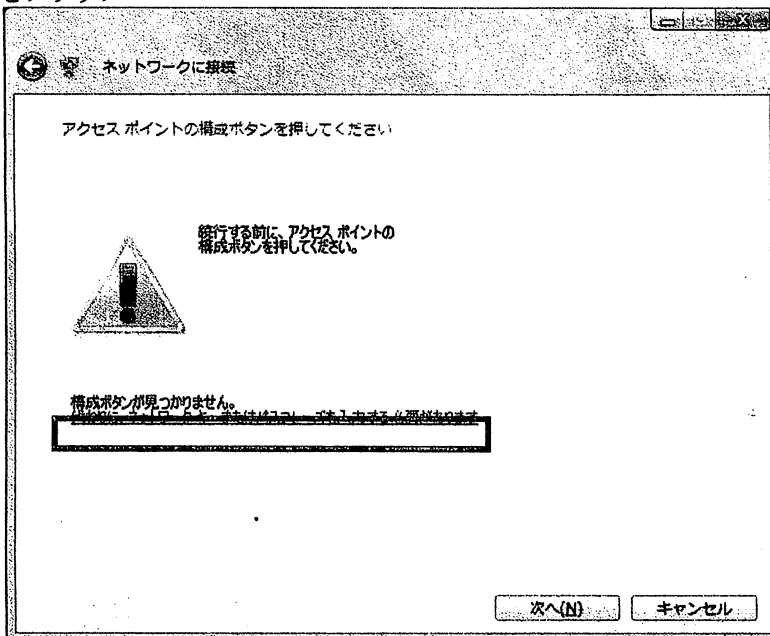


4.無線の接続設定が保存されていれば下の画面が出て接続完了(出ない場合5へ)

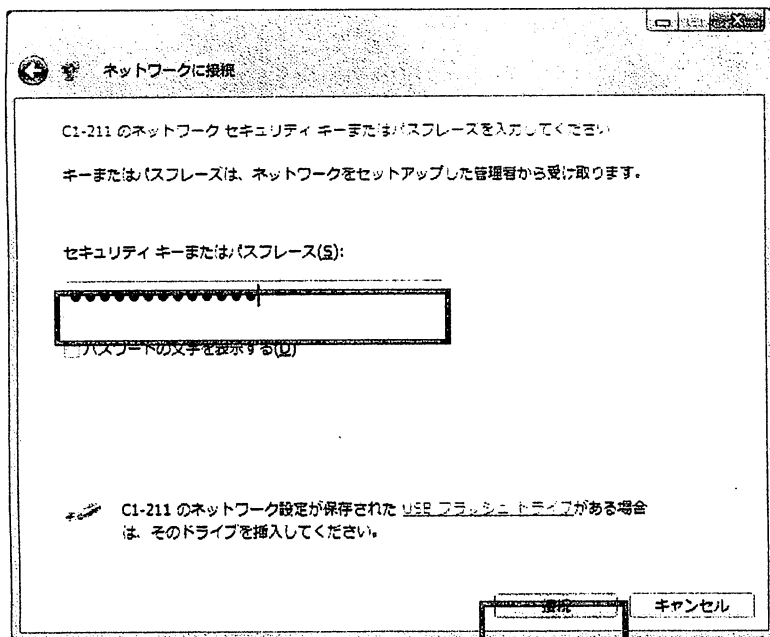


C1-211 に正しく接続しました

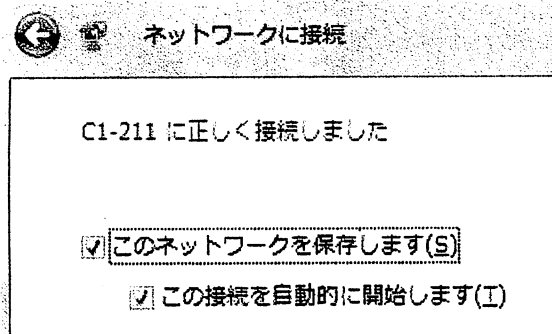
5.下の画面が出たら、「代わりに、ネットワークキーまたはパスフレーズを入力する必要があります」をクリック



6.パスワード(C1-211: chemistry1211)を入力し「接続」をクリック



7. 下の画面が出れば接続完了



## 2. プログラムの再インストール(13:10~兼スパルタン講習会)

時間短縮のため以下の操作は、複数のPCで同時並行で行ってください(2台以上扱う時)。

①スタート/コントロールパネル/プログラム/プログラムのアンインストールを開き、Spartan 08 V1.2.0を選び、アンインストールを実行する。

(本来これでOKなはずだが、まだ不必要なファイルが残るようなのでそれを次に削除する)

②スタート/コンピューター/ハードディスクドライブ(2)のOS(C)をクリックし、さらにProgram FilesからWavefunctionを選び(残っていたら)削除。

③Explorerを立ち上げ、<http://wavefun.com>でホームページに入る

④SUPPORT(緑)を選ぶ

⑤(左の)SPARTAN SOFTWAREを選ぶ

⑥左のWindowsが選ばれていることを確認し、Download Latest Versionを選ぶ

⑦Spartan'08 1.2.0を選ぶ

- ⑧保存を選ぶ(新しいフォルダーから、デスクトップを選ぶ)
- ⑨約5分待つ
- ⑩exeファイルを実行する(このファイルをUSBにファイルに保存しておく自分のPCにインストールする時に便利)
- ⑪約5分待つ
- ⑫OKをクリックする
- ⑬setup(約40秒待つ)
- ⑭next
- ⑮accept,next, next, next, installを順次選ぶ
- ⑯約1分待つ
- ⑰cansel, next, finishを選ぶ
- ⑱cancelで抜ける
- ⑲ USB メモリ に コ ピ ー し た p r o d u c t k e y を スタート / コ ン ピ ュ ー タ ー / C / P r o g r a m F i l e s / W a v e f u n c t i o n / S p a r t u n 0 8 V 1 2 0 に 入 れ る
- ⑳Spartun08V120のp4の中にも同じキーを入れる(構造描画用と計算実行用に2つが必要です)
- ㉑Spartanを起動しFile/Newを選ぶ
- ㉒メタンを書き、↓Eとし、Setup/Calculationを選びSubmitを実行
- ㉓「新しいフォルダの作成」で「spartan演習」というファイルをデスクトップにつくり(無い場合)、保存
- ㉔OKでジョブを走らせる
- ㉕計算が終わったら、OKを選び、Display/Outputで計算が実行されていることを確認する

以上で、インストールの完了です。TAは講習会后、10-25の手順を各自のPCにも行い、テキストの内容を実習できるようにしてください。また、講習会受講者も、同様の手順で、各自のPCにスパルタンをインストールして下さい。

授業中にネットとの接続が切断されることを防ぐために

スタート/コントロールパネル/セキュリィー/更新プログラムの確認/(左)の設定の変更で「新しい更新プログラムのインストール:」を毎週土曜 時刻12:00 に変更する。

つぎに計算化学演習TAガイダンス兼講習会に移ります。

# 計算化学演習

## 講義編

### —1日目—

#### 1. 目的

コンピュータの高性能化に伴い、理論計算は今日の化学者にとって、必要不可欠なツールとなった。計算化学演習では、8. 量子化学計算で用いたGaussian/GaussViewとともに代表的なSpartanを使って、分子化学計算の基本を学習する。

(補足) Gaussianは、Gaussian社が販売する計算用のソフト。日本では、いくつかの代理店が販売している。Gauss Viewは、Gaussianを使うための解析ソフト。(MolStudioは、NECの解析ソフトであったが、平成20年販売を中止した。)一方、Spartanは、Gaussianと並ぶ計算ソフトでグラフィカルインターフェースを内蔵している。Wavefunction社が販売。東京に日本支店がある。

#### 2. 演習の内容

- ①プロジェクターを使って説明
  - ・理論計算の概要について
  - ・スパルタンの基本的な機能などについて
- ②テキストに従って各自演習  
TAに遠慮なく質問すること
- ③テキスト内の演習問題が全て埋まったらTAのチェックを受けて終了

#### 3. 理論計算の概要

計算方法:大きく次の3つに分類できる。

1. 分子力学法(分子力場計算:Molecular Mechanics(一般にエムエム計算と呼ばれる)):古典物理学に基づいて分子の構造と性質を予想する。電子を考慮しない。安価・迅速。MMFF(Merk Molecular Force Field)、MM2など。平衡構造、ひずみエネルギー(後述)、振動数(IR)が計算可能。
2. 分子軌道法(Molecular Orbital Method):量子力学では、1つの系のあらゆる性質が、シュレディンガー方程式を解くことによって、得られる波動関数によって表される。しかし、化合物の構造が複雑になり、電子数が多くなると、厳密に解くには、膨大なコストと時間を要する(現実的には解けない)。そこで、近似を用いて計算することになるが、これは

大きく次の3つに分類できる。

- ①経験的分子軌道法(empirical molecular orbital method):単純ヒュッケル法と拡張ヒュッケル法(1981年にノーベル化学賞受賞のRoald Hoffmannが提案)がある。エチレンや1,3-ブタジエンなどの $\pi$ 電子共役分子にしばしば適用される。
- ②半経験的分子軌道法(semi-empirical molecular orbital method):積分は解かず、実験値から得たパラメータを用いて計算する方法。MNDO、AM1やPM3など。MOPACはそれらを計算させるソフトウェア。最大原子数300。大きな分子を扱う時に有利。
- ③非経験的分子軌道法(*ab initio*(アブイニシヨ)molecular orbital method):シュレディンガー方程式を数学的近似のみを用いて(物理定数以外の実験値を全く使わないで)解く方法。HF(Hartree-Fock; *ab initio*の中では最も安価、最大原子数200。)やMP2(STO-3Gおよび3-21Gは基底関数として使わない; 選択できなくなっていることを確かめよ)など。

3. DFT(density functional theory、密度汎関数)法:電子同士の相関を電子密度の関数として考える理論が密度汎関数理論。密度汎関数理論に基づく電子状態計算法が密度汎関数法。より高価な*ab initio*法で得られるような結果がHF並みの安価さで得られることが多い。最大原子数200。B3LYP(Lee-Yang-Parrの相関関数を用いる、Becke型3パラメータDFT法)など。DFT法は、一般に分子軌道計算には分類されないことに注意せよ。STO-3Gおよび3-21Gは基底関数として使わない。

基底関数:それぞれの電子を一定の空間に制限する分子軌道の数学的表現。大きく次の3つに分類できる。

1. 最小基底関数:Hなら1s、Cなら1s、2s、2pというように、最小限の軌道のみを考慮した関数。STO-3Gが代表。STOはSlater-Type Orbitalsの略。3Gは3つのgaussian関数という意味。
2. スプリットバレンス系基底関数:Hに1sと1s'、Cに1s、1s'、2s、2s'、2px、2py、2z、2px'、2py'、2pz'というふうに形は同じでも、2つ以上大きさの異なる関数を持つ基底関数。3-21Gや6-31Gが代表。
3. 分極基底系:Hに2p、Cに3dというふうに、形の違う軌道も考えた基底関数。6-31G\*や6-31G\*\*が代表。これらは、6-31G(d)や6-31G(d,p)とも書かれるが、これらのdはd軌道が水素以外の元素に、pはp軌道が水素に考慮されていることを示す。

diffuse関数:分極基底系よりも大きなサイズのs型やp型の関数。6-31+G\*は、6-31G\*に水素以外の元素にdiffuse関数を取り込んだもの。

より柔軟性の高い基底関数を選ぶと、計算精度が上がる傾向がある(必ずしもそうとは限らない)が、計算時間が長くなる。

#### 4. Supartanでよく使うツールバーや操作

- ・5個目と6個目:画面上のVと+のツールバーは、お絵かきソフトの表示、非表示の切り替え。
- ・\* ツールバーは分子の一部を削除(ただし、化合物の構造を書き間違えた時は、Ctrl+W Discard Ctrl+N(File/New)で書き直した方が速い)。
- ・その横は、Make Bondツール。環状化合物を描くときに環を結ぶのに使う。
- ・↓EはMM計算(MMFF)を行う。
- ・その右の3つのコマンドはそれぞれ、結合距離、結合角、二面角を測定(クリックで選択すると、右下に表示される)。

- ・(3つ飛ばして)その右の3つのコマンドはそれぞれ、結合距離、結合角、二面角を固定したり、変化させるときに使う。
  - ・(左上)Ctrl+N (File/New)新しく分子の構造を描くときに使う。
  - ・Edit/Undo (Ctrl+Z)は1回前の操作にしか適用できない。
  - ・Model: 分子の表示方法の変更
  - ・Setup/Calculations: 計算方法 (Hartree-Fock、DFTなど)、基底関数 (6-31G\*、B3LYPなど)、振動計算 (Compute/IR)、電荷 (Total Charge)などの指定とjobの実行 (Submit)
  - ・Calculation/SubmitとSetup/Submitまったく同じ機能。ただし、Calculateの項目に変更なく、例えば振動計算のjob (Calculations/Compute/IR)を追加させたときなどは、Calculateのjobは走らず、振動計算のjobだけが走る。
    - Calculate/Equilibrium Geometry: 構造最適化
    - Calculate/Energy: Single Point Energy (一点計算: その構造での正確なエネルギーを求める)
    - Calculate/Energy Profile: 2面角などを変化させていって、エネルギーと構造の関係をもとめたりする。
    - Calculate/Transition State Geometry: 遷移状態の構造を求める(らしい)
  - ・Display/Outputは計算結果の表示、Propertiesは、CAS Reg Number、やEnergy、Dipole Momentなどを表示、Surfacesは、HOMO、LUMOの表示、SpectraはIRやNMRの表示、Spresdsheetはグラフの作成などに使う。
- ただし、Display/PropertiesのEnergyの表す意味は、計算方法により異なることに注意せよ
- MM: 全ひずみエネルギー(それぞれの結合はバネとして扱われていて、最安定構造になった時に、もともと歪の全くかかっていなかったバネに対し、それぞれのバネにかかる歪エネルギーの総計)
  - Semi-Empiricalの時は生成熱
  - 非経験的やDFTでは、全エネルギー(E)

生成熱(E): 安定な単体の生成熱をゼロ基準にし、1molの化合物を生成するのに伴う反応熱

全エネルギー(E): 化合物がすべてばらばらの原子状態の元素から安定化されるエネルギー(負に深いほど安定)。ただし、これには原子核の運動エネルギーは含まれていない。(電子の運動エネルギーは含まれている。)原子核の回転や並進エネルギーを加えたものがエントロピー(H)で、これを算出するには、振動解析する必要がある。

- ・Display/SpreadsheetのAddにあるコマンドは、
- E: 全エネルギー (*ab initio*およびDFTのとき)
- E HOMO: HOMOのエネルギー
- ELUMO: LUMOのエネルギー
- Dipole (debye): ダイポールモーメント
- CPK Area: space-fillingモデルでの表面積
- CPK Volume: space-fillingモデルでの体積
- H<sup>0</sup>: 室温でのエンタルピー
- S<sup>0</sup>: 室温でのエントロピー
- G<sup>0</sup>: 室温でのGibbsエネルギー
- ZPE: ゼロ点エネルギー

また、Display/PropatiesのHeatはNIST(米国国立標準技術研究所)のデータベース(実験値)の値で、計算値ではない。従って、一部の化合物のデータしか用意されていない。

- ・Shift+右クリック + パッド: 分子の拡大・縮小
- ・右クリックを押しながらパッドを動かす: 分子の移動。
- ・左クリックを押しながらパットを動かす: 分子の回転



## 5. スパルタンの使い方概要

(不要なファイル(分子があれば)クリックして分子を選びCtrl+W Discardで消去する)

①Ctrl+N(File/New)で新しいファイルを開く

②画面右のコマンドを使って分子の構造を書く

③Setup/Calculationsに計算方法、基底関数などを入力

④Submitで計算する(構造最適化のときは、↓EでMM計算(MMFF)してからjobを走らせる。)

(計算方法が適切でない時は、C:/Users/rsi/Desktop/spartan/XXXXXXspartan has failed. ....などのコマンドが出て、計算が走らない。右上のOptions/Monitorで計算jobが走っているかどうか確かめることができる。構造最適化では、分子の振動を無視して計算する。つまりEは計算できるが、HやS、ZPE(ゼロポイントエネルギー:絶対ゼロ度の時の原子核の運動エネルギー)を算出するには、振動解析する必要がある。

⑤振動解析するときは、Setup/Calculations/IRを選ぶ

(このとき、すでに構造最適化してあるときは、Submitで振動解析だけが行われる。IRにチェックを入れSubmitする時、まだ、構造解析していないときは、構造最適化に引き続いて振動計算が行われる。

<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMRの予想ケミカルシフトを出すには、ComputeのNMRを、UV/visスペクトルを出すには、UV/visにチェックを入れ、Submitする。

⑥Displayで表示するなどする。

★化合物のエネルギーの単位は、原子単位(atomic unit; au)で表されることが多く、  
1 au=2625.5 kJ/mol である。

## 第2章 演習編

\_\_\_\_\_に解答を書くこと。

### 演習1 メタンをさまざまな方法で構造最適化し、振動解析(IR)せよ

#### 1. 分子力場計算

・Spartanを起動、Ctrl+Nでsp<sup>3</sup>のCを選びCH<sub>4</sub>を描く。

・Setup/Calculations/Equilibrium Geometry/Molecular Mechanics/MMFFを選択し、Submitする。どこに保存するか訊いてくるので、(左の)デスクトップを選び、(右上の)「新しいホルダの作成」を選び、ファイル名を「スパルタン演習」とする。計算ファイルの名前は、デフォルトで勝手につけられる。以下の計算でのフォルダ一名も同様にデフォルトに従う。「保存」、OKでjobが走る。jobが完了したら、OK。

<コマンドの意味>

Equilibrium Geometry: 構造最適化

Molecular Mechanics MMFF: 分子力学のうちMMFFという手法で計算させる

Submit: 計算させる

<課題>

1. 計算時間は?(大体で良い、以下同様): 30s

2. C-H結合距離は? : 1.092 オングストローム

3. H-C-H結合角は? : 109.47 度

4. マクマリーでのC-H結合距離とH-C-Hでの結合距離は?

\_\_\_\_\_ オングストローム \_\_\_\_\_ 度

•Ctrl + Wでdiscardファイルをクリアー

## 2.半経験的分子軌道法

•Ctrl+Nでメタンを描き↓Eで形を整える

•Setup/Calculation/Calculate: Equilibrium Geometry; Semi-Empirical: AM1を選択しSubmitする。

<コマンドの意味>

Semi-Empirical : 半経験的でAM1という基底関数を使って、構造最適化する。

<課題>

1. 計算時間は? 30s

2. Display/Propertiesで生成熱は? -36.72 kJ/mol

3. Display/Spreadsheet/add/G<sup>0</sup> OKとしてもPending(未決定)となることを確かめよ。このことは何を意味しているか?

---

•Setup/Calculations/Compute/IRにチェックを入れSubmitする。

•jobが完了したら、Display/Spreadsheetで、G<sup>0</sup>に値が入っていることを確認せよ。その値は?

34.24 au

•Display/Spectra/Draw CalculatedでFrequencyにチェックを入れ、振動モードを確かめよ。

•Draw Experimentalをクリックし、実験値と比較するとどんな特徴が分かるか? Scaleを幾らぐらいにすると計算値と実験値が近づくか?

---

(注: 一般に赤外スペクトルの理論計算では、計算値の方が実験値よりも大きくなる傾向がある(計算方法と基底関数によって異なる)ことが知られている。

•メタンガスが地球温暖化の原因になる理由を答えよ。

---

## 3.非経験的分子軌道法(*ab initio*法)

•Ctrl+Nでエチレン(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)の構造を描き↓Eで形を整える。

•Setup/Calculations/Equilibrium Geometry/Hartree-Fock/3-21G; Compute/IRを選びSubmitする。

(注)IRを選んでSubmitすると、構造最適化のあと自動的に振動解析のjobが走る。

•Display/Surfaces/AddでSurface/HOMOでOK。Surfaceにチェックを入れて、HOMOのSurfaceを描く。

<課題>HOMO軌道はどのような方向性を持っているか答えよ。

---

・同様にLUHOについても描き、その特徴を答えよ。

---

#### 4.DFT(密度汎関数法)

・Ctrl+Nでベンゼンを描き、↓Eで形を整え、Setup/CalculationsでCalculate/Density Functional; B3LYP/6-31G\*としSubmit。Display/Surfaces/AddでSurface:density; Property: HOMOでOK。SurfaceにチェックしHOMOのdensityを表示させる。

・Ctrl+Nで、ニトロベンゼンについても同様に(同じ計算方法/基底関数)でHOMOのSurfaceを計算させる。

(注)ニトロ基は、Group/Nitroを使う。

<課題>

・2つの化合物の計算時間がどのように異なるか考察せよ。

---

・2つの化合物のHOMOを比較して何が言えるか答えよ。

---

## —2日目—

### 演習2 分子の大きさ・形を測る

・Ctrl+Nで、エタノールを描く。

・↓Eとし、Setup/CalculationsでEquilibrium Geometryで、Density Functional/B3LYP/6-31G\*を選びSubmit。

<演習>

・O-H結合距離を求めよ。 \_\_\_\_\_ オングストローム

・CH<sub>3</sub>炭素とOH基のHとの距離を求めよ。 \_\_\_\_\_ オングストローム

・H-O-C結合角を求めよ。 \_\_\_\_\_ 度

・H-O-CとO-C-Cの二面角を求めよ。 \_\_\_\_\_ 度

・CH<sub>3</sub>基の3つの水素からなる平面とCH<sub>2</sub>の炭素との距離を求めよ。 \_\_\_\_\_ オングストローム

・Dipole Momentはいくらか? \_\_\_\_\_ debye

- Dipole Momentのベクトルの向きを表示せよ。(Display Dipole Vectorをクリック、見にくい時はModelを変更せよ。+が positive end)
- 2つの炭素、酸素、O-HのHのAtom propertiesのChargesを比較し、電荷がどのように偏っているか考察せよ。

- 
- Setup/CalculationsでComputeでNMRにチェック。Submit。
  - job終了後、Display/SpectraでNMRを選び、<sup>1</sup>H SpectrumでDraw Calculated, Draw Experimentalと比較せよ。<sup>13</sup>Cについても同様に比較せよ。
  - Model/ConfigureでLabels?Atom/Labelをチェック、OKで元素記号を表示させよ。

### 演習3 異性体の安定性を比較する

#### 1. トランス-2-ブテンとシス-2-ブテンの自由エネルギーを比較せよ(マクマリーp300)

• Ctrl+Nでtrans-2-ブテンを描き↓Eとした後、Setup/CalculationsでCalculate/Equilibrium Geometry; Density Functional/B3LYP/6-31G\*で、Compute/IRにチェックした後、Submit。(構造最適化の後、振動解析させる。)

• 計算終了後、Display/Spreadsheet/AddでG<sup>0</sup>を選びOK。\_\_\_\_\_ kJ/mol

• 同様にcis-2-ブテンでもG<sup>0</sup>を求めよ。\_\_\_\_\_ kJ/mol  
どちらの化合物が安定であるか答えよ。

---

<演習> trans-1,3-ジメチルシクロペンタンとcis-1,3-ジメチルシクロペンタンの自由エネルギーを比較せよ

---

### 演習4 反応のΔGが正であるか負であるか計算せよ

#### 1. 2-メチルプロペンとHClとの反応が吸熱反応であるか発熱反応であるか理論計算より予想せよ(マクマリー p185)

• Ctrl+Nで2-メチルプロペンを描き↓E。Setup/CalculationsでDensity Functional/B3LYP/6-31\*; ComputeのIRをチェックしSubmit。

• job終了後、Display/Spreadsheet/AddでG<sup>0</sup>を選ぶ。\_\_\_\_\_ kJ/mol  
• 同様にHCl、2-クロロ-2-メチルプロパンについても同じ計算方法でG<sup>0</sup>を求める。

\_\_\_\_\_ kJ/mol  
2-クロロ-2-メチルプロパン: \_\_\_\_\_ kJ/mol  
・発熱反応であるか吸熱反応であるか答えよ。

---

## 演習5 エタンの配座解析

- ・Ctrl+Nでエタンを描き、↓Eで形を整える。
- ・Constrain Dihedral(3つのピンクの右)を選び、H-C-C-Hを順に選ぶ
- ・(右下のConstraintのピンクの鍵(ロックされていない)をクリックする。
- ・(Shift+右クリック+パッドで分子の表示を大きくした後)C1とC2の間の記号の先端付近をクリック。  
(この時、分子を大きく表示して、C1-C2の間の紫色の記号付近でクリックしないと上手く結合が選択できない。一度、選択しそこねた場合、原子が選ばれているなら選択されている(色が変わっている)元素をクリックしなおすと解除される。)
- ・Display/Propertiesを選び、Dynamicにチェックを入れる。
- ・Valueを0度から120度に変更しStepに13を入れる(出発点と終点をともに、1ステップと数えるのでこれで12等分することになる。)
- ・Setup /CalculationsのCalculate/Energy Profile; Semi-Empirical/AM1を選び、Submitする。
- ・計算が終わったら、(約3分かかる)Your job created a new document. Would you like to open it?と出るので、Yesを選ぶ。
- ・計算した分子が選択されていることを確かめ(Constrainの印が紫色)、Display/Spreadsheetを開きLabelのすぐ右のセルをクリックする(青くなる)。
- ・Addボタンを押しE;Energy/kcal/molを選び、OKをクリック。
- ・(ピンクの3つのうちの右)Constrain Dihedralを選び、constraintの記号を選ぶ。
- ・画面右下に現れる、赤いPをクリック(これでスプレッドシートの3列目にConstrain(Con1)の値が入る。  
(黄色背景の赤P記号は、Post (貼る) to Spreadsheet)
- ・DisplayからPlotsを選び、XY Plotで、X AxisにConstrain (Con1)をY AxisにE(kcal/mol)を選びOKを選ぶとX軸にConstrain、Y軸にEのグラフが現れる(マクマリーP91と比較せよ)

### <課題>

- ・分子を回転させ、二つの炭素を画面と垂直方向に重ねる。
  - ・画面左下の⇒マーク(連続送りおよびコマ送り)をクリックし、構造とエネルギー変化を観察せよ。
  - ・H-C1-C2-Hの二面角が何度の時もっともエネルギーの高いか? \_\_\_\_\_
  - ・H-C1-C2-Hの二面角が何度の時もっともエネルギーの低いか? \_\_\_\_\_
  - ・エネルギーの極大と極小の差はいくらか? マクマリーp90~91の記述と合致しているか考察せよ。
-

## 演習6 S<sub>N</sub>2反応のエネルギーと構造変化

$\text{CH}_3\text{-I} + \text{CN}^- \rightarrow [\text{I-CH}_3\text{-CN}]^\ddagger \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{I}^-$ のS<sub>N</sub>2反応のC-C結合距離とエネルギーの関係を求めよ。

•Ctrl+NでCH<sub>3</sub>-CNを描き、↓Eの後、Setup/CalculationsでEquilibrium Geometry/HF/3-21Gで構造最適化しC-C結合

距離を求める。\_\_\_\_\_オングストローム

- Ctrl+Nで、Inorganicを選び、炭素が選択されていることを確認し、三方両錘型(5配位)を選び、描画する。
- Organicに変更し、Iを直線上にある結合の1つにクリックして付ける。
- cyano基を選び反対の炭素に付ける。
- Constrain Distanceを押して、C-C結合を選ぶ。(Shift+右クリック+パッドで分子を大きくしておくとう選択しやすい)
- 右下の鍵をロックする。
- C-C結合の鍵をクリックする。(V(Viewを選ぶと選択しやすい)
- Display/PropertiesでDynamicにチェックを入れ、Valueを2.60オングストロームから、1.46オングストロームstep 15とする。
- Setup/Calculationsで、Energy Profile/Semi-Empirical/AM1を選び、Total ChargeをAnionにし、Submit。
- Yesを選び
- Display/Spreadsheetを開き、Labelのすぐ右のセルを選び(青くなる)、Addを押し、ColumnsからE/kcal/molを選び、OKを押す。
- Constrain Distance(3つのピンクの左)を選び、C-C結合のマークを選択。
- 右下に現れた、赤いPを押すと、3列目に結合距離が入力される。
- Display/Plotsを選び、XY Plotから、X AxisにConstrain(Con 1)、Y AxisにE(kcal/mol)を選びOKを選ぶ。

### <演習>

- 左下の←ボタン(Step)および⇒(Play)をクリックし、CH<sub>3</sub>CNに対して、CN<sup>-</sup>が求核攻撃する様子を観察せよ。
- S<sub>N</sub>2反応によって、炭素の立体化学はどうか答えよ。

- 
- Setup/Calculationsで、Energyを選び、OKを押す。
  - Setup/Surfacesを選び、AddでSurface/density; Property/potentialを選びOK。
  - Setup/Submitし計算後、Surfaceのdensityをチェックし、左下の矢印をクリックし、CH<sub>3</sub>Iに対して、CN<sup>-</sup>が求核攻撃する様子を観察せよ。

演習終了後(下線の質問にすべて答えること)、TAにチェックしてもらうこと。  
デスクトップに作った「スパルタン」ファイルを消去し、PCを立ち下げる。

### レポートについて

①理論計算の基本的な方法論について述べよ。

②計算方法と基底関数の関係について述べよ。

(インターネットや書物で調べること。)