

22 章 章末問題

22.1 ナフタレンの求核置換反応が 1 位でおこる理由の有機電子論では説明しにくい。量子化学で計算された HOMO-LUMO の結果から説明せよ。

22.2 量子化学計算の有償ソフト Gaussain (<https://gaussian.com/>)や米国アイオア州立大の Mark Gordon Group が提供している無料ソフト Gamess (<https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>)が使える環境にあるか調べよう。Gaussian とそのグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)は PC 用 (windows, mac)のバイナリーの方が多くのユーザーは使っている。GAMESS は window PC なら cygwin という Linux のエミュレーションソフトを使うとよい。Mac は基本的に linux で動いているのでエミュレーションソフトは必要ない。Gamess の基本的なインストールの方法は数多くの日本語サイトがあるのでそれを参照して欲しい。Win および Mac のバイナリーも配布している。Mark Gordon Group は計算の入出力用の wxMacMolPlt も無償で提供している。

両方のソフトの具体的な使用方法は、「すぐできる 量子化学計算ビギナーズマニュアル」(KS 化学専門書) 武次 徹也(編集), 平尾 公彦(監修) 講談社(2006)に詳しい。

22.3 22.2 で用いた量子化学計算プログラムを用いて以下の WEB サイトにある例題を解け。入力ファイルや出力例も同じファイルにある。

http://www.chem.konan-u.ac.jp/PCSI/web_material/Pchem2/QchemEClecture.pdf

商用ソフトガウシャンの密度汎関数法 DFT(B3-LYP)を使った計算では、多くの基底関数[6-311++g(3df,3pd)]を使ってもノートパソコンで授業時間内に容易に計算できることを指摘しておきたい。

問題の例をあげると、

22.3.1 量子化学計算プログラムで密度汎関数理論(DFT)を使って、真空中の水素原子と水素イオン H^+ の全エネルギーを求め、水素原子のイオン化エネルギーを求めよ。水素原子のスピン多重度はダブルレット $2S+1=2$ である。

スピン多重度： $\uparrow\downarrow$ では $S=0$ となるので $2S+1=1$ のシングレットである。

\uparrow では $S=1/2$ となるので $2S+1=2$ のダブルットである。 $\uparrow\uparrow$ では、 $S=1$ となるので $2S+1=3$ のトリプレットである。

22.3.2 量子化学計算プログラムで密度汎関数理論(DFT)を使って、真空中の水素原子と水素アニオン H^- の全エネルギーを計算し、水素原子の電子親和力を求めよ。その結果を実験と比較せよ。水素アニオンのスピン多重度はシングレット $2S+1=1$ である。

22.3.3 量子化学計算プログラムで密度汎関数理論(DFT)を使って、真空中の酸素原子の全エネルギーが最も低い基底状態のスピン多重度を求めよ。また、最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)を求め図示せよ。

22.3.4 量子化学計算プログラムで密度汎関数理論(DFT)を使って、真空中の酸素カチオンの全エネルギーが最も低い基底状態のスピン多重度を求め、22-3-3の結果を使いイオン化エネルギーを求め、実験結果と比較せよ。

22.3.5 酸素アニオンの全エネルギーを計算し電子親和力を求めよ。また、実験結果と比較せよ。

22.3.6 H_2 分子、 O_2 分子、 CO_2 分子、 H_2O 分子の構造を最適化せよ。 H_2O 分子の場合は直線上の分子から構造最適化を開始するとどうなるか調べよ。[ガウシヤンの option, opt]

22.3.7 22.3.6 で最適化された分子の全エネルギーと原子の全エネルギーから、原子から分子を構成した時の安定化エネルギーを求めよ。スピン多重度も考慮すること。また、実験結果と比較せよ。

22.3.8 構造最適化されたそれぞれの分子の原子間距離、結合角をもとめ、実験結果と比較せよ。

22.3.9 各原子の電荷と分子がもつ双極子モーメントを静電ポテンシャル法から求めよ。[ガウシャン option, pop=chelpg]

22.3.10 それぞれの分子の最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)を求め図示せよ。

22.3.11 直線上の CO₂分子と折れ曲がった構造の H₂O 分子の赤外振動スペクトル(振動数, 強度)を計算し実験結果と比較せよ。ラマン振動スペクトル(振動数, 強度)を求め, 実験結果と比較せよ。[ガウシャン option, freq=raman]

22.3.12 1,3-ブタジエンとエチレンの紫外可視吸収スペクトルを TD-DFT 法で求め, 実験結果と比較せよ [ガウシャン option, td=(nstates=20)]

22.3.13 メタン, エチレンについて, まず構想最適化を行い, その後 H-NMR の化学シフトを TMS 基準で求めよ。例えば, Gauge-Independent atomic orbitals(GIAO)法を用いて求めよ。[ガウシャン option, nmr=(giao,spinspin)オプション]

22.3.14 Li⁺, Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻の水和エンタルピーを計算し実験結果と比較せよ。まず真空中のそれぞれのイオンの全エネルギーを求める(A)。次に, 溶媒としての水は無構造誘電体とみなし IEPCM 法等で水中のイオンの全エネルギーを求める(B)。B-A がこのモデルにおける溶媒エンタルピーとなる。
[ガウシャン option, scrf=(iefpcm,solvent=water)]

22.3.15 化学便覧等に掲載されている実験値より, 水和エンタルピーと水和エンタルピーの値の大きさを比較し, ギブズエネルギーへの寄与を議論せよ。