

Spartan08簡易マニュアル

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻

准教授 國安 均

★本書は、平成22年より大阪大学工学部応用自然科学専攻応用化学コース2年生前期に対して実施されている「物理化学演習：計算化学演習」のテキストを基に、「Spartan08簡易マニュアル」として加筆したものである。個人用のマニュアルとして利用されるのもよし、授業用のテキスト作成の参考にされるのもよし、ご自由にご活用ください。

プログラムのインストール：Spartan08の最新のバージョンは以下の手順で入手してください

- Explorerを立ち上げ、<http://wavefun.com>でホームページに入る
- SUPPORT（緑）を選ぶ
- （左の）SPARTAN SOFTWAREを選ぶ
- 左のWindowsが選ばれていることを確認し、Download Latest Versionを選ぶ
- Spartan'08 1.2.0を選ぶ
- 保存を選ぶ（新しいフォルダーから、デスクトップを選ぶ）
- 約5分待つ
- exeファイルを実行する
- 約5分待つ
- OKをクリックする
- setup(約40秒待つ)
- next
- accept,next, next, next、installを順次選ぶ
- 約1分待つ
- cancel, next, finishを選ぶ
- cancelで抜ける

- USBメモリにコピーした product key をスタート/コンピューター/C/Program Files/Wavefunction/Spartun08V120に入れる
- Spartun08V120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)
- Spartanを起動しFile/Newを選ぶ
- メタンを書き、↓Eとし、Setup/Calculationを選びSubmitを実行
- 「新しいフォルダの作成」で「spartan」というファイルをデスクトップにつくり(無い場合)、保存
- OKでジョブを走らせる
- 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。

(注) 大阪大学工学部応用化学専攻内からは、Spartanを50ライセンス使用可能です。

第1章 理論計算の基礎知識

1. はじめに

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、必要不可欠のツールとなりつつある。Gaussian/GaussViewとともに汎用されるSpartanを使って計算化学の基本をマスターしよう。

(補足) Gaussianは、Gaussian社が販売する計算用ソフト。Gauss Viewは、Gaussianを使うための解析ソフト(Graphical User Interface; GUI(ジーユーアイまたはグイと言われる))。日本では、いくつかの代理店がパッケージで販売している。(MolStudioは、知名度の高いNECのGUIであったが、平成20年販売中止となった。)一方、Spartanは、Gaussianと並ぶ計算ソフトでGUIを内蔵している。Wavefunction社が販売。日本支店が東京にある。

2. 理論計算の概要

★ 計算方法：次の3つに大別される。

1. 分子力学法（分子力場計算：Molecular Mechanics（一般に「エムエム計算」と言われる））

古典物理学に基づいて分子の構造と性質を予想する計算方法。電子の影響を考慮しない。計算コストが安く、かつ迅速。MMFF (Merk Molecular Force Field)、MM2などがその代表として良く知られている。平衡構造、ひずみエネルギー（後述する）が計算可能。

2. 分子軌道法（Molecular Orbital Method）

量子力学では、1つの反応系のあらゆる性質が、シュレディンガー方程式の解である波動関数によって表現される。しかし、構造が複雑で多電子の化合物のシュレディンガー方程式を厳密に解くことは不可能である。そのため、種々の近似を用いて計算する。次の3つの方法に大別される。

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年に福井謙一—日本人初のノーベル化学賞受賞—とともに「化学反応過程の理論的研究」でノーベル化学賞を受賞したRoald Hoffmann（現コーネル大学教授）が提案）がある。エチレンや1,3-ブタジエンなどの π 電子共役分子系に適用される。

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などのパラメータを使う方法がある。それらを計算させるソフトウェアとして、MOPAC（モパック）が広く知られている。最大原子数300。大きな分子を扱う時に利用される。

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。*ab initio*（第一原理）はラテン語で、「最初から」「初めから」という意味である。HF (Hartree-Fock 法;電子は互いに独立に運動すると仮定する。HF法は*ab initio*の中では最も計算コストが安い。最大原子数200。) やMP2（通常STO-3Gおよび3-21Gより大きな基底関数を用いる；Spartanでは、Setup/CalculationsでMøller Plesset/MP2ではそれらの基底関数は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 (みつどはんかんすう)) 法

密度汎関数理論は、電子同士の相関を電子密度の関数として考える理論である。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である。より計算コストの高い *ab initio*法と同等程度の結果がHF並みの計算コストで得られることが多く現代の化学で多用されている。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留意せよ。STO-3Gおよび3-21Gより大きな基底関数を通常用いる。

(注) 汎関数 (Functional)とは、関数の関数のこと。

★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。次の3つに大別される。

1. 最小基底関数: Hに1s、Cに1s、2s、2pと、最小限の軌道だけを考慮した関数。STO-3Gがその代表である。3つのGaussianで、Slater-Type Orbitalsを近似する。

(注) Gaussianはガウス関数と呼ばれる釣鐘型の関数。Slater-Type Orbitalsは、スレーター軌道と呼ばれる球形の近似的波動関数。

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、2pz、2px'、2py'、2pz'というふうに形は同じでも、大きさの異なる2つ以上の関数を持つ基底関数。小さい方をinner大きい方をouterという。3-21Gや6-31Gがその代表である。

(注) 3-21G:各内殻軌道を3つ、価電子軌道をinnerに2つとouterに1つのGaussianを用いて記述する。

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)とも記される。ここでの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。これにより、核からずれた電子分布が計算可能になる。

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。アニオンや遷移状態の計算をするときに必要。

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。(例えば、後述するHF法でのCPU時間は、全基底関数の数をNとするとN³に比例する。)

3. Spartanでよく使うツールバーや操作

- ・ツールバーの左から5個目と6個目のVと+は、分子描画ソフトの表示、非表示の切り替えツールである。

- ・そのすぐ右の*は分子の一部を削除するときに使うツール（ただし、化合物の構造を書き間違えた時は、Ctrl + W / →Discardで描き間違えたファイル（分子）を消去し新たに Ctrl + N（あるいはFile/New）で初めから描画し直した方が速いことがほとんどである）。

- ・その右は、Make Bondツール。環状化合物を描くときや、部分構造で描いた2つのフラグメントを結合させる時などに使う。結合させたい化学結合の先端2箇所を順次クリックする。

- ・↓EはMM計算（MMFF）を行う。

- ・そのすぐ右の3つのツールはそれぞれ、距離（結合している元素間だけでなく、任意の元素を選択できる。つまり、描画し構造最適化した分子中の結合距離や分子全体のサイズが簡単に測定できる。距離を知りたい2つの元素をポインターで順にクリックする。）、角度（結合している3つの元素のなす角度だけでなく、角を知りたい任意の3つの元素を選択できる）、二面角（4つの元素からなる2つの面がなす角度）を測定するツールである。結果は、右下のボックス内に表示される。

- ・（3つ飛ばして）そのさらに右の3つのコマンドはそれぞれ、距離、角度、二面角を固定したり、変化させるときに使うツール。

- ・Edit/Undo (Ctrl + Z) は操作の取り消し。ただしSpartanでは、直前1回だけの取り消しにのみ適用可能。

- ・Model : 分子の表示方法の変更。通常はBall and Spoke（spokeは「かしの骨」の意）。

Model/Configure/LabelsでElementを選びOKすると、各元素の元素記号が表示される。

- ・Setup/Calculations : 計算方法（Hartree-Fock、DFTなど）、基底関数（STO-3G、6-31G*など）、振動計算（Compute/IR）、電荷(Total Charge)などの指定とJobの実行（Submit）。

- ・Calculations/SubmitとSetup/Submitは全く同じ機能である。Calculateの項目に変更なく、構造最適化後に振動解析のJob（Calculations/Compute/IR）を追加させSubmitすると、構造最適化のJobは走らず、

振動解析のJobだけが走る。

・ **Calculate/Equilibrium Geometry** : 構造最適化 (エネルギーの1次微分がゼロ、2次微分がプラスの定常点を探す。)

(注) 遷移金属元素を含めて計算する時は、まずSemi-Empirical/PM3でまず構造最適化し、DFT計算でCalculateで右にあるPseudopotential (内核電子に擬ポテンシャルを使う: 計算コストの削減につながる) にチェックを入れJobを走らせる。(ただし、ランタノイドやアクチノイドはSpartanでは計算できない。)

・ **Calculate/Energy: Single Point Energy** : いわゆる「エネルギーの一点計算」で構造最適化により得られた化合物のより正確なエネルギーを求めるときに使う (構造はそのまま)。

・ **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などを求めるときに選択する。

・ **Calculate/Transition State Geometry**: 遷移状態 (エネルギーの1次微分がゼロ、2次微分がマイナスの定常点) の構造やエネルギーを求める。

・ **Display/Output**は計算結果の表示、**Properties**は、CAS Reg Number、やEnergy、Dipole Momentなどを表示する時に使用

・ **Display/Surfaces** は、HOMO、LUMOのローブの表示、**Display/Spectra** はIRやNMRの表示、**Display/Spreadsheet**はグラフの作成などに使う。

・ 分子の拡大・縮小: パッドをシングルクリックしてポインターの動きを止め、パッドの右端部分を上下に動かす。(あるいはShift + 右クリック + パッド)

・ 右クリックを押しながらパッドを動かす: 選択されている分子の上下左右の移動。

・ 左クリックを押しながらパッドを動かす: 選択されている分子の回転。

・ 結合をクリックし印をつけ、Shift + Ctrl + 左クリックでパッドを動かす: 選択されている結合の回転。

・ 複数の分子が画面上にあるとき: 選択したい分子にポインターを合わせクリックすると選択される。

・複数の分子が画面上にあるとき、クリックで化合物を選択し、Ctrl + 左クリックを押しながらパッドを動かす：選択した分子だけの回転

・画面右のコマンドを使って分子の構造を書く。(周期表は、Inorganicのリボンを選び▼をクリックすると現れる。周期表の中央にあるModelを選択すると、計算可能な元素は緑で表示される。OrganicあるいはInorganicリボンのGroupsやRingsを必要に応じて使おう。)

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。また、走っているJobのタイトルをクリックすると画面下にJobの内容が表示される。走っているJobを停止させたい時(予想していたよりも重いJobを走らせてしまったので計算を止める時など)には、Edit/Kill Selectedを選択する。

(注) Jobの内容に見られるSCFは、self-consistent-fieldの略で自己無頓着場と訳される。計算させた化合物エネルギーとその計算をする前の化合物のエネルギー差が、ある規定値以内に収まる(収束する)まで計算を繰り返す。Max Gradは多次元のエネルギーsurfaceの傾きの最大値を表す。1回のStepの時間、Max Gradの0への接近の様子で計算時間をどの程度要するか推測できる。

★Display/PropertiesのEnergyの示す内容は、計算方法により全く異なることに注意せよ。

・MM計算のEの意味：全ひずみエネルギー(それぞれの結合をバネのようなものとして扱い、最安定構造になった時に、もともと歪が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計算のEの意味：「生成熱」で、安定な単体をゼロ基準にし、対象とする化合物 1 mol を生成するのに伴う反応熱。値が小さい値がマイナスにより深いほど安定。(ただし、エネルギーの評価で半経験的分子軌道法を使うことは現在では稀である。)

・非経験的やDFTのEの意味：全エネルギー(E)：全電子エネルギー+原子核間反発エネルギーで、すべての電子・原子核がばらばらの状態の元素から対象とする化合物が生成する時の安定化エネルギー(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(原子核の質量が電子と比較して大きく、核は動かないと仮定して計算する：Born-Oppenheimer近似)。Eに原子核の振動、回転、並進エネルギーを加えたものが内部エネルギー(U)である。(U = E + E_{vib} (振動エネルギー))

+ E_{rot} (回転エネルギー) + E_{tran} (並進エネルギー) U に PV (あるいは RT) を加えたものがエントロピー(H)である。 U や H 、エントロピー(S)、これらを算出するには、「振動解析」する必要がある。

また、 $H = U$ (内部エネルギー) + $PV = U + RT$ であることは H には温度依存性があることを示している。

また、 E_{vib} にはZPE(ゼロ点エネルギー)も含まれている。

ゼロ点エネルギー : 絶対零度においても原子が物質波としての不確定性を有するために静止せずに運動することで、分子が持つエネルギー。構造最適化で得られる E には、これは含まれていない。振動解析し、 H を求めるとゼロ点エネルギーが含まれる。ゼロ点エネルギーをエネルギーに含めることを「ゼロ点エネルギー補正」と言う。

反応の評価はエネルギー E や自由エネルギー G で評価する。ただし、 E と G どちらを採用するかは、何を計算するか(分子数の変化を伴う反応であるか否かなど) や扱う化合物の系の性質による。

(注) E であれ G であれ、その絶対値そのものが評価対象となることは通常なく、それぞれの状態(原系、TS (Transition State)、INT (Intermediate)や生成系)でのそれらの値の差を比較することが重要となる。

(注) 後で学習する演習3のように、構成原子が全く同じ2つの系のエネルギー E を比較することはできるが、構成原子が異なるものの E を直接比較することはできない。

• 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 (上述))

E HOMO : HOMOのエネルギー

E LUMO : 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^0 : 室温でのエンタルピー

S^0 : 室温でのエントロピー

G^0 : 室温でのGibbs自由エネルギー

また、Display/Properties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) の生成熱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。また、Semi-Empiricalで計算される生成熱とは大きく異なることがあることが多いので注意する必要がある。

★原子単位は化合物のエネルギーの単位の1つである。au (atomic unit (アトムックユニット) あるいはhartree (ハートリー) で表されることが多い。Spartanでは、a.u.が、Gaussianではhartreeが使われるが両者は全く同じ単位である。

1 au (hartree) = 2625.5 kJ/mol = 627.51 kcal/molである。

★計算方法が正しいにもかかわらず途中で、Jobが走らなくなったりすることがたまに起こる。そんな時は、PCを再起動する。

★IR(infrared rays:赤外線)について少し学ぶ必要がある。

分子は、さまざまな電磁波(光)を吸収しさまざまなモードの活性化が起こる。そのうち、化学結合の伸縮、結合角変化、あるいは分子の回転状態は、IR(赤外線)の電磁波で起こる。赤外吸収スペクトルは、吸光度を縦軸に、波数(1 cmあたりの波の数)を横軸に、とる。エネルギーと波数は正比例の関係にあり、チャートの左ほどばね定数は大きい。(マクマリー有機化学第7版12・5~12・7を参照)

第2章 演習編

_____に解答を書くこと。

演習 1 簡単な分子をさまざまな方法で構造最適化し振動解析 (IR)する

1.分子力場計算

- Ctrl + N (あるいはFile/New) とし化合物描画ソフトを立ち上げ、sp³のCを選びCH₄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「Spartan」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。(前述したように、原子核の動きを止めて全エネルギーを計算する。)
- **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Jobを走らせる。

<課題>

1. おおよその計算時間を答えよ。 : _____
2. C-H結合距離を答えよ : _____ オングストローム
3. H-C-H結合角を答えよ : _____ 度
4. マクマリーのC-H結合距離とH-C-Hでの結合距離と比較せよ。

_____ オングストローム _____ 度

- **Ctrl + W** → **discard**で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/Calculations/Calculate: Equilibrium Geometry; Semi-Empirical: AM1**を選択し**Submit**する。

<コマンドの意味>

- **Semi-Empirical** : 半経験的法で**AM1**という種類の近似法 (パラメータ) を使って構造最適化する。

<課題>

1. おおよその計算時間を答えよ。 _____
2. **Display/Properties**で生成熱を答えよ。 _____ **kJ/mol**

3. Display/Spreadsheet/add/G⁰ 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答えよ。

- 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、G⁰に値が入っていることを確認せよ。その値を示せ。

au

• Display/Spectra/Draw CalculatedでFrequencyにチェックを入れよ。どのような振動モードであるか図示せよ。

• Draw Experimentalをクリックし、実験値と比較するとどちらが大きいか答えよ。Scaleをいくらぐらいにすると計算値と実験値が近づくか答えよ。

(注) 振動数が正の値をとることは、その振動モードの動きによりエネルギーが増大することを示している。すべての値が正であることを確認すること。

(注) 一般に赤外スペクトルの理論計算では、計算方法により誤差を含み、エネルギーが大きく算出される傾向があることが知られている。つまり、未知化合物の振動解析により得られるIRの結果に、経験的に得られているScaleを加味することにより、より実際に近い値を予想することができる。

- 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 (CH₂=CH₂)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、構造最適化のあと振動解析のJobが自動的に走る。

- 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LUMOについても描き、その特徴をHOMOと比較して答えよ。
-

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/SpreadsheetでAddを選び、E HOMOを選びOK。

- Ctrl + Nで、フェノールについても同様に (同じ計算方法/基底関数) E HOMOを計算させる。

<課題>

- 2つの化合物の計算時間がどのように異なるか答えよ。
-

(注) 計算に要するCPUは、基底関数の数に対して指数関数的に増加する(前述)。

- 2つの化合物のHOMOのエネルギーを比較してどちらの分子が求核剤として優れているか答えよ。
-

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。

(注) 構造最適化では、局所での安定構造(ローカルミニマム) が求まり、それが最安定構造であるという保証はない。最安定構造を求めるには、演習5にあるように配座解析をする必要がある。

<演習>

- O-H結合距離を求めよ。 _____オングストローム
 - CH₃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
 - CH₃基の3つの水素からなる平面とCH₂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、¹H SpectrumでDraw Calculated。Draw Experimentalと比較せよ。¹³Cについても同様に比較せよ。どのようなことが言えるか答えよ。

<練習問題>

1. 二酸化炭素を構造最適化および振動解析し、理論計算からどのようなことが分かるか考察せよ。
2. アセトン構造を最適化および振動解析し、理論計算からどのようなことが分かるか考察せよ。
3. 自分で自由に課題を一つ設定し理論計算を使って考察せよ。

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 P 300)

・ 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G⁰を選びOK。 _____ kJ/mol

・ 同様に *cis*-2-ブテンでもG⁰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 P 185)

• 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^0 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^0 を求めよ。

_____ 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。

(注: エネルギーを比較する時は、全く同じ計算方法/基底関数で求めた値を使用すること。)

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。

• 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記号が選択

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1/2等分することになる。2面角に制限をかけエネルギーを求める。）
- Setup/CalculationsのCalculate/Energy Profile; Semi-Empirical/AM1を選びSubmitする。
- 計算が終わったら、（少々待つ）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の意味。)
- DisplayからPlotsを選び、XY Plotで、X AxisにConstraint (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P 9 1 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答えよ。_____

・ 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答えよ。 _____

・ 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答えよ。

演習6 S_N2 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_N2 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 $\text{CH}_3\text{-CN}$ を描き、↓ Eの後、Setup/CalculationsでEquilibrium Geometry/HF/3-21Gで構造最適化しC-C結合距離を求めよ。 _____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つを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。（分子を大きく表示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)を選ぶとう選択しやすい）

・ 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。（これにより距離に制限をかける。）

・ Setup/Calculationsで、Energy Profile/Semi-Empirical/AM1を選び、Total ChargeをAnionにしSubmitする。

・ 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を押し。

• Constrain Distance (3つのピンクのアイコンのうち左)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_3CN に対して、 CN^- が求核攻撃する様子を観察せよ。

• $\text{S}_{\text{N}}2$ 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を押し。

• 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_3I に対して、 CN^- が求核攻撃する様子を観察せよ。

演習 7 遷移状態と活性化自由エネルギー

★まず、ウィキペディアでエン反応について調べよ。

★化学反応では、正の反応と負の反応では全く同じパスを経由することに注意せよ。

• 1-ペンテンを書く。

• Search/Transition Statesを選びC1-C2、C2-C3、C3-C4、C4-C5、C5-H結合を順にクリックする。
シフトを押しながら、選択したC5-H結合のH、C1炭素をクリックする。

• 画面右下の青色の矢印で四角形になっているアイコンをクリックする。(Spartanに登録されている、
反応との照会が行わる。遷移状態に関する情報が格納されている類似の反応があれば、それを参照に予
想される遷移状態の構造が図示される。その構造を出発にTSの計算がスタートする。)

(注) 類似反応に関する情報がない場合には、TSの構造を求めるのは容易ではない。

• Setup/Calculationsで、Calculate/Transition State Geometryを選び、Semi-Empirical/AM1、ComputeでIR
をチェックしSubmitする。

• Job終了後、Display/SpectraでIRを選択。

(注) 赤外吸収は、エネルギーの2次微分と相関がある。遷移状態では、エネルギーの2次微分はマイナ
スであり、赤外に1つだけ虚数解 (iがついた数字 (iはimaginary (虚数) の意味)) を持つことが必要条
件。分子の振動数 ν は、 $\nu = 1/2\pi\sqrt{k/\mu}$ で表される。kはバネ定数。 μ は換算質量。

遷移状態ではkは負の値をとり、 ν が虚数となる。(波数= $1/2\pi c \sqrt{k/\mu}$)

(アトキンス第8版下巻：p480「振動項」参照)

• Setup/CalculationsでEnergyを選び、(他は同じで) Submitする。

• Job終了後、Display/Spreadsheet/AddでEを選びOK。同様にH⁰、S⁰、G⁰を追加する。

E _____

H⁰ _____

S⁰ _____

G⁰ _____

• Ctrl + Nで1-ペンテンを描き、↓Eの後、Setup/Caculationsで、Equilibrium Geometry/Semi-Empirical/AM1、
ComputeでIRをチェックしSubmitする。

・ Job終了後、Setup/CalculationsでCalculate/EnergyでSemi-Empirical/AM1、ComputeでIRをチェックしSubmitする。

・ Display/SpreadsheetでAddとし、上と同様にE、H⁰、S⁰、G⁰の値を入れる。

E _____

H⁰ _____

S⁰ _____

G⁰ _____

<演習>

・ どのような反応であるか化学反応式で示せ。

・ 生成物についても、同じように計算し、反応がどちらの方向に進行するか考察せよ。

<練習問題>

1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ の反応の自由エネルギー変化を理論計算により求めよ。

2. エタノールの配座解析 (C1-C2-O面とC2-O-H面にConstrainをかける。このとき、スタートの2面角が60度に近ければ、dynamicで60度から、-60度に近ければ-60度からはじめる。初期構造と大きく異なるとエラーが起こる。)を行え。O-C2を画面に垂直に向け、2面角を変化させ考察せよ。どのような構造の時に安定になるか示せ。

Options/Monitorでjob名をクリックして、計算方法が適用であるか(画面の下をみるといくつ計算されているかわかるので、時間がかかりすぎる計算方法を選択していないか)チェックすること。

・ 最安定構造はどのような構造であるか?

・最不安的構造はどのような構造であるか？

3. 自分で自由に課題を一つ設定し理論計算で考察せよ。

～以上～