

教育用分子軌道計算システム eduDV の教育現場への活用

坂根 弦太* (岡山理科大学 教育推進機構 基盤教育センター)

森 義裕 (岡山理科大学 非常勤講師)

1. はじめに

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[5-14], 最新版のプログラム一式[15], マニュアル[16], 論文[17], 書籍[18,19]を公開している.

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, 18, 19]は, eduDV[1-19], DV- $X\alpha$ 法[18-33], 秀丸エディタ[34], DV- $X\alpha$ 法計算支援環境[35], VESTA[36, 37]から構成されており, 教育・研究目的では無償で(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)すべての環境を構築することができる.

今回は DV- $X\alpha$ 法[18-33]および教育用分子軌道計算システム eduDV[1-19]の岡山理科大学情報処理センター機器への導入の経緯と, 教育現場への活用について報告する.

2. 岡山理科大学情報処理センター計算機への DV- $X\alpha$ 法の移植

非経験的(第一原理)分子軌道計算法「DV- $X\alpha$ 法[18-33]」は, 1973 年~1974 年に足立裕彦, D. E. Ellis らによって開発された[20]. 化学環境にフレキシブルな質の良い基底関数を使い, 周期表の全元素を同じ精度で計算できる[12]にも関わらず, 他の非経験的(第一原理)分子軌道法に比べて桁違いに高速で計算が終了する. 岡山理科大学では足立裕彦より Fortran77 で書かれた DV- $X\alpha$ 法ソースプログラムの提供を受け, 1988 年 12 月に情報処理センターの富士通製超大型汎用コンピュータ FACOM M-380 への移植に成功した. 1990 年 8 月および 10 月には, 情報処理センター FACOM M-380 で, モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)の電子状態を DV- $X\alpha$ 法で計算した結果を学会発表している[38, 39]. 1990 年当時は, 原子数 34 (うち 3 つは原子番号 42 のモリブデン), 総電子数 276 ($[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$) の非経験的(第一原理)分子軌道計算[40]というものは, 他の非経験的(第一原理)分子軌道法プログラムでは計算が重たすぎて(現実的な計算時間では)計算不可能であった(当時は有機化合物ですら, 半経験的分子軌道法を用いるのが一般的であった[41]).

1995 年 3 月, 岡山理科大学情報処理センターに高性能ワークステーション IBM59H が導入され, DV- $X\alpha$ 法プログラムを移植した. また 2006 年 3 月, 岡山理科大学情報処理センターの学生実習用 Windows パソコンに DV- $X\alpha$ 法プログラムを移植した.

2021 年 3 月現在, 岡山理科大学には 3 か所の建物に 7 つのパソコン実習室がある. パソコンの台数は, A2 号館 5 階実習室に 120 台, A1 号館 3 階コンピュータ実習室 B に 110 台, A1 号館 3 階コンピュータ実習室 C に 32 台, A2 号館 6 階実習室に 130 台, A1 号館 3 階コンピュータ実習室 A に 60 台, A2 号館 6 階パソコン解放室に 32 台, C1 号館 3 階パソコン情報室に 48 台, A1 号館 4 階図書館インフォメーションコモンズに 45 台, 合計 577 台である. このすべてのパソコンに 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, 授業や学生の自習で用いることができる.

*Corresponding author: 岡山市 北区 理大町 1-1, gsakane@chem.ous.ac.jp

3. 岡山理科大学情報処理センター計算機への波動関数・電子密度の三次元可視化プログラムの導入

2005年5月26日、理学部化学科の「無機化学 III (G コース)」第5講で、DV- $X\alpha$ 法で計算した原子軌道データおよび VENUS (VICS, VEND) プログラム[42, 43]を CD-R に焼いたものを受講生全員に配布し、情報処理センターのパソコンで原子軌道を三次元可視化することを宿題とした。5月30日には理学部化学科の「無機化学 III (M コース)」第5講で同様の宿題を課した。

2006年3月には、情報処理センターの25号館パソコン情報室 (DELL OptiPlex GX270, 72 台), 1 学舎 4 階マルチメディア教室 (SHARP PC-MJ140M, 154 台), 11 号館 5 階実習室 (DELL OptiPlex GX240, 112 台), 11 号館 5 階インターネット端末室 (DELL OptiPlex GX240, 20 台), 11 号館 6 階第1実習室 (DELL OptiPlex GX270, 84 台), 11 号館 6 階第2実習室 (DELL OptiPlex GX240, 72 台), 11 号館 6 階インターネット端末室 (DELL OptiPlex GX240, 10 台) のすべて (合計 524 台) に DV- $X\alpha$ 法プログラムと共に、VENUS (VICS, VEND) プログラム[41, 42]をインストールした (図1)。2006年5月11日、理学部化学科の「無機化学 III」では、情報処理センターのパソコンを用い、DV- $X\alpha$ 法でいろいろな原子軌道と分子軌道を計算し、VENUS (VICS, VEND) で三次元可視化しながら授業を実施した。この時はまだ秀丸エディタをプラットフォームとする DV- $X\alpha$ 法計算支援環境[35]は未開発であり、コマンドプロンプトを起動し、MS-DOS コマンドをキーボード入力することにより eduDV を起動し、会話形式で原子番号、原子間距離、原子間角度、酸化数などの情報を入力、その後 VICS (または VICS の後継ソフトウェアである VICS-II) を起動して原子または分子の形を確認し、VEND を起動して原子軌道または分子軌道を三次元可視化していた。

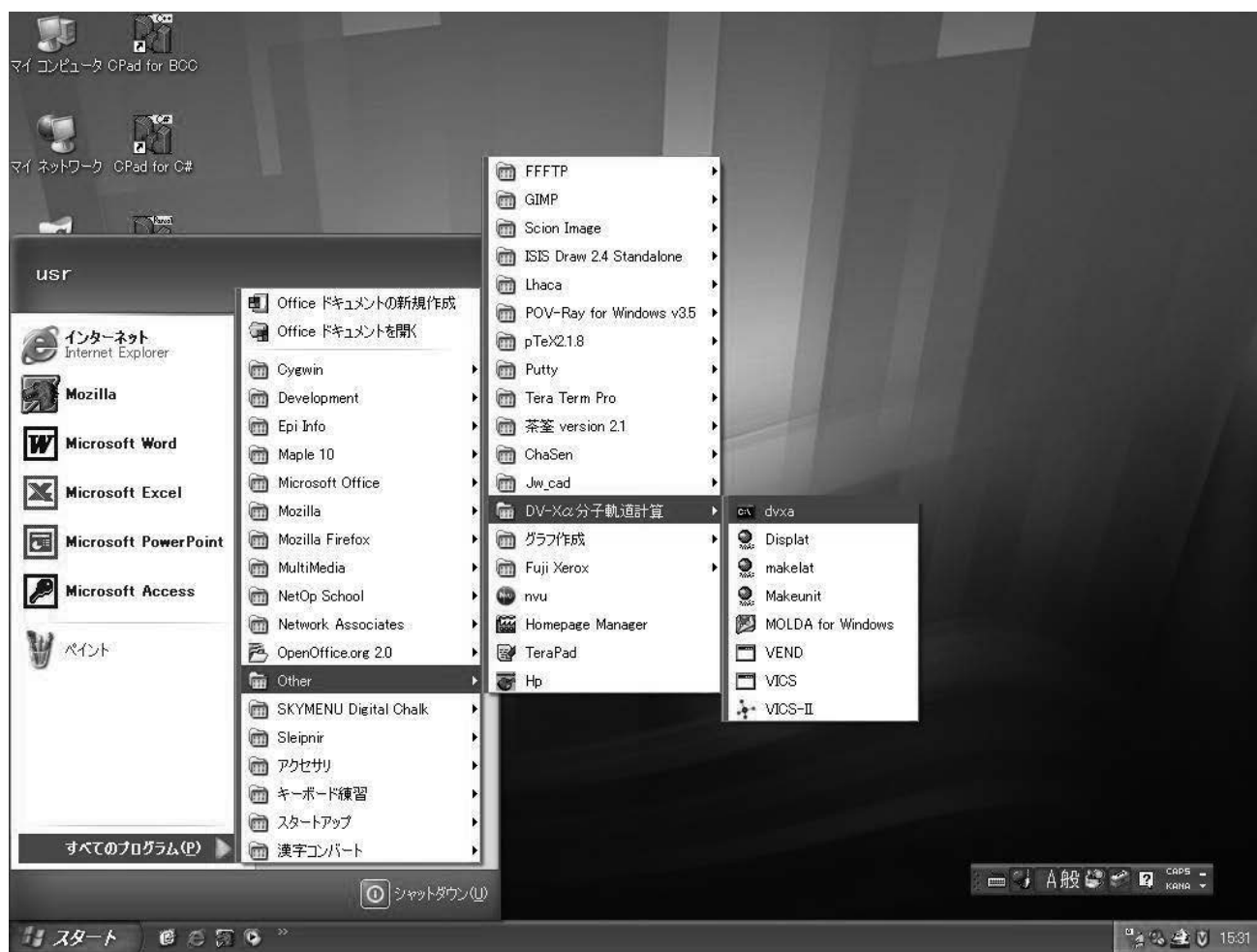


図1. 2006年度、情報処理センターの全パソコンにインストールされた VICS と VEND

2006年9月8日、情報処理センターの25号館パソコン情報室(DELL OptiPlex GX270, 72台)でDV- $X\alpha$ 研究協会が主催、岡山理科大学が後援するDV- $X\alpha$ 分子軌道計算講習会が開催され、プログラム作者からの提供を受けて、当時開発中(一般未公開)であった三次元可視化システム VESTA[36, 37]が世界で初めて一般(プログラム開発協力者以外)の利用に供された(Version 0.98)。

2007年3月、まだ開発中(一般未公開)であった VESTA Version 0.99.7 を、プログラム作者の許可を得て情報処理センターの全パソコンにインストールした。2007年7月5日の理学部化学科「無機化学 III」の授業では、eduDV および VESTA を用いて原子・分子の電子状態について実習を行った。現在では世界中のユーザが使う VESTA が初めて一般公開されたのは、2007年7月11日のことである(Version 1.0b)。

4. コンピュータ入門 I

2010年7月17日、理学部化学科1年次講義「コンピュータ入門 I」第14講「コンピュータを使って「化学」をする(1)」で、VESTA Ver. 2.14 を使い、システインの分子モデルを作画した(図2)。

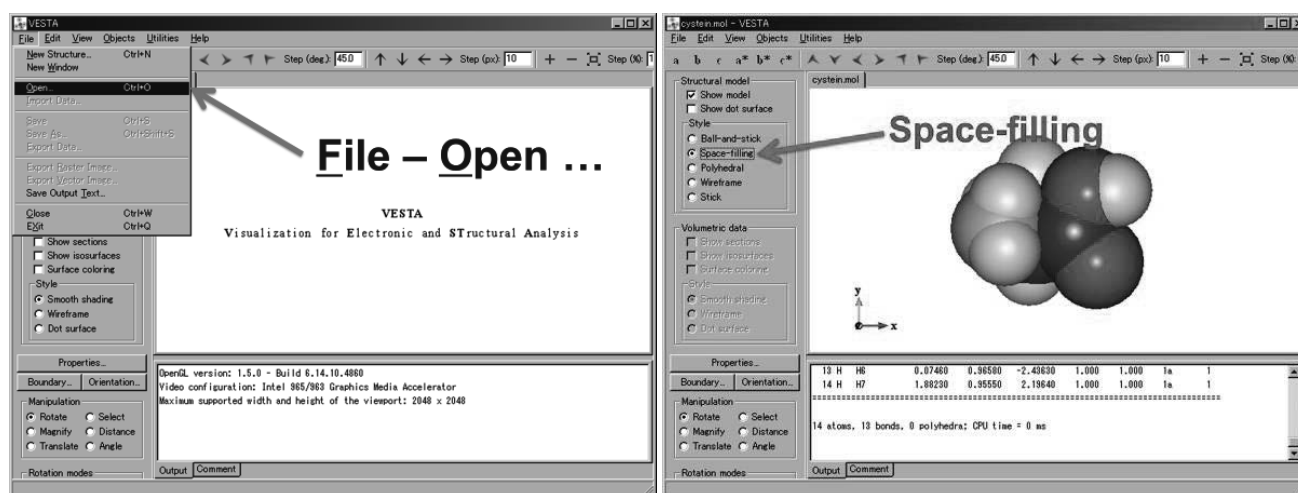


図2. VESTA でシステイン分子を描く

また2010年7月26日、理学部化学科1年次講義「コンピュータ入門 I」第15講「コンピュータを使って「化学」をする(2)」で、秀丸エディタ[34]をプラットフォームとする“DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境”[4, 18, 19]を用い、ネオン原子(Ne)、アルゴン原子(Ar)、水分子(H_2O)、ベンゼン分子(C_6H_6)、六フッ化ウラン分子(UF_6)の電子状態をそれぞれDV- $X\alpha$ 法[18-33]で計算し、VESTA[36, 37]で波動関数(原子の場合は原子軌道、分子の場合は分子軌道)および静電ポテンシャルマップ(等電子密度表面を静電ポテンシャルの大小により彩色したもの)を三次元可視化した(図3)。

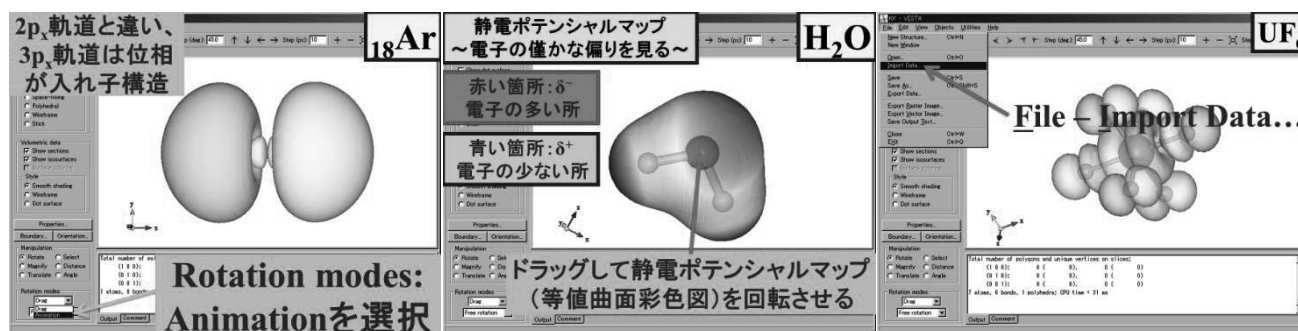


図3. 原子や分子の電子状態を計算して波動関数や静電ポテンシャルマップを三次元可視化する

5. 現代人の科学 D (コンピュータで理解する周期表の世界)

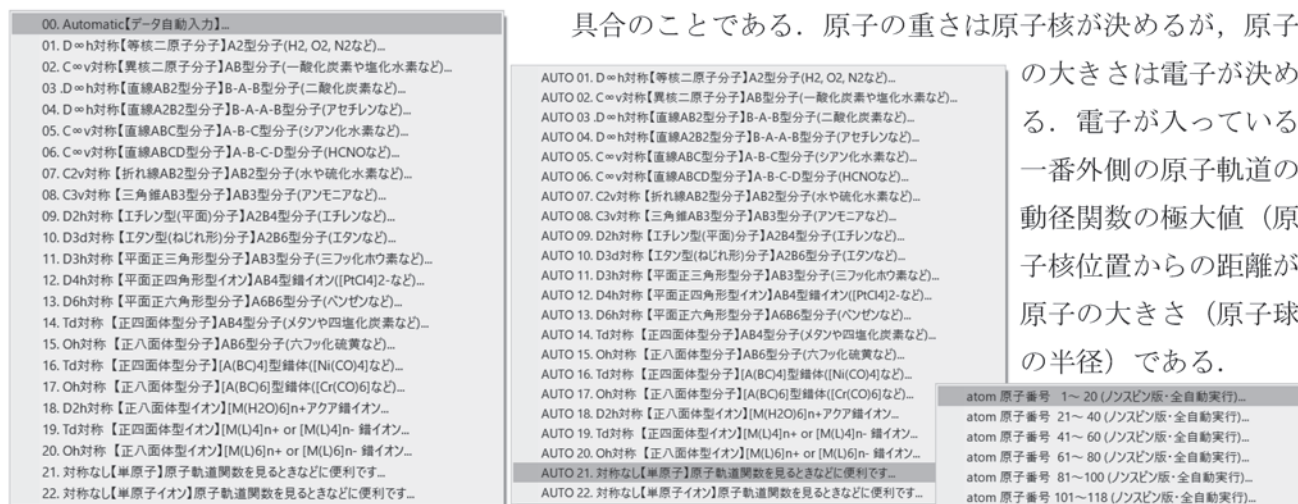
2016 年度秋 1 学期, 全学共通科目 (科学技術教育科目)「現代人の科学 D (コンピュータで理解する周期表の世界)」は, 7.5 回の授業をすべて情報処理センターのパソコン実習室で行い, eduDV, および VESTA を含んだ“DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境”[4, 18, 19]を常に使いながら実施した. この授業は, 2017 年度, 2018 年度, 2019 年度, 2020 年度にも同様に実施した.

【講義目的】現代を生きる私たちは, 物質に囲まれている. 私たち自身も物質である. すべての物質は周期表の元素の組み合わせでできている. 元素の実体は原子である. しかし原子の世界は小さすぎて, 私たちが直接見たり触ったりすることはできない. この講義ではコンピュータを使い, 原子の世界を計算して三次元可視化する. ミクロの不思議な世界を実感し, マクロの物質の世界をミクロの視点から人に説明できるようになることを目的とする.

5-1. 原子の大きさ

秀丸エディタより《eduDV》を起動し, 《00. Automatic【データ自動入力】...》-《AUTO 21. 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...》-《atom 原子番号 1~20 (ノンスピン版・全自動実行)...》-《5 B Boron ホウ素 [He]2s2 2p1》を選択してホウ素原子の電子状態を計算し, 《DVPlot...》を起動, 《b07》を選択すれば, ホウ素原子の動径関数 (横軸は原子核からの距離 r (単位: 原子単位), 縦軸は動径関数 $R \times$ 原子核からの距離 r) を描ける (図 4). 原子の大きさとは, 波動関数としての電子の広がり具合のことである. 原子の重さは原子核が決めるが, 原子

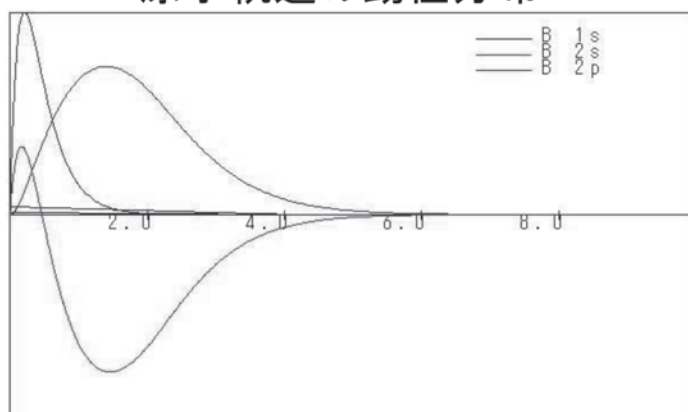
の大きさは電子が決める. 電子が入っている一番外側の原子軌道の動径関数の極大値 (原子核位置からの距離が原子の大きさ (原子球の半径) である).



eduDV では, 原子番号 1 番の水素原子から, 118 番のオガネソン原子まで, 同様の操作で原子の大きさを計算して表示することができる.

1 H Hydrogen 水素 [1s]
2 He Helium ヘリウム [1s2]
3 Li Lithium リチウム [He] 2s1
4 Be Beryllium ベリリウム [He] 2s2
5 B Boron ホウ素 [He] 2s2 2p1
6 C Carbon 炭素 [He] 2s2 2p2
7 N Nitrogen 窒素 [He] 2s2 2p3
8 O Oxygen 酸素 [He] 2s2 2p4
9 F Fluorine フッ素 [He] 2s2 2p5
10 Ne Neon ネオン [He] 2s2 2p6
11 Na Sodium ナトリウム [Ne] 3s1
12 Mg Magnesium マグネシウム [Ne] 3s2
13 Al Aluminium アルミニウム [Ne] 3s2 3p1
14 Si Silicon ケイ素 [Ne] 3s2 3p2
15 P Phosphorus リン [Ne] 3s2 3p3
16 S Sulfur 硫黄 [Ne] 3s2 3p4
17 Cl Chlorine 塩素 [Ne] 3s2 3p5
18 Ar Argon アルゴン [Ne] 3s2 3p6
19 K Potassium カリウム [Ar] 4s1
20 Ca Calcium カルシウム [Ar] 4s2

原子軌道の動径分布



→原子核位置からの距離(原子単位)

図 4. eduDV で原子の大きさを調べる

5-2. 原子の波動関数：原子軌道

秀丸エディタより《eduDV》を起動し、《00. Automatic【データ自動入力】...》-《AUTO 21. 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...》-《atom 原子番号 1~20（ノンスピ版・全自動実行）...》-《10 Ne Neon ネオン [He] 2s² 2p⁶》を選択してネオン原子の電子状態を計算し、《f08e》タブをクリックしてネオン原子における波動関数（原子軌道）のエネルギー準位表を確認し、《f01》タブをクリックした後《VESTA》を起動、《Properties...》ボタンをクリックし、Unit cell（単位格子）の Line（線）を Do not show（非表示）にした後、《Edit》-《Edit Data》-《Volumetric Data...》-《Import...》で原子軌道ファイル《Ne2p-1p1.scf》を開けば、ネオン原子の立体的な原子軌道 2p_x 軌道（等値表面図）を描ける（図5）。必要に応じて《Properties...》ボタンをクリックし、《Isosurfaces》タブを開き、《Isosurface level》の数値を変更する（この値を小さくすれば原子軌道は大きく、大きくすれば原子軌道は小さくなる）。

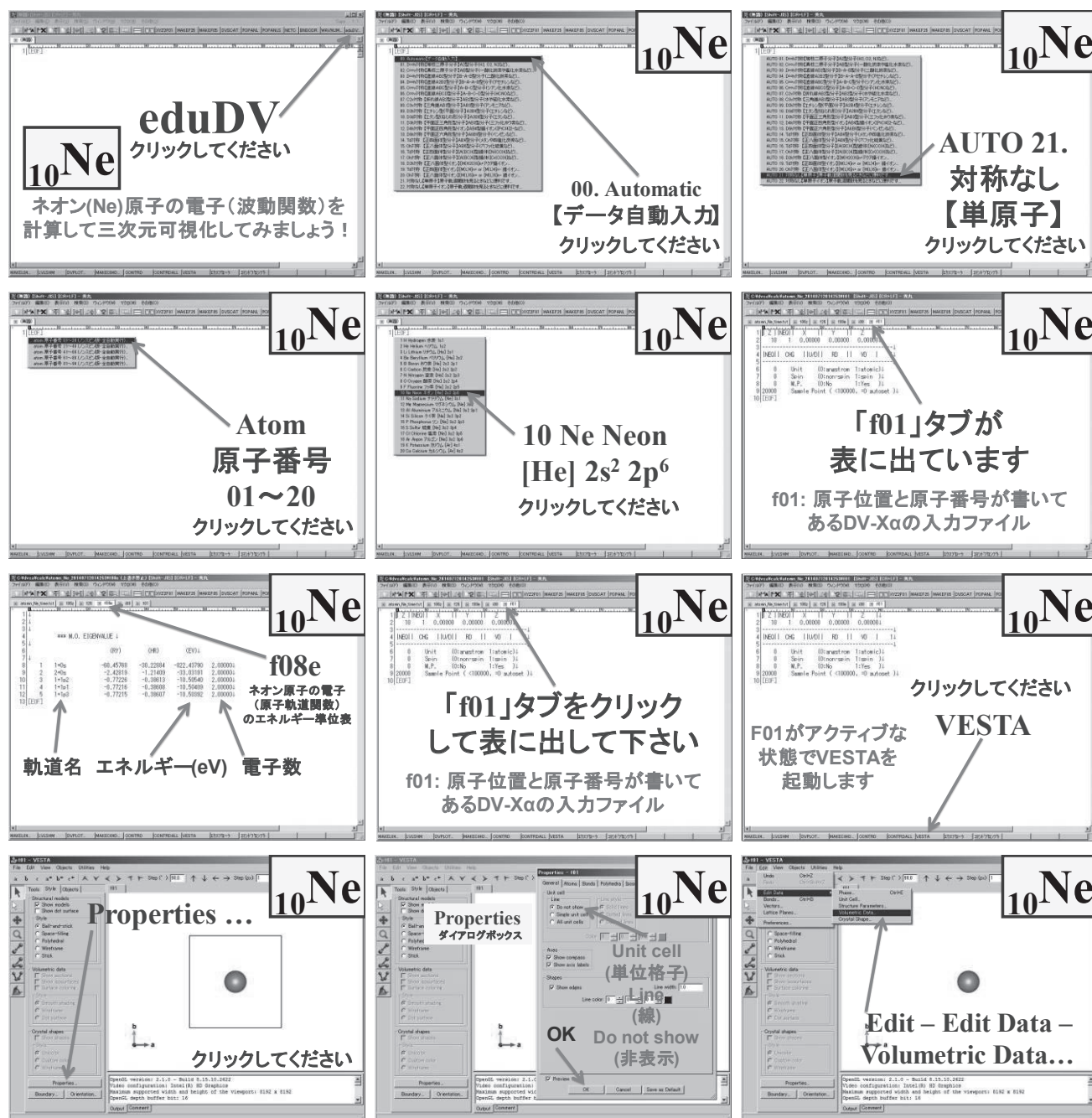


図5. ネオン原子の波動関数：原子軌道を描く（次ページに続く）



図5. ネオン原子の波動関数：原子軌道を描く（前ページからの続き）

再び秀丸エディタより《eduDV》を起動し、《00.Automatic【データ自動入力】...》-《AUTO 21. 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...》-《atom 原子番号 1~20（ノンスピ版・全自動実行）...》-《18 Ar Argon アルゴン [Ne] 3s2 3p6》を選択してアルゴン原子の電子状態を計算し、《f08e》タブをクリックしてアルゴン原子における原子軌道のエネルギー準位表を確認し、《f01》タブをクリックした後《VESTA》を起動、《Properties...》ボタンをクリックし、Unit cell（単位格子）の Line（線）を Do not show（非表示）にした後、《Edit》-《Edit Data》-《Volumetric Data...》-《Import...》で原子軌道ファイル《Ar3p-1p1.scf》を開けば、アルゴン原子の波動関数（原子軌道）3p_x軌道の等値表面図を描ける（図6）。必要に応じて《Properties...》ボタンをクリックし、《Isosurfaces》タブを開き、《Isosurface level》の数値を変更する（この値を小さくすれば原子軌道は大きく、大きくすれば原子軌道は小さくなる）。

eduDV
クリックしてください
アルゴン(Ar)原子の電子(波動関数)を計算して三次元可視化してみましょう!

00. Automatic
【データ自動入力】
クリックしてください

AUTO 21.
対称なし
【単原子】
クリックしてください

Atom
原子番号
01~20
クリックしてください

18 Ar Argon
[Ne] 3s² 3p⁶
クリックしてください

「f01」タブが
表に出ています
f01: 原子位置と原子番号が書いてあるDV-Xαの入力ファイル

f08e
アルゴン原子の電子(原子軌道関数)のエネルギー単位表

軌道名 エネルギー(eV) 電子数

「f01」タブをクリックして表に出して下さい
f01: 原子位置と原子番号が書いてあるDV-Xαの入力ファイル

VESTA
F01がアクティブな状態でVESTAを起動します

Properties
ダイアログボックス

Unit cell (単位格子) Line (線)
OK Do not show (非表示)

Edit - Edit Data - Volumetric Data...

Import...
Isosurfaces: 等値表面描画に用いるデータ

Ar3p-1p1.scatt
アルゴンの3p_x軌道

1m1: l 方位量子数=1, m (磁気量子数)=-1, : p_y軌道
1p1: l 方位量子数=1, m (磁気量子数)=+1, : p_x軌道
10: l 方位量子数=1, m (磁気量子数)=0, : p_z軌道

Add to current data

図6. アルゴン原子の波動関数：原子軌道を描く（次ページに続く）

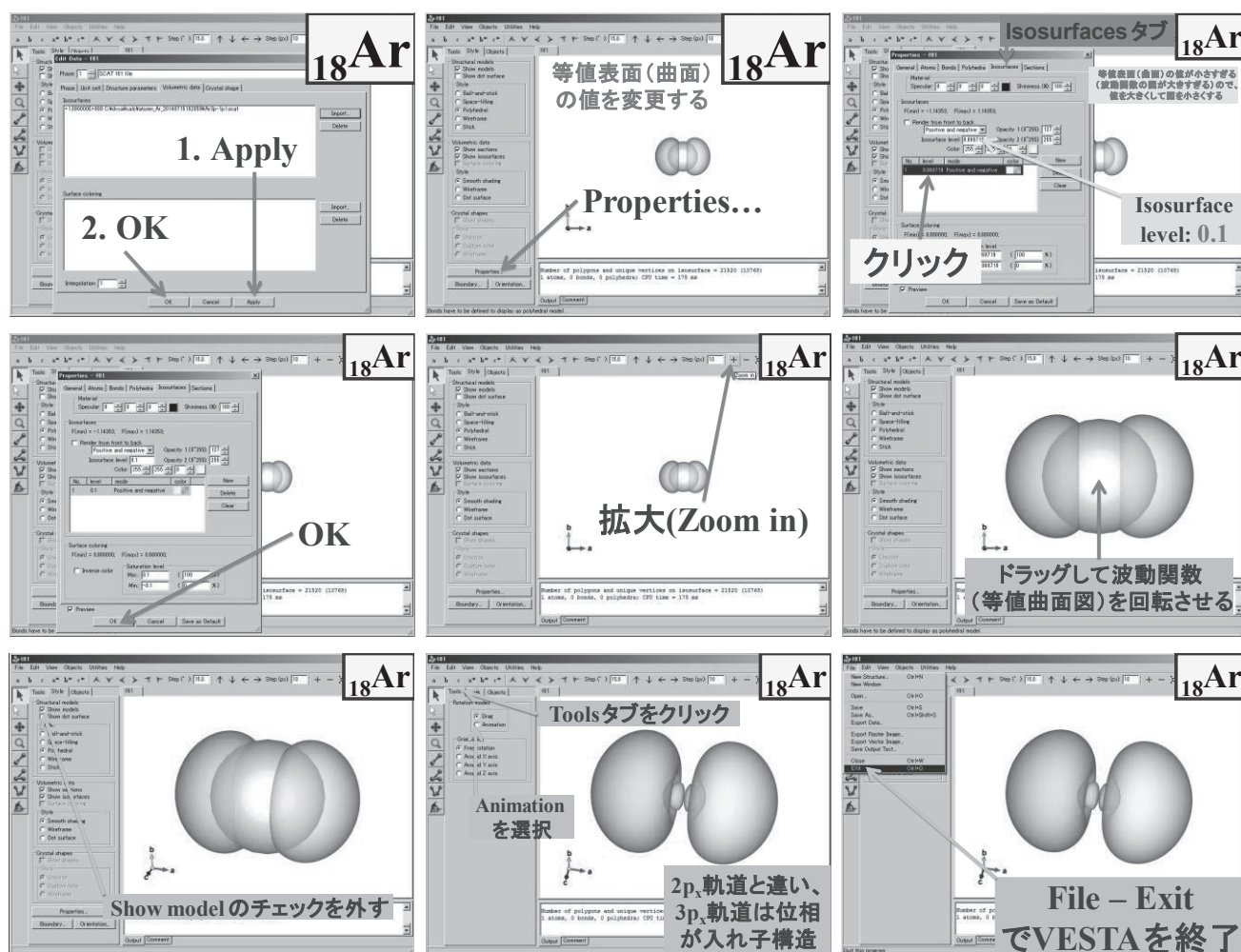


図6. アルゴン原子の波動関数：原子軌道を描く（前ページからの続き）

5-3. 分子の波動関数：分子軌道

秀丸エディタより《eduDV》を起動し、《00.Automatic【データ自動入力】...》-《AUTO07.C2v 対称【折れ線 AB2 型分子】AB2 型分子（水や硫化水素など）...》-《c2v12n（ノンスピ版・全自動実行）...》-《H2O 水分子 ノンスピ版》を選択して水分子の電子状態を計算し、《f08e》タブをクリックして水分子における波動関数（分子軌道）のエネルギ準位表を確認し、《f01》タブをクリックした後《VESTA》を起動、《Properties...》ボタンをクリックし、Unit cell（単位格子）の Line（線）を Do not show（非表示）にした後、《Edit》-《Edit Data》-《Volumetric Data...》-《Import...》で分子軌道ファイル《005_1b2.sca》を開けば、水分子の立体的な分子軌道 1b₂ 軌道（等値表面図）を描ける。必要に応じて《Properties...》ボタンをクリックし、《Isosurfaces》タブを開き、《Isosurface level》の数値を変更する（この値を小さくすれば分子軌道は大きく、大きくすれば分子軌道は小さくなる）。同様に分子軌道ファイル《006_4a1.sca》を開けば、水分子の立体的な分子軌道 4a₁ 軌道（等値表面図）を描ける。さらに電子密度ファイル《CHG3D.scf》に加えて、《ISurface coloring》の箇所まで静電ポテンシャルファイル《POT3D.scf》を開けば、分子におけるわずかな電荷の偏りを表現した静電ポテンシャルマップ（赤い部分は、わずかに電子の多い部分、青い部分は、わずかに電子が少ない部分）を描ける（図7）。これは、等電子密度表面における静電ポテンシャルの大小で等値表面を彩色した図である。



H₂O

eduDV
クリックしてください

水(H₂O)分子の電子(波動関数)を計算して三次元可視化してみましょう!



H₂O

00. Automatic
【データ自動入力】
クリックしてください



H₂O

AUTO 07.
C_{2v}対称
【折れ線AB₂型分子】
クリックしてください



H₂O

c2v12n
(ノンスピ版
・全自動実行)...
クリックしてください



H₂O

H₂O 水分子
ノンスピ版
クリックしてください



H₂O

「f01」タブが
表に出ています
f01: 原子位置と原子番号が書いて
あるDV-Xαの入力ファイル

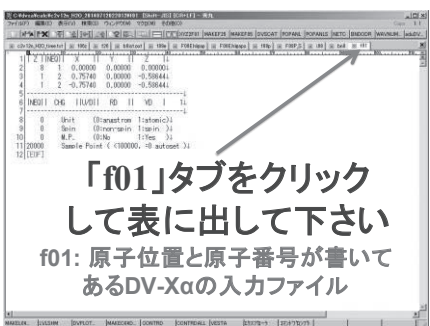


H₂O

f08e
水分子の電子
(分子軌道)
のエネルギー単位表

	軌道名	エネルギー(eV)	電子数
1	1a ₁	-18.45747	2
2	2a ₁	-15.20973	2
3	1b ₂	-13.29379	2
4	3a ₁	-12.45457	2
5	1a ₁	-10.27026	2
6	4a ₁	-9.87193	2
7	2b ₁	1.25078	2
8	2b ₂	1.25078	2

HOMO = 1b₂軌道, LUMO = 4a₁軌道



H₂O

「f01」タブをクリック
して表に出して下さい
f01: 原子位置と原子番号が書いて
あるDV-Xαの入力ファイル



H₂O

クリックしてください
F01がアクティブな
状態でVESTAを
起動します



H₂O

Properties ...
クリックしてください



H₂O

Properties
ダイアログボックス

Unit cell
(単位格子)
Line
(線)
Do not show
(非表示)



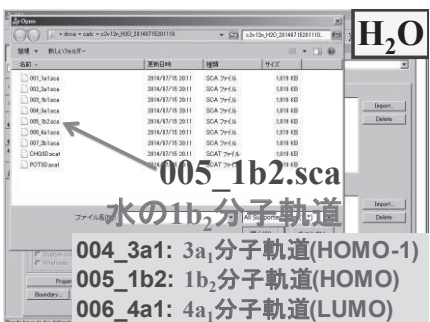
H₂O

**Edit - Edit Data -
Volumetric Data...**



H₂O

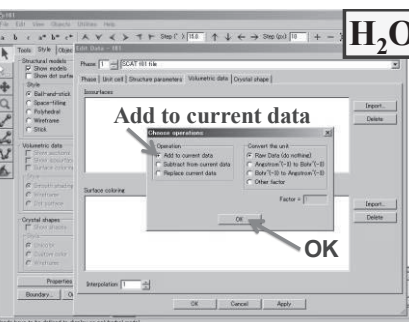
Import...
等値面描画に用いるデータ



H₂O

005_1b2.sca
水の1b₂分子軌道

004_3a₁: 3a₁分子軌道(HOMO-1)
005_1b₂: 1b₂分子軌道(HOMO)
006_4a₁: 4a₁分子軌道(LUMO)



H₂O

Add to current data
OK

図 7. 水分子の波動関数：分子軌道を描く（次ページに続く）



図7. 水分子の波動関数：分子軌道を描く (次ページに続く)

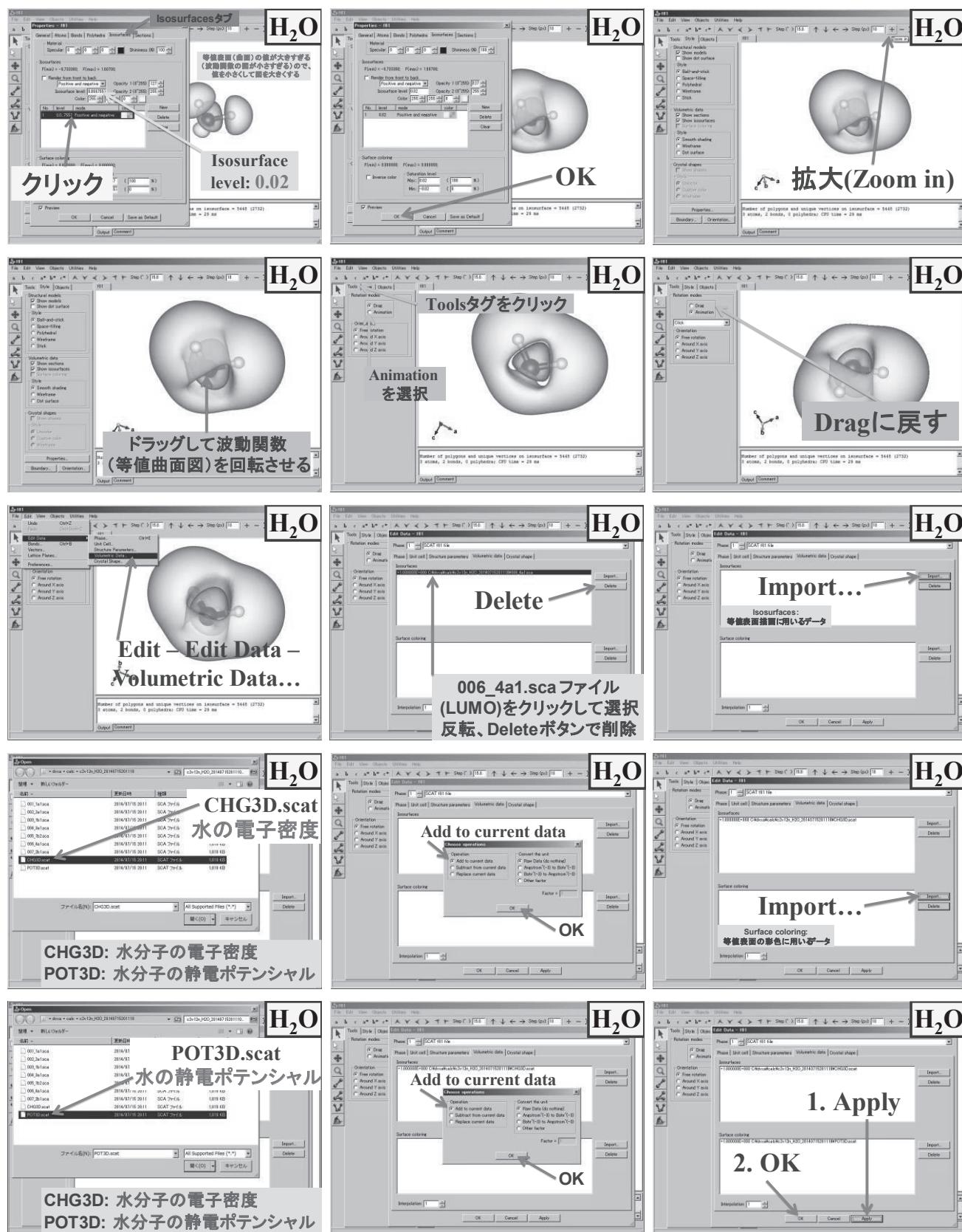


図7. 水分子の波動関数：分子軌道を描く（次ページに続く）

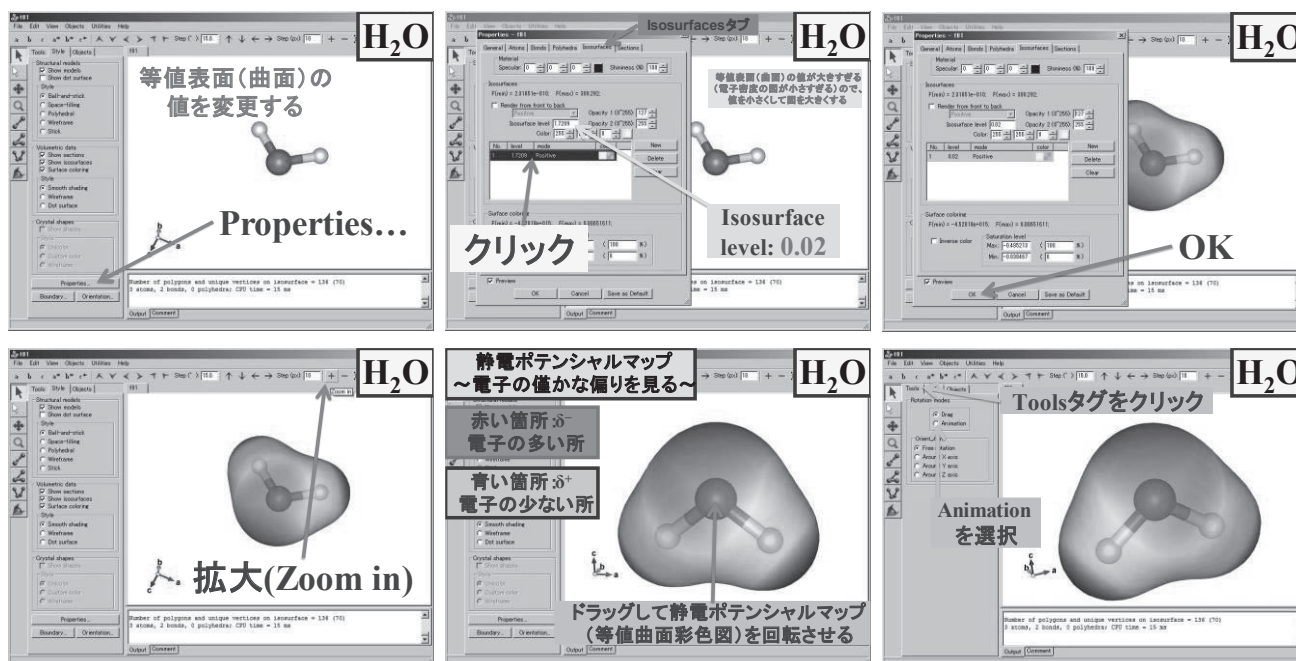


図7. 水分子の波動関数：分子軌道を描く（前ページからの続き）

5-4. 色

物質に白い光をあてたときに色がついて見える場合、物質は特定の波長の可視光線を吸収しており、吸収されなかった可視光線を人間は色として認識している。物質が特定の波長の可視光線を吸収するのは、物質の中の波動関数（分子の場合は分子軌道）が、飛び飛びの決まったエネルギーを有しているためである。電子が入っている波動関数から、電子が入ることができる波動関数へ、励起という現象が起こり、特定の波長（エネルギー）の可視光線が吸収される。

現代人の科学 D では、eduDV で分子の電子状態を計算し、HOMO と LUMO のエネルギー差 (eV) を波長 (nm) に変換し、可視光線を吸収するかどうかを調べた。HOMO と LUMO のエネルギー差に該当する光の波長 (nm) は F08E.hlgap というファイルに出力されている。6 種類のブーメラン型分子 (C_{2v} 対称) を題材に、その化合物が有色であるか無色であるかを予想した (図8)。

秀丸エディタを起動し、				
【eduDV】-【00. Automatic】-【AUTO 07. C_{2v} 対称】-【ノンスピ版】-【_____】				
で、HOMO と LUMO の間隔 (nm) を計算した。				
No.	化合物名	化学式	色・状態	F08E.hlgap
1	水	H_2O	無色液体	nm
2	硫化水素	H_2S	無色気体	nm
3	オゾン	O_3	淡青色気体	nm
4	二酸化硫黄	SO_2	無色気体	nm
5	二酸化窒素	NO_2	褐色気体	nm
6	二酸化セレン	SeO_2	無色固体	nm

図8. 物質が有色か無色かを調べる

2021 年 1 月 27 日 (水)

現代人の科学 D (担当: 坂根 弘太)

物質の磁性 (練習) (1) (模範回答)

秀丸エディタを起動し,
【eduDV】 - 【00. Automatic】 - 【AUTO 01. D_{zh} 対称】 - 【スピンの版】 - 【☐】
【MAKEI.04】 【I.VI.SHM】で、分子軌道のエネルギー準位図を作図して、
磁性を予測した。
常磁性: 磁石を近づけたとき、磁石にくっつく分子
反磁性: 磁石を近づけたとき、磁石から逃げようとする分子
※計算の結果から予測した磁性をマル (○) で囲んだ。

No.	分子名	化学式	色, 状態	磁性
1	水素	H ₂	無色, 気体	常磁性・反磁性
2	窒素	N ₂	無色, 気体	常磁性・反磁性
3	酸素	O ₂	無色, 気体	常磁性・反磁性
4	フッ素	F ₂	淡黄緑色, 気体	常磁性・反磁性
5	塩素	Cl ₂	黄緑色, 気体	常磁性・反磁性
6	臭素	Br ₂	赤褐色, 液体	常磁性・反磁性
7	ヨウ素	I ₂	紫黒色, 固体	常磁性・反磁性

予測: 上記 7 種類の分子のうち、酸素のみが常磁性、その他の分子は反磁性。
以上

2021 年 1 月 27 日 (水)

現代人の科学 D (担当: 坂根 弘太)

物質の磁性 (練習) (2) (模範回答)

秀丸エディタを起動し,
【eduDV】 - 【00. Automatic】 - 【AUTO 07. C_{2v} 対称】 - 【スピンの版】 - 【☐】
【MAKEI.04】 【I.VI.SHM】で、分子軌道のエネルギー準位図を作図して、
磁性を予測した。
常磁性: 磁石を近づけたとき、磁石にくっつく分子
反磁性: 磁石を近づけたとき、磁石から逃げようとする分子
※計算の結果から予測した磁性をマル (○) で囲んだ。

No.	分子名	化学式	色, 状態	磁性
1	水	H ₂ O	無色, 気体	常磁性・反磁性
2	硫化水素	H ₂ S	無色, 気体	常磁性・反磁性
3	オゾン	O ₃	淡青色, 気体	常磁性・反磁性
4	二酸化硫黄	SO ₂	無色, 気体	常磁性・反磁性
5	二酸化窒素	NO ₂	赤褐色, 気体	常磁性・反磁性

予測としては、上記 5 種類の分子のうち、二酸化窒素のみが常磁性、その他の分子は反磁性。
以上

図 1 2. 分子の磁性を予測する

6. 身近な化学 I, 身近な化学 II

2020 年度、著者らが担当する全学共通科目 (科学技術教育科目)「身近な化学 I」、 「身近な化学 II」は、新型コロナウイルス感染症対策のためすべての授業をオンラインで実施した。

分子がどのような形をしているのか、分子の中がどうなっているのかなど、eduDV を用いてオンライン教材を作成した (図 1 3)。

図 1 3. いろいろな分子

2021 年 1 月 27 日 (水)

現代人の科学 D (担当: 坂根 弘太)

物質の磁性 (レポート) (模範解答)

秀丸エディタを起動し,
【eduDV】 - 【00. Automatic】 - 【AUTO 02. C_{2v} 対称】 - 【スピンの版】 - 【☐】
- 【MAKEI.04】 - 【I.VI.SHM】で、分子軌道のエネルギー準位図を作図して、
磁性を予測した。
常磁性: 磁石を近づけたとき、磁石にくっつく分子
反磁性: 磁石を近づけたとき、磁石から逃げようとする分子
※計算の結果から予測した磁性をマル (○) で囲んだ。

No.	分子名	化学式	色, 状態	磁性
1	フッ化水素	HF	無色, 気体	常磁性・反磁性
2	塩化水素	HCl	無色, 気体	常磁性・反磁性
3	臭化水素	HBr	無色, 気体	常磁性・反磁性
4	ヨウ化水素	HI	無色, 気体	常磁性・反磁性
5	一酸化炭素	CO	無色, 気体	常磁性・反磁性
6	一酸化窒素	NO	無色, 気体	常磁性・反磁性

予測としては、上記 6 種類の分子のうち、一酸化窒素のみが常磁性、その他の分子は反磁性。
以上

7. 化学基礎実験, 化学実験, 基礎化学実験[44]

2020 年度秋 1 学期, 生物地球学部生物地球学科の「化学基礎実験」, 理学部動物学科の「化学基礎実験」, 工学部電気電子システム学科の「化学実験」, 工学部工学プロジェクトコースの「基礎化学実験」, 工学部工学プロジェクトコースの「化学実験」, 工学部知能機械工学科の「化学実験」, 2020 年度秋 2 学期, 生物地球学部生物地球学科の「化学基礎実験」, 理学部応用物理学科の「化学基礎実験」, 工学部電気電子システム学科の「化学実験」, 工学部工学プロジェクトコースの「基礎化学実験」, 工学部工学プロジェクトコースの「化学実験」, 工学部知能機械工学科の「化学実験」では, 新型コロナウイルス感染症対策として A1 号館 3 階の化学実験室 A の収容定員 (80 名) を普段の半数の 40 名までと設定し, 受講生を 2 つのグループに分け, 一方のグループに対面授業 (実験) を実施しているときに, もう一方のグループにはオンライン授業を実施した. オンライン授業の第 3 講では, 2013 年に報告[8]した「Auto-eduDV」を用いて一酸化窒素分子 ($C_{\infty v}$ 対称), 二酸化窒素分子 (C_{2v} 対称) の原子座標を求め, それぞれの電子状態を計算し, 銅と硝酸との反応で生じるこれらの分子について, なぜ一酸化窒素が無色であるのに対して二酸化窒素が有色 (赤褐色) であるのか, eduDV を使った授業を実施した (図 1 4).

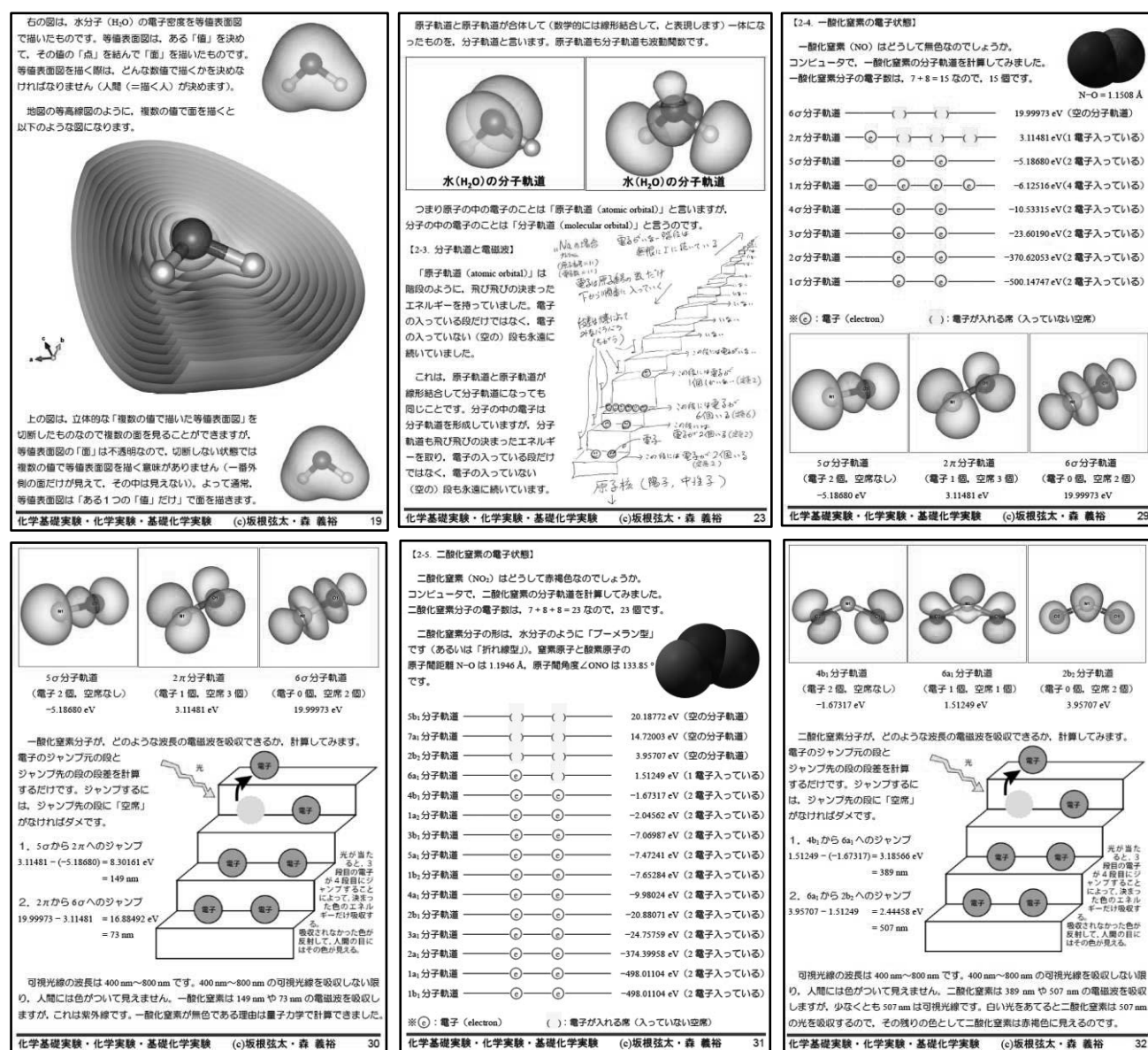


図 1 4. 一酸化窒素は無色なのに, 二酸化窒素はなぜ有色なのか

8. 錯体化学 II

大学院理学研究科化学専攻講義「錯体化学 II」では、2006 年度より授業をすべて情報処理センターのパソコン実習室で行っており、授業の中で必要に応じて DV- $X\alpha$ 法[18-33]による無機化合物・錯体などの電子状態計算を行っている。2020 年度秋学期には、以下のような計算を行った。

- (1) ヨウ化カドミウム型構造、二硫化チタンの電子状態計算
- (2) 六方最密構造、マグネシウム（金属）の電子状態計算
- (3) 立方最密構造（面心立方構造）、アルミニウム（金属）の電子状態計算
- (4) α スズ（真性半導体）と β スズ（金属）の電子状態計算
- (5) 塩化ナトリウムの電子状態計算
- (6) Rietan-FP によるシメチジンのリートベルト解析と、DV- $X\alpha$ 法によるシメチジンの電子状態計算
- (7) 酸化鉄クラスターの磁性の予測
- (8) アビガンとレムデシビルの電子状態計算
- (9) 金属クラスター錯体の遷移エネルギー
- (10) 槌田龍太郎の分光化学系列

9. 化学基礎論 I, 化学基礎論 II

2020 年度、生物地球学部生物地球学科の「化学基礎論 I」,「化学基礎論 II」は、新型コロナウイルス感染症対策のためすべての授業をオンラインで実施した。シュレーディンガー方程式を解くことによって得られる原子の中の電子の波動関数、分子の中の電子の波動関数など、eduDV を用いてオンライン教材を作成した（図 1 5）。

水素 (${}_1\text{H}$) からマグネシウム (${}_{12}\text{Mg}$) まで、どのような原子軌道に電子がいくつずつ入っていくか、表にまとめてみました。

元素	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道	3s 軌道
${}_1\text{H}$	1			
${}_2\text{He}$	2			
${}_3\text{Li}$	2	1		
${}_4\text{Be}$	2	2		
${}_5\text{B}$	2	2	1	
${}_6\text{C}$	2	2	2	
${}_7\text{N}$	2	2	3	
${}_8\text{O}$	2	2	4	
${}_9\text{F}$	2	2	5	
${}_{10}\text{Ne}$	2	2	6	
${}_{11}\text{Na}$	2	2	6	1
${}_{12}\text{Mg}$	2	2	6	2

1s 軌道の姿は球形です。黄色は波動関数の値が数学的にプラスという意味です。電荷がプラスという意味ではありません。波動関数を二乗すると、電子の存在確率（電子密度）になります。つまり 1s 軌道の電子は、今どこにいて、どのような速度で動いているかは観測不可能（不確定性原理）ですが、存在している確率の大小を雲のような姿（電子雲）で表すと、球形をしているということです。

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 22

2p 軌道は、主量子数 = 2, 方位量子数 = 1 で表される原子軌道（波動関数）で、磁気量子数 = 1 の 2p 軌道 ($2p_x$ 軌道), 磁気量子数 = 0 の 2p 軌道 ($2p_z$ 軌道), 磁気量子数 = -1 の 2p 軌道 ($2p_y$ 軌道) の 3 種類の原子軌道があります。それぞれの原子軌道 ($2p_x$ 軌道, $2p_z$ 軌道, $2p_y$ 軌道) には、スピン量子数 = +0.5 の電子と、スピン量子数 = -0.5 の電子という 2 つの電子が入ることができます。つまり、2p 軌道としては電子が 6 つ入ることができます。

原子核を中心（直交座標の原点）とすると、2p 軌道の波動関数は $2p_x$ 軌道の場合は x 軸方向のプラス側とマイナス側に、 $2p_y$ 軌道の場合は y 軸方向のプラス側とマイナス側に、 $2p_z$ 軌道の場合は z 軸方向のプラス側とマイナス側に広がっており、絵（等値表面図：ある値（等値表面レベル）を面で描いた図）として描くと、8 の字型になります。

波動関数を二乗したものが電子の発見される確率の大小（＝電子の存在確率）（＝電子密度）となります。

2p 軌道を二乗しても、形（等値表面図：ある値（等値表面レベル）を面で描いた図）は 8 の字型のままです。

つまり 2p 軌道の電子は、原子核を中心（直交座標の原点）とすると、電子の発見される確率の大小（＝電子の存在確率）（＝電子密度）（＝電子雲）は x 軸または y 軸または z 軸のプラスマイナス両方向に、分布していることになります。

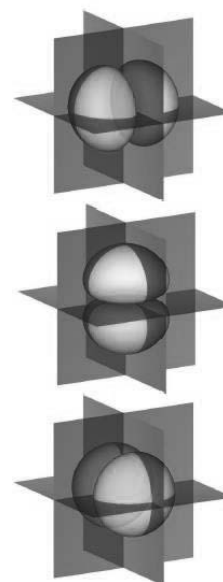


図 1 5. eduDV によるオンライン教材の作成

授業で登場する様々な化合物の結晶構造を描く場合には、“DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境”[4, 18, 19]を用いた(図16)。

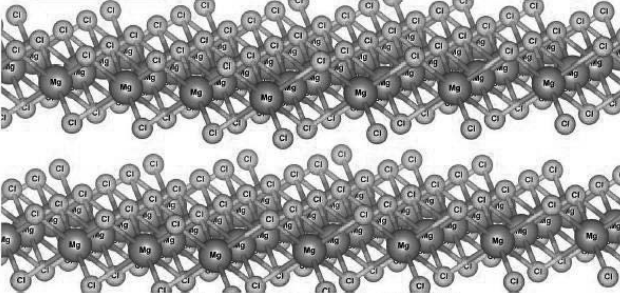
	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道	3s 軌道	3p 軌道	電子数計
Ne	2 電子	2 電子	6 電子	0 電子	0 電子	10 電子
Mg ²⁺	2 電子	2 電子	6 電子	0 電子	0 電子	10 電子

マグネシウム(Mg)はマグネシウムイオン(Mg²⁺)になって、ネオン(Ne)と同じ電子配置になりました。マグネシウムにとっては、この状態が安定な状態です。その証拠に、自然界に存在するマグネシウムは、ほぼすべてマグネシウムイオン(Mg²⁺)の状態で存在しています。植物の葉緑素の中にあるマグネシウムも、マグネシウムイオン(Mg²⁺)の状態が存在しています。

マグネシウムイオン(Mg²⁺)は、陽子の数と電子の数が一致していません。

	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道	3s 軌道	3p 軌道	電子数計
¹² Mg ²⁺	2 電子	2 電子	6 電子	0 電子	0 電子	10 電子

マグネシウムイオン(Mg²⁺)は、陽子(+) : 12 個に対して、電子(-) : 10 個ですので、+2 (プラス2) の電荷をもっています。

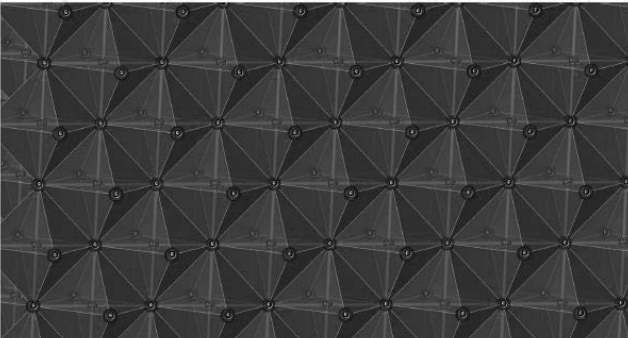


塩化マグネシウム(MgCl₂)の結晶構造

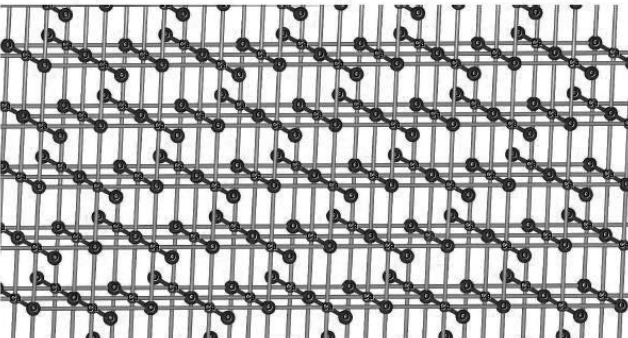
塩化マグネシウム(MgCl₂)の結晶中では、マグネシウムイオン(Mg²⁺)と塩化物イオン(Cl⁻)との比は 1:2 です。陽イオンと陰イオンは、電気的に中性な結晶をつくらうとするため、塩化マグネシウムの組成式は MgCl₂ となります。

(教科書 39 ページ, 4.2.2 塩化マグネシウムの場合)

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 21



酸化カルシウム(CaO)の結晶構造(八面体表示)



酸化カルシウム(CaO)の結晶構造(棒球表示)

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 24

図16. 物質の結晶構造

分子の極性の理解には、eduDV で作成した静電ポテンシャルマップを用いた(図17)。

分子の中に、電気的な偏りがあるのに、二酸化炭素(CO₂)が極性分子ではなく非極性分子なのは、その分子の形が原因です。

二酸化炭素(CO₂)分子において、酸素原子(O) - 炭素原子(C) - 酸素原子(O)は一直線に並んでいます。分子の中では電気的な偏りがありますが、その偏りは分子全体でみると打ち消し合ってしまう。二酸化炭素(CO₂)分子としては非極性分子になります。

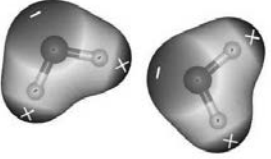
【酸素原子(O)】←(電子)←【炭素原子(C)】←(電子)←【酸素原子(O)】

一方水分子は、ブーメラン型「へ」の字型なので、打ち消し合うことはなく、水(H₂O)分子としては極性分子になります。

(教科書 45 ページ, 4.6 「分子のかたちと極性」)

分子に極性があると、どんなことになるのでしょうか。分子に極性があると、磁石の「N極」と「S極」が引きつけあうように、「マイナス」と「プラス」は引きつけあいます。磁石の「N極」と「N極」が避け合うように、「S極」と「S極」が避け合うように、「マイナス」と「マイナス」、「プラス」と「プラス」は避け合います。

例えば水分子(H₂O)の場合、2つの水分子が接近するとき、1つ目の水分子の「水素(H)の場所のプラス」と、2つ目の水分子の「酸素(O)の場所のマイナス」が引きつけ合います。



5. 分子の極性

分子の中で電子が多い場所と電子が少ない場所があるとき、その電気的な偏りのことを「極性(きょくせい) (polarity)」と言います。

(教科書 44 ページ, 図 4.14 「極性と非極性」)

第 01 講 (1juyo-01.pdf) の 25~27 ページに、水分子の極性の話が出ていました。

水分子(H₂O)は、酸素原子(O) 1 つと水素原子(H) 2 つからできており、ブーメラン型(へ)の字型をしています。水分子の中の「電子」は、酸素原子側に少し偏って存在しており、酸素の部分は電子が少し多いので「マイナス」に、2か所の水素の部分は電子が少し少ないので「プラス」に帯電しています。

このことを、「水分子は極性がある」、「水分子は極性分子である」と表現します。

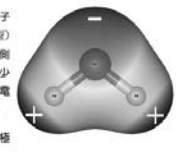
	電気陰性度
酸素(O)	3.44
水素(H)	2.20

水分子に極性があるのは、酸素と水素の電気陰性度に差があるからです。

しかし、二酸化炭素(CO₂)は極性分子ではありません。非極性分子です。

	電気陰性度
酸素(O)	3.44
炭素(C)	2.55

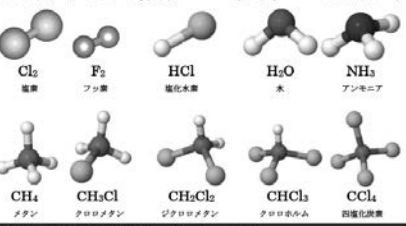
右の静電ポテンシャルマップを見てください。炭素(C)より酸素(O)の方が電気陰性度が大きいので、二酸化炭素分子(CO₂)の中では、両側の酸素(O)の場所が赤くなっており、電子が濃か多いことが分かります。逆に中心の炭素(C)の場所は青くなっており、電子が薄か少ないことが分かります。



【演習問題】

以下の分子が極性を示すか示さないか、分子の形をよく見て、考えてみてください。示すと思うか、示さないと思うか、ノートにメモしてってください。

1. Cl₂ (塩素分子) (示す ・ 示さない)
2. F₂ (フッ素分子) (示す ・ 示さない)
3. HCl (塩化水素分子) (示す ・ 示さない)
4. CH₄ (メタン分子) (示す ・ 示さない)
5. CH₃Cl (クロロメタン分子) (示す ・ 示さない)
6. CH₂Cl₂ (ジクロロメタン分子) (示す ・ 示さない)
7. CHCl₃ (クロロホルム分子) (示す ・ 示さない)
8. CCl₄ (四塩化炭素分子) (示す ・ 示さない)
9. H₂O (水分子) (示す ・ 示さない)
10. NH₃ (アンモニア分子) (示す ・ 示さない)



Cl₂ 塩素, F₂ フッ素, HCl 塩化水素, H₂O 水, NH₃ アンモニア, CH₄ メタン, CH₃Cl クロロメタン, CH₂Cl₂ ジクロロメタン, CHCl₃ クロロホルム, CCl₄ 四塩化炭素

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 39

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 38

化学基礎論 I (2020 年度春 2 学期) (c)Genta Sakane 41

図17. 分子の極性

レムデシビルの電子状態計算も行い、教材として用いた (図 18)。

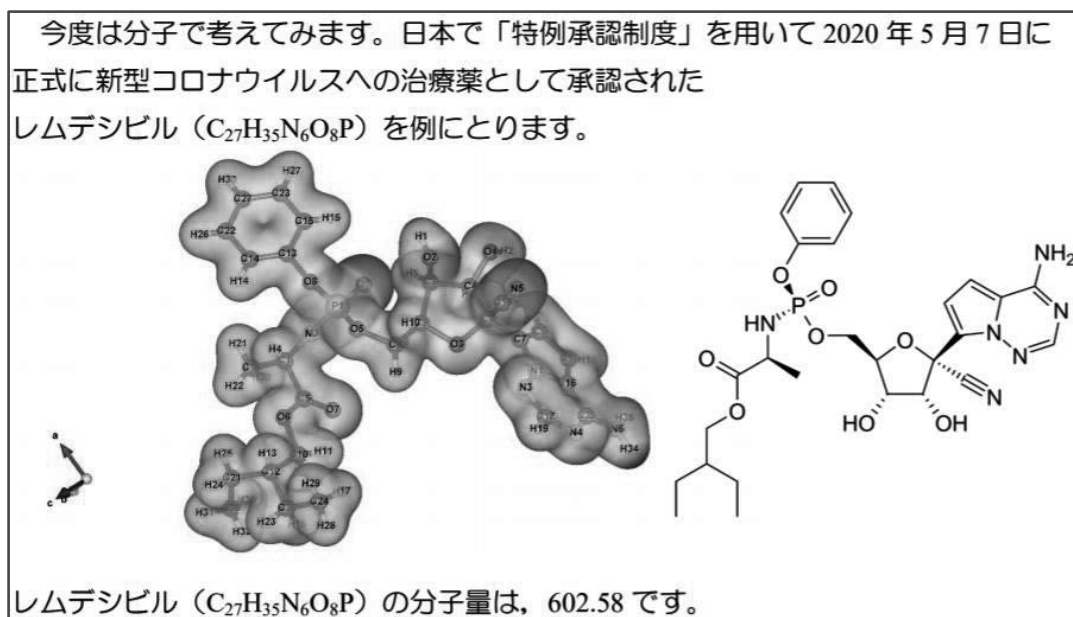


図 18. レムデシビル

10. さいごに

コンピューターリテラシー科目、無機化学系科目、教養教育科目、基礎化学系科目、化学実験科目などで eduDV[1-19]を活用している。eduDV は秀丸エディタを起動して、ボタンやプルダウンメニューをクリック (またはタップ) していくだけで操作でき、学生にも、教材を準備する教員にも、使いやすい。また無償で環境が構築できる。

「身の回りの物質は原子・分子などの粒子からできている」という概念の認識はもとより、原子や分子の中では電子が波動関数という状態になっていることまで、VESTA[36, 37]による原子・分子や波動関数の三次元可視化により、学生は視覚的、体感的に理解ができる。

2021 年度からは岡山理科大学の基盤教育科目「技術を読みとく」で eduDV を活用する予定である。

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”, 7th 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, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (2)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **32**, 11-36 (2011).

- [7] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (3)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **33**, 1-31 (2012).
- [8] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (4)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **34**, 1-37 (2013).
- [9] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (5)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **35**, 1-32 (2014).
- [10] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (6)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **36**, 1-18 (2015).
- [11] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (7)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **37**, 1-16 (2016).
- [12] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (8)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **38**, 1-20 (2017).
- [13] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (9)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **39**, 1-20 (2018).
- [14] 坂根弦太, 森義裕, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (10)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **40**, 11-30 (2019).
- [15] 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/~gsakane/fun/index.html#edudv>
- [16] 坂根弦太, “はじめての DV- $X\alpha$ 法分子軌道計算支援環境ータブエディタ (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ー”, 1-176 (2018),
<http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [17] 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
- [18] 足立裕彦, 小笠原一禎, 小和田善之, 坂根弦太, 水野正隆, “新版 はじめての電子状態計算ーDV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門ー”, 三共出版 2017 年.
- [19] 아다치 히로히코, 오가사와라 카즈요시, 코와다 요시유키, 사카네 겐타, 미즈노 마사타카, 역자: 김양수, 김영민, 송호준, 조덕용, “신판 처음 배우는 전자상태 계산 (DV- $X\alpha$ 분자궤도법 입문)”, 전북대학교출판문화원 (全北大学出版文化院), 2019 年.
- [20] 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).
- [21] 足立裕彦, “量子材料化学入門ーDV- $X\alpha$ 法からのアプローチー”, 三共出版 1991 年.
- [22] 早藤貴範, 今永俊治, 木村仁史編, 岩沢美佐子, 足立裕彦 共著, “DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算ーそのプログラムと解説ー”, 三共出版 1996 年.
- [23] 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, “金属材料の量子化学と量子合金設計”, 三共出版 1997 年.
- [24] 足立裕彦, 田中功, “量子材料学の初歩”, 三共出版 1998 年.
- [25] 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ーDV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門ー”, 三共出版 1998 年.
- [26] 足立裕彦, “量子材料化学の基礎”, 三共出版 2017 年.

- [27] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (X = O, S) の電子状態”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **14**, 65-69 (1993).
- [28] 坂根弦太, “混合金属クラスター錯体の分子軌道計算—DV- $X\alpha$ 法による $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (M = Fe, Ni) の電子状態の計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **15**, 51-60 (1994).
- [29] 坂根弦太, “硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ (n = 4, 5, 6) の電子状態”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **16**, 79-85 (1995).
- [30] 坂根弦太, “モリブデン錯体の DV- $X\alpha$ 計算におけるパラメーターの効果”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **17**, 35-38 (1996).
- [31] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による X 線光電子スペクトル計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **18**, 11-16 (1997).
- [32] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ の電子状態計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **19**, 27-37 (1998).
- [33] “新版 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, GUI 版 dvscat プログラム(Windows 専用), Version 2.05,
http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/dvxa_assistance_environment_2.html
- [34] 有限会社サイトー企画, “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>
- [35] 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://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance_environment
- [36] Koichi Momma, Fujio Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272-1276 (2011),
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [37] 門馬綱一, “JP-Mineral”, Software, VENUS system, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis), <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>
- [38] 柴原隆志, 坂根弦太, 山崎幹緒, 足立裕彦, “モリブデン硫黄クラスター錯体の電子状態”,
第 3 回 DV- $X\alpha$ 研究会 (神戸・舞子ビラ), 講演番号 17, 1990 年 8 月.
- [39] 坂根弦太, 山崎幹緒, 柴原隆志, 足立裕彦, “DV- $X\alpha$ 法による不完全キューバン型モリブデン錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の電子状態”, 第 40 回錯体化学討論会 (金沢大学), 講演番号 2B02, 1990 年 10 月.
- [40] Genta Sakane, Takashi Shibahara, Hirohiko Adachi, “Discrete Variational (DV)- $X\alpha$ Calculations of Incomplete Cubane-Type Molybdenum Clusters $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (X = O, S)”,
Journal of Cluster Science, **6**(4), 503-521 (1995).
- [41] 吉永鐵太郎, 岩崎浩満, 河野賢太郎, “有機化合物の pK_a と分子軌道法で求めた指標との相関”,
日本化学会誌, (11), 1256-1262(1990).
- [42] 泉富士夫, “結晶構造と電子状態の三次元可視化システム VENUS”,
リガクジャーナル, **36**(1), 18-27 (2005).
- [43] F. Izumi and R. A. Dilanian, “VENUS: a 3D visualization system for crystal structures and electron/nuclear densities”, *Commission on Powder Diffraction, IUCr Newsllett.*,
(32), 59-63(2005).
- [44] 佐藤幸子, 青木宏之, 高原周一, 坂根弦太, “岡山理科大学 理科教育センター 化学実験—手引きと演習— 第 10 版”, 岡山理科大学 理科教育センター 化学系 2018 年.