

# 教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (2)

岡山理科大学 理学部 化学科 坂根弦太

gsakane@chem.ous.ac.jp

## 1. はじめに

限られた講義時間内で学生が、何の予備知識もなしに、いきなり周期表元素の原子軌道や、教科書に掲載されている様々な分子の分子軌道を自ら計算して、原子・分子軌道のエネルギー準位を知り、原子・分子軌道の三次元的な分布状況を確認することができる“教育用分子軌道計算システム eduDV”を開発[1]、整備し[2]、GUIでの動作を実現[3-4]、さらに開発を続け[5]、最新版のプログラム一式[6]とマニュアル[7]、および論文[8]を一般公開している。eduDV、および結晶構造、電子・核密度等の三次元データ可視化プログラム VESTA を含んだ“DV-X $\alpha$ 法のための統合支援環境” [4]は、eduDV[1-8]、DV-X $\alpha$ 法[9-11]、秀丸エディタ[12]、DV-X $\alpha$ 法計算支援環境[13]、VESTA[14-15]から構成されており、教育・研究目的ではほぼ無償で（秀丸エディタのみシェアウェア、ただし金銭的に難儀している学生の方（学校内設置のパソコンで学生の方が使用する場合もOK）には秀丸エディタフリー制度（アカデミックフリー個人・アカデミックフリー団体）がある）全ての環境を構築することができる。岡山理科大学情報処理センターの学生実習用パソコンの全てに eduDV、DV-X $\alpha$ 法、秀丸エディタ、DV-X $\alpha$ 法計算支援環境、VESTA がインストールされており、基礎化学・無機・量子化学系の講義・実習で活用できる。

現在のところ、理学部化学科の1年次前期必修科目“コンピュータ入門 I”（担当：坂根、畠山）、2年次後期選択科目“無機化学 III”（担当：坂根）、大学院理学研究科化学専攻科目“錯体化学 II”（担当：坂根）でこの eduDV、VESTA を含んだ GUI ベースの“DV-X $\alpha$ 法のための統合支援環境”を利用している。

教育用分子軌道計算システム eduDV は、分子の形（点群）を選び、必要最低限の情報（分子を構成する原子の原子番号、原子間距離、原子間角度）を会話形式で入力するのみで、DV-X $\alpha$ 分子軌道法プログラムを実行するのに必要な入力ファイル（F01, F25, F05）が準備され、マリケン・ポピュレーション・アナリシスを使ったセルフ・コンシステントな方法（セルフ・コンシステント・チャージ法）で各原子軌道の電子数がセルフ・コンシステントになるまで繰り返し計算が行われ、計算が収束したのち、各分子軌道のエネルギー固有値の表（F08E）を出力し、引き続いてそれぞれの分子軌道が、どのような原子軌道から構成されているかを調べるポピュレーション解析プログラム（POPANL）、各原子の有効電荷（Net Charge）を求めるプログラム（NETC）、原子間の共有結合性の強さの目安となる有効共有結合電荷（Bond Overlap Population）を計算するプログラム（BNDODR）、F08E のそれぞれの分子軌道の成分を図示するプログラム（LVLSHM）、HOMO-LUMO 近傍の分子軌道間のエネルギー差（単位：eV）を計算して波数（単位：cm<sup>-1</sup>）および波長（単位：nm）に変換するプログラム（HLGAPS）、全分子軌道および電子密度、静電ポテンシャルについて、VESTA で読めるデータファイルを作成するプログラム（CONTRDALL）などの周辺プログラムが全自動で実行される。ユーザ（学生）は、あとは VESTA で任意の分子軌道の波動関数等値曲面図、分子の中での電子の僅かな偏りが俯瞰できる静電ポテンシャルマップなどを三次元可視化して、自由に拡大・縮小、回転させながら手に取るように眺める事ができる。

化学の講義・実習に eduDV を用いる場合、まずは単原子（原子軌道）を取り扱い、量子数（主量子数、方位量子数、磁気量子数）と軌道の三次元的形状を理解・記憶するところから始まり、二番目に水素分子( $\text{H}_2$ )、窒素分子( $\text{N}_2$ )、酸素分子( $\text{O}_2$ )などの等核二原子分子の分子軌道 ( $D_{\infty h}$  対称) を取り上げ、結合性分子軌道と反結合性分子軌道の形状（位相）の違い、常磁性分子と反磁性分子の違い（スピン量子数）などを学習する。三番目に一酸化炭素分子( $\text{CO}$ )などの異核二原子分子 ( $C_{\infty v}$  対称) を計算し、異なる原子軌道（基底関数）の線形結合で形成される分子軌道の本質を学生は実感する。そのあとは身近な小分子、例えばアセチレン分子 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $D_{\infty h}$  対称)、水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $C_{2v}$  対称)、アンモニア分子 ( $\text{NH}_3$ ,  $C_{3v}$  対称)、ベンゼン分子 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $D_{6h}$  対称)、メタン分子 ( $\text{CH}_4$ ,  $T_d$  対称)、六フッ化ウラン分子 ( $\text{UF}_6$ ,  $O_h$  対称)などを次々と計算し、分子の形状、点群、分子軌道の多様性を知ることになる。

様々な分子の分子軌道を計算した際、多種多様な結合の比較が興味深い。水分子の O-H 結合、アンモニア分子の N-H 結合、メタン分子の C-H 結合などはいわゆる単結合、ベンゼン分子の C-C 結合は共役系 1.5 重結合、アセチレン分子の  $\text{C}\equiv\text{C}$  結合は 3 重結合などと呼ばれているが、それらは原子間の共有結合性の強さの目安となる有効共有結合電荷(Bond Overlap Population)を計算するプログラム(BNDODR)の出力(BN8)を読みとることで結合の強さを比較検討できるし、さらに HOMO 近傍の電子占有分子軌道の三次元的形状を VESTA で読みとることにより、より具体的に結合の正体を突き止める事ができる。限られた講義・実習時間内で、身近な分子の電子状態を eduDV+ DV- $X\alpha$ 法計算支援環境を GUI として DV- $X\alpha$ 法で計算し、計算結果（数値、三次元的な画像）を出力できることは教育的価値（効果）が高い。

化学の教科書で言われている単結合、共役系 1.5 重結合、二重結合、三重結合などは、通常、教科書では定性的な図（結合性分子軌道の数と形状）で説明されているが、実際には例えば同じ単結合といえども結合の強さは同一ではない。単結合を有する異なる分子をそれぞれ電子状態計算すれば、すべての有効共有結合電荷が 1.0 となるわけではなく、例えば 0.65 であったり、0.72 であったりと、様々な程度の有効共有結合電荷が算出され、結合の強さは具体的に比較検討できる。VESTA で結合性分子軌道を三次元可視化し、その分子軌道が、どのような原子軌道から構成されているかを調べるポピュレーション解析プログラム (POPANL) の出力(F08P)を読みとれば、結合の定量的な本質を見極める事ができる。

そうは言っても、単結合、共役系 1.5 重結合、二重結合、三重結合という定性的な分類は、化学結合の分類としては有意である。それぞれの結合を有する身近で代表的な分子の電子状態を計算、その結合を深く理解する事は教育的価値が高い。化学でこれらの結合の分類がもっとも多く出現するのは、有機化学の炭素-炭素間結合であろう。炭素-炭素結合における単結合、共役系 1.5 重結合、二重結合、三重結合を有する代表的な分子としては、単結合はエタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $D_{3d}$  対称)、共役系 1.5 重結合はベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $D_{6h}$  対称)、二重結合はエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $D_{2h}$  対称)、三重結合はアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $D_{\infty h}$  対称)であり、これらが最も単純なものであろう。多くの有機化学・量子化学の教科書でもこれらの分子が取り扱われている。

これまでの eduDV では、ベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $D_{6h}$  対称)、アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $D_{\infty h}$  対称)は計算できていたものの、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $D_{3d}$  対称)、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $D_{2h}$  対称)は計算できなかった。

そこで今年度は、eduDV で計算可能な分子形状の項目を一つ増やし（現在 20 種類であったものを 21 種類に拡張し）、エチレンに代表される  $A_2B_4$  型 ( $D_{2h}$  対称) 分子の計算を可能とするべく、Fortran 77 言語を用いてコーディングし、新たなソースコードを完成させた。その結果、炭素-炭素間が 1.5 重結合（ベンゼン）、二重結合（エチレン）、三重結合（アセチレン）の各分子を講義で取り扱えるようになった。

エタンに代表される  $A_2B_6$  型 ( $D_{3d}$  対称) 分子については、来年度にプログラミングする予定である。

## 2. 開発環境

情報処理センターより貸与されたノートパソコン (東芝 Dynabook SS 2010 DS86P/2, CPU: Mobile Intel Pentium III 866 MHz, RAM: 256 MB, OS: Windows 2000 Service Pack 4) に Open Watcom Fortran77 compiler (Version 1.9)[16]をインストールした環境を用いた。

## 3. ソースコード

エチレン型  $A_2B_4$  型 ( $D_{2h}$  対称) 分子に関するソースコードとして、マニュアル(ステップバイステップ) 実行版プログラム `d2h24`, ノンスピン全自動実行版プログラム `d2h24n`, スピン版全自動実行版プログラム `d2h24s` の3本を作成したが、紙面の都合上、ここではノンスピン全自動実行版 `d2h24n` のみ掲載する。

## 3-1. 【c:¥dvxa¥scat¥d2h24n.f】 Fortran 77 ソースコード

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----
c=====
c d2h24n (D2h symmetry, A2B4 type Molecule (e. g. C2H4),
c                                     symOrb NON-SPIN version )
c 2011.02.16 Version 1.0 Sakane, Genta
c ( Department of Chemistry, Okayama University of Science, Japan )
c=====
      program d2h24n
      real*8 a(6,3), b(6,3), bohr, aaadis, abdis, baadis, babdis, az, bz, ax, bx
& , pi, rad, dbabang, rbabang, hfaadis, hfbaadis, hfdbabang, hfrbabang
      integer z(6), n(6)
      open (unit=07, form='formatted', status='unknown',
&         access='sequential', file='d2h24n.out')
      open (unit=08, form='formatted', status='unknown',
&         access='sequential', file='f01')
      bohr=0.5291772108
      pi=3.1415926535
      rad=180/pi
      write(*,1010)
10 write(*,1020)
      read(*,*) z(1)
      if(z(1).le.0) then
      write(*,1510)
      write(*,1520)
      write(*,1530)
      go to 10
      else
      go to 20
      end if
20 if(z(1).gt.94) then
      write(*,1510)
      write(*,1520)
      write(*,1530)
      go to 10
      else

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----
    go to 30
    end if
30 write(*, 1030)
    read(*, *) z(3)
    if(z(3).le.0) then
        write(*, 1510)
        write(*, 1520)
        write(*, 1530)
        go to 30
    else
        go to 40
    end if
40 if(z(3).gt.94) then
    write(*, 1510)
    write(*, 1520)
    write(*, 1530)
    go to 30
else
    go to 50
end if
50 write(*, 1040)
    read(*, *) aaadis
    write(*, 1050)
    read(*, *) aabdis
60 write(*, 1060)
    read(*, *) dbabang
    if(dbabang.le.0) then
        write(*, 1610)
        write(*, 1620)
        write(*, 1630)
        go to 60
    else
        go to 70
    end if
70 if(dbabang.ge.180) then
    write(*, 1610)
    write(*, 1620)
    write(*, 1630)
    go to 60
else
    go to 80
end if
80 baadis=aaadis/bohr
    babdis=aabdis/bohr
    hfaadis=aaadis/2
    hfbaadis=baadis/2
    rbabang=dbabang/rad
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----
hfdbabang=dbabang/2
hfrbabang=rbabang/2
z(2)=z(1)
z(4)=z(3)
z(5)=z(3)
z(6)=z(3)
n(1)=1
n(2)=1
n(3)=2
n(4)=2
n(5)=2
n(6)=2
ax=aabdis*sin(hfrbabang)
az=aabdis*cos(hfrbabang)
bx=babdis*sin(hfrbabang)
bz=babdis*cos(hfrbabang)
a(1,1)=0
a(1,2)=0
a(1,3)=hfaadis
a(2,1)=0
a(2,2)=0
a(2,3)=-hfaadis
a(3,1)=0
a(3,2)=ax
a(3,3)=hfaadis+az
a(4,1)=0
a(4,2)=-ax
a(4,3)=hfaadis+az
a(5,1)=0
a(5,2)=ax
a(5,3)=-hfaadis-az
a(6,1)=0
a(6,2)=-ax
a(6,3)=-hfaadis-az
b(1,1)=0
b(1,2)=0
b(1,3)=hfbaadis
b(2,1)=0
b(2,2)=0
b(2,3)=-hfbaadis
b(3,1)=0
b(3,2)=bx
b(3,3)=hfbaadis+bz
b(4,1)=0
b(4,2)=-bx
b(4,3)=hfbaadis+bz
b(5,1)=0
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----
      b(5, 2)=bx
      b(5, 3)=-hfbaadis-bz
      b(6, 1)=0
      b(6, 2)=-bx
      b(6, 3)=-hfbaadis-bz
      write(7, 3010)
      write(7, 3020)
      write(7, 3030)
      do 101 i=1, 6
      write(7, 1000) b(i, 1), b(i, 2), b(i, 3), n(i)
101  continue
      write(8, 2010)
      do 201 i=1, 6
      write(8, 2020) z(i), n(i), a(i, 1), a(i, 2), a(i, 3)
201  continue
      write(8, 2030)
      write(8, 2040)
      write(8, 2030)
      write(8, 2050)
      write(8, 2060)
      write(8, 2070)
      write(8, 2080)
      go to 204
202 write(*, 1001)
203 write(*, 1002)
204 stop
1000 format(3d20.10, i5)
1001 format(' *** Read Error ***')
1002 format(' *** Data Not Found ***')
1010 format(/, ' *** Program D2h24(symOrb version)', /, ' *** for A2B4 type
      &molecule (e. g. C2H4)')
1020 format(/, 3x, ' Input Atomic Number (Z) (1 < Z < 94) of Central Atom A
      &, Z = ? ', $)
1030 format(/, 3x, ' Input Atomic Number (Z) (1 < Z < 94) of Terminal Atom
      &B, Z = ? ', $)
1040 format(/, 3x, ' Input Distance(angstrom), A - A = ? ', $)
1050 format(/, 3x, ' Input Distance(angstrom), A - B = ? ', $)
1060 format(/, 3x, ' Input Angle(degree) ( 0 deg.< Angle < 180 deg.), B-A-B
      & = ? ', $)
1510 format(/, ' *****')
1520 format(' *** Error *** Atomic Number (Z) (1 < Z < 94) ***')
1530 format(' *****', /)
1610 format(/, ' *****')
1620 format(' *** Error *** B-A-B ( 0 deg.< Angle < 180 deg.)')
1630 format(' *****', /)
2010 format(' | Z ||NEQ|| X || Y || Z |')
2020 format(2x, i3, 1x, i4, 3(f10.5))
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----

```

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7--
2030 format('-----')
2040 format(' |NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1')
2050 format(' 0 Unit (0:angstrom 1:atomic)')
2060 format(' 0 Spin (0:non-spin 1:spin )')
2070 format(' 0 M.P. (0:No 1:Yes )')
2080 format(' 20000 Sample Point ( <100000, =0 autoset )')
3010 format(' 8')
3020 format(' 1 1 1 1 1 1 1 1')
3030 format(' 1 1 1 1 1 1 1 1')
end
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7--

```

3-2. 【c:¥dvxa¥lscat¥d2h24n. bat】Open Watcom コンパイル実行ファイル (makefile)

```

-----1-----2-----3-----+
wfl386 /quiet /nowarnings d2h24n. f
-----1-----2-----3-----+

```

3-3. 【c:¥dvxa¥data¥d2h24】対称軌道ファイル (実数型球面調和関数の線形結合)

```

-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8-----+
16 ag /z^2 D2h
0 2 1
0 1 4.000000 0 2 4.000000
1 2 1
0 1 4.000000 0 2 -4.000000
2 2 1
2 1 4.000000 2 2 4.000000
2 2 1
0 1 4.000000 0 2 4.000000
3 2 1
2 1 4.000000 2 2 -4.000000
3 2 1
0 1 4.000000 0 2 -4.000000
0 4 1
0 3 2.000000 0 4 2.000000 0 5 2.000000 0 6 2.000000
1 4 1
0 3 2.000000 0 4 2.000000 0 5 -2.000000 0 6 -2.000000
1 4 1
-1 3 2.000000 -1 4 -2.000000 -1 5 2.000000 -1 6 -2.000000
2 4 1
2 3 2.000000 2 4 2.000000 2 5 2.000000 2 6 2.000000
2 4 1
0 3 2.000000 0 4 2.000000 0 5 2.000000 0 6 2.000000
2 4 1
-1 3 2.000000 -1 4 -2.000000 -1 5 -2.000000 -1 6 2.000000
3 4 1
2 3 2.000000 2 4 2.000000 2 5 -2.000000 2 6 -2.000000
3 4 1
0 3 2.000000 0 4 2.000000 0 5 -2.000000 0 6 -2.000000
3 4 1
-1 3 2.000000 -1 4 -2.000000 -1 5 2.000000 -1 6 -2.000000
3 4 1
-3 3 2.000000 -3 4 -2.000000 -3 5 2.000000 -3 6 -2.000000
-----1-----2-----3-----4-----5-----6-----7-----8-----+

```

	1	2	3	4	5	6	7	8
8 b1g /xy								
2	2	1						
-2	1	4.000000	-2	2	4.000000			
3	2	1						
-2	1	4.000000	-2	2	-4.000000			
1	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	2.000000
2	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	-2.000000
2	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	2.000000	-2	5	2.000000
3	4	1						
3	3	2.000000	3	4	-2.000000	3	5	2.000000
3	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	2.000000
3	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	2.000000	-2	5	-2.000000
10 b2g /xz								
1	2	1						
1	1	4.000000	1	2	-4.000000			
2	2	1						
1	1	4.000000	1	2	4.000000			
3	2	1						
3	1	4.000000	3	2	-4.000000			
3	2	1						
1	1	4.000000	1	2	-4.000000			
1	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	5	-2.000000
2	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	5	2.000000
2	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	-2.000000	-2	5	-2.000000
3	4	1						
3	3	2.000000	3	4	2.000000	3	5	-2.000000
3	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	5	-2.000000
3	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	-2.000000	-2	5	2.000000
14 b3g /yz								
1	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	-4.000000			
2	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	4.000000			
3	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	-4.000000			
3	2	1						
-3	1	4.000000	-3	2	-4.000000			
0	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	5	-2.000000
1	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	5	2.000000
1	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	5	-2.000000
2	4	1						
2	3	2.000000	2	4	-2.000000	2	5	-2.000000
2	4	1						



	1	2	3	4	5	6	7	8
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	5	-2.000000
2	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	5	2.000000
3	4	1						
2	3	2.000000	2	4	-2.000000	2	5	2.000000
3	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	5	2.000000
3	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	5	-2.000000
3	4	1						
-3	3	2.000000	-3	4	2.000000	-3	5	-2.000000
3	4	1						
8 au /xyz								
2	2	1						
-2	1	4.000000	-2	2	-4.000000			
3	2	1						
-2	1	4.000000	-2	2	4.000000			
1	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	-2.000000
2	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	2.000000
2	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	2.000000	-2	5	-2.000000
3	4	1						
3	3	2.000000	3	4	-2.000000	3	5	-2.000000
3	4	1						
1	3	2.000000	1	4	-2.000000	1	5	-2.000000
3	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	2.000000	-2	5	2.000000
3	4	1						
16 b1u /z								
0	2	1						
0	1	4.000000	0	2	-4.000000			
1	2	1						
0	1	4.000000	0	2	4.000000			
2	2	1						
2	1	4.000000	2	2	-4.000000			
2	2	1						
0	1	4.000000	0	2	-4.000000			
3	2	1						
2	1	4.000000	2	2	4.000000			
3	2	1						
0	1	4.000000	0	2	4.000000			
0	4	1						
0	3	2.000000	0	4	2.000000	0	5	-2.000000
1	4	1						
0	3	2.000000	0	4	2.000000	0	5	2.000000
1	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	-2.000000	-1	5	-2.000000
2	4	1						
2	3	2.000000	2	4	2.000000	2	5	-2.000000
2	4	1						
0	3	2.000000	0	4	2.000000	0	5	-2.000000
2	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	-2.000000	-1	5	2.000000
3	4	1						
2	3	2.000000	2	4	2.000000	2	5	2.000000
3	4	1						

	1	2	3	4	5	6	7	8
0	3	2.000000	0	4	2.000000	0	6	2.000000
3	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	-2.000000	-1	6	2.000000
3	4	1						
-3	3	2.000000	-3	4	-2.000000	-3	6	2.000000
14	b2u /y							
1	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	4.000000			
2	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	-4.000000			
3	2	1						
-1	1	4.000000	-1	2	4.000000			
3	2	1						
-3	1	4.000000	-3	2	4.000000			
0	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	6	-2.000000
1	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	6	2.000000
1	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	6	2.000000
2	4	1						
2	3	2.000000	2	4	-2.000000	2	6	-2.000000
2	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	6	-2.000000
2	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	6	-2.000000
3	4	1						
2	3	2.000000	2	4	-2.000000	2	6	2.000000
3	4	1						
0	3	2.000000	0	4	-2.000000	0	6	2.000000
3	4	1						
-1	3	2.000000	-1	4	2.000000	-1	6	2.000000
3	4	1						
-3	3	2.000000	-3	4	2.000000	-3	6	2.000000
10	b3u /x							
1	2	1						
1	1	4.000000	1	2	4.000000			
2	2	1						
1	1	4.000000	1	2	-4.000000			
3	2	1						
3	1	4.000000	3	2	4.000000			
3	2	1						
1	1	4.000000	1	2	4.000000			
1	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	6	2.000000
2	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	6	-2.000000
2	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	-2.000000	-2	6	-2.000000
3	4	1						
3	3	2.000000	3	4	2.000000	3	6	2.000000
3	4	1						
1	3	2.000000	1	4	2.000000	1	6	2.000000
3	4	1						
-2	3	2.000000	-2	4	-2.000000	-2	6	2.000000

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----+-----8-----+
      symOrb  v2.3d
**  Nsym, Isym1, Jsym1  **

```

```

      8
      1      1      1      1      1      1      1      1
      1      1      1      1      1      1      1      1

```

D2h with angular momentum= {{0, 3}, {0, 3}}

Number of atoms= 6

Equivalent atoms

a01 a02

a03 a04 a05 a06

Positions of atoms

```

0  0          Hold[1.26517]    1
0  0          -Hold[1.26517]  2
0  Hold[1.79046] Hold[2.272]   3
0  -Hold[1.79046] Hold[2.272]  4
0  Hold[1.79046] -Hold[2.272]  5
0  -Hold[1.79046] -Hold[2.272] 6

```

D2h Positions of atoms

```

6
      0.0000000000      0.0000000000      1.2651700000      1      1
      0.0000000000      0.0000000000     -1.2651700000      1      2
      0.0000000000      1.7904600000      2.2720000000      2      3
      0.0000000000     -1.7904600000      2.2720000000      2      4
      0.0000000000      1.7904600000     -2.2720000000      2      5
      0.0000000000     -1.7904600000     -2.2720000000      2      6

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----+-----8-----+

```

### 3-4. 【c:¥d2h24n.bat】 プログラム全自動実行バッチファイル

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----+

```

```

@echo off
if exist f01 goto err1
if exist f25 goto err2
%dvdir%¥object¥d2h24n.exe
copy %dvdir%¥data¥d2h24 f25
call %dvdir%¥exec¥makef05scfs
call %dvdir%¥exec¥existf05
if exist F05exist.txt goto fexist
goto err3
:fexist
del F05exist.txt
goto scattrun
:scattrun

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7-----+

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
call %dmdir%\%exec%\dvscat
if exist converge.bat goto del1
goto cont1
:del1
del converge.bat
goto cont1
:cont1
if exist convd.txt goto del2
goto cont2
:del2
del convd.txt
goto cont2
:cont2
if exist notconv.txt goto del3
goto cont3
:del3
del notconv.txt
goto cont3
:cont3
call %dmdir%\%exec%\cnvchk150
call converge.bat
if exist convd.txt goto cont4
if exist notconv.txt goto cont4
del converge.bat
goto scatrunk
:cont4
del converge.bat
call %dmdir%\%exec%\contrdall
dir/w *.sca
call %dmdir%\%exec%\netc
call %dmdir%\%exec%\bndodr
call %dmdir%\%exec%\popanls
rename F08P F08P_S
call %dmdir%\%exec%\popanl
call %dmdir%\%exec%\atlist >atlist.out
call %dmdir%\%exec%\bllist >bllist.out
call %dmdir%\%exec%\prests
call %dmdir%\%exec%\wavnum <%dmdir%\%data%\zero
call %dmdir%\%exec%\make104 <%dmdir%\%data%\three
call %dmdir%\%exec%\lvlshn
call %dmdir%\%exec%\hlgap
call %dmdir%\%exec%\hlgaps
type i08
type f08e
if exist notconv.txt goto notconv
del convd.txt
goto end
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
: notconv
echo;
echo *****
echo *** WARNING ** WARNING ** WARNING ** WARNING ** WARNING ***
echo *****
echo *** SCAT (NonSpin version) has not been converged yet. ***
echo *****
echo *** WARNING ** WARNING ** WARNING ** WARNING ** WARNING ***
echo *****
del notconv.txt
goto end
:err1
echo ***ERROR*** f01 already exist
goto end
:err2
echo ***ERROR*** f25 already exist
goto end
:err3
echo ***ERROR*** F05 not exist
goto end
: end

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

### 3-5. 【c:\¥dvxa¥Macros¥eduDV.mac】 eduDV メニュー秀丸エディタマクロ

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

menu

- "01. D $\infty$ h 対称 【等核二原子分子】 A2 型分子 (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> など)...",
- "02. C $\infty$ v 対称 【異核二原子分子】 AB 型分子 (一酸化炭素や塩化水素など)...",
- "03. D $\infty$ h 対称 【直線 AB<sub>2</sub> 型分子】 B-A-B 型分子 (二酸化炭素など)...",
- "04. D $\infty$ h 対称 【直線 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> 型分子】 B-A-A-B 型分子 (アセチレンなど)...",
- "05. C $\infty$ v 対称 【直線 ABC 型分子】 A-B-C 型分子 (シアン化水素など)...",
- "06. C $\infty$ v 対称 【直線 ABCD 型分子】 A-B-C-D 型分子 (HCNO など)...",
- "07. C<sub>2v</sub> 対称 【折れ線 AB<sub>2</sub> 型分子】 AB<sub>2</sub> 型分子 (水や硫化水素など)...",
- "08. C<sub>3v</sub> 対称 【三角錐 AB<sub>3</sub> 型分子】 AB<sub>3</sub> 型分子 (アンモニアなど)...",
- "09. D<sub>2h</sub> 対称 【エチレン型分子】 A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> 型分子 (エチレンなど)...",
- "10. D<sub>3h</sub> 対称 【平面正三角形型分子】 AB<sub>3</sub> 型分子 (三フッ化ホウ素など)...",
- "11. D<sub>4h</sub> 対称 【平面正四角形型分子】 AB<sub>4</sub> 型錯イオン ([PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> など)...",
- "12. D<sub>6h</sub> 対称 【平面正六角形型分子】 A<sub>6</sub>B<sub>6</sub> 型分子 (ベンゼンなど)...",
- "13. T<sub>d</sub> 対称 【正四面体型分子】 AB<sub>4</sub> 型分子 (メタンや四塩化炭素など)...",
- "14. O<sub>h</sub> 対称 【正八面体型分子】 AB<sub>6</sub> 型分子 (六フッ化硫黄など)...",
- "15. T<sub>d</sub> 対称 【正四面体型分子】 [A(BC)<sub>4</sub>] 型錯体 ([Ni(CO)<sub>4</sub>] など)...",
- "16. O<sub>h</sub> 対称 【正八面体型分子】 [A(BC)<sub>6</sub>] 型錯体 ([Cr(CO)<sub>6</sub>] など)...",
- "17. D<sub>2h</sub> 対称 【正八面体型】 [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> アクア錯イオン...",
- "18. T<sub>d</sub> 対称 【正四面体型】 [M(L)<sub>4</sub>]<sup>n+</sup> or [M(L)<sub>4</sub>]<sup>n-</sup> 錯イオン...",
- "19. O<sub>h</sub> 対称 【正八面体型】 [M(L)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup> or [M(L)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> 錯イオン...",
- "20. 対称なし 【単原子】 原子軌道関数を見るときなどに便利です...",
- "21. 対称なし 【単原子イオン】 原子軌道関数を見るときなどに便利です...",

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
;
if(result==1)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥a2menu.mac";
else if(result==2)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥abmenu.mac";
else if(result==3)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥ab2menu.mac";
else if(result==4)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥a2b2menu.mac";
else if(result==5)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥abcmenu.mac";
else if(result==6)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥abcdmenu.mac";
else if(result==7)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥c2v12menu.mac";
else if(result==8)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥c3v13menu.mac";
else if(result==9)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d2h24menu.mac";
else if(result==10)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d3h13menu.mac";
else if(result==11)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d4h14menu.mac";
else if(result==12)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d6h66menu.mac";
else if(result==13)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥td14menu.mac";
else if(result==14)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥oh16menu.mac";
else if(result==15)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥td144menu.mac";
else if(result==16)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥oh166menu.mac";
else if(result==17)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥mh2o6menu.mac";
else if(result==18)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥ml4menu.mac";
else if(result==19)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥ml6menu.mac";
else if(result==20)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥atommenu.mac";
else if(result==21)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥ionmenu.mac";
;
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

### 3-6. 【c:¥dvxa¥Macros¥eduDV¥d2h24menu.mac】 d2h24 メニュー秀丸エディタマクロ

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
menu "d2h24n (ノンスピン版・全自動実行)...",
"d2424s (スピン版・全自動実行)...",
"d2h24 (F01・F25 作成のみ)...";
if(result==1)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d2h24n.mac";
else if(result==2)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d2h24s.mac";
else if(result==3)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥d2h24.mac";
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

### 3-7. 【c:¥dvxa¥Macros¥eduDV¥d2h24n.mac】 ノンスピン全自動秀丸エディタマクロ

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
loadll hidemarudir + "¥¥DengakuDLL.dll"; // 田楽 DLL のロード
if (!result) {
    message "DengakuDLL.dll をロードできませんでした。";
    endmacro;
}
$path_dvdir = getenv("dvdir");
$dirname = "d2h24n_" + year + month + day + hour + minute + second;
if (!dllfunc("MKDIR", "/p " + $path_dvdir + "¥¥CALC¥¥" + $dirname)) {
    message "新規フォルダの作成に失敗しました。";
    endmacro;
}
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

```

-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7
if (!dllfunc("SETCURDIR", $path_dvdir + "¥¥CALC¥¥" + $dirname)) {
    message "新規フォルダに移動できませんでした. ";
    endmacro;
}
runsync2 $path_dvdir + "¥¥EXEC¥¥D2H24N.BAT"; // 分子軌道計算システム eduDV
の D2H24N.BAT の実行
openfile "F01";
readonlyopenfile "F06Z";
readonlyopenfile "BN8";
readonlyopenfile "I08";
readonlyopenfile "F08P";
readonlyopenfile "F08P_S";
readonlyopenfile "F08E.hlgaps";
readonlyopenfile "F08E";
endmacro;
-----+-----1-----+-----2-----+-----3-----+-----4-----+-----5-----+-----6-----+-----7

```

#### 4. コンパイル

Windows のコマンドプロンプト画面で

```
C:¥dvxa>setdvxa.bat[Enter] (C:¥dvxa>setdvxa[Enter]と打ち込んでも同じ)
```

```
C:¥dvxa>makedv d2h24[Enter]
```

```
C:¥dvxa>makedv d2h24n[Enter]
```

```
C:¥dvxa>makedv d2h24s[Enter]
```

と打ち込めば, Open Watcom Fortran77 Version 1.9 コンパイラーによるコンパイル作業が終了し,

```
C:¥dvxa¥object¥d2h24.exe
```

```
C:¥dvxa¥object¥d2h24n.exe
```

```
C:¥dvxa¥object¥d2h24s.exe
```

ができあがる.

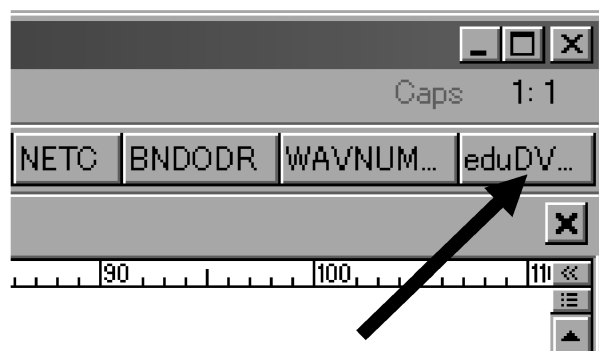


図 1. 【eduDV...】 ボタン

#### 5. 使用方法 (例: エチレン分子の電子状態計算)

① “DV-X $\alpha$ 法のための統合支援環境” [4]が構築されている Windows パソコンにて, 秀丸エディタを立ち上げる. なお, 本学の学生実習用パソコンは起動するたびにハードディスク内容が初期状態に戻るの  
ので, 秀丸エディタを他用途で使う場合を想定し, DV-X $\alpha$ 法計算支援環境の C:¥dvxa ¥Macros¥SCAT.reg  
を秀丸エディタで読み込む作業は毎回行う必要がある. 秀丸エディタのその他(O)→設定内容の保存/復元  
(U)...で SCAT.reg を読み込むと, 教育用分子軌道計算システム eduDV が実行できる状態になる.

②秀丸エディタの上右端のボタン【eduDV...】(図1)をクリックすると、21項目のプルダウンメニュー(図2)が現れる。09. D<sub>2h</sub>対称【エチレン型分子】A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>型分子(エチレンなど)... を選択する。

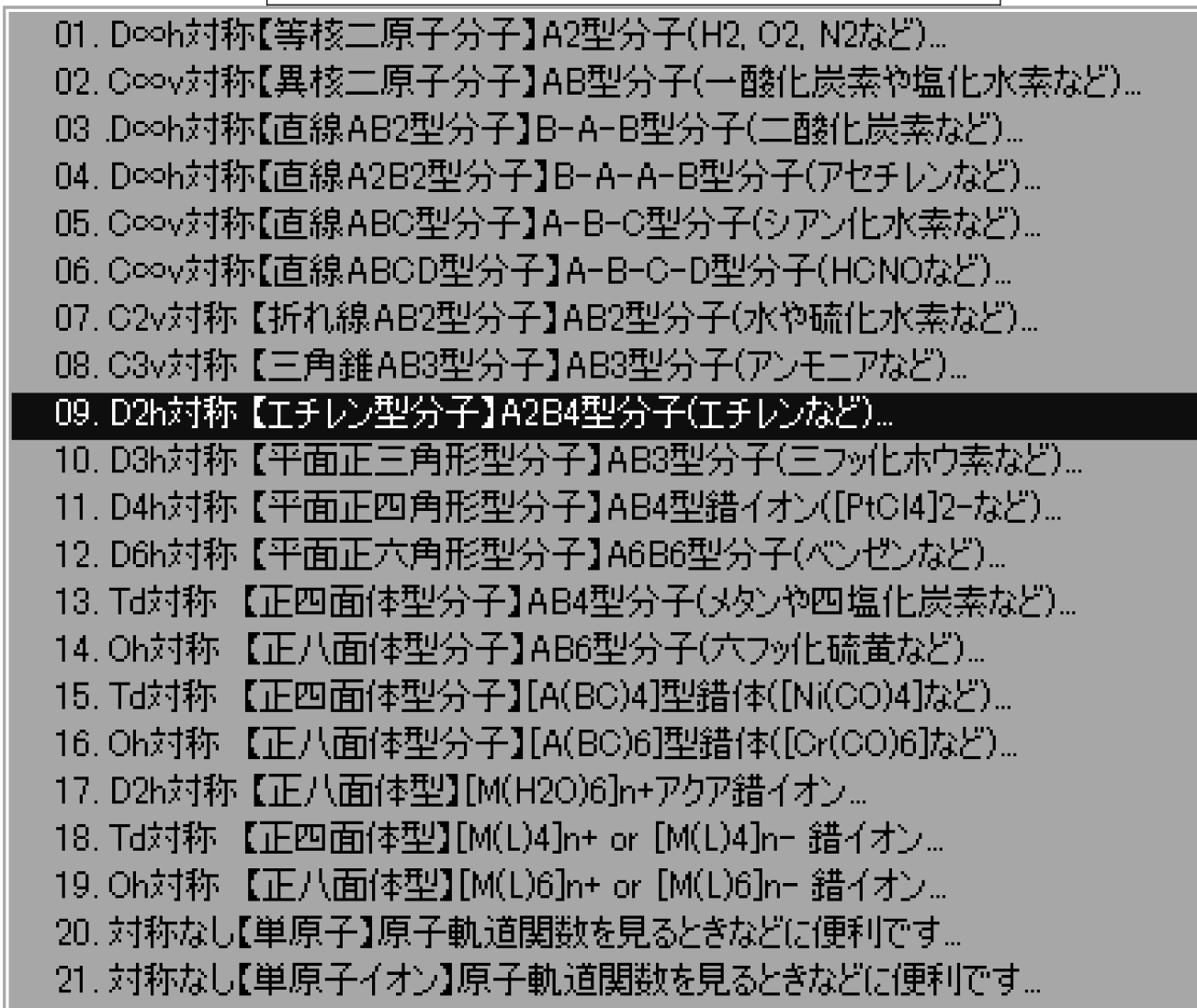


図2. eduDVのプルダウンメニュー

③すると図3のようにプルダウンメニューでスピン分極は考慮しないDV-X $\alpha$ 法分子軌道計算(ノンスピ版SCAT)を全自動で実行するのか, スピン分極を考慮したDV-X $\alpha$ 法分子軌道計算(スピン版SCAT)を全自動で実行するのか, それともDV-X $\alpha$ 法分子軌道計算は実行せずに, その入力ファイル(座標と原子番号が書かれた入力ファイルF01と, 対称軌道(実数型球面調和関数の線形結合式)が書かれた入力ファイルF25)を準備するだけの作業を行うのかを訊いてくる。ここでは

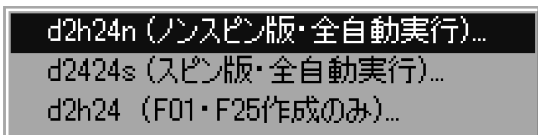


図3. d2h24メニュー

d2h24n(ノンスピ版・全自動実行)... を選択する。

④会話式で原子番号や原子間距離・角度を以下のように入力する(図4)。

なおエチレン分子の場合, 炭素(C)の原子番号は6, 水素(H)の原子番号は1, C-C間の原子間距離は1.339 Å, C-H間の原子間距離は1.087 Å, のH-C-Hの原子間角度( $\angle$ HCH)は121.3°である[17]。



```

C:\WINDOWS\system32\cmd.exe

*** Program D2h24(sym0rb version)
*** for A2B4 type molecule (e. g. C2H4)

Input Atomic Number(Z) (1 < Z < 94) of Central Atom A, Z = ? 6
Input Atomic Number(Z) (1 < Z < 94) of Terminal Atom B, Z = ? 1
Input Distance(angstrom), A - A = ? 1.339
Input Distance(angstrom), A - B = ? 1.087
Input Angle(degree)( 0 deg.< Angle < 180 deg.), B-A-B = ? 121.3
    
```

図4. プログラム d2h24n 実行画面

⑤DV-X $\alpha$ 法分子軌道計算 (ノンspin版 SCAT) が実行され, マリケン・ポピュレーション・アナリシスを使ったセルフ・コンシステントな方法 (セルフ・コンシステント・チャージ法) で各原子軌道の電子数がセルフ・コンシステントになるまで繰り返し計算が行われ (この場合は 26 サイクルで収束する), 各分子軌道のエネルギー固有値表 (f08e) が秀丸エディタ画面に出力される (表1).

表1. エチレンの分子軌道エネルギー固有値表

<span>f01</span> <span>f06z</span> <span>bn8</span> <span>i08</span> <span>f08p</span> <span>F08P_S</span> <span>F08Ehlgaps</span> <span>f08e</span>						
MO	Occupancy	Symmetry	(RY)	(HR)	(EV)	Occupancy
1	↓					
2	↓					
3	↓					
4	↓					
5	↓					
6	↓					
7	↓					
8	1	1 ag	-19.12137	-9.56069	-260.11814	2.00000↓
9	2	1 b1u	-19.11995	-9.55997	-260.09879	2.00000↓
10	3	2 ag	-1.14682	-0.57341	-15.60085	2.00000↓
11	4	2 b1u	-0.81988	-0.40994	-11.15323	2.00000↓
12	5	1 b2u	-0.65510	-0.32755	-8.91172	2.00000↓
13	6	3 ag	-0.49652	-0.24826	-6.75442	2.00000↓
14	7	1 b3g	-0.42771	-0.21386	-5.81840	2.00000↓
15	8	1 b3u	-0.21721	-0.10860	-2.95482	2.00000↓
16	9	1 b2g	0.31794	0.15897	4.32505	0.00000↓
17	10	2 b2u	0.88390	0.44195	12.02418	0.00000↓
18	11	4 ag	0.88691	0.44345	12.06507	0.00000↓
19	12	3 b1u	0.92814	0.46407	12.62605	0.00000↓
20	13	2 b3g	1.36072	0.68036	18.51062	0.00000↓
21	14	4 b1u	1.44265	0.72133	19.62515	0.00000↓

表1では、各分子軌道のエネルギー固有値が左より、リュードベリ (rydberg, Ry), ハートリー (hartree, hr), エレクトロンボルト (electron volt, eV) で示されている。右端の数字は、各分子軌道における占有電子数である。すでに秀丸エディタ画面に出力されているポピュレーション解析プログラム (POPANL) の出力 (f08p) (表2) を見れば、各分子軌道がどの原子 (炭素または水素) のどの原子軌道 (C-1s, C-2s, C-2p, H-1s) から構成されているかを読みとることができる。

表2. エチレンの分子軌道のポピュレーション解析結果

```

-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  ag  FOR  LEVEL
E( 1)  -260.1181 EV
( 1 1s) 0.9999 ( 1 2s) 0.0001 ( 1 2p) 0.0001 ( 2 1s) 0.0001
E( 2)  -15.6008 EV
( 1 1s) 0.0000 ( 1 2s) 0.7117 ( 1 2p) 0.0636 ( 2 1s) 0.2247
E( 3)  -6.7544 EV
( 1 1s) 0.0000 ( 1 2s) 0.0006 ( 1 2p) 0.7311 ( 2 1s) 0.2683
E( 4)  12.0651 EV
( 1 1s) 0.0002 ( 1 2s) 0.2878 ( 1 2p) 0.2052 ( 2 1s) 0.5069
CHRG OF  ag  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 1s 0) 1.9997 ( 1 2s 0) 1.4245 ( 1 2p 0) 1.5897 ( 3 1s 0) 0.9862 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
(1) 4.7037
(3) 0.6202 0.6760
-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  b1g  FOR  LEVEL
CHRG OF  b1g  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  b2g  FOR  LEVEL
E( 1)  4.3250 EV
( 1 2p) 1.0000 (
CHRG OF  b2g  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 2p 1) 0.0000 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  b3g  FOR  LEVEL
E( 1)  -5.8184 EV
( 1 2p) 0.3918 ( 2 1s) 0.6082 (
E( 2)  18.5106 EV
( 1 2p) 0.6082 ( 2 1s) 0.3918 (
CHRG OF  b3g  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 2p-1) 0.7836 ( 3 1s 0) 1.2164 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
(1) 0.4232
(3) 0.7209 0.8559
-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  au  FOR  LEVEL
CHRG OF  au  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF  b1u  FOR  LEVEL
E( 1)  -260.0988 EV
( 1 1s) 0.9998 ( 1 2s) 0.0001 ( 1 2p) 0.0000 ( 2 1s) 0.0001
E( 2)  -11.1532 EV
( 1 1s) 0.0000 ( 1 2s) 0.3773 ( 1 2p) 0.1758 ( 2 1s) 0.4469
E( 3)  12.6260 EV
( 1 1s) 0.0002 ( 1 2s) 0.4028 ( 1 2p) 0.0580 ( 2 1s) 0.5390
E( 4)  19.6251 EV
( 1 1s) 0.0001 ( 1 2s) 0.2198 ( 1 2p) 0.7662 ( 2 1s) 0.0140
CHRG OF  b1u  BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 1s 0) 1.9995 ( 1 2s 0) 0.7548 ( 1 2p 0) 0.3517 ( 3 1s 0) 0.8940 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
(1) 2.7100
(3) 0.7919 0.4981
-----

```

```

-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF b2u FOR LEVEL
E( 1) -8.9117 EV
( 1 2p) 0.5663 ( 2 1s) 0.4337 (
E( 2) 12.0242 EV
( 1 2p) 0.4337 ( 2 1s) 0.5663 (
CHRG OF b2u BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 2p-1) 1.1327 ( 3 1s 0) 0.8673 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
( 1) 0.7565
( 3) 0.7523 0.4912
-----

```

```

-----
MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF b3u FOR LEVEL
E( 1) -2.9548 EV
( 1 2p) 1.0000 (
CHRG OF b3u BLOCK
NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
( 1 2p 1) 2.0000 (
CHRG(X ATOM, Y ATOM)
( 1) 2.0000
-----

```

表 1 と表 2 を読みとった結果を分かりやすいように整理しなおすと、表 3 のようになる。

表 3. エチレンの分子軌道計算結果

M.O.	eV	電子数	C-1s	C-2s	C-2p	H-1s
4b <sub>1u</sub> (LUMO+5)	19.625	0	0.01%	21.98%	76.62%	1.40%
2b <sub>3g</sub> (LUMO+4)	18.511	0	—	—	60.82%	39.18%
3b <sub>1u</sub> (LUMO+3)	12.626	0	0.02%	40.28%	5.80%	53.90%
4a <sub>g</sub> (LUMO+2)	12.065	0	0.02%	28.78%	20.52%	50.69%
2b <sub>2u</sub> (LUMO+1)	12.024	0	—	—	43.37%	56.63%
1b <sub>2g</sub> (LUMO)	4.325	0	—	—	100.00%	—
1b <sub>3u</sub> (HOMO)	-2.955	2	—	—	100.00%	—
1b <sub>3g</sub> (HOMO-1)	-5.818	2	—	—	39.18%	60.82%
3a <sub>g</sub> (HOMO-2)	-6.754	2	0.00%	0.06%	73.11%	26.83
1b <sub>2u</sub> (HOMO-3)	-8.912	2	—	—	56.63%	43.37%
2b <sub>1u</sub> (HOMO-4)	-11.153	2	0.00%	37.73%	17.58%	44.69%
2a <sub>g</sub> (HOMO-5)	-15.601	2	0.00%	71.17%	6.36%	22.47%
1b <sub>1u</sub> (HOMO-6)	-260.099	2	99.98%	0.01%	0.00%	0.01%
1a <sub>g</sub> (HOMO-7)	-260.118	2	100.00%	0.00%	0.00%	0.00%

⑥表3の内容を直感的に理解するために、それぞれの分子軌道の成分を図示するプログラム LVLSHM を実行する. eduDV では LVLSHM の入力ファイル L04, L05 が自動的に準備されて、LVLSHM が実行されているので、秀丸エディタの【DV PLOT】ボタンをクリックして L07 を選択するだけで図を表示することができる. ここでは以下のように L04, L05 を編集してから改めて【LVLSHM】ボタンをクリックして LVLSHM を再実行し、図を作成した (図5).

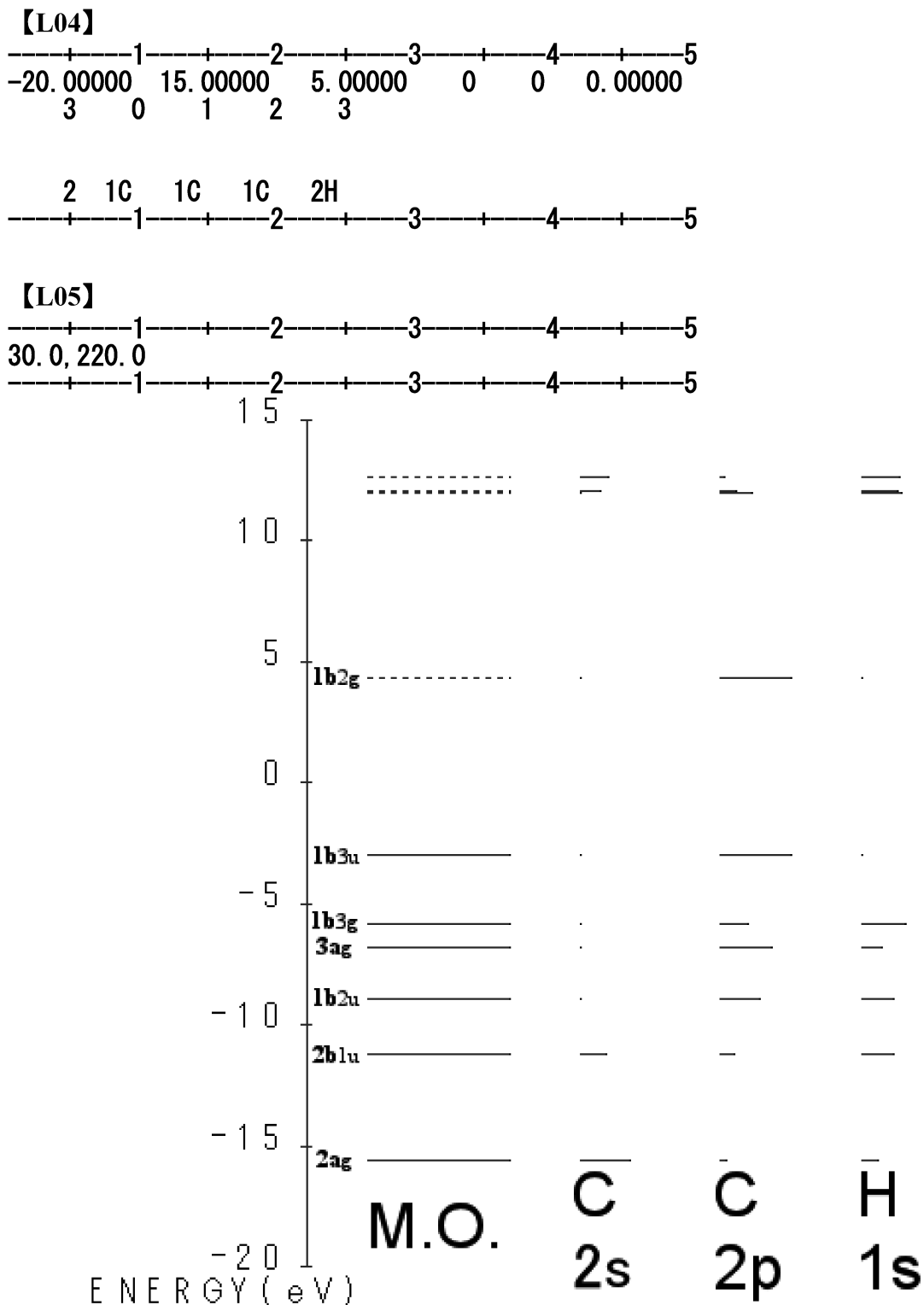


図5. エチレンの分子軌道エネルギー準位図

⑦eduDVでは、全分子軌道(波動関数)および電子密度、静電ポテンシャルについて、VESTAで読めるデータファイルを作成するプログラム(CONTRDALL)が全自動で実行されている。秀丸エディタのF01タブをつまんで(クリックして)をアクティブにし、【VESTA】ボタンをクリックすればVESTAが立ち上がる。その後の操作の詳細についてはマニュアル[7]を参照されたし。全分子軌道の等値表面図(図6~図19)、静電ポテンシャルマップ(図20)を示す。

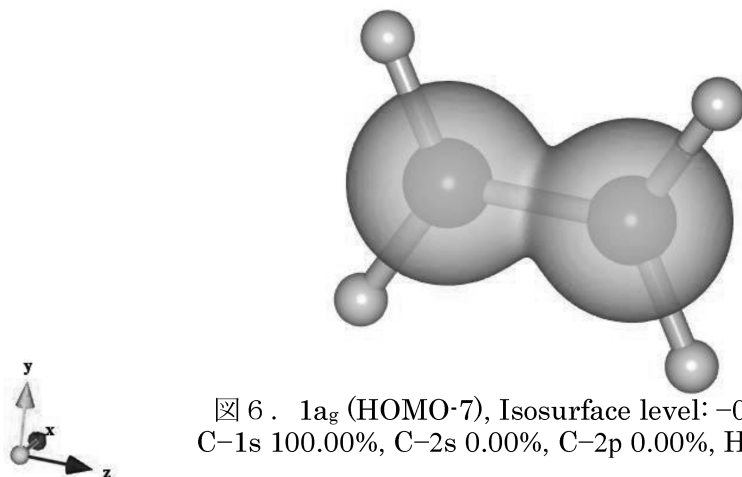


図6.  $1a_g$  (HOMO-7), Isosurface level:  $-0.005a_0^{-3/2}$   
C-1s 100.00%, C-2s 0.00%, C-2p 0.00%, H-1s 0.00%

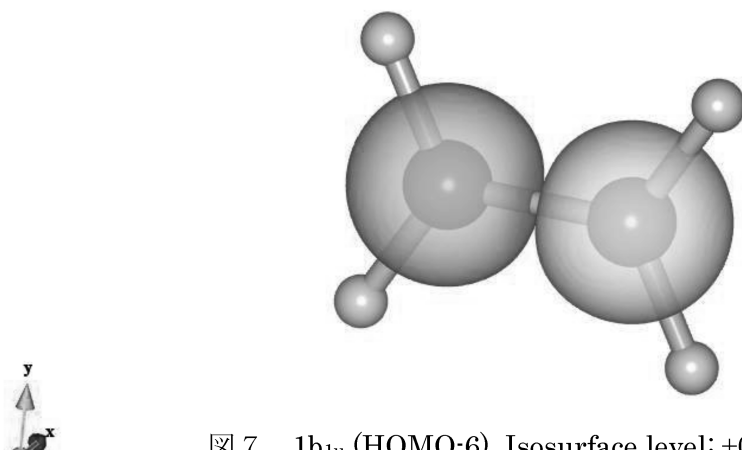


図7.  $1b_{1u}$  (HOMO-6), Isosurface level:  $\pm 0.005a_0^{-3/2}$   
C-1s 99.98%, C-2s 0.01%, C-2p 0.00%, H-1s 0.01%

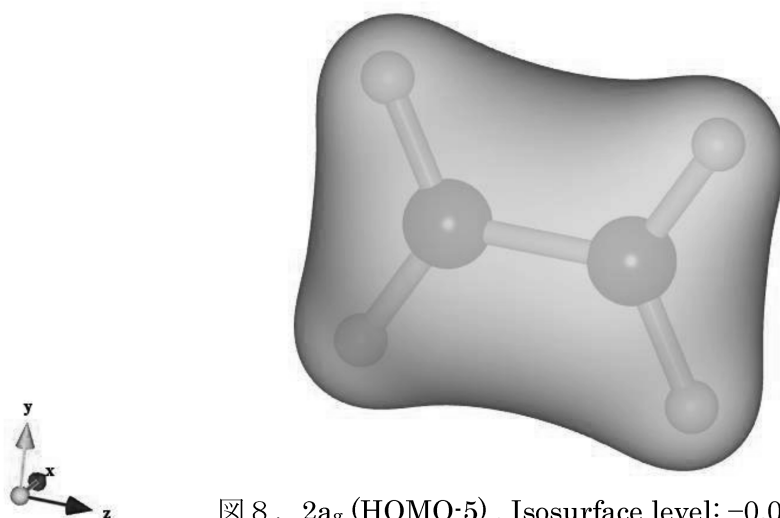


図8.  $2a_g$  (HOMO-5), Isosurface level:  $-0.05a_0^{-3/2}$   
C-1s 0.00%, C-2s 71.17%, C-2p 6.36%, H-1s 22.47%

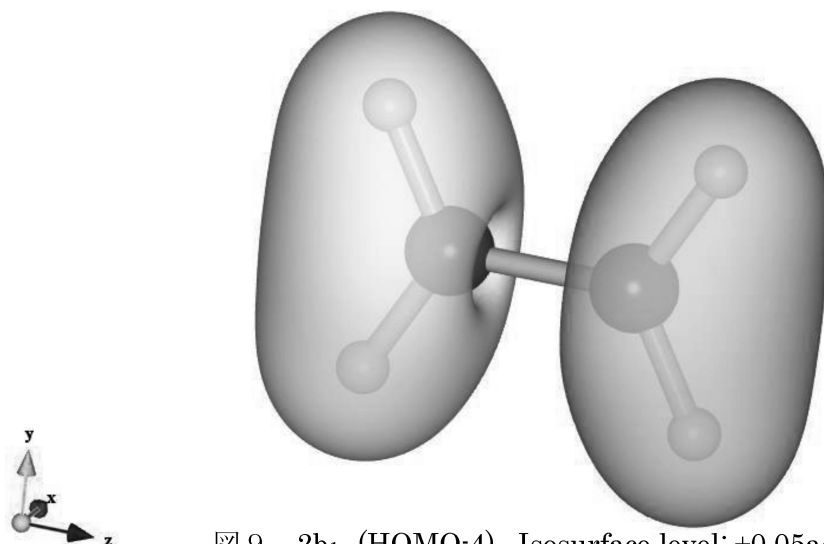


図 9 .  $2b_{1u}$  (HOMO-4) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-1s 0.00%, C-2s 37.73%, C-2p 17.58%, H-1s 44.69%

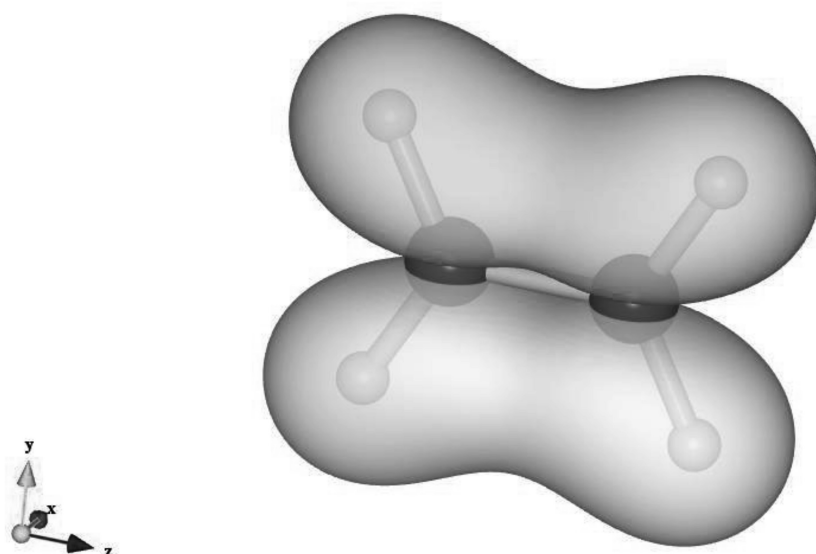


図 1 0 .  $1b_{2u}$  (HOMO-3) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-2p 56.63%, H-1s 43.37%

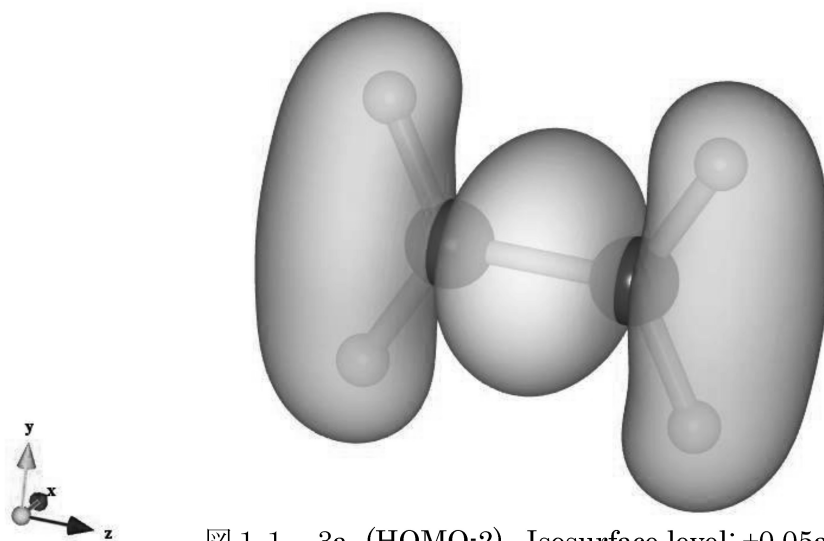


図 1 1 .  $3a_g$  (HOMO-2) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-1s 0.00%, C-2s 0.06%, C-2p 73.11%, H-1s 26.83%

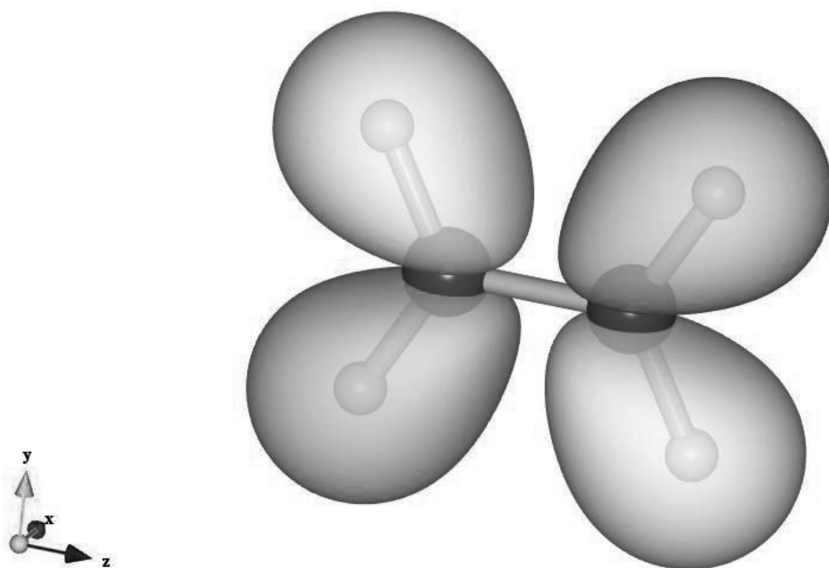


図 1 2 .  $1b_{3g}$  (HOMO-1) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-2p 39.18%, H-1s 60.82%

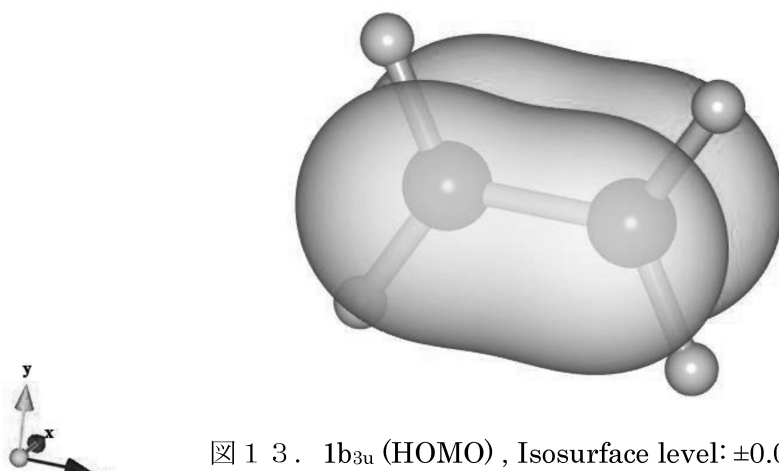


図 1 3 .  $1b_{3u}$  (HOMO) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-2p 100.00%

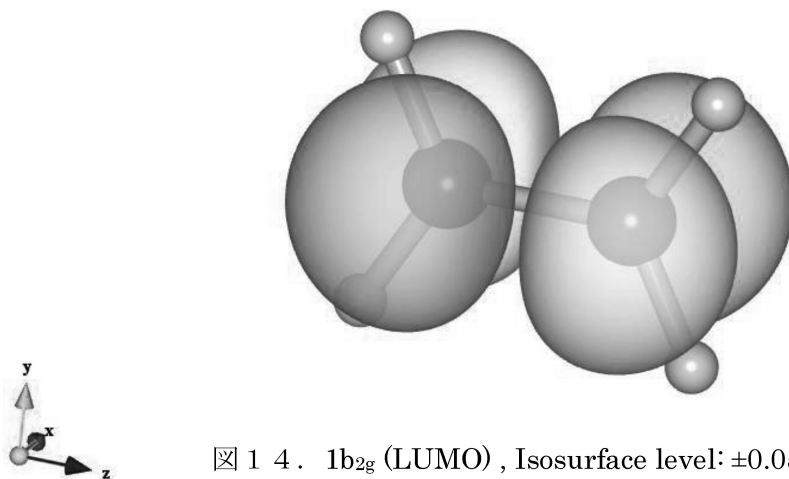


図 1 4 .  $1b_{2g}$  (LUMO) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-2p 100.00%

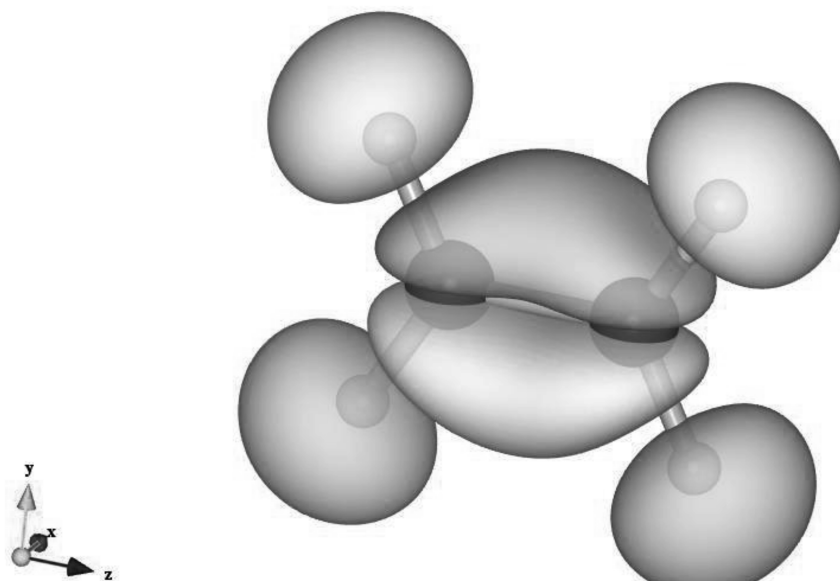


図 1 5 .  $2b_{2u}$  (LUMO+1) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$ , C-2p 43.37%, H-1s 56.63%

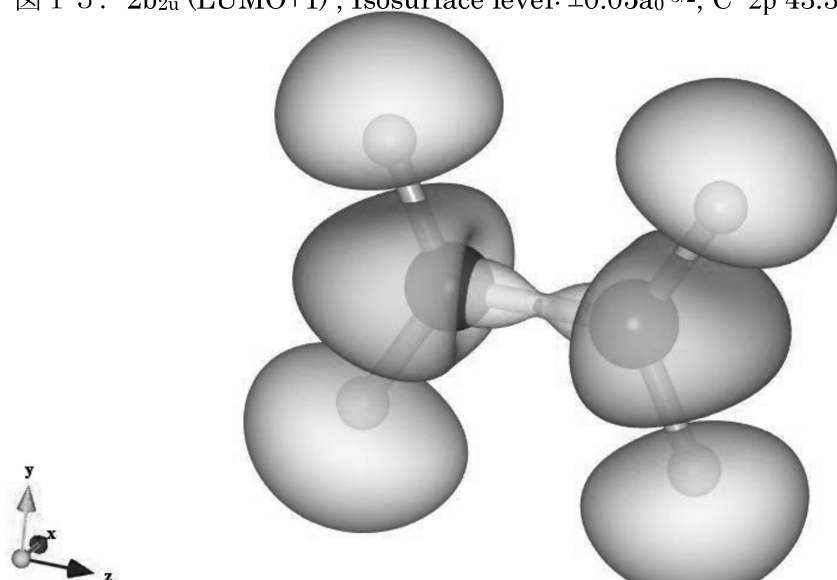


図 1 6 .  $4a_g$  (LUMO+2) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$ , C-1s 0.02%, C-2s 28.78%, C-2p 20.52%, H-1s 50.69%

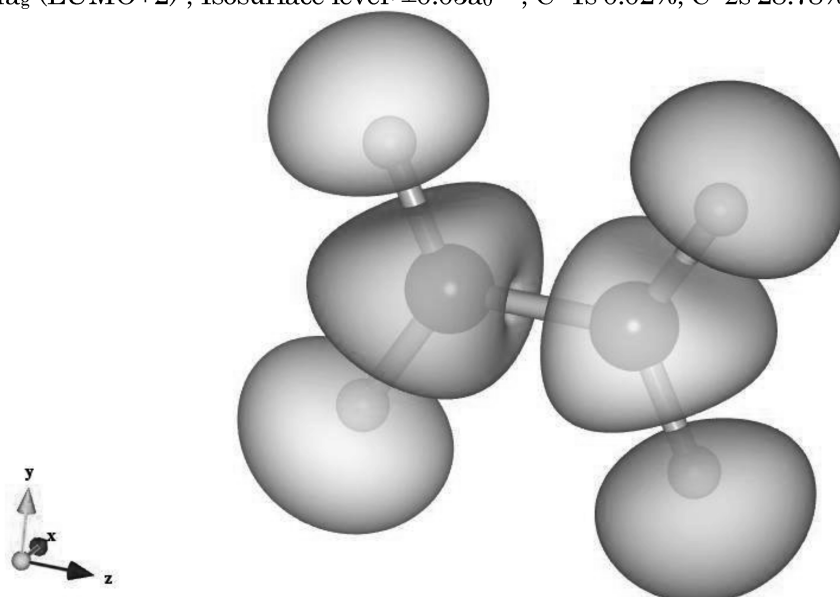


図 1 7 .  $3b_{1u}$  (LUMO+3) , Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$ , C-1s 0.02%, C-2s 40.28%, C-2p 5.80%, H-1s 53.90%



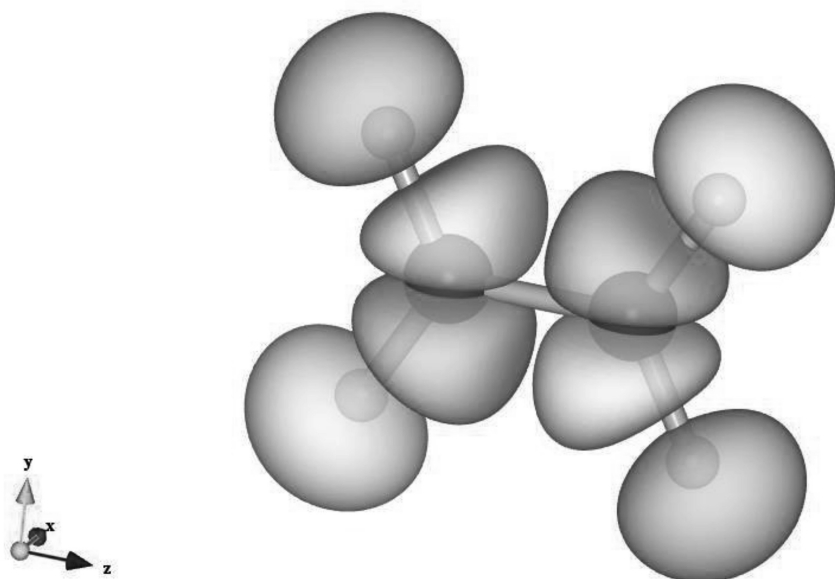


図 1 8 .  $2b_{3g}$  (LUMO+4), Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-2p 60.82%, H-1s 39.18%

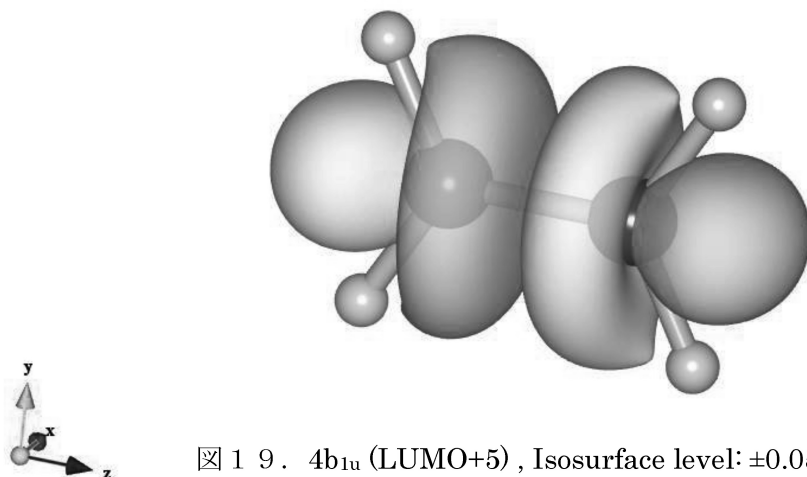


図 1 9 .  $4b_{1u}$  (LUMO+5), Isosurface level:  $\pm 0.05a_0^{-3/2}$   
C-1s 0.01%, C-2s 21.98%, C-2p 76.62%, H-1s 1.40%

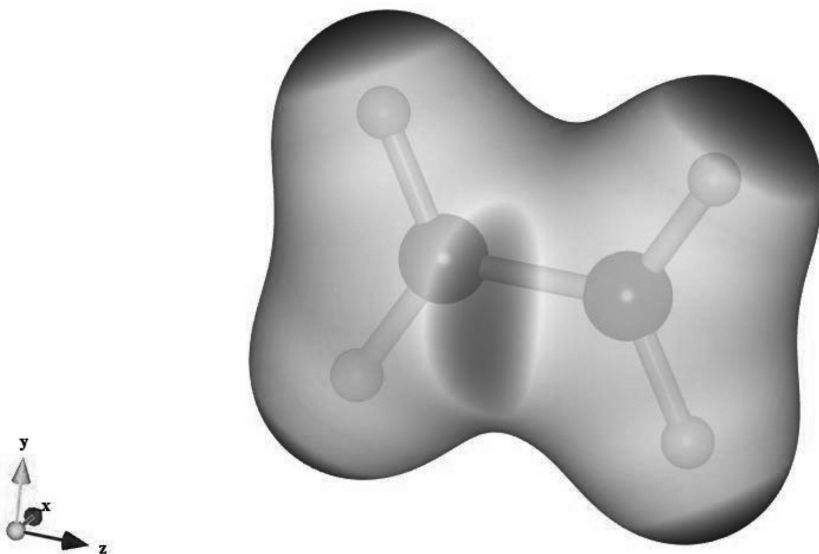


図 2 0 . 静電ポテンシャルマップ(電子密度の isosurface level:  $0.02 a_0^{-3}$ )

## 6. まとめ

エチレン型  $A_2B_4$  型 ( $D_{2h}$  対称) 分子が計算できるプログラム  $d2h24$  シリーズ ( $d2h24n$ ,  $d2h24s$ ,  $d2h24$ ) を開発し, 教育用分子軌道計算システム  $eduDV$  に組み込むことに成功した. エチレンはもとより, この形の分子であれば (原子間距離と角度の実験データは調べる必要がある) 他の分子 (例えば酸化剤としてロケットエンジンの推進剤として利用されている四酸化二窒素  $N_2O_4$  や, 繊維や金属の洗浄に用いられているテトラクロロエチレン  $C_2Cl_4$  など) でもエチレンと同じ手順で電子状態を計算することができる.

炭素-炭素間の多種多様な結合パターンの代表例として,  $eduDV$  では共役系 1.5 重結合のベンゼン ( $C_6H_6$ ,  $D_{6h}$  対称), 二重結合のエチレン ( $C_2H_4$ ,  $D_{2h}$  対称), 三重結合のアセチレン ( $C_2H_2$ ,  $D_{\infty h}$  対称) を取り扱えるようになった. 残る単結合のエタン ( $C_2H_6$ ,  $D_{3d}$  対称) が計算できるプログラム  $d3d26$  を前述のように来年度開発できれば, 炭素-炭素間の多種多様な結合の学習が量子化学の立場からできるようになる.

## 参考文献・URL

- [1] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 分子軌道計算プログラムと三次元可視化システム VENUS の大学基礎化学教育での活用”, 日本教育情報学会第 22 回年会 (岡山) 論文集, 2D3, 198-199 (2006).
- [2] 坂根弦太, 小和田善之, “教育用 F01・F25 準備システム  $eduDV$  と錯体計算用 F05 準備システム MAKEF05SCFS”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , 20(1&2), 247-251, (2007).
- [3] 門馬綱一, 泉富士夫, 坂根弦太, “3 次元可視化システム VESTA と DV- $X\alpha$ 法計算支援環境の開発”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , 20(1&2), 252-253, (2007).
- [4] Genta Sakane, Koichi Momma, Fujio Izumi, “Building of an Integrated Assistance Environment for the DV- $X\alpha$  Method”, 7<sup>th</sup> Award for Distinguished Contributions, Memorial Award Lecture, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , 21(1&2), 13-17, (2008).
- [5] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム  $eduDV$  の開発”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 31, 9-17, (2010).
- [6] 坂根弦太, “化学が大好きな高校生・大学生のみなさんへ, 分子軌道計算を今すぐ始めよう!, 教科書に出てくる原子, 分子, 錯体の楽しい電子状態計算~パソコンで簡単に始められる周期表の全元素を対象とした分子軌道計算~, <http://www.chem.ous.ac.jp/%7Eegsakane/fun/index.html#edudv>
- [7] 坂根弦太, “はじめての DV- $X\alpha$ 法分子軌道計算支援環境-タブエディタ (秀丸エディタ) 上で使う DV- $X\alpha$ 法計算支援環境利用の手引き-”, 1-146, (2010), <http://www.chem.ous.ac.jp/%7Eegsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [8] 坂根弦太, “人材育成のための授業紹介, 化学, 教育用分子軌道計算システム  $eduDV$  を利用した電子についての基礎化学教育”, *JUCE Journal (大学教育と情報)*, 18 (4), 15 (2010), [http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03\\_03.html](http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03_03.html)
- [9] Hirohiko Adachi, Masaru Tsukada, Chikatoshi Satoko, “Discrete variational  $X\alpha$  cluster calculations. I. Application to metal clusters”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(3), 875-883 (1978).
- [10] 足立裕彦監修, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆共著, “はじめての電子状態計算 ■DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門■”, 三共出版, 1-190, (1998).
- [11] 小和田善之, 山田善信, “はじめての電子状態計算 ■DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門■”, ダウンロード・ページ, 次世代版  $dvscat$  プログラム,  $dvxa\_v1\_04$ , <http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/download.html>
- [12] 有限会社サイト企画, “秀まるおのホームページ”, ソフトウェア, 秀丸エディタ, <http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>
- [13] 泉富士夫, “泉 富士夫の粉末回折情報館”, 3D Visualization System VENUS, 11.1.2 The assistance environment for the DV- $X\alpha$  method, [http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#assistance\\_environment](http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#assistance_environment)
- [14] Koichi Momma, Fujio Izumi, “VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis”, *Journal of Applied Crystallography*, 41(3), 653-658 (2008), <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808012016>
- [15] 門馬綱一, “JP-Mineral”, Software, VENUS system, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis), [http://www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/jp/vesta.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html)
- [16] Open Watcom, version 1.9, <http://www.openwatcom.org/>
- [17] 日本化学会編纂, 化学便覧基礎編 改訂 5 版, 第 II 巻, 16.1 分子構造, 表 16.3 有機化合物の構造定数, p. II-802, 丸善, 2004 年, 化学書資料館, <https://www.chem-reference.com/>