

# 教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (9)

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

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[5-12], 最新版のプログラム一式[13], マニュアル[14], 論文[15], 書籍[16]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, 16]は, eduDV[1-16], DV- $X\alpha$ 法[16-30], 秀丸エディタ[31], DV- $X\alpha$ 法計算支援環境[32], VESTA[33, 34]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)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, 物理化学, 無機化学, 有機化学, 量子化学などの講義・実習で活用できる.

これまで教育用分子軌道計算システム eduDV で計算できる分子は, 対称性を有し, 対称軌道を使用するもののみであった. 今回, 対称性のない分子を eduDV に登録する方法を開拓したので報告する.

## 2. 開発環境

Windows ノートパソコン (hp ENVY, CPU: Intel Core i7-4510U, 2.60 GHz, RAM: 16.0 GB, OS: Windows 10, 64-bit) に Open Watcom Fortran77 compiler (V2)[35]をインストールした環境を用いた.

## 3. 対称性のない分子を eduDV に登録する方法

文献[36]より得た分子の原子間距離・角度の情報から Z 行列[37]を作成, Open Babel[38]により gzmat 書式を xyz 書式に変換, xyz2f01 により xyz 書式を f01 書式に変換して, f01 ファイルを eduDV に登録する.

### 3-1. 化学便覧[36]

一般的な分子の構造を得るとき, Access Structure[39] で CIF[40]を入手する方法もあるが, 見つからない場合, あるいは同じ分子に対してのヒット数が多すぎてどの CIF を選択すれば良いか分からない場合がある. また一般的な分子の構造は, 結晶の X 線構造解析から求められているとは限らず, 気相でマイクロ波分光, 電子線回折, 赤外分光, ラマン分光, 紫外可視分光, 核磁気共鳴, レーザー磁気共鳴, 常磁性共鳴から求められている場合も多い. 教育現場で教科書に登場する一般的な分子を eduDV に登録するには, 結晶から求めた分子構造, かつ, 気相から求めた分子構造が掲載されている化学便覧[36]の「分子構造と結晶構造」が好適である.

### 3-2. Z 行列[37]

化学便覧[36]の「16 分子構造と結晶構造」の表 16.1「二原子分子の平衡原子間距離  $r_e/\text{\AA}$ 」, 表 16.2「単体および無機分子の構造定数」, 表 16.3「有機化合物の構造定数」には, 構造定数として原子間距離・角度の情報しか掲載されていない。

Z 行列[37]では, 1 原子目を原点に置き, 2 原子目は直交座標系の軸の 1 つに置く。2 原子目の座標を決定するためには原点からの距離のみを入力すれば良い。3 原子目は 2 原子目からの距離, 1 原子目 - 2 原子目 - 3 原子目の角度を入力する。4 原子目以降は, 距離, 角度に加えて二面角の情報を入力する必要がある。原点に原子を置きたくない場合は, ダミー原子を原点に置けば良い。

Z 行列を用いれば, 化学便覧[36]の構造定数を入力値として座標ファイルを構築できる。

### 3-3. Open Babel[38]

DV- $X\alpha$ 法には Z 行列を読み込む機能がないため, Z 行列を直交座標に変換する必要がある。Open Babel[38]は, 化学構造の書式を変換できるソフトウェアで, 無償で使うことができる。現在 Open Babel (Version 2.4.1) は 110 種類の書式に対応しており, gzmat 書式 (Gaussian Z-Matrix Input, Z 行列) を, xyz 書式 (XYZ Cartesian coordinates format, 直交座標) に変換することができる。

### 3-4. xyz2f01[4]

DV- $X\alpha$ 分子軌道計算プログラムの入力ファイルは f01 書式である[16, 22]。DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境[4]には, xyz 書式を f01 書式に変換するプログラム xyz2f01.exe が含まれている。

## 4. アクリルアルデヒド (アクロレイン)

化学便覧[36]の表 16.3「有機化合物の構造定数」によると, アクリルアルデヒド (アクロレイン, 図 1, CAS[107-02-8]) の  $s$ -トランス形 (ジエンにおける単結合で, 二重結合のある部分がトランス体のような配座をとる場合) と  $s$ -シス形 (ジエンにおける単結合で, 二重結合のある部分がシス体のような配座をとる場合) の構造定数は, 表 1 に示す通りである。

表 1. アクリルアルデヒド (アクロレイン) の構造定数

	$s$ -トランス形	$s$ -シス形
$C_b - C_c$	1.468 $\text{\AA}$	1.479 $\text{\AA}$
$C_a = C_b$	1.341 $\text{\AA}$	1.339 $\text{\AA}$
$C_c = O$	1.215 $\text{\AA}$	1.213 $\text{\AA}$
$C_a - H$	1.089 $\text{\AA}$	1.099 $\text{\AA}$
$C_a - H'$	1.081 $\text{\AA}$	1.081 $\text{\AA}$
$C_b - H$	1.084 $\text{\AA}$	1.087 $\text{\AA}$
$C_c - H$	1.113 $\text{\AA}$	1.106 $\text{\AA}$
$\angle C_a C_b C_c$	120.3 $^\circ$	121.4 $^\circ$
$\angle C_b C_c O$	123.9 $^\circ$	124.3 $^\circ$
$\angle HC_c C_b$	114.7 $^\circ$	115.5 $^\circ$
その他の $\angle HCC$	120 $^\circ$	120 $^\circ$

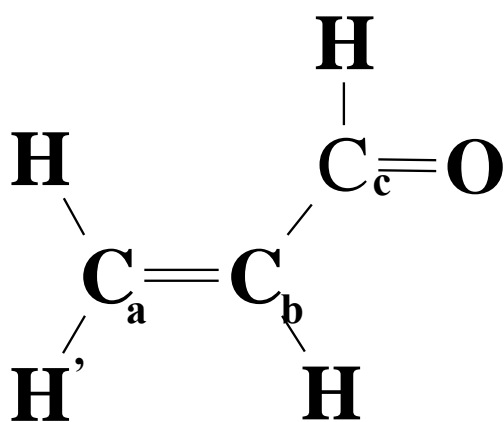


図 1. アクリルアルデヒド (アクロレイン)  
( $H'$ は  $C_b - H$  とシス)

#### 4-1. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の Z 行列

アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-トランス形の Z 行列を図 2 に、*s*-シス形の Z 行列を図 3 に示す。

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 acrylic aldehyde(s-trans) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 0 1 ↓
6 C ↓
7 C 1 r1 ↓
8 C 2 r2 1 a1 ↓
9 0 3 r3 2 a2 1 a5 ↓
10 H 1 r4 2 a3 3 a6 ↓
11 H 1 r5 2 a3 3 a5 ↓
12 H 2 r6 1 a3 3 a5 ↓
13 H 3 r7 2 a4 4 a5 ↓
14 Variables: ↓
15 r1= 1.341 ↓
16 r2= 1.468 ↓
17 r3= 1.215 ↓
18 r4= 1.089 ↓
19 r5= 1.081 ↓
20 r6= 1.084 ↓
21 r7= 1.113 ↓
22 a1= 120.3 ↓
23 a2= 123.9 ↓
24 a3= 120.0 ↓
25 a4= 114.7 ↓
26 a5= 180.0 ↓
27 a6= 0.0 ↓
28 ↓

```

図 2. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-トランス形の Z 行列

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 acrylic aldehyde(s-cis) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 0 1 ↓
6 C ↓
7 C 1 r1 ↓
8 C 2 r2 1 a1 ↓
9 0 3 r3 2 a2 1 a6 ↓
10 H 1 r4 2 a3 3 a6 ↓
11 H 1 r5 2 a3 3 a5 ↓
12 H 2 r6 1 a3 3 a5 ↓
13 H 3 r7 2 a4 4 a5 ↓
14 Variables: ↓
15 r1= 1.339 ↓
16 r2= 1.479 ↓
17 r3= 1.213 ↓
18 r4= 1.099 ↓
19 r5= 1.081 ↓
20 r6= 1.087 ↓
21 r7= 1.106 ↓
22 a1= 121.4 ↓
23 a2= 124.3 ↓
24 a3= 120.0 ↓
25 a4= 115.5 ↓
26 a5= 180.0 ↓
27 a6= 0.0 ↓
28 ↓

```

図 3. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-シス形の Z 行列

## 4-2. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の xyz ファイル

Open Babel[38]を起動し、gzmat 書式（Gaussian Z-Matrix Input, Z 行列）のファイルを読み込み, “OUTPUT FORMAT” を xyz 書式（XYZ Cartesian coordinates format, 直交座標）にして[CONVERT]ボタンをクリックする（図 4）。

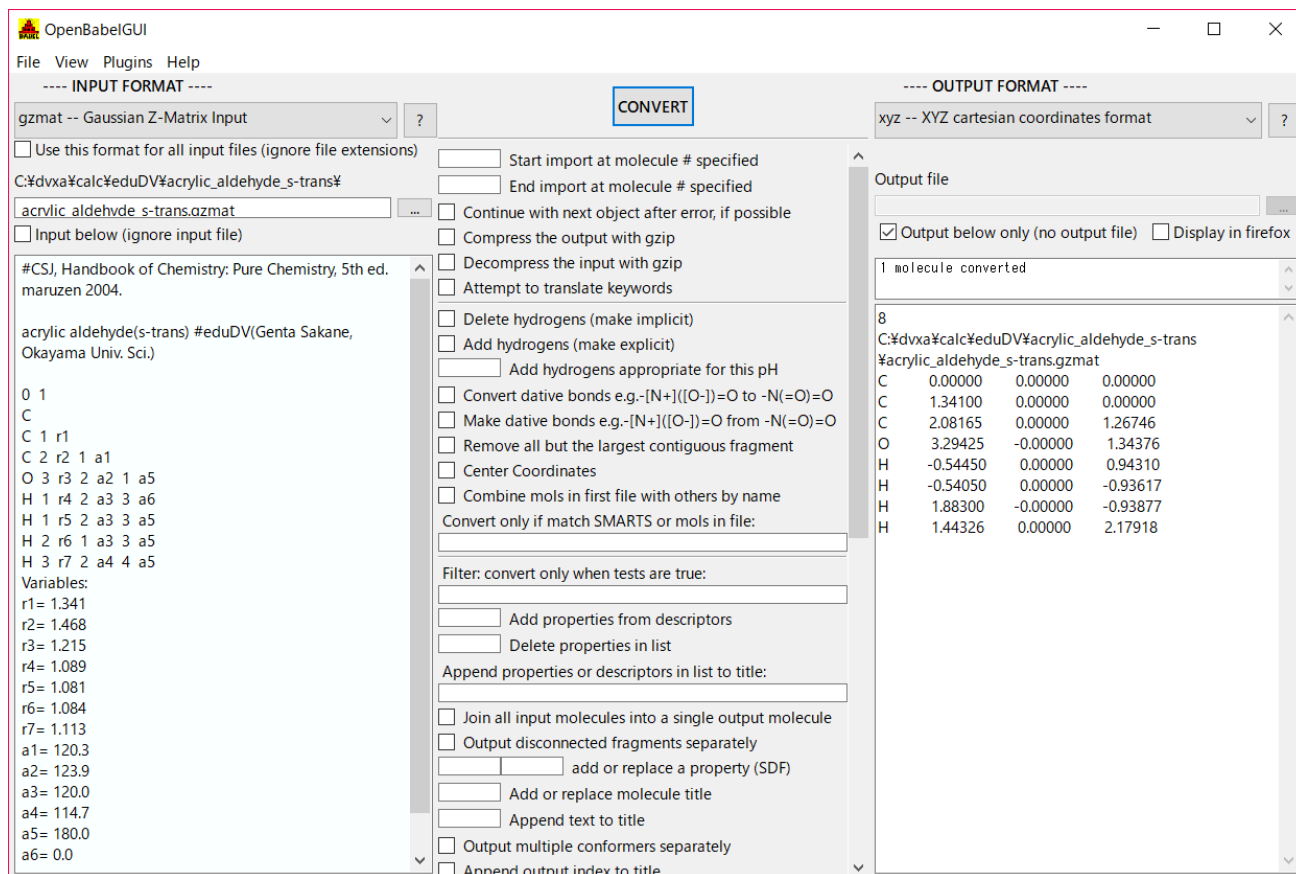


図 4. Open Babel

出力された xyz 書式のファイルを図 5（s-トランス形）、図 6（s-シス形）にそれぞれ示す。

1	8↓			
2	acrylic aldehyde(s-trans) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓			
3	C	0.00000	0.00000	0.00000↓
4	C	1.34100	0.00000	0.00000↓
5	C	2.08165	0.00000	1.26746↓
6	O	3.29425	-0.00000	1.34376↓
7	H	-0.54450	0.00000	0.94310↓
8	H	-0.54050	0.00000	-0.93617↓
9	H	1.88300	-0.00000	-0.93877↓
10	H	1.44326	0.00000	2.17918↓

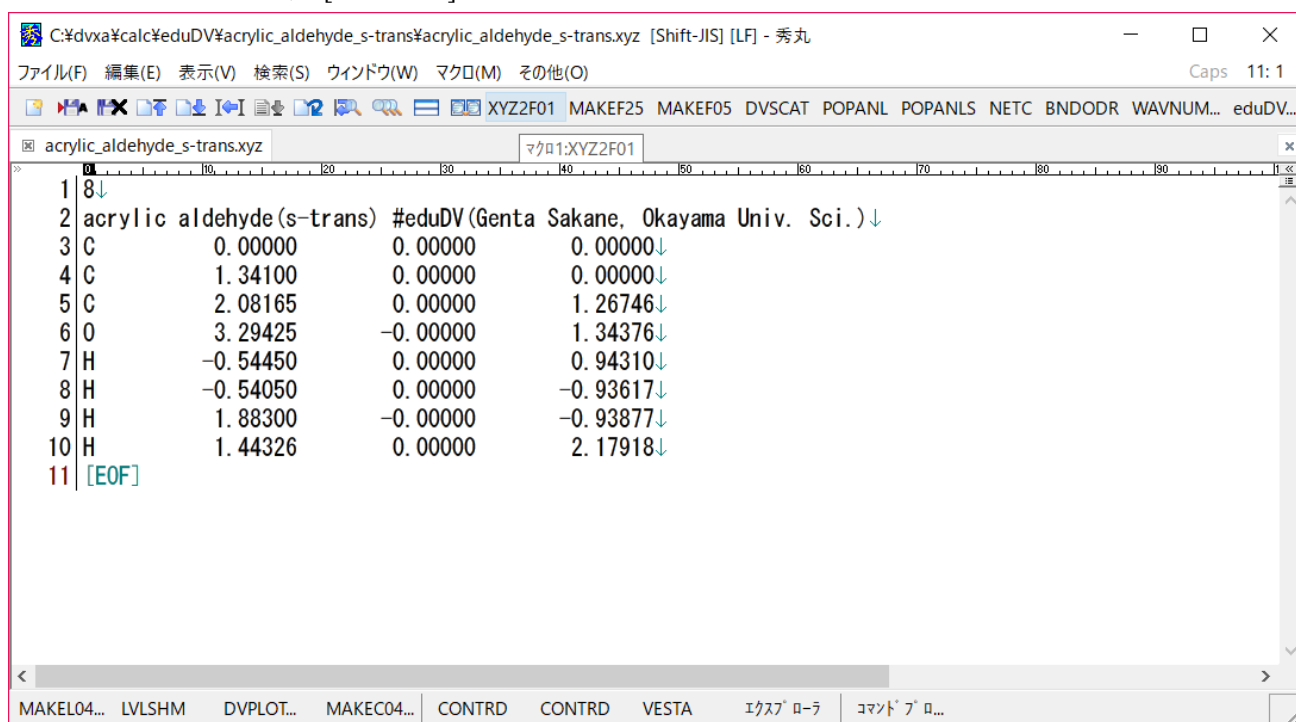
図 5. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の s-トランス形の xyz ファイル

1	8↓			
2	acrylic aldehyde(s-cis) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓			
3	C	0.00000	0.00000	0.00000↓
4	C	1.33900	0.00000	0.00000↓
5	C	2.10957	0.00000	1.26240↓
6	O	1.61041	0.00000	2.36793↓
7	H	-0.54950	0.00000	0.95176↓
8	H	-0.54050	0.00000	-0.93617↓
9	H	1.88250	-0.00000	-0.94137↓
10	H	3.20971	-0.00000	1.14871↓

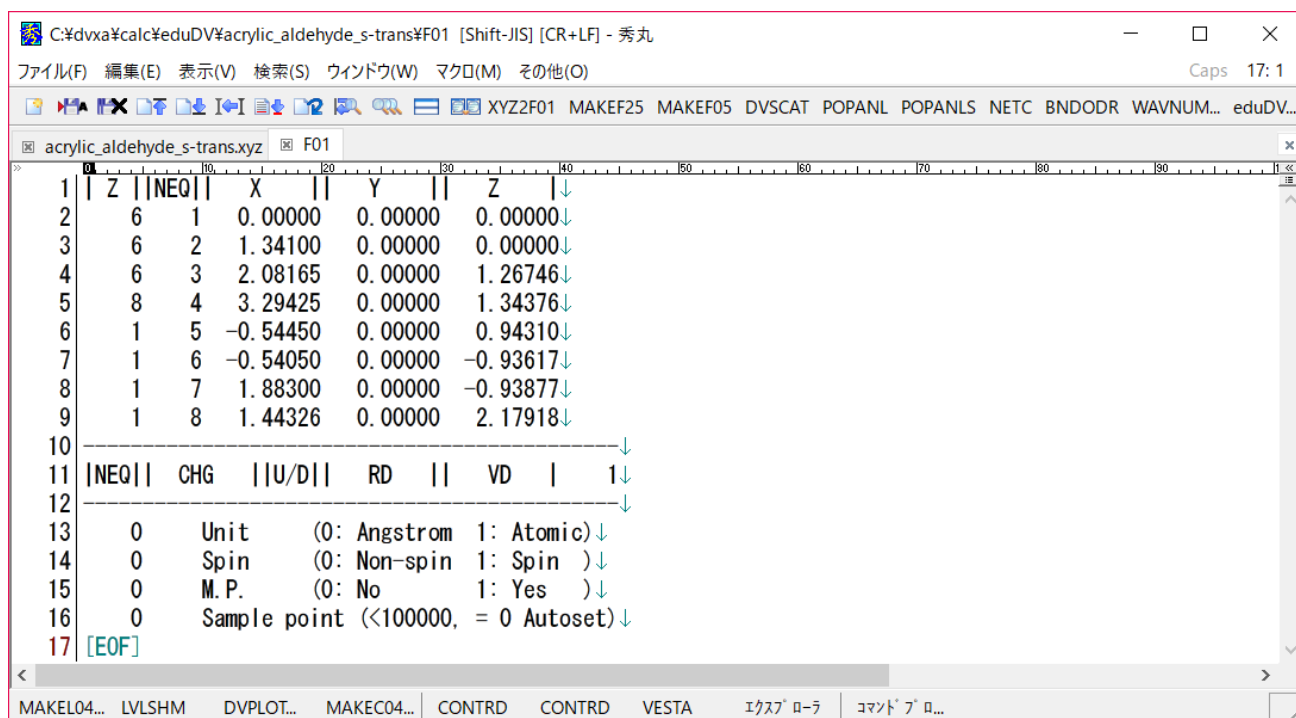
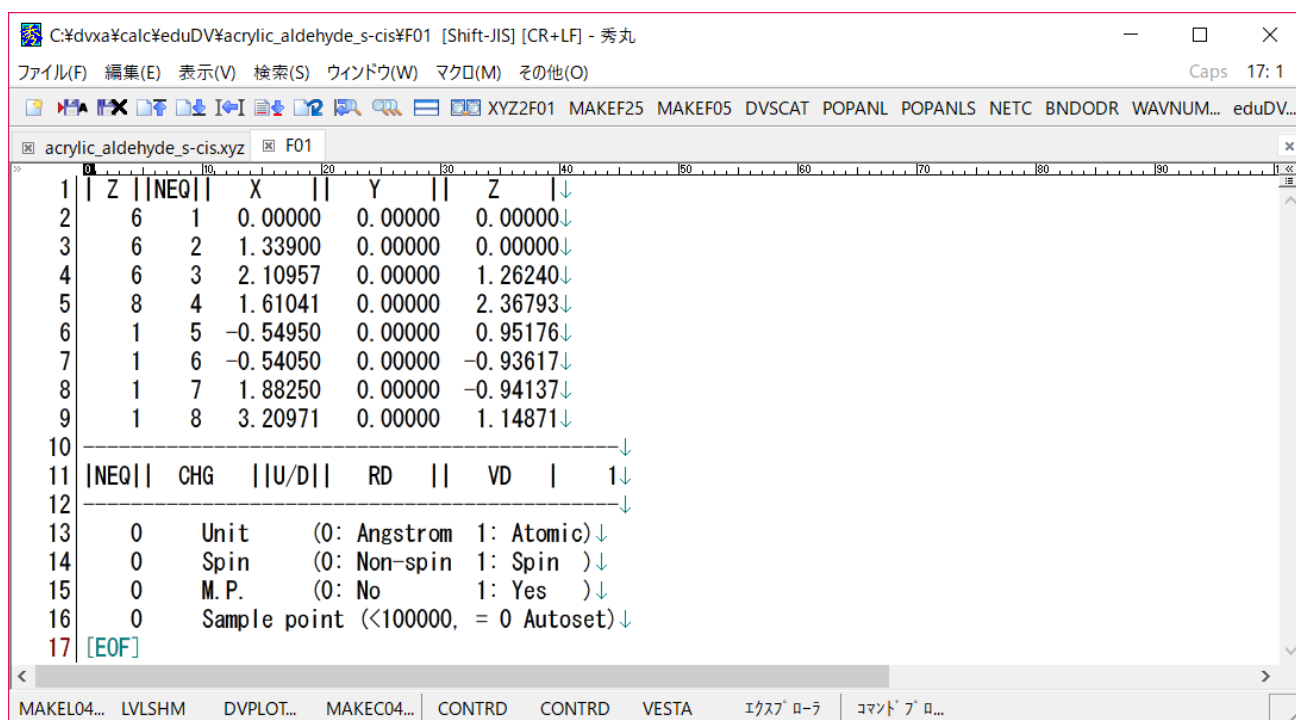
図6. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-シス形の xyz ファイル

## 4-3. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の f01 ファイル

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境[4, 16]を起動し, xyz 書式 (XYZ Cartesian coordinates format, 直交座標) のファイルを読み込み, [XYZ2F01]ボタンをクリックする (図7).

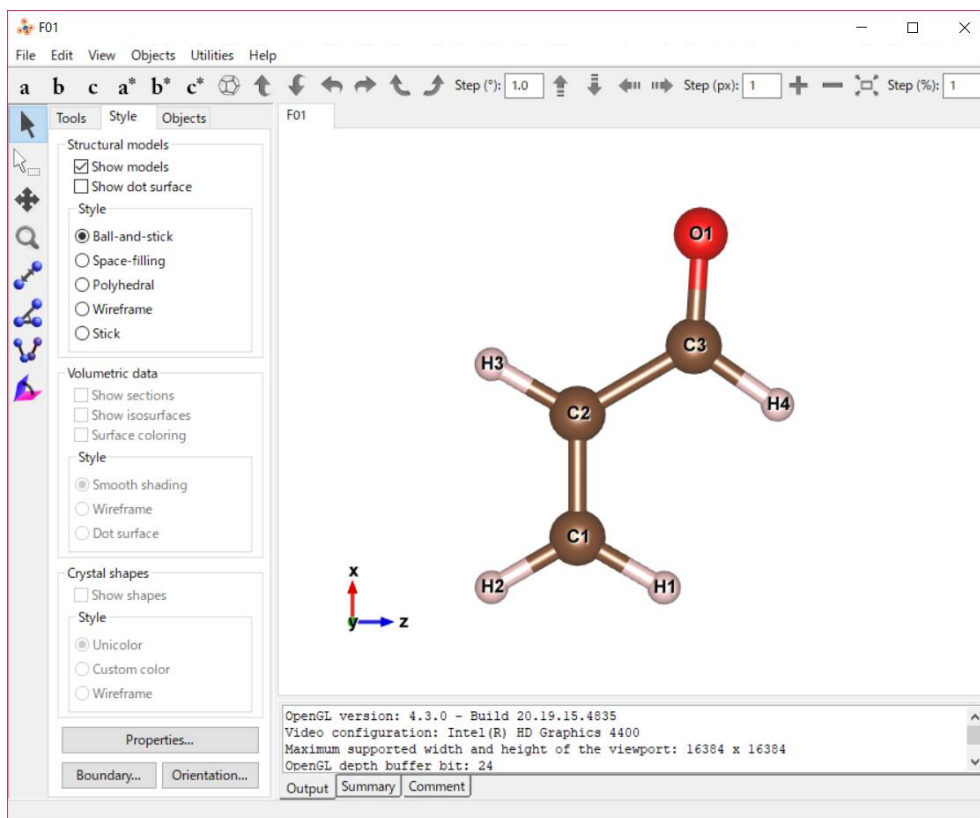
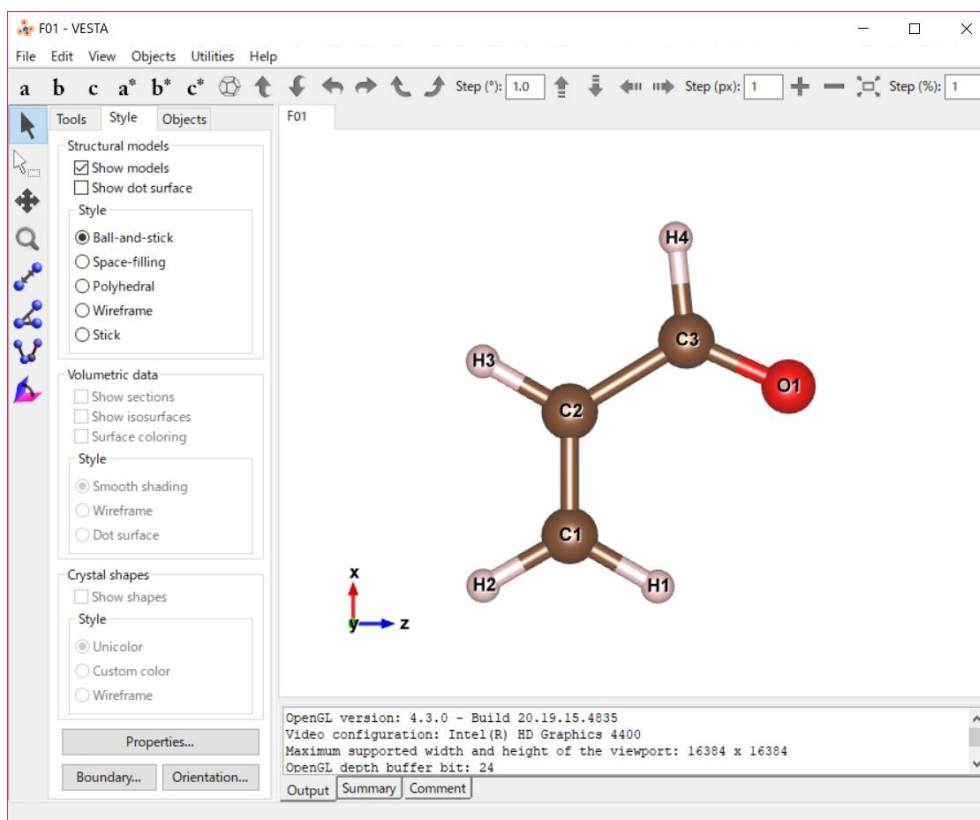
図7. DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境

出力された f01 書式 (DV- $X\alpha$ 法の一般入力データ) のファイルを図8 (*s*-トランス形), 図9 (*s*-シス形) にそれぞれ示す。

図 8. アクリルアルデヒド (アクロレイン) の *s*-トランス形の f01 ファイル図 9. アクリルアルデヒド (アクロレイン) の *s*-シス形の f01 ファイル

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境[4, 16]で [VESTA]ボタンをクリックすると、分子の棒球モデルを確認できる。*s*-トランス形の棒球モデルを図 10 に、*s*-シス形の棒球モデルを図 11 に、それぞれ示す。



図 1 0. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-トランス形の棒球モデル図 1 1. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の *s*-シス形の棒球モデル

#### 4-4. アクリルアルデヒド（アクロレイン）の分子軌道計算

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境（秀丸エディタ）を起動し、F01 を開く．16 行目のサンプル点数を 0 から 20000 に変更する（図 1 2）．

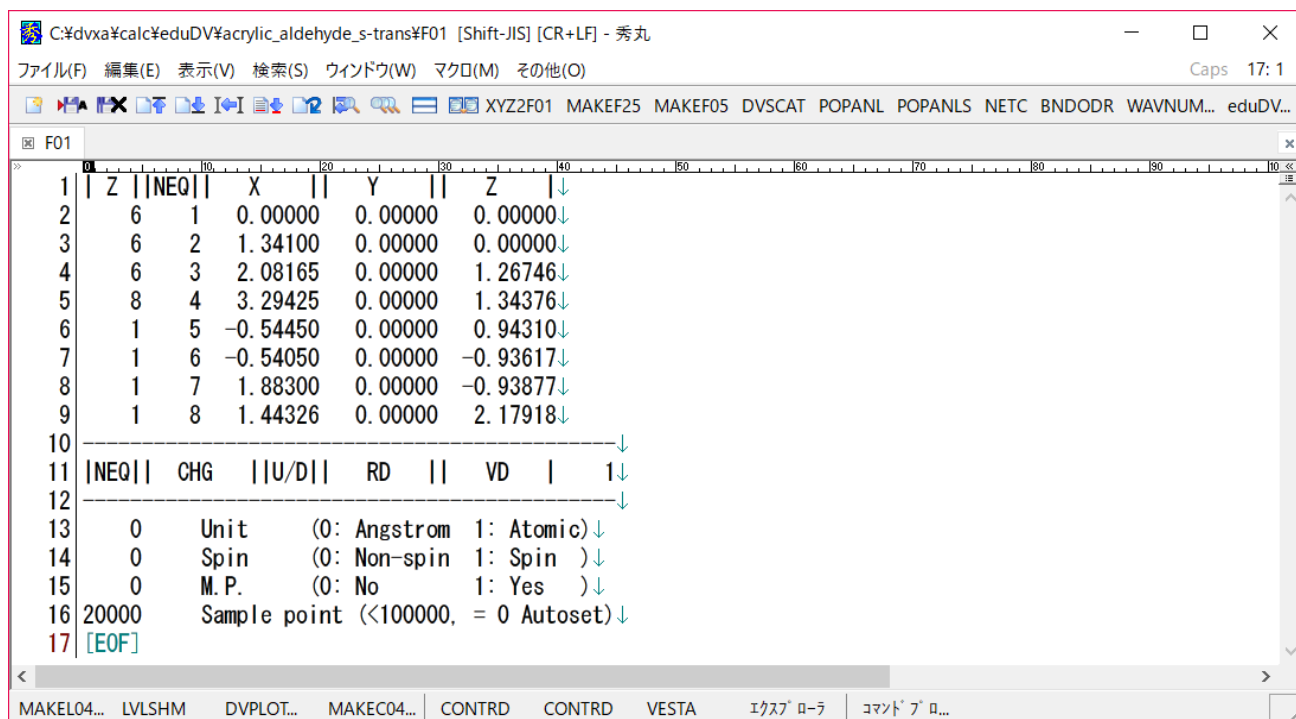


図 1 2. F01 のサンプル点数を 0 から 20000 に変更する

タイトルバーのマクロ(M)－その他－ [MAKEF05SCFS][2]を選択し、f05 を作成する（図 1 3）．

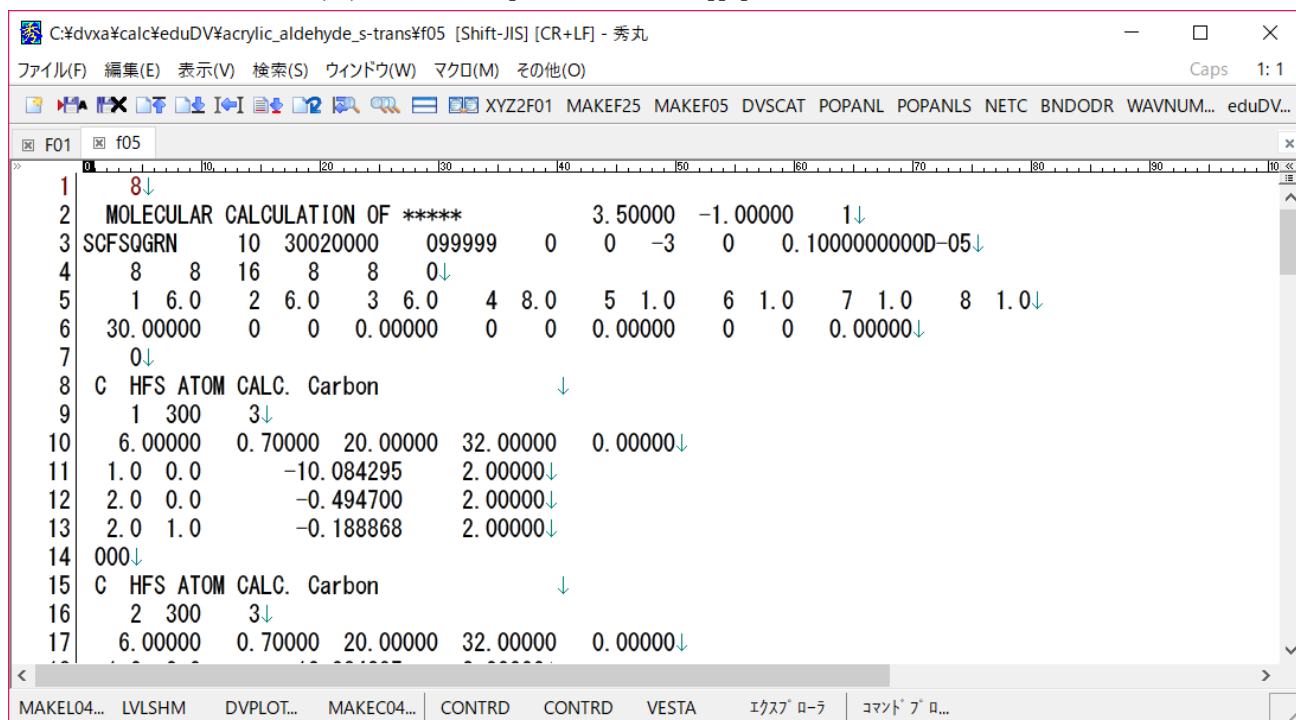


図 1 3. MAKEF05SCFS で f05 を作成する



ツールバー上の[DVSCAT]ボタンをクリックすれば DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算が始まる．今回使用した開発環境では，約 5 秒で計算は終了した（図 1 4）．

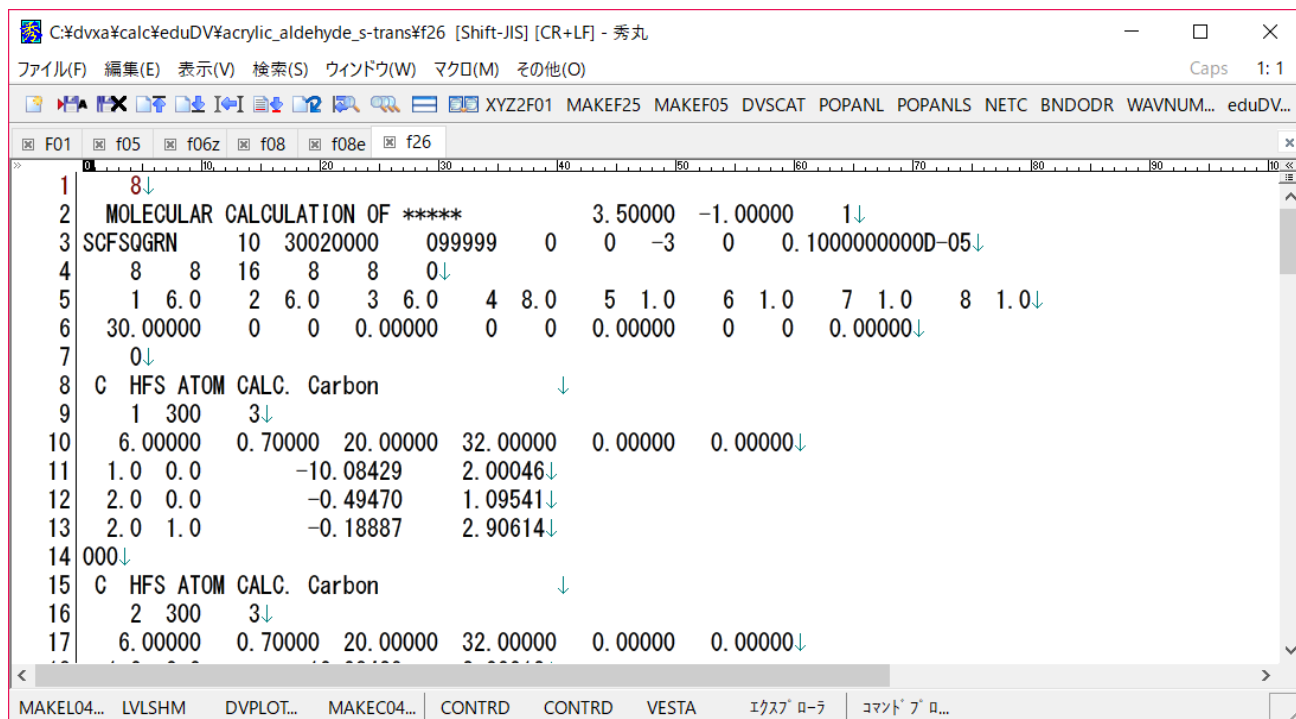


図 1 4. DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算が終わった状態

タブ[f08e]をクリックすると，分子軌道のエネルギー準位表（エネルギーの単位はリュードベリ(rydberg, Ry)，ハートリー(hartree,  $E_h$ )，電子ボルト(eV))が表示される． $s$ -トランス形および $s$ -シス形の準位表（単位は電子ボルト(eV))を表 2 に示す．対称軌道(f25)を使っていないので，分子軌道名は通し番号になる．

表 2. 分子軌道のエネルギー準位表

分子軌道名	電子数	$s$ -トランス形(eV)	$s$ -シス形(eV)
1	2	-497.06128	-497.21913
2	2	-262.25882	-262.19202
3	2	-260.48126	-260.45808
4	2	-260.45761	-260.39671
5	2	-20.83324	-20.92069
6	2	-16.27943	-16.03600
7	2	-12.27508	-12.66458
8	2	-10.93425	-9.94723
9	2	-8.34519	-9.35238
10	2	-7.72268	-6.96137
11	2	-6.30386	-6.53014
12	2	-5.47148	-5.47456
13	2	-5.34806	-5.30373
14	2	-2.83957	-2.78485
15(HOMO)	2	-0.83342	-0.89773
16(LUMO)	0	2.49765	2.45813
17	0	5.94994	6.00211
18	0	11.35044	10.88890
19	0	11.93983	12.10324
20	0	12.21596	12.72367
21	0	14.37654	13.89966
22	0	17.56687	18.02496
23	0	18.82074	18.40122
24	0	21.76240	21.78212

タイトルバーのマクロ(M)－その他－[HLGAP][14, 16]を選択し, F08E.hlgap を作成する. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占軌道) と LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空軌道) のエネルギー差は, *s*－トランス形では 3.331 eV(= 26860 cm<sup>-1</sup> = 372.2 nm), *s*－シス形では 3.356 eV (= 27070 cm<sup>-1</sup> = 369.5 nm)であった.

ステータスバー上の[CONTRDALL]ボタンをクリックし, タブ[F01]がアクティブな状態でステータスバー上の[VESTA]ボタンをクリックすると, VESTA[33, 34]が起動する.*s*－トランス形の HOMO (図 1 5), LUMO (図 1 6), *s*－シス形の HOMO (図 1 7), LUMO (図 1 8) を示す.

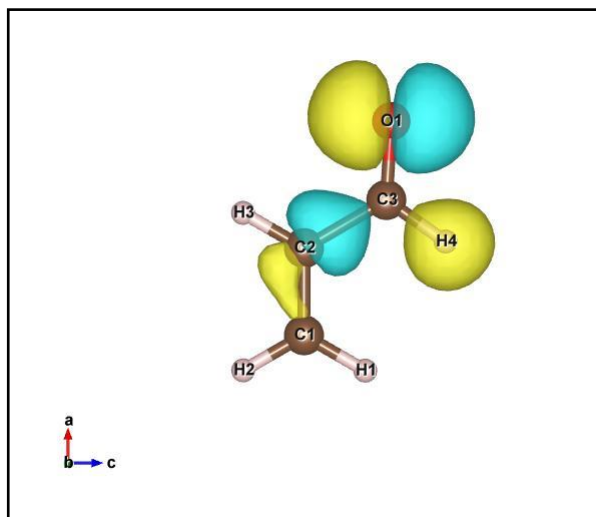


図 1 5. *s*－トランス形の HOMO

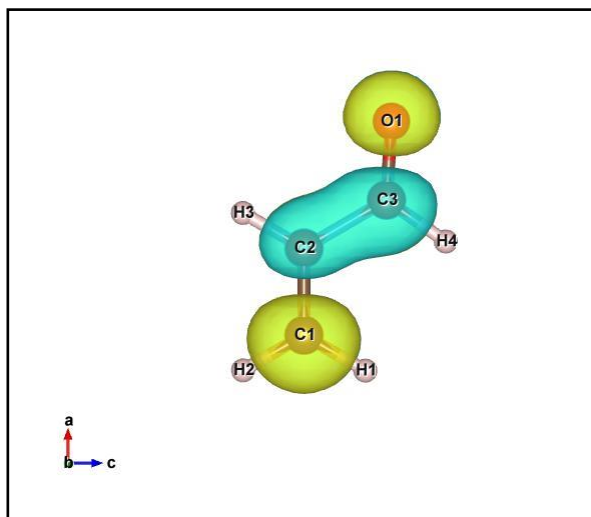


図 1 6. *s*－トランス形の LUMO

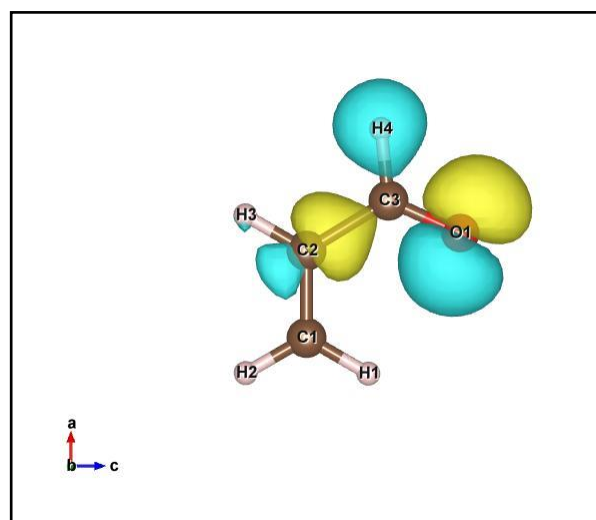


図 1 7. *s*－シス形の HOMO

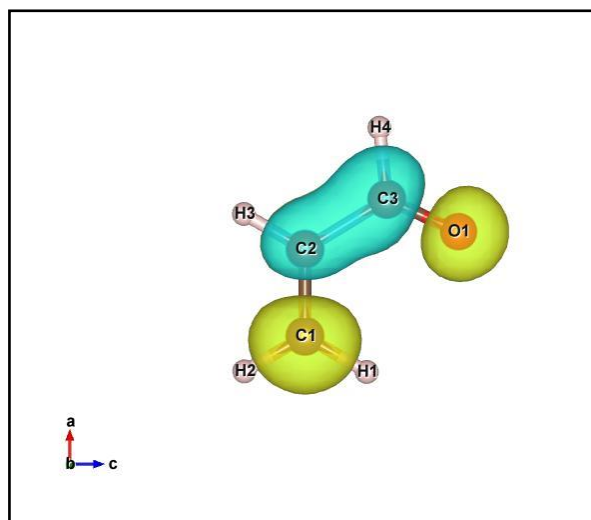


図 1 8. *s*－シス形の LUMO

*s*－トランス形の HOMO と *s*－シス形の HOMO を比較すると, 分子軌道における原子軌道の占有率はほとんど同じだが, 2 種類の立体配座異性体の「分子の形」の違いに応じて, 分子軌道の形状も異なっていることが分かる. *s*－トランス形の LUMO と *s*－シス形の LUMO を比較しても, やはり分子軌道における原子軌道の占有率はほとんど同じだが, 2 種類の立体配座異性体の「分子の形」の違いに応じて, 分子軌道の形状も異なっていることが分かる.

$s$ -トランス形の静電ポテンシャルマップを図 19 に,  $s$ -シス形の静電ポテンシャルマップを図 20 にそれぞれ示す. 赤い部分は電子が僅かに多い箇所( $\delta^-$ ), 青い部分は電子が僅かに少ない箇所( $\delta^+$ )である.

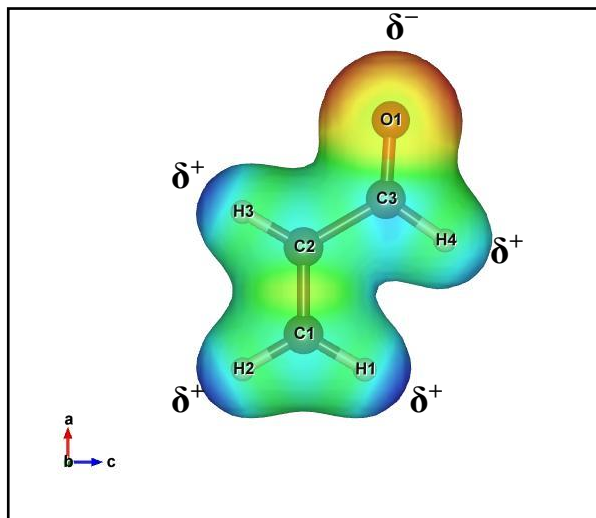


図 19.  $s$ -トランス形の静電ポテンシャルマップ

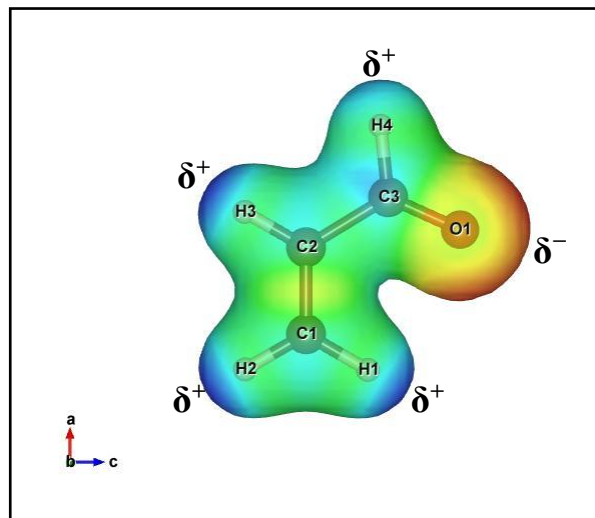


図 20.  $s$ -シス形の静電ポテンシャルマップ

## 5. アクリロニトリル

化学便覧[36]の表 16.3「有機化合物の構造定数」によると, アクリロニトリル, 図 21, CAS[107-13-1]の構造定数は, 表 3 に示す通りである.

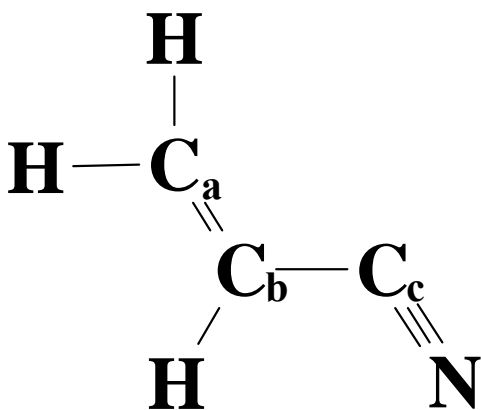


図 21. アクリロニトリル  
(N は  $C_a$  に対してアンチ)

表 3. アクリロニトリルの構造定数

$C_a=C_b$	1.343 Å
$C_b-C_c$	1.438 Å
$C_c\equiv N$	1.167 Å
$C_a-H$	1.114 Å
$\angle C_a C_b C_c$	121.7 °
$\angle C_b C_c N$	178.2 °
その他の $\angle HCC$	120 °

### 5-1. アクリルアルデヒド (アクロレイン) の Z 行列

アクリロニトリルの Z 行列を図 22 に示す.

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2 ↓
3 acrylonitrile #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 C↓
7 C 1 r1↓
8 N 2 r2 1 a1↓
9 C 1 r3 2 a2 3 a5↓
10 H 1 r4 4 a3 3 a5↓
11 H 4 r4 1 a3 2 a4↓
12 H 4 r4 1 a3 2 a5↓
13 Variables:↓
14 r1= 1.438↓
15 r2= 1.167↓
16 r3= 1.343↓
17 r4= 1.114↓
18 a1= 178.2↓
19 a2= 121.7↓
20 a3= 120.0↓
21 a4= 0.0↓
22 a5= 180.0↓
23 ↓

```

図 2 2. アクリロニトリルの Z 行列

### 5-2. アクリロニトリルの xyz ファイル

Open Babel[38]を起動し, gzmat 書式 (Gaussian Z-Matrix Input, Z 行列) のファイルを読み込み, “OUTPUT FORMAT” を xyz 書式 (XYZ Cartesian coordinates format, 直交座標) にして[CONVERT]ボタンをクリックする. 出力された xyz 書式のファイルを図 2 3 に示す.

```

1 7↓
2 acrylonitrile #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 C          0.00000      0.00000      0.00000↓
4 C          1.43800      0.00000      0.00000↓
5 N          2.60442      0.00000      0.03666↓
6 C         -0.70571      0.00000     -1.14264↓
7 H         -0.52813      0.00000      0.98085↓
8 H         -0.17757      0.00000     -2.12349↓
9 H         -1.81922     -0.00000     -1.10959↓

```

図 2 3. アクリロニトリルの xyz ファイル

### 5-3. アクリルアルデヒド (アクロレイン) の f01 ファイル

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境[4, 16]を起動し, xyz 書式 (XYZ Cartesian coordinates format, 直交座標) のファイルを読み込み, [XYZ2F01]ボタンをクリックする. 出力された f01 書式 (DV- $X\alpha$ 法の一般入力データ) のファイルを図 2 4 に示す.

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓	
2	6	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓	
3	6	2	1.43800	0.00000	0.00000	↓	
4	7	3	2.60442	0.00000	0.03666	↓	
5	6	4	-0.70571	0.00000	-1.14264	↓	
6	1	5	-0.52813	0.00000	0.98085	↓	
7	1	6	-0.17757	0.00000	-2.12349	↓	
8	1	7	-1.81922	0.00000	-1.10959	↓	
9							↓
10	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1 ↓	
11							↓
12	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓		
13	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin )	↓		
14	0	M. P.	(0: No	1: Yes )	↓		
15	0	Sample point	(<100000, = 0 Autoset) ↓				

図 2 4. アクリロニトリルの f01 ファイル

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境[4, 16]で [VESTA]ボタンをクリックすると、分子の棒球モデルを確認できる。棒球モデルを図 2 5 に示す。

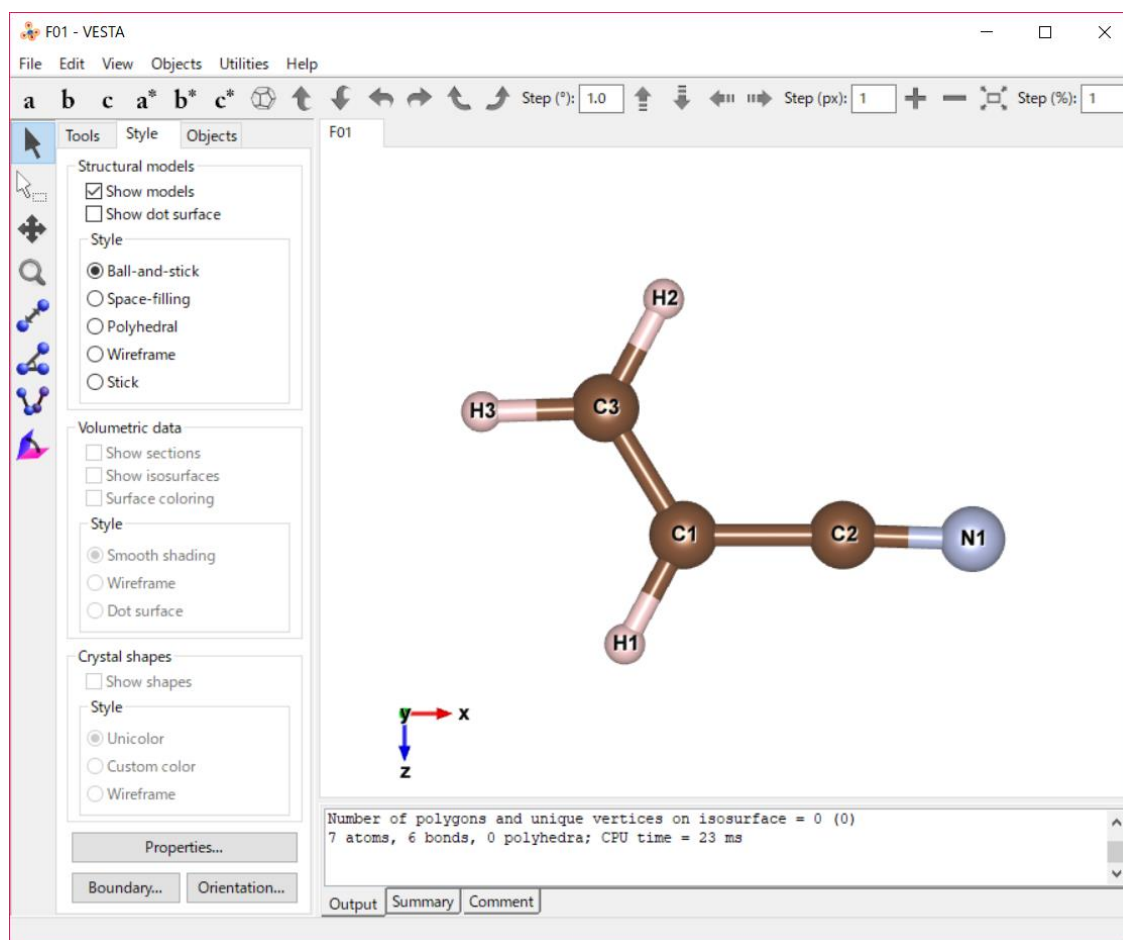


図 2 5. アクリロニトリルの棒球モデル

#### 5-4. アクリロニトリルの分子軌道計算

DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境（秀丸エディタ）を起動し、F01 を開く．15 行目のサンプル点数を 0 から 17500 に変更する（図 2 6）．

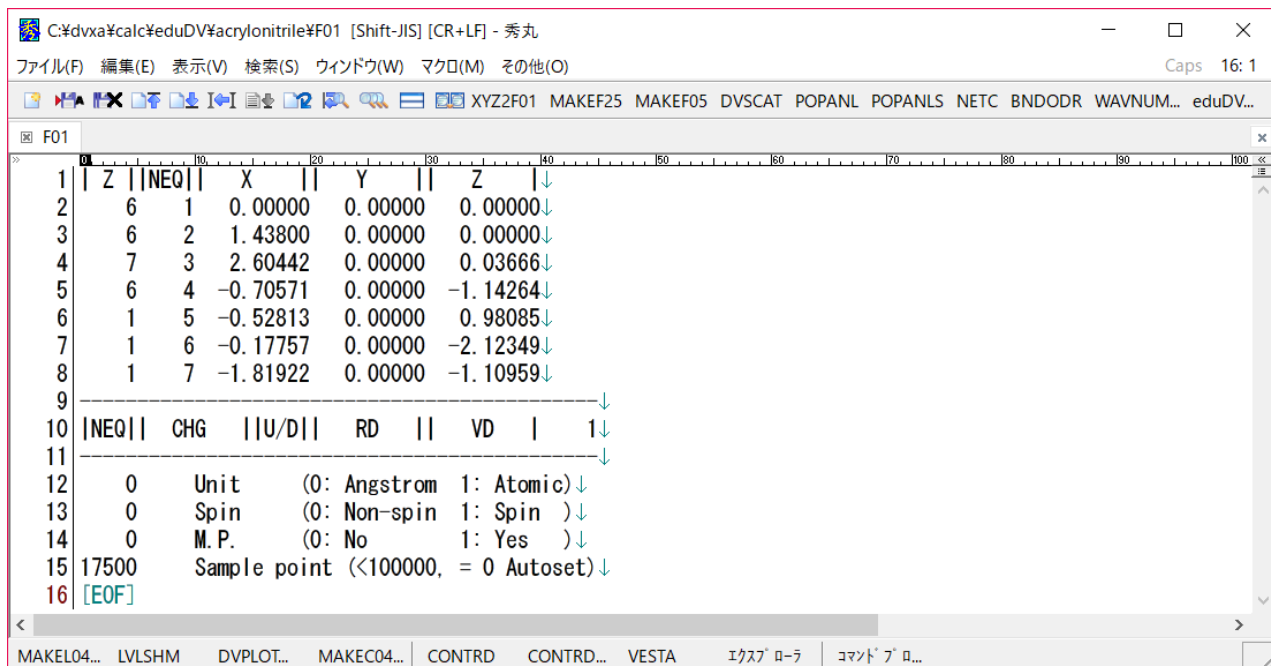


図 2 6. F01 のサンプル点数を 0 から 17500 に変更する

タイトルバーのマクロ(M)－その他－ [MAKEF05SCFS][2]を選択し、f05 を作成する（図 1 3）．

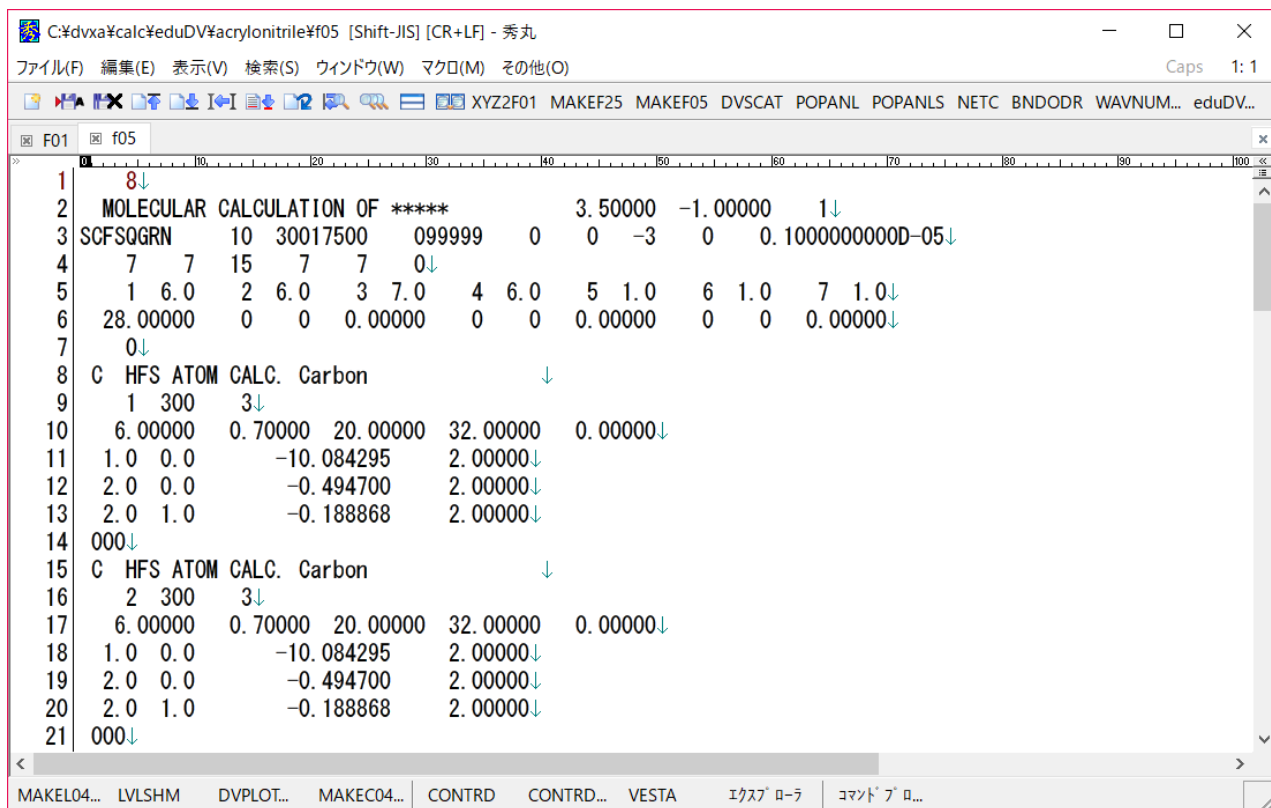


図 2 7. MAKEF05SCFS で f05 を作成する



ツールバー上の[DVSCAT]ボタンをクリックすれば DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算が始まる．今回使用した開発環境では，約 5 秒で計算は終了した（図 2 8）．

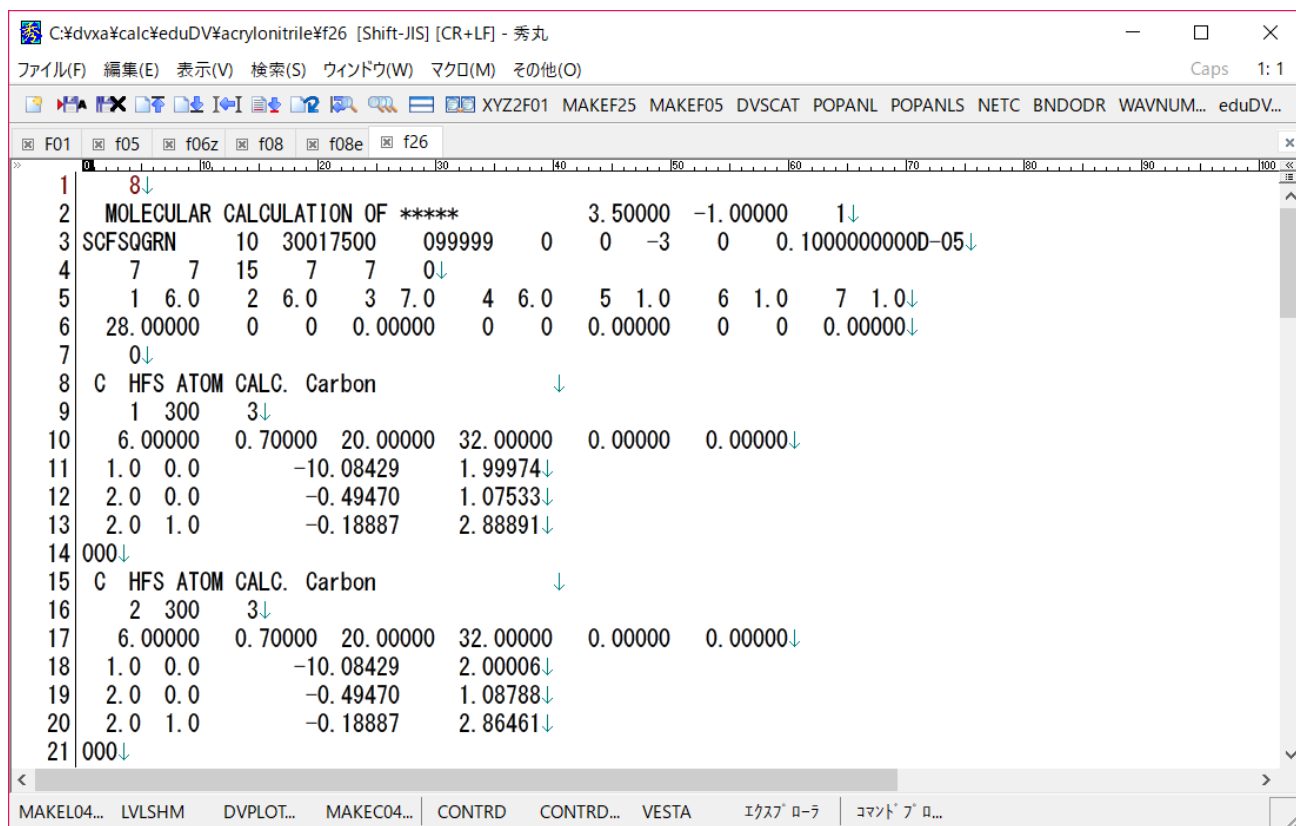


図 2 8．DV- $X\alpha$ 法による分子軌道計算が終わった状態

タブ[f08e]をクリックすると，分子軌道のエネルギー準位表（エネルギーの単位はリュードベリ(rydberg, Ry)，ハートリー(hartree,  $E_h$ )，電子ボルト(eV))が表示される．アクリロニトリルの分子軌道の準位表（単位は電子ボルト(eV)）を表 4 に示す．対称軌道を使っていないので，分子軌道名は通し番号になる．

表 4．分子軌道のエネルギー準位表

分子軌道名	電子数	エネルギー準位(eV)
1	2	-368.73613
2	2	-261.01180
3	2	-260.66460
4	2	-260.50918
5	2	-17.68953
6	2	-16.10071
7	2	-11.95902
8	2	-9.57503
9	2	-7.74004
10	2	-6.43855
11	2	-5.03972
12	2	-3.86203
13	2	-3.63025
14(HOMO)	2	-2.59017
15(LUMO)	0	3.08385
16	0	5.64113
17	0	7.55907
18	0	10.88453
19	0	11.48605

20	0	11.77662
21	0	16.85586
22	0	19.54353
23	0	29.44363

タイトルバーのマクロ(M)－その他－[HLGAP][14, 16]を選択し, F08E.hlgap を作成する. HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, 最高被占軌道) と LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低空軌道) のエネルギー差は,  $5.674 \text{ eV} (= 45764 \text{ cm}^{-1} = 218.5 \text{ nm})$ であった.

ステータスバー上の[CONTRDALL]ボタンをクリックし, タブ[F01]がアクティブな状態でステータスバー上の[VESTA]ボタンをクリックすると, VESTA[33, 34]が起動する. HOMO (図 2 9), LUMO (図 3 0) を示す.

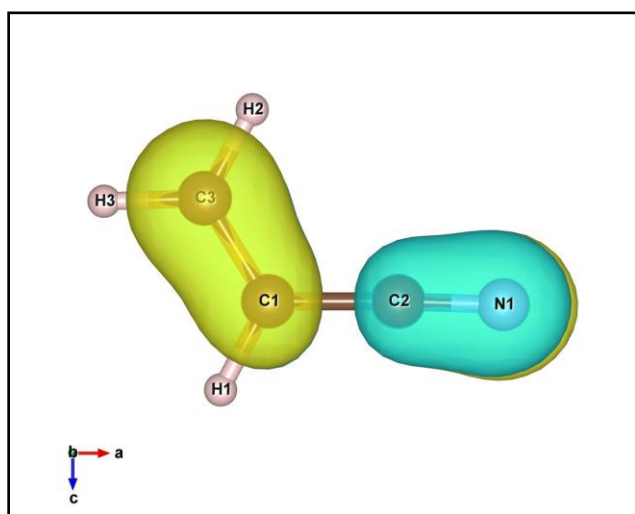


図 2 9. アクリロニトリルの HOMO

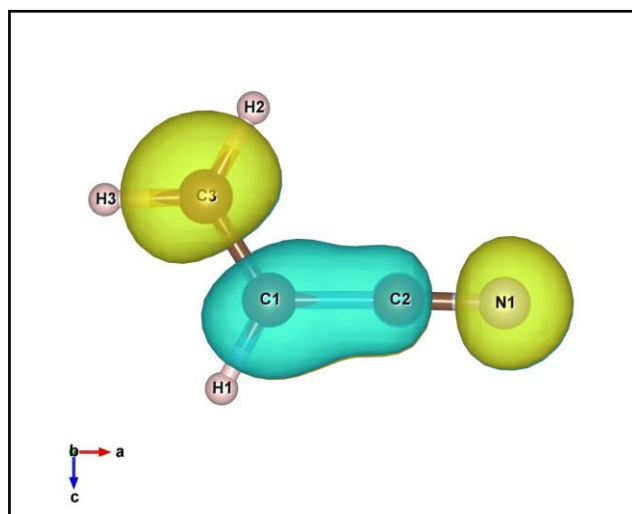


図 3 0. アクリロニトリルの LUMO

静電ポテンシャルマップを図 3 1 に示す. 赤い部分は電子が僅かに多い箇所( $\delta^-$ ), 青い部分は電子が僅かに少ない箇所( $\delta^+$ )である.

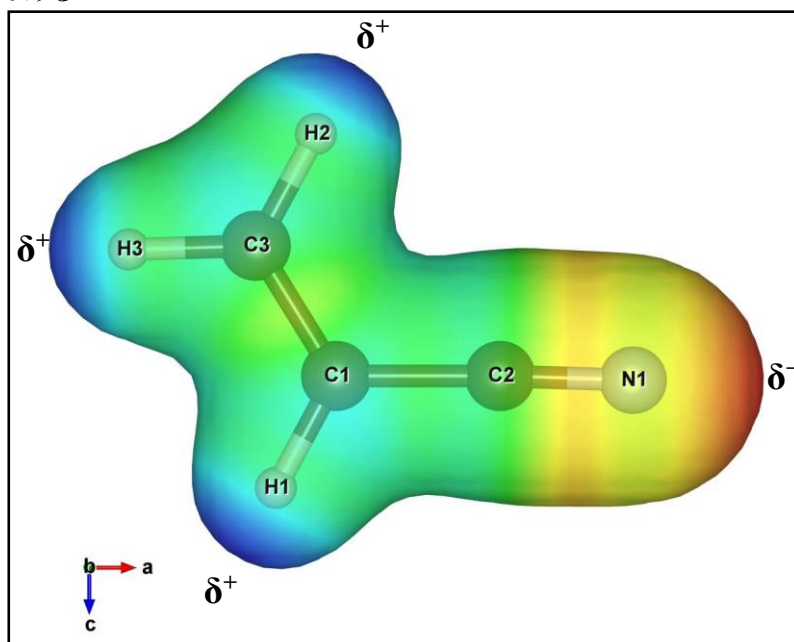


図 3 1. アクリロニトリルの静電ポテンシャルマップ

## 6. おわりに

これまで eduDV[1-16]で計算できる分子は、表5に示す点群に属するもののみであった。これは eduDV が元々、対称性軌道と原子座標を準備するシステム[2]から発展したものであることに由来する。

**表5. eduDV で計算できる分子の属する点群**

No.	点群	説明	例
1	$D_{\infty h}$	等核二原子分子 ( $A_2$ 型分子)	$H_2, O_2, N_2$ など
2	$C_{\infty v}$	異核二原子分子 ( $AB$ 型分子)	一酸化炭素や塩化水素など
3	$D_{\infty h}$	直線 $AB_2$ 型分子 ( $B-A-B$ 型分子)	二酸化炭素など
4	$D_{\infty h}$	直線 $A_2B_2$ 型分子 ( $B-A-A-B$ 型分子)	アセチレンなど
5	$C_{\infty v}$	直線 $ABC$ 型分子 ( $A-B-C$ 型分子)	シアン化水素など
6	$C_{\infty v}$	直線 $ABCD$ 型分子 ( $A-B-C-D$ 型分子)	$HCNO$ など
7	$C_{2v}$	折れ線 $AB_2$ 型分子 ( $AB_2$ 型分子)	水や硫化水素など
8	$C_{3v}$	三角錐 $AB_3$ 型分子 ( $AB_3$ 型分子)	アンモニアなど
9	$D_{2h}$	エチレン型 (平面) 分子 ( $A_2B_4$ 型分子)	エチレンなど
10	$D_{3d}$	エタン型 (ねじれ形) 分子 ( $A_2B_6$ 型分子)	エタンなど
11	$D_{3h}$	平面正三角形型分子 ( $AB_3$ 型分子)	三フッ化ホウ素など
12	$D_{4h}$	平面正四角形型イオン ( $AB_4$ 型錯イオン)	$[PtCl_4]^{2-}$ など
13	$D_{6h}$	平面正六角形型分子 ( $A_6B_6$ 型分子)	ベンゼンなど
14	$T_d$	正四面体型分子 ( $AB_4$ 型分子)	メタンや四塩化炭素など
15	$O_h$	正八面体型分子 ( $AB_6$ 型分子)	六フッ化硫黄など
16	$T_d$	正四面体型分子 ( $[A(BC)_4]$ 型錯体)	$[Ni(CO)_4]$ など
17	$O_h$	正八面体型分子 ( $[A(BC)_6]$ 型錯体)	$[Cr(CO)_6]$ など
18	$D_{2h}$	正八面体型イオン ( $[M(H_2O)_6]^{n+}$ アクア錯イオン)	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ など
19	$T_d$	正四面体型イオン ( $[M(L)_4]^{n+}$ or $[M(L)_4]^{n-}$ 錯イオン)	$[CoCl_4]^{2-}$ など
20	$O_h$	正八面体型イオン ( $[M(L)_6]^{n+}$ or $[M(L)_6]^{n-}$ 錯イオン)	$[CrCl_6]^{3-}$ など

しかし、化学の教科書に登場する身近な分子で、表5のいずれの点群にも属していない分子は多い[41]。また、分子の対称性と群論については、大学の化学系学科の初年次専門教育で学習する内容であり、高校生や化学を専門としない大学生にとっては、分子の属する点群を選択していく現在の eduDV[1-16]のメニューは分かりやすいものではない。eduDV のユーザーに対して、分子の対称性と群論についての知識習得を前提とせず、化学の教科書に登場する身近な分子・錯体を自由に選択して電子状態を計算できるようにすべきである。分子・錯体さえ選択すれば、あとは全自動で、原子座標（および、分子に対称性がある場合は対称性軌道）が準備され、第一原理計算である DV- $X\alpha$ 法[16-30]により電子状態計算が行われる。eduDV のユーザーは分子軌道のエネルギー準位表 (f08e) を見て、分子軌道のエネルギー準位図を描き (MAKEL04-LVLISHM)、HOMO や LUMO などの分子軌道や静電ポテンシャルマップを三次元可視化し (MAKEC04D-CONTRD-VESTA)、マリケンの電荷密度解析による各原子の純電荷 (NETC) を見て、有効共有結合電荷 (BNDODR) で原子間結合の強さを見積もることができる。

そこで将来、eduDV[1-16]のトップメニューは、表6に示す項目とすることを検討している。

**表6. eduDVのトップメニューの将来構想**

No.	項目
1	化合物名（化学式）で分子を選択（二原子分子）
2	化合物名（化学式）で分子を選択（単体および無機分子）
3	化合物名（化学式）で分子を選択（有機化合物）
4	化合物名（化学式）で分子を選択（無機化合物）
5	化合物名（化学式）で分子を選択（有機金属化合物）
6	点群で分子を選択（構造定数自動入力）
7	点群で分子を選択（構造定数手入力）
8	孤立原子（情報自動入力）
9	孤立原子（情報手入力）
10	孤立イオン（情報自動入力）
11	孤立イオン（情報手入力）

すでに分子の対称性と群論について教えたあとの授業でeduDV[1-16]を使用する場合は、従来型の点群で分子を選択するメニューは、あった方がよい。分子の属する点群の復習にもなり、教員も指導しやすい。また、ある分子・錯体の原子間距離や角度を段階的に変化させて電子状態の変化を見る場合、構造定数（原子間距離・角度など）を手入力するメニューも必要である。点群を選択したあとに構造定数を手入力する機能は、DV- $X\alpha$ 法[16-30]を研究用途に用いる研究者にも有用である。

一方、高等学校や大学の教養科目などでeduDV[1-16]を使用する場合は、分子の属する点群について意識することなく、ただ化合物名（化学式）で分子を選択するだけに留めたい。選択した分子に対称性がある場合は、DV- $X\alpha$ 法[16-30]の計算で対称性軌道が使用され、計算結果の分子軌道に点群の指標表に基づく名前がつけられ、分子軌道が二重縮退、三重縮退する場合は縮退が取り扱われるが、授業ではそれをブラックボックス化してしまって問題はない。選択した分子に対称性がない場合は、ただ通し番号が分子軌道の名前としてつけられる。

今回、対称性のない分子をeduDV[1-16]に登録する方法を開拓した。化学便覧[36]に掲載されている「分子構造と結晶構造」の表16.1（二原子分子の平衡原子間距離）、表16.2（単体および無機分子の構造定数）、表16.3（有機化合物の構造定数）、表16.4（無機化合物、錯イオンの構造の特徴）、表16.5（希土類化合物および無機材料化合物の分子構造の特徴）、表16.6（有機金属化合物の構造）、表16.7（有機化合物の構造）には、化学の教科書に登場する身近な分子のほとんどについて、それらの構造に関する情報が掲載されている。Access Structure[39]などのデータベースで入手できる分子のX線構造データは、その分子のみからなる結晶の構造データとは限らず、他の化学種を含んだ結晶の構造データであることが多い。そうすると、複数のX線構造データからどの原子座標をeduDV[1-16]に登録すべきか、判断が困難となる。その点、化学便覧[36]の構造データは、その分子の構造として最も適当なものが選ばれており、教育目的で用いるには極めて適当である。今後は対称性のない分子をeduDV[1-16]に登録していき、授業で教員が指導しやすく、生徒・学生が使いやすく、かつ身近な分子のほとんどが計算できる環境の構築を目指す。

## 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, “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, “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>
- [14] 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—”, 1-176 (2018), <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [15] 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)
- [16] 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—DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門—”, 三共出版 2017 年.
- [17] 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).
- [18] 足立裕彦, “量子材料化学入門—DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ—”, 三共出版 1991 年.



- [19] 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 – そのプログラムと解説 –, 三共出版 1996 年.
- [20] 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.
- [21] 足立裕彦, 田中功, “量子材料学の初歩”, 三共出版 1998 年.
- [22] 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 1998 年.
- [23] 足立裕彦, “量子材料化学の基礎”, 三共出版 2017 年.
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] 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).
- [30] “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 2.04,  
[http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/dvxa\\_assistance\\_environment\\_2.html](http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/dvxa_assistance_environment_2.html)
- [31] 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>
- [32] 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](http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance_environment)
- [33] 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>
- [34] 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)
- [35] Open Watcom, version 2, <http://open-watcom.github.io/open-watcom/>
- [36] 日本化学会編, “改定 5 版 化学便覧 基礎編 II”, 丸善 2004 年.
- [37] Tim Clark 著, 大澤映二, 田辺和俊, 水野正城, 杉江正昭 共訳, “計算化学ガイドブック – 3 大分子計算プログラムの解説”, 丸善 1988 年.
- [38] Open Babel: The Open Source Chemistry Toolbox, [http://openbabel.org/wiki/Main\\_Page](http://openbabel.org/wiki/Main_Page)
- [39] Access Structure, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>
- [40] CIF, <https://www.iucr.org/resources/cif>
- [41] 本間善夫, 川端潤, “パソコンで見る動く分子事典”, 講談社 2007 年.