

量子化学 Quantum Chemistry

分子軌道法 実習

2019 年 5 月 10 日版

概要 分子軌道法の基本的概念を学び、計算サーバーを用いて具体的に分子軌道の計算を行い、電子状態、化学的性質、反応性などについて考察する。また、プログラムを理解し自分で作ってみることによって、コンピュータを化学研究に実用化することを学ぶ。具体的には、以下に示す二つのテーマを実施する。

1. 計算化学 A「単純ヒュッケル法における演習と実習」
2. 計算化学 B「非経験的分子軌道法における使い方と実習」

- 授業は、総合メディアセンター内の PC 教室 (COM-D) にて実施する。
- 使用する端末 (PC) は、Windows 10 を想定する。ただし、学生が個人で利用するノート PC を持参しても構わない。(グラフィック機能の貧弱な PC は利用が困難となるので、注意して欲しい。)
- 利用するソフトウェアは、Gaussian 16 および GaussView 6 (上智大学がライセンスを所有)、TeraTerm および WinSCP を用いる。仮に、ノート PC を持参した場合は、希望により GaussView 6 をインストールすることも可能である。(生憎、Macintosh 版はなく、Windows 10 あるいは、Windows 8 および 7 まで利用可能と思われる。)
- 計算サーバーは、理工学部物質生命理工学科 南部・久世・セバ研究室が所有する複数ノードを使用する。従って、南部・久世・セバ研究室所属の 4 年生、修士生、博士生が研究に日々利用していることから、無謀な利用を慎むこと。
- 本実習は、二週に亘り四日間からなる。特に、計算機の利用は初めてだと思われることから、TA および教員の意見をよく聞き、実習を行って欲しい。
- 本テキストの最後に、予習レポートの課題及び実験実施後のレポートの課題のページを掲載した。予習レポートの提出時及び実験実施後のレポートの提出時に、それぞれのページを印刷し表紙として提出レポートに張り付けること。

1. 序

自然科学の出発は、自然界を謙虚に見つめ、そこに存在する物質とはどういうものなのか、いかにして宇宙ができ、自然界からいかにして生命が誕生してきたのか、といった神秘の世界を探求し、解明していこうと今日まで発展してきた。その中で、化学は物理学と生物学の架け橋としての役割を担い、宇宙に存在する物質の性質を調べ、その中に流れている法則を理解し体系化・理論化して、いかに人類の幸福のために有効に利用していくかを探っていくことである。

物理学の発展により、物質の根源はエネルギーであり、すべての物質は二つの相対する性質、つまり粒子性と波動性をあわせもっていることがわかって来た。物質は粒子でもあり波でもあるということである。

こうして体系化された量子力学をもとにして、経験的要素の強い化学の知識を、量子論的立場で理論的に体系化して行こうというのが、量子化学であり、化学結合の本質を解明し、分子の物理化学的性質や化学反応性を知り、さまざまな現象の理解と応用に役立てていくのが目的である。

2. Schrödinger equation (シュレーディンガー方程式)

分子の性質を理解するためには、原子核を包み込んでいて、原子と原子を結び付けている電子がどのような振る舞いをするのかと調べなければならない。原子核と電子のような極微(ミクロ)な世界では、我々の住んでいるマクロの世界では見られなかった現象が現れる。電子はあまりにも小さい空間を非常に速い速度で運動しているため、電子は光と同じように粒子であり波でもあるという二面性を顕著にあらわす。このため電子はいつでもどこにいるということが言えない(不確定性原理)。こうして電子の状態は、平均してどこにどれくらいの確率で存在するというような言い方をせざるをえない。

このように電子の運動を記述するのが、波動方程式と古典力学における運動方程式とを組み合わせた Schrödinger equation

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

である。ここで、マイナスの電荷をもった電子がプラスの電荷をもった原子核のまわりを運動しているから、ハミルトニアン \hat{H} は、電子の運動エネルギー(T)と電子と核の引力および電子間反発エネルギー(V)の和で書かれる。この方程式(1)を解くと、固有値 E が全エネルギーとして得られ、対応する固有関数 Ψ が電子の状態を記述する波動関数である。この Ψ が求まれば、分子についてのさまざまな性質を知ることができる。

Ψ は電子を波として記述したものであるが、粒子としての性質は、存在確率 $|\Psi|^2$ によって観測することができる。

電子が原子核に束縛されている場合には、とびとびの負のエネルギー E_1, E_2, \dots をとるこ

とができ、それぞれの電子状態に対応して波動関数 Ψ_1, Ψ_2, \dots が存在する。エネルギーは連続的にどんな値をとってもいいというのではなく、とびとびの値しかとらない。これは、弦や膜の振動と同じように、ある一定の振動数でのみ定常的な共鳴波が存在するという事に対応している。

ところで、Schrödinger 方程式(1)は、二階の偏微分方程式であり、正確に解析的に解くことが出来るのは、水素原子と水素類似型原子の場合のみである。多電子系の場合には、電子間の相互作用があるため厳密に解くことができず、近似的方法を用いなければならない。より正確に解こうとすればするほど、計算が難しくなるが、計算機の発達とともに *ab initio* 法が広く用いられるようになってきた。



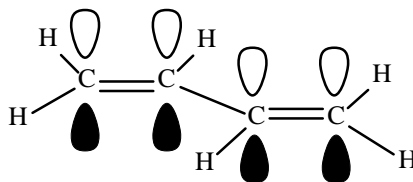
$\Psi \dots$

3. 計算化学 A「単純ヒュッケル法における演習と実習」

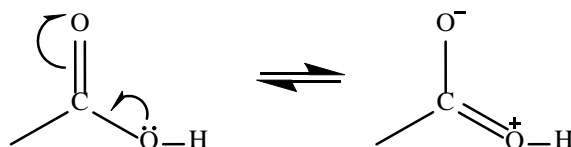
3.1. π 電子系について

分子の電子状態を知るためには、まず分子構造を知っていなくてはならない。不飽和化合物では、分子骨格を形成している σ (シグマ) 電子と、より反応性の高い共役系を作ることができる π (パイ) 電子が存在する。 π 軌道は分子面に関して節面を持ち、 σ 軌道と重なりあわないため、 π 電子は σ 骨格によって作られる平均場の上を σ 電子とは独立に運動しているとみなしても差し支えない。単純ヒュッケル (Hückel) 法¹は、共役した π 結合について分子軌道を計算する方法である。すなわち、 σ 結合によって形成される分子面に垂直な p 起動のみを考慮して計算を行う。

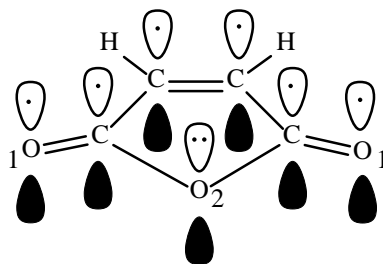
例えば、ブタジエンの π 軌道 (下図を参照) は分子面に垂直な 4 つの p 軌道からなり、そこに 4 つの電子が詰まる。



ベンゼンでは、 6π 軌道 6π 電子系をなす。ここで注意すべきことは、不飽和炭化水素では、 π 軌道の数と π 電子の数が一致する場合が多いが、炭素以外のヘテロ原子を含む場合には π 結合に関与している電子数と軌道の数とは一致しない。こう例えば、ピリジンとピロールでは軌道の数は異なるが、いずれも 6π 電子系である。また、カルボキシ基で下図のような共鳴



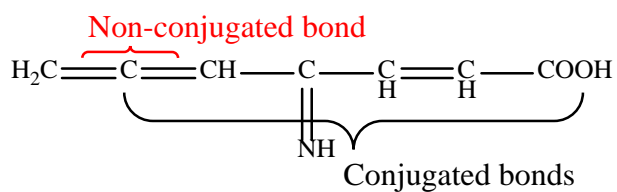
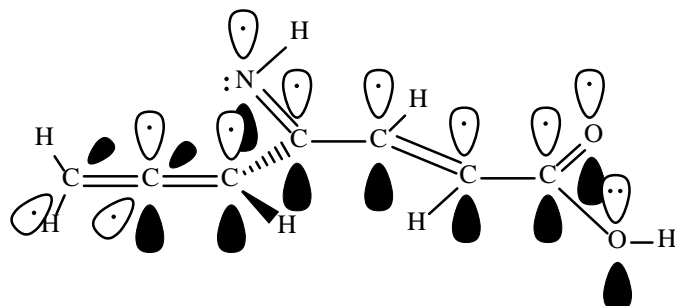
が書けるということは、-OH 基の酸素上にある 2 つの非共有電子対 (lone pair) 軌道のうちの 1 つが π 軌道として存在するためである。



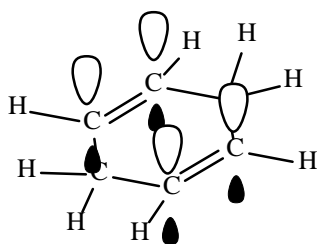
同様に Diels-Alder 反応でよく使われる無水マレイン酸では上図の O1 からは 1 個の π 電子、O2 では 2 個の π 電子 (lone pair electron) が共役に関係し、7 軌道 8π 電子系をなしている。

る²。

また、三重結合やアレンのような分子の場合には、2つの直交した π 結合があるので、どちらの π 結合を考察しようとしているのかに注意しなければならない。

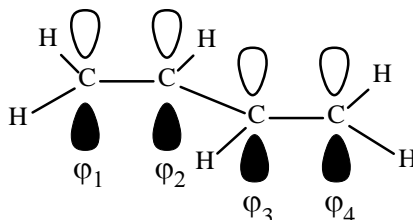


また、1,4-シクロヘキサジエンのように σ 結合によって π 結合が分断されている場合には、 π 結合間の共役が生じないため、2つのエチレン単位が独立に存在するのと同じである。



3.2. ブタジエンの解法

ブタジエンを例にとって単純 Hückel による分子軌道を求めてみよう。Hückel 法では解析的に解ける（卓上で計算できる）。ブタジエンは sp^2 混成した 4 つの炭素上の p 軌道に 4 個の電子が入っている。



この 4 つの p 軌道を端から ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 とすると, π 分子軌道は LCAO 近似により

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4 \quad (2)$$

の形であらわすことができる。Hückel 法では, 分子の中の電子は, おのおの独立に運動しているとみなし, 全電子ハミルトニアン H を一電子演算子の和で近似する。さらに変分原理に基づき, 各係数 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 に関する永年方程式が得られる。

$$\begin{cases} C_1(h_{11} - ES_{11}) + C_2(h_{12} - ES_{12}) + C_3(h_{13} - ES_{13}) + C_4(h_{14} - ES_{14}) = 0 \\ C_1(h_{21} - ES_{21}) + C_2(h_{22} - ES_{22}) + C_3(h_{23} - ES_{23}) + C_4(h_{24} - ES_{24}) = 0 \\ C_1(h_{31} - ES_{31}) + C_2(h_{32} - ES_{32}) + C_3(h_{33} - ES_{33}) + C_4(h_{34} - ES_{34}) = 0 \\ C_1(h_{41} - ES_{41}) + C_2(h_{42} - ES_{42}) + C_3(h_{43} - ES_{43}) + C_4(h_{44} - ES_{44}) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

ここで, 単純 Hückel 法では, 次の四つの仮定に基づく。

- ① 異なる原子軌道間の重なり積分 (overlap integral, S) は無視する。

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & \dots & i = j \\ 0 & \dots & i \neq j \end{cases} \quad (4)$$

- ② i 番目の原子と j 番目の原子が結合していないなら, その間の共鳴積分 (resonance integral, β) はゼロとする。
- ③ 炭素原子の p 軌道の軌道エネルギーを α とする。
- ④ ベンゼンの C-C 結合間の共鳴積分を β とする。通常, 芳香族でない不飽和炭化水素の共役系 C-C についてもベンゼンと同じ共鳴積分の値をとるとして定性的にしても差し支えない。

●

ブタジエンの場合

$$h_{11} = h_{22} = h_{33} = h_{44} = \alpha \quad (\text{クーロン積分}) \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} h_{12} = h_{23} = h_{34} = h_{21} = h_{32} = h_{43} = \beta \\ h_{13} = h_{24} = h_{14} = h_{31} = h_{42} = h_{41} = 0 \end{aligned} \right\} \text{ (共鳴積分)} \quad (6)$$

とおくことができ、上式は次のようになる。

$$\left\{ \begin{aligned} C_1(\alpha - E) + C_2\beta + 0 + 0 &= 0 \\ C_1\beta + C_2(\alpha - E) + C_3\beta + 0 &= 0 \\ 0 + C_2\beta + C_3(\alpha - E) + C_4\beta &= 0 \\ 0 + 0 + C_3\beta + C_4(\alpha - E) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (7)$$

式 (7) を行列表示にすると、

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (8)$$

自明でない解（自明な解は $C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0$ である）を得るために、式(8)の行列式をゼロとする。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (9)$$

両辺を β で割って、

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x \quad (10)$$

とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

となり行列式を分解して、 x の 4 次方程式

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \quad (12)$$

が得られる。解は、

$$x = \pm \frac{\sqrt{5} \pm 1}{2} \quad (13)$$

であるから、軌道エネルギー E は、 $E = \alpha - x\beta$ として 4 つの解が

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + (\sqrt{5} + 1)\beta/2 \\ E_2 &= \alpha + (\sqrt{5} - 1)\beta/2 \\ E_3 &= \alpha - (\sqrt{5} - 1)\beta/2 \\ E_4 &= \alpha - (\sqrt{5} + 1)\beta/2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

得られる。

各々の軌道エネルギー E に対して永年方程式あるいは各 x に対して次の式

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0 \quad \text{あるは} \quad \begin{cases} C_1 x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2 x + C_3 = 0 \\ C_2 + C_3 x + C_4 = 0 \\ C_3 + C_4 x = 0 \end{cases} \quad (15)$$

に代入し，分子軌道の係数 C を求めることができる。ここで注意すべきことは，永年方程式および式(15)は連立方程式ではなく，一義的に決まらない。すなわち，各係数の比が求まるだけである。

そこで，もう一つの条件である分子軌道の規格直交性より

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (16)$$

$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + C_3\phi_3 + C_4\phi_4$ を式(16)に代入し，

原子軌道の規格直交性 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$ より

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1 \quad (17)$$

を用いることによって決定することができる。

つまり $x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$ の時，すなわち E_2 と E_4 のときには $C_1 = -C_4$, $C_2 = -C_3$ となり，

$x = -\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$ の時，すなわち E_1 と E_3 のときには $C_1 = C_4$, $C_2 = C_3$ の関係が得られる。

よって， $C_2 = -xC_1$ と式(17)より，

E_1 に対し，

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}(\phi_1 + \phi_4) + \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}(\phi_2 + \phi_3) \quad (18a)$$

E_2 に対し，

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}(\varphi_1 - \varphi_4) + \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}(\varphi_2 - \varphi_3) \quad (18b)$$

E_3 に対し,

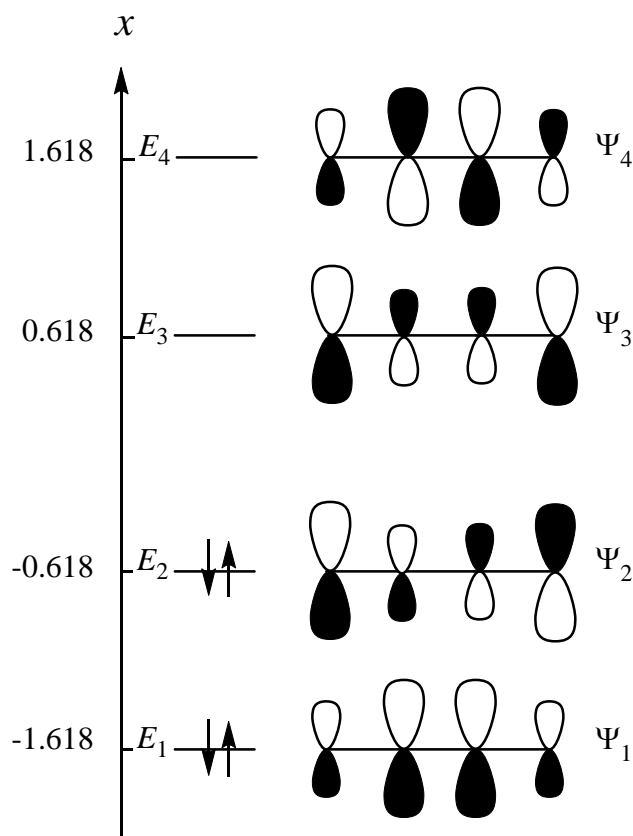
$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}(\varphi_1 + \varphi_4) - \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}(\varphi_2 + \varphi_3) \quad (18c)$$

E_4 に対し,

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}(\varphi_1 - \varphi_4) - \frac{1}{\sqrt{5-\sqrt{5}}}(\varphi_2 - \varphi_3) \quad (18d)$$

として分子軌道が求まる。(分子軌道全体にマイナスをかけても同じである)

エネルギー準位 (分子軌道エネルギー) は, α と β はともに負の値であるので, x が大きくなれば, エネルギーが高いことを意味する。



ブタジエンの π 分子軌道エネルギー相関図

パウリの原理に従って, 各分子軌道には 2 個まで電子がつまるから, ブタジエンの場合には, Ψ_1 に 2 個, Ψ_2 に 2 個となり, Ψ_2 が電子の詰まっている最もエネルギーの高い軌道 HOMO (highest occupied molecular orbital), Ψ_3 が電子の詰まっていない最もエネルギーの低い軌道 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) となる。これら HOMO および LUMO はフロンティア軌道²と呼ばれ, 反応性に大変重要な役割をはたす。

ブタジエンでは Ψ_2 も Ψ_3 も末端炭素上に大きな係数をもっており, 求核的反応や親電子

反応のいずれも末端でおこることが理解できる。Diels-Alder 反応も同様である。

全電子エネルギーは、各軌道に入っている電子の数と軌道エネルギーをかけてすべて詰まっている軌道についてたしあわせることによって得られる。つまり、

$$\begin{aligned} E_{total} &= 2E_1 + 2E_2 \\ &= 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta \end{aligned} \quad (19)$$

となる。炭素原子がばらばらの時のエネルギーは、 4α ($4(\alpha + \beta)$ と考える案もある) であるから分子を構成した時に共鳴によって安定化したエネルギー ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{molecule} - E_{atoms} \\ &= (4\alpha + 2\sqrt{5}\beta) - 4\alpha = 2\sqrt{5}\beta < 0 \end{aligned} \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{molecule} - E_{atoms} \\ &= (4\alpha + 2\sqrt{5}\beta) - 4(\alpha + \beta) = 2\sqrt{5}\beta - 4\beta < 0 \end{aligned} \quad (20b)$$

となり、 ΔE が負の値を示し、ブタジエン分子の π 結合は安定であることが分かる。また、ブタジエンが 2 つのエチレン単位からできているとみなすと、二重結合が二つつながることによってどれだけ安定したかがわかる。

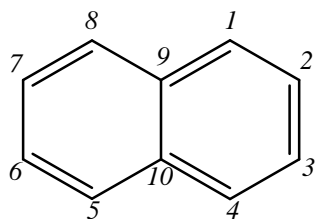
3.3. Hückel 行列¹

π 結合に関係している原子の数が少ないときには、卓上で行列式の計算ができるが、大きな分子については分子軌道を計算したい時には大変である。そこで計算機に解かせることになり、方法として固有値問題の解法を使う。式(15)を変形すると次のような形になる。

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} \quad (21)$$

これは左辺の 4×4 の行列を与えて、右辺のように対角化することにより、固有値 x と固有ベクトル $(C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4)$ を求めるというやり方である。従って、計算機に与える情報は解くべき固有値問題の次元数、すなわち π 結合に関与している原子数（ブタジエンでは 4）と、式(21)の左辺の行列である。行列要素は単純に結合している原子同士のところに -1（12 ページ表参照）をおけばよい。

例えば、ナフタレンの場合、



のように番号をつけると、

$$\begin{matrix} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix} & \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (22)$$

式(22)に示す行列になる。あとは、コンピュータにお任せである。

3.4. 異核原子を含む場合

不飽和炭化水素の場合には、すべてクーロン積分は α 、共鳴積分は β とおくことができたので、Hückel 行列の要素は 0 または -1 しか取らなかった。しかし、炭素原子以外の原子を含む π 電子系について Hückel MO を求めたい時には、どうすればよいのだろうか。

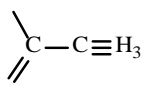
クーロン積分は各原子の軌道エネルギーにあたるので、原子によって異なった値をとるし、共鳴積分も結合している原子の組み合わせによって変わってくる。そこで、次のようなパラメーターを導入する。

$$\alpha_X = \alpha_C + l_X \times \beta_{CC} \quad (23)$$

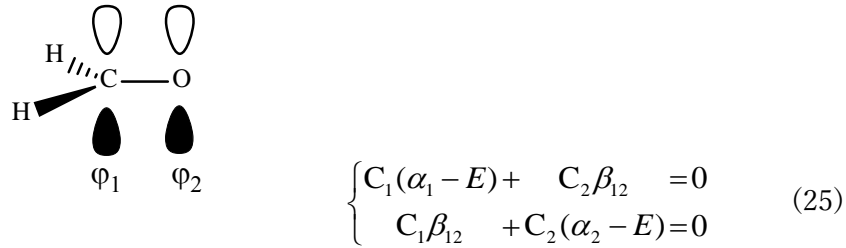
$$\beta_{XY} = k_{XY} \times \beta_{CC} \quad (24)$$

すなわち、炭素の p 軌道の軌道エネルギー α_C (約-11.2 eV) およびベンゼンの C-C 間の共鳴積分 β_{CC} (約-2.0 eV at $R_{CC} = 1.40 \text{ \AA}$) を基準にとり、X 原子のクーロン積分は α_C から β_{CC} を単位としてどれくらいずれているかを、また X-Y 原子間の共鳴積分はベンゼンの β_{CC} の何倍であるかを、いろいろな原子について与えられた表 (表 1 を参照) があるので、それを用いることにする。

表 1. 単純 Hückel 法におけるヘテロ原子に対するパラメーター (値は l_X , k_{XY} そのものの値ではなく、負の符号をつけたものを記載してあることに注意すること。これは、Hückel 行列の要素そのものとして使用ができる配慮である。

クーロン積分		共鳴積分			
原子 X	$-l_X$	X-Y 原子間	$-k_{XY}$	X-Y 原子間	$-k_{XY}$
C ·	0.0	C=C	-1.0	C-F	-0.95
=N ·	-0.5	(C=C)	-1.1	C-Cl	-0.7
-N :	-0.8	(C-C)	-0.9	C-Br	-0.6
=O ·	-1.1	C=N	-1.1	C-I	-0.5
-O ·	-1.5	C≡N	-1.3	N=N	-1.2
-F	-2.0	C-N:	-0.9	N=C	-1.1
-Cl	-1.7	C=O	-1.2		
-Br	-1.3	C-O:	-0.7	C≡H ₃ ^(a)	-2.5
-I	-1.15	C=S	-1.0	C-CH ₃ ^(a)	-0.6
=S ·	-0.3	C-S:	-0.5		
-S :	-1.0	(a) メチル基は π 電子を持たないが、トルエンのように超共役を考慮に入りたい時には、H3 を一つの p 軌道のように取り扱うことができる。			
C (C≡H ₃) ^(a)	+0.1				
H ₃ (C≡H ₃) ^(a)	+0.5				

ホルムアルデヒドを例にとって解いてみることにしよう。分子軌道を $\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2$ とあらわす解くべき永年方程式は



である。ここで index 1 は炭素であり、index 2 は酸素であるから

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_C \\ \alpha_2 &= \alpha_C + l_O \times \beta_{CC} \\ \beta_{12} &= k_{CO} \times \beta_{CC} \end{aligned} \quad (26)$$

と置き換える。そして、両辺を β_{CC} で割り、 $\frac{\alpha_C - E}{\beta_{CC}} = x$ とおくと、式(25)は次のようになる。

$$\begin{cases} C_1x + C_2k_{CO} = 0 \\ C_1k_{CO} + C_2(x + l_O) = 0 \end{cases} \quad (27)$$

従って、ホルムアルデヒドの永年行列式は、

$$\begin{vmatrix} x & k_{CO} \\ k_{CO} & x + l_O \end{vmatrix} = 0 \quad (28)$$

となり、表 1 より $-k_{CO}$ 、 $-l_O$ の値がわかるから式(28)は次の二次方程式になる。

$$x^2 + 1.1x - 1.44 = 0 \quad (29)$$

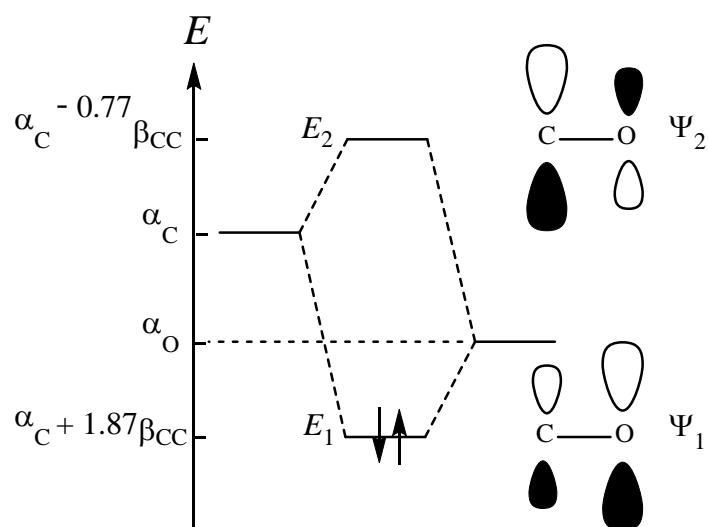
$$\therefore x = 0.770, -1.870 \quad (30)$$

$C_1^2 + C_2^2 = 1$ および $C_2 = -\frac{x}{1.2}C_1$ を用いて

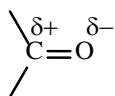
$$x = 0.770 \text{ のとき } C_1 = 0.842, C_2 = -0.540 \quad (31a)$$

$$x = -1.870 \text{ のとき } C_1 = 0.540, C_2 = 0.842 \quad (31b)$$

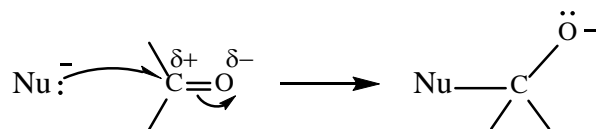
が得られる。ここで、 C_1 を正に取った。



この結果からホルムアルデヒドの HOMO は、酸素原子上にかたよっていて、



になっていることを示し、プロトンなどの親電子試剤は酸素原子を攻撃することがわかる。また、LUMO は炭素原子上に大きく広がっていて、求核攻撃は炭素上でおこるという現象を説明することができる。しかも C-O 結合が伸びることを意味している。



3.5. 単純 Hückel 法演習

- ① 計算したい不飽和化合物や共役系をもつ分子を選び、 π 結合に関与している原子と π 電子（分子面外の p 軌道）の数を調べる。
- ② 各原子に番号をつけ、12 ページの表を用いて行列要素を作る。（行列は、右上と左下が同じ（対称行列）なので、いずれか片方のみ入力する）
- ③ データを作成し、コンピュータを用いて Hückel プログラムを実行する。プログラム名は **huckel** であり、コマンド名も同じである。（操作手順は次のページ）
- ④ 出力された分子軌道の係数や軌道エネルギーから MO の性質や分子の性質、反応性などについて調べる。
- ⑤ 時間があれば、Hückel 法の Fortran ソースプログラム **huckel.f** を解読し、どのようなアルゴリズムで計算が行われているかを調べる。そして、電子密度および結合次数を計算するプログラムを付け加え、 π 結合の性質を調べる。
- ⑥ その他、Hückel プログラムを改良して、各自いろいろと利用できるプログラムを開発する。（Fortran の文法については、web ページを検索し、各自調べること。）
- ⑦ Fortran ソースプログラム **huckel.f** を、**ifort** コマンドを使ってコンパイル及びライブラリーのリンクを実施すれば、**huckel** コマンドを作成することができる。ソースファイルは、**/usr/local/ExpLab/huckel** ディレクトリ下に格納されているので、興味のある学生は、所得しても構わない。

3.6. レポートについての助言

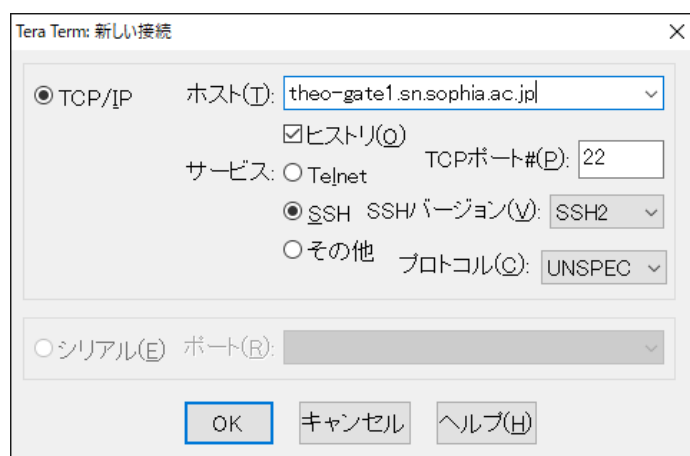
各 MO を図示し、特に反応に関与すると思われる HOMO および LUMO 軌道の形から化学反応性を考察し、いろいろな一群の分子について比較して、分子のもつ性質と対応付けてみるとよい。また、小さな分子について卓上で計算した結果と実際にコンピュータを用いて得た結果を比較し、正しいかどうかを確認せよ。

- 不飽和炭化水素の Hückel MO と軌道エネルギーには、多くのおもしろい性質を見出すことができ、数学的にも証明することができる。共役炭化水素数が偶数の場合、奇数の場合、直鎖状や環状化合物について比較してみるとよい。
- その他、置換基効果やカチオン・アニオンの結合の強さ、反応経路の予測など様々な現象に応用してみよ。実験事実との比較も面白い。
- 何について調べるため計算したか、なぜその分子系を選んだか、得られた結果から何がわかったか、どういうことに応用ができるか等を重点的に書くこと。

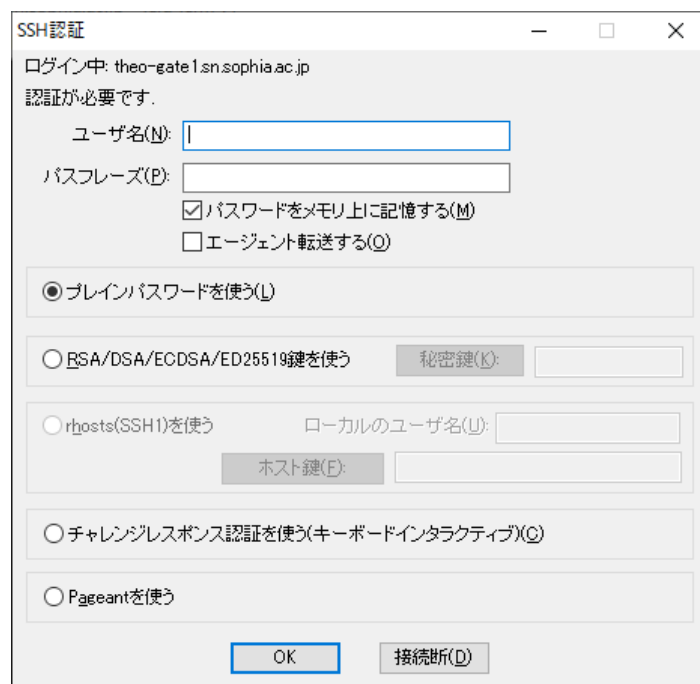
3.7. コンピュータ室における端末操作

使用開始（Tera Term ソフトウェアの利用）

- ① Windows 10 PC を起動し，Tera Term ソフトウェアを起動する。
- ② 入力コマンドは，すべて半角英数字になります。全角文字を入れると文字化けする可能性があります。注意してください。
- ③ ホストを記入するところへ，半角アルファベット数字で theo-gate1.sn.sophia.ac.jp と入力し，SSH2 により利用する計算機（Linux CentOS）へ接続する。（半角数字で 133.12.47.21 と入力し接続も可能）



- ④ ログイン名とパスワードを入力する。（ログイン名（例 jikken0）とパスワードは授業で伝える）



- ⑤ “Last login: Fri Mar 2 11:33:52 2018 from rikou96.cc.sophia.ac.jp”などのメッセージが出た後、
`[jikken1@gate1 ~]$`
 の入力待ちプロンプトが画面に現れる。
- ⑥ `pwd` コマンドを入力し、末尾が `jikken1` となっているか確認してください。不明な際は、担当者に知らせて下さい。
- ⑦ ここまでくると、実行可能な状態となります。
- ⑧ [注意]TeraTermのウィンドウの大きさを例えば、`80 columns x 73 lines`に変更した場合は、`resize` コマンド実行し、計算機サーバーにウィンドウの大きさを伝えること。(デフォルトサイズは `80 columns x 24 lines`)

コマンドのまとめ（「\$」が出ているときに使う）

<code>vi filename</code>	<code>filename</code> という名前のファイルを作成・編集する画面エディタ（他にも <code>emacs</code> など）
<code>ifort filename.f90</code>	<code>filename.f90</code> に入っている Fortran90 プログラムを機械語に翻訳（compile）後、実行可能なファイルを作成する。（ファイル識別子が「.f90」）特に、実行ファイル名を指定しなければ、 <code>a.out</code> ファイルが作成される。
<code>ls</code>	現在いるディレクトリ下のファイルをリストする。
<code>ls *.log</code>	ファイル名が、 <code>log</code> で終わるファイルをリストする。
<code>rm filename</code>	<code>filename</code> というファイルを削除する。気を付けて使用すること。全部消すと、すべての結果を再度計算し直す必要がある。
<code>mv file1 file2</code>	ファイル名「 <code>file1</code> 」というファイルを、ファイル名「 <code>file2</code> 」というファイルへ名前を変更する。
<code>cp file1 file2</code>	ファイル名「 <code>file1</code> 」というファイルの内容を、ファイル名「 <code>file2</code> 」というファイルへコピーする。
<code>less filename</code>	<code>filename</code> の内容をリストするとき 1 ページごとに止まってくれる。次のページへ進む時は、 <code>Space</code> キーか、 <code>f</code> キー（forward）を押し、戻る時は <code>b</code> キー（backward）を押し。また、止めたい時は、 <code>q</code> キー（quit）を押し。
<code>tail filename</code>	<code>filename</code> の内容の最後の部分をリストする。ちなみに、 <code>-100f</code> オプションを付けると、 <code>filename</code> の内容がアップデートされる度に最後の部分が更新され、計算途中をモニターするのに便利である。
<code>a.out</code>	実行可能なファイル <code>a.out</code> を実行するとき、 <code>a.out [return]</code> で計算がスタートする。

a. out < input > output 実行可能なファイル **a. out** を実行するとき、入力ファイルが **input** であり、出力ファイルが **output** の時、左のように入力し、[return]を実行し、プロンプト ([jikken1@gate1 ~]\$ □)が表示されれば、計算が終わったこととなる。

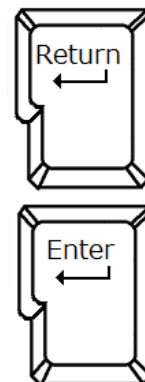
使用終了

① logout コマンドを入力すると、自動的に端末が消滅します。

実行例

単純 Hückel 法の実行例を以下に示す。

- の部分が入力で、行の終わりに return key を押す。
- すべて小文字を標準としているので、CAPS キーがロックされていない状態で用いること。
- 画面だけでなくプリンターにも出力したい時は、画面に結果を出力せずファイルに出力し、23 ページに示すデータ転送を実施したあと、PC 上で Windows10 にある「ワードパッド」ソフトウェアを利用して、転送ファイルを開けコンピュータ室におけるプリンターへ出力する。もちろん、私用の USB メモリーへコピーを取り、自宅で出力しても構わない。
- コンピュータは英語で書かれていると考えると理解しやすい。



リターンキー

画面による入力

```
[jikken1@gate1 ~]$ huckel [return]
```

「Hückelプログラムの実行」

```
Enter TITLE
```

```
C6H6 benzene [return]
```

「ここは、好きなタイトルを自由に入力」

```
Enter the number of dimension
```

```
6 [return]
```

```
Enter indices of i,j and the element :
```

```
1 2 -1 [return]
```

```
2 3 -1 [return]
```

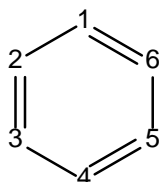
```
3 4 -1 [return]
```

```
4 5 -1 [return]
```

```
5 6 -1 [return]
```

```
6 1 -1 [return]
```

```
0 0 0 [return]
```



「Hückel行列要素の入力を行う。
ただし、対称行列なので、上三角要素のみ入力する」

```
Your TITLE : C6H6 benzene  
--- Your Huckel matrix ---
```

「上記に入力したHückel行列を示す」
(次のページ)

	1	2	3	4	5
1	0.0000000	-1.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
2	-1.0000000	0.0000000	-1.0000000	0.0000000	0.0000000
3	0.0000000	-1.0000000	0.0000000	-1.0000000	0.0000000
4	0.0000000	0.0000000	-1.0000000	0.0000000	-1.0000000
5	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-1.0000000	0.0000000
6	-1.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-1.0000000

6					
1	-1.0000000				
2	0.0000000				
3	0.0000000				
4	0.0000000				
5	-1.0000000				
6	0.0000000				



「ゼロの場合、固有値問題が
正常終了を示す」

Status on your diagonalization : 0

(If your status showing non-zero, your input has something wrong!)

-- Wavefunctions(Eigen functions), Psi_i and Orbital energy(Eigen values), x_i --

	1 -2.0000000	2 -1.0000000	3 -1.0000000	4 1.0000000	5 1.0000000
1	-0.4082483	-0.5000000	0.2886751	0.5042217	-0.2812362
2	-0.4082483	-0.5000000	-0.2886751	-0.4956686	-0.2960507
3	-0.4082483	0.0000000	-0.5773503	-0.0085531	0.5772869
4	-0.4082483	0.5000000	-0.2886751	0.5042217	-0.2812362
5	-0.4082483	0.5000000	0.2886751	-0.4956686	-0.2960507
6	-0.4082483	-0.0000000	0.5773503	-0.0085531	0.5772869

6	2.0000000				
1	-0.4082483				
2	0.4082483				
3	-0.4082483				
4	0.4082483				
5	-0.4082483				
6	0.4082483				

- 列ベクトルが波動関数の係数($C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6$)に対応
(1 番が原子番号 1 で前のページのベンゼンの図を参照)
- -2.0000000 2 -1.0000000...」の行が 1 番目の軌道エネルギー (ただし, x の値) が, -2.0000000 と示し, 2 番目は-1.0000000 と続く。ベンゼンなので, 6 個の軌道エネルギー
- 2 番目と 3 番目が同じ軌道エネルギー (-1.0 または $\alpha + \beta$) であることがわかり, 縮重している。
(4 番と 5 番も, 1.0 または $\alpha - \beta$)
- HOMO が 2 番 3 番の分子軌道, LUMO が 4 番 5 番の軌道 (参考文献 1 のページ 6.10 から 6.12 を参照) HOMO

ファイルによる入力および実行

次に画面入力をせず、ファイルに入力データを入力し、実行する方法を紹介する。ファイル名は自由に決めることができるが、何に書き込んだか忘れないように。

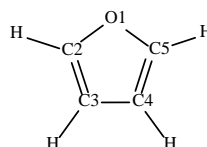
```
[jikken1@gate1 ~]$ vi input [return]
```

```

~
~
~
~
~
~
~
~
~
"input" [New File]    0, 0-1

```

- 編集モードとコマンドモードは、**Esc** キーにより切り替えられる。a キーを入力すると編集モードになり、文字や数字を入力することができるが、止める時は、**Esc** キーを入力する。
- ファイルを開けた直後、左のような画面となる。



C4H4O furan

m/z	Relative intensity
41	100
69	15
55	10
43	5
39	5
25	2
37	2
53	2
67	2

-- INSERT -- 3, 1

- aを入力し、左下に-- INSERT --と表示され、編集モードへ移り、C4H4O furan と入力する。さらに、[return]を2回入力すると、二行空行が作られる。
- Esc キーを入力すると、-- INSERT -が消え、コマンドモードであることがわかる。
- 矢印のキーを使い、四角い箱で示されたコンソールの位置を、C4H4O furan の行の下に移動させる。

C4H4O furan

5

1 1 -1.5

1 2 -0.7

2 3 -1

3 4 -1

4 5 -1

5 1 -0.7

0 0 0

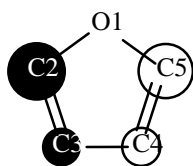
: wq

- aを入力し、左下に-- INSERT --と表示され、編集モードへ移り、5 と入力後、
[return]を1回入力し、改行する。
- 引き続き、編集モードを保ち、左のように入力続け、最後に **Esc** キーを入力し編集モードを終了する。
- 最後に：(コロン) キーを入力し、wq および [return]と入力すれば、内容を保存し、終了することができる。

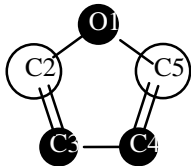
テキストエディタ **vi** コマンド中のサブコマンド (「:」(コロン) の後に入力するコマンド) の詳細は、参考文献 3 を参照すること。また、vi のコマンドモードで「:help サブコマン

ド名」でも機能を見ることができる。

vi エディタを利用し、ファイル (**input**) に入力を書き込み、保存した。**ls** コマンドを利用すれば、ファイルがあるのがわかる。



Ψ_3



Ψ_4

さらに、分子軌道を見ると、HOMO も LUMO も酸素原子のとなりが大きな値となっている。酸素に隣接する炭素原子の反応性が高いことが予想される。

次に得られた入力ファイル (**input**) を使い、**huckel** プログラムを、画面入力を行わず実行する方法を示す。

[jikken1@gate1 ~]\$ **huckel < input [return]** と入力する。

```

Enter TITLE
Enter the number of dimension
Enter indices of i,j and the element :

Your TITLE : C4H4O

--- Your Huckel matrix ---

      1      2      3      4      5
-----
1  -1.5000000  -0.7000000  0.0000000  0.0000000  -0.7000000
2  -0.7000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  0.0000000
3  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000
4  0.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  -1.0000000
5  -0.7000000  0.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000

Status on your diagonalization : 0
(If your status showing non-zero, your input has something wrong!)

-- Wavefunctions(Eigen functions), Psi_i and Orbital energy(Eigen values), x_i --

      1      2      3      4      5
-----
1  -2.2090986  -1.2149299  -0.6180340  0.9240285  1.6180340
-----
1  -0.7324391  -0.5894600  -0.0000000  -0.3406903  -0.0000000
2  -0.3709797  0.1200267  -0.6015010  0.5898878  0.3717480
3  -0.3068233  0.5584461  -0.3717480  -0.3065900  -0.6015010
4  -0.3068233  0.5584461  0.3717480  -0.3065900  0.6015010
5  -0.3709797  0.1200267  0.6015010  0.5898878  -0.3717480

```

上記の「**huckel < input [return]**」は、**input** というファイルに入っているデータ

を入力データとして **huckel** プログラムが実行されることを意味し、画面にその結果が出力されたことになる。仮に出力ファイルを下記の **output** というファイルとして指定すれば、画面には出力されず、出力ファイル (**output**) に結果が格納される。

```
[jikken1@gate1 ~]$ huckel < input > output [return]
```

```
[jikken1@gate1 ~]$
```

ここで、**less** コマンドを使って **output** ファイルを見るには、以下のように実行する。

```
[jikken1@gate1 ~]$ less output [return]
```

```
Enter TITLE
Enter the number of dimension
Enter indices of i,j and the element :

Your TITLE : C4H40

--- Your Huckel matrix ---

      1      2      3      4      5
-----
1  -1.5000000  -0.7000000  0.0000000  0.0000000  -0.7000000
2  -0.7000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  0.0000000
3  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000
4  0.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000  -1.0000000
5  -0.7000000  0.0000000  0.0000000  -1.0000000  0.0000000

Status on your diagonalization : 0
(If your status showing non-zero, your input has something wrong!)

-- Wavefunctions(Eigen functions), Psi_i and Orbital energy(Eigen values), x_i --

      1      2      3      4      5
-----
1  -2.2090986  -1.2149299  -0.6180340  0.9240285  1.6180340
-----
1  -0.7324391  -0.5894600  -0.0000000  -0.3406903  -0.0000000
2  -0.3709797  0.1200267  -0.6015010  0.5898878  0.3717480
3  -0.3068233  0.5584461  -0.3717480  -0.3065900  -0.6015010
4  -0.3068233  0.5584461  0.3717480  -0.3065900  0.6015010
5  -0.3709797  0.1200267  0.6015010  0.5898878  -0.3717480

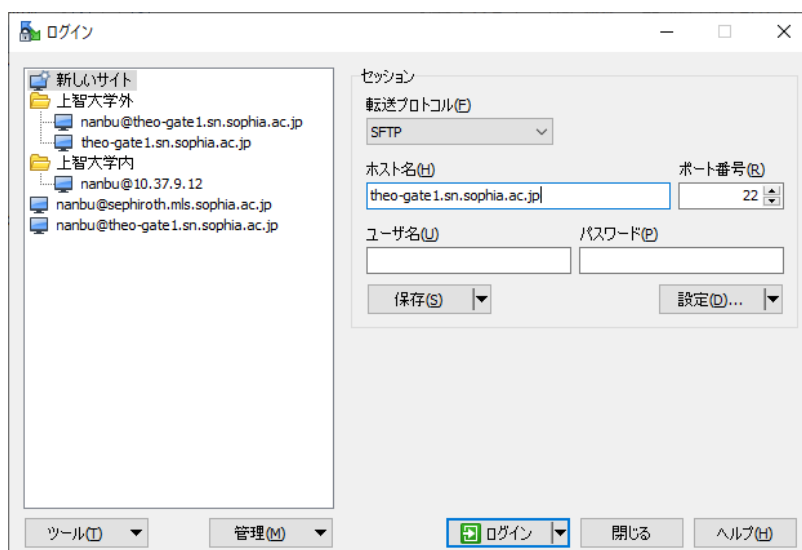
output (END)
```

と表示される。出力が多いときは、画面サイズで表示を止め、スペースキーを打てば、次のページを示す。(詳細は、**man** コマンドを使い、マニュアルを参照する。方法は次のとおりである [jikken1@gate1 ~]\$ **man less**)

データ転送（利用する計算機からコンピュータ室へ、あるいはその反対へのデータ転送）

使用開始（WinSCP ソフトウェアの利用）

- ① Windows 10 を起動し、WinSCP ソフトウェアを起動する。
- ② 入力コマンドは、すべて半角英数字になります。全角文字を入れると文字化けする可能性があります。注意してください。
- ③ 接続プロトコル SFTP を選び、ホストを記入するところへ半角アルファベット数字で theo-gate1.sn.sophia.ac.jp と入力し、利用する計算機へ接続する。（あるいは、半角数字で 133.12.47.21 と入力し接続も可能）



- ④ ユーザー名とパスワードを入力する。（ログイン名とパスワードは授業で伝える）
- ⑤ 左側がコンピュータールームにて利用している Windows 10 PC のフォルダ構造を示し、右側が計算を実行している計算機（Linux CentOS）のホームディレクトリ構造を示す。
- ⑥ 右側にあるファイルやディレクトリを、左側へドラッグ&ドロップすれば、計算機（Linux CentOS）にあるファイルやディレクトリを、Windows 10 PC へ転送することができ、フォルダとして認識される。したがって、エクスプローラーで探せば、PC 上にフォルダとして現れる。不明な際は、担当者に知らせて下さい。
コンピュータ室の PC 上では、O:フォルダに保存したもの以外は PC からログオフすると消えるので注意すること。
- ⑦ ワードパッドでファイルを開けば、計算機（Linux CentOS）により作成されたファイルの内容を見ることができる。

使用終了

- WinSCP のウインドウにある右上の×を選べば、自動的にウインドウが消滅する。

4. 計算化学 B「非経験的分子軌道法(*ab initio* SCF MO 法)^{2, 4, 5}における使い方と実習」



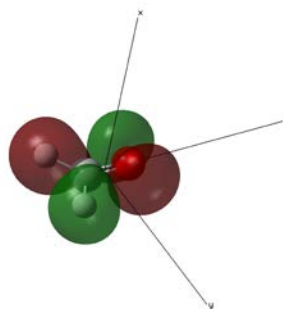
ab initio とは, from the beginning という意味であり, 何ら経験的手段を使わずに, 量子力学の原理から出発してすべての電子について正確に SCF 方程式を解くという方法が *ab initio* self-consistent-field molecular orbital method^{2, 4, 5}である。当然プログラムは複雑で多くのステップを必要とし, 計算時間も記憶容量も非常に多く必要であることは覚悟しておかねばならない。

ここでも LCAO 近似を用いるが, 本実習では, 分子軌道を構成するために用いる原子軌道を, 分極基底関数を含む 2 倍基底関数(polarized double zeta basis set, 具体的には Dunning らの cc-pVDZ) を使う。つまり, 水素原子については 2 つの s 軌道(2s)および 3 つの p_x , p_y , p_z 軌道(1p)からなる 5 つの原子軌道, 第二周期原子 (Li~Ne) については 3s, 2p, 1d からなる 14 個の原子軌道, 第三周期原子 (Na~Ar) については 4s, 3p, 1d からなる 18 個の原子軌道から分子軌道を作る。

例えば, ホルムアルデヒドの軌道の数, C 原子については 14 個, O 原子については 14 個, 二つの H 原子には 5 個ずつあるので, 合計 38 原子軌道となり, 38 軌道 16 電子系となる。従って, ホルムアルデヒドの HOMO は 8 番目, LUMO は 9 番目の MO として得られるはずである。

理論の詳細についてはここでは学ばずに, *ab initio* SCF 法により実際に基本的分子の分子軌道やエネルギーを計算し, 様々な応用面を学ぶことにしよう。

計算を行うにあたって, 計算機に入力すべき情報は分子構造すなわち原子核の位置のみである。これを入力する方法として Z-matrix 法を用いる。そのためには, まず計算したい分子の結合距離や結合角を調べておく必要がある。



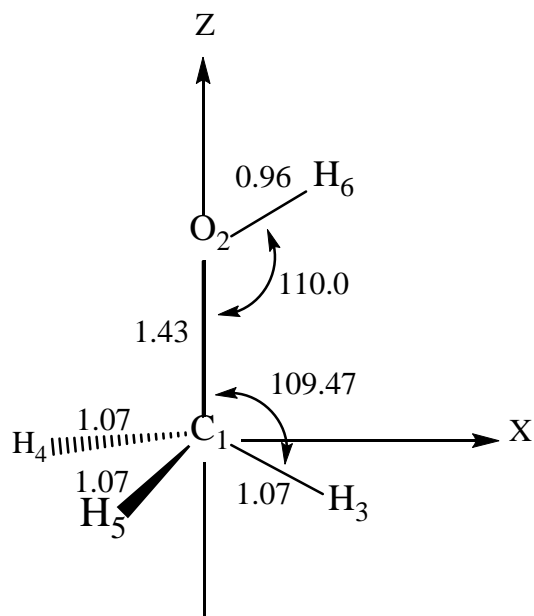
ホルムアルデヒドの HOMO, Ψ_8

4.1. Z-matrix 法による入力の作り方

分子の結合距離や結合角などがわかったら, 分子をまず空間に配置して, 各原子に番号をつける。その際,

- 1 番目の原子は原点におく。
- 2 番目の原子は Z 軸上におく。
- 3 番目の原子は XZ 平面上におく。

メタノールを下図のように置いた時の Z-matrix を例として説明する。



メタノールの分子構造図

以下が，上図に対する Z-matrix のデータを示す。

[1]	C						
[2]	O	1	B1				
[3]	H	1	B2	2	A1		
[4]	H	1	B3	2	A2	3	D1
[5]	H	1	B4	2	A3	3	D2
[6]	H	2	B5	1	A4	3	D3

B1	1.43
B2	1.07
B3	1.07
B4	1.07
B5	0.96
A1	109.47
A2	109.47
A3	109.47
A4	110.00
D1	-120.00
D2	120.00
D3	0.00

メタノールの入力データを次のように読み取ることが出来る。

[1]番目の原子は炭素である。

[2]番目の原子は酸素で, [1](B1, 結合距離, bond distance)と 1.43 Å でつながっている。

[3]番目の原子は水素で, [1](B2)と 1.07 Å の距離を持ち, [3]-[1]-[2]の角(A1, 結合角, bond angle)が 109.47° である。

[4]番目の原子も水素で, [1](B3)と 1.07 Å の距離を持ち, ∠[4]-[1]-[2]の角(A2)が 109.47° であって, [4]-[1]-[2]の面と[1]-[2]-[3]の面とのなす角 (D1, 二面角, dihedral angle) が -120° (負の値については, 次のページを参照) である。([4]-[1]-[2]-[3]から成る二面角ともいう)

[5]番目の原子も水素で, [1](B4)と 1.07 Å の距離を持ち, ∠[5]-[1]-[2]の角(A3)が 109.47° であって, [5]-[1]-[2]-[3]二面角 (D2) が 120° である。

[6] 番目の原子も水素であるが, [2](B5)と 0.96 Å の距離を持ち, ∠[6]-[2]-[1]の角(A4)が 110.00° であって, [6]-[2]-[1]-[3]二面角 (D3) が 0° , すなわち[6]-[2]-[1]と同じ面上にあり, [3]に対し *cis* 側にある。

一般に n 番目の原子の座標に対して

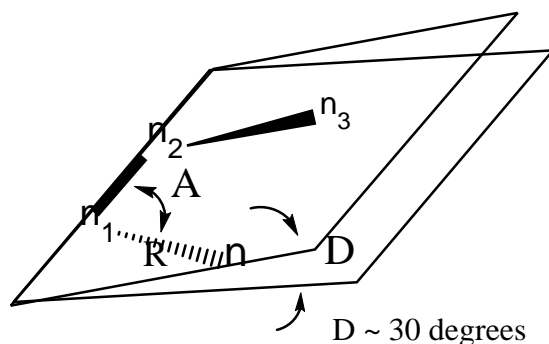
[n]	元素記号	n1	R	n2	A	n3	D
-----	------	----	---	----	---	----	---

と入力する。ここで元素記号は, 炭素原子であれば C を選ぶ。また, 同じ元素が複数あり分かりにくい場合は, C1, C2, C3…と番号を付けて記入することもできる。もし, 元素記号に X と入力すれば, 原子として存在しないが, 分子骨格をつくるために点として定義することができる。このような点をダミー原子(dummy atom)と呼ぶ。

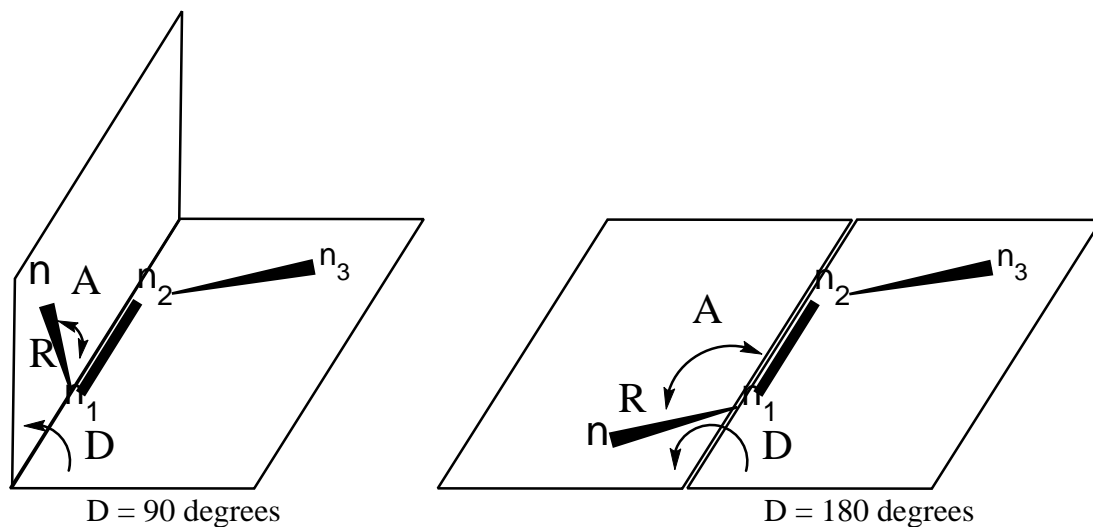
R は[n]番目の原子と[n1]番目の原子との間の距離 (単位は Å, デフォルト設定)。

A は原子[n]-[n1]-[n2]のつくる角度 (単位は度)。

D は原子[n]-[n1]-[n2]のつくる面と, 原子[n1]-[n2]-[n3]のつくる面とのなす角 (単位は度) で, 二面角 (dihedral angle) と呼ばれ, 次の図のように定義される。



二面角の定義



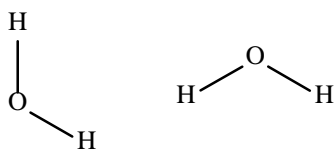
二面角の定義（反時計方向を正とし，時計方向を）

注意 二面角が 180° を越えた場合は，反対方向の回転で定義し，値をマイナスにする。

Z-matrix の詳細は講義で説明する。

4.1.1. ダミー原子(dummy atom)の有効利用

実際に分子を構成している原子だけを用いて，距離 R ，角度 A ，二面角 D を定義することが困難な場合や分子が持つ対称性が崩れたり，三次元空間に思うように分子を配置できなかったりするような時には，dummy atom(X)をうまく利用するとよい。例えば， H_2O の場合，以下の二つがあるとする，右の置き方の方が，分子軌道が見やすい形で出力される。

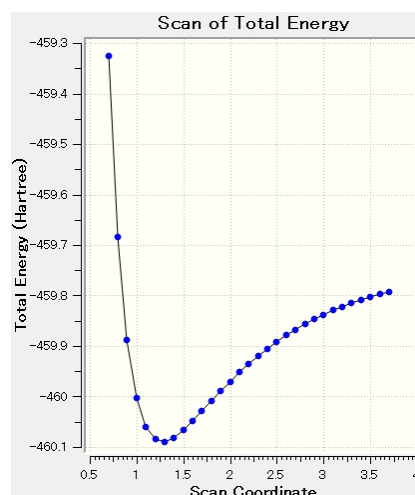


dummy atom はいくつ用いてもよく，直交座標（デカルト座標）を計算するために用いられる便宜上の atom であって，出力結果には出てこない。

4.2. *ab initio* SCF MO 法^{2, 4, 5}によってわかること

ヒュッケル (Hückel) 法^{1, 2}の場合と同じように分子軌道の形から分子の反応性などを知ることができる。*ab initio* 法では、すべての電子を考慮しているので、 π 電子をもたない分子の HOMO, LUMO の形を知ることができるし、立体的な見方ができる。

- 電子が詰まっている軌道のエネルギーは、その軌道の電子を 1 個取り去るエネルギーの符号をかえたもの (イオン化エネルギー) に、おおよそ等しい。また、詰まっていない軌道のエネルギーは電子親和力の目安となる。
- Hückel 法の場合、軌道エネルギーをたして全エネルギーを求めたが、*ab initio* 法ではそうはなっておらず、絶対的な値として算出される。そのため、分子の骨格が変化したときにどのくらいエネルギーが変わるか、あるいは他の分子と相互作用することによってどのくらい安定化あるいは不安定化するか、というような値がそのまま求まる。例えば、二原子分子 HCl の核間距離 R をいろいろ変えて SCF MO 計算し、全エネルギー (エネルギー単位は Hartree(ハートリー), E_h , $1 E_h = 27.211386 \text{ eV}$, $1 \text{ eV} = 8065.544 \text{ cm}^{-1}$) を求めプロットすると、右のような図が得られるであろう。これより最も安定な核間距離が推定できるし、調和振動子を仮定して HCl 分子の力の定数 (ばね定数) を求めることができる。さらに、分子が孤立原子よりどれだけ安定に (不



ポテンシャルエネルギー曲線

安定に)
なってい
るかを表
2 に与え
られた原
子のエネ
ルギーと
分子の全
エネルギー
との差
から求め
ることが

表 2. 孤立原子のエネルギー (RHF 法/cc-pVDZ 基底)
単位はハートリー (E_h)

H	-0.49927		
Li	-7.43241	Na	-161.85302
Be	-14.57233	Mg	-199.60829
B	-24.52659	Al	-241.87013
C	-37.59598	Si	-288.78690
N	-54.24822	P	-340.61501
O	-74.66527	S	-397.41312
F	-99.37186	Cl	-459.46718

できる。

- 分子の全エネルギーが計算できることから、エタンの内部回転のポテンシャルエネルギー障壁やアンモニアの反転エネルギー障壁、さらにいろいろな異性体のエネルギー差などが求められる。また、HF 分子と HF...HF 分子の計算をすれば、 $E(\text{H}_2\text{F}_2) - 2E(\text{HF})$ より水素結合エネルギーを見積もることができる。
- また分子の構造や配向性についても多くの知見が得られるであろう。

4.3. レポートについての助言

このようにして簡単な分子でさまざまなことがわかるので、各自、自由に分子を選んで、構造や反応性、安定性について計算結果から考察すること。計算対象の選択にあたっては、その理由と目的を明らかにすること。また、既知の化学的事実の解釈や理論的予測を行ってみよ。

- 前回の演習で Hückel 法を用い、不飽和炭化水素の Hückel MO と軌道エネルギーを求め、多くのおもしろい性質を見出すことができ、数学的にも証明することができたと思われる。あるいは、置換基効果やカチオン・アニオンの結合の強さ、反応経路の予測など様々な現象に応用してみたと思われる。そこで、*ab initio* SCF MO 法でも似たような結果が得られるか、検証してみるのも面白い。ただし、全電子計算となるので、計算時間に気を付けること。例えば、基底関数に STO-3G を選び、最小基底関数でテスト計算を行うと予想できる。
- 一方、前回の演習とは全く異なる系を取り上げ、計算するのもかまわない。その場合、何について調べるため計算したか、なぜその分子系を選んだか、得られた結果から何がわかったか、どういうことに応用ができるか等を重点的に書くこと。

4.4. 制限事項

本実習では、*ab initio* SCF MO 法で取り扱えるのは、全電子数が偶数の場合に限る。(ラジカルや励起状態は、ここでは扱わない) ただし、偶数でも O₂ のように三重項状態になっているものも計算対象から外す。

- ① *ab initio* SCF MO 法は、分子によっては非常に時間を要するので、研究する分子は、第三周期の原子は、2 個以内とし、例えばベンゼン環は 3 つまでとする。
- ② 同時にいくつも計算しないで、一つの計算が終わったことを確認してから次の計算をすること。ベンゼン環を 3 つ持つ系の計算は、場合によっては三日以上要することがある。

SCF 関連バッチ (batch) 処理コマンド一覧 (\$マークが出ているとき使う)

コンピュータ室における基本端末操作の詳細は 16~17, 23 ページ付近を参照のこと。

qsub バッチジョブを投入する。

qstat 投入したバッチジョブの状態を表示する。

qdel 投入したバッチジョブを強制的にやめさせる

qps 投入されたバッチジョブの全体を表示する。

4.5. 実習手順

研究する分子を決め、分子の形 (結合距離や結合角) を調べる。必要な場合は、化学便覧や図書館⁶で調べる。また、対象とする分子の構造データがないときは、類似した分子の部分的構造をとってきてもよい。

1. 結合距離や結合角から GaussView 6⁷ プログラムあるいは Z-matrix 法を使い、入力ファイル (*. **gjf**, 以降 **gjf** ファイル) を作成する。特に、**vi** エディタ (17 ページ参照) やワードパッドの利用が必要になる。GaussView 6 には help はあるが、表記は英語のみ。ただし、コンフレックス株式会社のウェブページ <http://www.conflex.co.jp> に GaussView 4 の日本語マニュアルがあるので、参考にする。ワードパッドで入力を作る

場合、利用する PC から計算サーバーへ入力ファイル転送 (23 ページを参照) が必要になる。

2. 右の図が実際の含まれるフルオロメタン電子基底状態における分子構造の最適化 (最も安定な構造を求める) と分子振動に

```
1 %mem=4gb
2 %nproc=1
3 %chk=ch3f.chk
4 #p test opt=calcall freq rhf/cc-pvdz population=full
5
6 fluoromethane rhf/cc-pvdz
7
8 0 1
9 C
10 F 1 1.09
11 H 1 1.09 2 109.471221
12 H 1 1.09 2 109.471221 3 120.0
13 H 1 1.09 2 109.471221 3 -120.0
14
```

関する基準振動解析を行う入力ファイルである。表示において分かり易くするため、行番号がふられてある。

- **%mem=4gb** 利用するメモリー量を 4 GBytes (ギガバイト)
 - **%nproc=1** 利用するプロセス数を 1 つ
 - **%chk=ch3f.chk**
 - チェックポイントファイル **ch3f.chk** (計算結果の要点を格納する。ただし、バイナリデータであるため、PC で GaussView 6 によりデータを解析するときは、formchk コマンドを使って ASCII テキストファイルへ変換する必要がある)
 - **#p test opt=cal call freq rhf/cc-pvdz popul ation=full**
行が Gaussian 16 における計算方法に関する入力 Keywords を書く。
 - ✓ 「**p test**」は御まじないとして記入すること
 - ✓ 「**opt=cal call**」は分子構造の最適化
(初期分子構造が悪いと計算時間が増大)
 - ✓ 「**freq**」は分子振動に関する基準振動解析 (計算時間が増大, 要注意)
 - ✓ 「**rhf/cc-pvdz**」は基底関数に cc-pVDZ 関数を利用した restricted Hartree-Fock (制限付きハートリー・フォック) 法あるいは RHF 法
 - ✓ 「**popul ation=full**」は電子分布解析 (便利なので常に指定すべき)
 - 空行
 - コメント「**fluoromethane rhf/cc-pvdz**」
(好みのコメントを入力, 二行以上でも)
 - 空行
 - **0 1** 電荷はゼロであり, スピンは一重項状態 (RHF 法を利用するため, 電子はいつもペアであることが求められる)
 - 9 行目から 13 行目までフルオロメタンの Z-matrix 法による計算前の初期分子構造の指定
 - 空行 この空行は必須 (入力の終了を示す)
3. 主に利用する量子化学計算プログラムパッケージは Gaussian16 (参考文献 6 を参照) である。Gaussian 社のウェブページ <http://gaussian.com/> にある Keywords を選ぶと, 利用できるオプションのマニュアルがある。
4. 本実習では, 主に制限付きハートリー・フォック (RHF) 法を利用する。ただし, 他の方法を利用する場合は教員あるいは TA に相談し, 上記マニュアルを参照しながら選択する。ただし, 計算精度を上げると計算時間は極端に増え, 分子によっては一か月以上要する場合もあるため, 実習計画を教員あるいは TA と相談し決めること。
5. **g16.csh** コマンドを使って *ab initio* 計算を実行する。この計算は, たいへん時間がかかるので, 時には夜間に行うこともある。(実験日以外に行ってもよい。)


- ジョブが終わったことを確認し、**less** コマンドを使って、画面上に出力ファイル (*.log, 以降 **log** ファイル) を見る。あるいは WinSCP プログラムを使い、計算サーバーから自分が使用する PC へ **log** ファイルを転送し、GaussView 6 プログラムを使い、**log** ファイルを解析する。
- rm** コマンドを使って不要なファイルを消去し、**logout** する。

実例

フルオロメタン (CH_3F) 分子を用い、実例を示す。Gaussian16 の入力ファイル ch3f.gjf は各自準備する。(ここでは自宅から計算機にアクセスする。16 ページの TeraTerm を利用、ただしポート番号を 50801 に) ssh によりログイン後、以下のようなメッセージが出る。

```
Last login: Sat Feb 24 20:39:58 2018 from p2601125-
ipngn17601hodogaya.kanagawa.ocn.ne.jp
[jikken1@gate1 ~]$
```

[注意] TeraTerm のウィンドウの大きさを例えば、**80 columns x 73 lines** にした場合は、**resize** コマンドを実行し、計算機サーバーにウィンドウの大きさを伝えること。(デフォルトサイズは **80 columns x 24 lines**)

-  の部分が入力で、行の終わりに return key を押す。
- 入力ファイルは、「**ch3f.gjf**」である (以下 gjf ファイルと呼称)。job の実行には、**qsub** コマンドと Gaussian16 プログラムを実行するための **g16.csh** を以下のように実行する。(g16.csh スクリプトは、**/usr/local/Explab/gaussian** 下に格納されている。必要時にコピーする。)

```
[jikken1@gate1 ~]$ qsub g16.csh ch3f.gjf [return]
Your job 19816 ("g16.csh") has been submitted
[jikken1@gate1 ~]$
```

job-ID 19816 で投入されたことが分かる。

- **qps** あるいは **qstat** コマンドにより job の実行状況がわかる。

```
[jikken1@gate1 ~]$ qps [return]
hep.q@hep1.local domain      BIP  0/1/24      0.00   linux-x64
19816 0.50500 g16.csh      nanbu      r    03/14/2018 10:47:26    1
-----
```

hep1 内に job-ID 19816 が見える。「**r**」は、job が **running** 状態であることを示す。今回の演習では hep1~hep4 から自動的に選んで投入されているので、この 4 つのいずれかにあるはずである。

- 同じく、**qps** あるいは **qstat** コマンドにより job の終了がわかる。

```
[jikken1@gate1 ~]$ qps [return]
hep.q@hep1.local domain      BIP  0/1/24      0.00   linux-x64
-----
```

リストから自分の job-ID が無くなれば、計算の終了を意味する。ただし、計算が正常に終

わったかどうかは、出力ファイルを確認しないと不明である。

- job が終わったことを確認し、less コマンドを使って、画面上で log ファイルを見る。

```
[jikken1@gate1 ~]$ less ch3f.log [return]
Entering Gaussian System, Link 0=/usr/local/g16/g16/g16
Input=ch3f.gjf
Output=ch3f.log
Initial command:
/usr/local/g16/g16/l1.exe "/scratch/nanbu/tmp.29896/Gau-29955.inp" -scrdir="/scratch/nanbu/tmp.29896/"
Entering Link 1 = /usr/local/g16/g16/l1.exe PID= 29956.
```

画面いっぱいに log ファイルの内容が表示される。そこで、shift + g キー（つまり、大文字の G）を入力して log ファイルの最後の行に飛び、以下のようなメッセージが表示されていれば、計算が正常に終了したことを示しているので確認する。

```
Job cpu time:      0 days 0 hours 0 minutes 1.0 seconds.
Elapsed time:      0 days 0 hours 0 minutes 1.4 seconds.
File lengths (MBytes):  RWF=      6 Int=      0 D2E=      0 Chk=      1 Scr=      1
Normal termination of Gaussian 16 at Wed Mar 14 10:47:29 2018.
(END)
```

「Normal termination of Gaussian 16」が記載されてあれば、正常終了である。

- gop コマンドを利用すれば、RHF 法による構造最適化の進み具合を、計算中に確認ができる。

```
[jikken1@gate1 ~]$ gop ch3f.log [return]

  1      E(RHF) =      -138.940419837
  2      E(RHF) =      -139.027830984
  3      E(RHF) =      -139.018680344
  4      E(RHF) =      -139.042766621
  5      E(RHF) =      -139.044771395
  6      E(RHF) =      -139.045140706
  7      E(RHF) =      -139.045142823
  8      E(RHF) =      -139.045142823

  ITER   [Max Force]   [RMS Force]   [Max Di sp. ]   [RMS Di sp. ]
  1      0.534758      0.143375      0.264725      0.079484
  2      0.154178      0.041291      0.346516      0.153970
  3      0.029820      0.017609      0.191385      0.116451
  4      0.026164      0.007872      0.050160      0.016071
  5      0.004198      0.001994      0.032547      0.014716
  6      0.000866      0.000280      0.002898      0.001393
  7      0.000250      0.000080      0.000976      0.000405
  8      0.000250      0.000080      0.000879      0.000376

thre.    0.000450      0.000300      0.001800      0.001200

Conver ?   YES          YES          YES          YES
```

E(RHF) 値が、分子構造の最適化を実施中のポテンシャルエネルギー値である。8 回の繰り返し計算が実施され、その間のポテンシャルエネルギー値が下がる方向へ計算が進めば、

分子の最安定構造を得ることができる。上記の結果は明らかに値が下がっている。

次に **ITER** の行は、それぞれの繰り返し計算における分子構造にかかる力（～ポテンシャルエネルギーの傾き）と構造変化の最大値と二乗平均平方根値を示している。少し難しくなるが、**ITER** は **SCF** 計算ごとに、どの程度不安定な分子構造を取っているかを示しており、閾値が **thre.** の行である。つまり、この閾値より小さければ、分子構造のパラメータを持つポテンシャルエネルギー超曲面上での最安定構造へ到達したことを意味し、入力時の分子座標との比較をすると、その違いが明確になる。本計算では、単独分子の計算であることから、実験で観測される気相分子の分子構造にかなり近い値を示す。

計算結果の解析

- まず HOMO と LUMO の軌道エネルギーを探す。log ファイルを開き

```
[jikken1@gate1 ~]$ less ch3f.log [return]
```

以下の表示が現れるところを探す。

```
*****

Population analysis using the SCF density.

*****

Orbital symmetries:
  Occupied (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
  Virtual  (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
           (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)
           (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A) (A)

The electronic state is 1-A.
Alpha occ. eigenvalues -- -26.27068 -11.30833 -1.58724 -0.95151 -0.69136
Alpha occ. eigenvalues -- -0.69134 -0.66986 -0.52145 -0.52140
Alpha virt. eigenvalues -- 0.18944 0.25820 0.25821 0.30017 0.61624
Alpha virt. eigenvalues -- 0.61638 0.73671 0.84326 0.84328 0.86275
Alpha virt. eigenvalues -- 1.12965 1.16598 1.16603 1.41336 1.59728
Alpha virt. eigenvalues -- 1.59734 1.65358 1.87324 1.87329 1.94049
Alpha virt. eigenvalues -- 1.94053 1.96476 2.16198 2.37300 2.37310
Alpha virt. eigenvalues -- 2.57633 2.74298 2.74315 2.81292 4.03557
Alpha virt. eigenvalues -- 4.03558 4.28416 4.28426 4.50278
```

この中で、符号がマイナスからプラスに代わる点が HOMO, LUMO の境目である。この例では、8 番目と 9 番目の値が近接している (-0.52145 と -0.52140) ため、8 番目と 9 番目 2 つの MO が HOMO であると判断し（値の近接がなければ、マイナスの最後のものが

HOMO になる), また, プラスに変わって最初 (全体の 10 番目, 値は 0.18944) の MO が LUMO と判断する。

- 次に以下の二つのコマンドを実行し, cube ファイルと fchk ファイルを作成する。
GaussView 6 プログラムを使い, MO を画面に描写するために cube ファイルが必須となる。

```
[jikken1@gate1 ~]$ formchk ch3f.chk [return]
Read checkpoint file ch3f.chk
Write formatted file ch3f.fchk
FchkPn: Coordinates translated and rotated.
FchkPn: Coordinates match /B/ after translation and rotation.
```

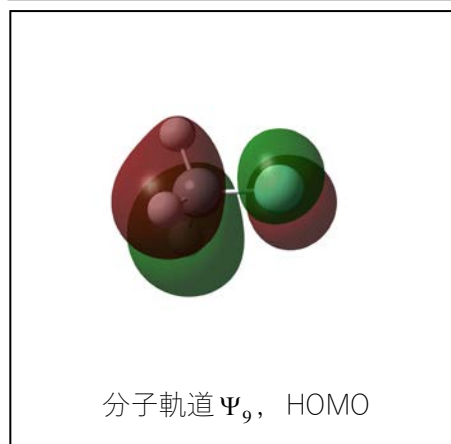
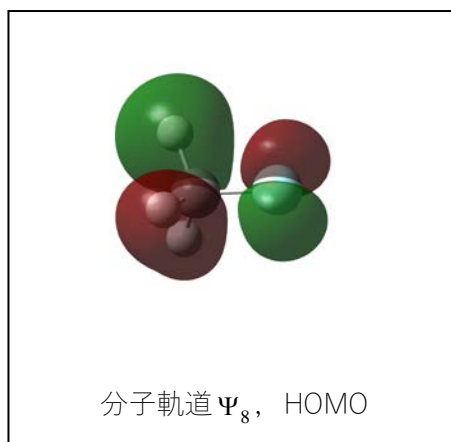
formchk コマンドを利用し, チェックファイル **ch3f.chk** を **ch3f.fchk** ファイルへ変換する。30, 31 ページにチェックファイルの指定方法を記載してある。

```
[jikken1@gate1 ~]$ cubegen 0 MO=8,9,10 ch3f.fchk ch3f.cube [return]
Top CubeGen      Wed Mar 14 14:21:05 2018
Aft UFChkP      Wed Mar 14 14:21:05 2018      0.08 cpu,      0.08 elapsed
Aft DecCube     Wed Mar 14 14:21:05 2018      0.00 cpu,      0.00 elapsed
Aft Density     Wed Mar 14 14:21:05 2018      0.00 cpu,      0.00 elapsed
Bef DoCube      Wed Mar 14 14:21:05 2018      0.01 cpu,      0.09 elapsed
There are a total of 518003 grid points.
ElSum from      orbitals= 1.4994881100
Aft DoCube      Wed Mar 14 14:21:08 2018      1.36 cpu,      3.62 elapsed
```

cubegen コマンドと先に変換した **ch3f.fchk** ファイルを用い, HOMO と LUMO の部分が含まれるように cube ファイルを作成する。この例では 8, 9, 10 番目の分子軌道 (MO) の cube ファイル **ch3f.cube** を作成する。

- 計算結果ファイルである **ch3f.log**, **ch3f.fchk**, **ch3f.cube** の三つのファイルを, 計算機サーバーから自分が使用する PC 上へ WSCP プログラムを利用し, 転送する。
(23 ページを参照)
- あとは, GaussView 6 の機能を利用し, 三つのファイルを解析する。**ch3f.log** ファイルにより, 主な分子の化学的特性がわかり, **ch3f.cube** により波動関数の絵を見ることができる。

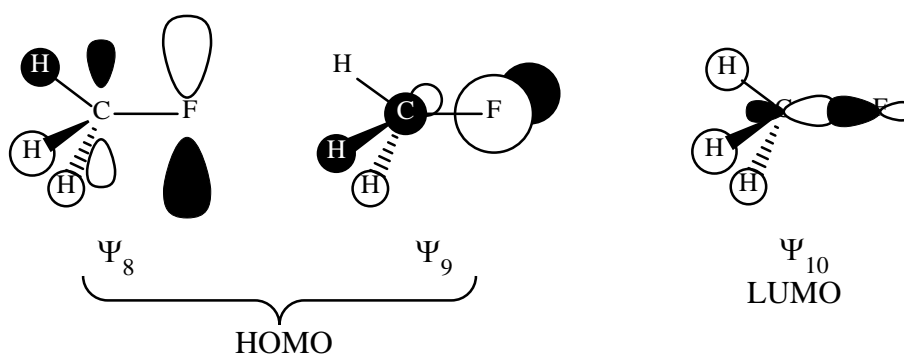
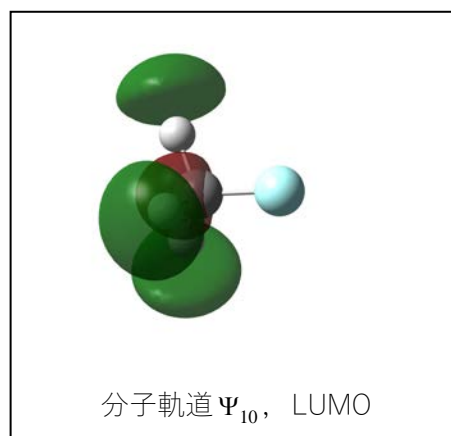
右の図は, HOMO (isovalue = 0.04 で描いた分子軌道) と LUMO (isovalue = 0.06) の波動関数を



描く時、等値面の値を 0.04 および 0.06 と選んだ。

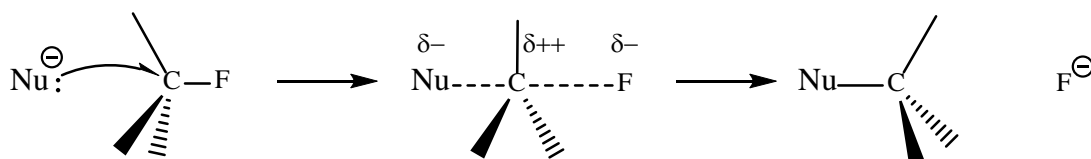
CH₃F の特徴をまとめると、18 個の電子をもち、9 番目の軌道まで電子が詰まっている。この分子では、8 番目の軌道エネルギーと 9 番目の軌道エネルギーが同じであることから、縮重した 2 つの軌道 Ψ_8 と Ψ_9 の両方が HOMO である。軌道エネルギーは 9 番目の値まで負になっていて、イオン化させるのに最も容易な電子は Ψ_8 と Ψ_9 につまっている電子である。LUMO は 10 番目で外から余分な電子を受け入れやすい軌道である。

HOMO, LUMO の絵から、これら 3 つの MO の形を簡単に描写してみると次のようになる。

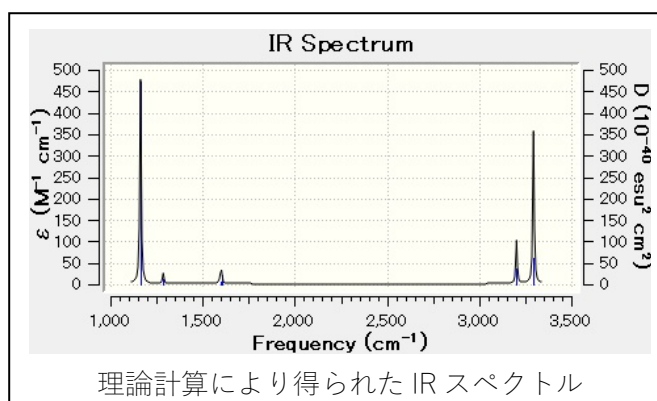


フッ化メチルの HOMO, LUMO

HOMO Ψ_8 と Ψ_9 は F の非結合性軌道 (lone pair orbital) であり、親電子的試剤の攻撃を受けやすいのは、ハロゲン原子上であることを示している。LUMO Ψ_{10} は C-H 結合部分に反結合性を持ち、S_N2 反応の際に、炭素の後ろ側から電子を受け入れることによって、C-F 結合を切るために重要な役割を果たしていることがわかる。



また IR スペクトルも見積もることができ、実験との比較ができる。実験値は米国 NIST にある Chemistry WebBook⁷ を参照すると得られる。理論結果のピーク的位置は、ほぼ実験値のピーク的位置を再現している。ただし、実験条件により若干異なる。



5. 参考文献

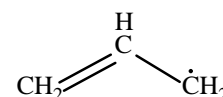
1. Roger Nix, “An Introduction to Molecular Orbital Theory” PDF file stored in Moodle, see the web-site of Shinkoh NANBU.
2. 福井謙一 化学反応と電子の軌道 丸善株式会社
3. 入門 vi オライリー・ジャパン オーム社あるいは,
<https://net-newbie.com/linux/commands/vi.html>
4. 原田義也 基礎化学選書 「量子化学 1 及び 2」 裳華房
5. Szabo & Ostlund 新しい量子化学 -電子構造の理論入門（上） 東京大学出版会
6. Gaussian 16, Revision A.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
7. NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>)

4. 計算化学 A 「単純ヒュッケル法における演習と実習」 予習レポート提出日： _____

実験者	学生番号：	氏名：
実験グループ		

1. アリルラジカル (allyl radical) は、炭素-炭素二重結合(C=C)に近接する炭素の 2p 軌道に電子をもつ共役 π 電子系である。

(1) Hückel 近似に基づき永年行列式を決定し、その永年行列式を解け。さらに、三つの分子軌道を決定せよ。



アリルラジカル

2. ホルムアルデヒド (formaldehyde) は、異核二原子を含む不飽和炭化水素系である。
(テキスト 12-14 ページを参照)

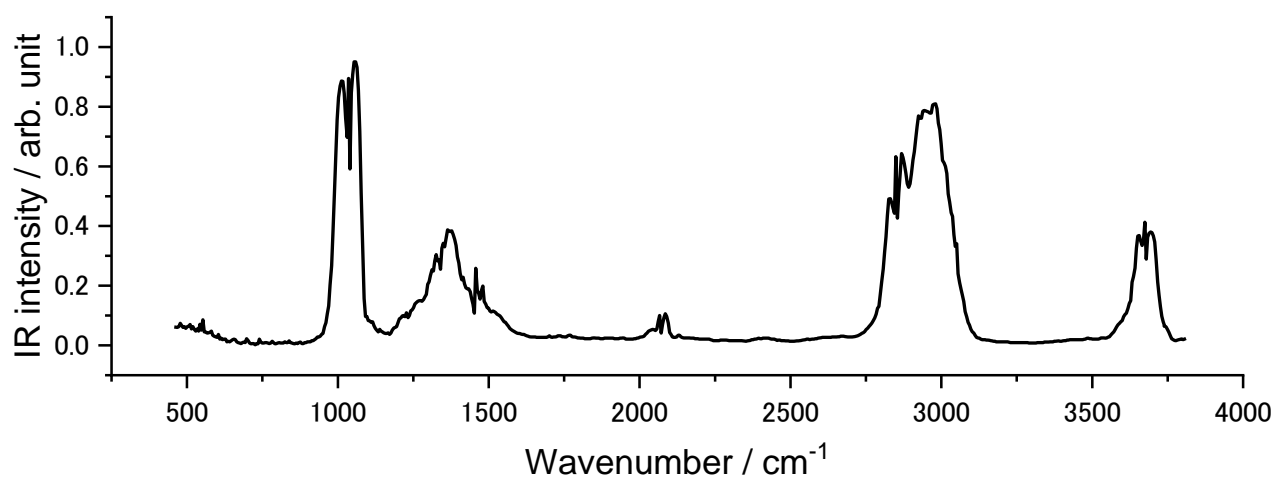
(1) Hückel 近似に基づき永年行列式を決定し、その永年行列式を解け。さらに、二つの分子軌道を決定せよ。

5. 計算化学 B 「非経験的分子軌道法における使い方と実習」 予習レポート提出日： _____

実験者	学生番号：	氏名：
実験グループ		

1. N 個の原子からなる非直線分子の基準振動モードの数は幾つか。また，メタノール分子の場合は幾つか。
2. メタノール分子の振動エネルギー準位をテキストの参考文献 8 より検索しなさい。
 - (1) 下記の図にある「実験により観測されたメタノール分子の気相における赤外吸収スペクトル」のピークに対する帰属を行え。

例， 1000 cm^{-1} 付近の二つのピークは， 1033 cm^{-1} の CO str (CO 伸縮振動) と 1060 cm^{-1} の CH_3 rock (CH_3 ロッキング振動) が近接して出現している。
 - (2) 帰属が出来ないピークがある場合は，その理由を考察せよ。



実験により観測されたメタノール分子の気相における赤外吸収スペクトル

4. 計算化学 A「単純ヒュッケル法における演習と実習」

レポート提出日： _____

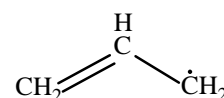
実験者	学生番号：	氏名：
実験グループ		

実験日

1 回目 年 月 日 曜日
 2 回目 年 月 日 曜日

1. アリルラジカル (allyl radical) は、炭素-炭素二重結合(C=C)に近接する炭素の 2p 軌道に電子をもつ共役 π 電子系である。

(1) Hückel 近似に基づき永年行列式を決定し、その永年行列式を解け。さらに、三つの分子軌道を決定せよ。



(2) 上記より得られた軌道エネルギーおよび分子軌道に対し、本実習で使う Hückel 法に基づく計算化学プログラム huckel を用いて得た値の一致を確認せよ。さらに、 π 分子軌道エネルギー相関図を作成せよ。

アリルラジカル

2. ホルムアルデヒドは、異核二原子を含む不飽和炭化水素系である。(テキスト 12-14 ページを参照)

(1) Hückel 近似に基づき永年行列式を決定し、その永年行列式を解け。さらに、二つの分子軌道を決定せよ。

(2) 上記より得られた軌道エネルギーおよび分子軌道に対し、本実習で使う Hückel 法に基づく計算化学プログラム huckel を用いて得た値の一致を確認せよ。

(3) 得られた HOMO および LUMO から、分子の電子供与体としての反応性および電子受容体としての反応性を議論せよ。

3. 3.6 節のレポートの助言に従い、幾つかの分子系について調査および比較を行ってみよう。また、すべての Hückel 計算の結果を添付すること。

5. 計算化学 B 「非経験的分子軌道法における使い方と実習」

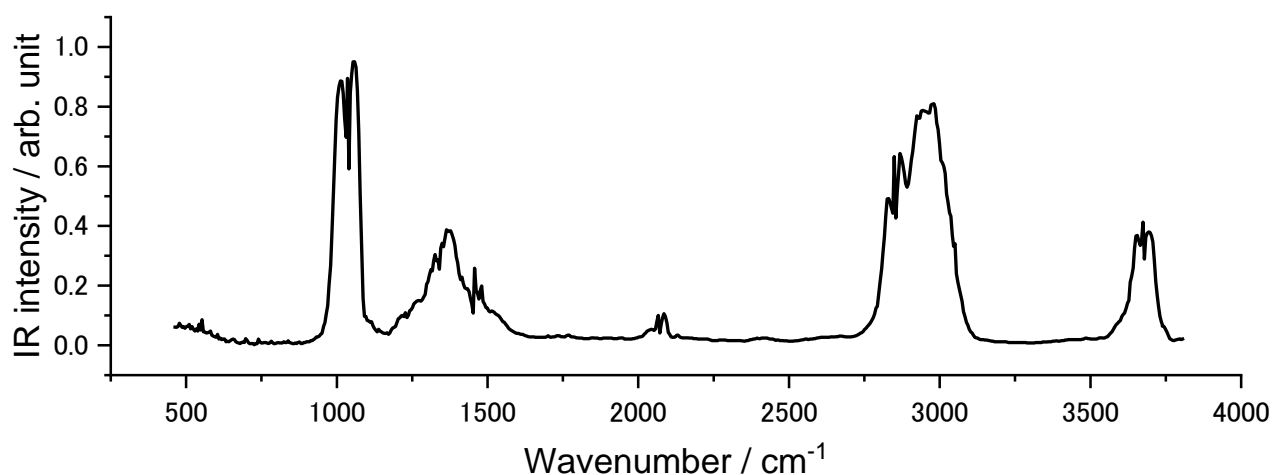
レポート提出日： _____

実験者	学生番号：	氏名：
実験グループ		

実験日

1 回目 年 月 日 曜日
 2 回目 年 月 日 曜日

1. 下図は実験により観測されたメタノール分子の赤外吸収スペクトルである。量子化学計算を実施し、下記のスペクトルに現れる複数のピークが、メタノール分子のどの振動モードに対応する帰属しなさい。
2. 上記の結果を踏まえ、実験結果と理論計算結果の比較を議論せよ。特に、ピーク強度および振動固有値において、分子の振動に関するボルツマン分布を仮定し、実験値と理論値の差異について考察せよ。
 (ボルツマン分布については、「アトキンス物理化学(下)第8版 16章 統計熱力学 1: 概念」を参照)



実験により観測されたメタノール分子の気相における赤外吸収スペクトル

3. 4.3 節のレポートの助言に従い、幾つかの分子系について調査および比較を行ってみよう。振動解析の結果と MO の図を添付すること。