

Jmol 版分子構造・分子振動データ集の公開

総合情報基盤センター 教授 木原 寛
(株) テンキューブ研究所 千田 範夫

約 500 種の分子について、B3LYP 法により 6-31G(d)基底関数を使用して得た分子の最適化構造と分子振動に関するデータを Web サイトに公開した。Jmol を利用し、分子構造及び分子振動のアニメーションを Web ページ上で直接表示し、インタラクティブに操作することが可能である。

キーワード：分子モデル、分子振動、振動スペクトル、赤外、ラマン、計算化学、Jmol

1 はじめに

化学の研究・教育において、分子モデルは分子の構造や立体化学などを視覚化して深く理解するために極めて重要な役割を担っている。現在では、分子モデルの利用は PC による表示が主流となっている。著者らは、先に半経験的分子軌道法計算により構造最適化した有機化合物の分子構造データ集を作成し、Jmol による分子軌道の表示機能を組み込んで公開した。^{1) 2)}

赤外スペクトルは古くから対象物の分子構造や状態を知るために使用され、とくに有機化合物の構造決定によく利用されている。赤外スペクトルやラマンスペクトルは振動準位間のエネルギー遷移によって観測されるが、最近では計算により吸収位置と強度をかなりの精度で予測できるようになった。分子構造と計算により求めた振動スペクトルや振動モードの間の関係を可視化して提供することは化学の学習にとって有用であると考え、分子振動データ集を作成し、Jmol によるアニメーション表示機能を組み込んで公開した。³⁾

2 分子構造・分子振動データ集の作成

2.1 分子構造・分子振動データ集の概要

先に作成した分子構造データ集のうちから、原子数の多い芳香族化合物や糖類を除いた基本的な骨

格を選び、さらに気体分子などの簡単な無機化合物を加えた約 500 の分子を対象とした。メニューはツリー状の構成とし、分子構造データ集の場合と同様に「有機化合物構造式インデックス」⁴⁾ に従って化合物を分類し、全体を約 200 の項目に分けた。



図1 分子振動データ集のメニュー画面

メニューの各化合物の行には、英語名に加えて和名及び分子式を併記した。データベースによる検索機能は備えていないが、系統的な分類に基づく配列としているため、目的の化合物を探し出すのは容易である。また、Google などの Web 検索機能を利用することも可能である。

a: 鎖式化合物 Aliphatic Compounds			
a3: アルコール Alcohols			
a3-1 一価アルコール Monohydric Alcohols			
a3-1-1 飽和アルコール Saturated Alcohols			
登録コード	分子式	化合物名	英語名
a0001	CH ₄ O	メタノール、メチルアルコール	Methanol, Methyl alcohol
a0003	C ₂ H ₆ O	エタノール、エチルアルコール	Ethanol, Ethyl alcohol
a0006	C ₃ H ₈ O	1-プロパノール、プロピルアルコール	1-Propanol, Propyl alcohol
a0007	C ₃ H ₈ O	2-プロパノール、イソプロピルアルコール	2-Propanol, Isopropyl alcohol

図2 項目内メニューの例 (鎖式飽和アルコール)

2.2 分子構造・分子振動データ集の作成方法

分子振動の計算には、比較的実験値に近い値が得られると評価されている密度汎関数法の B3LYP 法を用いた。⁵⁾ Mopac 2009⁶⁾ プログラムを利用して PM6 法により求めた最適化構造を初期構造とし、Gaussian 03 プログラム⁷⁾ を利用して B3LYP 法⁸⁾ により 6-31G(d)基底関数を使用して構造最適化と振動計算を実行した。その際、Jmol⁹⁾ で読み込む際に要する時間をできるだけ短縮するため、ファイルサイズが小さくなるよう構造最適化計算と振動計算をそれぞれ別のジョブとして実行した。

構造最適化後の出力ファイルから振動計算用のデータファイルを作成するには、Winmostar¹⁰⁾ の機能を利用した。構造最適化と振動計算を連続的に実行するためのバッチファイルの出力には、Tiny Basic¹¹⁾ を利用してプログラムを作成した。また、振動計算の結果の出力ファイルを読み込んで、図3下部に示すような振動スペクトルの図を表示し、GIF や JPEG 形式のファイルとして保存する機能を新たに開発し、Winmostar に追加した。¹²⁾

3 分子構造・振動データ集の使い方

3.1 分子構造の表示

Web サイトにアクセスし、図2に示す小項目のメニューで、該当する化合物の登録コードをクリックすると、図3に示すような画面が表示される。¹³⁾

ウィンドウ中央のプルダウンメニューから、"Wireframe"、"Stick"、"Bold Stick"、"Ball and Stick"、"Spacefilling"のいずれかを選んで分子

モデルの種類を変更することができる。また、右下の Jmol のロゴをクリックして Jmol メニューを表示し、"Style - Scheme" から分子モデルの種類を指定することもできる。

Jmol による分子振動の表示 Presentation of Molecular Vibration by Using Jmol

エタノール、エチルアルコール Ethanol, Ethyl alcohol C₂H₆O

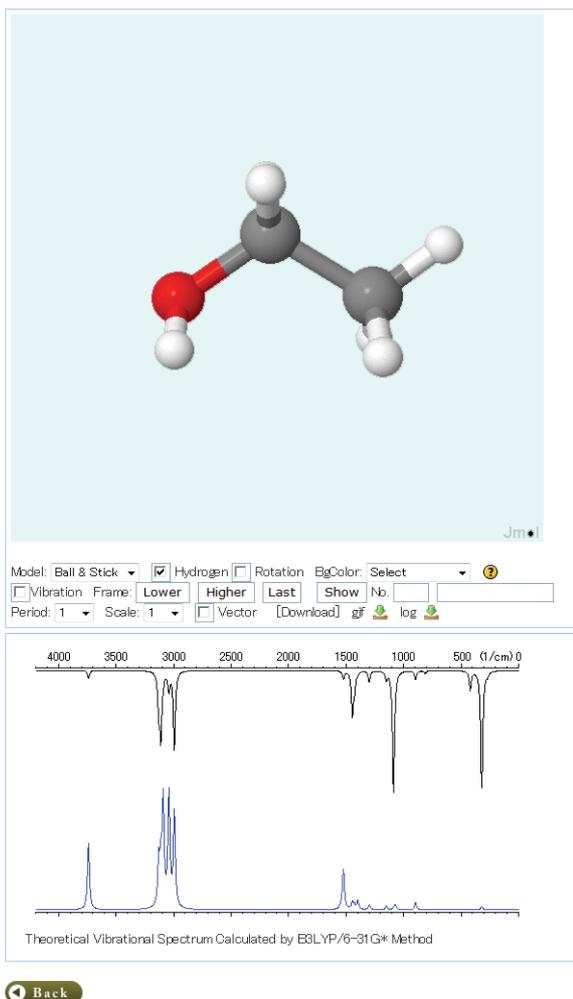


図3 分子構造・振動データ集の表示例

"Stick"を選択して表示した例と"Spacefilling"を指定して表示した例を図4に示す。

マウス操作により、分子モデルの移動、回転、拡大・縮小が可能である。Help ボタンをクリックすると、マウス操作などに関する概略の情報を知ることができる。Jmol メニューの詳細については別稿を参照されたい。¹⁴⁾

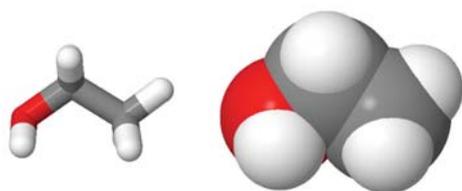


図4 Stick及びSpacefillingモデルによる表示例

3.2 分子振動の表示

Web ページの画面中央に表示される制御用ボタンにより、振動のアニメーションの表示やベクトル表示を簡単に行うことができるよう工夫した。メニューやボタンは、Jmol に含まれるライブラリ Jmol.js を利用し JavaScript で記述して作成した。



図5 Jmol.js を利用して作成した制御用ボタン

メニュー中段の Vibration をチェックすると、振動のアニメーションが表示される。



対象とする振動の指定はボタンにより行う。[Lower]ボタンをクリックすると現在より一つ低波数側の吸収に、[Higher]ボタンをクリックすると高波数側に移動する。[Last]ボタンをクリックすると初期状態に戻り最も高波数側の吸収が選択される。なお、図6に示すように、Jmol メニューから Model 番号を選んで、対象とする振動を直悦指定すること

もできる。

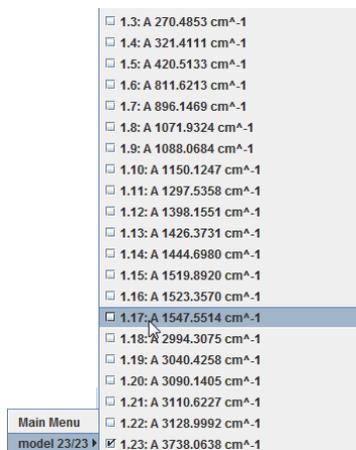


図6 Jmol.メニューからの振動の選択



[Show]ボタンをクリックすると、現在対象としている振動の番号と波数が表示される。[Lower]ボタンや[Higher]ボタンをクリックした際に、表示は自動的に更新されないため注意する必要がある。ここで表示されている波数は B3LYP/6-31G(d)法による計算値であるため、実験値と比較する際は、スケールリングファクターの値 0.9613 を掛けて補正する必要がある。



[Period]は画面上で表示される振動の周期(秒)を指定し、[Scale]は画面上で表示される振動の振幅の相対的な大きさを指定する。

図7に水分子の非対称伸縮振動のアニメーション

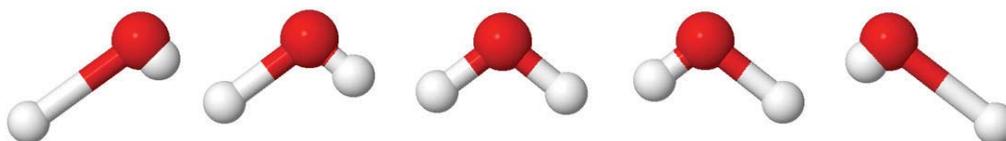


図7 水分子の非対称伸縮振動アニメーションのスナップショット

ンの様子を示す。

[Vector]をチェックすると、各原子の位置に振動の方向と大きさを示すベクトルが表示される。

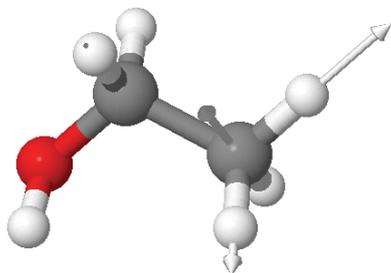


図8 分子振動のベクトル表示の例

3.3 分子軌道の表示

ウィンドウ下部のボタンをクリックすると、振動計算に用いた Gaussian プログラムの入力データファイル及び計算結果のファイルをダウンロードすることができる。

[Download] gif  log 

メニューが煩雑になるため、今回作成した「分子構造・振動データ集」の Web サイトには、分子軌道を表示する機能が組み込まれていない。そのため、Web サイト上で直接分子軌道を表示することはで

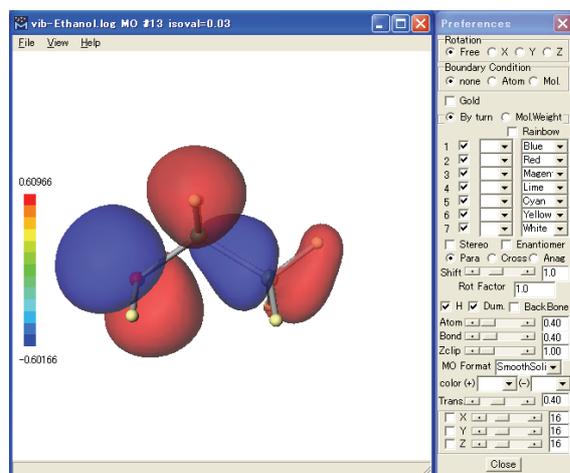


図9 Winmostar によるエタノールの HOMO の表示

きないが、ダウンロードして保存したファイルを Winmostar などを読み込むことにより、分子構造や分子振動だけでなく分子軌道を表示することができる。Winmostar を利用して分子軌道を表示した例を図9に示す。

4 おわりに

化学や薬学の教育において、直接目に見えない分子の構造やそれらの電子状態を可視化することは、学習者の理解を助けるために極めて有効であることが指摘されている。本データ集を利用することにより、多くの有機化合物の立体構造や分子振動を手軽に可視化することができるだけでなく、提供されたデータファイルを利用してさらに高度な計算を行うことにより、学習者が化合物の化学的性質や反応性などについてより深く考察することができるようになるものと期待される。

参考文献及び注

- 1) 木原 寛, 長尾輝夫, "Jmol 版分子構造・分子軌道データ集の公開", 富山大学総合情報基盤センター広報, 7, 50-52 (2010)
- 2) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/>
- 3) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/>
- 4) 益子洋一郎・畑一夫・竹西忠男, 「有機化合物構造式インデックス」, 丸善 (1973)
- 5) James B. Foresman and AEleen Frisch, "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods Second edition", p.61, Gaussian Inc. (1996)
- 6) MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net> (2008).
- 7) Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A.

- Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 8) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993);
P. J. Stephens, F. J. devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frish, *J. Chem. Phys.*, **98**, 11623 (1994);
 - 9) Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
 - 10) 千田範夫, "分子計算支援システム Winmostar の開発", 出光技報, **49**, 1, 106-111 (2006)
 - 11) 竹内照雄: <http://www2.cc.niigata-u.ac.jp/~takeuchi/tbasic/index.html>
 - 12) 千田範夫: <http://winmostar.com/>
 - 13) 利用に当たっては、Java ランタイム環境が必要である。
 - 14) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/soft/jmol/>