

Spartanを用いた学生実験教育 「コンピュータケミストリー入門」

兵庫県立大学 理学部 物質科学科

八尾 浩史

yao@sci.u-hyogo.ac.jp

1. はじめに

筆者が所属する理学部物質科学科では、「物質科学実験」を学部3年生の必修科目として開講している。これは物質科学研究を行うに当たっての専門的な実験・解析手法を学ぶものであり、物理や化学の垣根が取り払われた内容のテーマ設定がなされている。筆者もこの実験科目を担当してきたが、2年前（2010年）にそのテーマの大きな見直しを行う機会があった。一方、筆者は「無機化学」の科目を担当しており、その中で化学結合やそれを説明する簡単な分子軌道の概念を講義している。その様な経験から、学生達が身をもって体験できる初歩的な量子化学計算が「実験実習」として行う事ができるのなら、その授業内容の更なる理解に非常に効果的となるだろうと考えていた。そこで、このテーマ見直しを機に、簡単な量子化学計算を学生実験に導入しようと決意した。近年のパソコンの低価格化とそれに相反する著しい計算能力の加速的向上から、分子の世界をコンピュータという実験装置で見ることが可能である事を学生達に実感してもらうことも重要であると考えに至り、そのためのアプリケーションソフトを探し始めた。その様な折り、Wavefunction社が開発したSpartanに出会った。筆者はこのアプリケーションを利用したことはなく、その導入に始めは不安であった。しかし、いろいろ調べているうちにSpartanはユーザーインターフェースが非常に扱いやすい事、またStudent Editionがあり、その機能制限があるおかげで逆に未経験者に対しても（即ち、学生実験レベルにおける）利用の見通しが良いことを知り、Spartan Student Editionを用いた分子軌道計算を導入しようと決めた。SpartanはStudent Editionであっても分子力学計算、半経験的分子軌道法、非経験的分子軌道法、更には密度汎関数法も備えており、相当レベルの高い計算まで行うこ

とができる。更に、分子モデリングや解析結果の表示（HOMO、LUMO、エネルギープロファイル等）も容易であるため、実際の実践状況から見ても好評である。以下では、Spartan Student Editionを活用した学生実験の実習内容について簡単に紹介したい。

2. 実習環境について

「物質科学実験」は、理学部物質科学科3年次の学生に対して、週1回（4時間程度）、3週を一セットとして行っている実習教育である。学生達は3週毎に、原則8つのテーマを順に実習する。筆者は現在「コンピュータケミストリー入門」の実習を担当している（実習風景は図1）。使用するパソコンは実験室内にあり、原則として本実習に限定した使用のみを認めている。また実習期間中（3週）はデータの保存も含めて自分のパソコンとして使用する。



図1. 実験実習の様子

各パソコンには、オフィスソフトの1つであるOpenOffice.orgをインストールしてあり、Spartanによる計算結果、例えば、分子モデル図やHOMO-LUMO等、あるいは結果に対する考察事項はすぐに

OpenOffice (Writer, Calc, Draw, Impress ...) 上に記録 (貼り付け) 可能である。尚、使用しているパソコンのスペックは

Dell Vostro 220s Desktop / Windows XP Professional SP3 / インテルCore 2 Duoプロセッサ E7500 (3MB L2キャッシュ、2.93 GHz) / 3GB RAM / グラフィックコントローラーNVIDIA GeForce G310 512MB / 320 GB HDD

であり、Spartan Student Editionを利用した実習レベルのab initio計算においては大きなストレスを感じることはほとんど無い。

3. Spartan事始め

実験を受講する学生達にとにかく知って (感じて) 欲しい事は、「電子の状態を正しく知ることができれば、私たちが興味を持つ化学物質の性質を知ることができる。電子は量子力学の法則に従って運動しており、そのためには対象となる電子系のシュレディンガー (Schrödinger) 方程式を解く必要がある。最近のコンピュータの進歩のおかげで、この様な量子化学計算が精度良く行われるようになり (計算が実験を相当に説明できるようになり)、化学者は経験を生かしながら分子の世界をコンピュータという実験装置で見ることが可能になってきた。」ということである。これを冒頭に記載した実験テキストを読みながら、学生達は数々の実習課題をこなして行く。実習する学生達にとってはSpartanは初めて使用するアプリケーションであり、実習第1回目の最初だけは筆者が具体例 (簡単な分子を半経験的分子軌道法PM3によって計算し、その結合距離や結合角、HOMO、LUMO表示、静電ポテンシャルマップ表示を行う内容) を元に、基底関数の意味、分子モデリングの手法、実際の分子軌道計算のやり方やOutputファイルの読み方、様々な結果の図示方法を教示しながら実習を進める。例えば、図2には実際に実習で行っている例として、H₂SO₄の分子軌道計算後に静電ポテンシャルマップを表示させたものを示す。

実習に於いては、学生達が疑問を持ったり分からない点があれば筆者やTA (ティーチングアシスタント) に質問し、その指導を得ながら問題を解決していくスタイルを取っている。尚、最近の学生達の多くはコンピュータに慣れ親しむ機会も多いためか、アプリケーションの取り扱いにはほとんど抵抗は無さそうである。

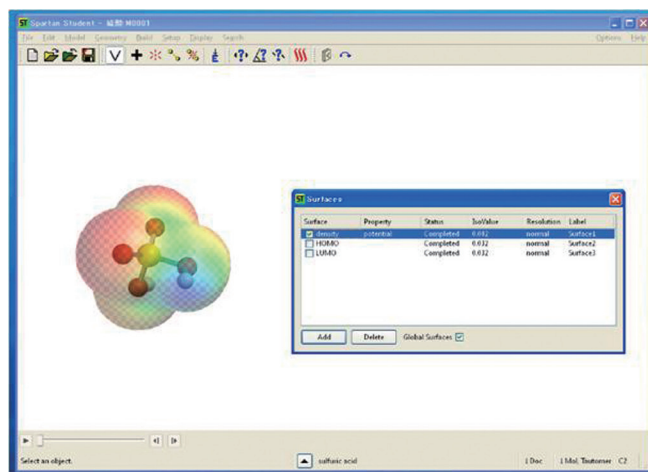


図2.Spartan による硫酸 (H₂SO₄) 分子の静電ポテンシャルマップ表示

4. Spartanによる分子軌道計算の実習例

実習にはSpartan Student Editionを利用した構造最適化を始め、エネルギープロファイル作成や赤外吸収計算など、様々な物理化学的課題を取り入れている。以下に数例の具体例を示し、実習を通して感じたことを述べたい。

(1)PCB (ポリ塩化ビフェニル) の構造最適化と二面角

この実習は、様々なPCBの2つのフェニル基の二面角を計算し、塩素原子の置換位置がどのような影響を与えるかを調べる課題である。

例えば、2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニルの構造最適化をHartree-Fock/3-21Gで行っている (図3)。本実習で使用しているスペックのパソコンでは計算に数分はかかる。この時、Spartanにある「Options → Monitor」による計算状況の表示が便利かつ有効であり、学生達も計算の進行状況を確認している。この課題で興味深いのは、分子をどの様にモデリングするかによって安定構造が (計算上) 2つ出現する点にある。ビフェニル分子を「フラグメントパネル」の「Benzene」を用いて構築すると、2つのフェニル基は同一平面に構築され (この時点で二面角は0°)、構造最適化を行っても二面角は0°のままで変化しない。これは分子軌道計算プログラムでしばしば観測されることであるが、これを回避するには、初期構造の二面角を0°から (例えば10°に) 変更すれば良い事を学習する。その結果、再び構造最適化すると2つのフェニル基間の二面角はおおよそ78°となる (図3右下)。実際に、二面角が78°の時のエネルギーは0°の時のエネルギーよりも低く、得られた結果が合理的であることを理解すると共に、塩素置

換基による立体障害が存在するにも関わらず二面角が0°と求まった結果は不合理であった事を学習する事になる。

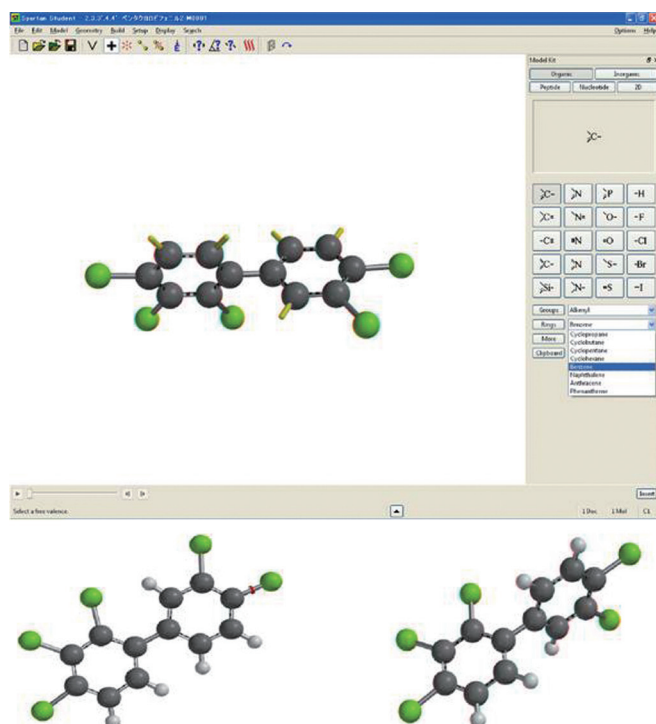


図3.Spartan によるビフェニル系分子の作成と構造最適化：二面角依存性

(2)異核2原子分子COの分子軌道とその構成

筆者が行っている無機化学の講義で、異核2原子分子である一酸化炭素「CO」の分子軌道をCとOの各原子軌道から組み立てる方法を学習するが、これを実際にSpartanを用いた分子軌道計算によって体験し、理解してもらおうのが本課題の内容である。

等核2原子分子の場合は、同じ原子軌道の重なりで結合性軌道と反結合性軌道を構築するが、COの様な異核2原子分子ではどのような軌道同士でも無条件に重なるわけではなく、エネルギーの近い軌道同士が重なって分子軌道ができる。このルールに従って軌道の重なりが生じ、結合性軌道と反結合性軌道という新しい軌道ができるわけであり、結合性軌道にある電子はエネルギー準位の低い原子（電気陰性度が大きい）からの寄与が、反結合性軌道の電子はエネルギー準位の高い原子（電気陰性度が小さい）からの寄与が大きくなる。これを簡単な分子軌道計算によって理解してもらおう。実際の計算は、精度は落ちるもののHF/STO-3Gによって見通し良く行う。Spartanでは計算時に「Orbitals & Energies」をチェックしておくOutputファイルにその分子の分子軌道（MO）やエネルギー固有値（Eigenvalues）の詳細を出力する機能があり、これ

が非常に有効である。その結果、例えば表1の様な結果（一部）が出力される。この表からCO分子の分子軌道の構成を読み取るのであるが、これだけでは難しいので、テキストには分子軌道MO1の解釈については記述してある。CO分子が3重結合であることを忘れている学生が多い点は意外であったが、計算時にエラーメッセージが現れることで誤りに気が付く。

CO STO3G

Closed-Shell Molecular Orbital Coefficients						
MO:						
Eigenvalues:						
		1	2	3	4	5
		-20.41560	-11.0921	-1.44532	-0.69684	-0.53996
	(ev)	-555.53692	-301.8340	-39.32919	-18.96203	-14.69318
1 C1	S	A1	A1	A1	A1	E1x
0.00042		0.99363	-0.12385	-0.16956	0.00000	
2 C1	S	-0.00831	0.02620	0.24366	0.55887	0.00000
0.00000		0.00000	0.00000	0.00000	0.44563	
3 C1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4 C1	PY	0.00000	-0.00685	-0.16589	-0.06488	0.00000
0.00715		0.99418	-0.00013	-0.22254	0.13170	0.00000
5 C1	PZ	0.00715	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00715		0.02734	-0.00685	0.77056	-0.64253	0.00000
6 O1	S	0.02734	-0.00685	0.77056	-0.64253	0.00000
0.00734		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.79418
7 O1	PX	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000		0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
8 O1	PY	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.00000		0.00655	-0.00121	0.21052	0.61476	0.00000
9 O1	PZ	0.00655	-0.00121	0.21052	0.61476	0.00000
0.00655						

表1. Spartan による CO 分子の分子軌道、エネルギー固有値の出力結果（一部）

(3)ベンゼンの赤外吸収スペクトル

分子の構造変化（振動）を記述するために必要な変数は非直線N原子分子では3N-6個あり、ベンゼン（C₆H₆:12原子）では30個の基準振動を持つ。ベンゼンの振動分光（赤外吸収測定）に関する実験は、同じ実験実習内の他のテーマで取り上げられており、30個の基準振動が「テキスト上（紙の上）」で記述されている。当然、どのような振動に相当するかはそれを見ただけではほとんど分からない。また、その中で本質的に赤外活性な振動モードはCH変角振動（673及び1038 cm⁻¹の2個）、骨格平面振動（1486cm⁻¹）及びCH伸縮振動（3063cm⁻¹）の4つだけである事を理解するのも難しい。これを計算による赤外（IR）吸収スペクトルと振動のアニメーションで直接観察し、理解を助ける事が本課題の最大のねらいである。

実習の最終週に行う課題でもあり、学生達も効果的に分子を構築し、計算する事ができるようになっている。学生達は分子振動の直接的なアニメーションには非常に興味を持つ反面、定量的な観点からの考察、例えば、IRスペクトル表示における振動エネルギーの実測と計算のズレから来る「スケール因子」の概念は易しくない様である（図4）。あわせて、Hが全てD（重水素）に置換した時の重水素化ベンゼン（C₆D₆）の赤外吸収スペクトルもSpartanによって計算し、各振動数がどのように変化するか考察も行う。C₆D₆の様な重水素化合物を日常的に扱うことは容易ではないが、パソコン上で

「扱う」事は比較的容易であり、「予測する事」の有用性を感じ取って欲しいと考えている。

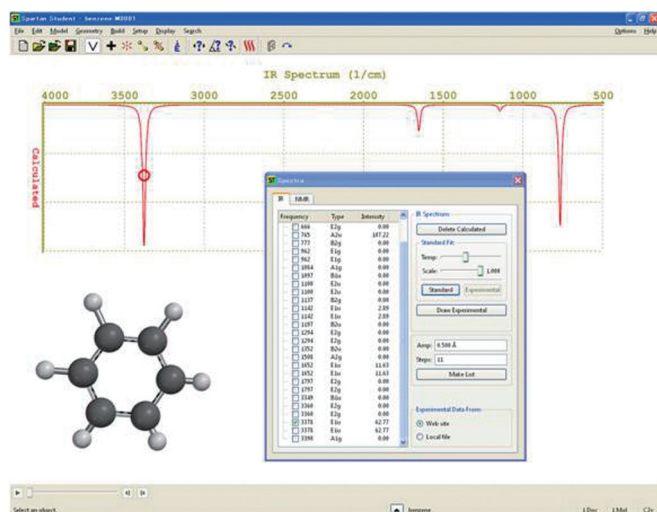


図4.Spartan によるベンゼン分子の赤外吸収スペクトルと振動アニメーション表示

5. さいごに

本稿では、学部3年次の学生実験実習に新たに導入したSpartan Student Editionによる分子軌道計算の概要とその利用例について述べさせて頂いた。上記で述べた課題等はほんの一例ではあるが、「コンピュータケミストリー入門」としての役割と、その効率的な学習効果を例示する事ができたのではないかと考えている。本

稿執筆時点でまだ導入2年目であり、まだまだ改善の余地はあるが、経験した様々なケーススタディ・実践から見て、まずは軌道に乗ってきたという感がある。実習で使用しているSpartan Student Editionは、デスクトップ環境で使用できる充実したGUI (= Graphical User Interface) を装備した分子軌道計算ソフトウェアであり、分子力学法、半経験的・非経験的分子軌道法、更には密度汎関数法に基づく量子化学計算を装備した、相当に実用に供することができる事を実感している。

始めにも述べたが、これらの演習を通じて、私達は分子の世界をコンピュータという実験装置で見ることが可能になってきたと言うこと、また、身近なパソコンが単なるワープロやゲーム機だけでなく、化学反応の予測や実験結果の理解に大いに役立つツールであることを学生達が体験・理解してくれることを期待してやまない。

6. 参考文献

- (1)ヒーリー、計算有機化学入門 (第2版)、—Spartan Student Editionを使って—、幅田揚一 訳、ウェーブファンクションインク日本支店 (2005) .
- (2)Spartan ワークショップノート：分子モデリング演習 初歩の初歩、ウェーブファンクションインク日本支店 (2006) .



米国法人 WAVEFUNCTION, INC. 日本支店

〒102-0083 東京都千代田区麹町3-5-2 BUREX麹町

Tel 03-3239-8339 Fax 03-3239-8340

E-mail japan@wavefun.com