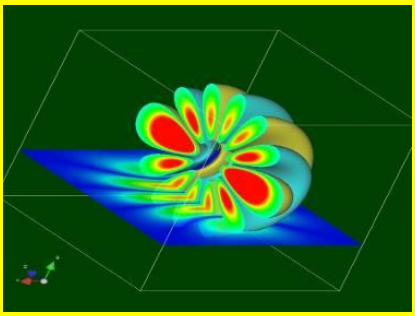
はじめての DV−Xα 法 分子軌道計算支援環境



■タブエディタ(秀丸エディタ)上で使う DV−Xα 法計算支援環境 利用の手引き■

2010.11.27（土）版

Windows-PC (Windows XP, Windows Vista, Windows 7) Version

∞ ∞ ∞ 目 次 ∞ ∞ ∞

1．**DV−Xα 法計算支援環境** …… 2
　　インストール方法 …… 4
　　使い方 …… 12
2．三次元可視化システム
　　VENUS …… 96
　　使い方 …… 101
3．教育用分子軌道計算システム
　　eduDV …… 123
　　インストール方法 …… 126
　　使い方 …… 127
4．**MAKEF05SCFS** …… 143

©Copyright 2010 岡山理科大学 理学部 化学科 坂根弦太 gsakane@chem.ous.ac.jp, http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/

DV−Xα法計算支援環境

DV−Xα法計算支援環境は，物質・材料研究機構の泉富士夫氏によって開発されました．

DV−Xα分子軌道計算プログラムはこれまで一般的な **Windows** パソコンで使う場合，コマンドプロンプト画面を起動してキーボード入力によって作業していく **CUI(Character User Interface)** をベースとしたシステムとなっており，ユーザは作業ディレクトリを作成したり，ファイルをコピーしたりなど，必要最低限の **MS−DOS** コマンドを修得している必要がありました．

しかし **MS−DOS** の各種コマンド類の名称や使い方**(DIR, MD, RD, CD, COPY, MOVE, RENAME, TYPE, MORE** など)は，**Windows** が出現する以前，**CP/M−86** や **MS−DOS** を経験している世代にとっては違和感なく馴染み深いものですが，**Windows 95** が出現してから 10 年以上経過した現在，**CUI** に馴染みのない **GUI(Graphical User Interface)**世代にとっては使いにくい環境であり，**DV−Xα分子軌道計算プログラム**を動かす以前の問題として **MS−DOS コマンドの名称や機能，そして CUI での作業を理解・修得することが大きな障壁となっています**．

また **DV−Xα分子軌道計算プログラム**は, **SCAT** 本体を実行するバッチプログラム **DVSCAT**, **DVSCAT2** をはじめ，**SCAT** の入力ファイルを準備するプログラム **MAKEF05**，マリケンのポピュレーション解析を行うプログラム **POPANL**，**POPANLS**，**有効電荷(Net Charge)**を求めるプログラム **NETC**，**有効共有結合電荷(Bond Overlap Population)**を求めるプログラム **BNDODR**，**エネルギー準位図(Energy Level Scheme)**を作成するプログラム **LVLSHM** およびその入力ファイルを準備するプログラム **MAKEL04**, **状態密度(Density of States)図**を作成するプログラム **DOS** およびその入力ファイルを準備するプログラム **MAKED04**，**電子遷移スペクトル（X線光電子分光，蛍光X線分光，電子線エネルギー損失分光，逆光電子分光など）**を作図するプログラム **XPS**, **Overlap Population Diagram** を作成するプログラム **LVLBNDS**，**原子基底関数（動径関数）**を作図するプログラム **BASEF**，**LVLSHM** や **DOS** や **XPS** や **BASEF** で作成した **DXY−GL** コマンドで記述された出力ファイルを実際に図として表示するためのプログラム **DVPLOT**，**波動関数の番号**を求めるプログラム **WAVNUM**, **クラスターモデルの原子の構成に関する情報**を表示するプログラム **ATLIST**，**クラスターモデル中の原子間距離**を種類ごとに第５近接距離まで表示するプログラム **BLLIST**，**指定した２原子間の原子間距離**を求めるプログラム **ATOMLEN**，**指定した原子の近接原子**を表示するプログラム **NSCH**，収束の確認に使用する **F36**(Orbital Population)を繰り返し回数ごとではなく原子軌道ごとに並べ替えて出力するプログラム **VLINN**, **結晶のデータからクラスターモデルを作成**する **MAKEUNIT**，**MAKELAT**，**DISPLAT** などなど，実に数多くのプログラムから構成されており，コマンドプロンプト画面を起動してキーボード入力によって作業していく **CUI** で **DV−Xα分子軌道計算プログラム**を使いこなすには，**これらのプログラム名および機能を覚える必要があり，初心者にとってはこれら複雑なプログラム名を覚えることが DV−Xα分子軌道計算プログラムを動かすにあたっての障壁となっています**．

さらに **LVLSHM: energy LeVeL ScHeMe**（エネルギー準位スキーム），**BNDODR: BoND OrDeR**（結合次数），**LVLBNDS: LeVeL BoNDS**（Overlap Population Diagram）など**本来の英語のスペルを短縮しているプログラム名はこれから DV−Xα分子軌道計算プログラムをはじめようという初心者にとってはなかなか覚えにくく，CUI でキーボード入力する際の障壁となっています**．

さらに，これら数多くのプログラムが読み込む入力するファイル名，出力されるファイル名を把握することも初心者にとっては高い障壁となっています．**DV–Xα 分子軌道計算プログラム**は主に **Fortran77** で記述されており，大型汎用機時代の装置番号に基づくファイル名が未だにそのまま使われています（拡張子がありません）．一番最初に用意する原子種（原子番号）と原子位置（座標）のデータが記述されたファイル **F01**，次に **MAKEF05** で作成する **SCAT** の一般入力ファイル **F05**，**SCAT** の出力ファイル **F26**，**eduDV** で **F01** を作成したときに自動的に準備される対称軌道ファイル **F25**，**Orbital Population** が出力される **F36**，**分子軌道のエネルギー準位**（各分子軌道のエネルギー固有値）が出力されている **F08E**，バイナリ形式で **SCAT の計算結果**が保存されている **F09** や **F39**， **POPANL** や **POPANLS** の出力ファイル **F08P**，**NETC** の出力ファイル **I08**，**BNDODR** の出力ファイル **BN8**，**LVLSHM** の入力ファイル **L04** および **L05**，**LVLSHM** の出力ファイル **L07**，**DOS** の入力ファイル **D04** および **D05**，**DOS** の出力ファイル **D07**，**D07S** および **DD7**, **XPS** の入力ファイル **X04** および **X05**, **XPS** の出力ファイル **X07**, **X07S** および **XX7**, **LVLBNDS** の入力ファイル **LB4S** および **LB5S**，**LVLBNDS** の出力ファイル **LB7S**，**LB7SDT**，**LB7SKG**，**LB8S** および **LB8SKG**，**BASEF** の入力ファイル **B05**，**BASEF** の出力ファイル **B07**，**WAVNUM** の出力ファイル **WAVNUM** などなど，拡張子のない単調な入出力ファイルの名称は初心者にとっては極めて覚えにくく，それぞれのプログラムを実行するにあたって何を準備したらよいのか，実行した後にはどのファイルを見ればよいのか，慣れるまでは混乱を来します．

もう一点，**Windows** という **GUI** を基本とする **OS** 上で **DV–Xα 分子軌道計算プログラム**を動かすにあたって大きな問題となるのは，前述のように **DV–Xα 分子軌道計算**の各種プログラムの入出力ファイルに拡張子がないという事実です．拡張子のない **F01**，**F05**，**F25**，**F26**，**F08E**，**F36**，**BN8**，**I08**，**F08P**，**L04**，**L05**，**D04** などのファイルはアイコンのダブルクリックによるエディタでの読み込みができず，編集作業するにあたって作業者にストレスを与えます．

泉富士夫氏によって開発された**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**は，前述の数々の障壁を見事に取り除くことに成功しています．**Windows** 上で **DV–Xα 分子軌道計算プログラム**を使うにあたって，ユーザはコマンドプロンプト画面を起動する必要も **MS–DOS** コマンドを使う必要もありません．タブエディタ（秀丸エディタ）を起動するだけで計算作業を開始できます．

タブエディタ(秀丸エディタ)の画面にはボタン（ツールバー，ファンクションキー），プルダウンメニュー，ポップアップメニュー（ユーザーメニュー），ショートカットキーという形で **DV–Xα 分子軌道計算プログラム**に関する一般的なプログラム類が予めほぼ全て登録されています．ユーザは予め登録・配置されているプログラムを順番に選択・実行（クリック）していくだけで **DV–Xα 分子軌道計算プログラム**のほぼ全ての機能を使いこなすことができます．

それぞれのプログラムを起動するにあたって必要な入力ファイルを作成したり，あるいはひな形を準備する機能も用意されています．本支援環境は元々が“エディタ”上に構築されておりますので，入力ファイルの編集作業はそのままその画面で行って上書き保存することができます．拡張子のない名称の入力ファイルも本支援環境では問題なく新しいタブで自動的に open されます．プログラムを起動した後はユーザが見るべきファイルが自動的に open されます．拡張子のない名称の出力ファイルも自動的にユーザが見るべきファイルを新たなタブで open してくれます．なお，編集作業をする必要のない出力ファイルは保護モード(Read Only)で open されます．

また，**ＤＶ－ Xα 法計算支援環境**からは，以下のプログラム・システム類も心地よく起動することができます．

１．結晶のデータからクラスターモデルを作る **DISPLAT** プログラム群
２．構造ファイル変換ユーティリティ **Open Babel** 用 GUI（**Open Babel GUI**）**Ver. 2.3.0**
３．結晶構造，及び電子・核密度等の三次元統合可視化システム **VESTA Ver. 2.1.5**
４．教育用分子軌道計算システム **eduDV**

DV–*Xα* 分子軌道計算およびそのユーティリティプログラムの使い方，入力ファイルの修正方法，出力ファイルの見方については市販の書籍：

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–*Xα* 分子軌道計算への入門」
三共出版(株), ISBN 4–7827–0392–9，本体 2,500 円＋税
1998 年 5 月 10 日 初版第 1 刷発行
2006 年 7 月 25 日 初版第 5 刷発行

を見れば丁寧に説明が書いてあります．

なお本支援環境で使われているタブエディタ「秀丸エディタ」
http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html はシェアウェアですので，これだけは別途ご入手後以下の URL，**http://hide.maruo.co.jp/swreg/index.html** の指示に従いご送金いただく必要があります．今後の秀丸エディタの永続的な発展支援の意味も込めて，それほど高額な金額ではありませんのでシェアウェア料金のお支払いにご協力下さい．ただし大学の学生実習用パソコンなどで学生の方が使われる場合，あるいは学生の方が学生時代に使われる場合は，送金を免除される制度があります．**http://hide.maruo.co.jp/support/hidemarufree.html**

◎ＤＶ－ Xα 法計算支援環境 のインストール方法

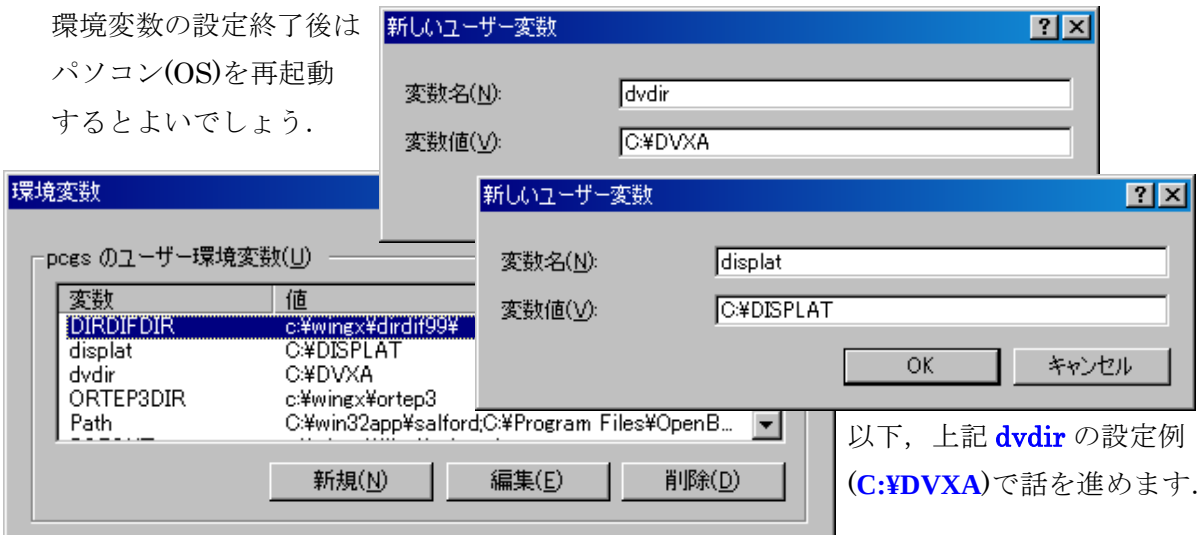
以下の URL よりすべて入手先にリンクが張ってありますのでご利用下さい．
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/index.html#assistance_environment

１．Windows のコントロールパネルのシステム→ 詳細設定 → 環境変数で，ユーザー環境変数(U)で新規に，以下２．～１２．で DV–*Xα* 法プログラムをインストールする場所，例えば

変数	値	
dvdir	**C:¥DVXA**	（**DVXA** フォルダの絶対パス）
displat	**C:¥DISPLAT**	（**DISPLAT** フォルダの絶対パス）

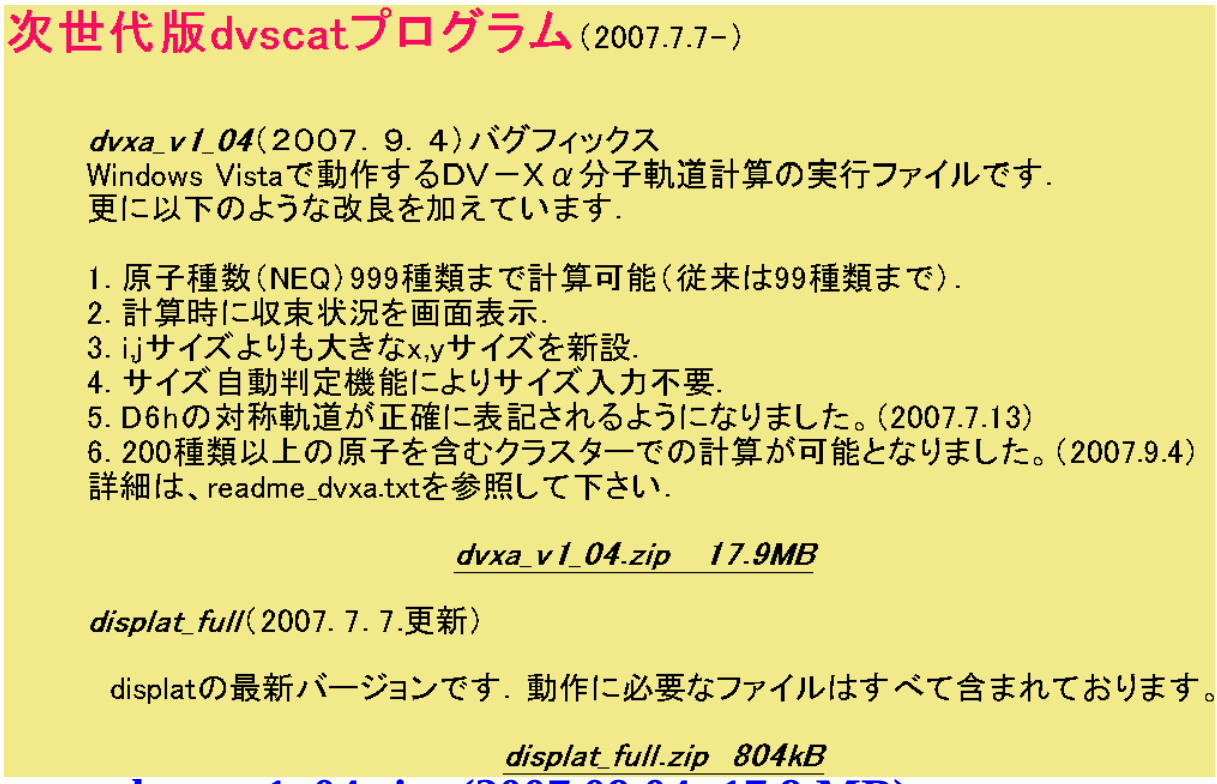
を設定してください．**dvdir** で設定したフォルダ内（上記例では **C:¥DVXA¥CALC**）で DV–*Xα* 法による電子状態計算を行っていきますので，**dvdir** で設定するハードディスクドライブ（上記例では **C ドライブ**）には **2～3 GB の空き容量**があることが理想的です．

環境変数の設定終了後はパソコン(OS)を再起動するとよいでしょう．



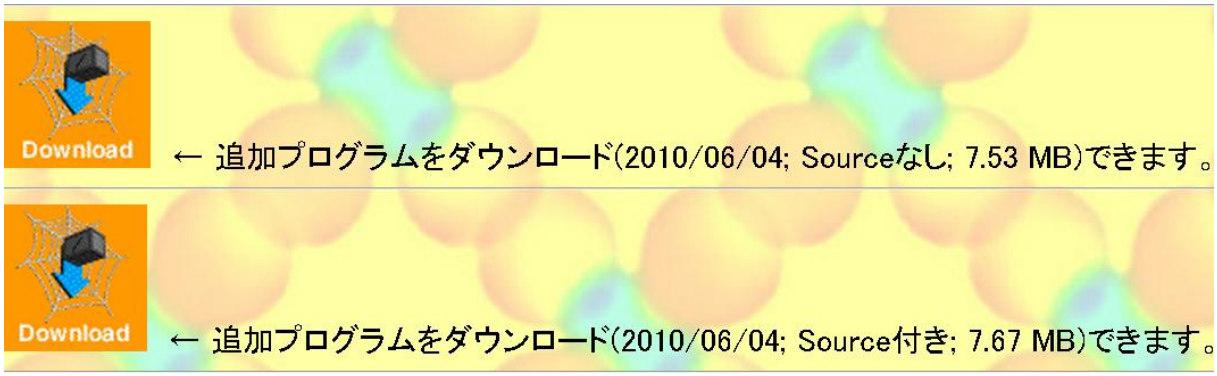
以下，上記 **dvdir** の設定例(**C:¥DVXA**)で話を進めます．

２．上記「はじめての電子状態計算―DV-*Xα* 分子軌道計算への入門」の下記サポートサイト
http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/index.html
のダウンロードページ **http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/download.html**



より，**dvxa_v1_04.zip (2007.09.04; 17.9 MB)**
および**displat_full.zip (2007.07.07; 804 KB)**
をダウンロードしてください．**dvxa_v1_04.zip** を解凍し(33.4 MB になります)，**dvxa フォルダ**をそのまま **C:¥**ドライブの直下にコピー(移動)してください（**書籍添付の CD-ROM は使いません**）．
同様に **displat_full.zip** を解凍し(1.90 MB になります)，**displat フォルダ**をそのまま **C:¥**ドライブの直下にコピー(移動)してください（**書籍添付の CD-ROM は使いません**）．

３．追加プログラム集(**eduDV**)をインターネット・坂根のウェブサイト，以下の
教育用分子軌道計算システム eduDV のウェブサイト
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/index.html#edudv



から，　**eduDVs.zip**　（2010/06/04; ソースなし; 7.53 MB）
または　**eduDV.zip**　（2010/06/04; ソース付き; 7.67 MB）
をダウンロード・保存し，解凍します．**eduDVs** または **eduDV** フォルダ内のファイル“**setupDV.cmd**”をダブルクリックすれば，追加プログラムはすべて **C:¥DVXA** の下の正しい場所にインストールされます（実行に必要なファイルのみコピーされます）．

4．秀丸エディタのウェブサイト**http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html**
より，秀丸エディタ最新版 Ver. **X.YY**　※**X, YY**：開発が進むにつれ数字が増えていきます
をダウンロード・保存し，ダブルクリックしてインストールします．
西暦 2010 年(平成 22 年)11 月 27 日(土)現在，**X**＝**8**, **YY**＝**02** です．

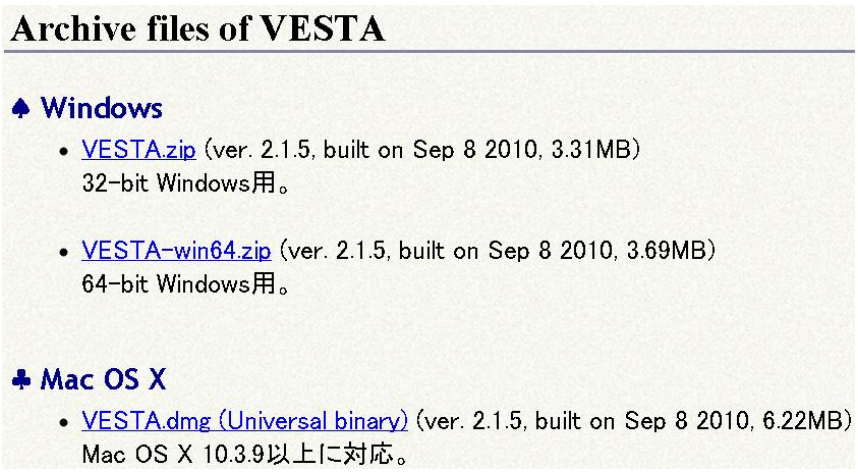
秀丸エディタ

対応OS	95	98	Me	NT4.0	2000	XP	Vista	7

通常の最新版はこちら				
hm802_signed.exe（日本語版）	32bit	Ver8.02	2.07MB	2010/11/04

あとは
http://hide.maruo.co.jp/swreg/
より 4,200 円を何らかの方法でお支払いいただければ秀丸エディタの正式ユーザになれます．
なお，金銭的に難儀している学生の方には在学中のみ秀丸エディタを無料で使わせていただける制度があります．

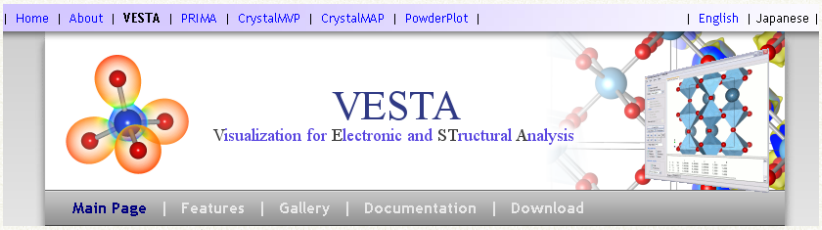
5．門馬綱一氏のウェブサイト *JP-Mineral*　**http://www.geocities.jp/kmo_mma/**
で **VESTA** の最新の Windows 版　**VESTA**　**Version 2.1.5** をダウンロード入手してください．



♦ **Linux**

- VESTA-i686.tar.bz2 (ver. 2.1.5, built on Sep 8 2010, 3.32MB)
  このプログラムはlibstdc++.so.5を必要とします。RHEL4やFedora Core 3以上でしたらlibstdc++.so.5は"compat-libstdc++"に含まれています。

  動作確認済みのディストリビューション
  - Fedora 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11
  - Mandriva 2007.1
  - openSUSE 10.0, 10.2, 11.0, 11.1
  - Redhat Enterprise Linux 4
  - Ubuntu 6.06, 7.10
  - Vine Linux 3.2, 4.2, 5



- VESTA-x86_64.tar.bz2 (ver. 2.1.5, built on Sep 8 2010, 3.83MB)
  このプログラムはlibstdc++.so.6を使用するため、gcc 3.4以上でコンパイルされたOSが必要です。

  動作確認済みのディストリビューション
  - Fedora 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13
  - Mandriva 2006, 2007.1
  - openSUSE 10.0, 10.2, 11.0, 11.1, 11.3
  - Redhat Enterprise Linux 4, 5
  - Ubuntu 7.04, 7.10, 9.10

Manual

VESTA_Manual.pdf (27.3MB, 2010年9月8日 更新)

VESTAのHelpメニュー → Manualを選択してマニュアルを開けるようにするには、マニュアルをダウンロードし、VESTAの実行ファイルと同じフォルダーに保存して下さい。ファイル名は"VESTA_Manual.pdf"のままとし、Mac OS XやLinuxでは大文字、小文字まで正確に一致させる必要があります。

Windows 版 VESTA は解凍後, **C:¥Program Files** に置いてください(**C:¥Program Files¥VESTA**).
Documentation タグの Manual より **VESTA_Manual.pdf**(27.3MB, 2010/9/8 更新)をダウンロードし, これも **C:¥Program Files¥VESTA** の中に置いてください.

6．構造ファイル変換ユーティリティ **Open Babel Version**

http://openbabel.org/wiki/Main_Pageの **Get Open Babel** より, **Open Babel** 用 GUI **(Open Babel GUI)**の Windows 版インストールファイル **OpenBabel2.3.0_Windows_Installer.exe (2010/10/26; 8.44 MB)**をダウンロードして

Category:Installation
(Redirected from Get Open Babel)

Open Babel is available for Windows, Linux and Macintosh.

Windows

- **OpenBabelGUI**
  Provides a graphical user interface for Open Babel, as well as a command-line interface.
  This is what most users are looking for.
  Download v2.3.0 Installer
  Documentation

西暦 2010 年 (平成 22 年) 11 月 27 日(土)現在, **Open Babel GUI** Windows 版の最新 Version は 2.3.0 です. インストールの際は, 必ず, **C:¥Program Files¥OpenBabel** フォルダにインストールしてください（デフォルトのフォルダ名から, 上記のように必ず変更してください）.

7．泉 富士夫 先生のウェブサイト「泉 富士夫の粉末回折情報館」
http://homepage.mac.com/fujioizumi/の,
3D Visualization System VENUS ページ
http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.htmlの,
11.1.2 Assistance environment fo the DV−Xα method
http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#assistance_environment

11. Archive files

It should be pointed out that **the latest versions of RIETAN, VESTA, PRIMA, ALBA, Alchemy, and the assistance environment for the DV-Xα method should always be used on the combined use of them**; compatibility with older versions is never considered in RIETAN and VENUS. You may encounter unforeseen trouble on the mixed use of new and old versions.

Though VICS and VEND are still included in distribution files of the VENUS system, they will be never maintained anymore. As described in Section 2,

- the next-generation 3D visualization system, VESTA, for Windows, Mac OS X, and Linux

is now available for download.

11.1 Windows version

Though VENUS systems for Windows and Linux have already been completed, I myself distribute only the Windows version to save labor. My excuse is that more than 80 % of visitors of this Web site use Windows.

Though viruses were inspected with Intego VirusBarrier X, you should always check the contents of the archive files by your virus checker for safety.

For archivers that allow us to uncompress distributed files, refer to Decompression utilities for Windows.

11.1.1 VENUS system

The VENUS package is distributed as three archive files with the zip format. To download each of these three, position the pointer over one of the following file names:

- VENUS: VENUS.zip (2007/07/30; 10.9 MB)
- Documents: Documents.zip (2007/07/30; 8.9 MB)
- Examples: Examples.zip (2007/07/30; 65.8 MB)

Then, right-click the link (file name) to display a pop-up menu and choose "Save Target As..." or a corresponding item (depending on your browser). Drag and drop the downloaded file, *.zip, onto the icon of a decompression utility.

VENUS.zip, Documents.zip, and Examples.zip are uncompressed to yield folders 'VENUS', 'Documents', and 'Examples', respectively. Note that folder 'Documents' is also contained in folder 'VENUS'; it is separately distributed for users of Linux versions. Please read PDF files in folder 'Documents' to learn how to utilize the VENUS system.

Use VICS_P3.exe and VEND_P3.exe on PCs equipped with CPUs that do not support SSE2 if VICS.exe and VEND.exe are aborted.

As described above, VESTA for Windows is distributed at JP-Mineral; its use is highly recommended at present.

11.1.2 A gift for collaborators and supporters

For those who have helped us develop scientific softoware, 64-bit applications of PRIMA, ALBA, and Alchemy are presented at this Web page as part of a password-protected archive file. These three can be run on the 64-bit editions of Windows Vista.

11.1.3 The assistance environment for the DV-Xα method

The assistance environment for the DV-Xα method is distributed as an archive file with the zip format. To download it, position the pointer over the following file name:

- The assistance environment for the DV-Xα method: DV-Xa.zip (2009/12/03; 336 KB)

Then, right-click the link (file name) to display a pop-up menu and choose "Save Target As..." or a corresponding item (depending on your browser). Drag and drop the downloaded file, DV-Xa.zip, onto the icon of an archiver. After decompressing DV-Xa.zip, read Readme_DV.txt at first.

11.2 Linux version

With my permission, Hiroshi Ohki of Shinshu University has been distributing

- A Linux version of VENUS

Object files of VICS/VEND and executable binary files of PRIMA and ALBA were built with the Intel C++ and Fortran Compilers for Linux, respectively. Binary files, *.prim or *.pri, created with the Windows and Linux versions of PRIMA are compatible with each other.

As described above, VESTA for Linux is distributed at JP-Mineral. Koichi Momma also presents

- 64 bit code of PRIMA for AMD64 or EM64T platforms

built with Intel Fortran compiler 9.0 for Linux. This version is provided to deal with many reflections and/or a large number of pixels in the unit cell.

11.3 Mac OS X version

As described above, VESTA for Mac OS X is distributed at JP-Mineral.

Despite the absence of PRIMA for Mac OS X, we have been distributing the Mac OS X version of Alchemy:

- Alchemy.dmg (2007/07/20; 121 KB)

Double-click Alchemy.dmg to mount a virtual drive named Alchemy. For details in this version, refer to Readme_Alchemy.txt in folder Alchemy.

MEM data set text files, *.mem, created with it can be analyzed by PRIMA on another platform, currently Windows or Linux.

よりアーカイブファイル **DV-Xa.zip(2009/12/03; 336 KB)**をダウンロードしてください.

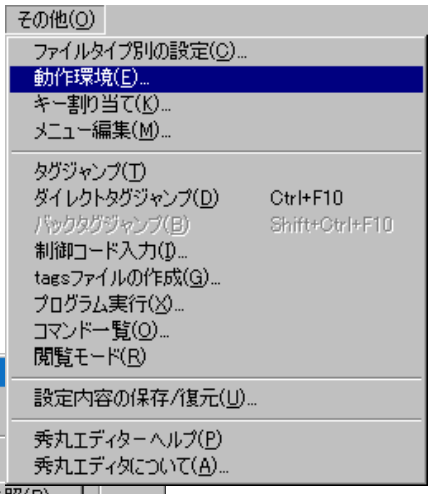
DV-Xa.zip を解凍し(1.03 MB になります), **Macros フォルダ**, **Rest フォルダ**, **Readme_DV.txt** をそのまま, **C:¥DVXA** の直下にコピー(移動)してください（**C:¥DVXA¥Macros**, **C:¥DVXA¥Rest**, **C:¥DVXA¥Readme_DV.txt**）. Rest フォルダに含まれている田楽 DLL は最新の Ver. 3.10 です.

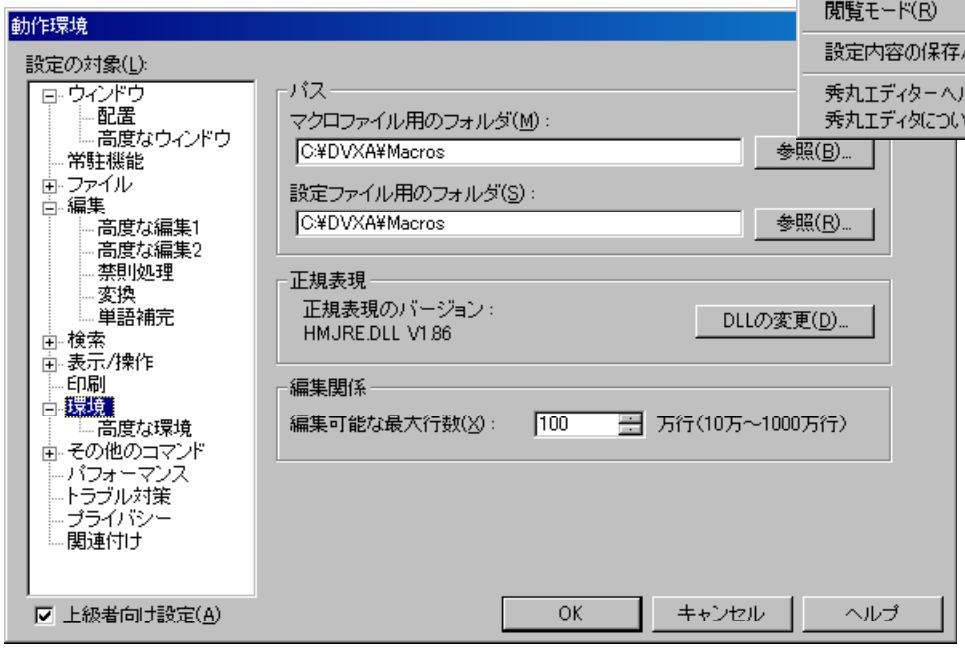
2010 年 11 月 27 日(土)現在, 田楽 DLL (http://www.ceres.dti.ne.jp/%7Esugiura/) は Ver. 3.10 が最新(2009 年 9 月 20 日(日)公開)ですので, 別途 dgdll310.zip を上記, 杉浦方紀氏のウェブサイトよりダウンロード, 解凍して, Rest フォルダに含まれている DengakuDLL.dll（ファイル）, DengakuDLL_manual（フォルダ）と置換（または上書き）する必要はありません.

8．**C:¥DVXA¥Readme_DV.txt** を読みながら環境構築を行っていきます．具体的な作業手順は以下の通り．

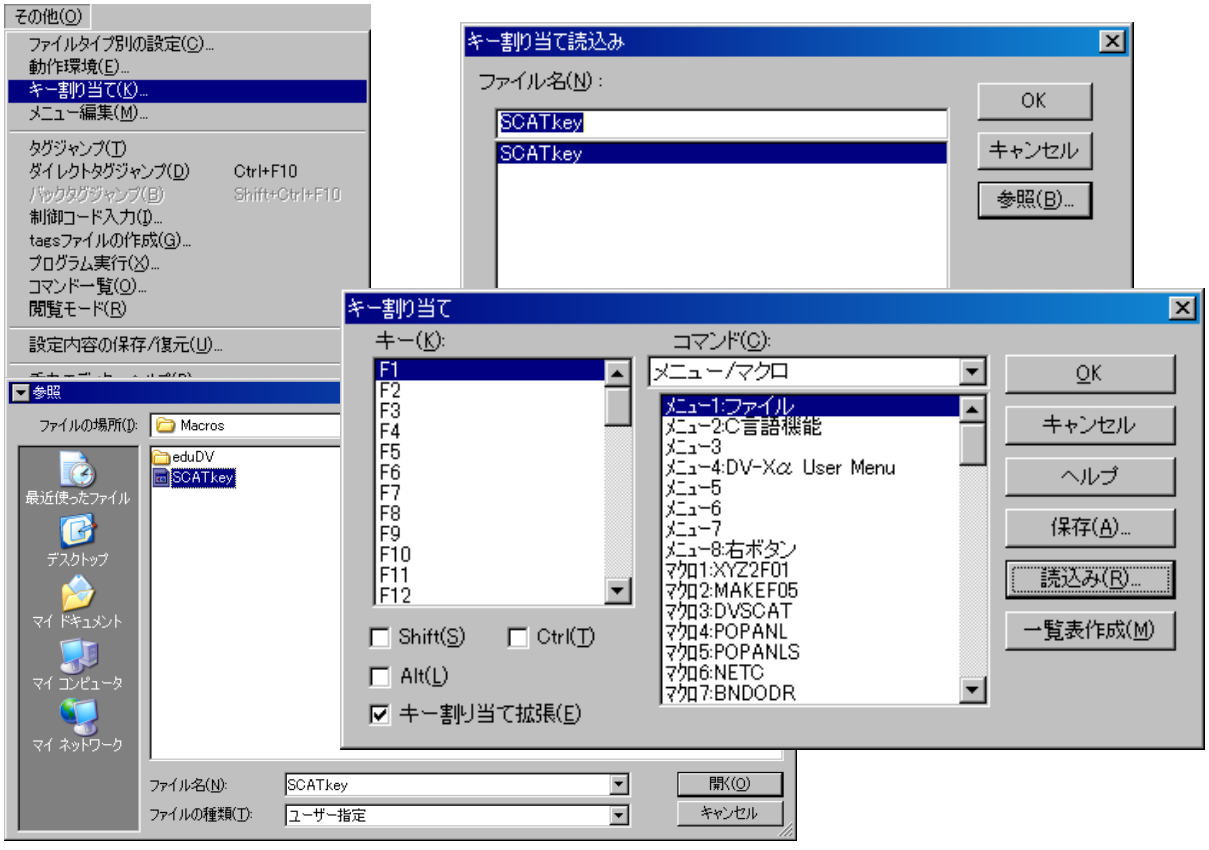
9．**C:¥DVXA¥Rest¥DengakuDLL.dll** を **C:¥Program Files¥Hidemaru** フォルダ内に移すかコピーします．

10．秀丸エディタを立ち上げ，その他→動作環境→環境において，**C:¥DVXA¥Macros** フォルダをマクロファイル用および設定ファイル用のフォルダに指定しておきます．

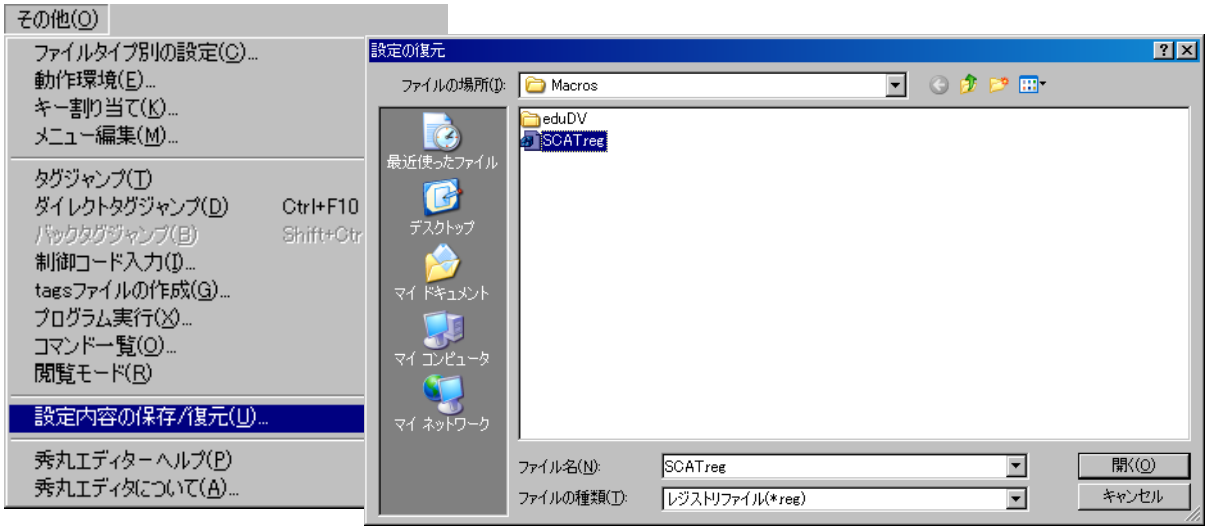


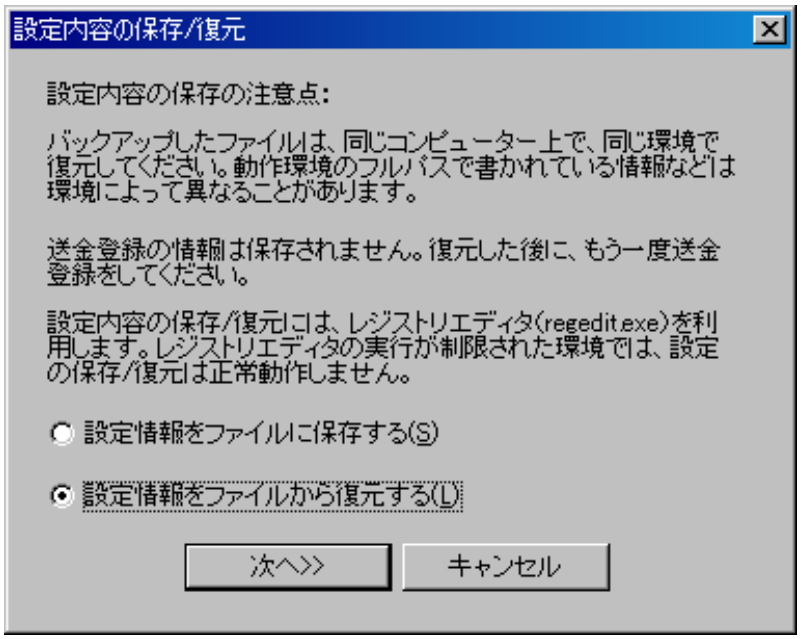


11．その他→キー割り当て→読込み→参照で，**C:¥DVXA¥Macros¥SCAT.key** を読み込みます．



12. その他→設定内容の保存/復元で，"設定情報をファイルから復元する"を選び，
C:¥DVXA¥Macros¥SCAT.reg を読み込みます．以上で環境構築は完了です．





※環境によっては，12. の操作を行うだけで，10.，11. の操作は不要な場合があります．

※環境によっては，12. の操作は，**C:¥DVXA¥Macros¥SCAT.reg** をダブルクリックするだけで完了する場合があります（この場合，そのショートカットを分かりやすい場所においておくと，例えば OS が起動するたびに環境が初期化される大学の実習室パソコンのような環境では便利です）．

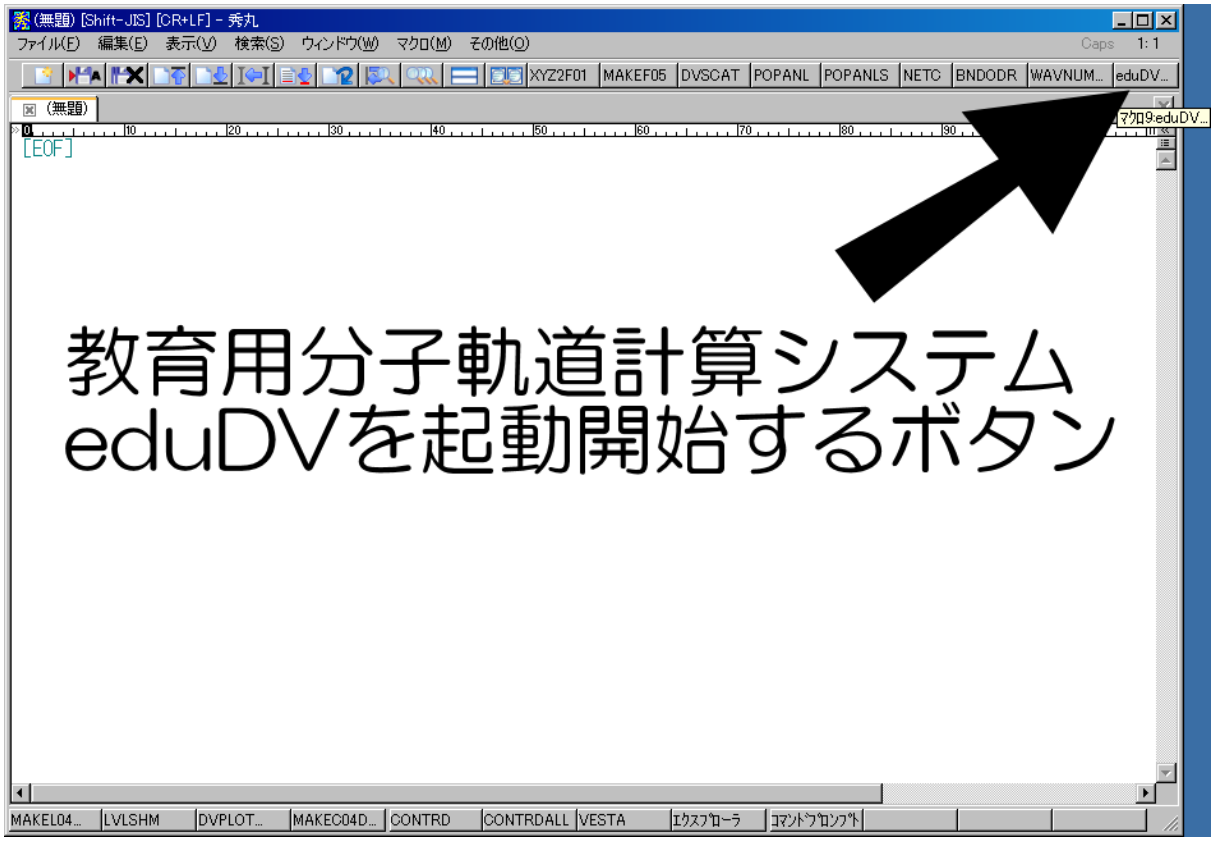
追記：「はじめての電子状態計算―DV−$X\alpha$分子軌道計算への入門」添付 CD−ROM の環境は Watcom Fortran Ver. 10.5 でビルドされており Windows95, 98, 2000, XP では正常に動作しますが Vista, 7 では動作しない可能性があります．

しかし前述の「はじめての電子状態計算―DV−$X\alpha$ 分子軌道計算への入門」のサポートサイトで 2007 年 07 月 07 日(土)に公開，その後 9 月 4 日に改訂された **dvxa_v1_04.zip　(2007/09/04; 17.9 MB)** は Open Watcom Fortran Ver. 1.6 でビルドされており，Windows Vista, 7 でも正常に動作します．Open Watcom Fortran の最新 Ver.は 1.9 であり，今後 dvxa_v1_xx.zip も最新版の Open Watcom Fortran で再ビルドされる予定です（教育用分子軌道計算システム eduDV は Open Watcom Fortran Ver. 1.9 でビルドされています）．さらにこの Version の **DV−$X\alpha$プログラム**は水野正隆先生により以下のような改良がなされています．

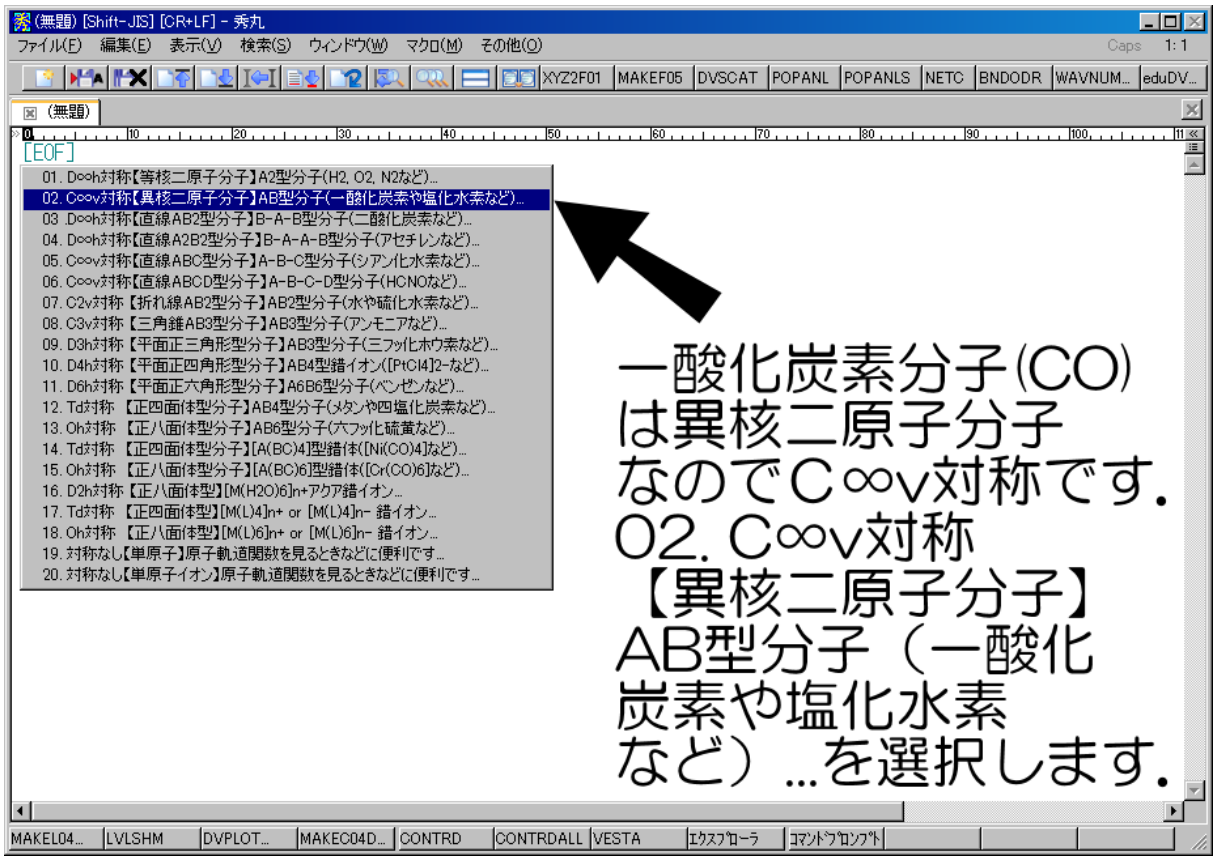
- 原子種数(NEQ)で 999 種類まで計算可能となりました．計算動作はもとより，999 原子種まで各種プログラムの出力ファイルでも，文字化けせずに表示してくれます．
- SCAT は 10 サイクルを単位として繰り返しセルフコンシステントになるまで計算が行われますが，その 10 サイクルを実行中，本当に SCAT 計算が回っているのか，回っているとしても順調に収束に向かって回っているのか，ということがユーザとしては不安になるので，cmd.exe 画面で 1 サイクル終了ごとに「今回の電子の移動量，現在の Mixing Parameter」を表示してくれる設計になっています．
- Ｉクラス，Ｊクラスの上に，Ｘクラス，Ｙクラスが新設されました．ＩＪクラスでもまだ足りないという巨大モデルの計算の時に使うことができます．
- **MAKEF05** 実行時にモデルのサイズ（必要なディメンジョンサイズ）を自動判定し，以降のプログラムではクラスサイズを指定しなくても自動的に最適なサイズが選択されて実行されます（もちろん従来通り，人間の意志でクラスサイズを指定しても構いません）．ユーザはクラスを意識する必要がなくなりました．クラスの名称も覚えなくてよいのです．このクラスの自動設定という水野先生のアイデアは，ユーザにとってはクラス指定という面倒な行程をしなくてもすむ実に画期的な改良（改善）だと私（坂根）は思っております．
- 兵庫教育大学の小和田善之先生および岡山理科大学の坂根弦太が共同開発したプログラム **MAKEF05SCFS** が含まれています．**MAKEF05SCFS** の使い方は **MAKEF05** と同様ですが，**F01** から **F05** が作成される際，**MAKEF05SCFS** では SCFS 版の **F05** が作成されます（通常の **MAKEF05** では SCCS 版の **F05** が作成されます）．SCFS 版は一般に SCCS 版よりも比較的高精度な SCAT 計算が行われますが，SCCS 版に比べて使用上の注意点がいくつか存在します．しかし，共有結合や配位結合を主たる結合とする有機分子・錯体・錯イオンの電子状態計算では一般に，SCFS 版の SCAT 計算の方が実験結果をよく説明する計算結果を与えることが多いようです．そのため，有機小分子や錯体の計算を行うことの多い **eduDV** では SCFS 版をデフォルトとしております（単原子 **ATOMN**，単原子イオン **IONN** は除く）．
  MAKEF05SCFS で作成した **F05** には，個々の原子種に対する井戸型ポテンシャルの半径 RIDO および原子球半径 R_0 の値として，Slater の原子半径の値が採用されています．
  参照：**http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/SCFS/R0.html**
  詳しくは本冊子 89 ページおよび巻末の 143～146 ページを参照して下さい．

◎ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境の使い方

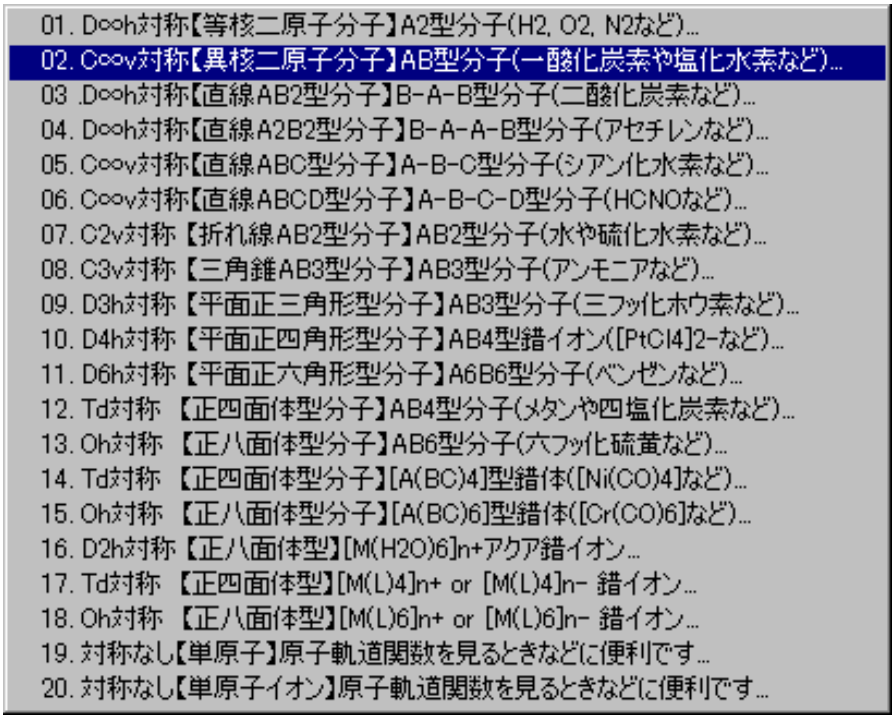
１．教育用分子軌道計算システム eduDV を使う場合（一酸化炭素分子の場合）



右上の【**eduDV**】ボタンをクリックします.

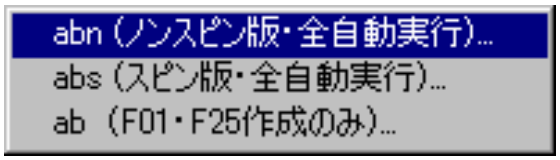


例えば一酸化炭素(CO)分子を計算する場合，プルダウンメニュー（20 種類）

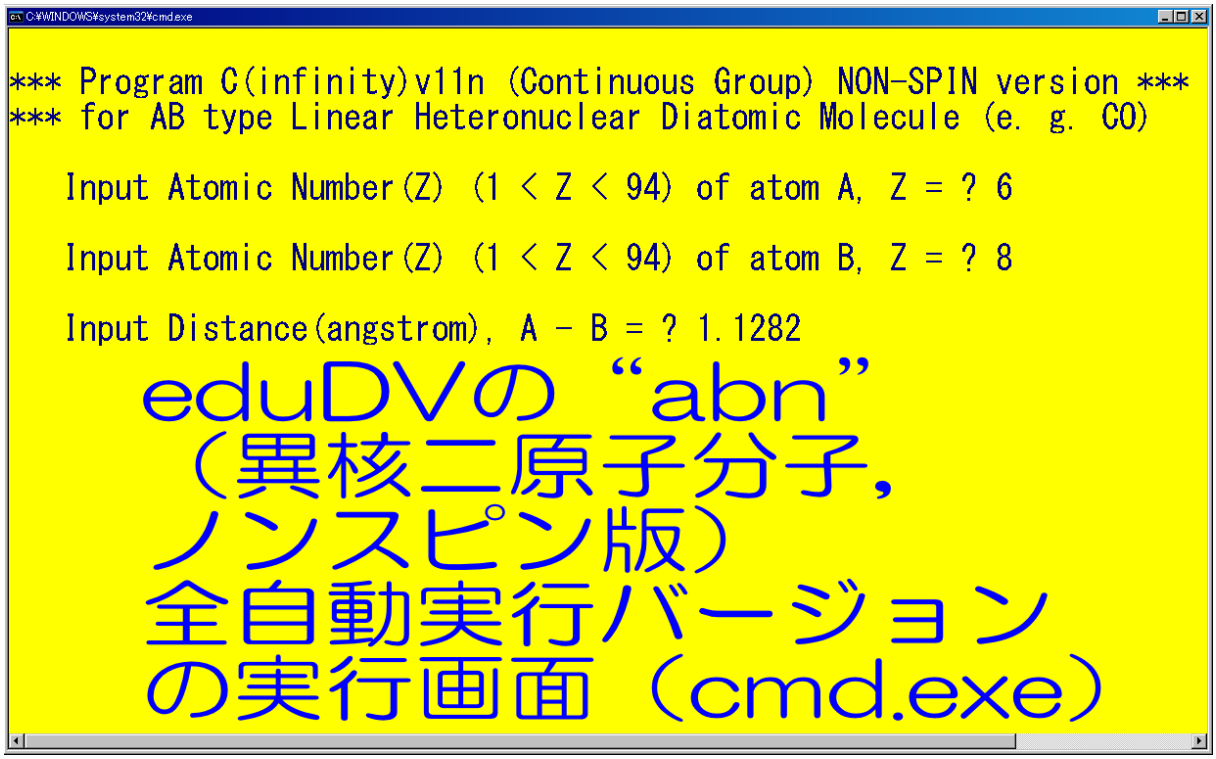


の中から

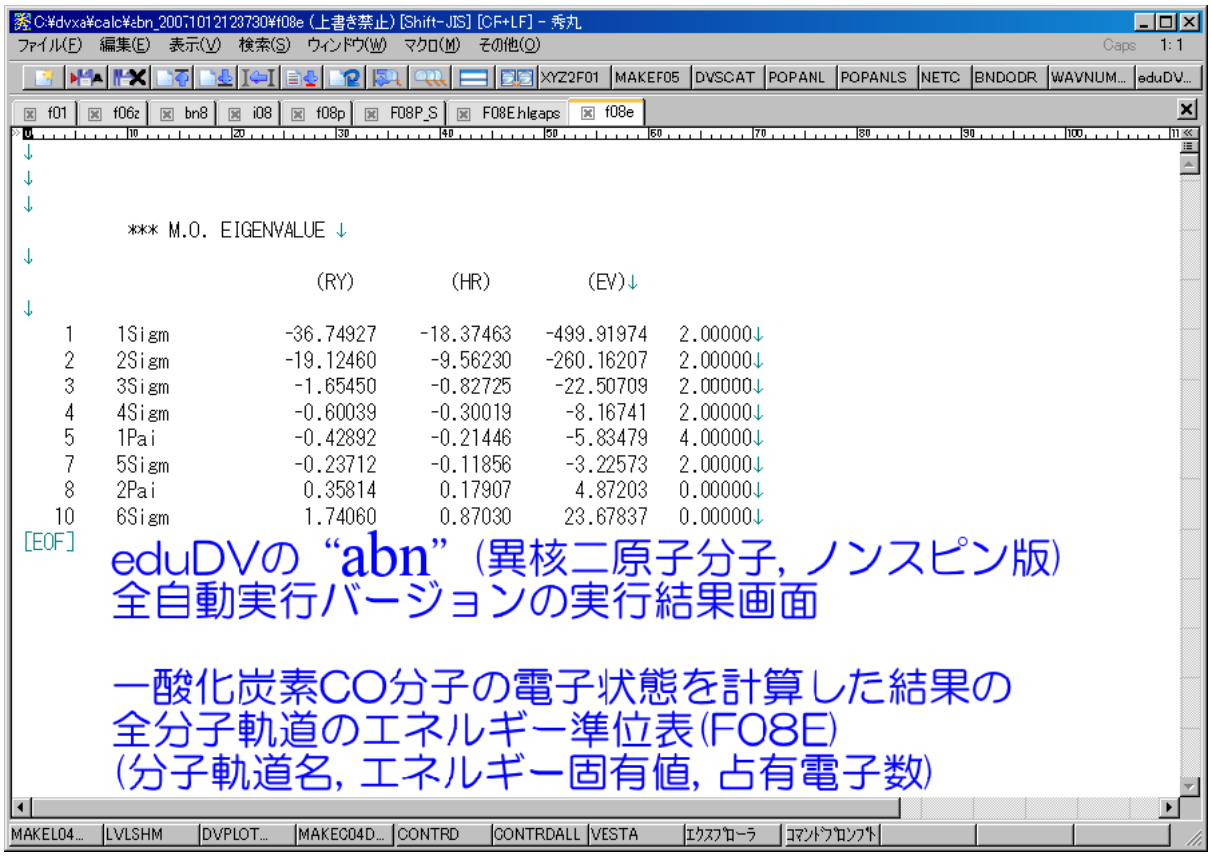
を選択(クリック)します．すると，さらにプルダウンメニューが現れますので，



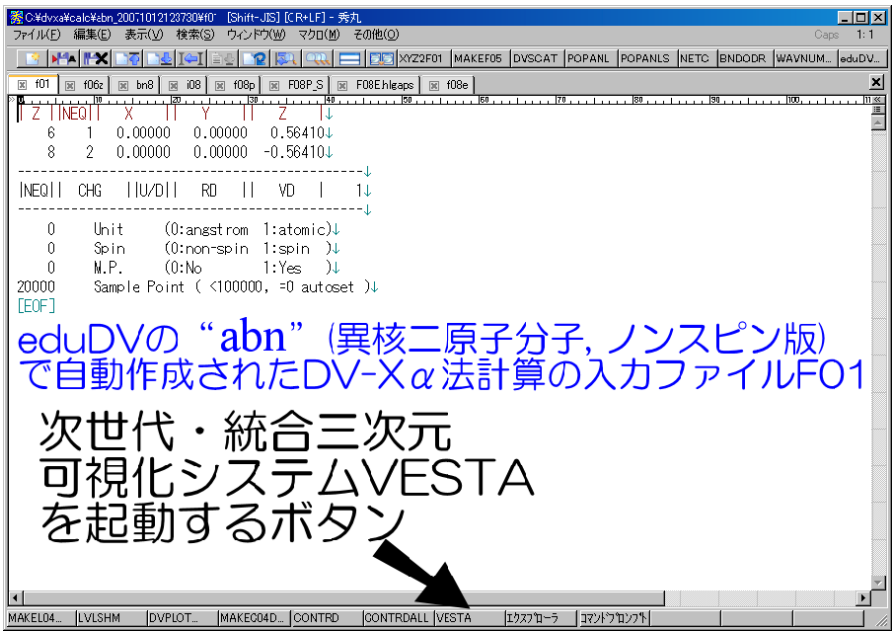
この場合，例えば，**abn**（ノンスピン版・全自動実行版）を選択(クリック)してみます．

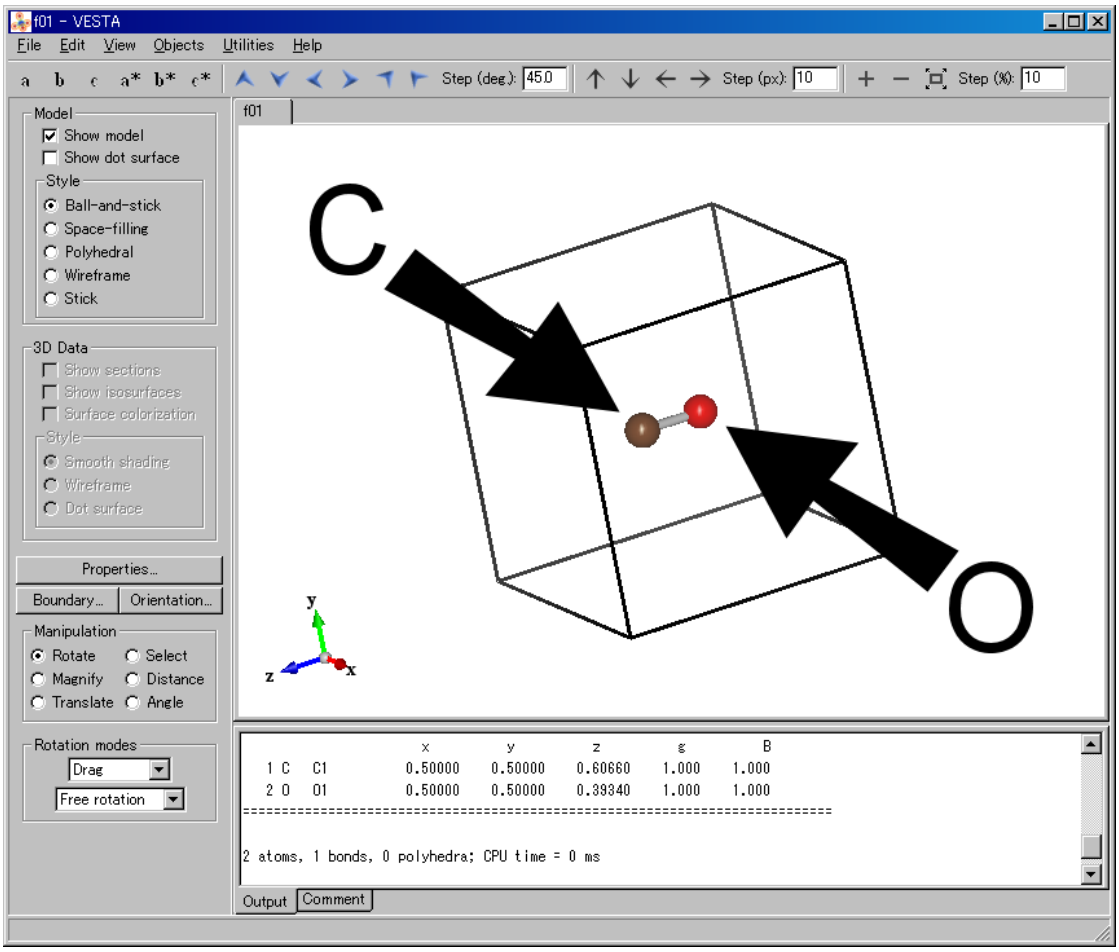


*** プログラム $C_{\infty v}$11n (連続群) ノンスピン版 ***
*** 異核二原子分子 AB 型（例えば一酸化炭素(CO)分子）
Input Atomic Number(Z) (1 < Z < 94) of atom A, Z = ? **6** ↵ ←炭素原子の原子番号
Input Atomic Number(Z) (1 < Z < 94) of atom B, Z = ? **8** ↵ ←酸素原子の原子番号
Input Distance(Å), A–B = ? **1.1282** ↵ ←炭素原子と酸素原子との原子間距離(Å)

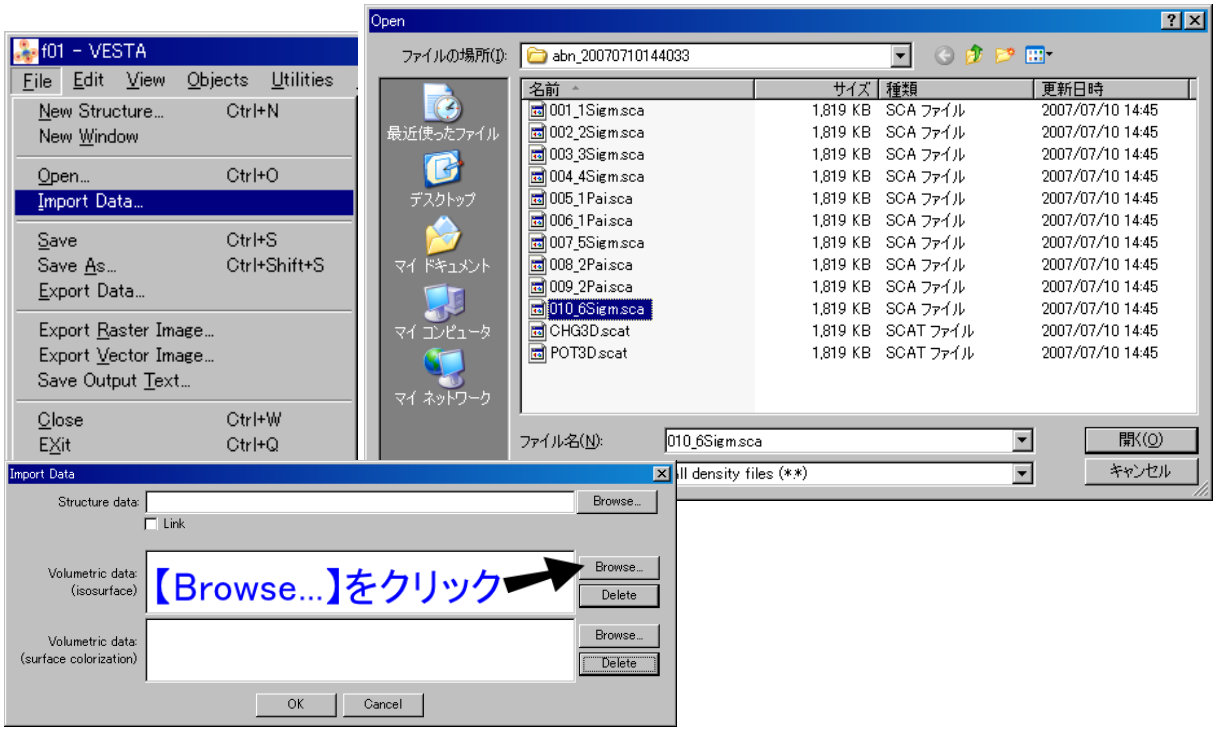


この段階で, 一酸化炭素(CO)分子のノンスピン版 SCAT での電子状態計算は主だった各種ユーティリティプログラムの実行も含めて完全に終了しています．あとは画面の下の方にある【VESTA】ボタンを押すだけです．【VESTA】ボタンを押す前に，今回は【F01】タブをアクティブにしておきます．こうしておくと，**VESTA** では自動的に **F01** が読み込まれます．





eduDV の全自動版ではすでに **CONTRDALL** が実行されておりますので全分子軌道の等値曲面を **VESTA** で描くことができます．次ページよりこの全ての分子軌道を **VESTA** で描いた結果を紹介いたします．静電ポテンシャルマップおよび HOMO マップも描いてみることにします．**VESTA** の具体的な操作法については，本文書で後述してあります．



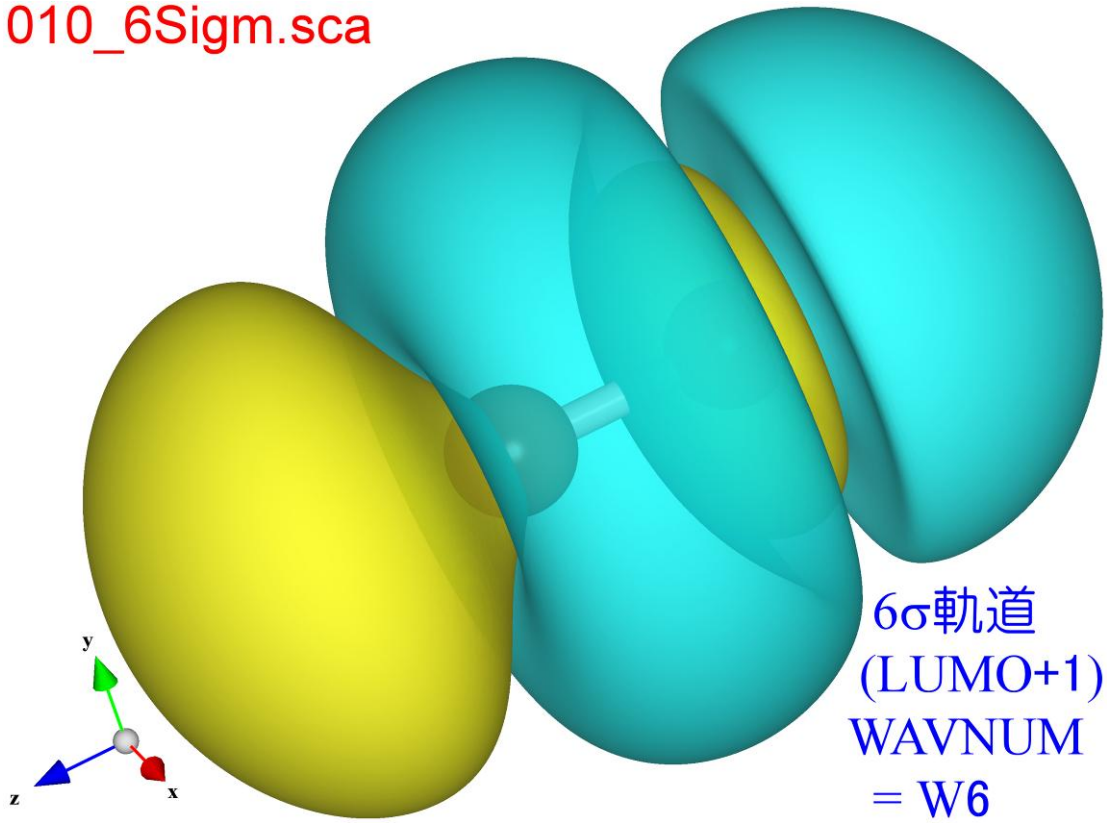


図１．６σ軌道(LUMO+1)　エネルギー固有値　23.67837 eV　電子数：０
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$), Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

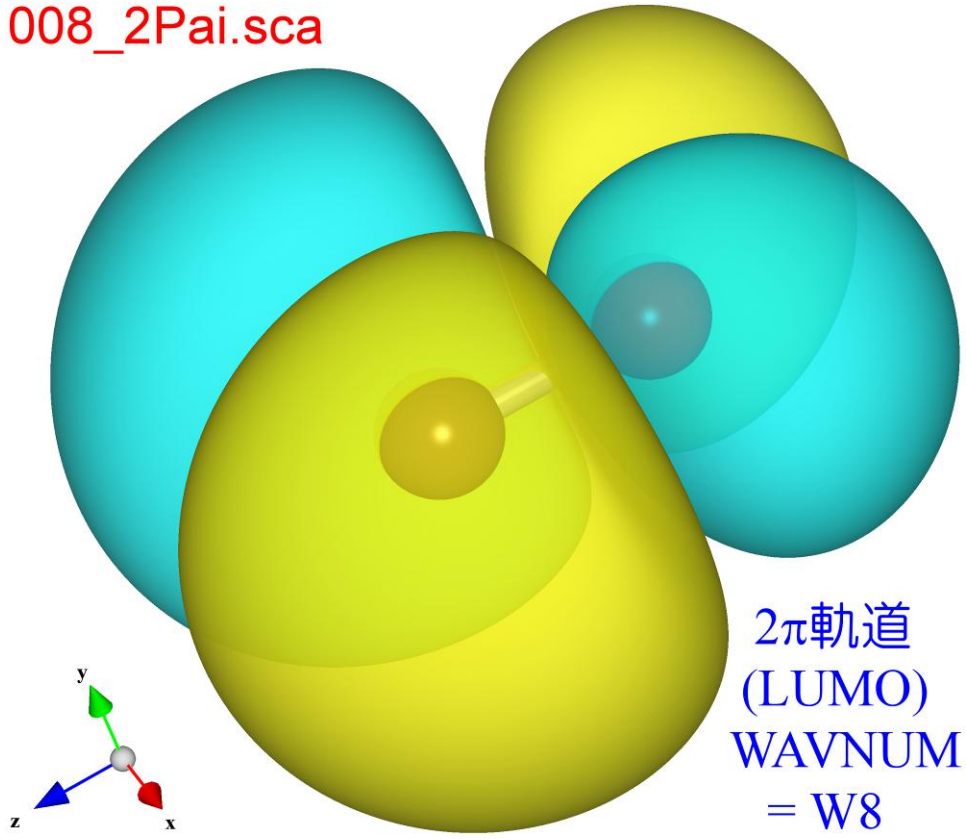


図 2a．２π軌道(LUMO)　エネルギー固有値　4.87203 eV　電子数：０
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

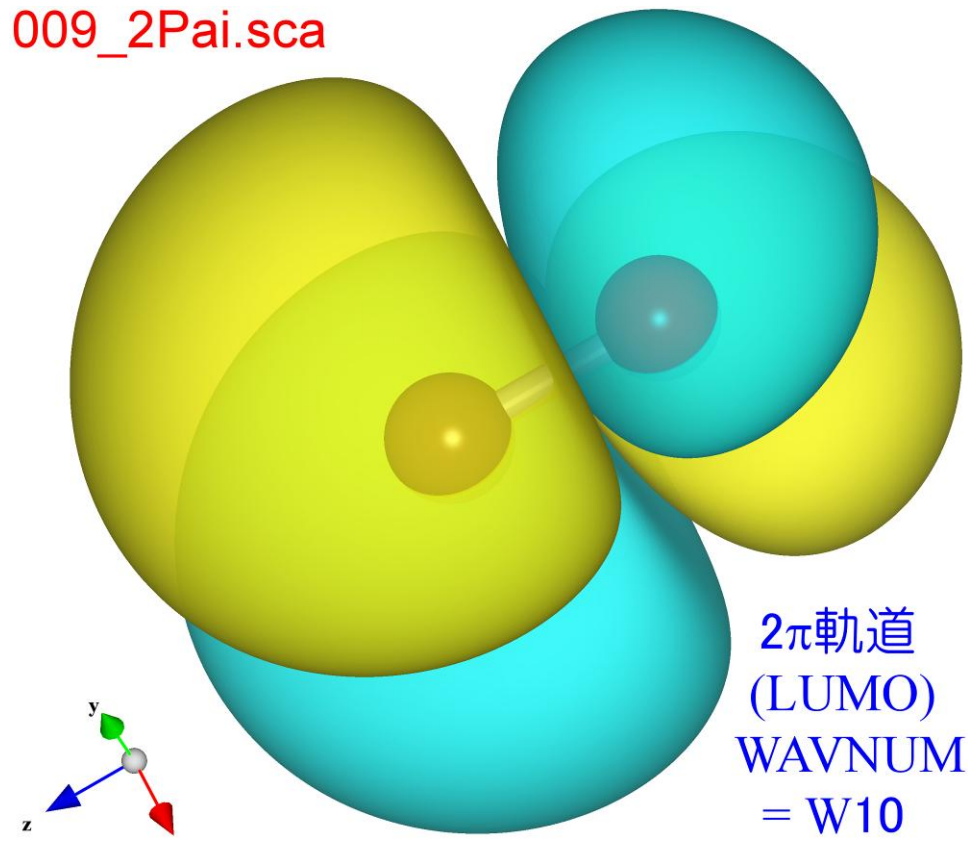


図 2b. 2π 軌道(LUMO) エネルギー固有値 4.87203 eV 電子数： 0
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

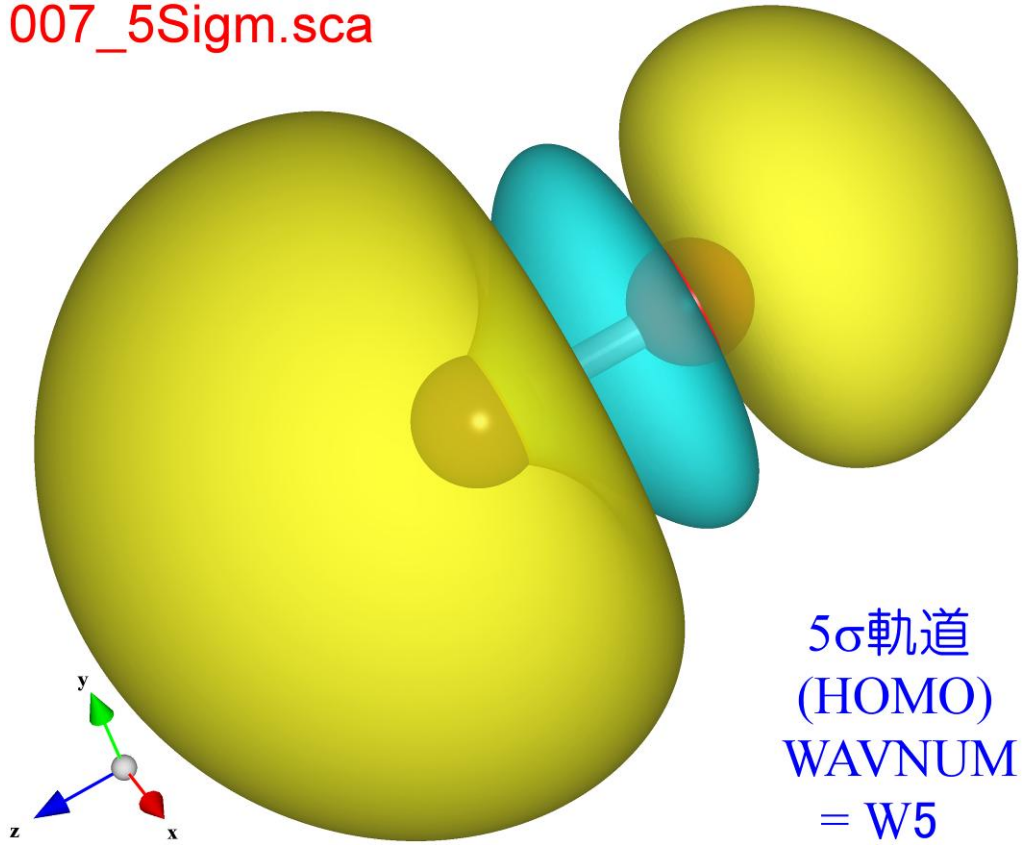


図 3． 5σ 軌道(HOMO) エネルギー固有値 -3.22573 eV 電子数： 2
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

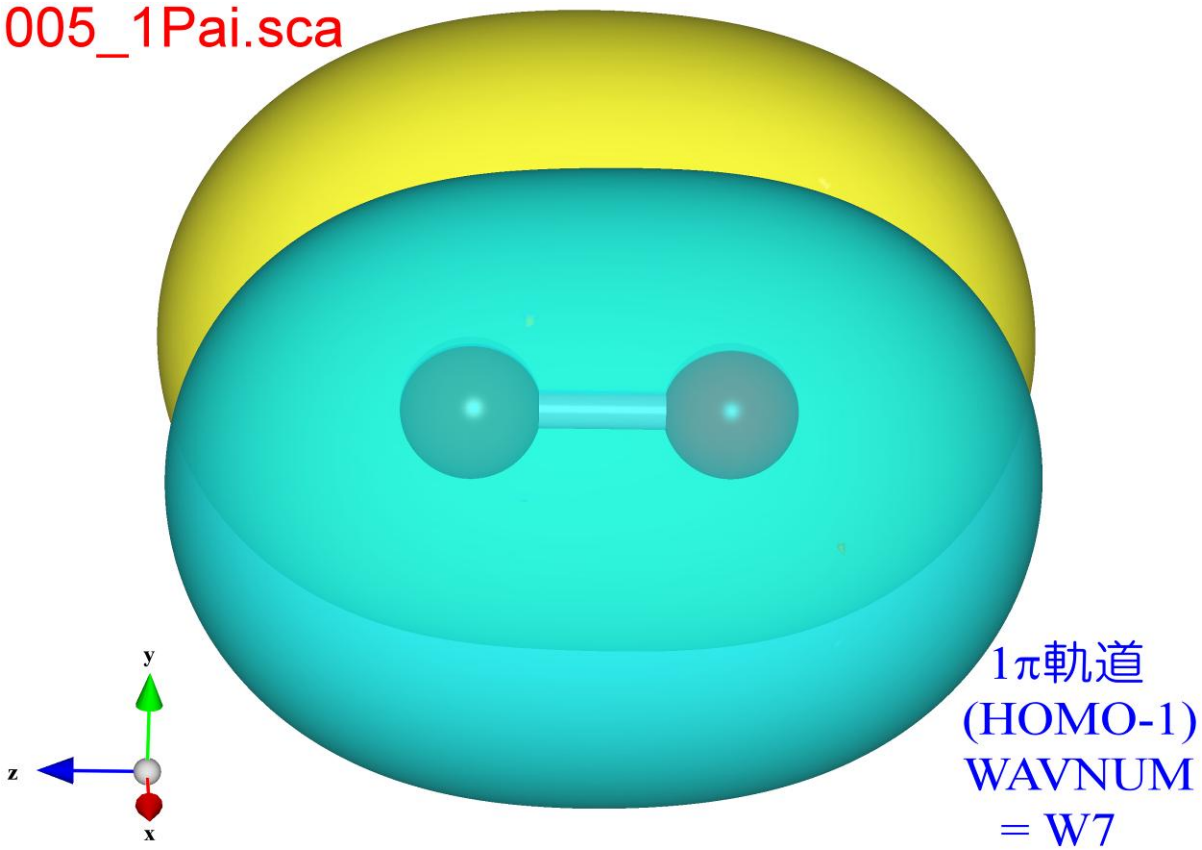


図 4a. 1π軌道(HOMO−1) エネルギー固有値 -5.83479 eV 電子数： 4
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

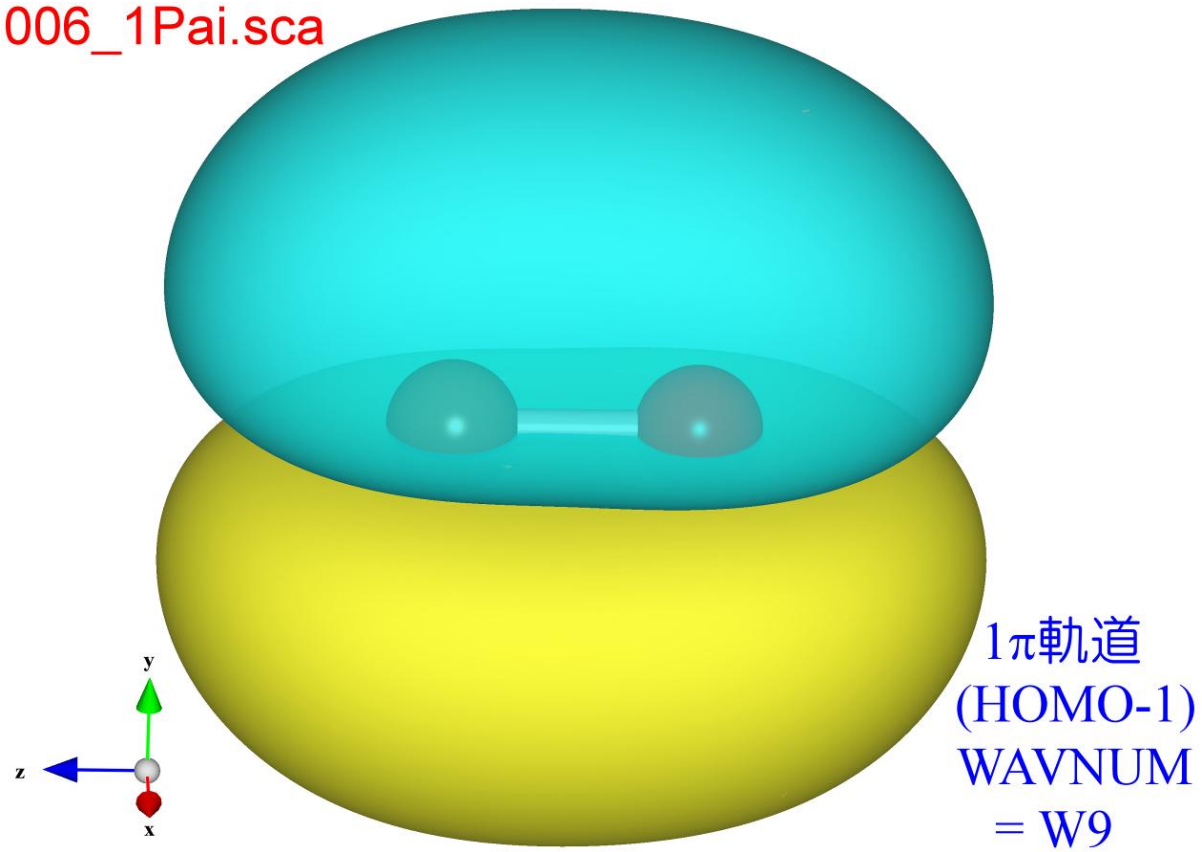


図 4b. 1π軌道(HOMO−1) エネルギー固有値 -5.83479 eV 電子数： 4
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

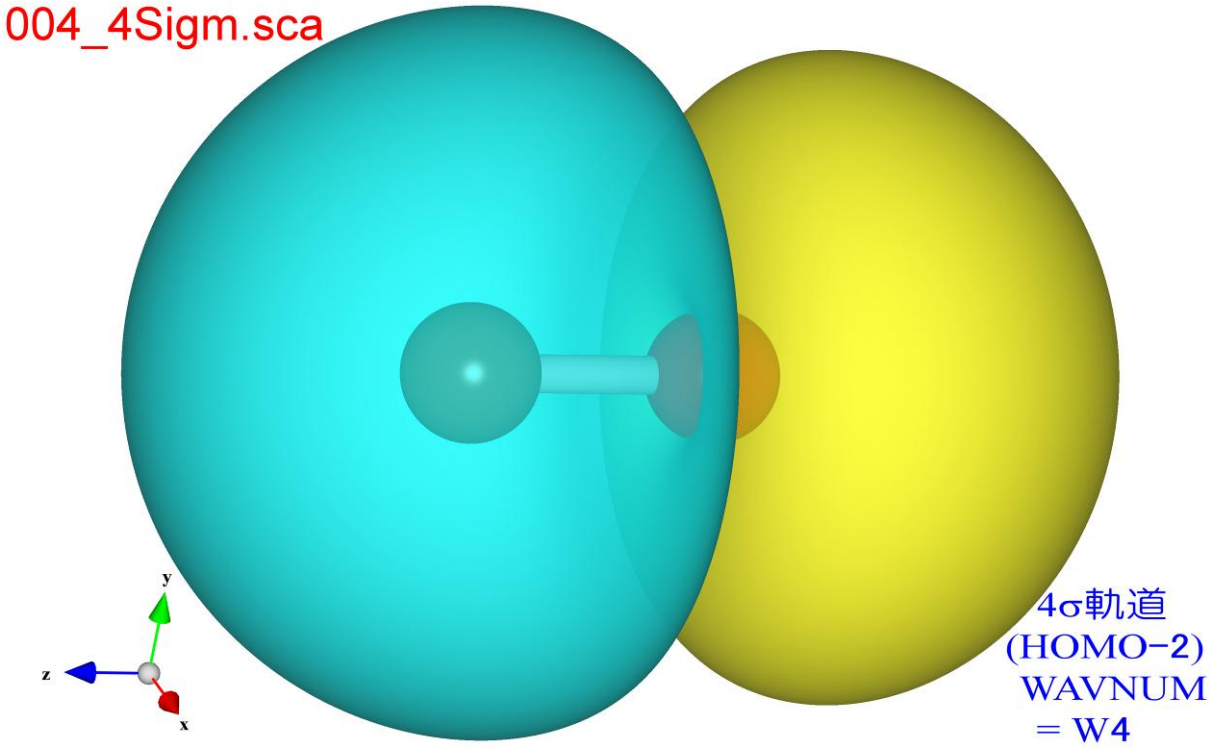


図５．４σ軌道(HOMO−2)　エネルギー固有値　-8.16741 eV　電子数：２
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

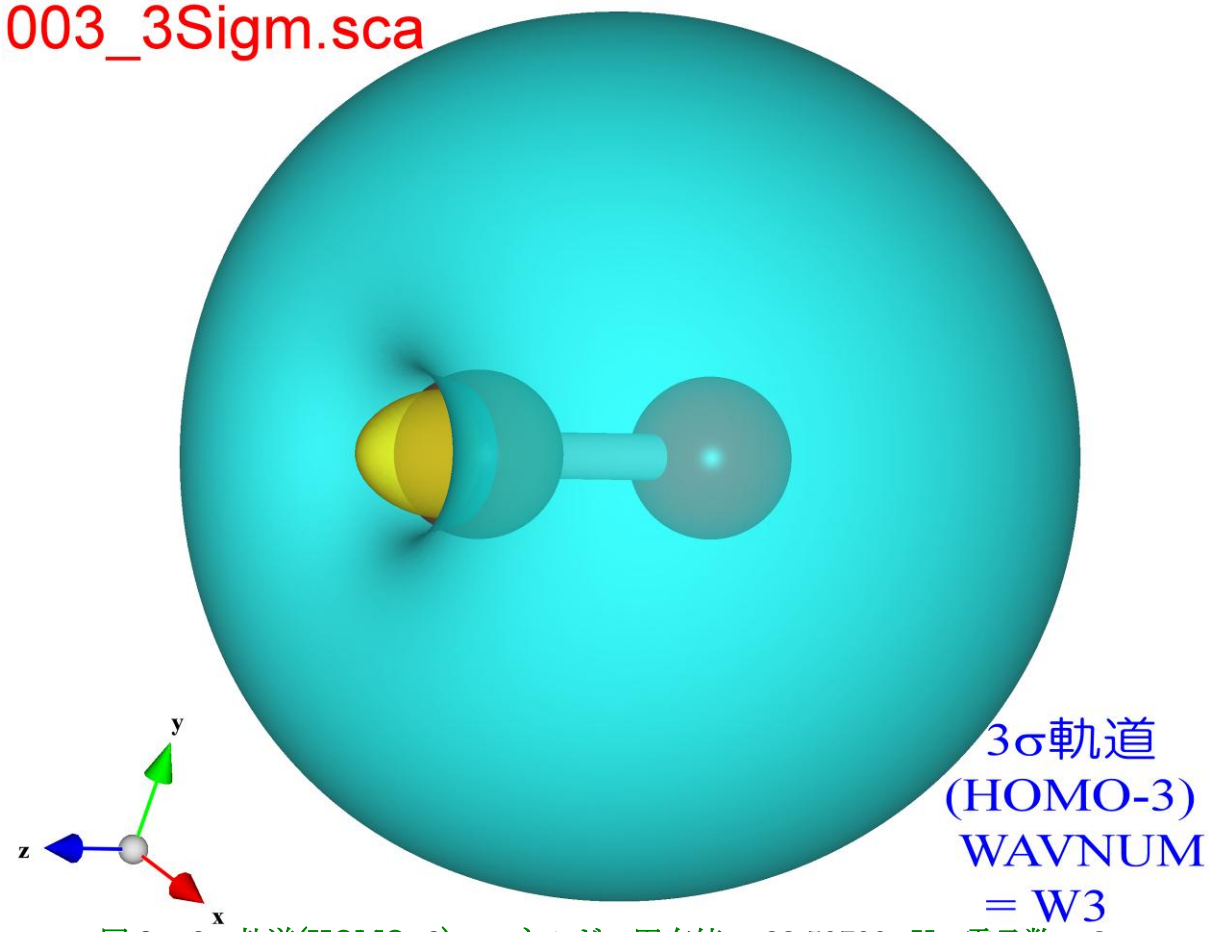


図６．３σ軌道(HOMO−3)　エネルギー固有値　-22.50709 eV　電子数：２
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

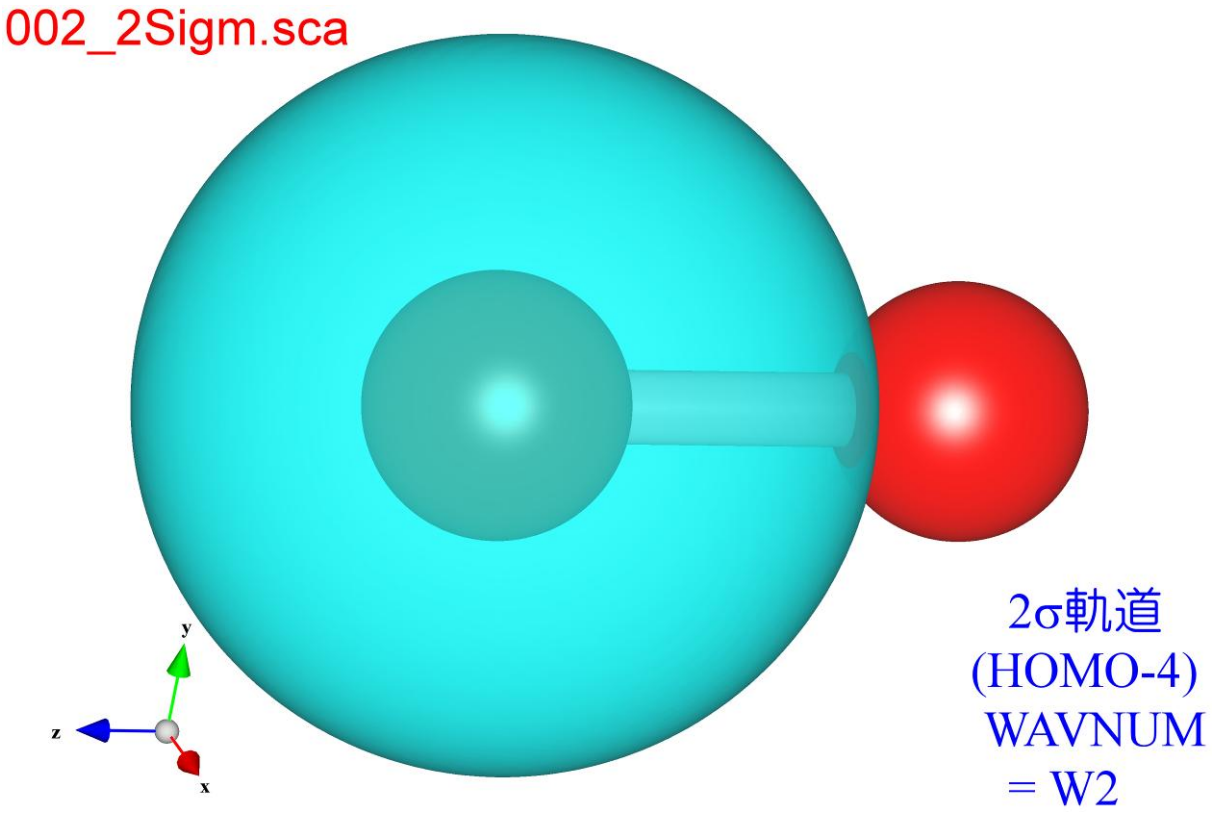


図７．２σ軌道(HOMO−4)　エネルギー固有値　-260.16207 eV　電子数：２
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

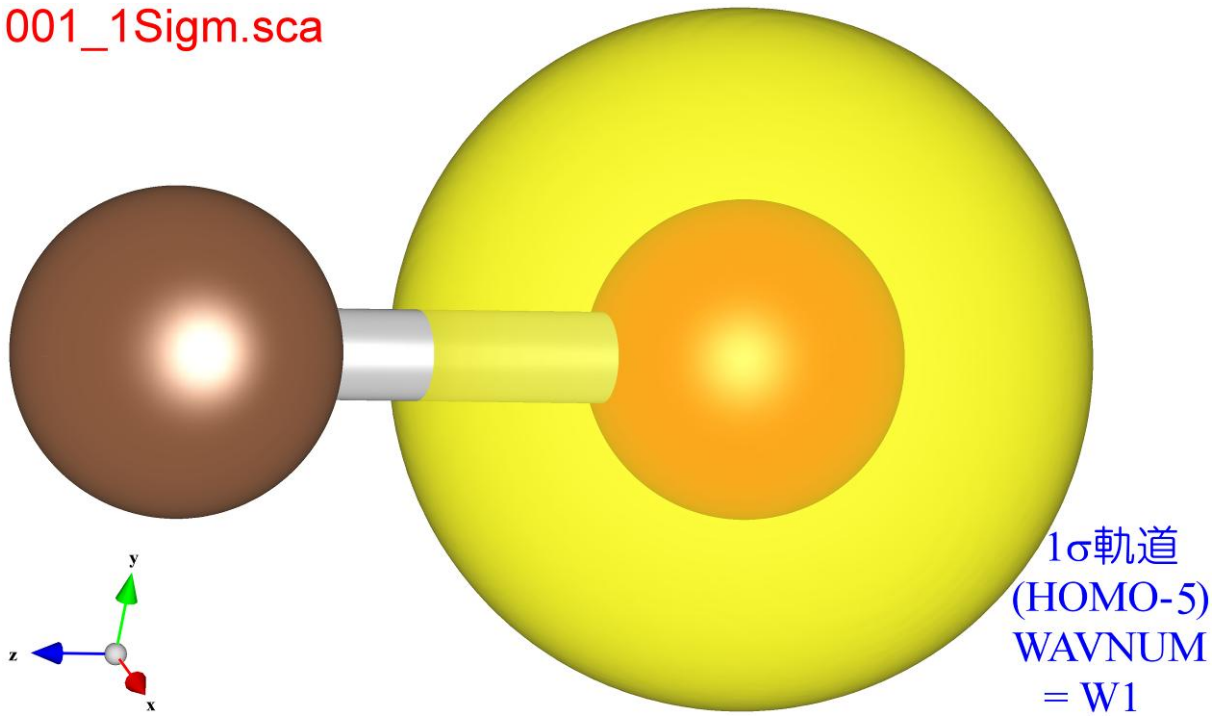


図８．１σ軌道(HOMO−5)　エネルギー固有値　-499.91974 eV　電子数：２
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$) , Opacity 1 (%): 60, Opacity 2 (%): 100

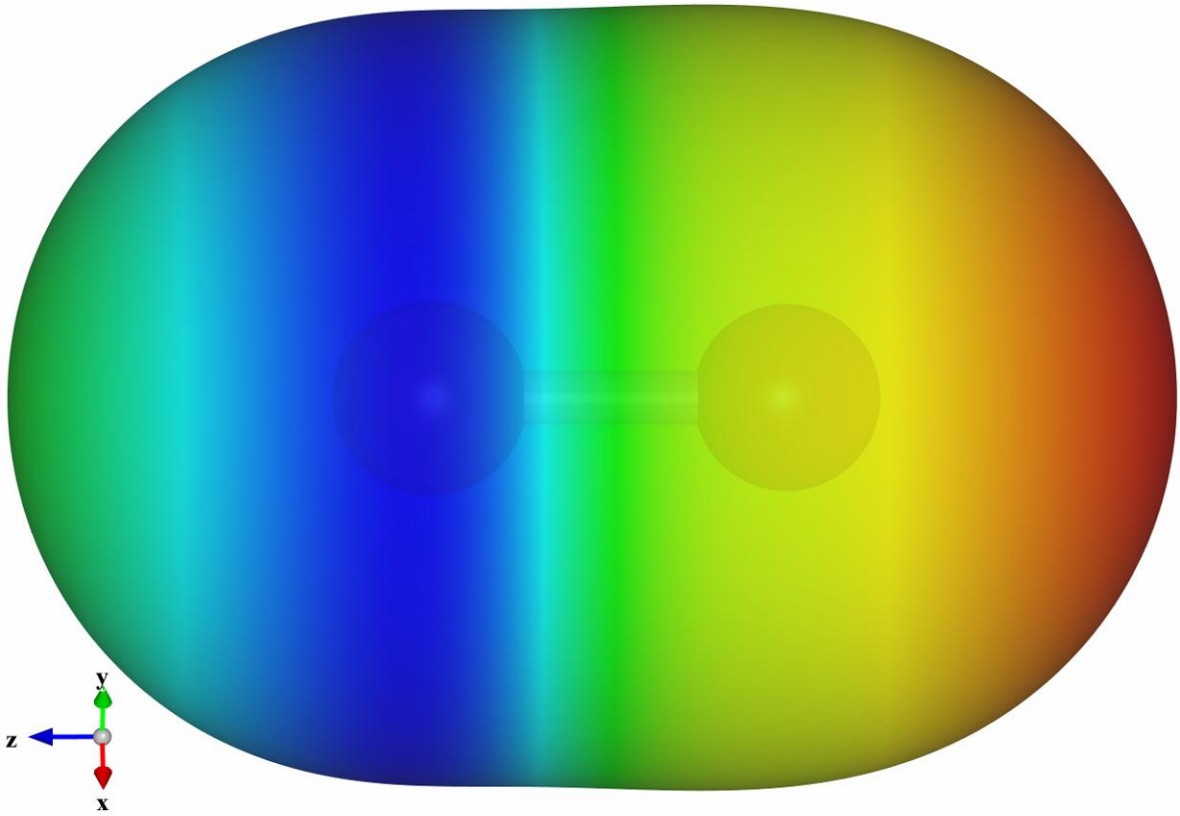


図９．静電ポテンシャルマップ
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$), Opacity 1 (%): 90, Opacity 2 (%): 100

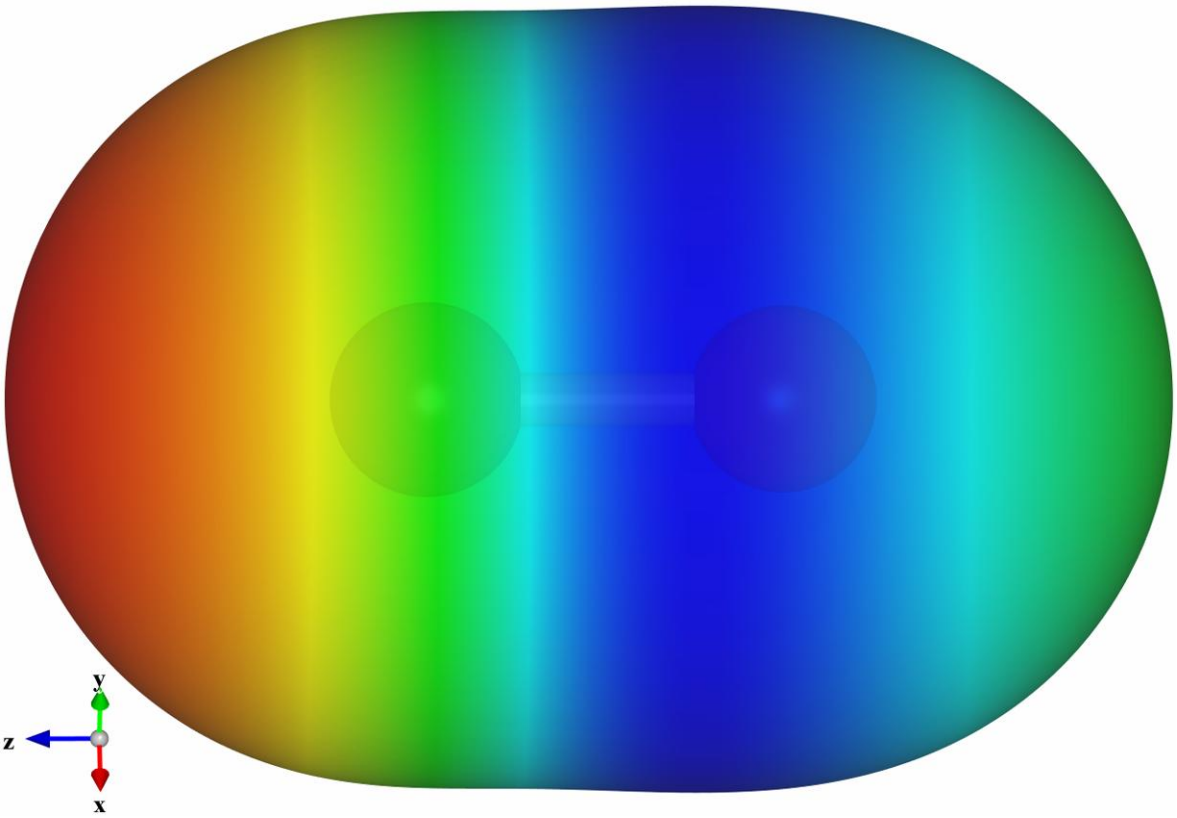


図 10．HOMO マップ
等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$), Opacity 1 (%): 90, Opacity 2 (%): 100

eduDV の全自動版ではテキストファイルとしてもすでに様々な情報がファイル出力されています．まずは分子軌道のエネルギー固有値・占有電子数の一覧表である **F08E** を見てください．

```
f08e
↓
↓
↓
        *** M.O. EIGENVALUE ↓
↓
                          (RY)        (HR)        (EV)↓
↓
   1    1Sigm          -36.74927   -18.37463   -499.91974   2.00000↓
   2    2Sigm          -19.12460    -9.56230   -260.16207   2.00000↓
   3    3Sigm           -1.65450    -0.82725    -22.50709   2.00000↓
   4    4Sigm           -0.60039    -0.30019     -8.16741   2.00000↓
   5    1Pai            -0.42892    -0.21446     -5.83479   4.00000↓
   7    5Sigm           -0.23712    -0.11856     -3.22573   2.00000↓
   8    2Pai             0.35814     0.17907      4.87203   0.00000↓
  10    6Sigm            1.74060     0.87030     23.67837   0.00000↓
[EOF]
```

次に有効電荷**(Net Charge)**を求めるプログラム **NETC** の出力ファイルである **I08** を見てください．

```
i08
↓
↓
   EFFECTIVE CHARGE  ↓
   LO                          NET CHARGE↓
    1   C          5.99567        0.00433↓
    2   O          8.00433       -0.00433↓
[EOF]
```

有効共有結合電荷**(Bond Overlap Population)**を求めるプログラム **BNDODR** の出力ファイルである **BN8** も見てみましょう．

```
bn8
     BOND OVERLAP POPULATION BETWEEN ATOMS ↓
↓
       (  1 C ) (  2 O ) (↓
 (  1)   5.3675↓
 (  2)   1.2564   7.3761↓
[EOF]
```

マリケン**(Robert Sanderson Mulliken, 1896.6.7-1986.10.31)**のポピュレーション解析を行うプログラム **BNDODR** の出力は **F08P** に対称ブロックごと（σ軌道とπ軌道）に出力されています．σ軌道に関する出力は以下の通りです．例えば HOMO の 5σ軌道（エネルギー固有値 = -3.2257 eV）であれば，炭素(NEQ=1)の 2s 軌道が 42.34%，2p 軌道が 42.38%，酸素(NEQ=2)の 2s 軌道が 0.42%，2p 軌道が 14.85%から成っている分子軌道であることが読み取れます．

f08p

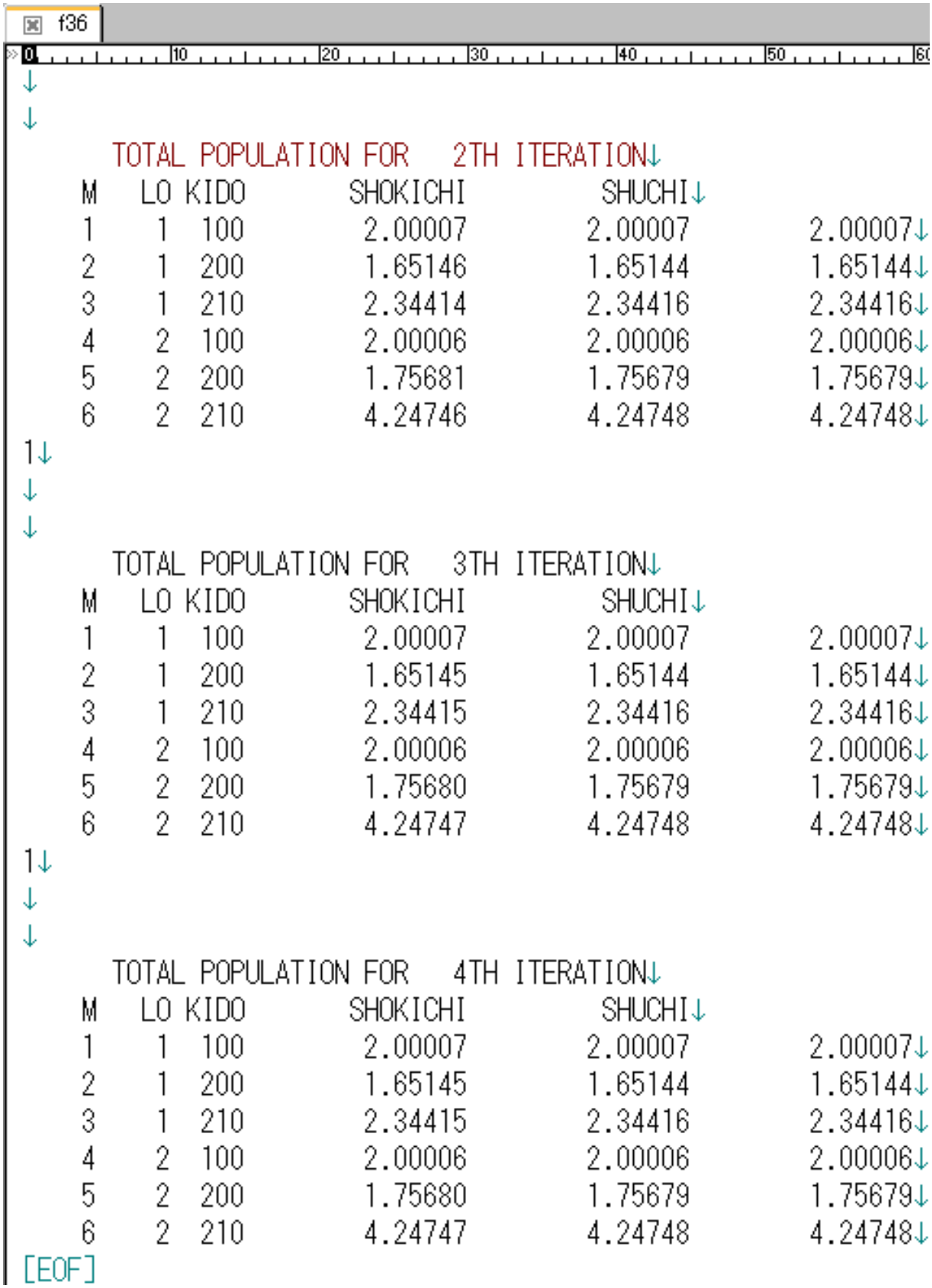
```
    MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF Sigm  FOR
   LEVEL

 E(  1)      -499.9197 EV
  ( 1 1s) 0.0000  ( 1 2s) 0.0000  ( 2 1s) 1.0000  ( 2 2s) 0.0000
  ( 1 2p) 0.0000  ( 2 2p) 0.0000  (
 E(  2)      -260.1621 EV
  ( 1 1s) 1.0000  ( 1 2s) 0.0000  ( 2 1s) 0.0000  ( 2 2s) 0.0000
  ( 1 2p) 0.0000  ( 2 2p) 0.0000  (
 E(  3)       -22.5071 EV
  ( 1 1s) 0.0000  ( 1 2s) 0.1650  ( 2 1s) 0.0000  ( 2 2s) 0.6547
  ( 1 2p) 0.1208  ( 2 2p) 0.0594  (
 E(  4)        -8.1674 EV
  ( 1 1s) 0.0000  ( 1 2s) 0.2373  ( 2 1s) 0.0000  ( 2 2s) 0.2194
  ( 1 2p)-0.0014  ( 2 2p) 0.5446  (
 E(  5)        -3.2257 EV
  ( 1 1s) 0.0000  ( 1 2s) 0.4234  ( 2 1s) 0.0000  ( 2 2s) 0.0042
  ( 1 2p) 0.4238  ( 2 2p) 0.1485  (
 E(  6)        23.6784 EV
  ( 1 1s) 0.0000  ( 1 2s) 0.1743  ( 2 1s) 0.0000  ( 2 2s) 0.1216
  ( 1 2p) 0.4568  ( 2 2p) 0.2473  (

     CHRG OF Sigm BLOCK

              NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM
  ( 1 1s 0)  2.0001  ( 1 2s 0)  1.6514  ( 2 1s 0)  2.0001  ( 2 2s 0)  1.7568  ( 1 2p 0)  1.0863
  ( 2 2p 0)  1.5053  (

                   CHRG(X ATOM, Y ATOM)
 ( 1)       4.4777
 ( 2)       0.5203      5.0020
```

π軌道に関する出力は右の通りです．例えば LUMO の 2π軌道（エネルギー固有値 = 4.8720 eV）であれば，炭素(NEQ=1)の 2p 軌道が 68.55%，酸素(NEQ=2)の 2p 軌道が 31.45% から成っている分子軌道であることが読み取れます．

f08p

```
    MULLIKEN POPULATION ANALYSIS OF Pai   FOR
   LEVEL

 E(  1)        -5.8348 EV
  ( 1 2p) 0.3145  ( 2 2p) 0.6855  (

 E(  2)         4.8720 EV
  ( 1 2p) 0.6855  ( 2 2p) 0.3145  (

     CHRG OF Pai  BLOCK

                NO. OF ELECTRONS IN I ORBITAL OF X ATOM

  ( 1 2p 1)  0.6289  ( 2 2p 1)  1.3711  (

                    CHRG(X ATOM, Y ATOM)

 ( 1)       0.4449
 ( 2)       0.3681      1.1870
```

どの原子のどの原子軌道に電子がいくつ占有しているか，セルフコンシステントチャージになるまで繰り返し計算が行われる際の記録ファイル **F36** も是非見てみてください．収束した最後の iteration の Orbital Population を見るようにしてください．最後の iteration では初期値と終値が完全に一致している（セルフコンシステントになっている）はずです．

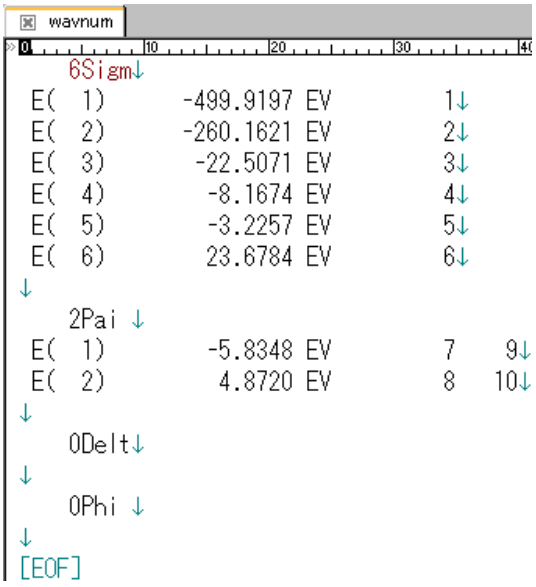


f36

```
      TOTAL POPULATION FOR   2TH ITERATION
    M   LO KIDO       SHOKICHI          SHUCHI
    1    1  100         2.00007         2.00007         2.00007
    2    1  200         1.65146         1.65144         1.65144
    3    1  210         2.34414         2.34416         2.34416
    4    2  100         2.00006         2.00006         2.00006
    5    2  200         1.75681         1.75679         1.75679
    6    2  210         4.24746         4.24748         4.24748
1

      TOTAL POPULATION FOR   3TH ITERATION
    M   LO KIDO       SHOKICHI          SHUCHI
    1    1  100         2.00007         2.00007         2.00007
    2    1  200         1.65145         1.65144         1.65144
    3    1  210         2.34415         2.34416         2.34416
    4    2  100         2.00006         2.00006         2.00006
    5    2  200         1.75680         1.75679         1.75679
    6    2  210         4.24747         4.24748         4.24748
1

      TOTAL POPULATION FOR   4TH ITERATION
    M   LO KIDO       SHOKICHI          SHUCHI
    1    1  100         2.00007         2.00007         2.00007
    2    1  200         1.65145         1.65144         1.65144
    3    1  210         2.34415         2.34416         2.34416
    4    2  100         2.00006         2.00006         2.00006
    5    2  200         1.75680         1.75679         1.75679
    6    2  210         4.24747         4.24748         4.24748
[EOF]
```

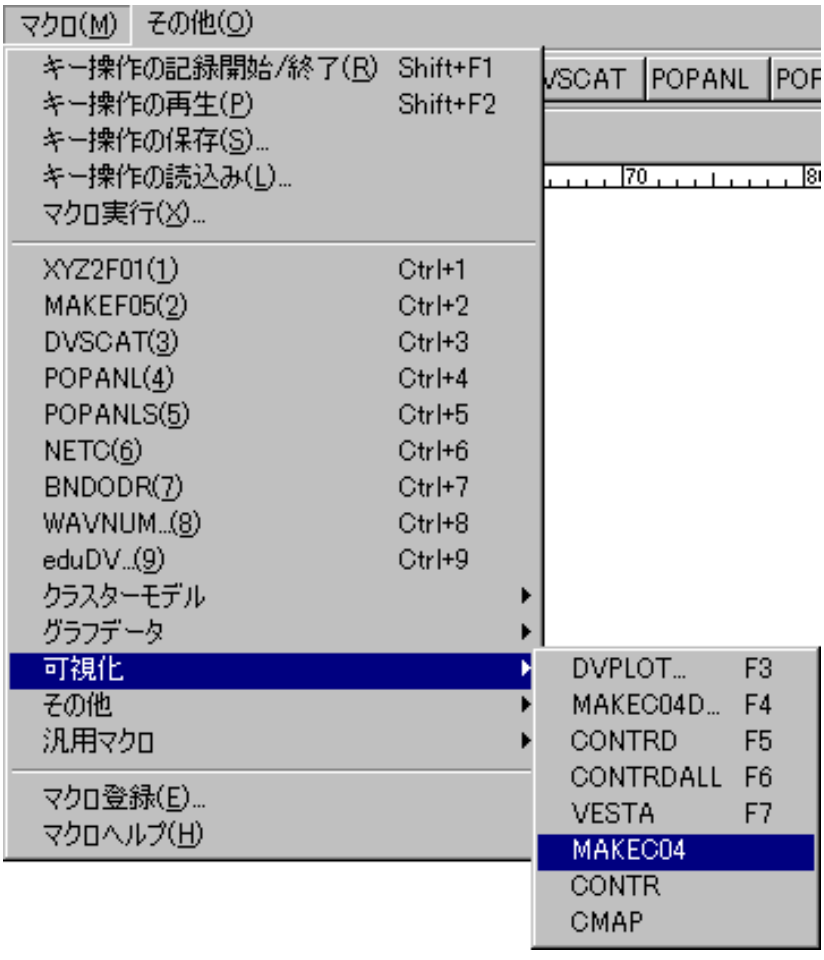
波動関数（分子軌道）の等高線図も描いてみましょう．このような波動関数等高線図は **VESTA** の二次元カラーマップ（等高線もプロット可能）を作成する機能を用いて描くこともできます．古典的な白黒の等高線図より見栄えがし，情報量もよほど多い絵を描くことができるのですが，論文投稿などの際よりシンプルな波動関数等高線図を描きたいという需要も存在することから，**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**には**VESTA** を使わずに二次元の等高線図をプロットするのに必要な５つのプログラム，**WAVNUM**，**MAKEC04**，**CONTR**，**CMAP**，**DVPLOT** が登録されています．

１．まずで波動関数（分子軌道）の番号を求めます．プログラムを **WAVNUM** 実行した出力ファイル **wavnum** を見ればよいのですが，**eduDV** の全自動版ではすでにプログラム **WAVNUM** は実行済ですので，ファイル **wavnum** を見てください．右の **wavnum** を見ると以下のことが分かります．



分子軌道名	分子軌道番号
1σ軌道	1番
2σ軌道	2番
3σ軌道	3番
4σ軌道	4番
5σ軌道	5番
6σ軌道	6番
1π軌道	7番と9番（二重縮退）
2π軌道	8番と10番（二重縮退）

２．マクロ(M)－可視化－**MAKEC04** を選択し，実行してください．

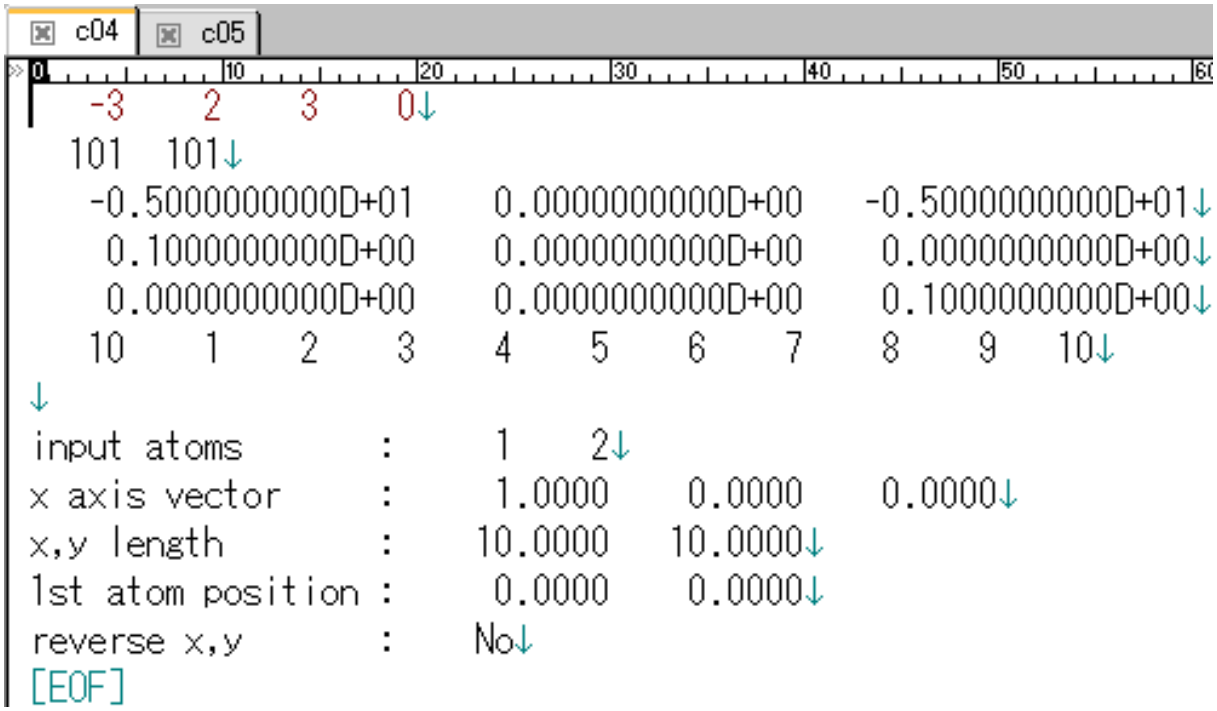


会話形式で入力を求められるものについては，今回は以下のように入力してみてください．

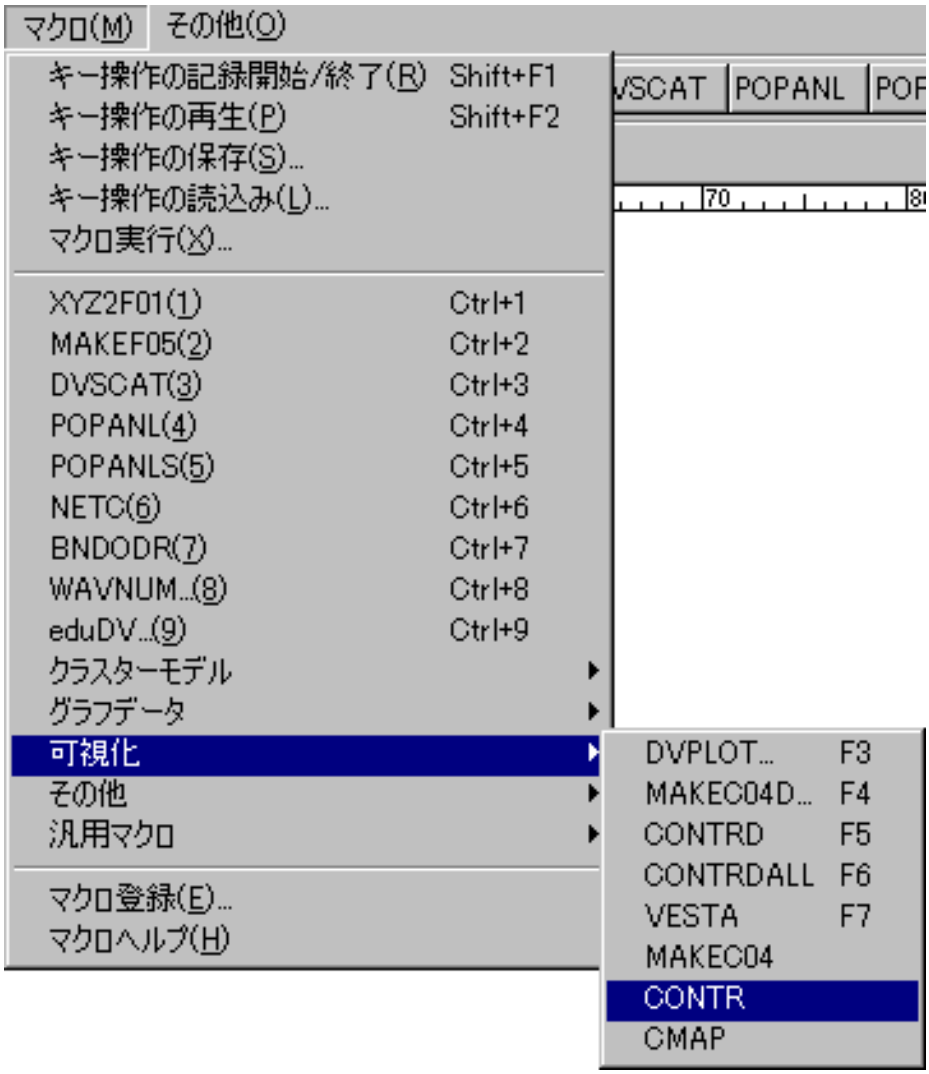
1 [Enter]
1 [Enter]
2 [Enter]
1,0,0 [Enter]
10 [Enter]
10 [Enter]
0,0 [Enter]
101 [Enter]
0 [Enter]

MAKEC04 の使用方法についての詳細は，書籍“はじめての電子状態計算”をご参照ください．

3．今回は **c04** を秀丸エディタで以下のように編集作業・上書き保存してください．



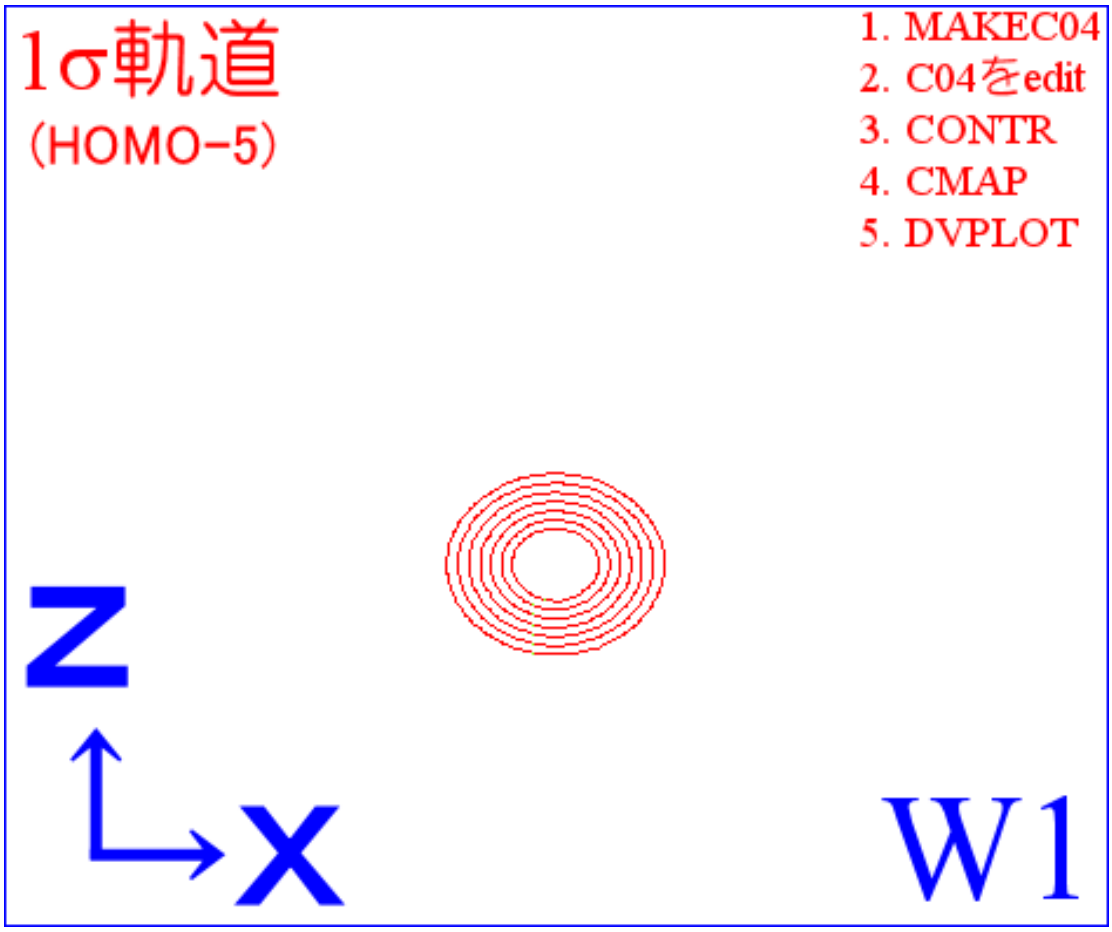
4．マクロ(M)－可視化－**CONTR** を選択し，プログラム **CONTR** を実行してください．

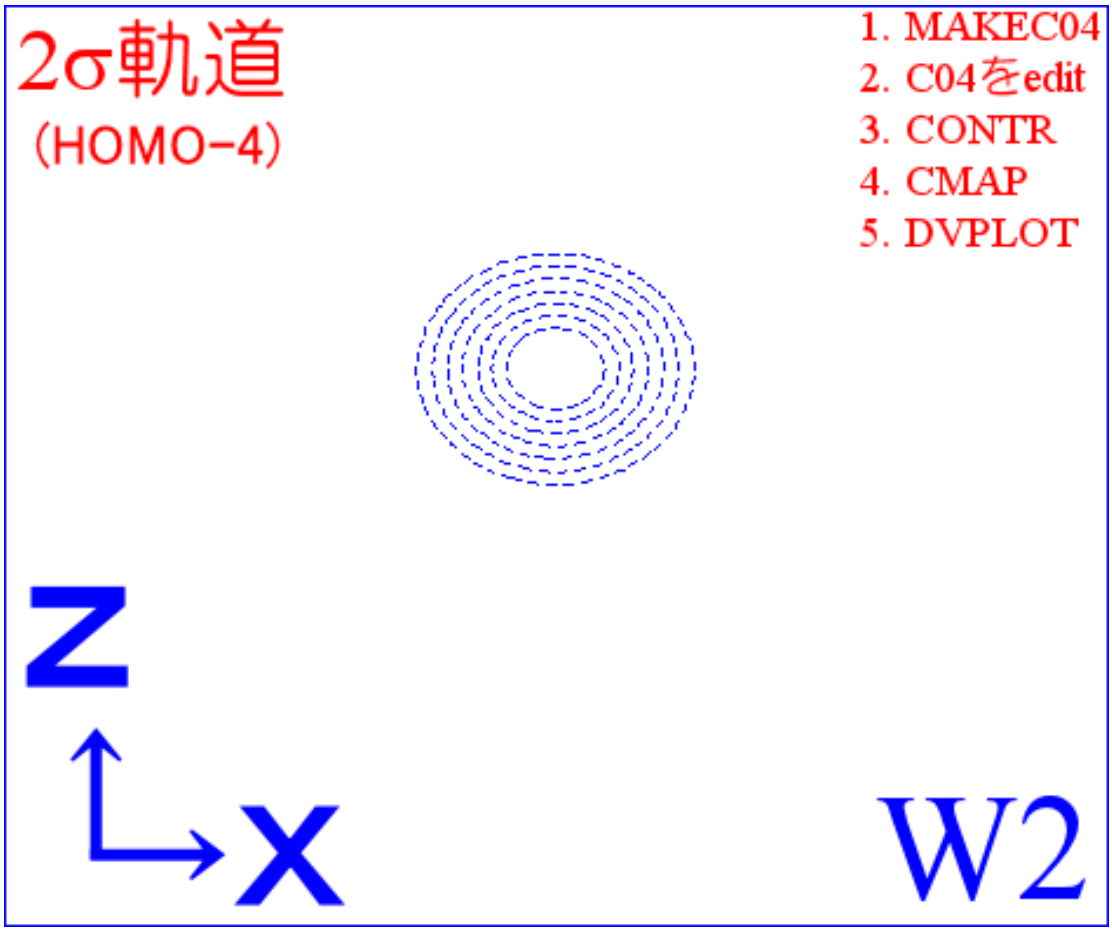


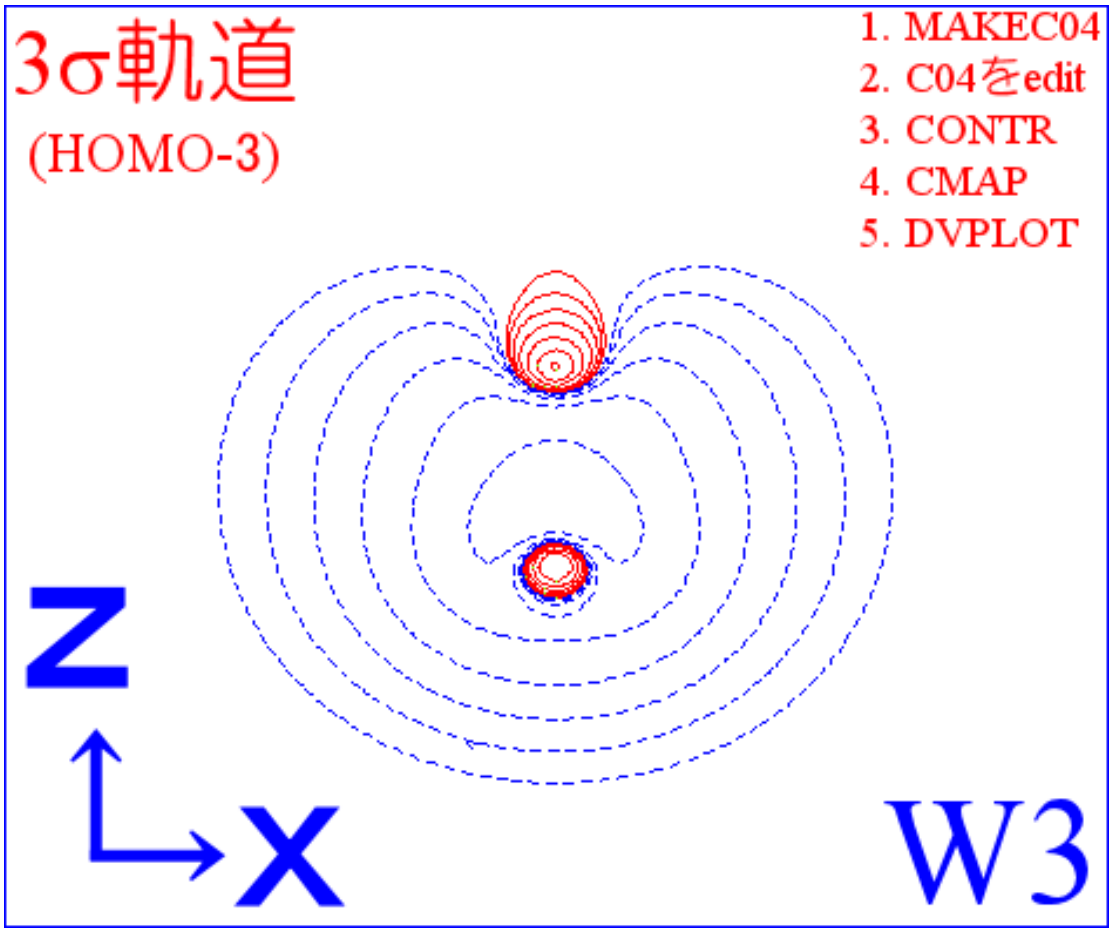
5．マクロ(M)－可視化－**CMAP** を選択し，プログラム **CMAP** を実行してください．

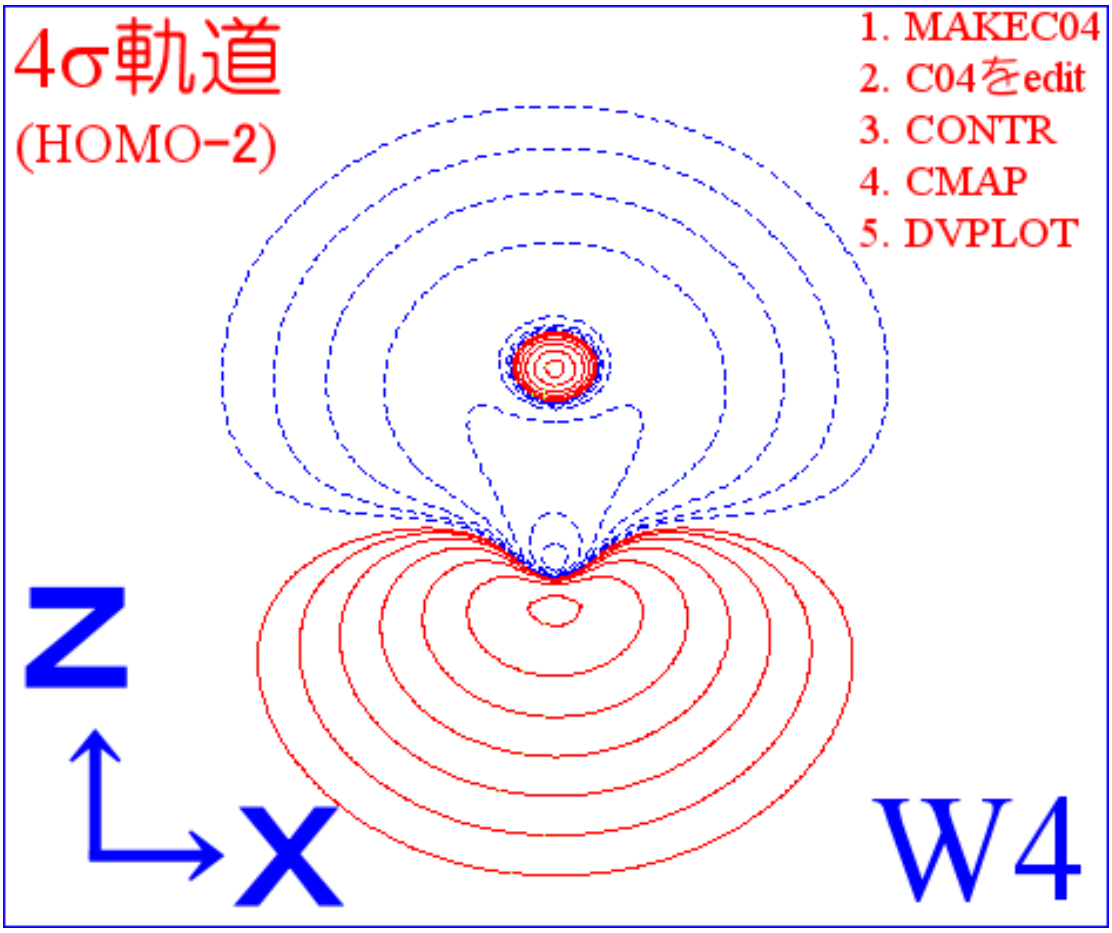
6．自動的に **DVPLOT** が起動されますので，プログラム **W1**～**W8** の中から描きたい波動関数ファイルを選択してください．今回の **c04** では **x**－**z** 面で波動関数を切断して等高線図を描いておりますので，**x**－**z** 面に節**(node)**を持つ **W9** および **W10** は描くことができません．

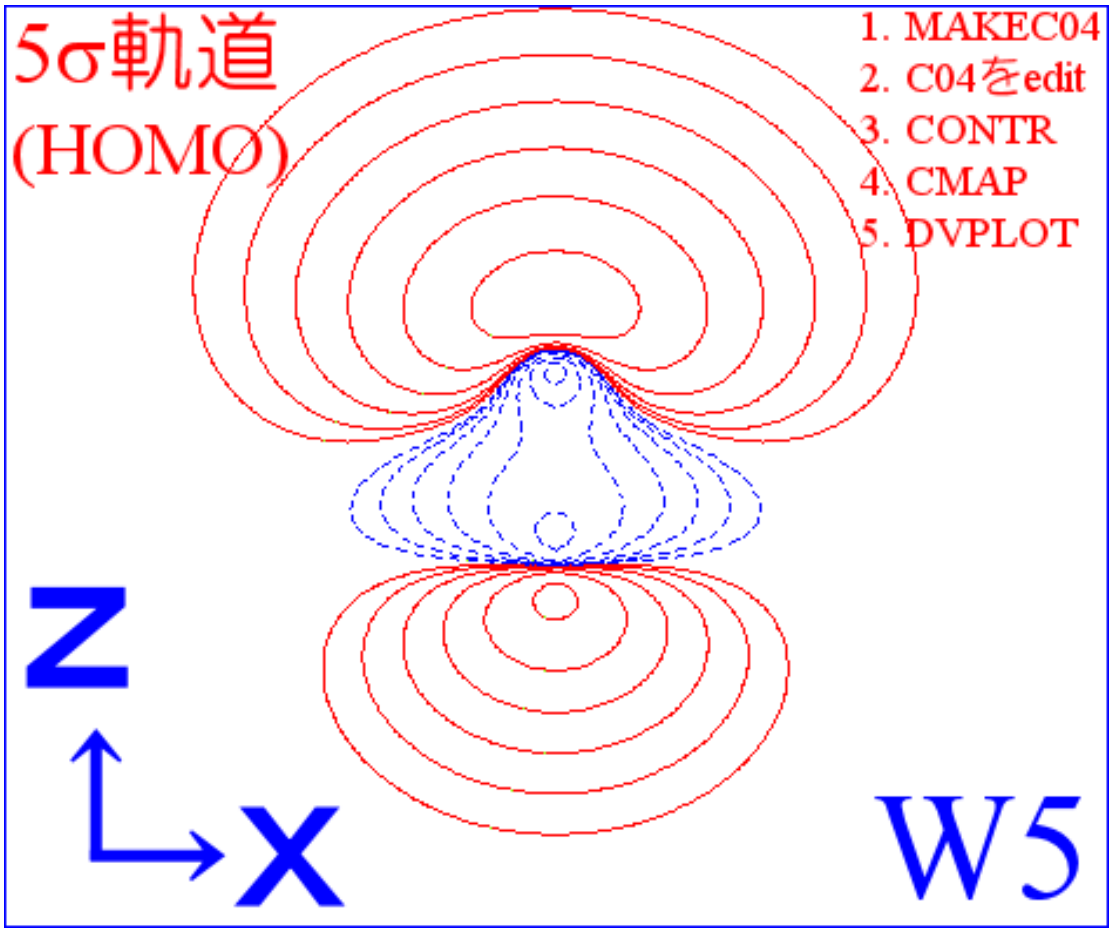
7．**c04** や **c05** を変更しない限り，マクロ(M)－可視化－**CMAP** の起動は不要です．すでに DXY-GL プロッタコマンドで記述された波動関数等高線図のファイル **W1**～**W8** ができておりますので，新たに **DVPLOT** を起動し，描きたい波動関数ファイルを選択してください．**DVPLOT** の左上のボタンを右クリックしてプルダウンメニューよりコピー(Y)を選択することにより，波動関数等高線図は Windows のクリップボードにコピーすることができます．**DVPLOT** を終了するときは，Windows の右上の×ボタンは用いずに，必ず左上の【Exit】ボタンを押すように留意してください．

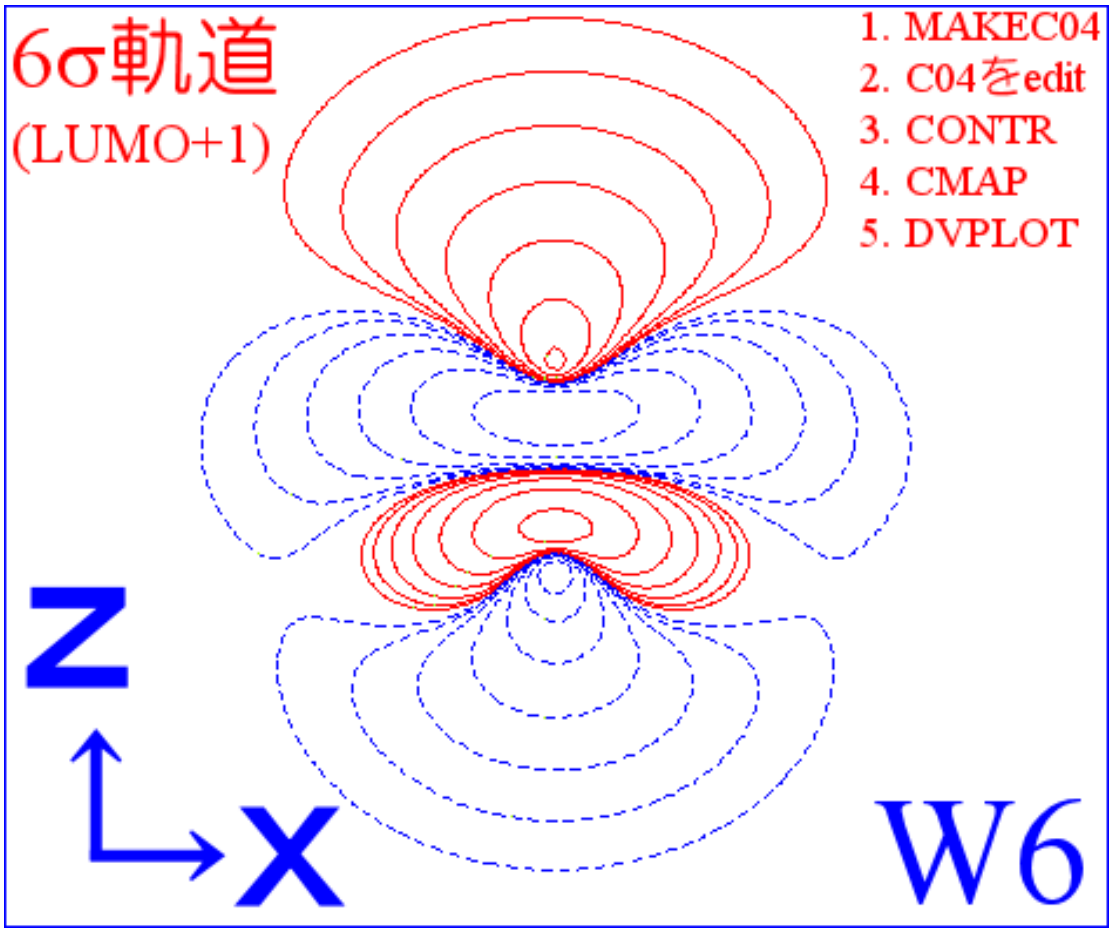

1σ軌道
(HOMO−5)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W1

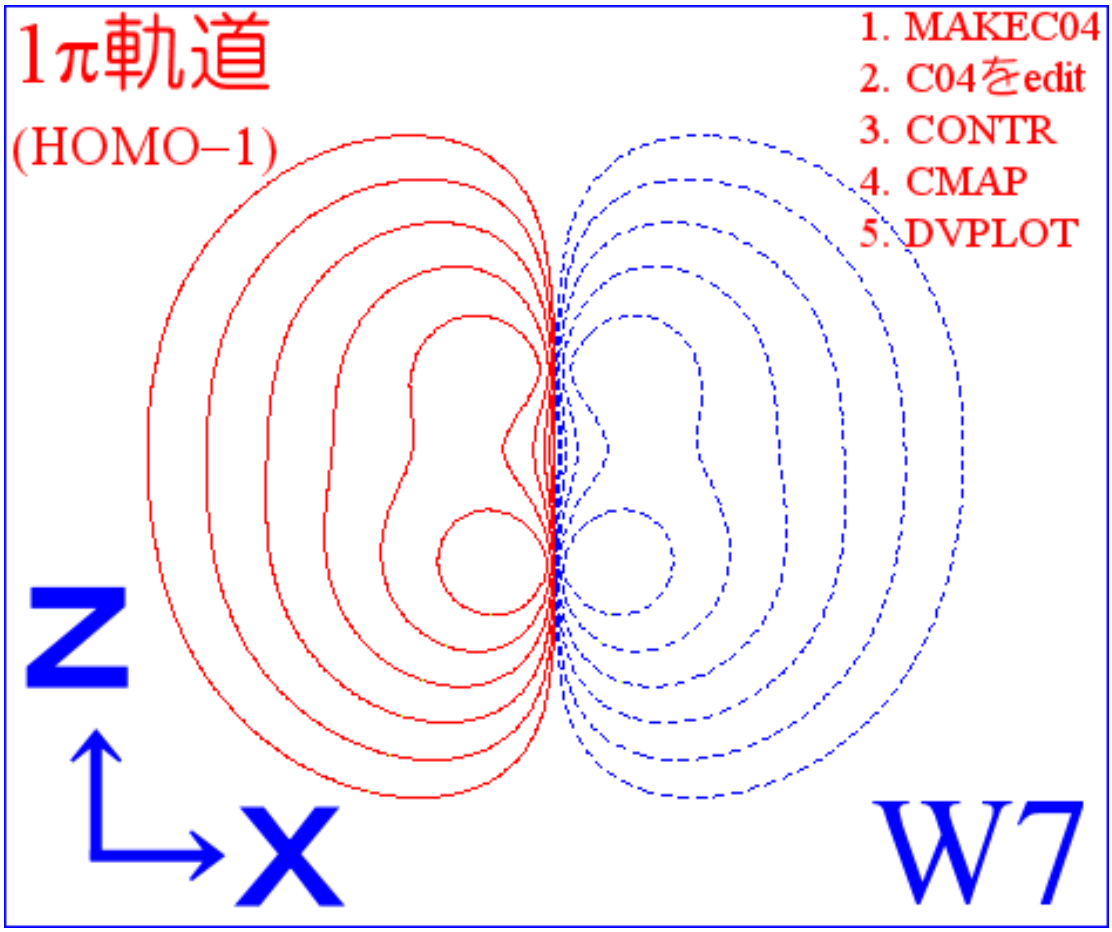

2σ軌道
(HOMO−4)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W2

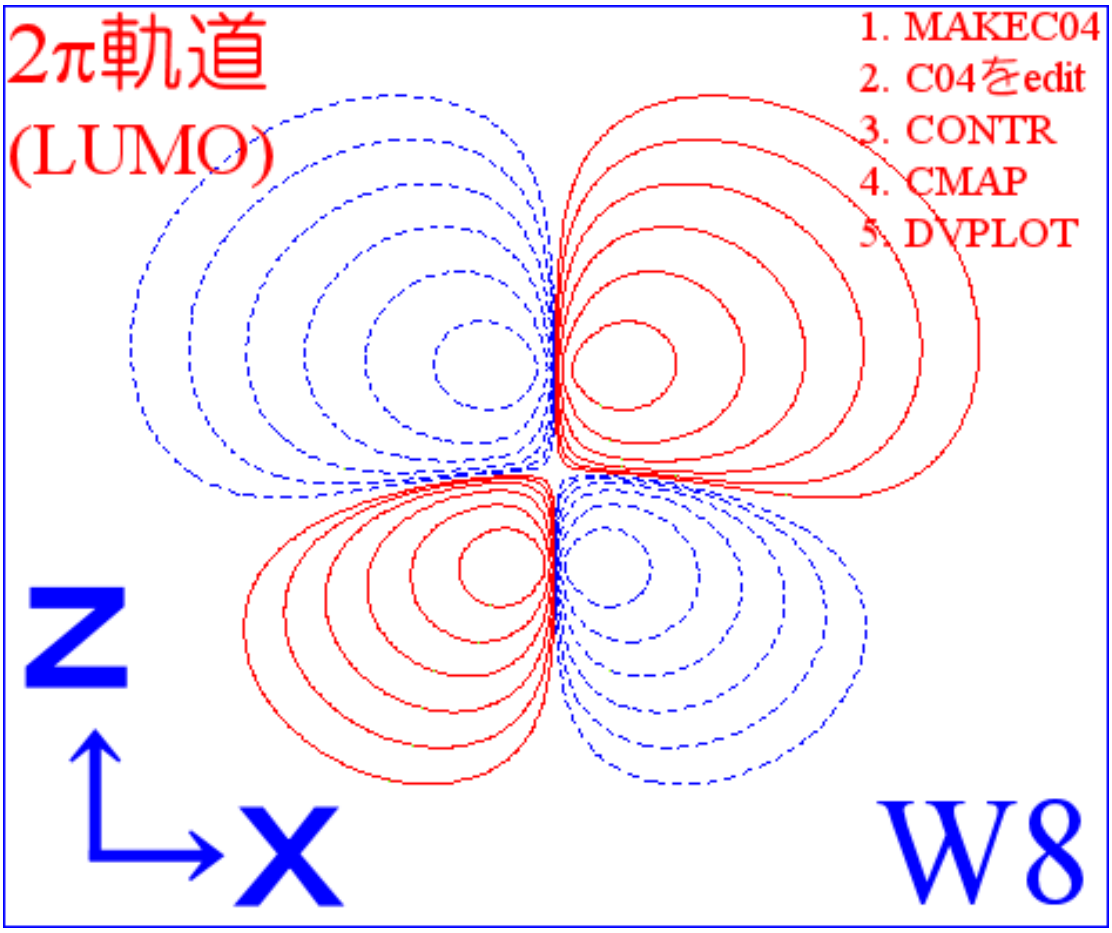

3σ軌道
(HOMO-3)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W3


4σ軌道
(HOMO−2)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W4


5σ軌道
(HOMO)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W5

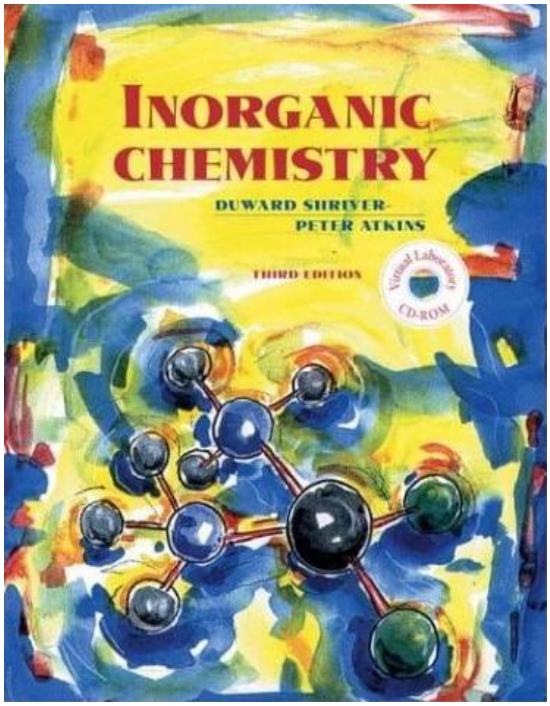

6σ軌道
(LUMO+1)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W6


1π軌道
(HOMO–1)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W7


2π軌道
(LUMO)
1. MAKEC04
2. C04をedit
3. CONTR
4. CMAP
5. DVPLOT
Z
X
W8

2．教科書・書籍・データベース等の MDL Mol ファイル（*.mol）を使う場合

例えば，以下の書籍には豊富な MDL Mol ファイルが格納された CD−ROM が添付されています．



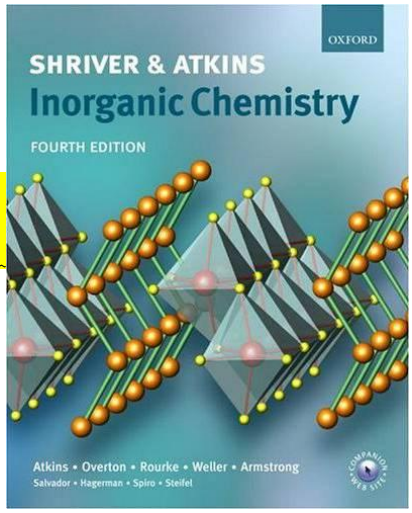
D. F. Shriver, P. W. Atkins,

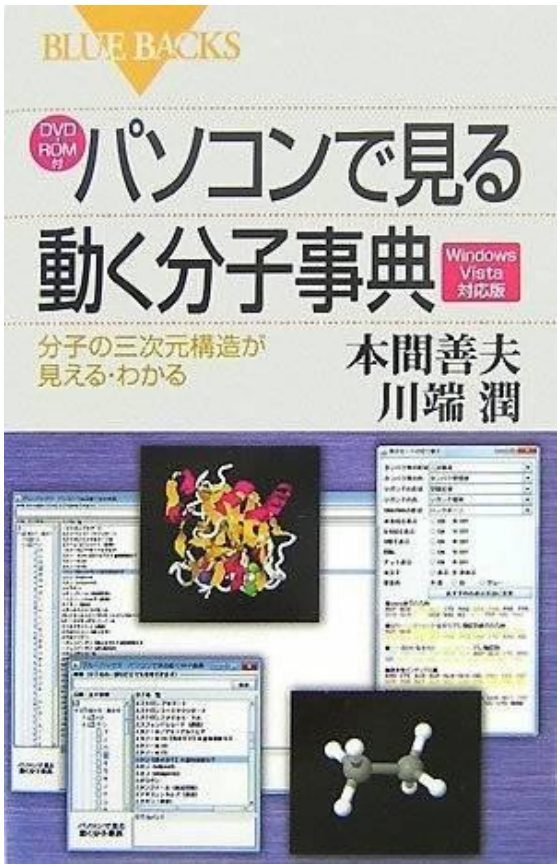
“Inorganic Chemistry with CDROM (3RD ed.)”

W H Freeman & Co (Sd);
3 Har/Crd 版(1999/02).
ISBN−10: 0716736241
ISBN−13: 978−0716736240

※ シュライバー無機化学（第３版）原書

※ 第４版 “Shriver and Atkins Inorganic Chemistry”, → Oxford University Press (2006/1/26) には （注意！）
CD−ROM は添付されていません！！第３版のみです！！





本間善夫，川端潤共著，

“パソコンで見る動く分子事典 Windows Vista 対応版―分子の三次元構造が見える・わかる”

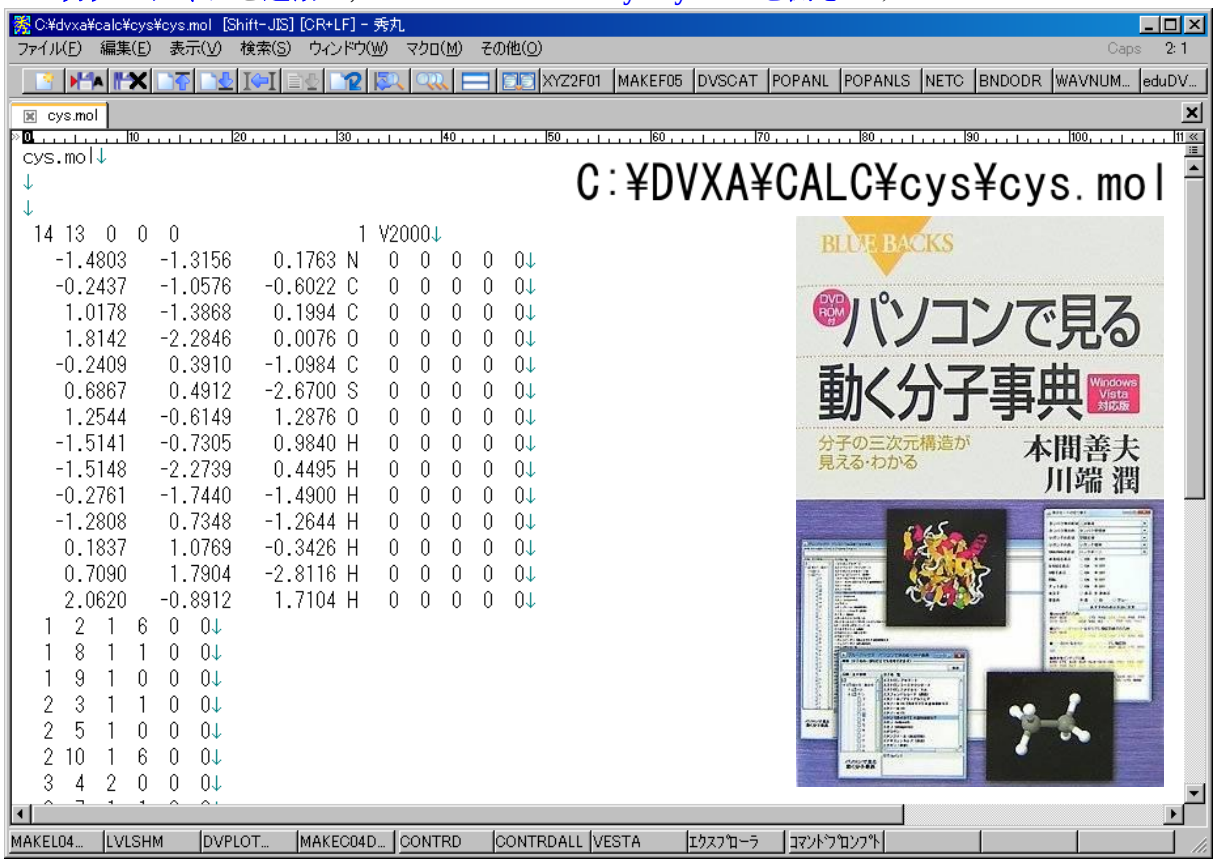
講談社ブルーバックス(2007/09)
ISBN−10: 4062575620
ISBN−13: 978−4−06−257562−1

※この書籍に添付されている DVD−ROM の原子座標ファイル(*.mol ファイル)は，HyperChem または Chem3D に搭載されている MM2 計算で構造最適化した座標とのことです．

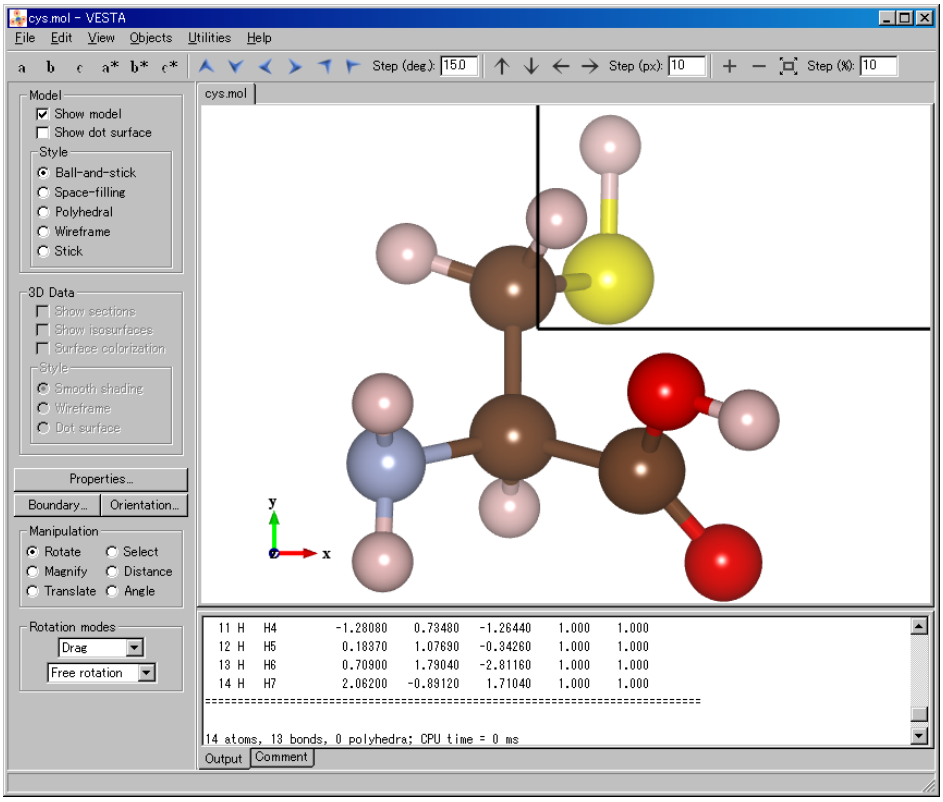
例えば“パソコンで見る動く分子事典”添付 DVD-ROM の**¥res¥jmol¥mol¥cys.mol** を計算してみます.

1．まず **C:¥DVXA¥CALC フォルダ内に新規フォルダを作成**し，**cys という名前をつけ**ます.
C:¥DVXA¥CALC¥cys フォルダ内に¥res¥jmol¥mol¥cys.mol をコピーします.

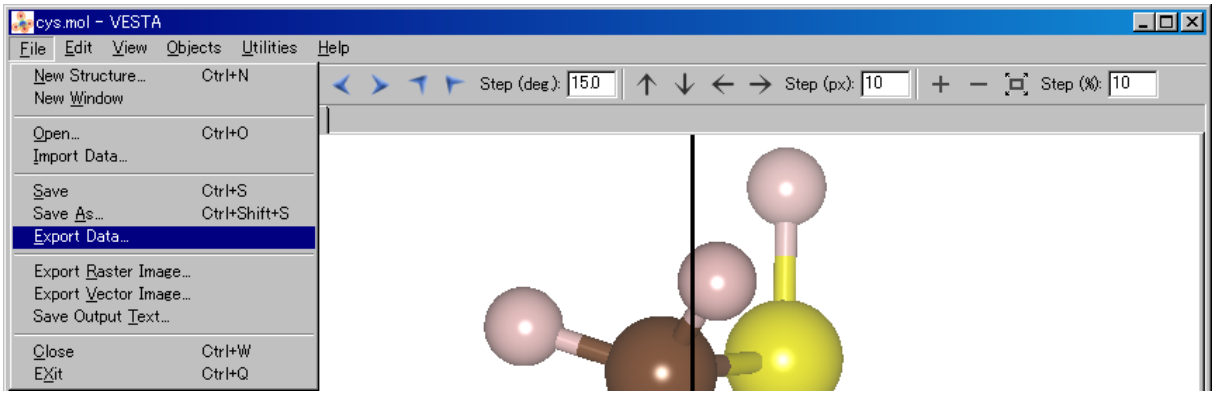
2．**秀丸エディタ**を**起動**し，**C:¥DVXA¥CALC¥cys¥cys.mol を開き**ます.



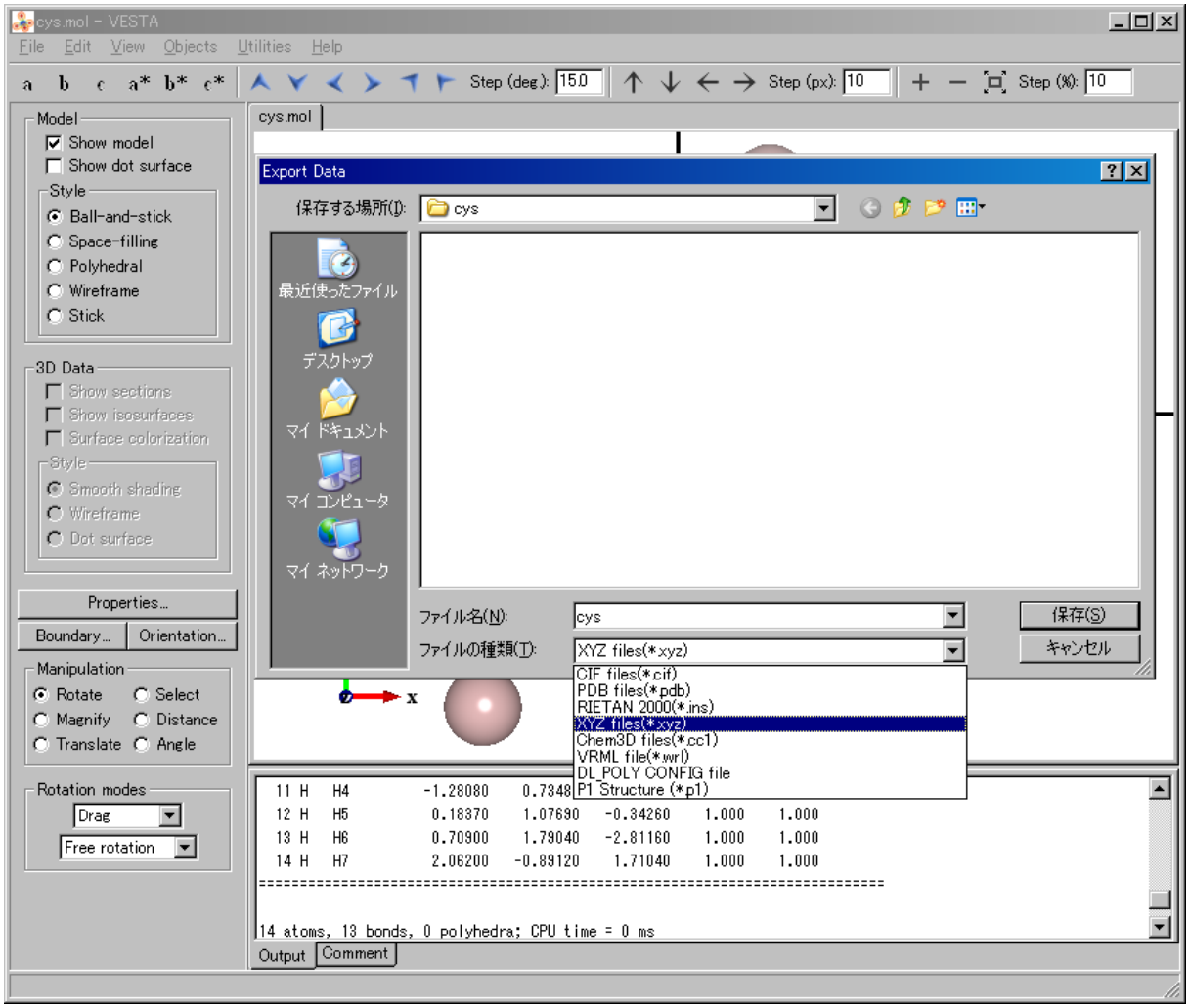
3．**【VESTA】**ボタンを押します（クリックします）．**VESTA** が立ち上がります.

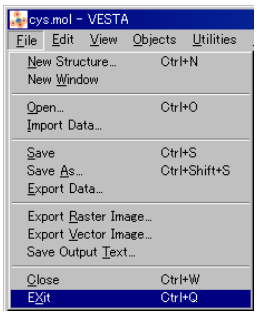


File – Export Data… を選択し,



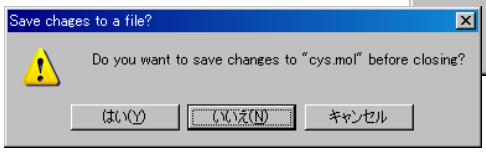
ファイルの種類（T）：XYZ files (*.xyz)　として座標データをエクスポートします.



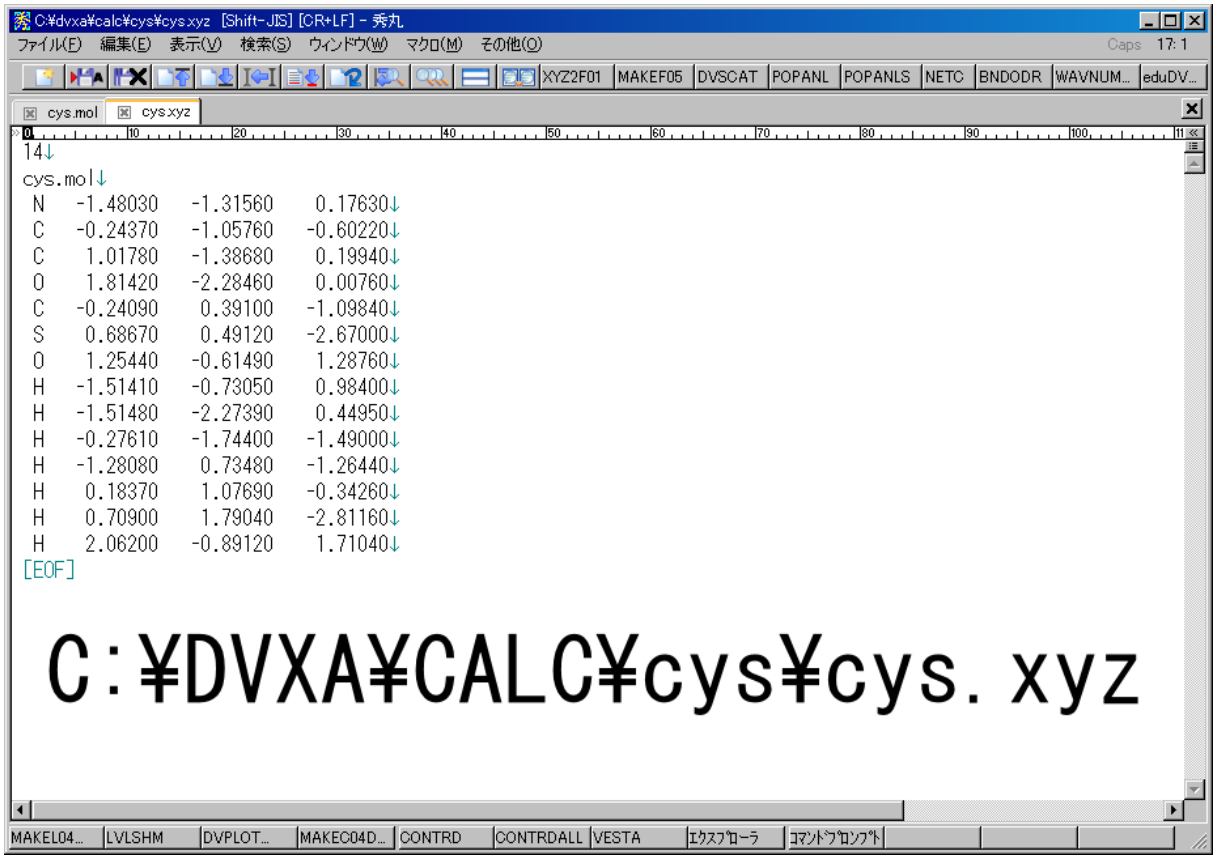


通常【いいえ(N)】を押します→

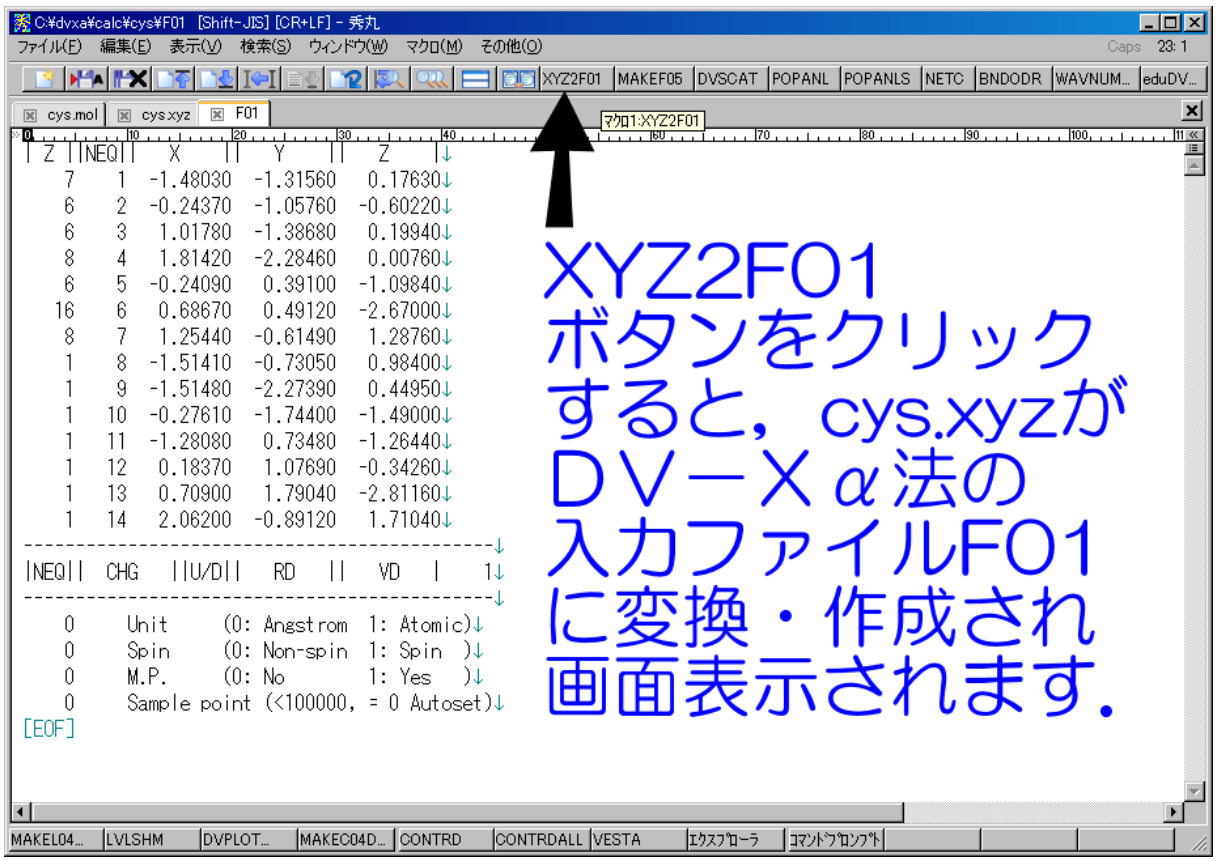
VESTA は終了してください.



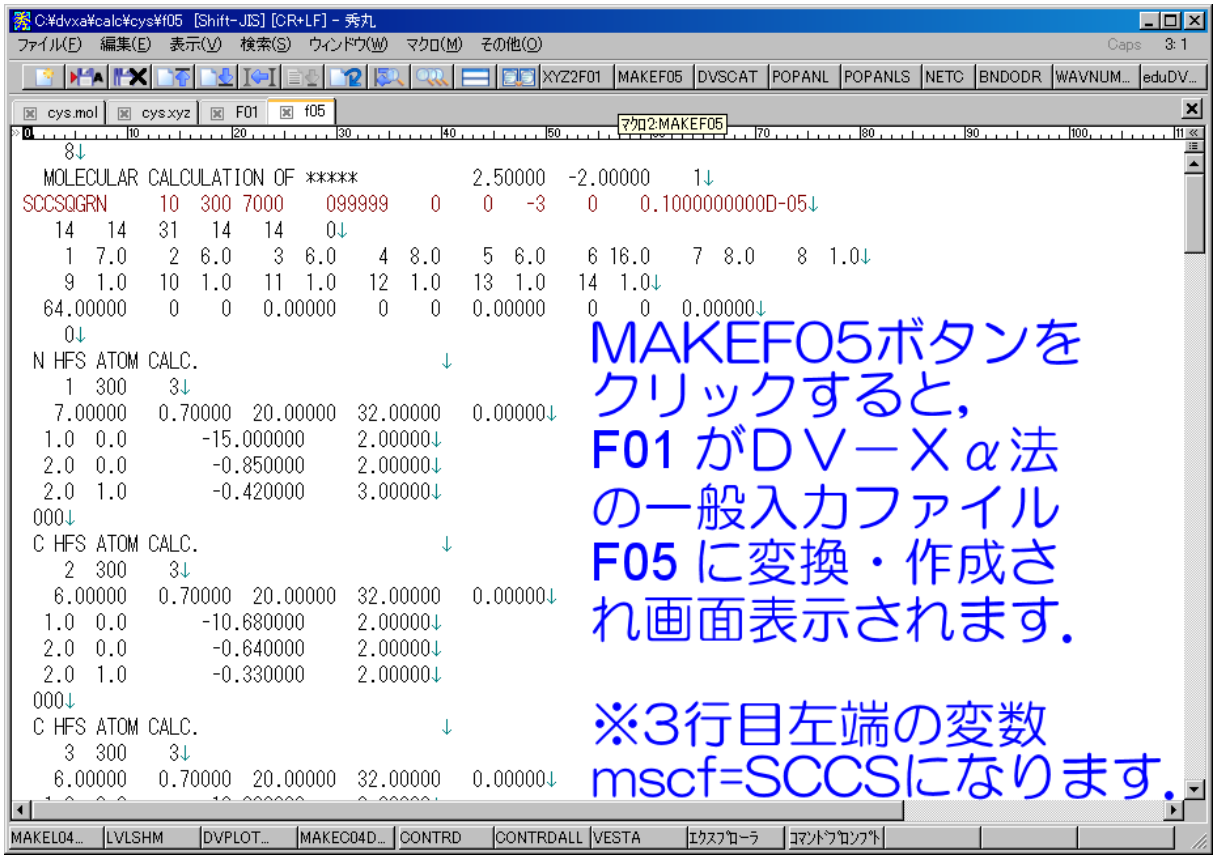
4．秀丸エディタで，さきほど **VESTA** で保存した **C:¥DVXA¥CALC¥cys¥cys.xyz を開き**ます．



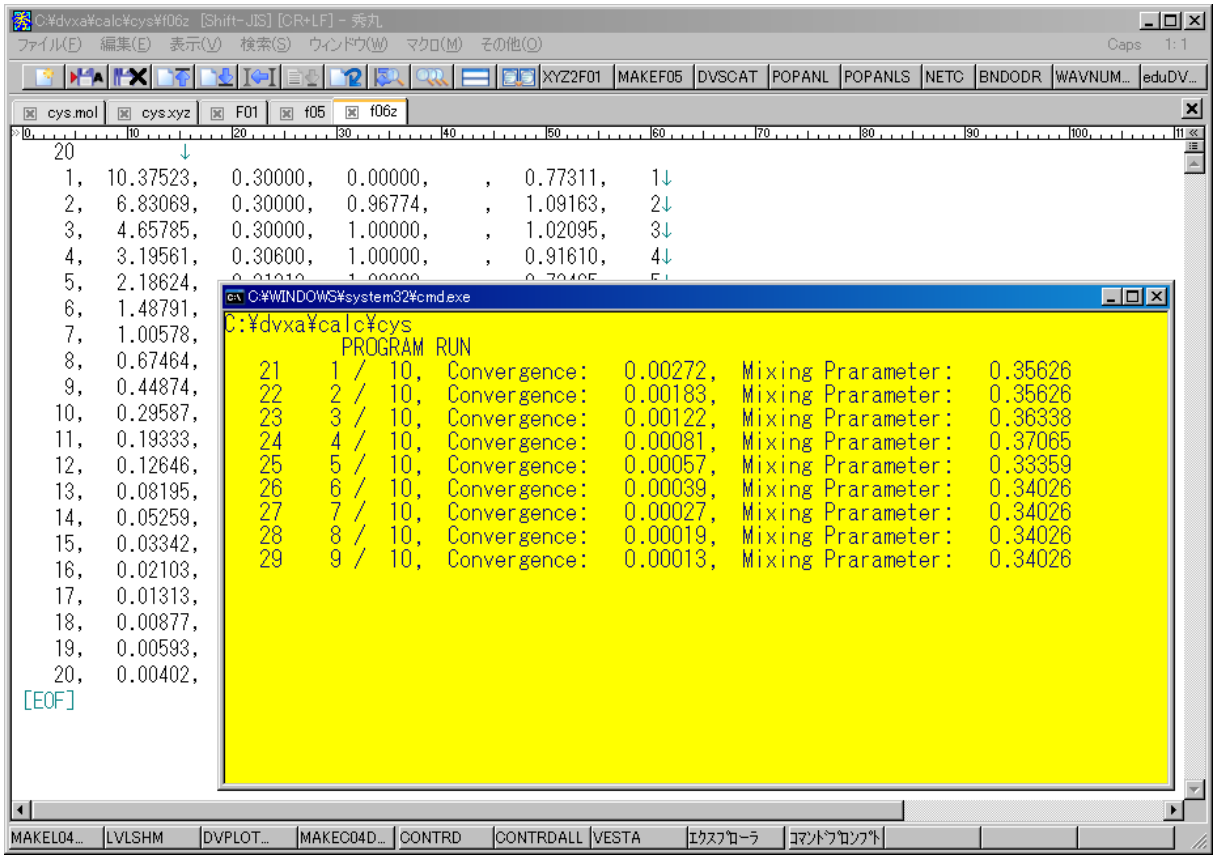
5．**【XYZ2F01】**ボタンを押します（クリックします）．



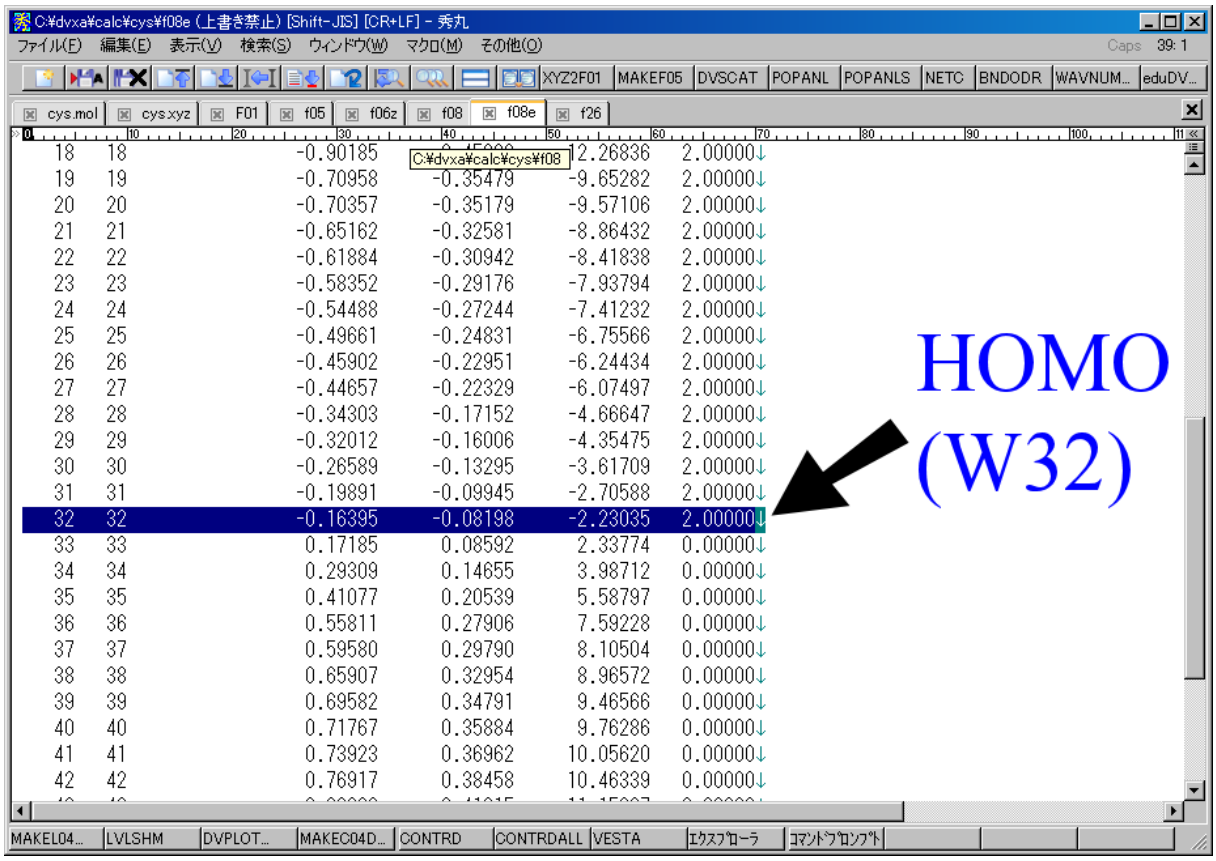
6．**【MAKEF05】**ボタンを押します（クリックします）．



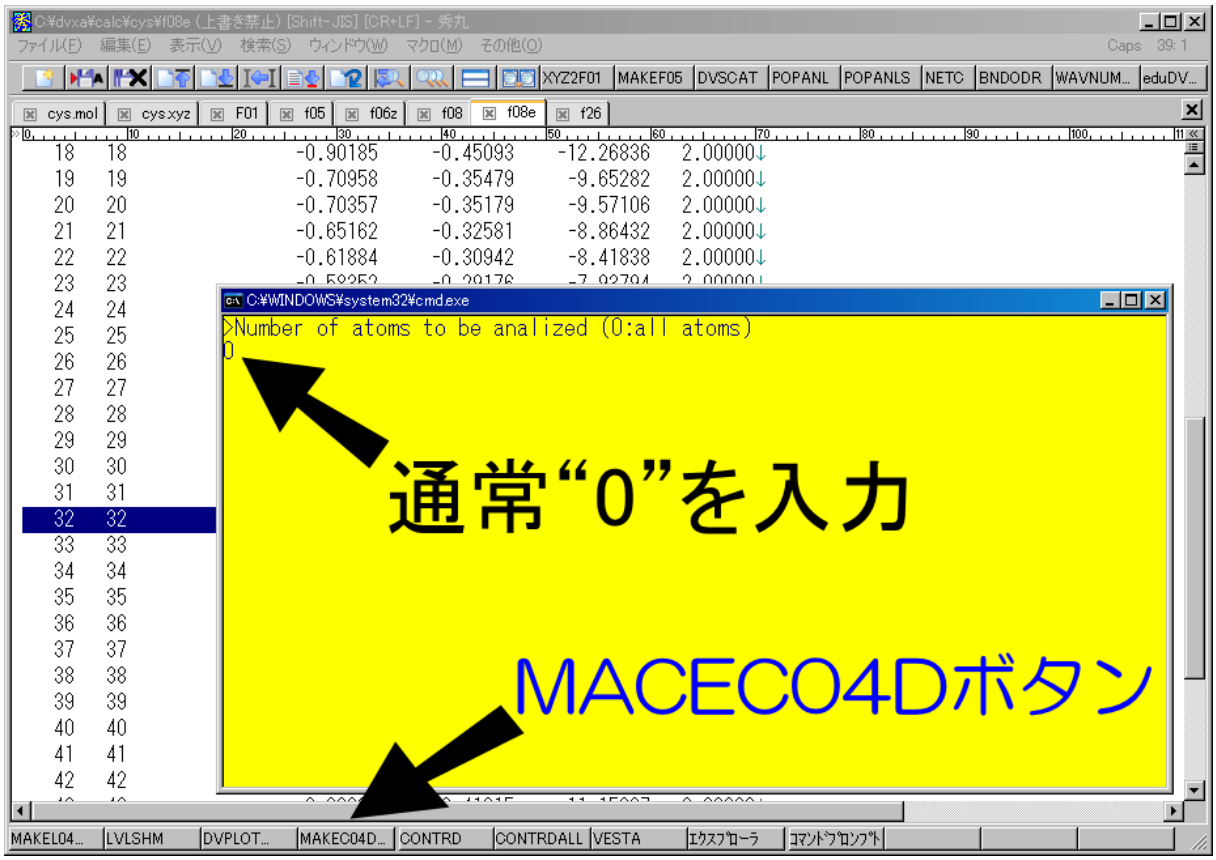
7．**【DVSCAT】**ボタンを押して（クリックして）しばらく待ちます（1 分間程度）．セルフコンシステントチャージになる(収束する, converged する)まで SCAT の繰り返し計算が行われます．



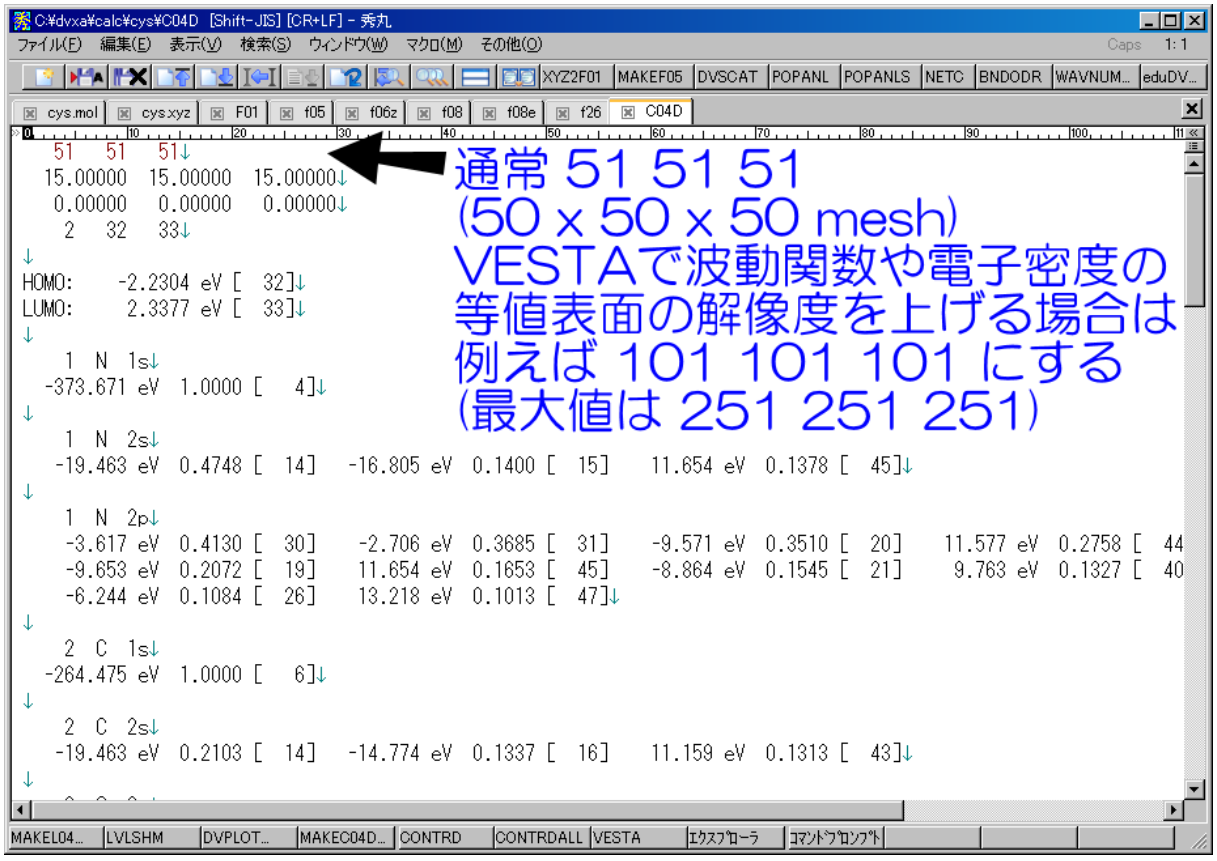
８．**SCAT** 計算が収束した後，**F08E タブをクリック**すれば，L–システインの分子軌道計算結果のエネルギー準位（各分子軌道のエネルギー固有値）を見ることができます．



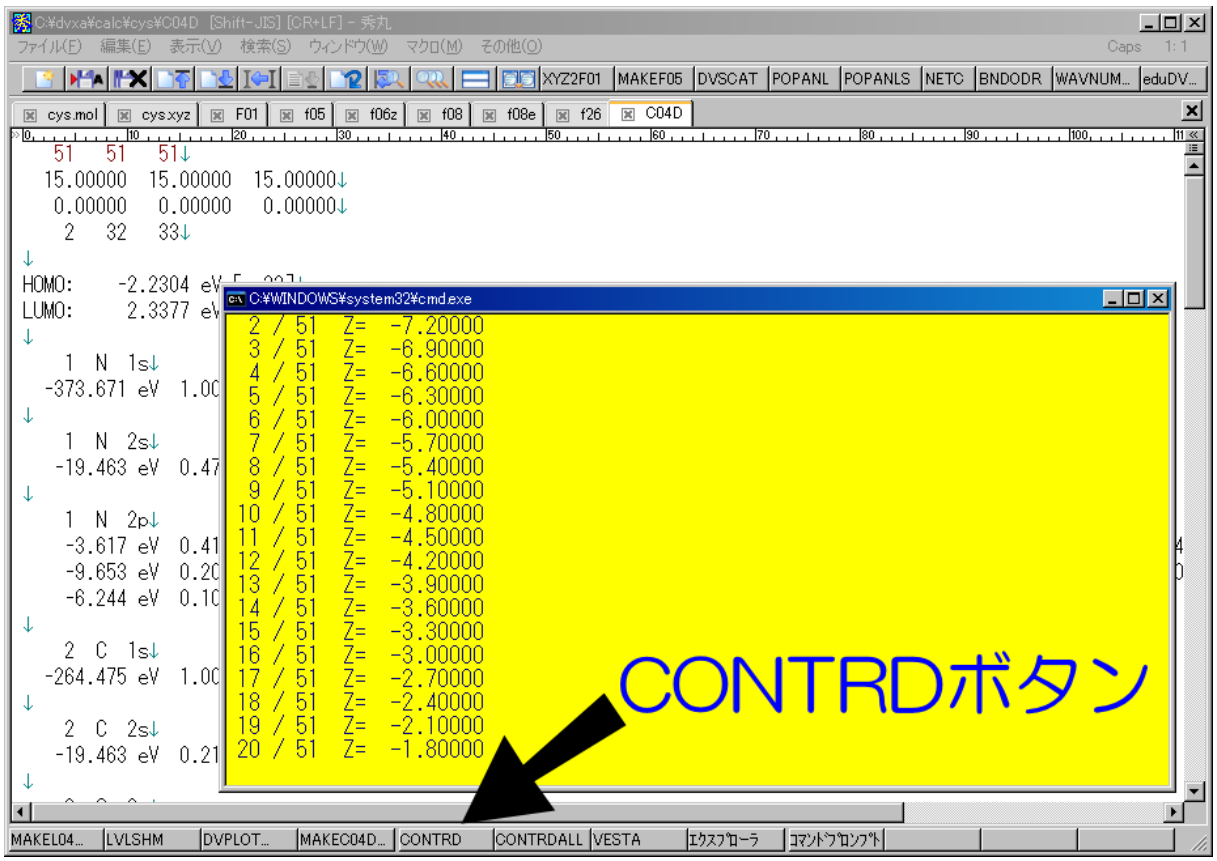
９．**【MAKEC04D】**ボタンを押します（クリックします）．通常０（ゼロ）を入力します．



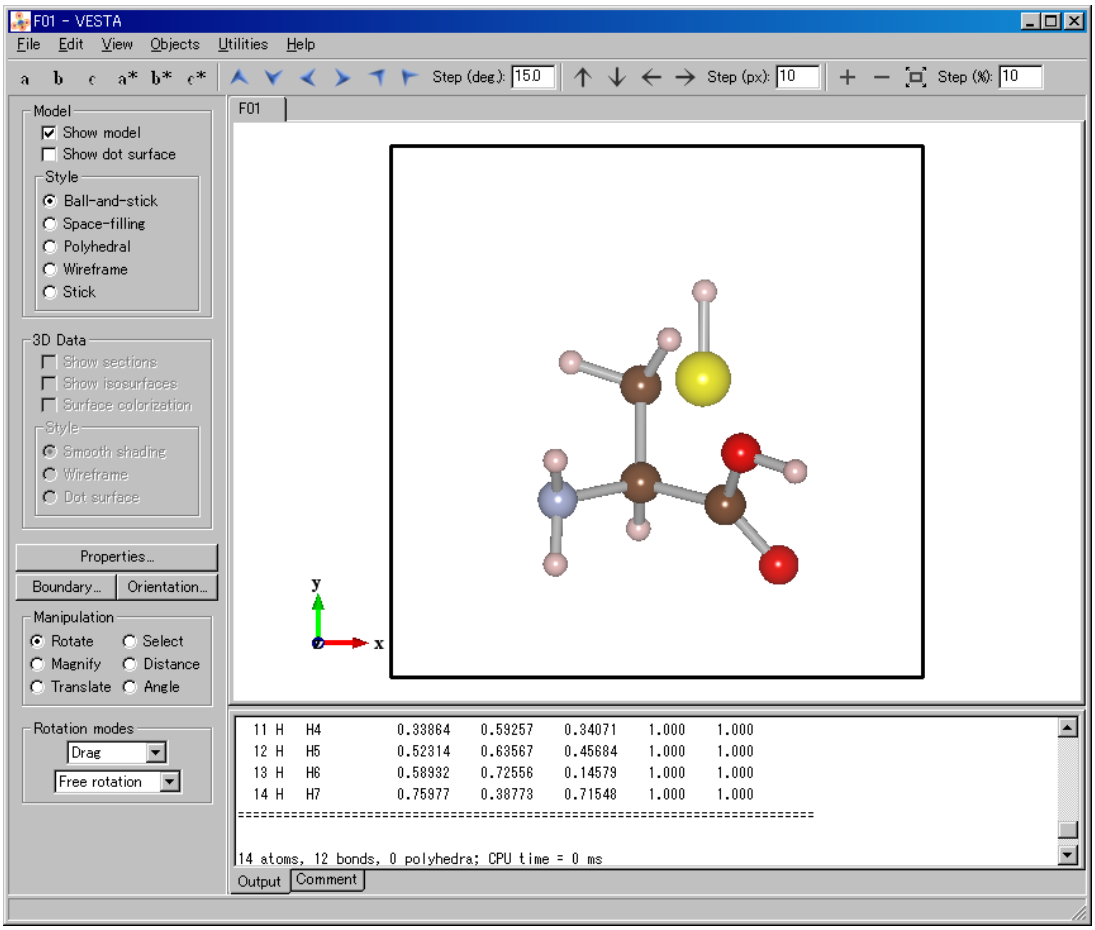
10. HOMO および LUMO が指定された **C04D** が自動作成されます.



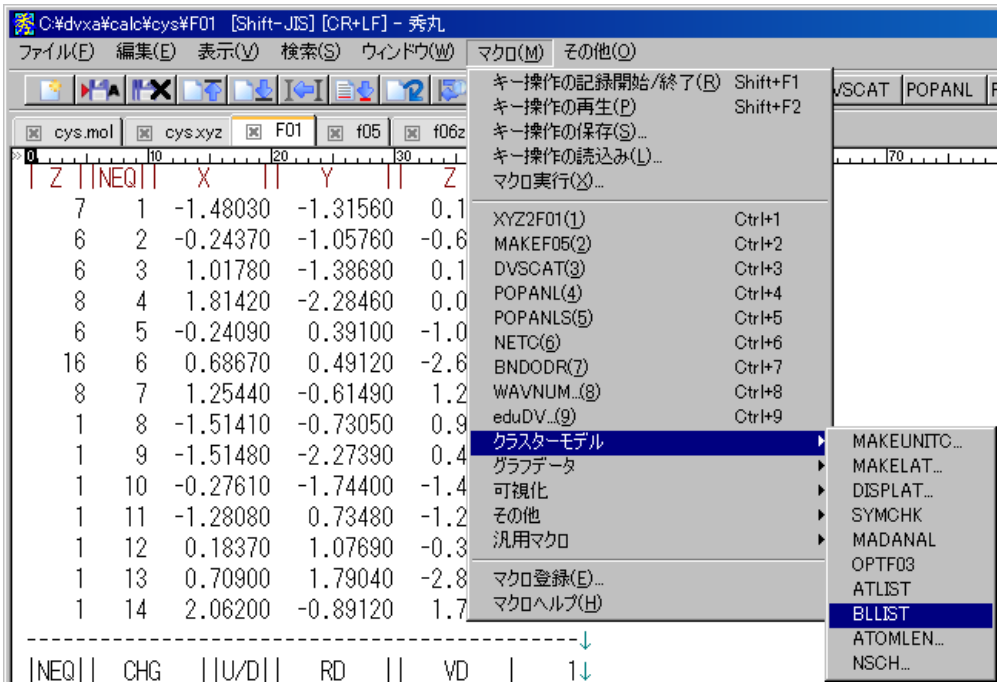
11. **【CONTRD】**ボタンを押します（クリックします）.

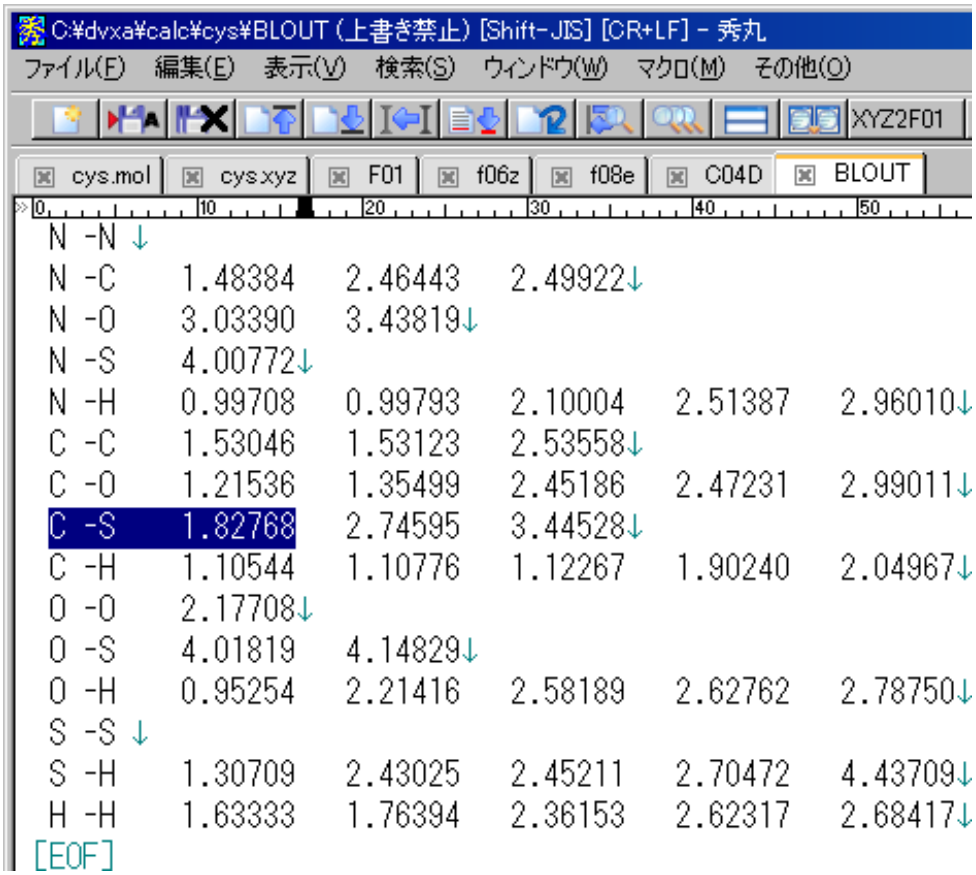


12. **F01 タブをクリックしてアクティブ**にした後，**【VESTA】**ボタンをクリックします．



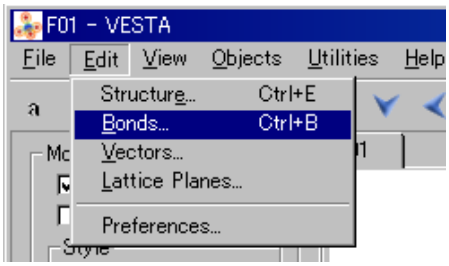
13. 炭素(C)と硫黄(S)の結合の線が描かれていないようです．**VESTA** では，1.6 Åより短い原子間距離には自動的に結合の線が描かれます．炭素と硫黄の原子間距離は 1.6 Åより長いようです．このような場合は，秀丸エディタに戻り，メニューバーのマクロ(M)－クラスターモデル－**BLLIST** を実行し，モデル内の主な原子間距離を出力してみます．**BLLIST** はクラスターモデル中の原子間距離を種類ごとに第５近接距離まで表示してくれます．

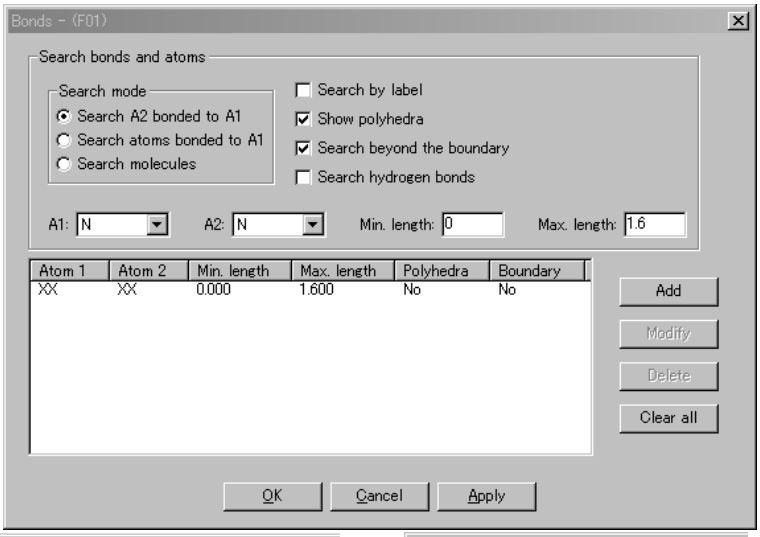




BLLIST の出力を見ると，炭素原子(C)と硫黄原子(S)の原子間距離は 1.82768 Åのようです.

14. **VESTA** に戻ってメニューバーの Edit–Bonds...(Ctrl+B)で **Bonds** ウィンドウを開きます.

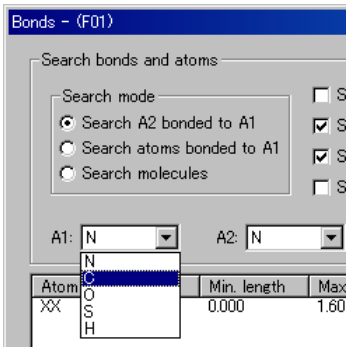


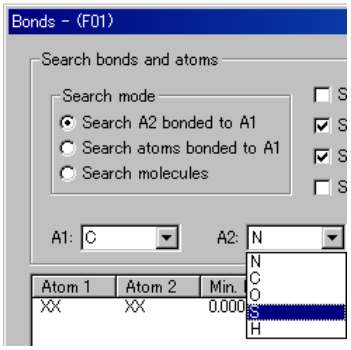


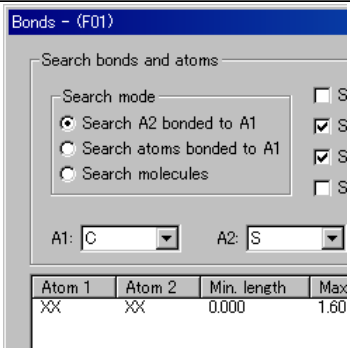
Search mode で

◎Search A2 bonded to A1

を選択し，A1: **C**, A2: **S** と
プルダウンメニューで元素記号
を選択・指定します.

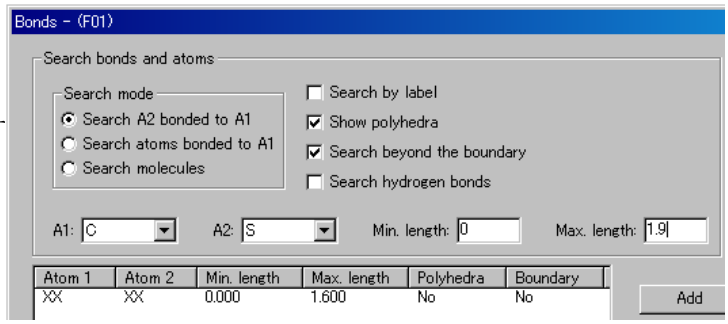




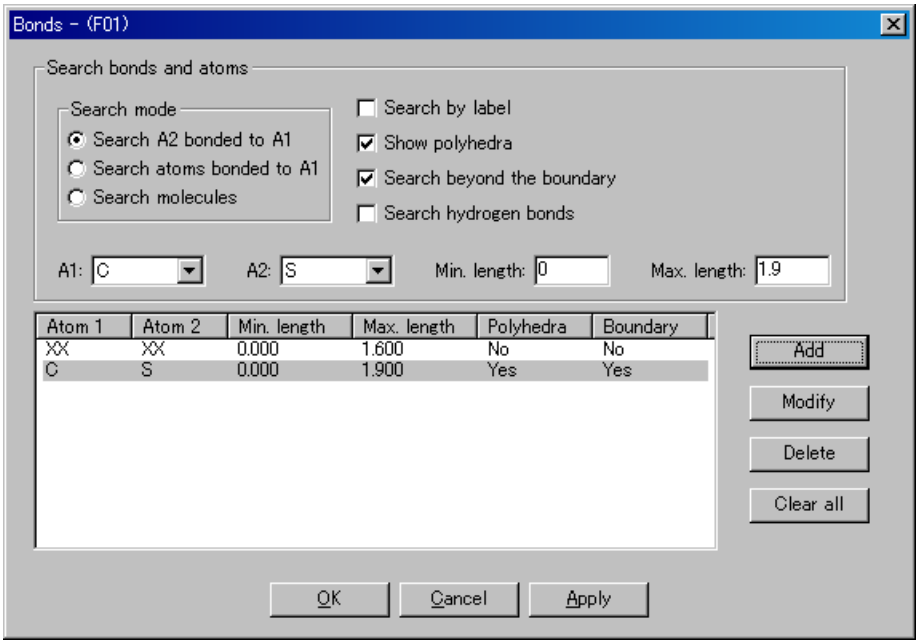


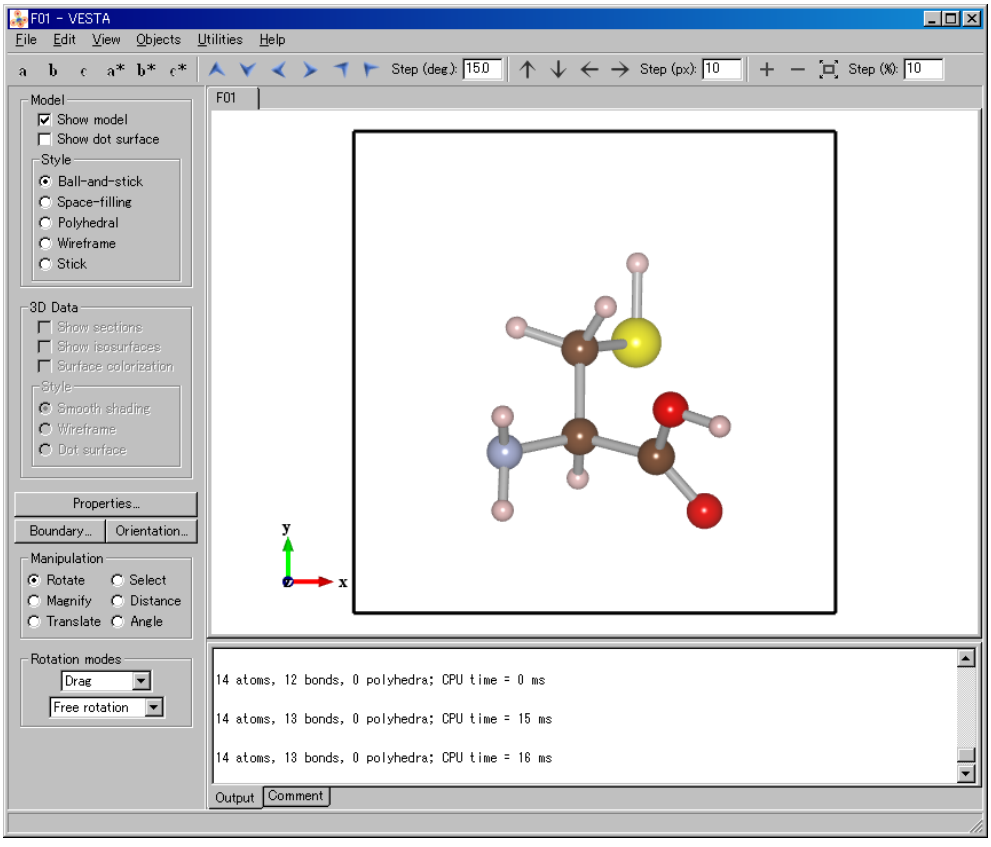
Max. length: を今回は炭素原子(C)と硫黄原子(S)の原子間距離 1.828 Å より少し長めにとって 1.9 Åとします

【Add】ボタンを押して，今回の炭素と硫黄との間の結合を描かせるための指定情報を追加します.



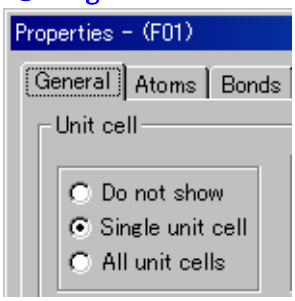
【Apply】【OK】と押せば完了です.

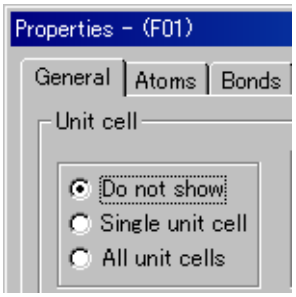




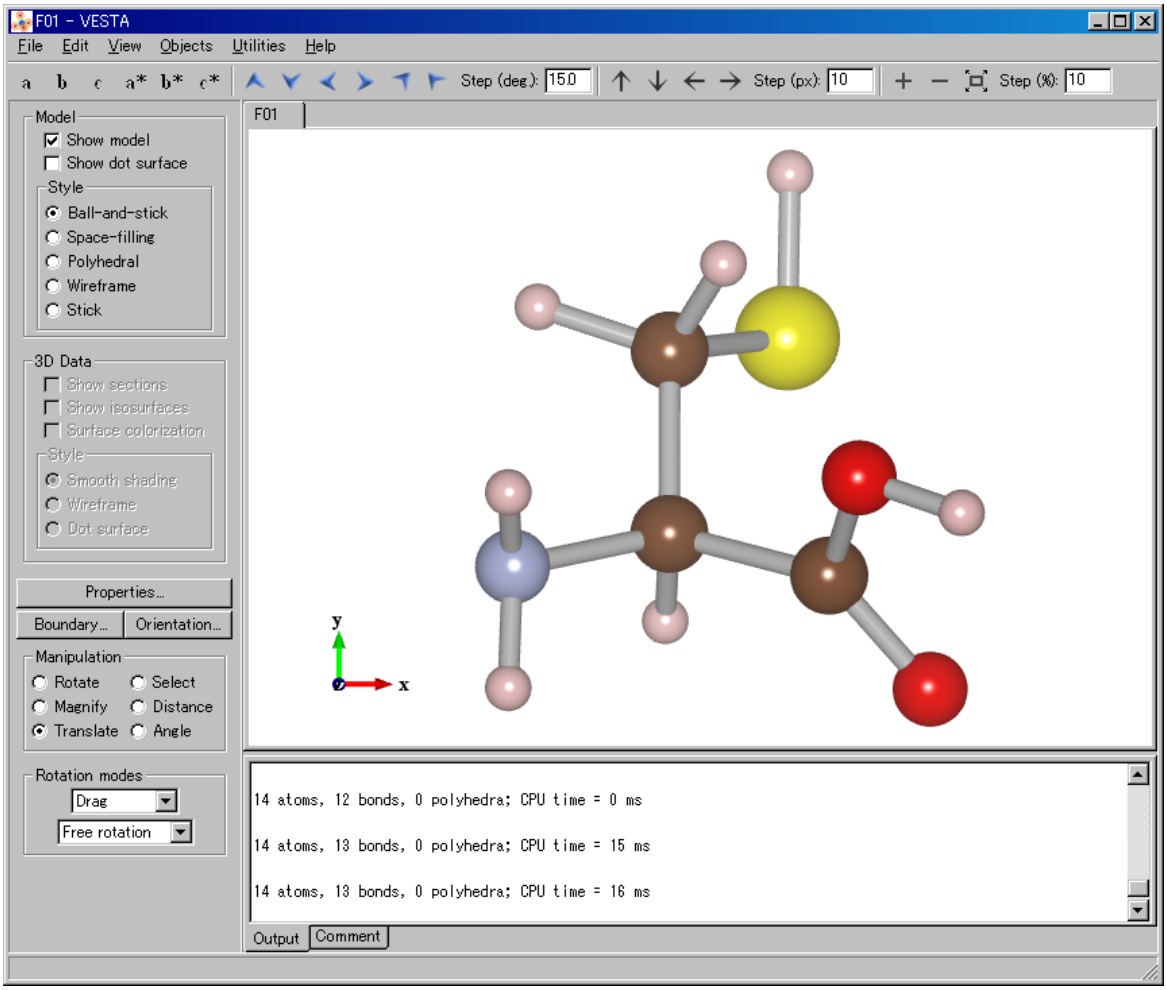
15. 単位格子の枠は **MAKEC04D** が自動決定した“波動関数，電子密度，静電ポテンシャルを描く範囲”に過ぎませんので，表示しないことにします．【**Properties**】ボタンを押して **Properties** ウィンドウを表示します．ここの【**General**】タブをアクティブにし，

◎Single unit cell を **◎Do not show** に変更して【**OK**】を押します．

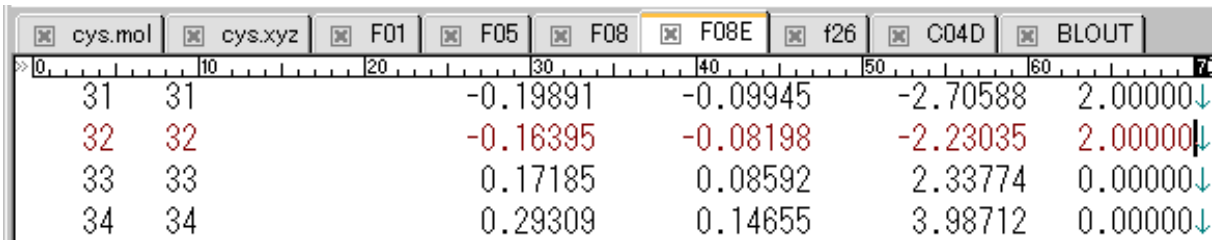




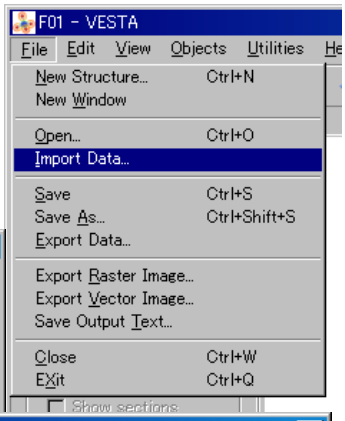
＋ ボタンで適宜分子の大きさも拡大して表示すると見やすいでしょう．



16. 秀丸エディタに戻り，**F08E タブをアクティブ**にして，**HOMO(highest occupied molecular orbital，最高被占分子軌道)**と **LUMO(lowest unoccupied molecular orbital，最低空分子軌道)**の名称を確認します．HOMO = 32, LUMO = 33 という名称であることが分かります．

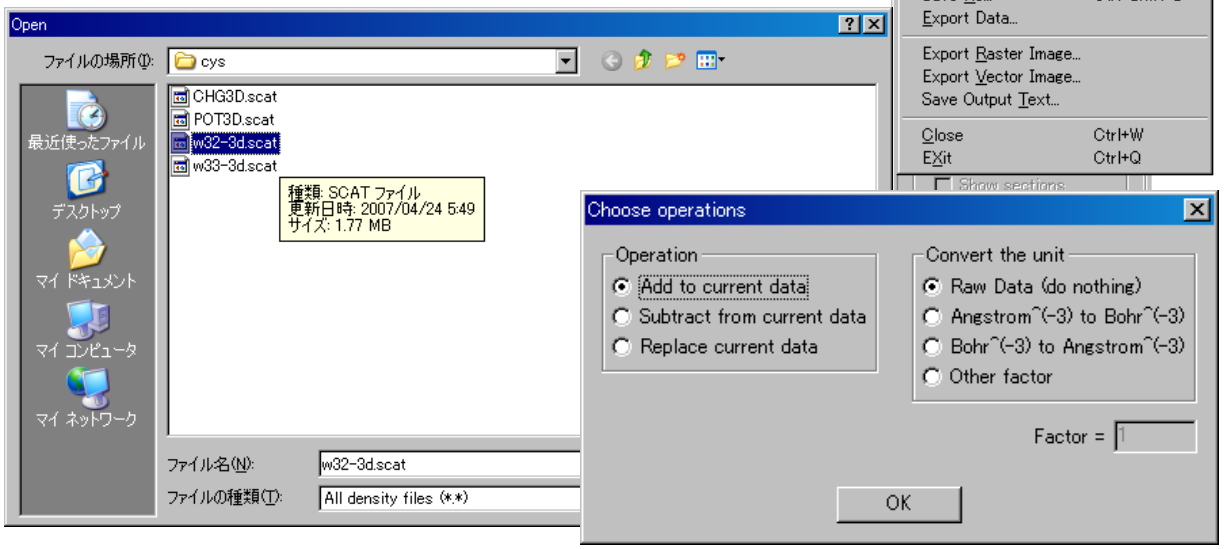


17. VESTA のメニューバーの File－Import Data…をクリックし，**Import Data** ウィンドウを開きます．



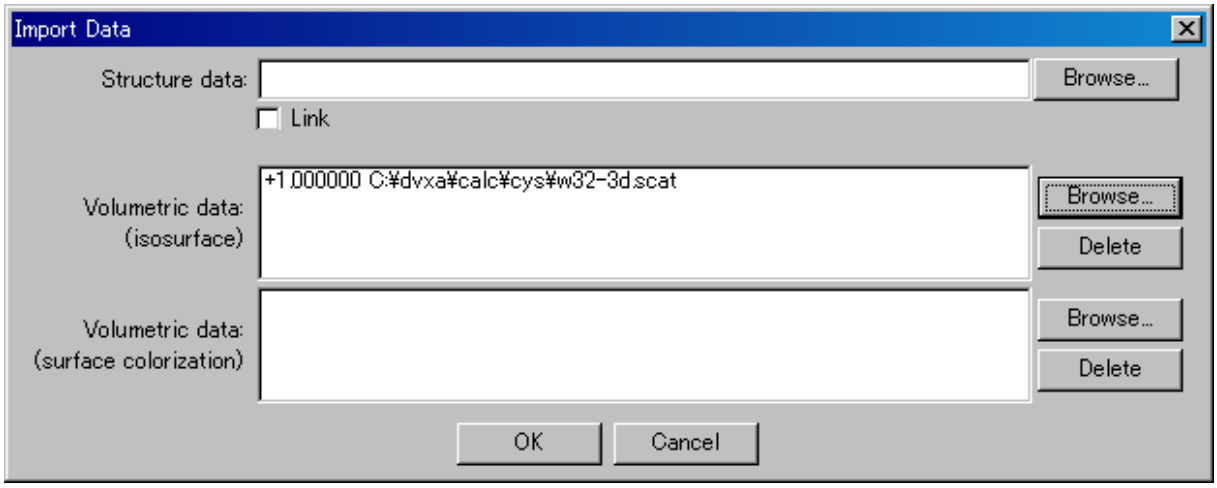
まず，HOMO の等値表面を三次元可視化してみます．

Volumetric data: (isosurface)の欄の右端の【**Browse…**】ボタンをクリックして，**HOMO = w32-3d.scat** を選択し，開きます．



Choose operations は新規読み込みですので，

◎**Add to current data** を選択します．



【**OK**】ボタンを押して **Import** ウィンドウを閉じます．次に左側サイドパネルの【**Properties**】を押して **Properties** ウィンドウを開き【**Isosurface**】タブをクリックしてアクティブにします．

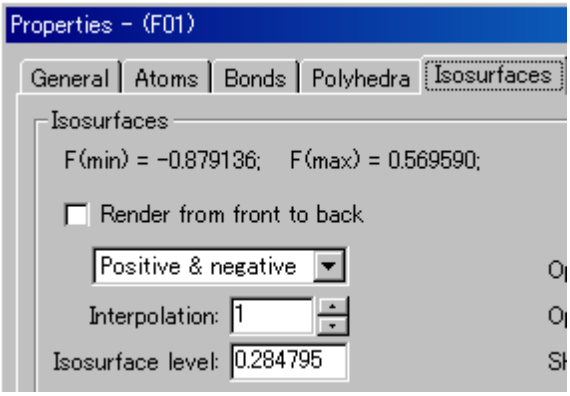
VESTA のグラフィックエリアを見ると，HOMO の波動関数の等値表面はほとんど何も描かれていないようです．

【**Isosurface**】タブの Isosurfaces の箇所を見ると波動関数の値は**−0.879136～0.569590** の範囲で分布していることが分かります(右図)．

それに対して，現在の等値表面の設定値は

Isosurface level: 0.284795

とあまりに大きすぎる値が入っています(右図)．

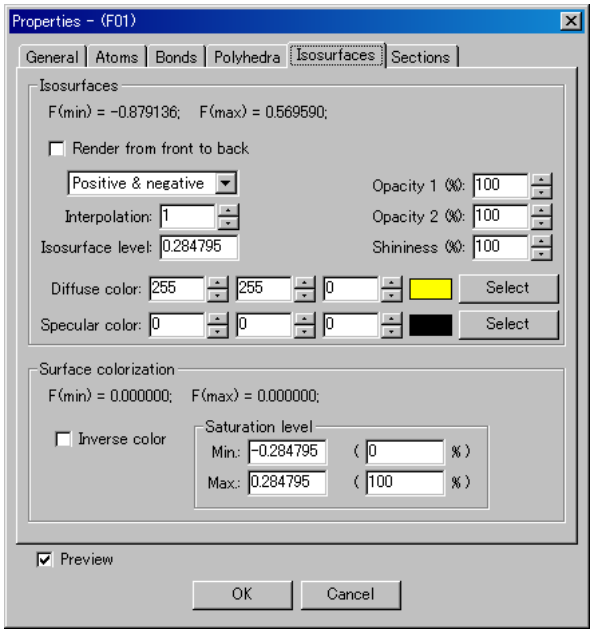


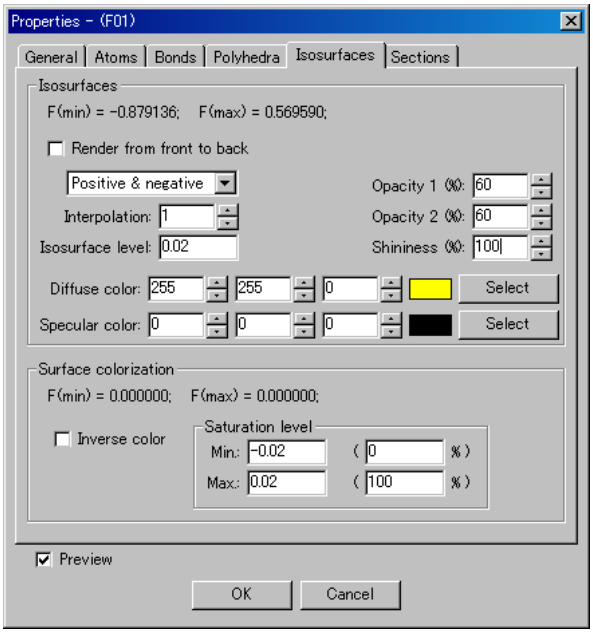
そこで，**Isosurface level: 0.02** と適当に小さな値を入力してやると，**VESTA** のグラフィックエリアで HOMO の等値表面が描かれることが確認できます．

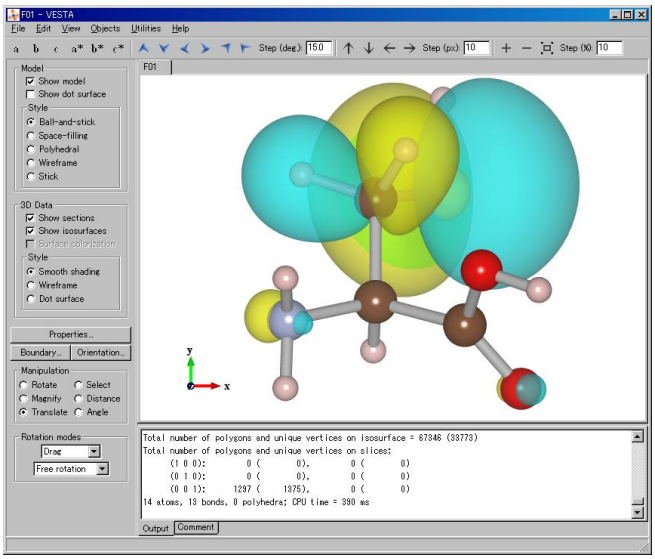
HOMO がどの原子のどの原子基底関数から主に成り立っているのか，議論がしやすい大きさの等値表面を描くと良いでしょう．

その他，**Opacity**(不透明度)の値は最初は **Opacity 1** (%)：100, **Opacity 2** (%)：100 となっており等値表面内の原子の棒球モデルは全く見えなくなっているので，例えば下記右図のように **Opacity 1** (%)：60, **Opacity 2** (%)：60 と値を小さくしてやることによって，等値表面の内部が透けて見えるようになります．

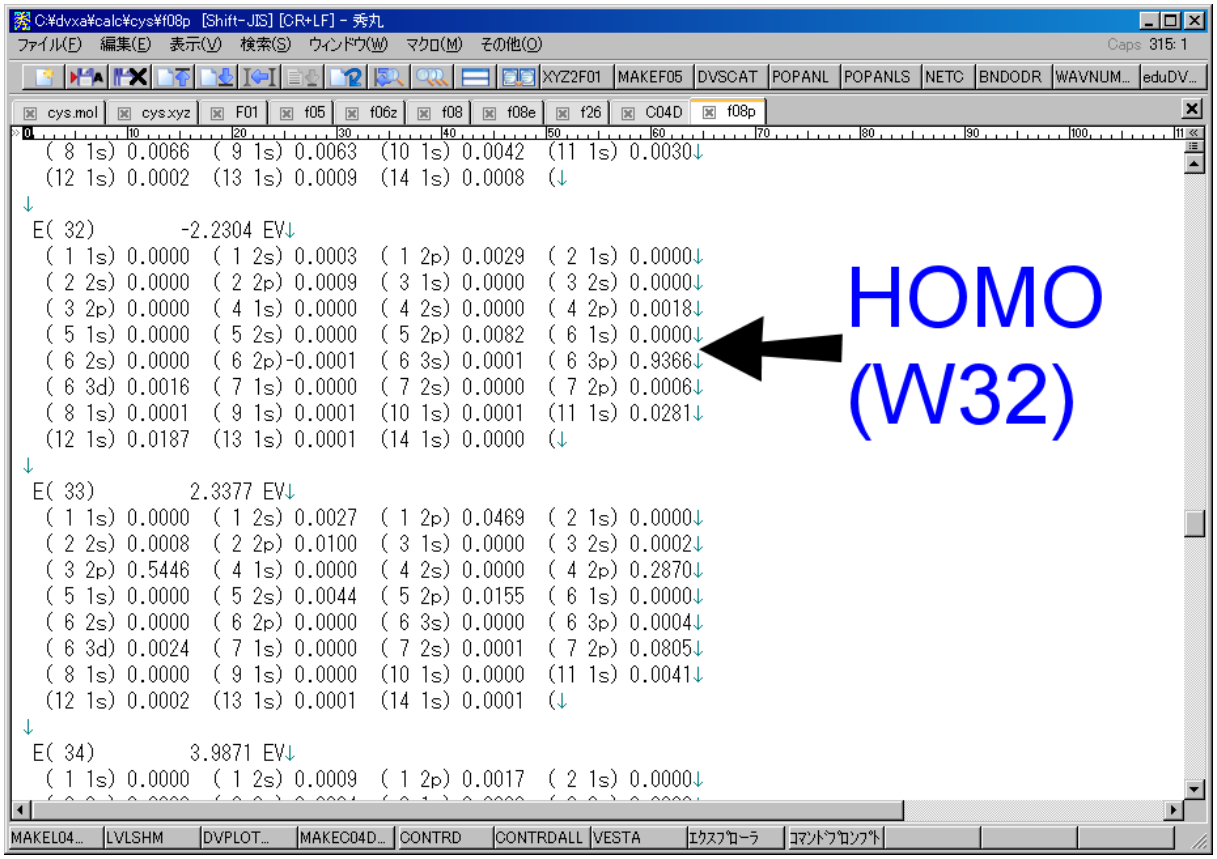
Opacity 1 は画面に対して平行なポリゴンの不透明度，**Opacity 2** は画面に対して垂直なポリゴンの不透明度です．**Opacity 1** は小さめに **Opacity 2** は大きめに値を設定してやると，等値表面の内部はよく透けて見え，かつ等値表面の輪郭はぼけずにくっきりとします．しかし分子構造に奥行きがあって等値表面の輪郭もある程度ぼかした方がクラスターモデルの形状が把握しやすい場合もあるので，**Opasity 1** と **Opacity 2** の値は適宜 **VESTA** のグラフィックエリアをモニターしながら変更してみると良いでしょう．







18. 秀丸エディタに戻り，メニューバーの【POPANL】ボタンを押すと，全分子軌道について，マリケン(Robert Sanderson Mulliken)のポピュレーション解析が行われます．**POPANL** の出力ファイル **F08P** で HOMO = E(32) の箇所を見てみると，NEQ(原子種の通し番号) = 6 の原子の 3p 軌道が 93.66 %, NEQ = 11 の原子の 1s 軌道が 2.81 %, NEQ = 12 の原子の 1s 軌道が 1.87 %, あとは NEQ = 5 の原子の 2p 軌道が 8.2 %，NEQ = 1 の原子の 2p 軌道が 2.9 %，NEQ = 4 の原子の 2p 軌道が 1.8 %, NEQ = 6 の原子の 3d 軌道が 1.6 %, NEQ = 2 の原子の 2p 軌道が 0.9 %, NEQ = 7 の原子の 2p 軌道が 0.6 %といった内訳であることが分かります．NEQ の番号がどの原子であるかは，秀丸エディタのタブ **F01** をアクティブにして見ればすぐに分かります．



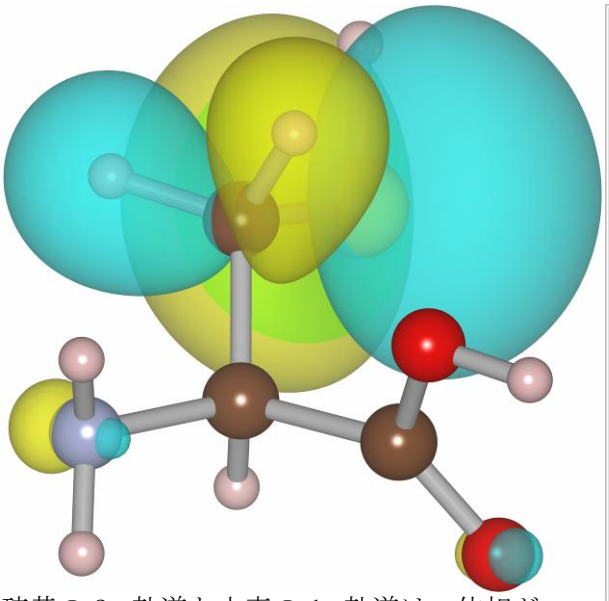
F01 を見ながら HOMO の構成原子軌道の割合をまとめてみると，

HOMO E(32)，

エネルギー固有値 = −2.2304 eV

NEQ	元素名	原子軌道名	割合
6	硫黄	3p 軌道	93.66 %
11	水素	1s 軌道	2.81 %
12	水素	1s 軌道	1.87 %
5	炭素	2p 軌道	0.82 %

ここまでの小計が 99.16 %ですから，HOMO はシステインのチオール基 SH の硫黄の 3p 軌道が約 93.7 %，チオール基に隣接するメチレン基-CH_2-の炭素 2p 軌道と水素 1s 軌道からなる混成軌道が 5.5 %といったところでしょうか．



硫黄の 3p 軌道と水素の 1s 軌道は，位相が異なり反結合性だということも分かります．

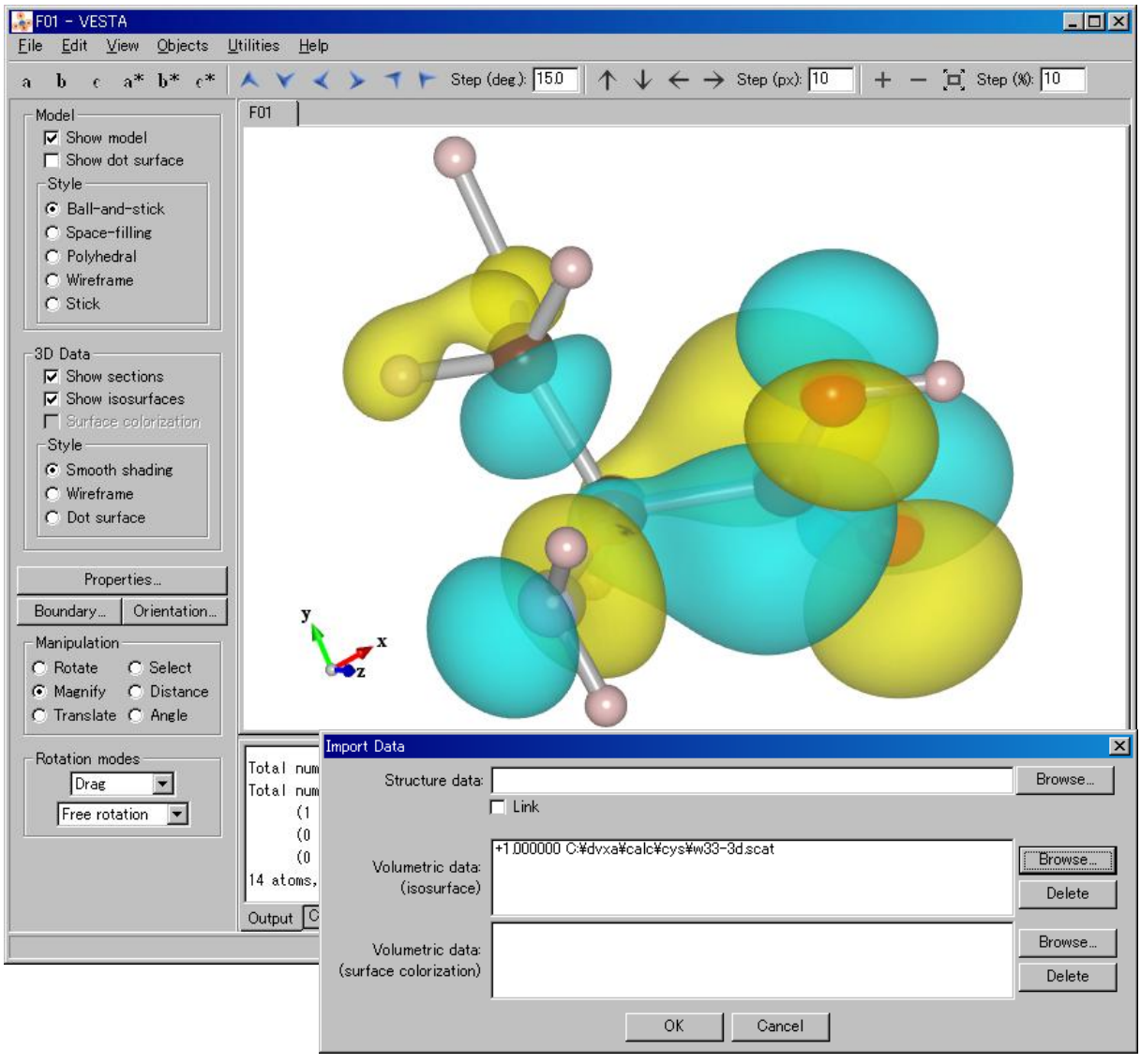
C:¥dvxa¥calc¥cys¥F01 [Shift-JIS] [CR+LF] - 秀丸

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 検索(S) ウィンドウ(W) マクロ(M

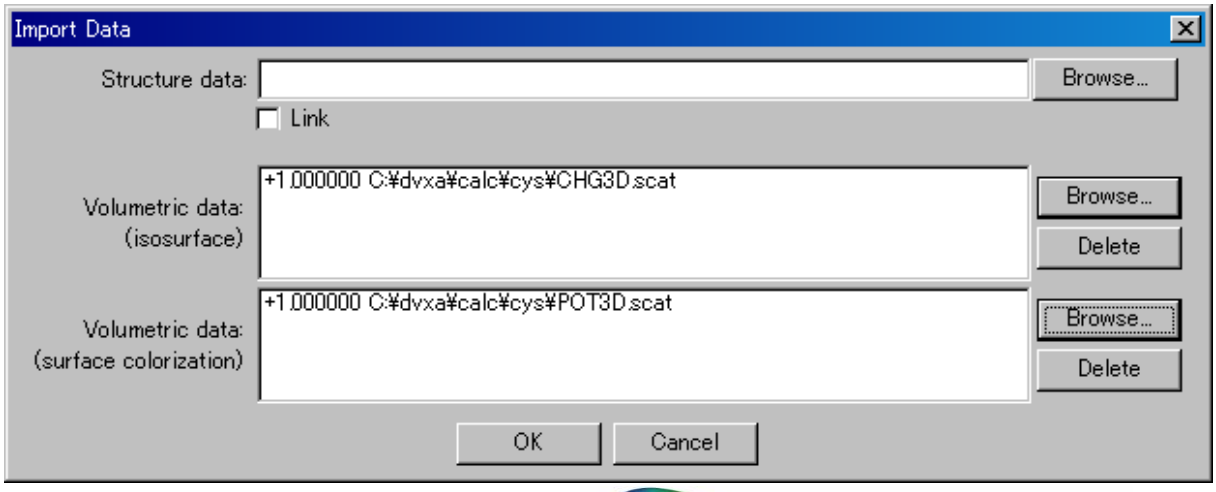
cys.mol | cys.xyz | F01 | f06z | f08e

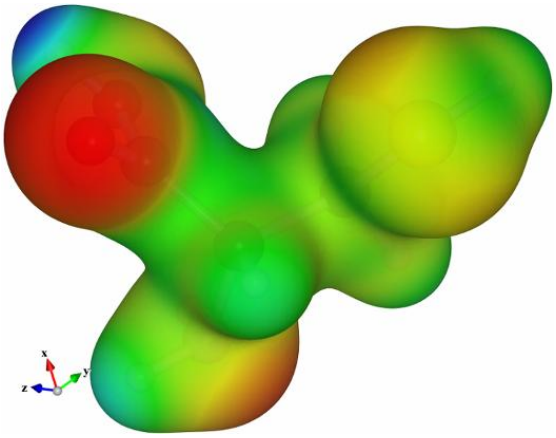
Z	NEQ	X	Y	Z
7	1	-1.48030	-1.31560	0.17630
6	2	-0.24370	-1.05760	-0.60220
6	3	1.01780	-1.38680	0.19940
8	4	1.81420	-2.28460	0.00760
6	5	-0.24090	0.39100	-1.09840
16	6	0.68670	0.49120	-2.67000
8	7	1.25440	-0.61490	1.28760
1	8	-1.51410	-0.73050	0.98400
1	9	-1.51480	-2.27390	0.44950
1	10	-0.27610	-1.74400	-1.49000
1	11	-1.28080	0.73480	-1.26440
1	12	0.18370	1.07690	-0.34260
1	13	0.70900	1.79040	-2.81160
1	14	2.06200	-0.89120	1.71040

19. 同様に **LUMO** を描いてみると以下のような図になります．

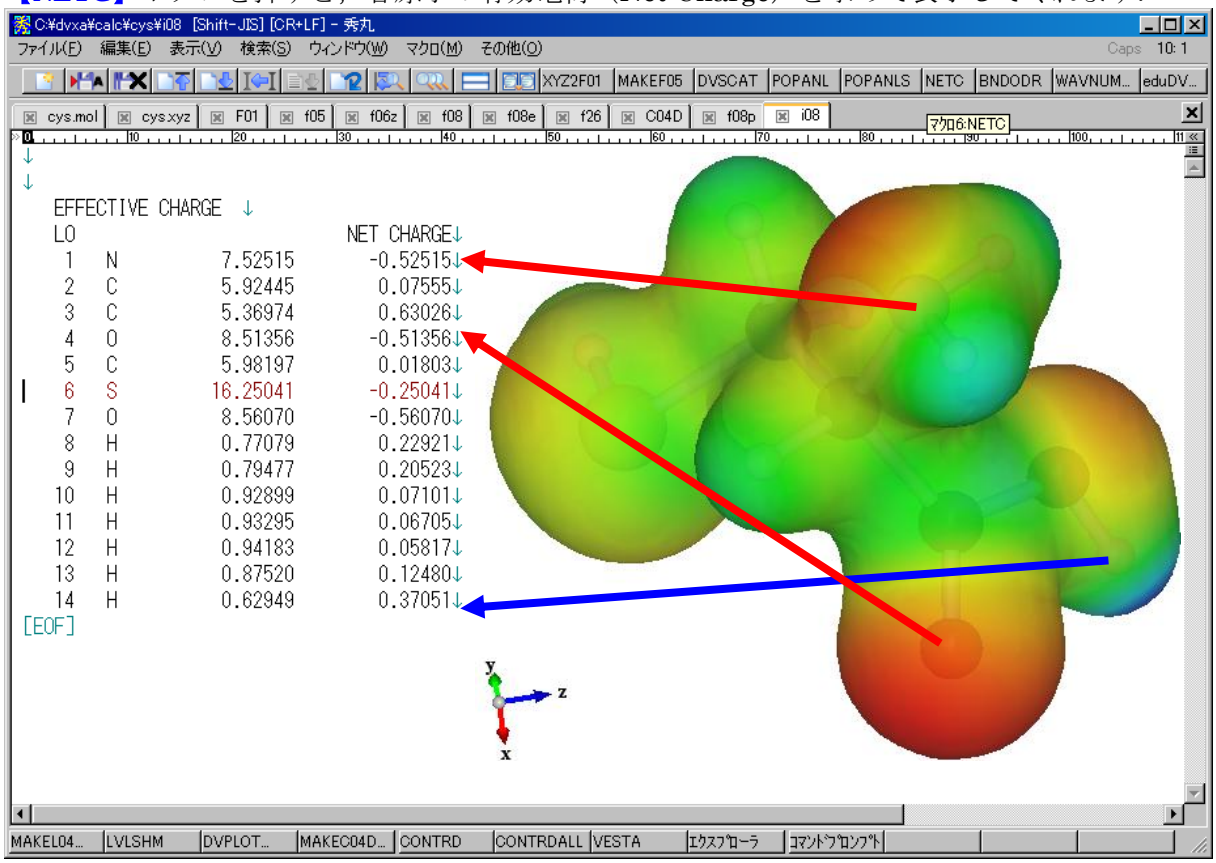


20. 静電ポテンシャルマップはこのようになりました.



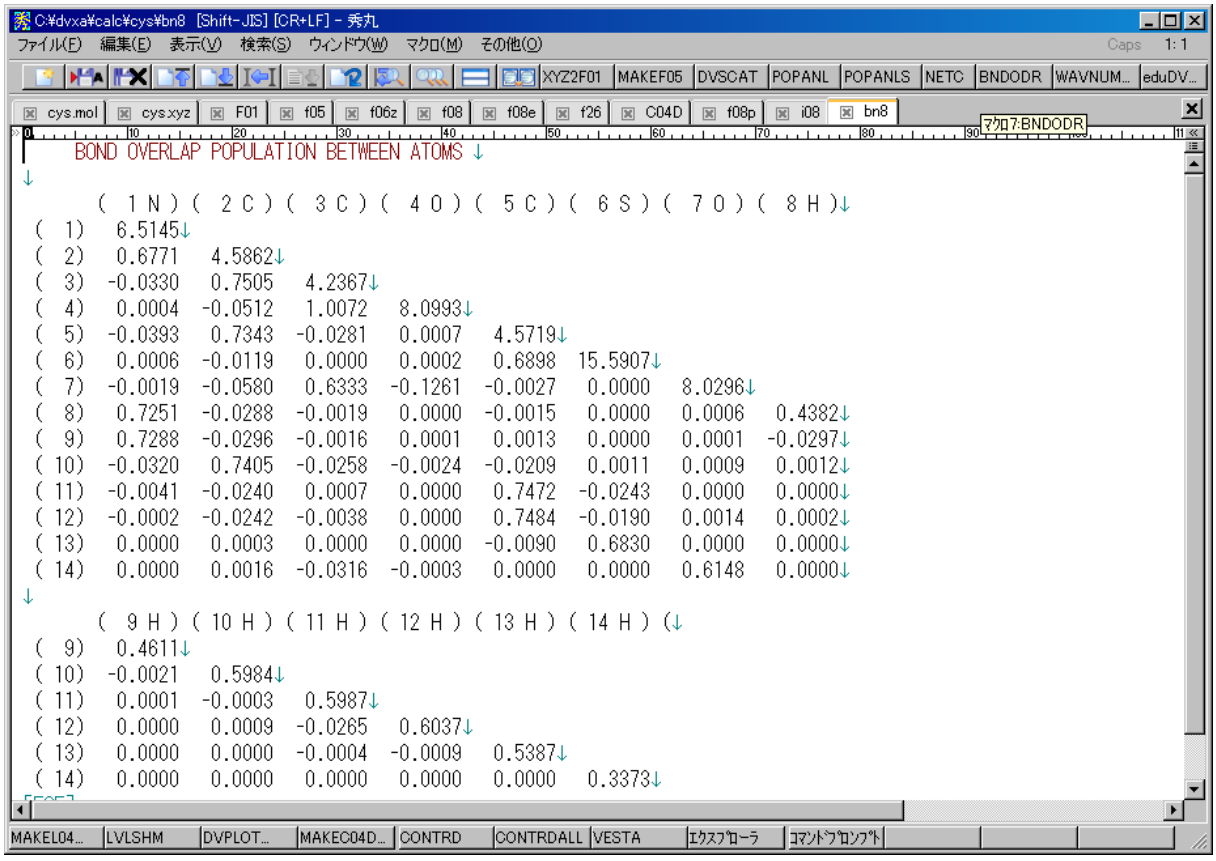


21. 秀丸エディタに戻り，メニューバーの
【NETC】ボタンを押すと，各原子の有効電荷（Net Charge）を求めて表示してくれます.



プログラム **NETC** の計算結果ファイル **I08** を見ると，アミノ基の窒素原子およびカルボキシ基の酸素原子にかなり電子が偏っていることが分かります．チオール基の硫黄原子もどちらかといえばマイナスに偏っていますが，アミノ基の窒素原子やカルボキシ基の酸素原子に比べればその程度は半分程度です．これはさきほどで見た静電ポテンシャルマップ（等電子密度表面に静電ポテンシャルの大小で彩色した図）の傾向と完全に一致しています．静電ポテンシャルマップでは，電子の多いところは赤く，少ないところは青く表示されています．

22. メニューバーの**【BNDODR】**ボタンを押すと，各原子間の有効共有結合電荷（Bond Overlap Population）を求めて表示してくれます．



BN8 はプリンタで印刷して数字の大きな箇所を蛍光ペン等でマーキングすると，どの原子とどの原子の間にどれぐらい強い結合があるのかがよく分かります．共有結合性判定ができるのです．

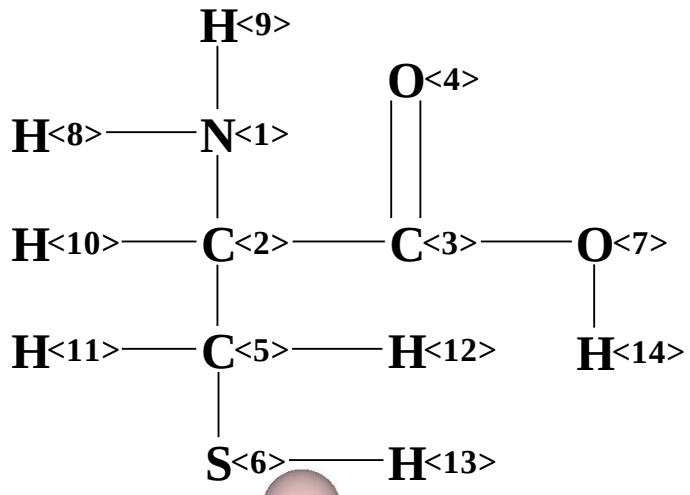
BOND OVERLAP POPULATION BETWEEN ATOMS

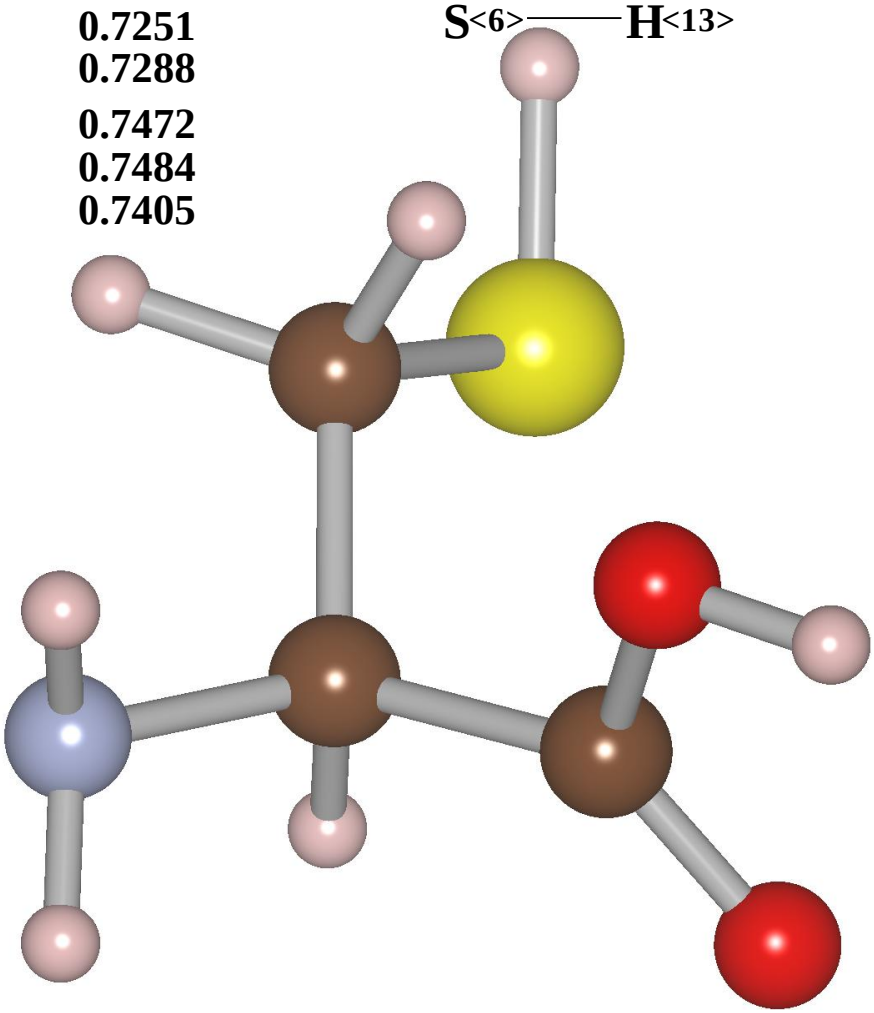
	(1 N)	(2 C)	(3 C)	(4 O)	(5 C)	(6 S)	(7 O)	(8 H)
(1)	6.5145							
(2)	0.6771	4.5862						
(3)	-0.0330	0.7505	4.2367					
(4)	0.0004	-0.0512	1.0072	8.0993				
(5)	-0.0393	0.7343	-0.0281	0.0007	4.5719			
(6)	0.0006	-0.0119	0.0000	0.0002	0.6898	15.5907		
(7)	-0.0019	-0.0580	0.6333	-0.1261	-0.0027	0.0000	8.0296	
(8)	0.7251	-0.0288	-0.0019	0.0000	-0.0015	0.0000	0.0006	0.4382
(9)	0.7288	-0.0296	-0.0016	0.0001	0.0013	0.0000	0.0001	-0.0297
(10)	-0.0320	0.7405	-0.0258	-0.0024	-0.0209	0.0011	0.0009	0.0012
(11)	-0.0041	-0.0240	0.0007	0.0000	0.7472	-0.0243	0.0000	0.0000
(12)	-0.0002	-0.0242	-0.0038	0.0000	0.7484	-0.0190	0.0014	0.0002
(13)	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000	-0.0090	0.6830	0.0000	0.0000
(14)	0.0000	0.0016	-0.0316	-0.0003	0.0000	0.0000	0.6148	0.0000

```
        (  9 H ) ( 10 H ) ( 11 H ) ( 12 H ) ( 13 H ) ( 14 H ) (
(  9)    0.4611
( 10)   -0.0021    0.5984
( 11)    0.0001   -0.0003    0.5987
( 12)    0.0000    0.0009   -0.0265    0.6037
( 13)    0.0000    0.0000   -0.0004   -0.0009    0.5387
( 14)    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0.0000    0.3373
```

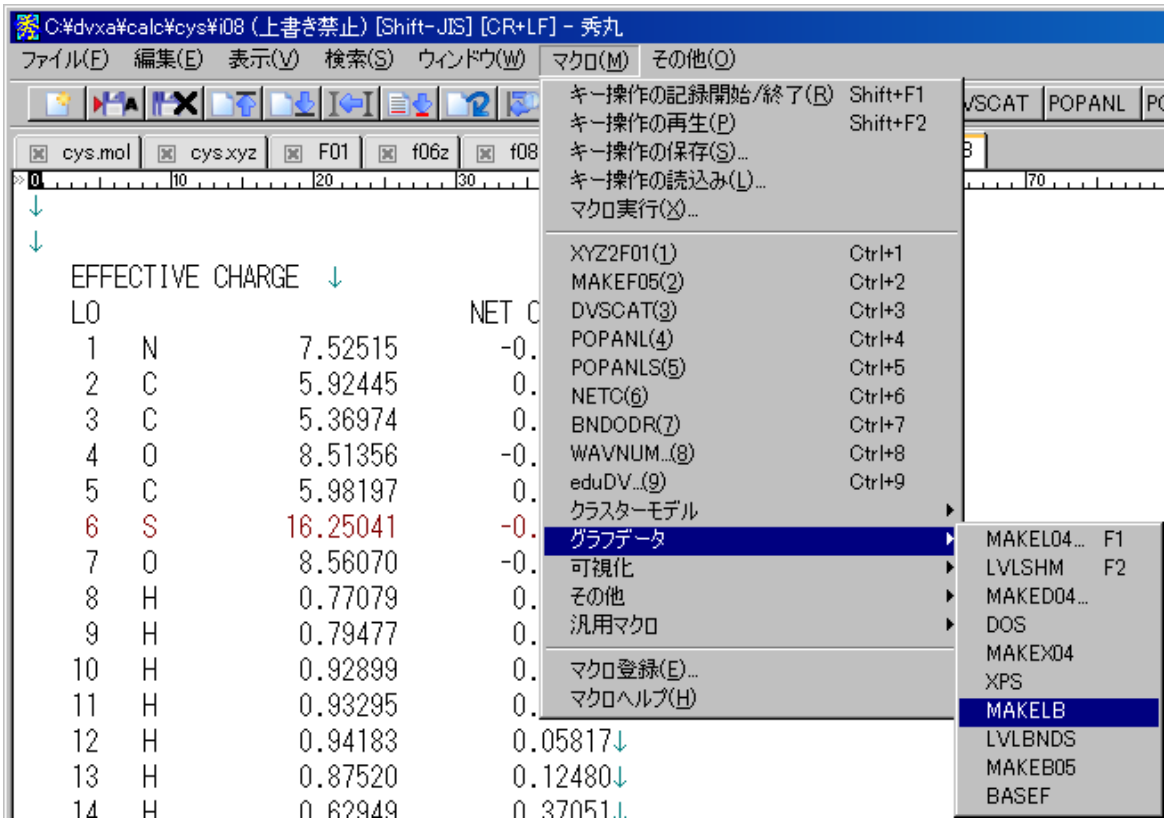
MDL ISIS™/Draw 2.5J などで下図のような NEQ 番号を付した原子結合図を作成しておくと，解釈が容易になります．すべての結合の線の，定量的な結合の強さ（共有結合性の大きさ）が以下のように求まりました．二重結合性の結合では数値が大きくなっていることが分かります．

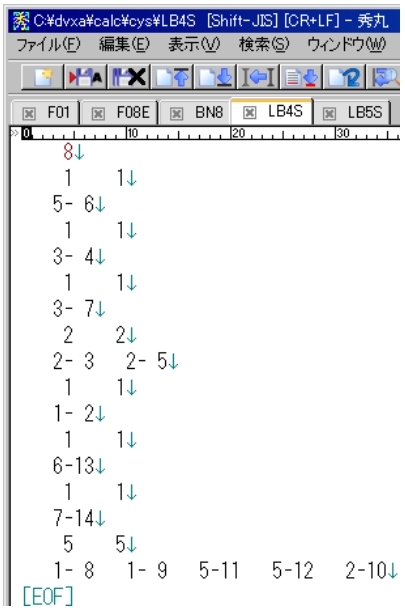
S(6)－C(5)	0.6898
C(3)＝O(4)	1.0072
C(3)－O(7)	0.6333
C(2)－C(3)	0.7505
C(2)－C(5)	0.7343
N(1)－C(2)	0.6771
S(6)－H(13)	0.6830
O(7)－H(14)	0.6148
N(1)－H(8)	0.7251
N(1)－H(9)	0.7288
C(5)－H(11)	0.7472
C(5)－H(12)	0.7484
C(2)－H(10)	0.7405

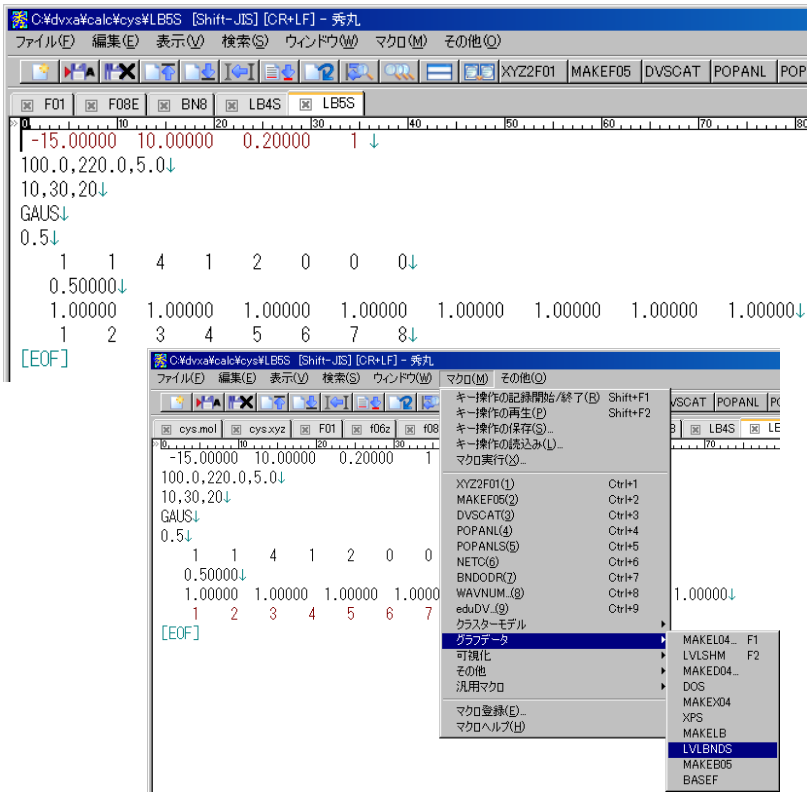


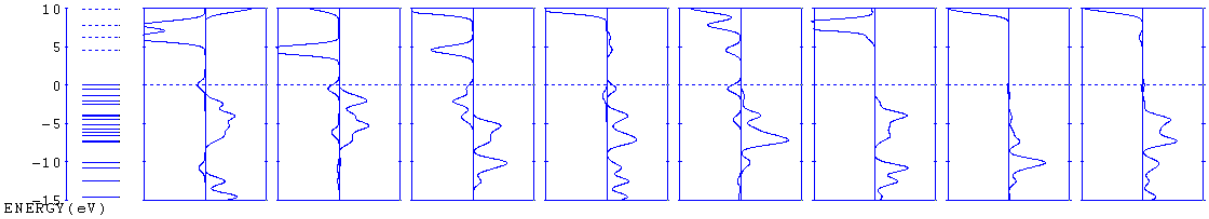


23. メニューバーのマクロ(M)ーグラフデーター**【MAKELB】**をクリックします．すると プログラム **LVLBNDS** の入力ファイル **LB4S** および **LB5S** のひな形が準備されます．
このひな形は書籍「はじめての電子状態計算」の p. 119 の図 7.13（**LB4S**）および p. 120 の図 7.14（**LB5S**）そのままの形式がコピーされるだけです．必ず **BNDODR** の入力ファイル **BN8** を見ながら **LB4S** および **LB5S** は編集作業を行う必要があります．





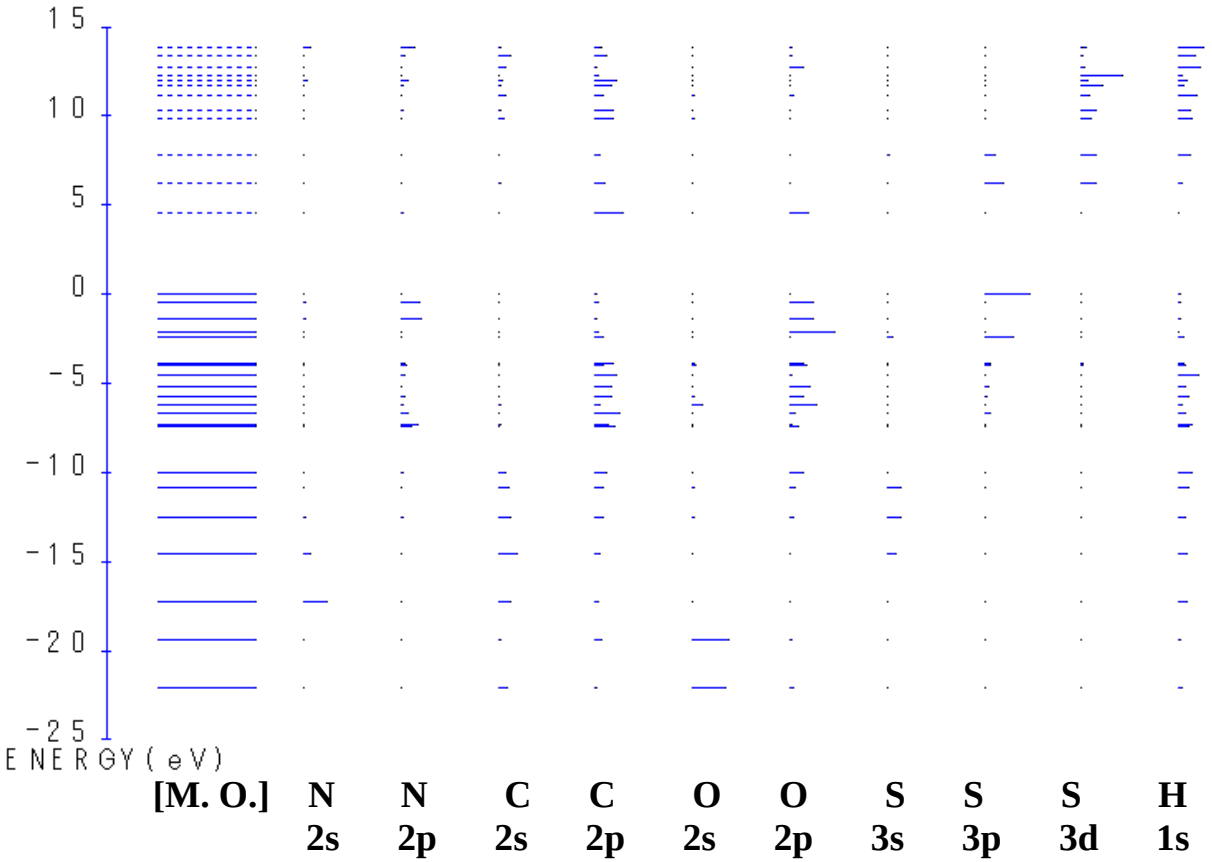




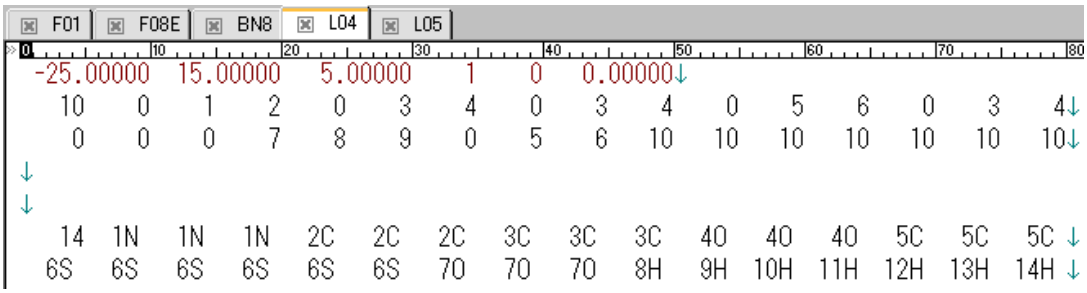
LB4S および **LB5S** の編集作業・上書き保存の後，メニューバーのマクロ(M)－グラフデーター【**LVLBNDS**】をクリックしますと，プログラム **LVLBNDS** が実行され，自動的に計算結果ファイル **LB7S** がプログラム **DVPLOT** に引き渡されて，上図のようなグラフ，各原子間の共有結合性を示す有効共有結合電荷(Bond Overlap Population)が自動的にプロット・画面表示されます．（グラフの下の黒文字のキャプションは自動表示はされません）

各原子間結合において，右側が結合成分の分布曲線，左側が反結合成分の分布曲線です．

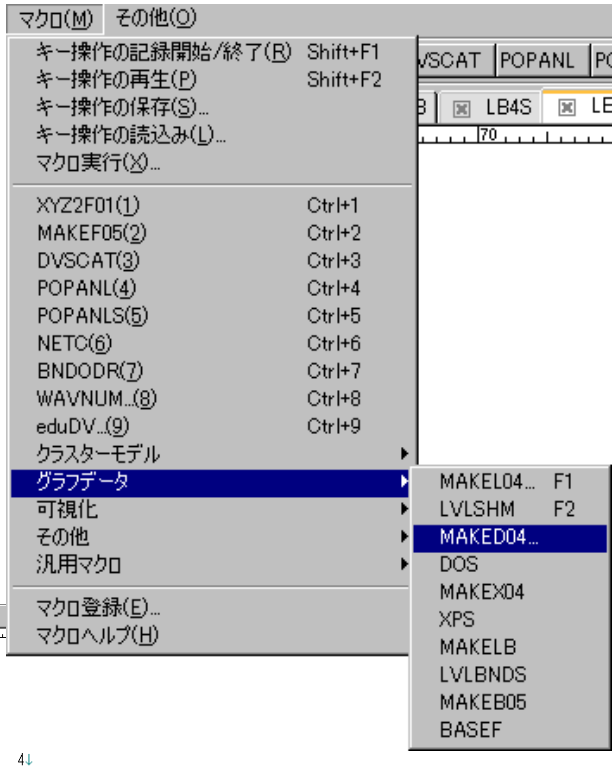
24. 左下の【**MAKEL04**】ボタンと【**LVLSHM**】ボタンを続けて押すだけで，自動的にエネルギー準位図が作成されます．プログラム **MAKEL04** は **L04** および **L05** の準備・作成を行ってくれます．必要に応じて **L04** および **L05** は編集作業を行い，上書き保存してください．【**LVLSHM**】をクリックしますと，プログラム **LVLSHM** が実行され，自動的に計算結果ファイル **L07** がプログラム **DVPLOT** に引き渡されて，下図のようなエネルギー準位図が自動的にプロット・画面表示されます．（グラフの下の黒文字のキャプションは自動表示されません）

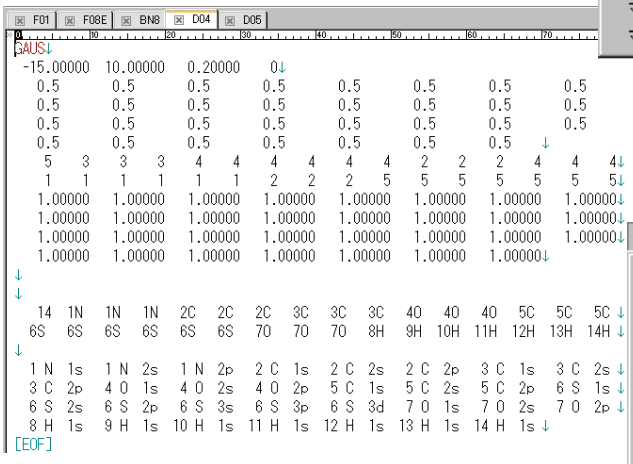


L04 →

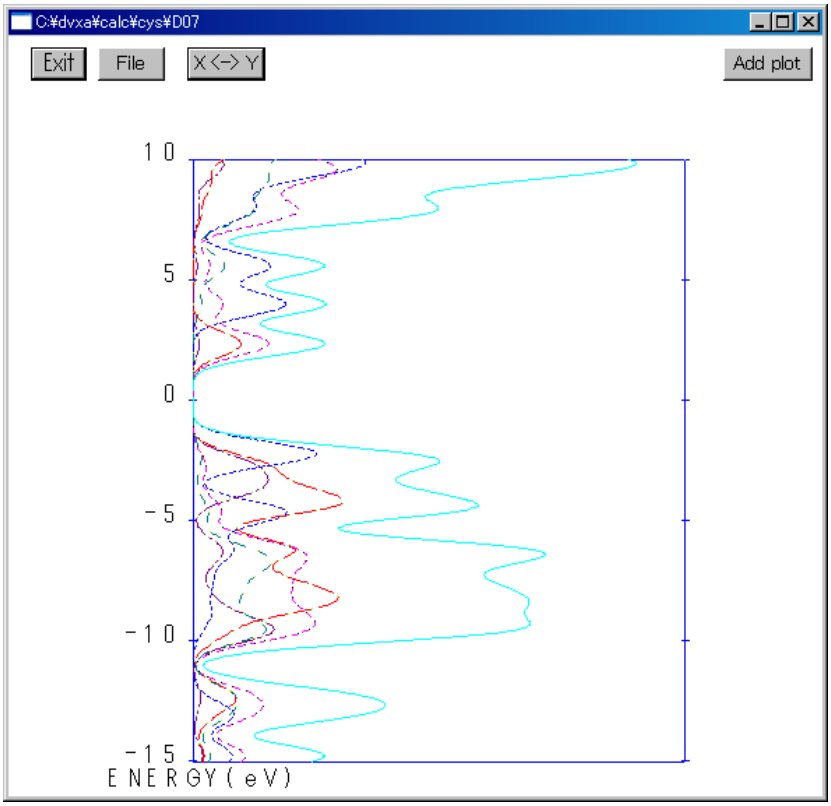


25. メニューバーのマクロ(M)－グラフデータ－**【MAKED04】**ボタンを押すだけで，自動的に **D04** および **D05** が準備されます．
D04 および **D05** は必要に応じて編集作業を行い，上書き保存してください．
メニューバーのマクロ(M)－グラフデータ－**【DOS】**ボタンをクリックしますと，プログラム **DOS** が実行され，自動的に計算結果ファイル **D07** および **D07S** がプログラム **DVPLOT** に引き渡されて，下図のような状態密度曲線が自動的に描画・画面表示されます．

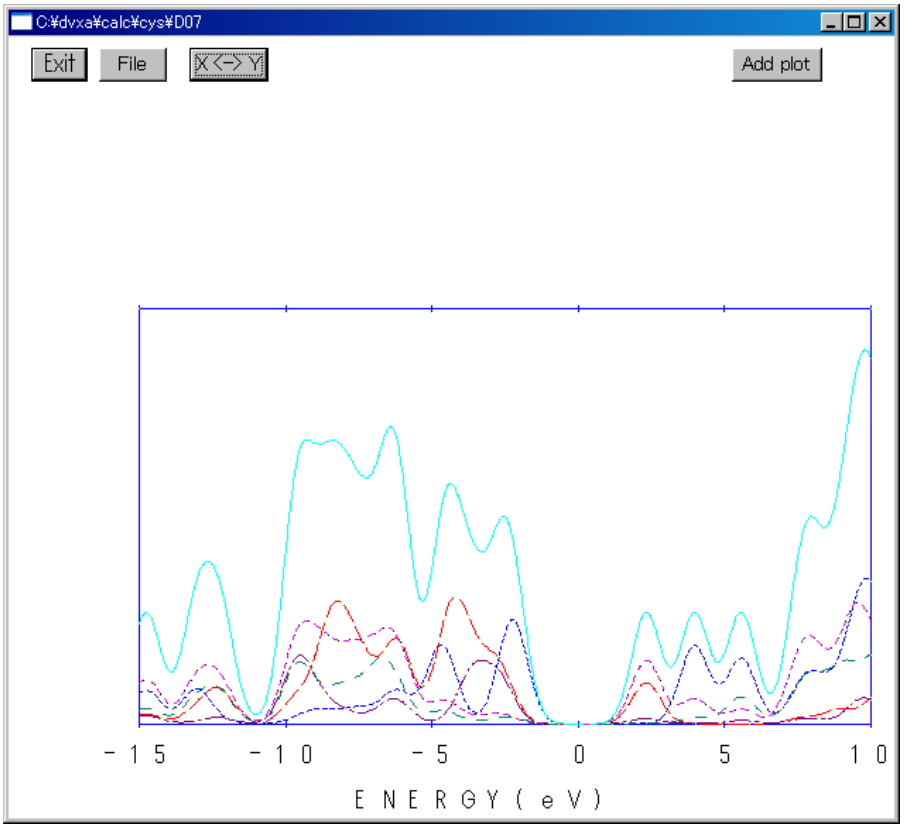




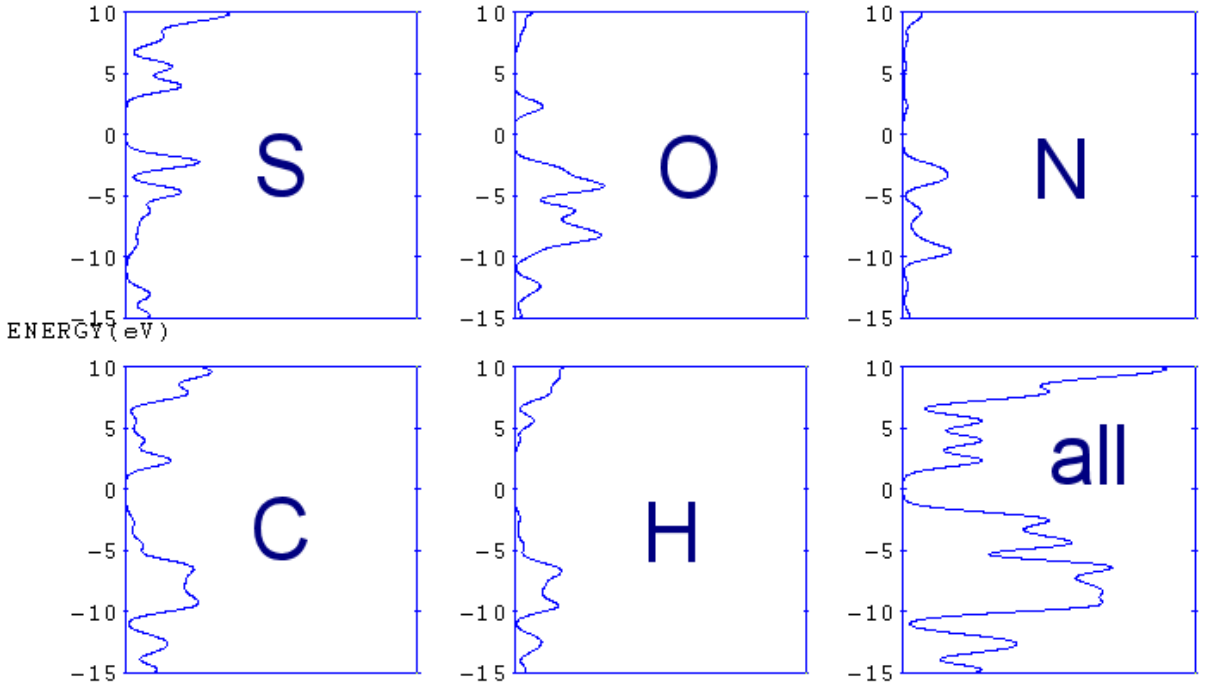
ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境には，本支援環境向けに大阪大学の水野正隆氏に作成していただいた新版のプログラム **DVPLOT** が搭載されています．書籍「はじめての電子状態計算」添付 CD–ROM に同梱されているプログラム **DVPLOT** からはかなりの進化を遂げた新しい機能を有しています．



読み込むファイル名を引数として指定できるようになったことが一点，あとは右図を見ていただければ分かるように，Ｘ軸とＹ軸を入れ替えて描画する機能（従来の **DV PLOTH** の機能に該当）や，Add plot ボタンを押すことにより，複数のグラフを比較表示できるようにもなりました．また従来の **DVPLOTS** の機能も内蔵しています．



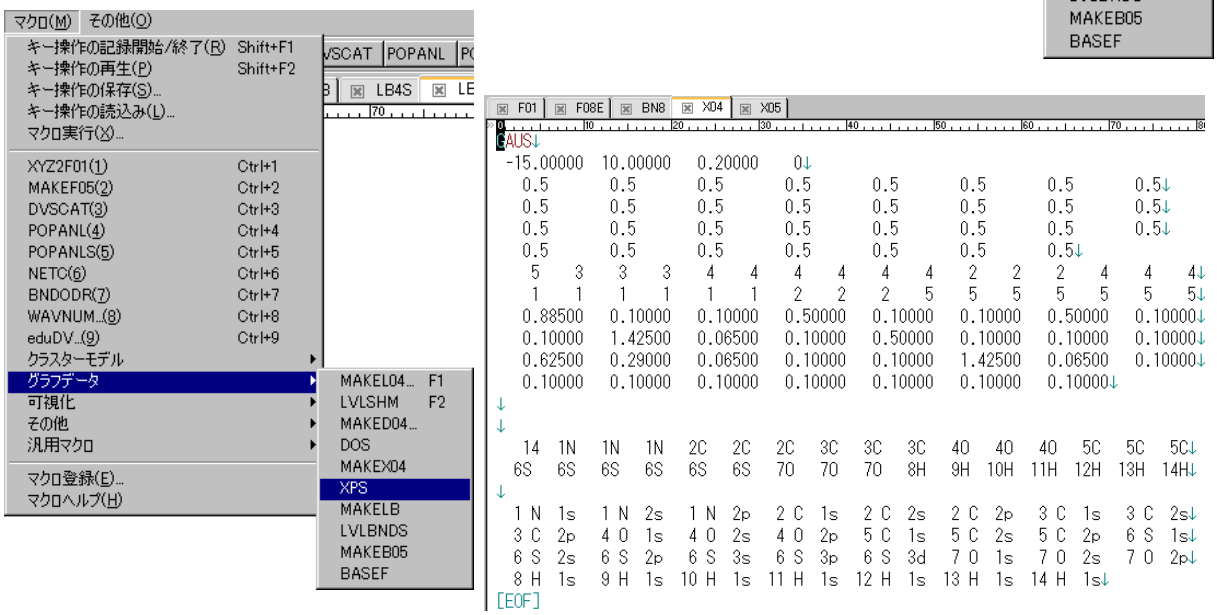
Ｘ軸とＹ軸を入れ替えてプロットした場面（上図）



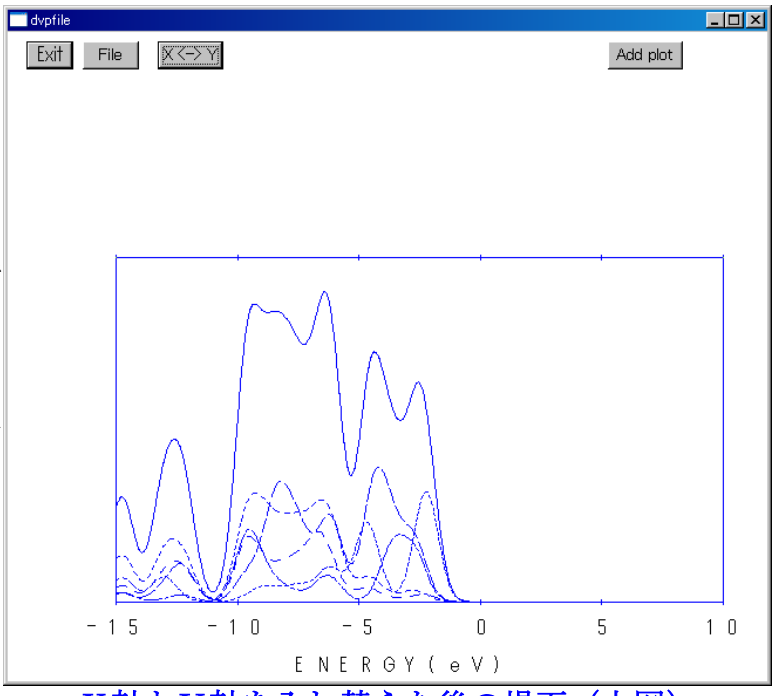
D07S をプロットした場面（上図）

26. メニューバーのマクロ(M)－グラフデーター**【MAKEX04】**ボタンを押すだけで，自動的に **X04** および **X05** が準備されます．**X04** および **X05** は必要に応じて編集作業を行い，上書き保存してください．

メニューバーのマクロ(M)－グラフデーター**【XPS】**ボタンをクリックしますと，プログラム **XPS** が実行され，自動的に計算結果ファイル **X07** および **X07S** がプログラム **DVPLOT** に引き渡されて，次ページ頁のようなX線光電子スペクトルが自動的にプロットされます．

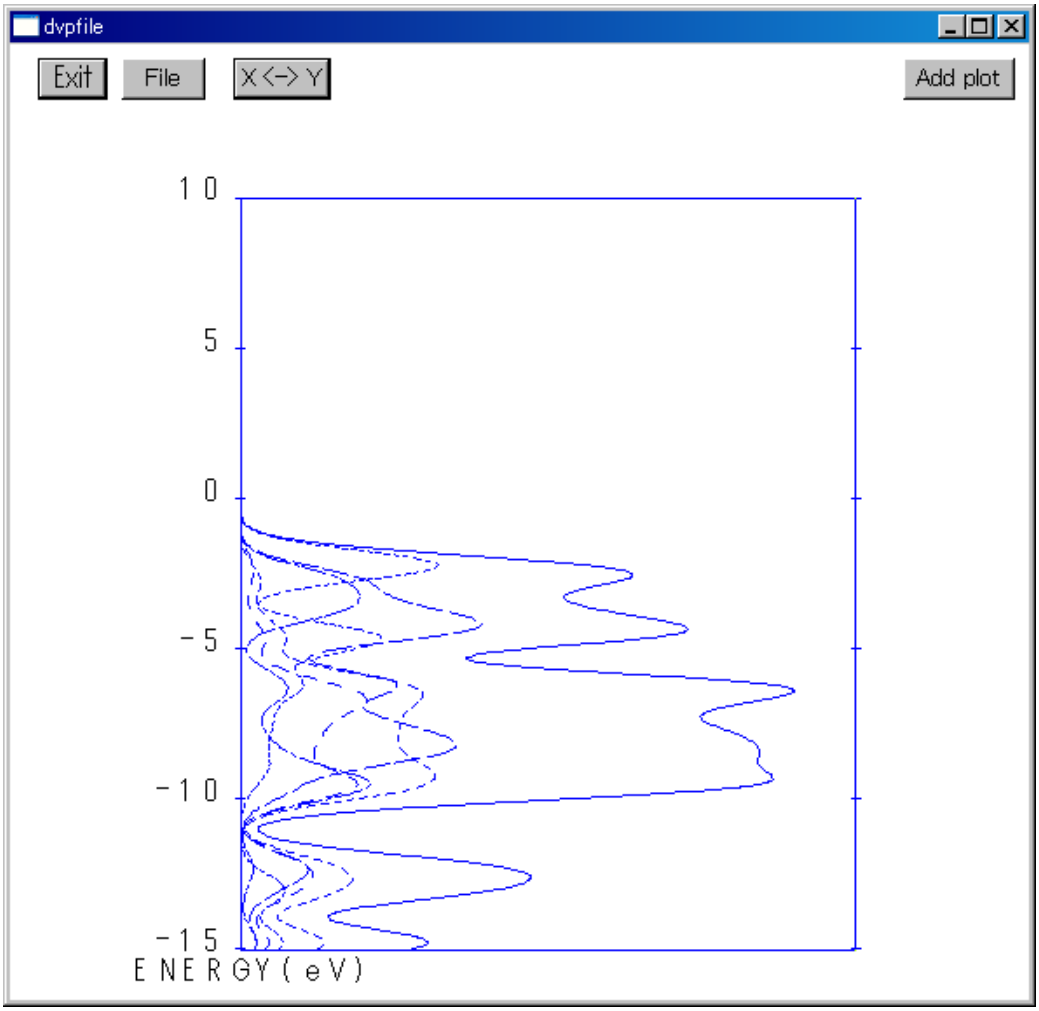


X04 および **X05** は **D04** および **D05** とほぼ同じ書式です．ただ **X04** では各原子軌道の光イオン化断面積の値をその原子軌道に入りうる電子数で割った数字を入力する箇所があります．前頁の **X04** ではスコフィールドによる Mg-Kαによる光イオン化断面積の値(電子 1 個あたりの値)を用いました．また **XPS** では **X04** の 1 行目を GAUS とすることにより，占有軌道のみの状態密度をガウス関数で描きます．**X04** の 1 行目を AGAU とすれば非占有軌道のみの状態密度をガウス関数で描くことができます．

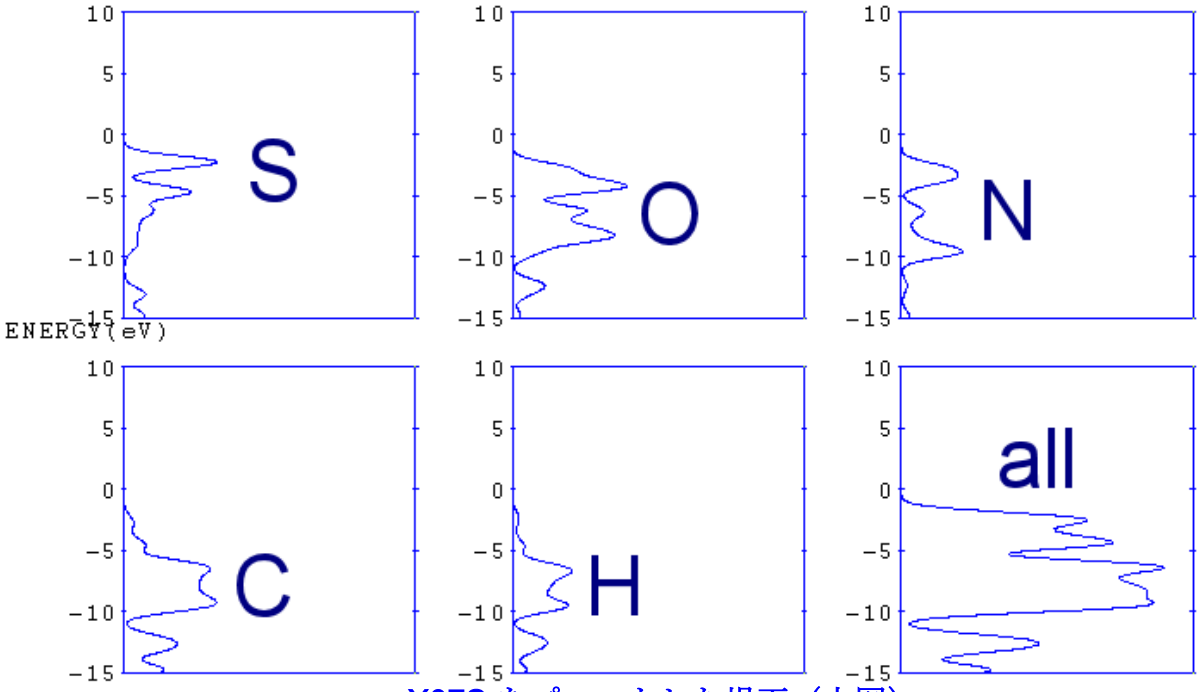


Ｘ軸とＹ軸を入れ替えた後の場面（上図）

ローレンツ関数で描く場合は，占有軌道のみの場合は LORE，非占有軌道のみの場合は ALOR と指定することにより目的のスペクトルを描くことができます．



Ｘ軸とＹ軸を入れ替える前の場面（上図）

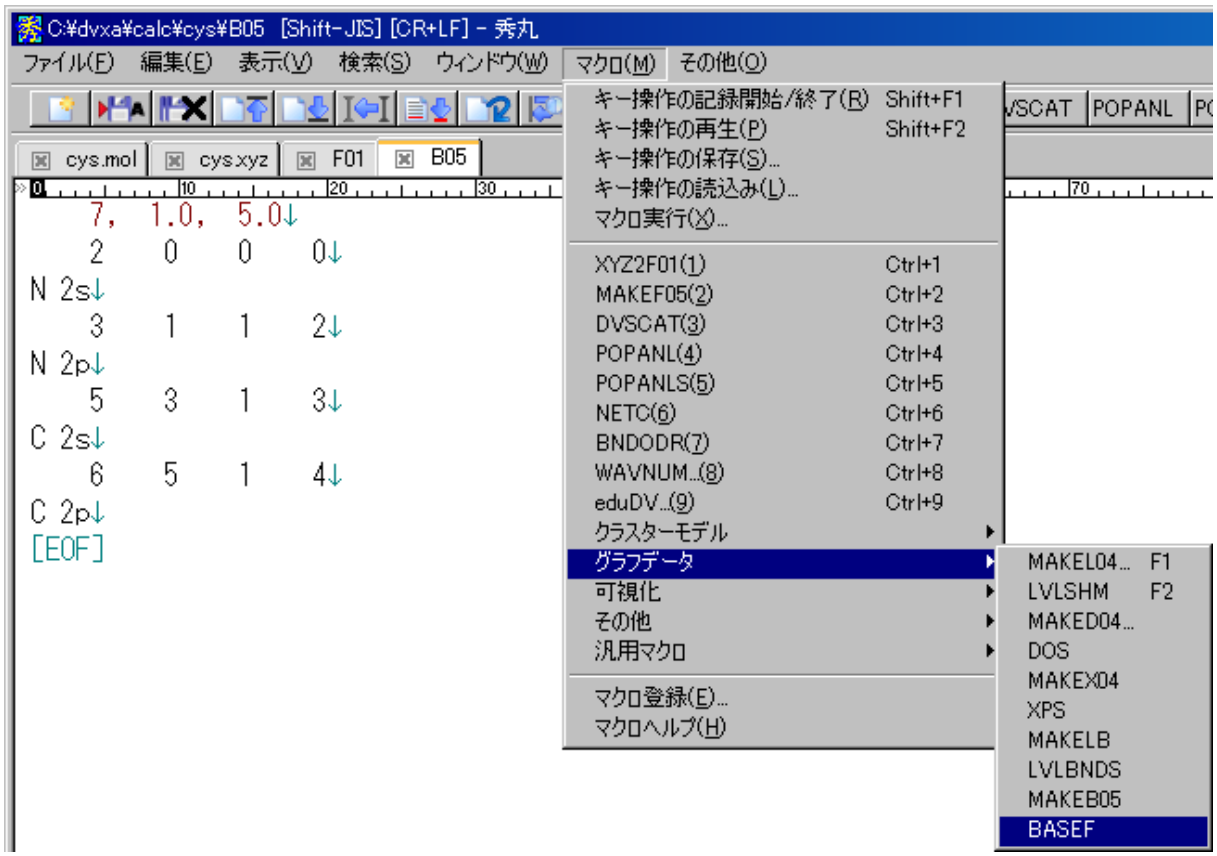


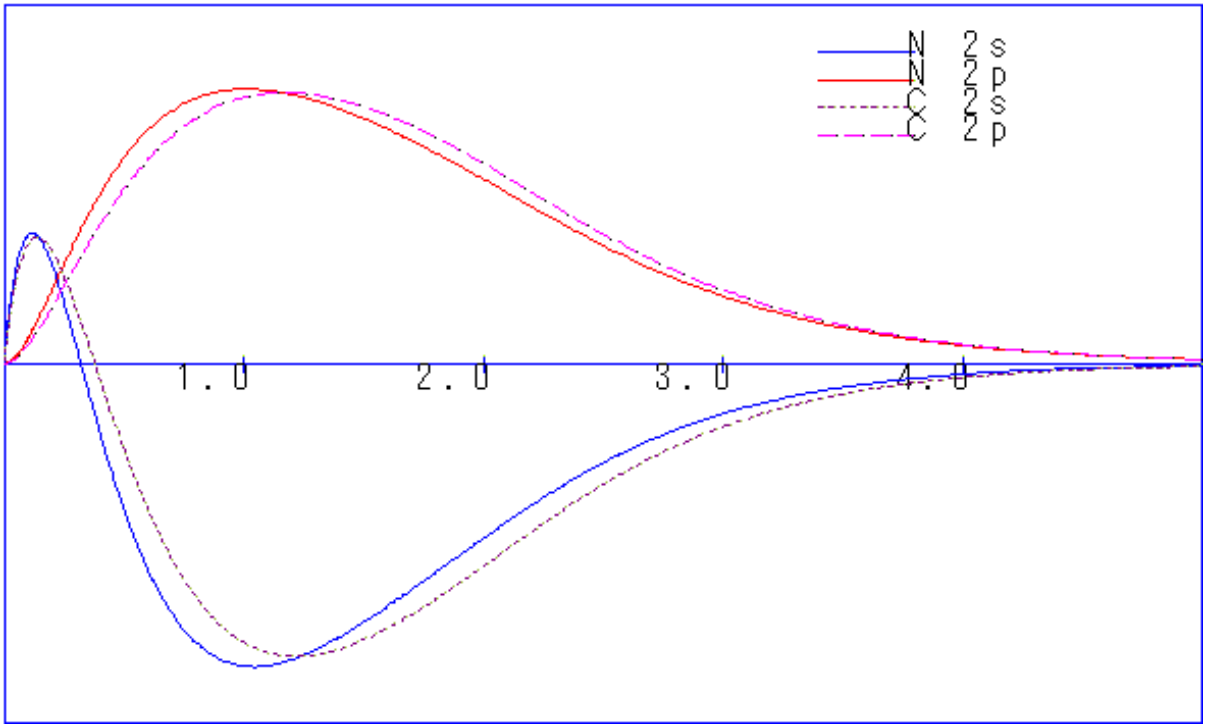
X07S をプロットした場面（上図）

27. メニューバーのマクロ(M)－グラフデータ－【MAKEB05】ボタンを押すだけで，自動的に B05 が準備されます．B05 は必要に応じて編集作業を行い，上書き保存してください．（書籍：はじめての電子状態計算の説明を参照しながら，編集作業をしてください）

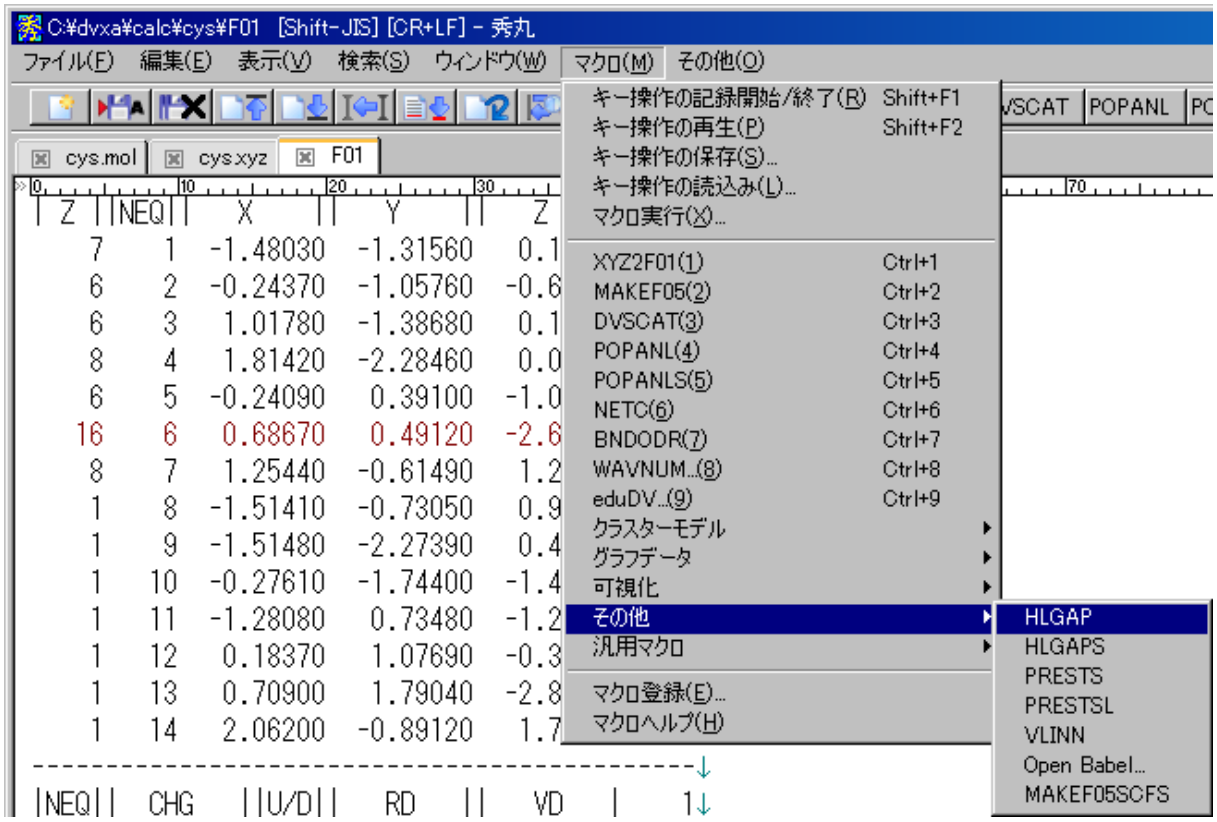
メニューバーのマクロ(M)－グラフデータ－【BASEF】ボタンをクリックしますと，プログラム BASEF が実行され，自動的に計算結果ファイル B07 がプログラム DVPLOT に引き渡されて，次ページのような，**DV–Xα 分子軌道計算法**でセルフコンシステントな繰り返し計算で最適化された原子基底関数の動径部分が自動的にプロット・画面表示されます．

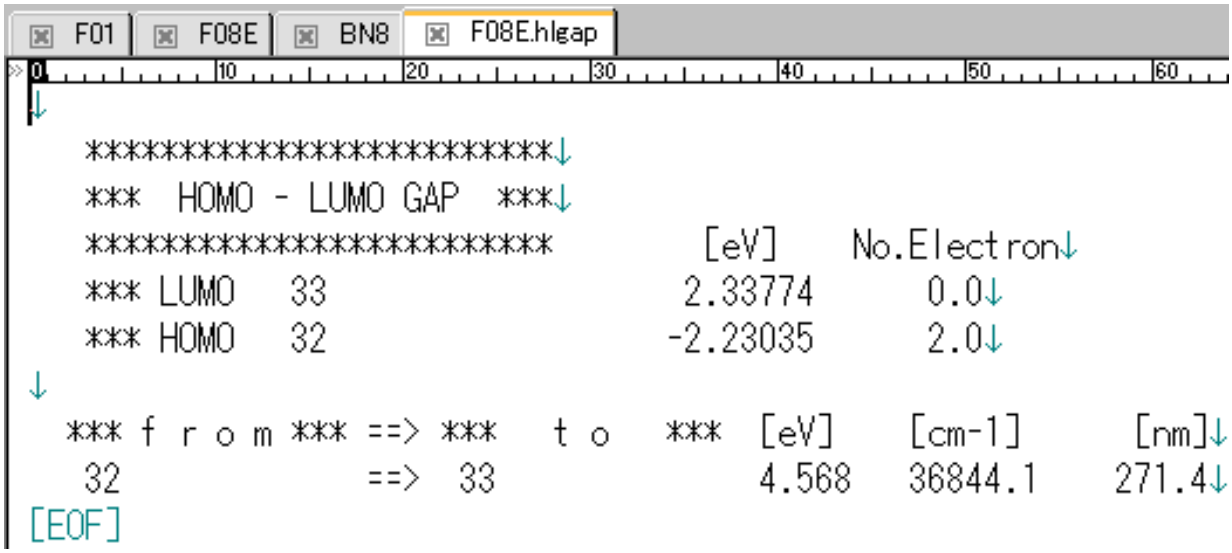
DV–Xα 分子軌道計算法では，原子積分の際の数学的な制約を受けないので，LCAO の基底関数としては最適な原子軌道関数（数値関数）を用いることができます．だからこそ，セルフコンシステントチャージになるまで繰り返し計算されて最適化された最終的な原子軌道関数（基底関数）がどのような形状になったのかを目視する作業は重要です．**DV–Xα 分子軌道計算**が終了（収束）した後には，**BASEF** で各原子の特に HOMO-LUMO 近傍に関与している原子軌道関数（基底関数）の動径部分をプロットしてその形状を目視することをお勧めします．特に **F05** の 3 行目左端 A4 フォーマット(Fortran77 の書式に関する文法で A4 は文字型変数で半角 4 文字分という意味)の変数を“**SCFS**”とした SCAT 計算（本冊子の 142-146 頁を参照）を行った場合は，隣接する原子の電子も感じながらポテンシャルが作成され，それを元に原子基底関数がセルフコンシステントチャージになるまで最適化されますので，最適化された原子基底関数がおかしな形になっていないか，人間が目視して確認する作業は極めて重要です．


C:¥dvxa¥calc¥cys¥B05 [Shift-JIS] [CR+LF] - 秀丸
ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 検索(S) ウィンドウ(W) マクロ(M) その他(O)
cys.mol
cys.xyz
F01
B05
7, 1.0, 5.0↓
2 0 0 0↓
N 2s↓
3 1 1 2↓
N 2p↓
5 3 1 3↓
C 2s↓
6 5 1 4↓
C 2p↓
[EOF]
キー操作の記録開始/終了(R) Shift+F1
キー操作の再生(P) Shift+F2
キー操作の保存(S)...
キー操作の読込み(L)...
マクロ実行(X)...
XYZ2F01(1) Ctrl+1
MAKEF05(2) Ctrl+2
DVSCAT(3) Ctrl+3
POPANL(4) Ctrl+4
POPANLS(5) Ctrl+5
NETC(6) Ctrl+6
BNDODR(7) Ctrl+7
WAVNUM...(8) Ctrl+8
eduDV...(9) Ctrl+9
クラスターモデル
グラフデータ
可視化
その他
汎用マクロ
マクロ登録(E)...
マクロヘルプ(H)
MAKEL04... F1
LVLSHM F2
MAKED04...
DOS
MAKEX04
XPS
MAKELB
LVLBNDS
MAKEB05
BASEF

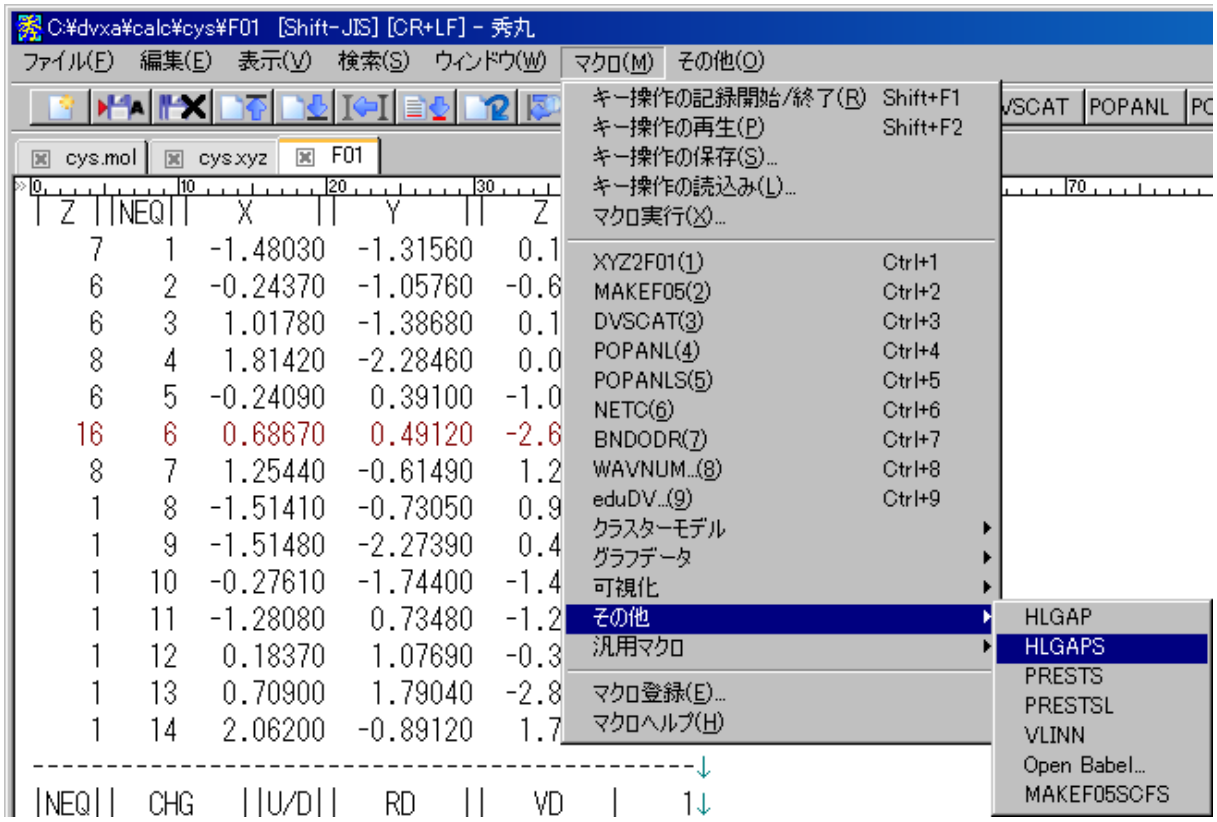

N 2 s
N 2 p
C 2 s
C 2 p
1.0
2.0
3.0
4.0

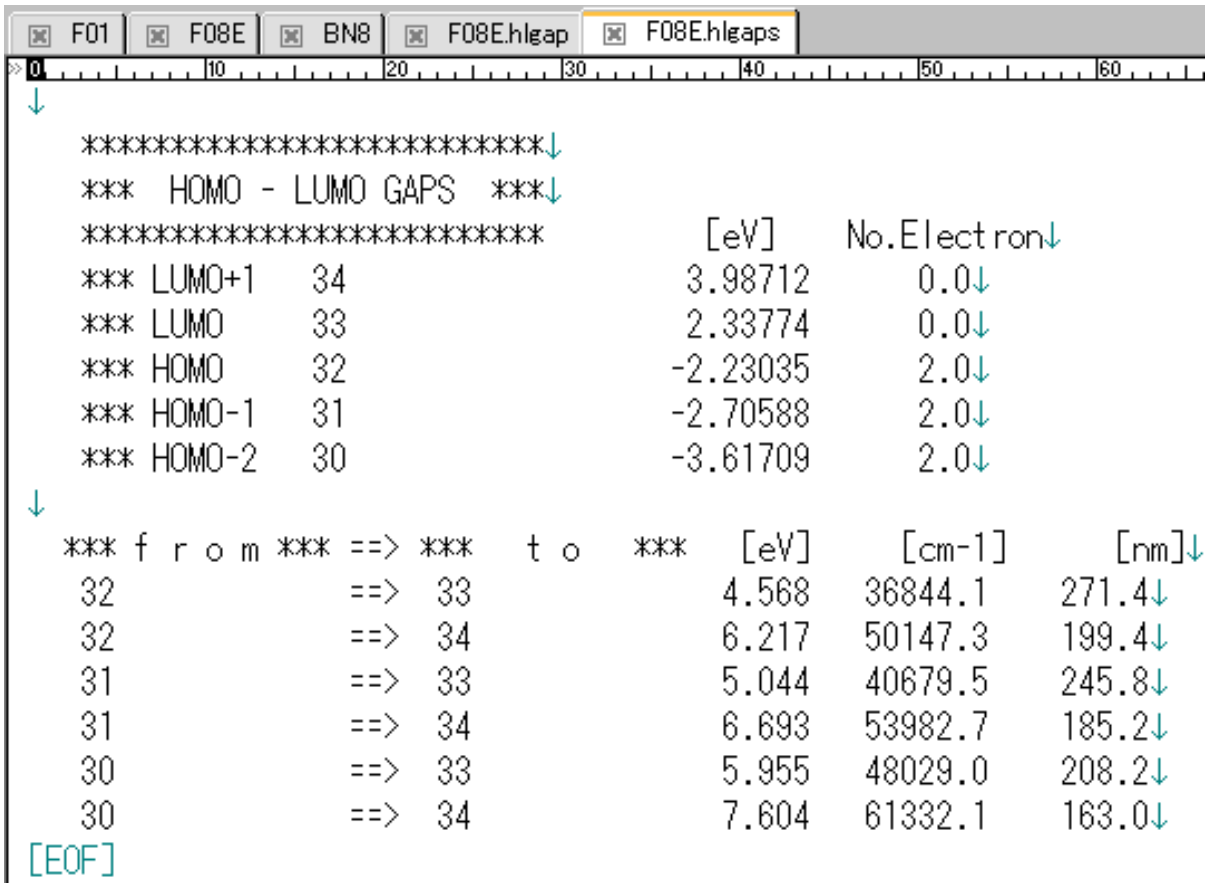
28. メニューバーのマクロ(M)－その他－**【HLGAP】**ボタンを押すと，HOMO と LUMO のエネルギー間隔を計算し，波数 cm^{-1}，波長 nm 単位に変換して出力されます.





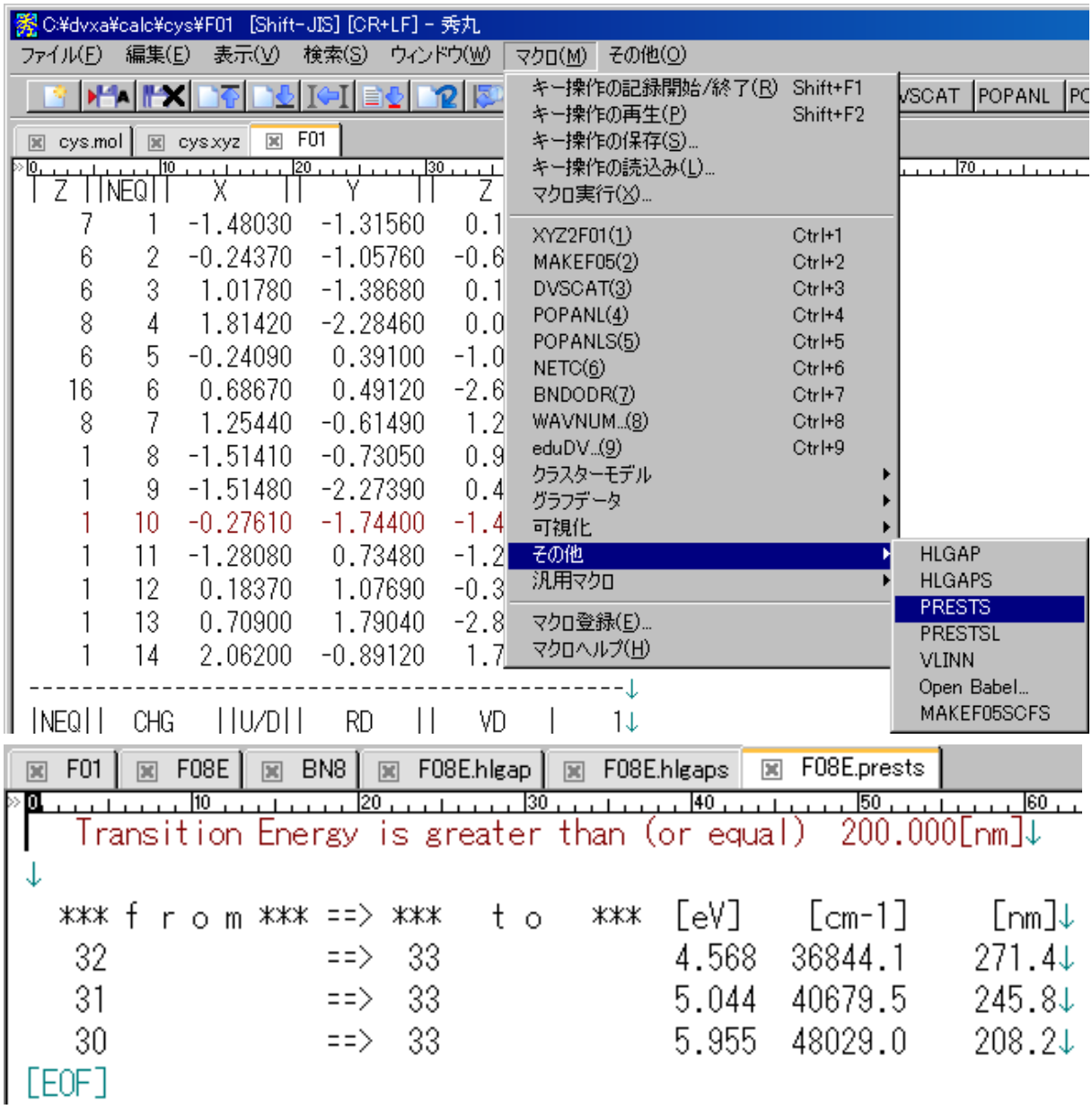
29. メニューバーのマクロ(M)－その他－**【HLGAPS】**ボタンを押すと，HOMO–LUMO 近傍の占有軌道と空軌道のエネルギー間隔を計算し，波数 cm^{-1}，波長 nm 単位に変換して出力されます．



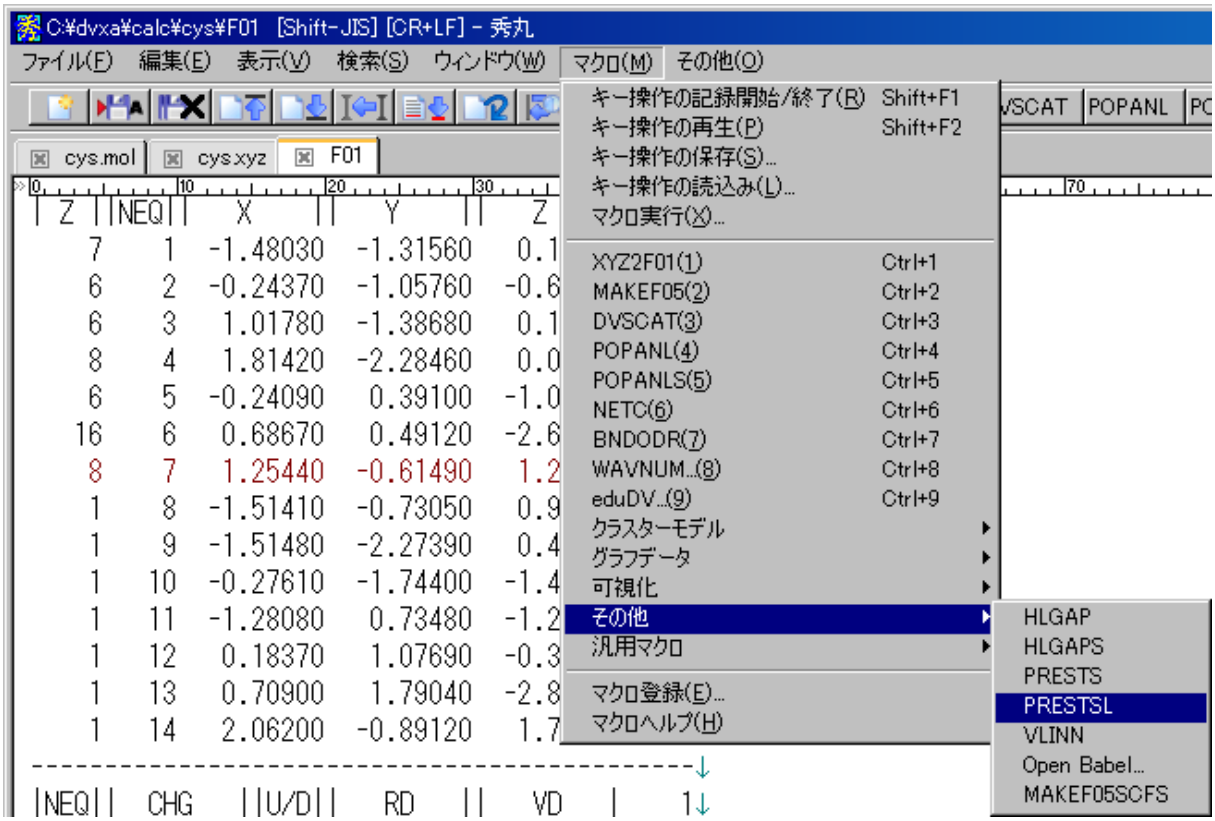


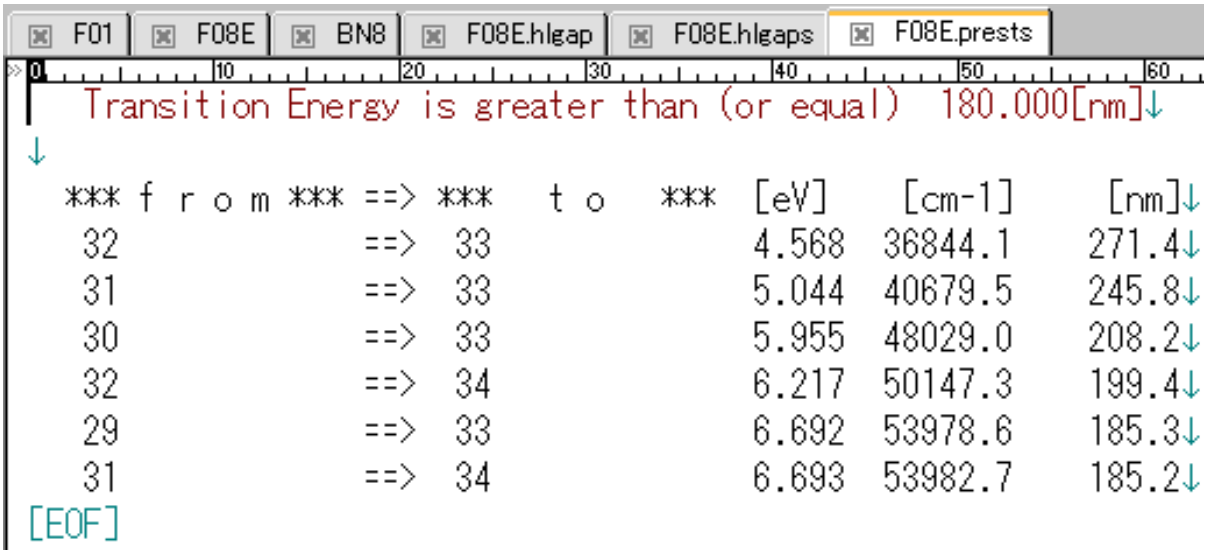
30. メニューバーのマクロ(M)－その他－**【PRESTS】**ボタンを押すと，HOMO–LUMO 近傍の占有軌道と空軌道のエネルギー間隔を計算し，**波長 200 nm より長波長の組み合わせ**について長波長側から短波長側へと並び替えた後，波数 cm^{-1}，波長 nm 単位に変換して出力されます．

遷移の可能性のある組み合わせ（電子の入っている分子軌道から電子の入っていない分子軌道への遷移の組み合わせ）をすべて計算し，遷移エネルギーの大きい順に並び替え，化学の実験室での分光光度計で測定する吸収スペクトル（電子スペクトル）で遷移エネルギー（グラフの横軸）の単位として使われる波長(nm)に変換して**200nm より長波長の組み合わせ**のみ出力してくれるので，**より精度の高い遷移エネルギーを計算するときに用いる Slater Transition State の計算**をする前に実行すると便利なプログラムです．**Pre-S**later **T**ransition **S**tate より **PRESTS** と名付けました（1992 年 1 月当時 D1 の岡山理大・坂根が作成）．ただし電子が中途半端に入っている分子軌道（２個まで入ることができるのに１個しか入っていない分子軌道，４個まで入ることができる二重縮退分子軌道に１個～３個の電子が入っている場合など）への遷移の組は計算されませんので予めご注意下さい．そのような場合，**PRESTS** は **F08E** を読み込んで計算しておりますので，**F08E** を編集し，中途半端に電子の入っている HOMO の電子数を**一時的にゼロにする**ことにより中途半端に電子の入っている HOMO への遷移の組み合わせも計算することが可能です（**計算後，F08E を元に戻すことを忘れないで**ください）．**Slater Transition State** の計算方法については**http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/STS.html**に詳しく解説してあります．

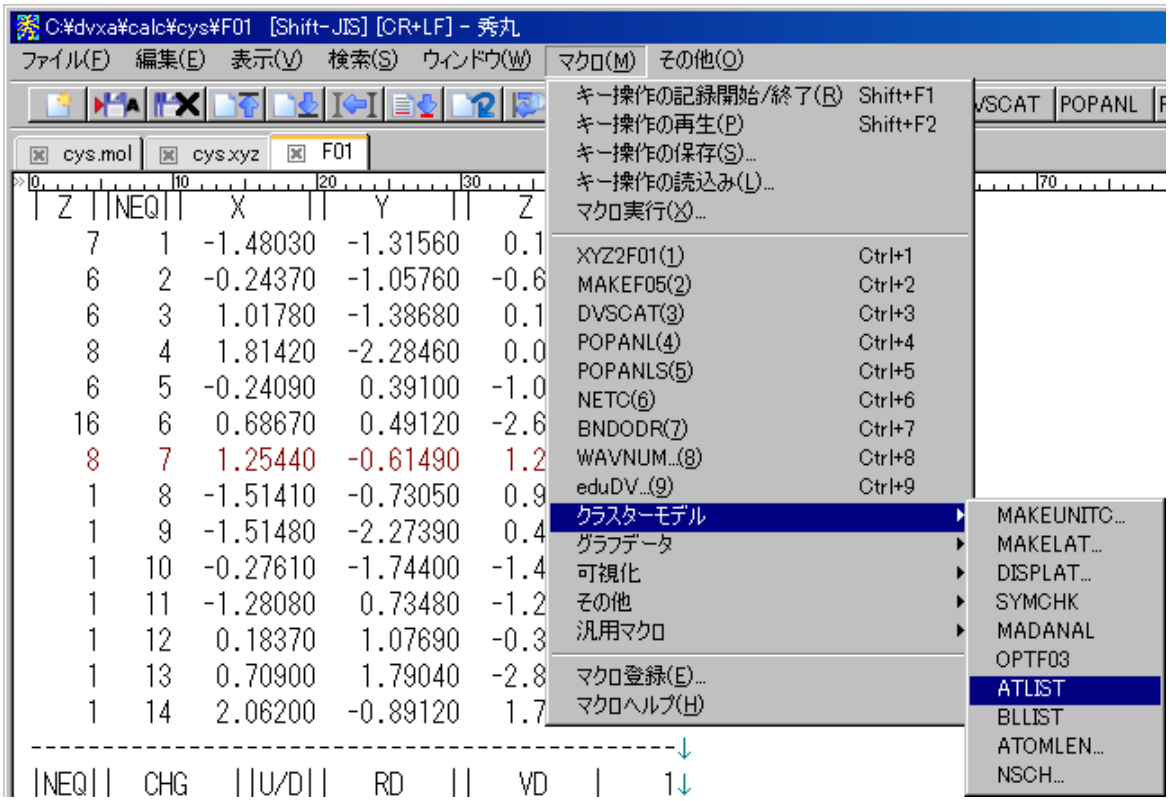


31. メニューバーのマクロ(M)－その他－**【PRESTSL】**ボタンを押すと，HOMO–LUMO 近傍の占有軌道と空軌道のエネルギー間隔を計算し，**波長 180 nm より長波長の組み合わせ**について長波長側から短波長側へと並び替えた後，波数 cm^{-1}，波長 nm 単位に変換して出力されます．

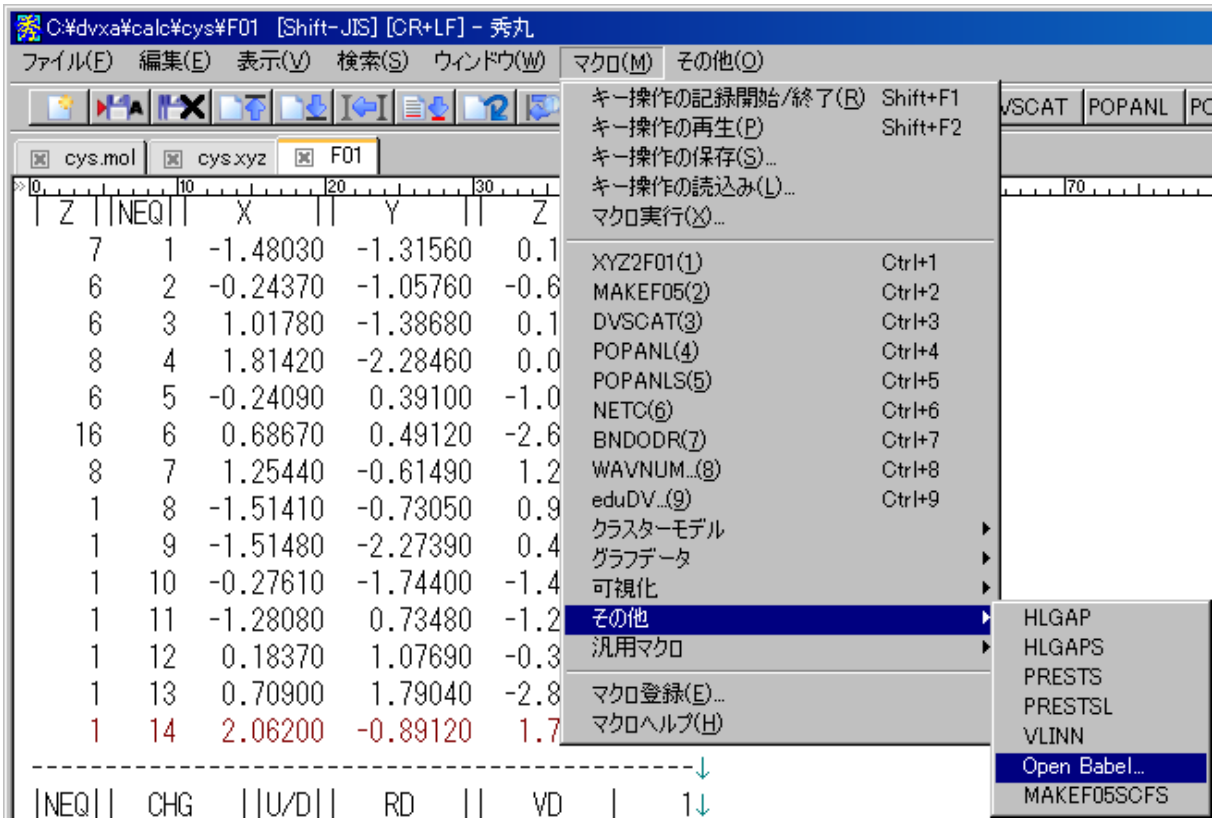




その他，メニューバーのマクロ(M)－クラスターモデルには，結晶のデータからクラスターモデルを作る **DISPLAT** プログラム群（**MAKEUNITC…**，**MAKELAT…**，**DISPLAT…**），**SYMCHK**，**MADANAL**，**OPTF03**，**ATLIST**，**BLLIST**，**ATOMLEN…**，**NSCH…**が現在登録されています．



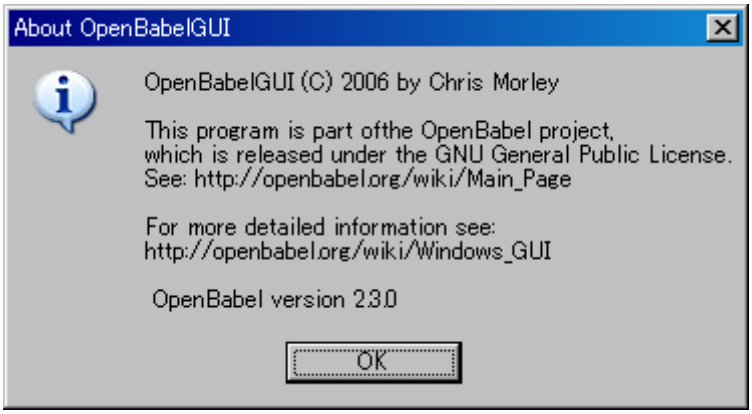
また，メニューバーのマクロ(M)－その他には，構造ファイル変換ユーティリティ **Open Babel** 用 GUI（**Open Babel GUI**）が登録されており，必要に応じて起動することができます．

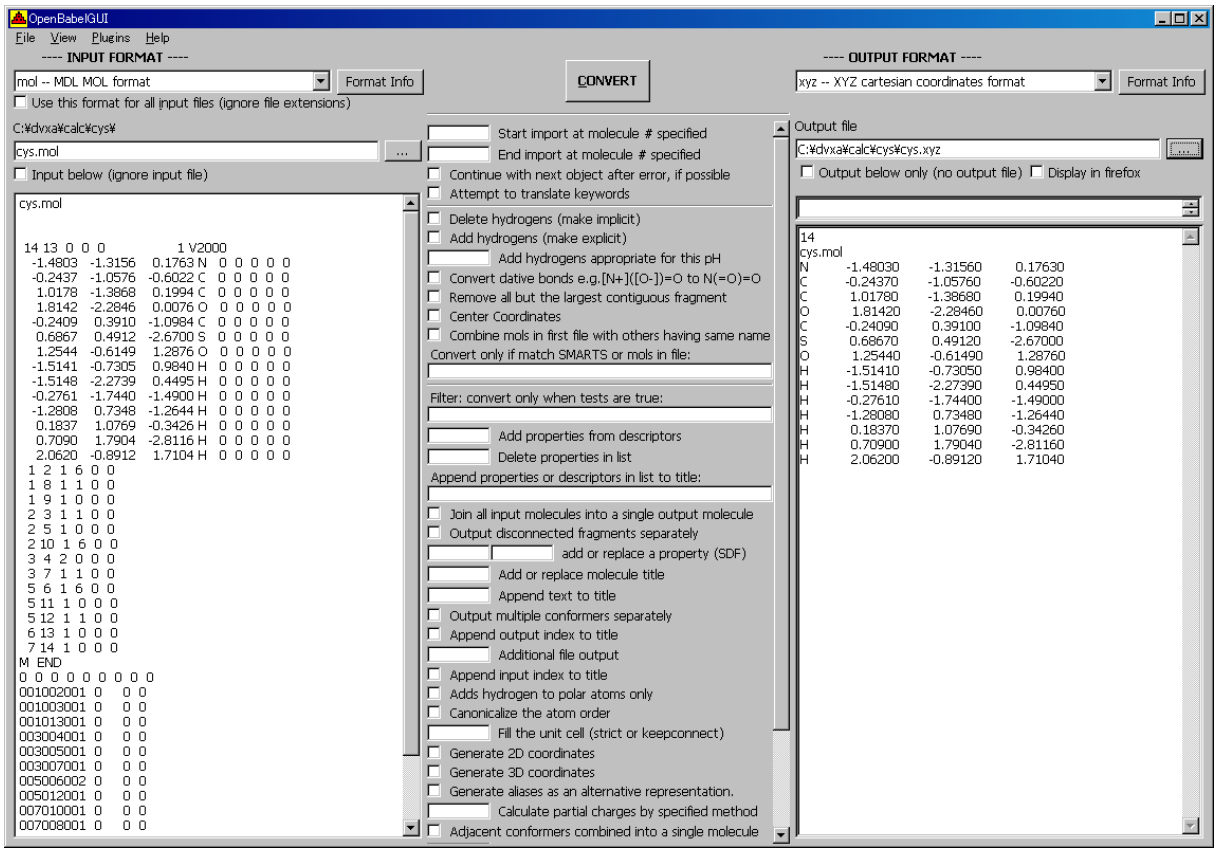


構造ファイル変換ユーティリティ **Open Babel** 用 GUI（**Open Babel GUI**）の Windows 版は，現在 Version 2.3.0 です．

http://openbabel.sourceforge.net/wiki/Category:Formats

によりますと，現在 **Open Babel** は 98 種類もの書式に対応しており，様々な書式の座標ファイルから出発して，まずは **Open Babel** により三次元統合可視化システム **VESTA** で読み込み可能な書式に座標ファイルを変換することによって，前述の手順通り，**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**によって **DV–*Xα* 分子軌道計算**を容易に行うことができます．





Open Babel については**http://openbabel.org/wiki/Main_Page**を参照してください．日本語での説明は**http://ja.wikipedia.org/wiki/OpenBabel**にあります．

追記：Open Watcom Fortran Version 1.6 でビルドされた新しい(次世代)**DV–*Xα*法計算プログラム**実行ファイル一式（2007 年 9 月 4 日に **DV–*Xα*研究協会**のウェブサイト **www.dvxa.org** で一般公開済）を使った場合は，対称軌道(F25)を用いない計算（結晶学的な比喩で言えば，triclinic, $\mathbf{P_1}$ で計算する分子軌道計算）でも，原子数＝原子種(NEQ)数＝999 原子種まで計算が可能です.

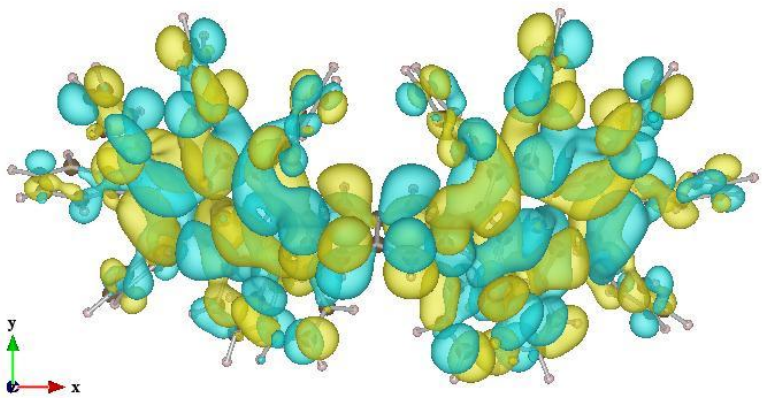
試しに“パソコンで見る動く分子事典”添付 CD-ROM に入っていた **albatrossene**(6l.mol)という原子数 190，原子の種類の数(NEQ)190，原子軌道の数 418，総電子数は 760 個という巨大な有機分子を Windows Vista パソコン上の**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**で計算してみました.

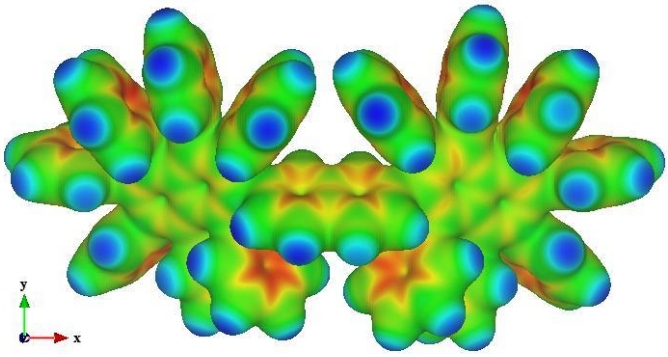
本件，詳しくは岡山理科大学・坂根の以下の URL のブログをご参照下さい.

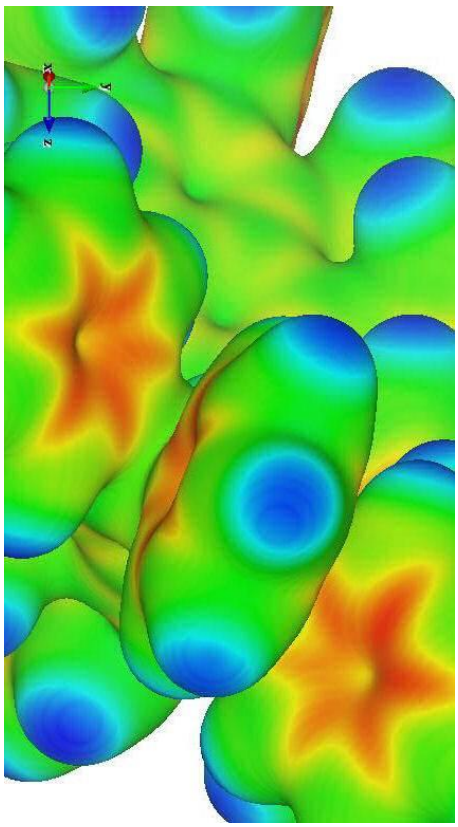
【Windows Vista における，原子数 190 の有機分子“albatrossene”の DV–*Xα* 法分子軌道計算と HOMO の三次元可視化】
http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50155295.html

【Windows Vista における，原子数 190 の有機分子“albatrossene”の DV–*Xα* 法分子軌道計算と LUMO および静電ポテンシャルマップの三次元可視化】
http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50155348.html
をご参照下さい．何の問題もなくしかも驚くほど短時間で，高精度な電子状態が求まりました.

【新公開プログラム紹介および環境構築方法】に関しては以下をご参照下さい.
http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50160415.html

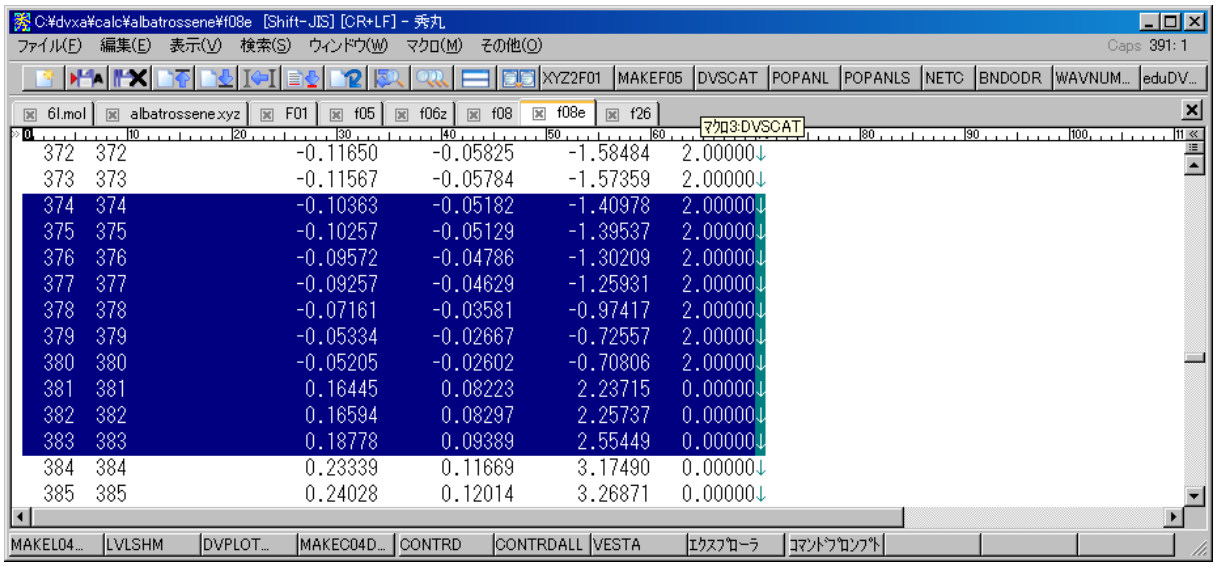






【原子数 190 の有機分子“albatrossene”（$C_{114}H_{76}$）の F05 の先頭部分】

```
    8
  MOLECULAR CALCULATION OF *****          3.50000  -1.00000     1
SCFSQGRN     10   30020000     199999     0     0    -3     0     0.1000000000D-05
  190   190   418   190   190     0
    1  6.0     2  6.0     3  6.0     4  6.0     5  6.0     6  6.0     7  6.0     8  6.0
    9  6.0    10  6.0    11  6.0    12  6.0    13  6.0    14  6.0    15  6.0    16  6.0
   17  6.0    18  6.0    19  6.0    20  6.0    21  6.0    22  6.0    23  6.0    24  6.0
   25  6.0    26  6.0    27  6.0    28  6.0    29  6.0    30  6.0    31  6.0    32  1.0
   33  1.0    34  1.0    35  1.0    36  1.0    37  1.0    38  1.0    39  1.0    40  1.0
   41  1.0    42  1.0    43  6.0    44  1.0    45  1.0    46  1.0    47  1.0    48  1.0
   49  1.0    50  1.0    51  6.0    52  6.0    53  6.0    54  6.0    55  6.0    56  6.0
   57  6.0    58  6.0    59  6.0    60  6.0    61  6.0    62  6.0    63  6.0    64  6.0
   65  6.0    66  6.0    67  6.0    68  6.0    69  6.0    70  6.0    71  6.0    72  6.0
   73  6.0    74  6.0    75  6.0    76  6.0    77  6.0    78  1.0    79  1.0    80  1.0
   81  1.0    82  1.0    83  1.0    84  1.0    85  1.0    86  1.0    87  1.0    88  1.0
   89  1.0    90  1.0    91  1.0    92  1.0    93  1.0    94  1.0    95  1.0    96  1.0
   97  1.0    98  6.0    99  6.0   100  6.0   101  6.0   102  6.0   103  6.0   104  6.0
  105  6.0   106  6.0   107  6.0   108  6.0   109  6.0   110  6.0   111  6.0   112  6.0
  113  6.0   114  6.0   115  6.0   116  6.0   117  6.0   118  6.0   119  6.0   120  6.0
  121  6.0   122  6.0   123  6.0   124  6.0   125  6.0   126  6.0   127  6.0   128  6.0
  129  6.0   130  6.0   131  6.0   132  6.0   133  6.0   134  6.0   135  6.0   136  6.0
  137  6.0   138  6.0   139  6.0   140  6.0   141  6.0   142  6.0   143  6.0   144  6.0
  145  6.0   146  6.0   147  6.0   148  6.0   149  6.0   150  6.0   151  6.0   152  6.0
  153  1.0   154  1.0   155  1.0   156  1.0   157  1.0   158  1.0   159  1.0   160  1.0
  161  1.0   162  1.0   163  1.0   164  1.0   165  1.0   166  1.0   167  1.0   168  1.0
  169  1.0   170  1.0   171  1.0   172  1.0   173  1.0   174  1.0   175  1.0   176  1.0
  177  1.0   178  1.0   179  1.0   180  1.0   181  1.0   182  1.0   183  1.0   184  1.0
  185  1.0   186  1.0   187  1.0   188  1.0   189  1.0   190  1.0
760.00000     0     0   0.00000     0     0   0.00000     0     0   0.00000
```



ＤＶ− Ｘα 法計算支援環境で表示した“albatrossene”の F08E（HOMO− LUMO 近傍）

以下，三次元統合可視化システム **VESTA** で描いた**原子数 190 の有機分子“albatrossene”（$C_{114}H_{76}$）**の図を示します．

図 1．ボール＆スティック
図 2．分子軌道名“383”(LUMO+2)
図 3．分子軌道名“382”(LUMO+1)
図 4．分子軌道名“381”(LUMO)
図 5．分子軌道名“380”(HOMO)
図 6．分子軌道名“379”(HOMO−1)
図 7．分子軌道名“378”(HOMO−2)
図 8．分子軌道名“377”(HOMO−3)
図 9．分子軌道名“376”(HOMO−4)
図 10．分子軌道名“375”(HOMO−5)
図 11．分子軌道名“374”(HOMO−6)
図 12．静電ポテンシャルマップ
図 13. HOMO マップ
図 14. LUMO マップ

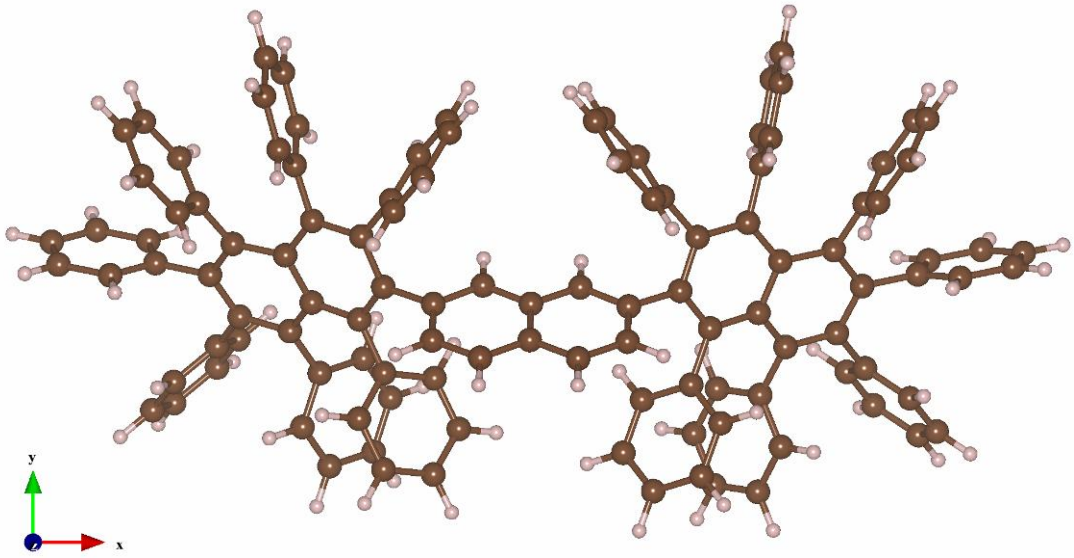


図1. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
ボール&スティック表示

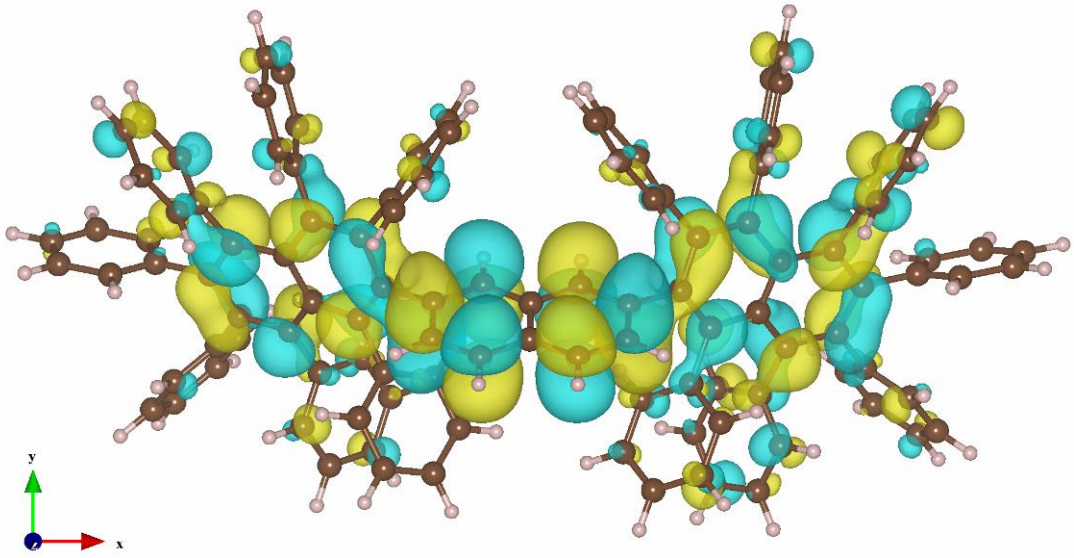


図 2. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
分子軌道“383”(LUMO+2)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

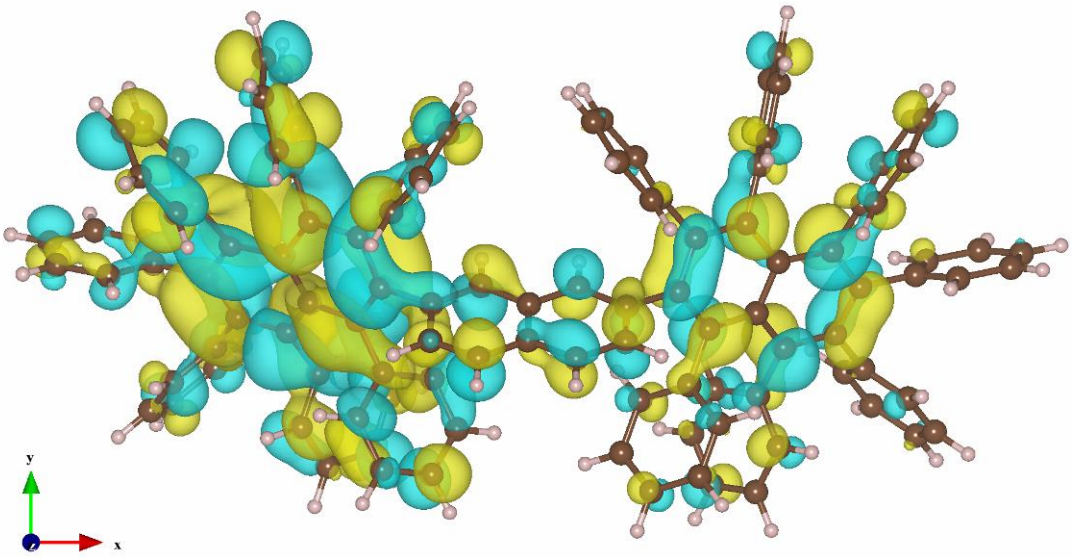


図 3. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“382”(LUMO+1)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

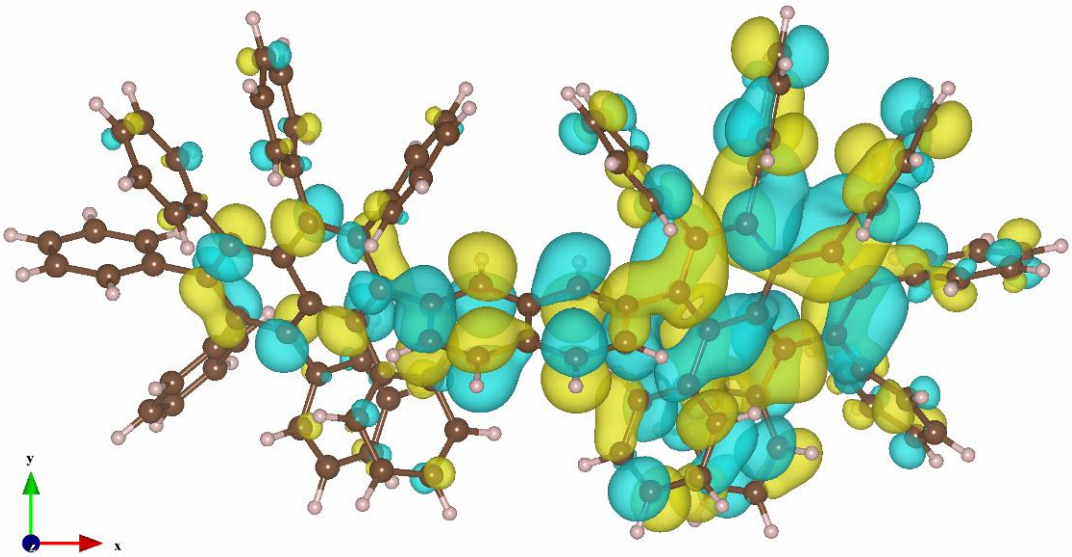


図 4. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“381”(LUMO)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

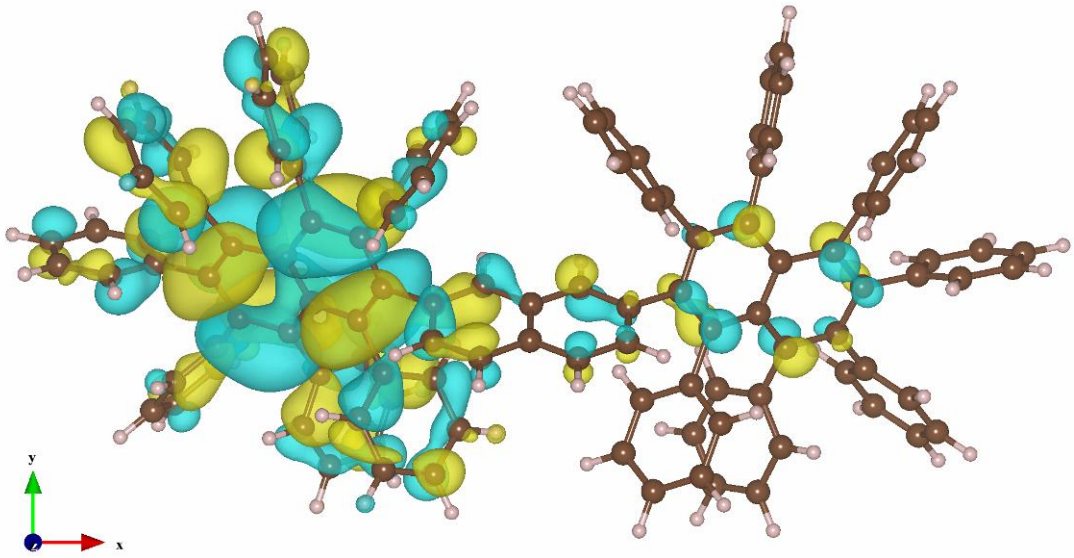


図 5. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“380”(HOMO)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

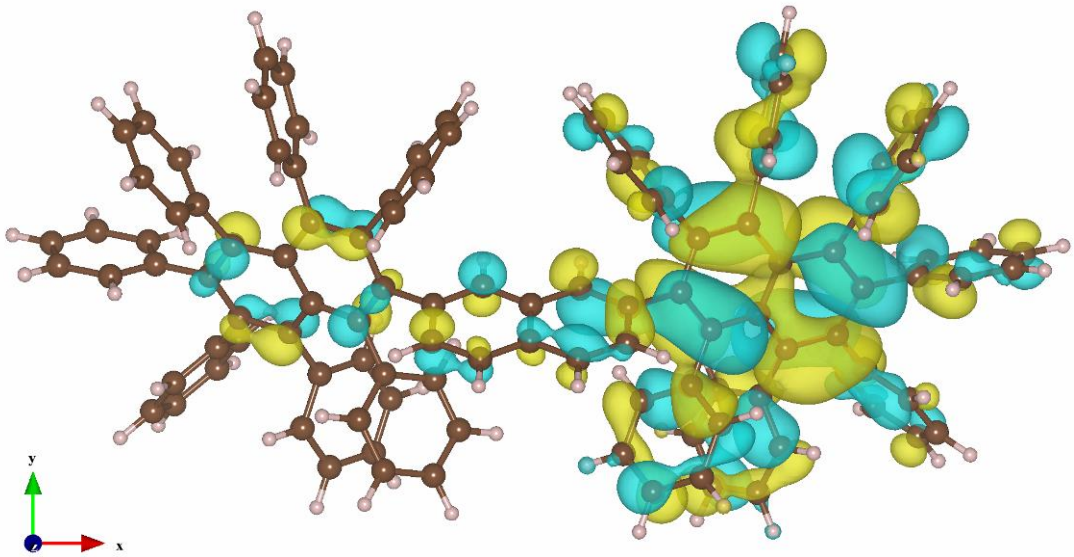


図 6. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“379”(HOMO−1)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

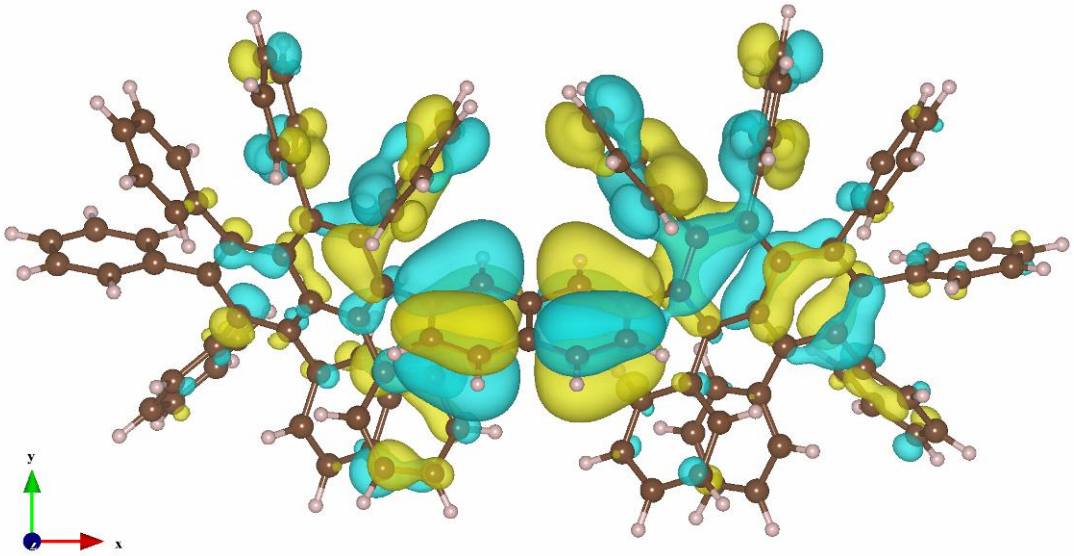


図 7. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“378”(HOMO−2)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

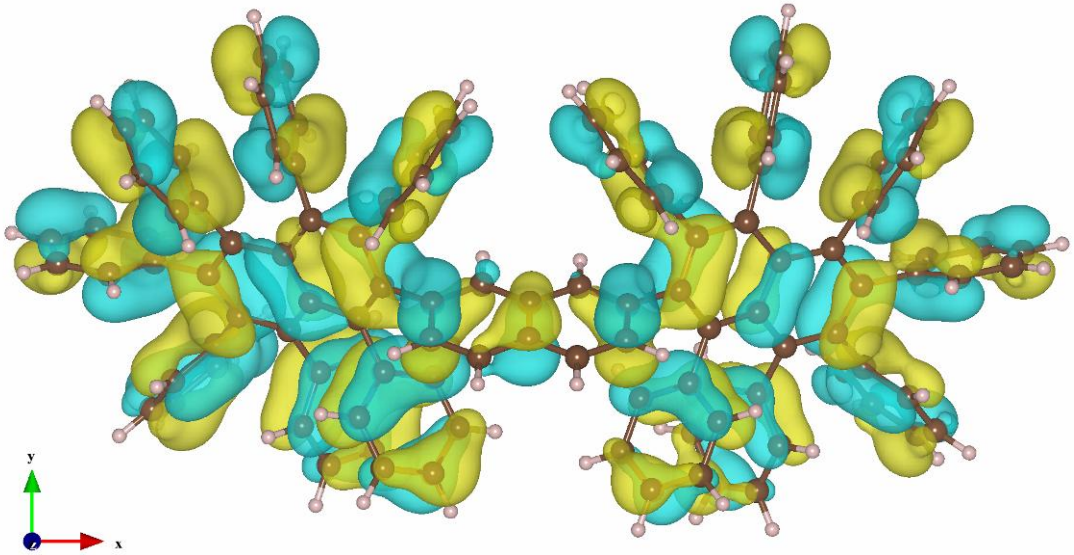


図 8. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“377”(HOMO−3)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

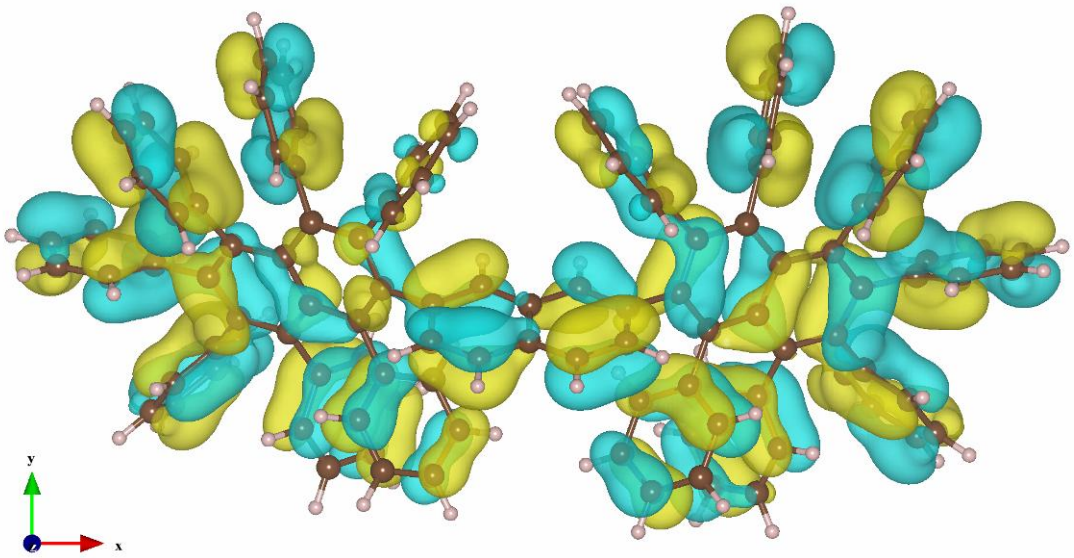


図 9. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“376”(HOMO−4)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

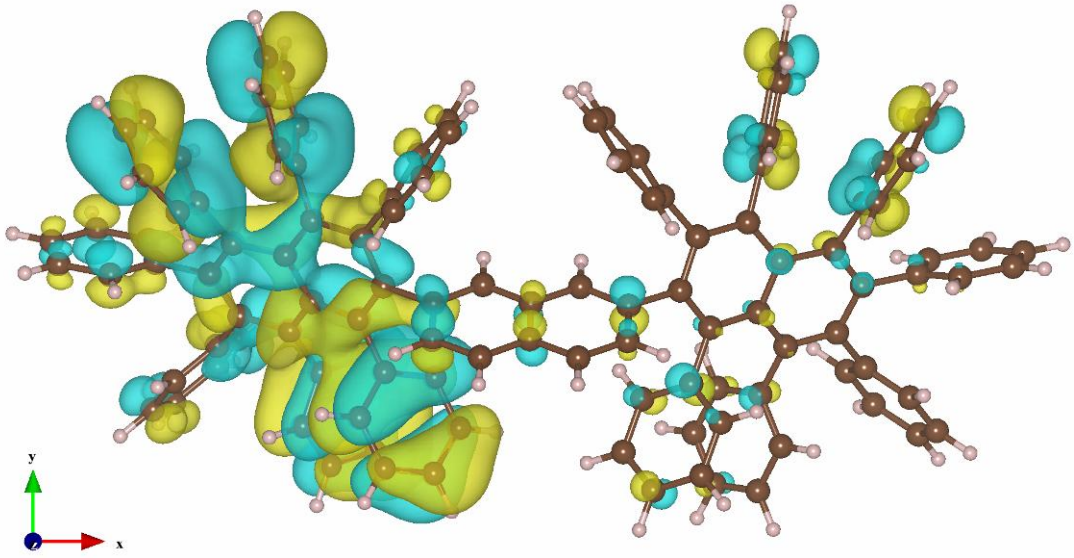


図 10. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の分子軌道“375”(HOMO−5)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

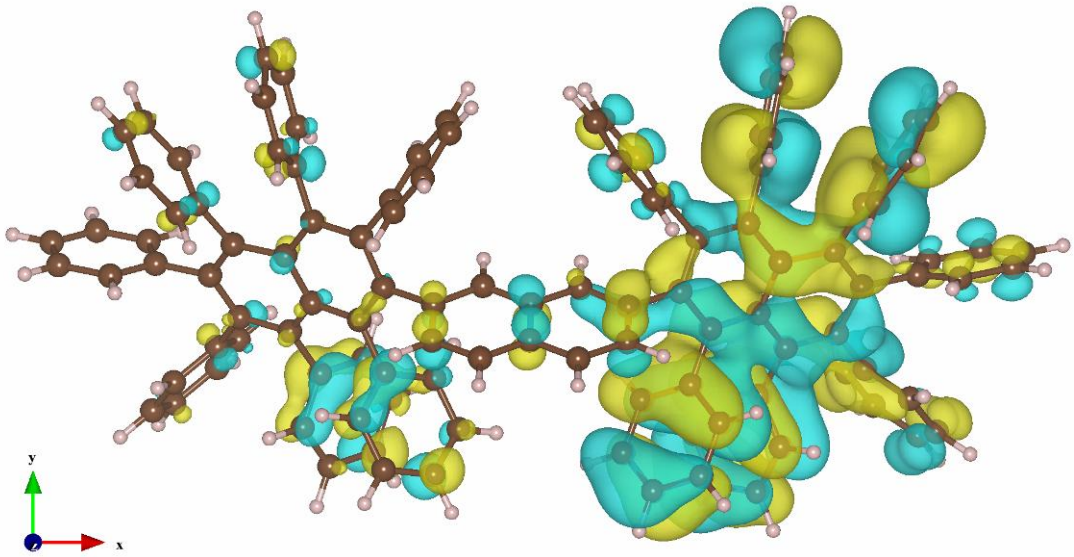


図 11. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
分子軌道“374”(HOMO−6)の等値面表示(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

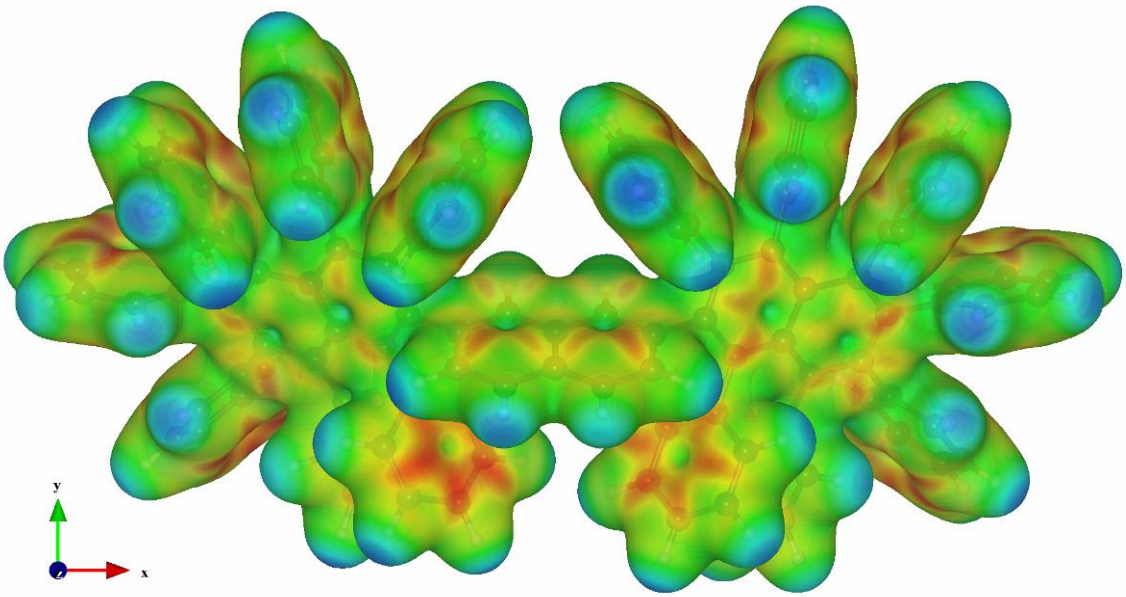


図 12. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
静電ポテンシャルマップ
(等電子密度表面に静電ポテンシャルの大小で彩色を施した図)
(赤色:電子の比較的多い箇所, 青色:電子の比較的少ない箇所)
(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

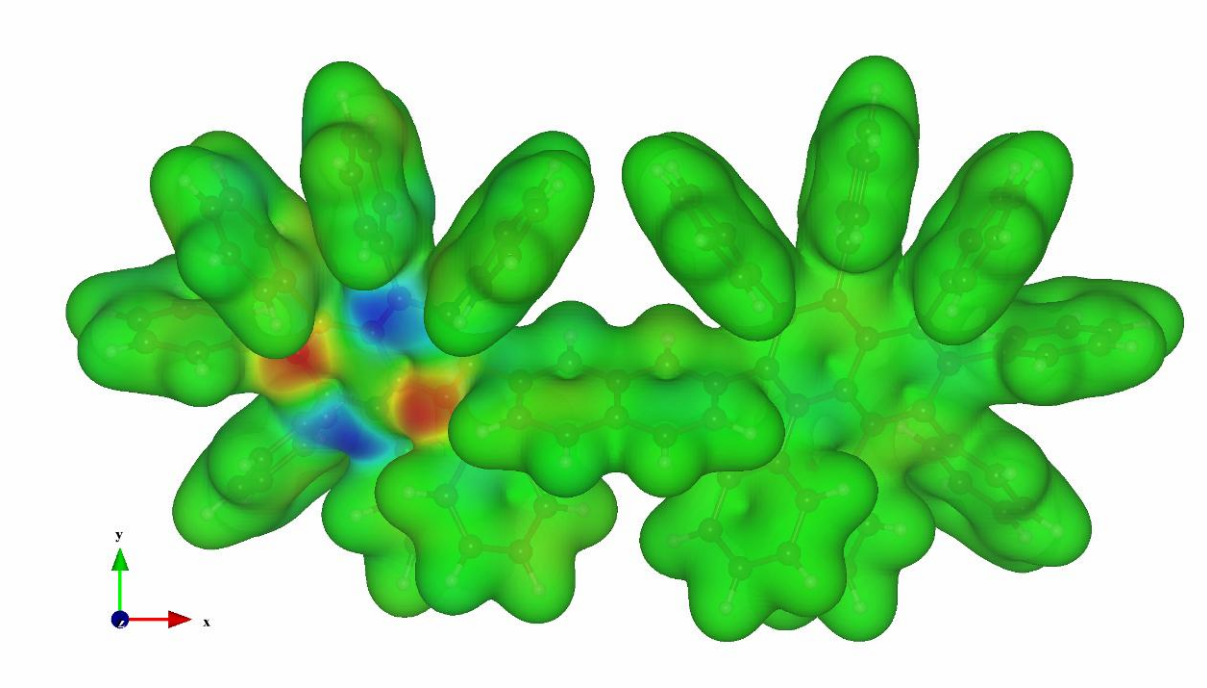


図 13. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
HOMO マップ
(等電子密度表面に HOMO の大小で彩色を施した図)
(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

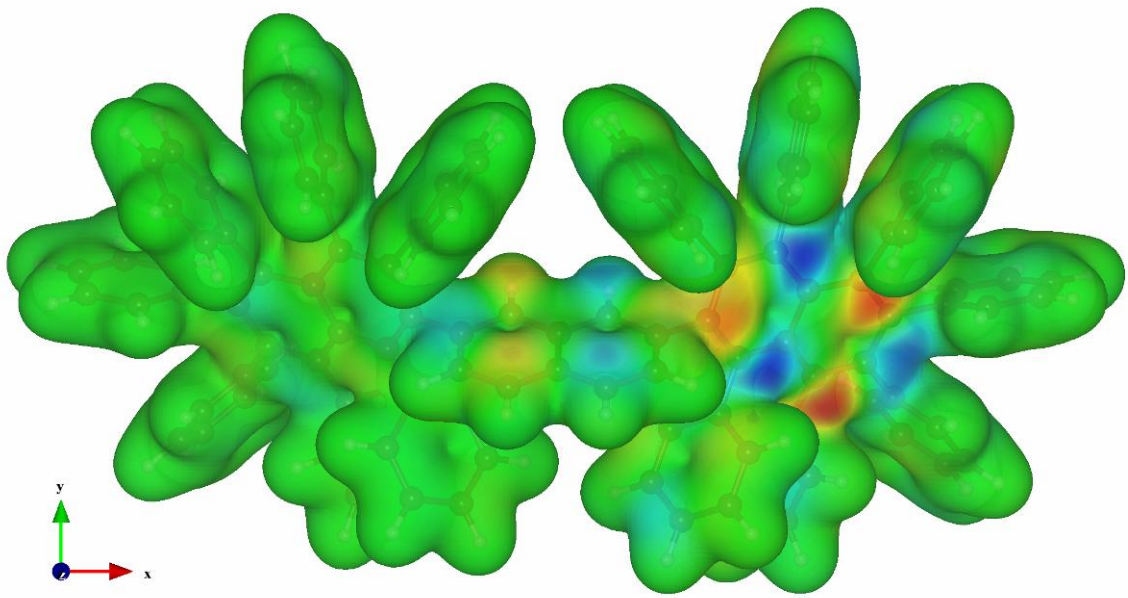


図 14. VESTA で描いた原子数 190 の有機分子“albatrossene”($C_{114}H_{76}$)の
LUMO マップ
(等電子密度表面に LUMO の大小で彩色を施した図)
(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$)

３．粉末・微小結晶解析結果の CIF（*.cif）を使う場合

人類すでに１億１千万種類を超える化学物質の合成・研究を終え，さらにその数は増え続けています(http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl)．全ての化学物質は周期表 111 種類の元素(http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/table.html)の原子の組み合わせに過ぎません．

プラスの電荷を持った原子核とプラスの電荷を持った原子核がクーロン反発することなく結合できるのはマイナスの電荷をもった電子がそこに存在しているからです．電子の存在こそが化学結合（イオン結合，共有結合，配位結合，分子内水素結合，分子間水素結合，金属結合，単結合，二重結合，三重結合など）の正体です．しかし電子が存在していてもプラスの電荷を持った原子核とプラスの電荷を持った原子核が必ずしも化学結合するとは限りません．実験室で合成実験を試みてみないと，その化学物質は合成できるのかできないのか分からないのです．

DV–Xα 分子軌道計算プログラムは研究の最先端で使われている本格的な電子状態計算（分子軌道計算）プログラムです．足立裕彦先生が開発されたプログラムで，現在では日本・韓国を中心に世界各国で使われています．第一原理計算の一種で周期表のほぼすべての原子を同じ精度で取り扱うことができます．十数年前では何億円もする大型計算機やスーパーコンピュータ，何百万円もするエンジニアリング・ワークステーション(EWS)でしか計算ができなかった極めて本格的な分子軌道計算プログラムです．現在の標準的な Windows パソコン（ノートパソコンでも OK）は十数年前の大型計算機，スパコン，EWS とほぼ同等，あるいはむしろ高性能ですから，どなたでも気楽にパソコンで本格的な電子状態計算のできる時代が到来しているのです．

化学の本質は千姿万態の電子の世界です．化学の反応も，化学物質の色も，蛍光物質の発する光も，ミクロの世界の電子の立ち居振る舞いを我々人間はマクロに見ているに過ぎません．

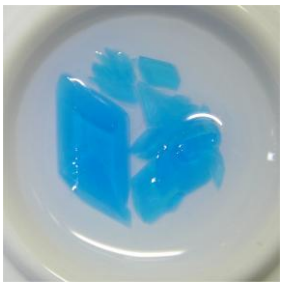
粉末や微結晶にＸ線を照射した場合，物質中の電子によってＸ線が反射（回折）するという現象が起こります．Ｘ線回折という実験はこの現象を利用して，粉末や微結晶におけるミクロサイズでの電子密度分布（＝原子核位置と原子番号）を測定・決定していることになります．

しかしそうして実験的に決定した電子密度分布情報だけでは原子番号と原子座標は決定できても，どの電子がどの原子のどの原子軌道の電子なのか，結合に使われている電子の数はどれぐらいなのか，電子は僅かにどこに偏って分布しているのか，などの議論はなかなかできません．

波動関数を自乗したものが電子の発見される確率の大きさ，内殻から電子の数の分だけそれを足していけば電子密度になります．逆に電子密度の情報からは元の波動関数の情報（位相の情報）は分かりません．波動関数の位相がプラスであろうとマイナスであろうと，自乗してしまえばプラスの値である電子の発見される確率の大きさになってしまいます．

実験的に求めた電子密度の情報からだけでは，そもそもその電子密度がどのような原子のどのような原子基底関数の集積から成っているのか，HOMO や LUMO がどんな形をしているのか，それが結合性の分子軌道なのか反結合性の分子軌道なのか，MO に関する情報は分かりません．せっかくＸ線回折という実験で電子密度分布を測定し，原子の種類と原子の座標を決定したのであれば，そのまま物質・材料研究機構の泉富士夫氏が開発された**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**で，量子化学に基づいた電子状態計算を行ってみることをお勧めします．

CIF(*.cif)さえ用意できているならば**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**でそれを open し，まずは**【VESTA】**ボタンを押してみてください．あとは前述の*.mol の時と同様に，作業の順序に予め配置されているボタンを押していくだけで驚くほど沢山の知見が得られます．そして様々な実験（例えば電子スペクトル，Ｘ線光電子スペクトルなど）から得られた物性の帰属（理解）にも役立つことでしょう．**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**は，世代や分野の壁を取り去り，学生，教員，初心研究者，熟練研究者，どなたにも使い始めやすく（経済的にも，技術的にも），痒いところに手が届くように心地よく便利なユニバーサルデザインの電子状態計算システムです．



例えば**硫酸銅五水和物 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$** の単結晶X線構造解析の CIF から銅錯陽イオンの電子状態を計算してみましょう.

硫酸銅五水和物 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ の結晶構造については下記文献に詳しい情報があります.

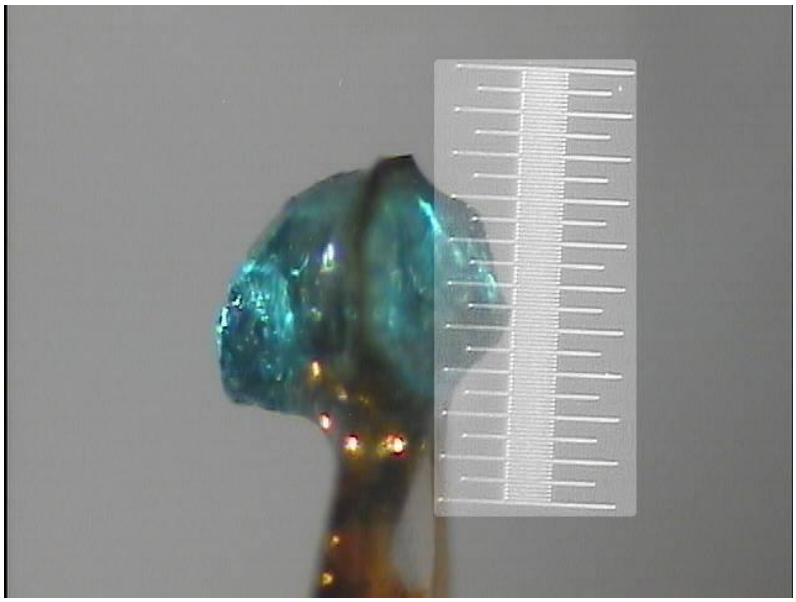
【文献】J. N. Varghese and E. N. Maslen,
"Electron Density in Non-Ideal Metal Complexes. I. Copper Sulphate Pentahydrate",
Acta Cryst., **B41**, 184-190 (1985).

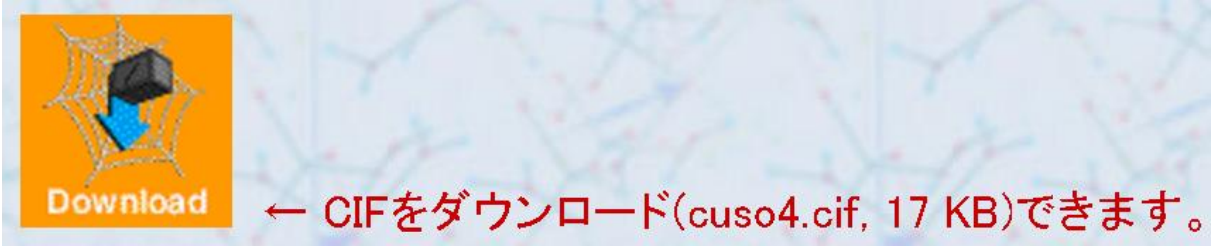
ここでは, 岡山理科大学 理学部 化学科の Rigaku Mercury CCD 単結晶X線自動解析装置でX線構造を決定した CIF ファイルを計算に用います.

岡山理科大学 理学部 化学科 でX線構造決定した硫酸銅五水和物の CIF ファイルは以下の URL からダウンロード入手することができます.

【硫酸銅五水和物の結晶構造】

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/cuso4.html





【硫酸銅五水和物の CIF】

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/cuso4.cif

Crystal Data

Crystal System: Triclinic

Space Group: $P\bar{1}$

a = 5.963(7) Å
b = 6.084(6) Å
c = 10.62(1) Å
α = 77.29(3) °
β = 82.42(4) °
γ = 72.48(3) °
V = 357.5(7) Å^3
Z = 2

Diffractometer: Rigaku/MSC Mercury CCD

Radiation: Mo Kα (λ = 0.71070 Å)

Temperature: -180℃

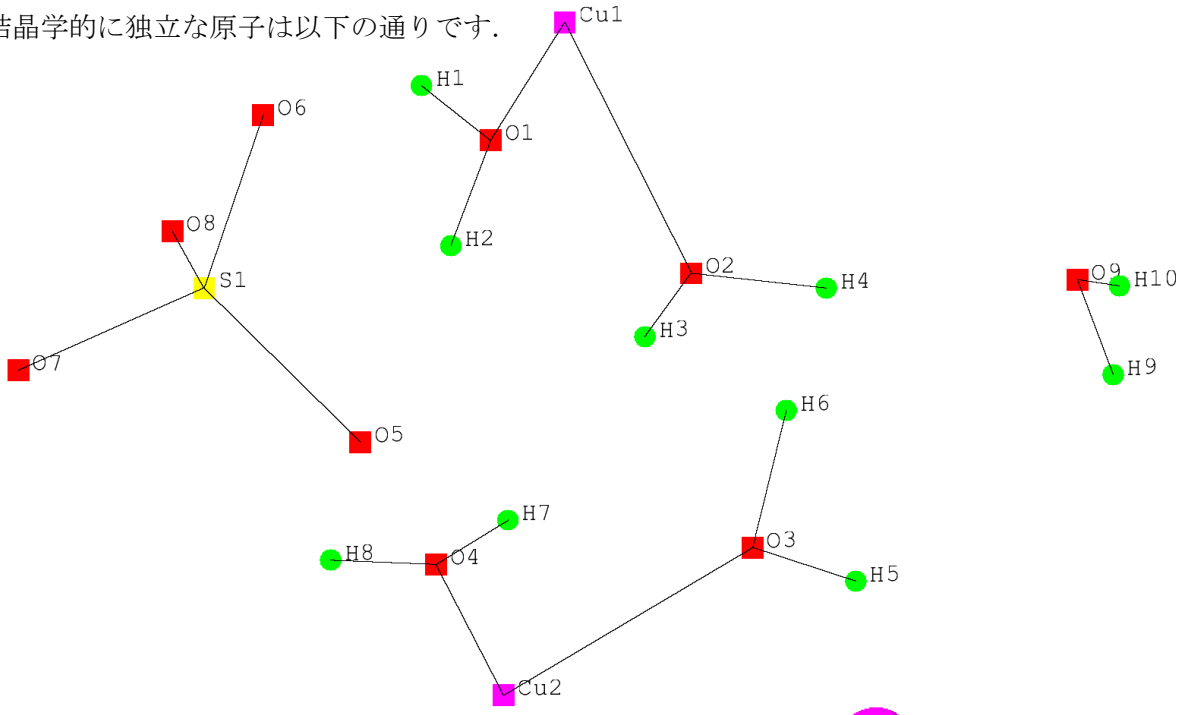
Voltage, Current: 50kV, 30mA

$2\theta_{max}$: 55°

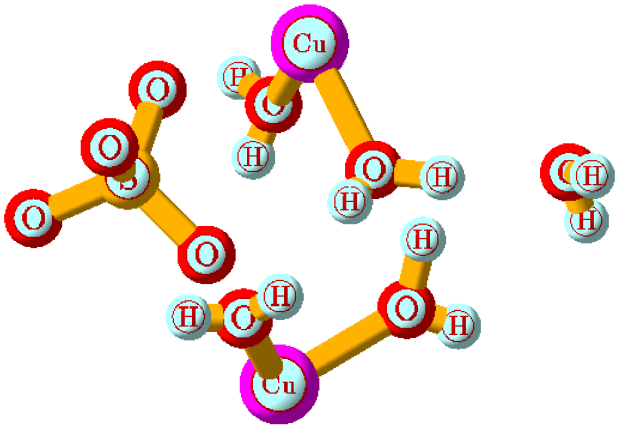
R = 5.4 %, Rw = 6.9 %

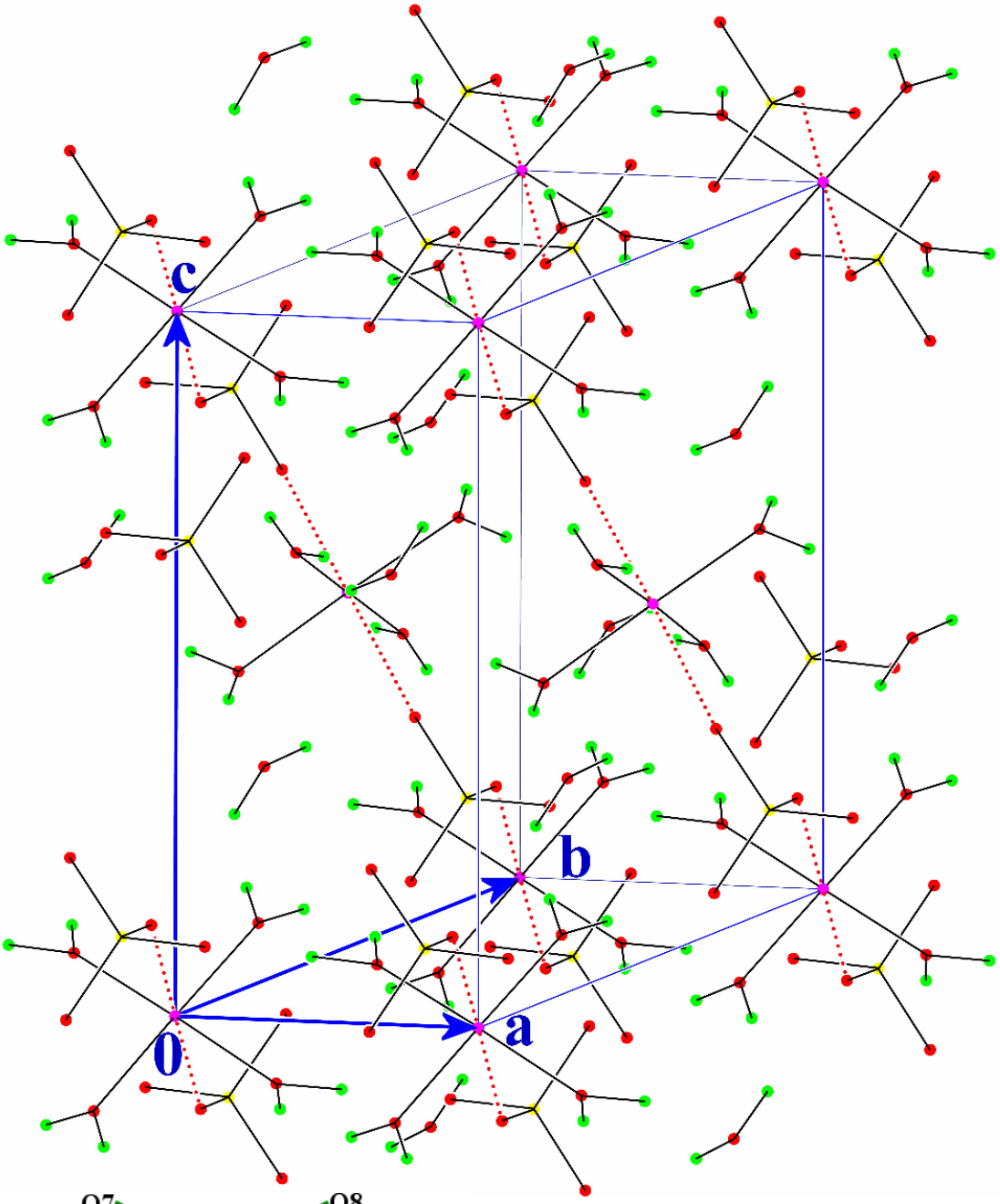
R1 = 2.7 % (I > 2.0σ(I))

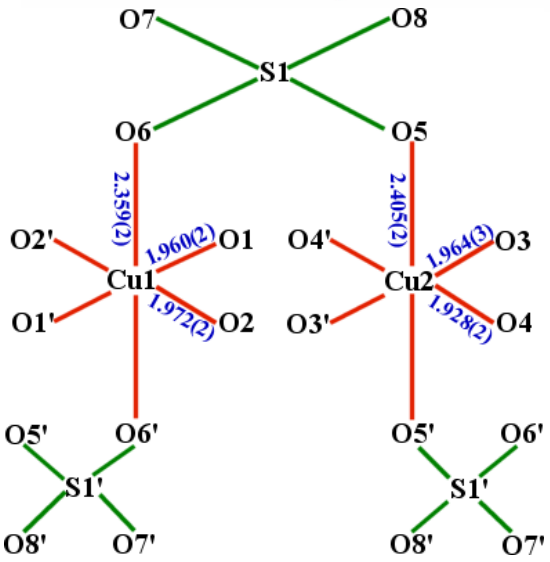
結晶学的に独立な原子は以下の通りです.

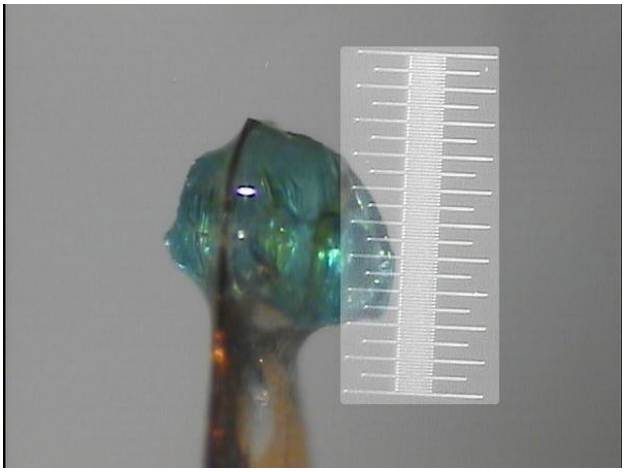


copper sulfate(II) pentahydrate




c
b
a
0

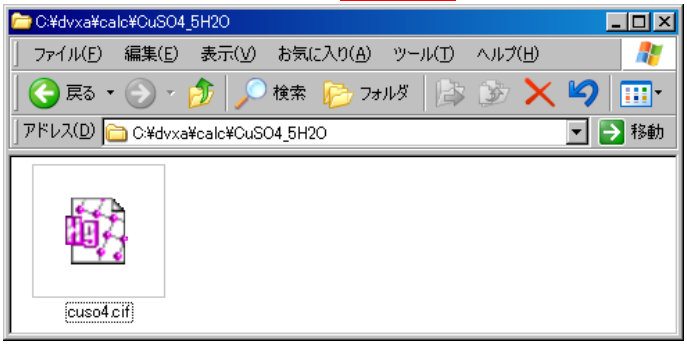

O7
O8
S1
O6
O5
2.359(2)
2.405(2)
O2'
1.960(2)
O1
O4'
1.964(3)
O3
Cu1
Cu2
O1'
1.972(2)
O2
O3'
1.928(2)
O4
O5'
O6'
S1'
O8'
O7'



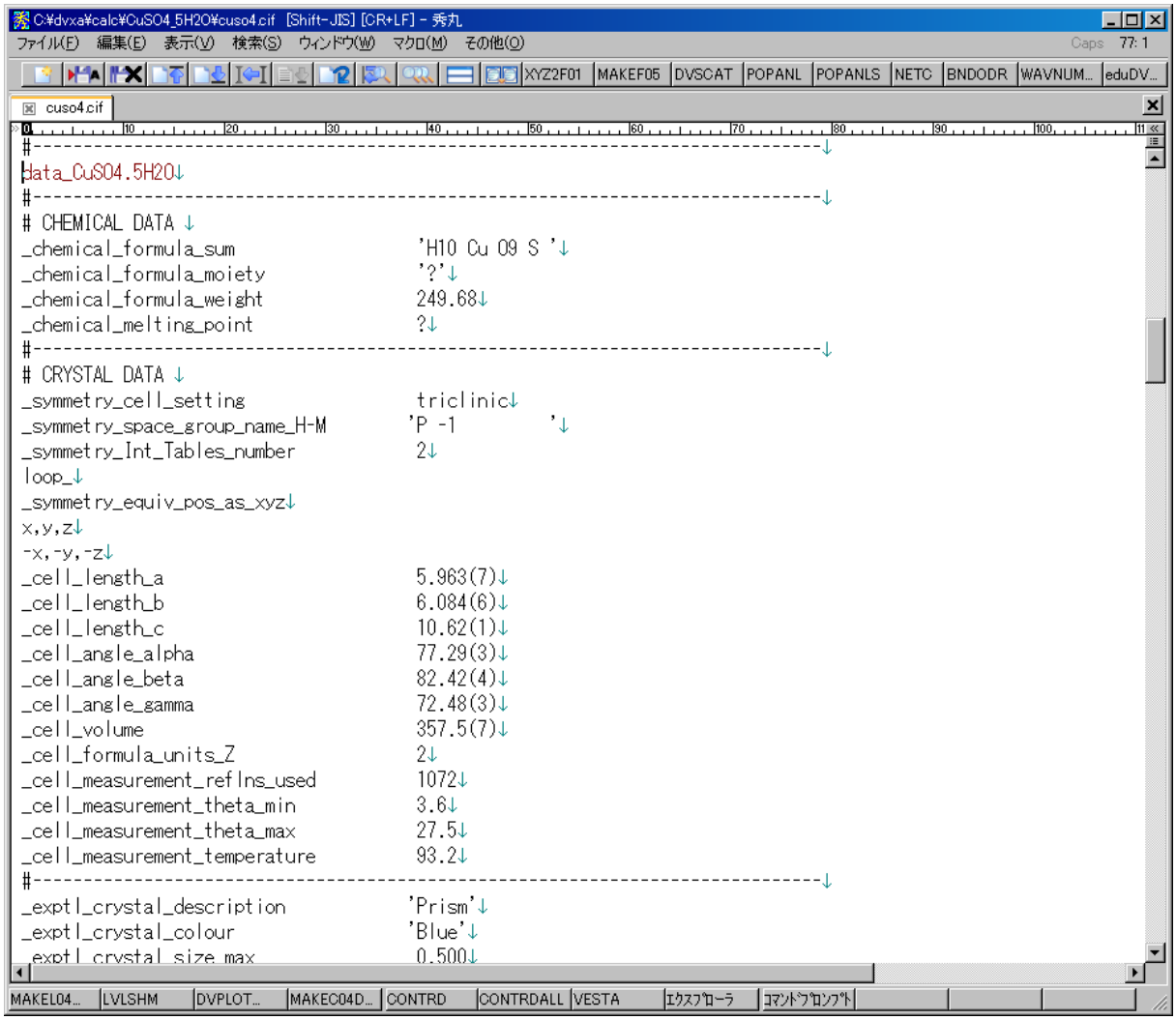
では“硫酸銅五水和物”の **CIF**, **cuso4.cif** を出発として銅錯イオンの電子状態を計算してみます.

1．まず，**C:¥DVXA¥CALC** フォルダ内に新規フォルダを作成し，**CuSO4_5H2O** という名前をつけます.

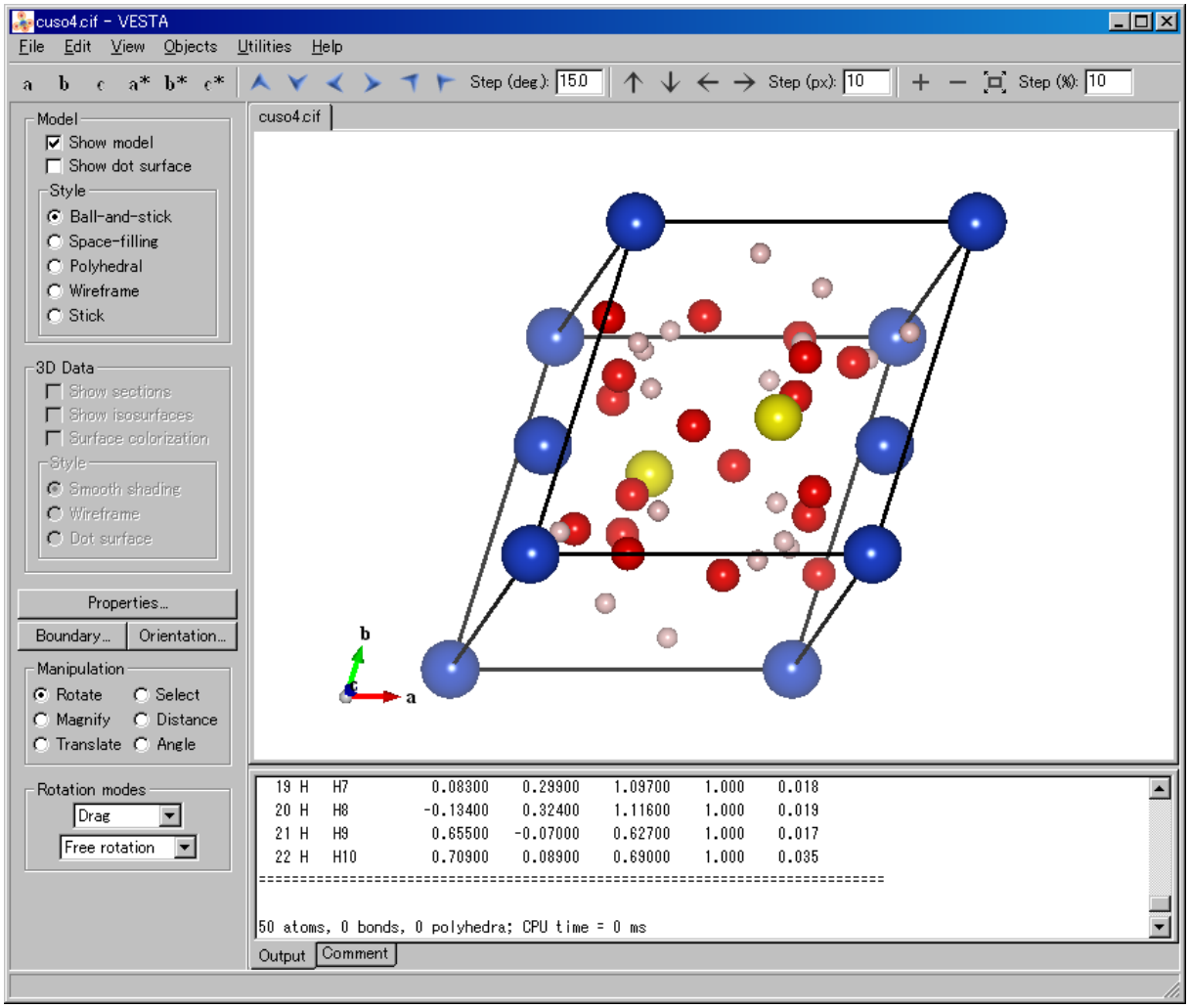
C:¥DVXA¥CALC¥CuSO4_5H2O フォルダ内に **cuso4.cif** をコピーします.



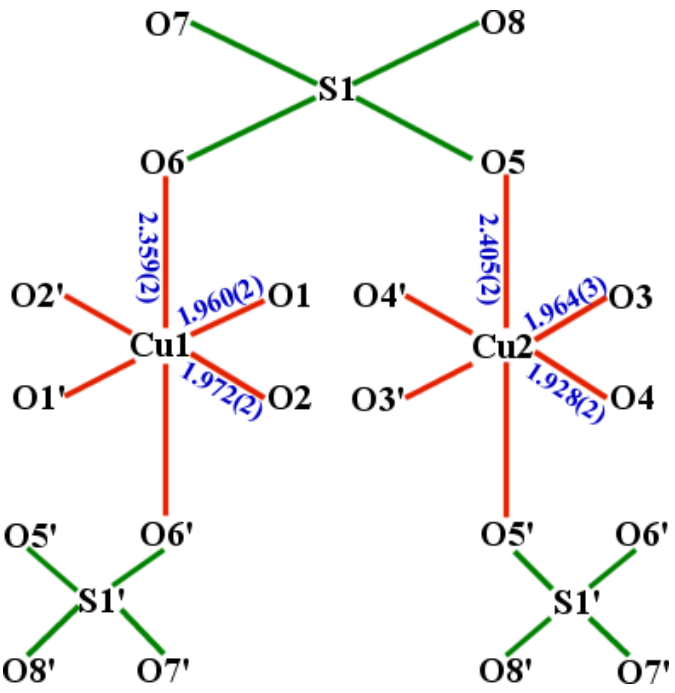
2．秀丸エディタを起動し，**C:¥DVXA¥CALC¥CuSO4_5H2O¥cuso4.cif** を開きます.



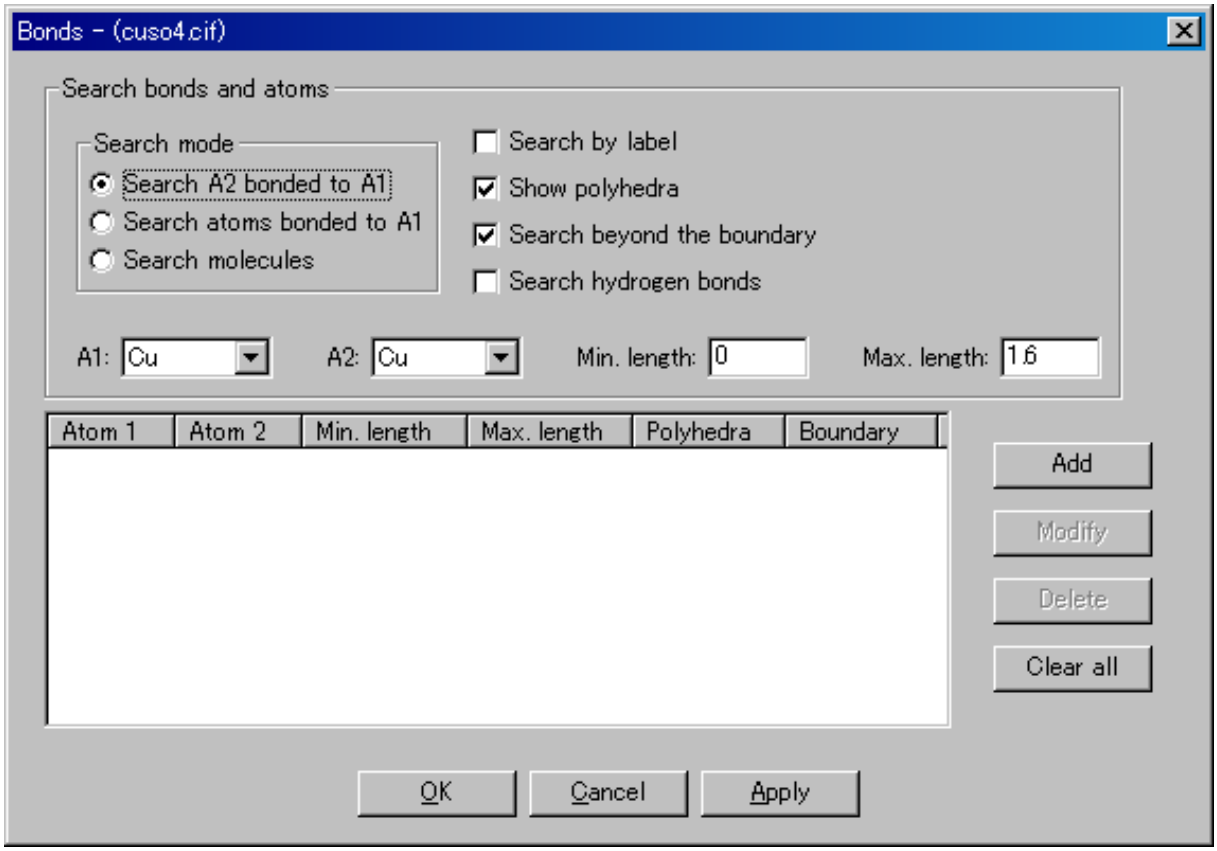
3．【VESTA】ボタンを押します（クリックします）．VESTA が立ち上がります．



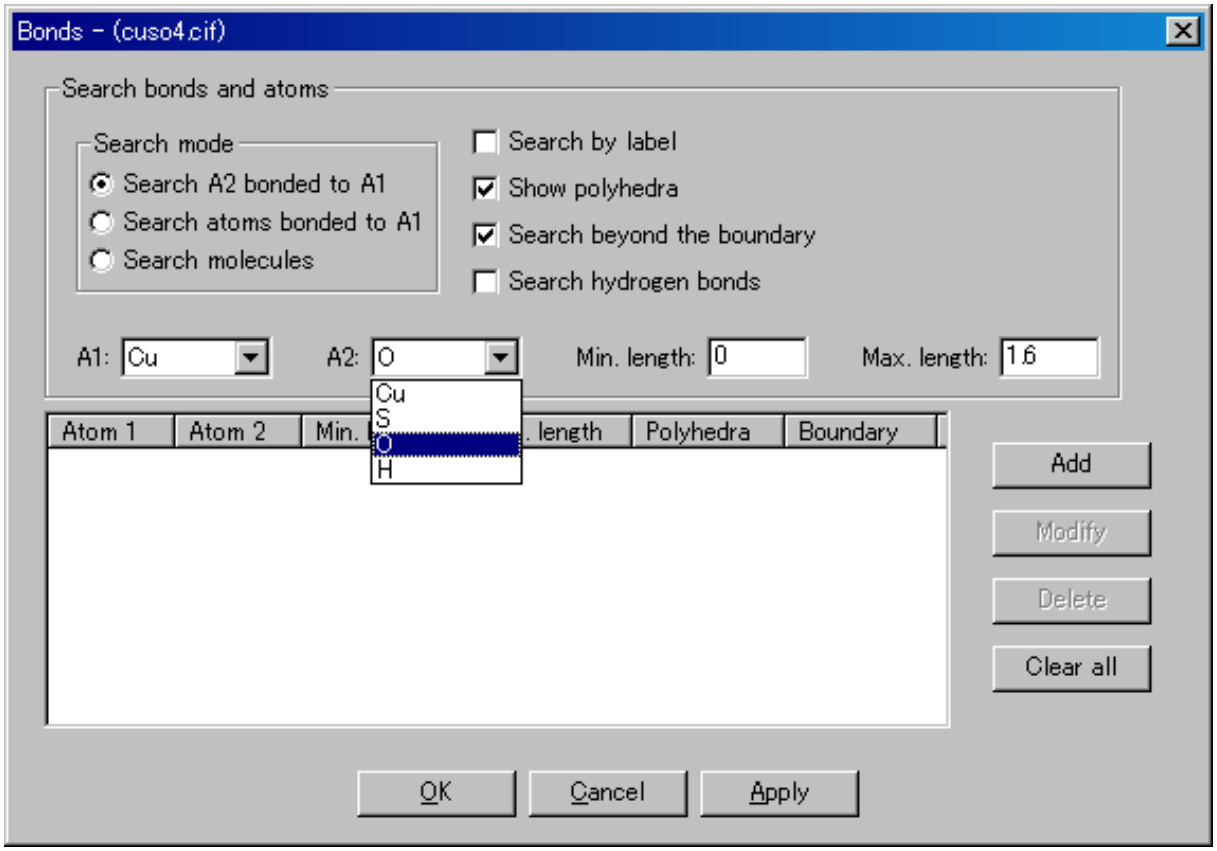

```
#------------------------------------------
_geom_special_details↓
;↓
 ?↓
;↓
loop_↓
_geom_bond_atom_site_label_1↓
_geom_bond_atom_site_label_2↓
_geom_bond_distance↓
_geom_bond_site_symmetry_1↓
_geom_bond_site_symmetry_2↓
_geom_bond_publ_flag↓
 CU1        O1         1.960(2)   . . yes↓
 CU1        O1         1.960(2)   . 2_566 yes↓
 CU1        O2         1.972(2)   . . yes↓
 CU1        O2         1.972(2)   . 2_566 yes↓
 CU2        O3         1.964(3)   . . yes↓
 CU2        O3         1.964(3)   . 2_557 yes↓
 CU2        O4         1.928(2)   . . yes↓
 CU2        O4         1.928(2)   . 2_557 yes↓
 S1         O5         1.478(2)   . . yes↓
 S1         O6         1.475(2)   . . yes↓
 S1         O7         1.492(2)   . . yes↓
 S1         O8         1.472(2)   . . yes↓
#------------------------------------------
```



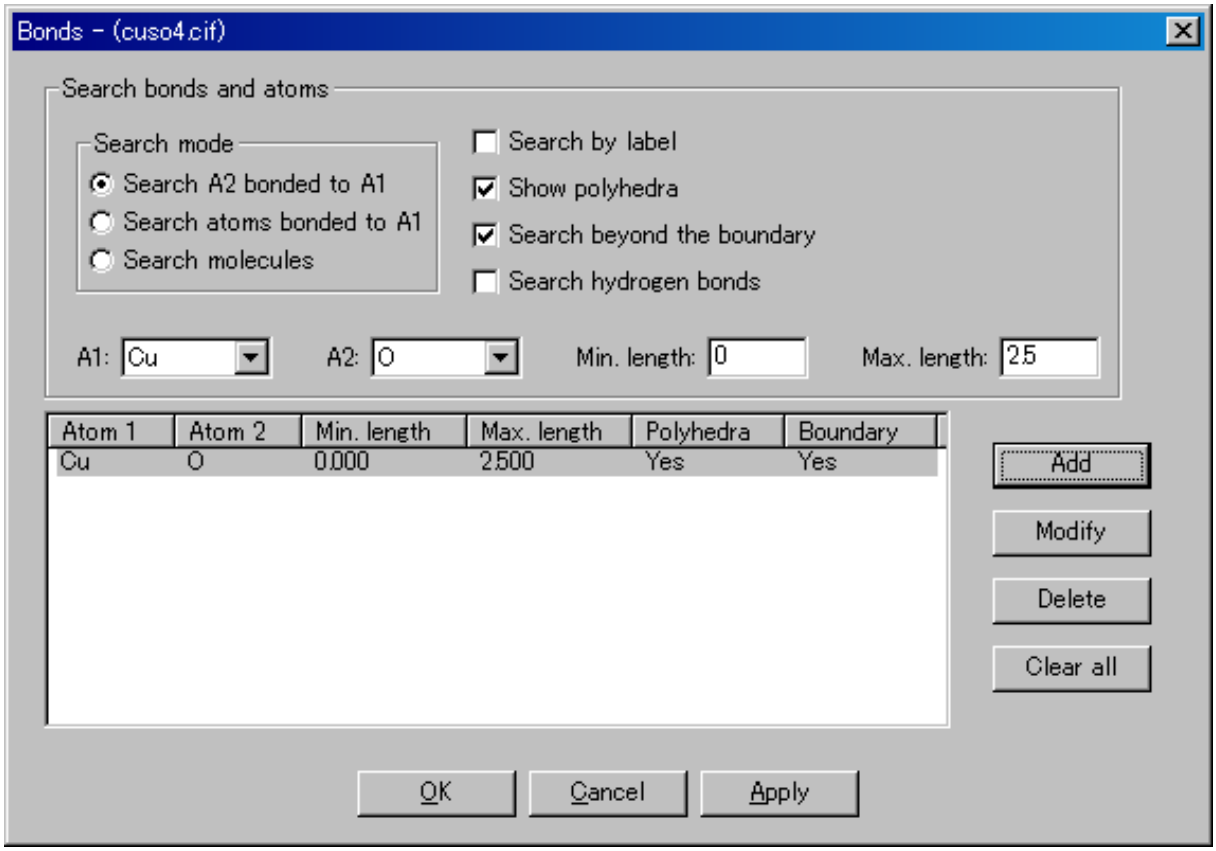
4．VESTA のメニューバーの Edit - Bonds…(Ctrl+B)で **Bonds** ウィンドウを開きます.



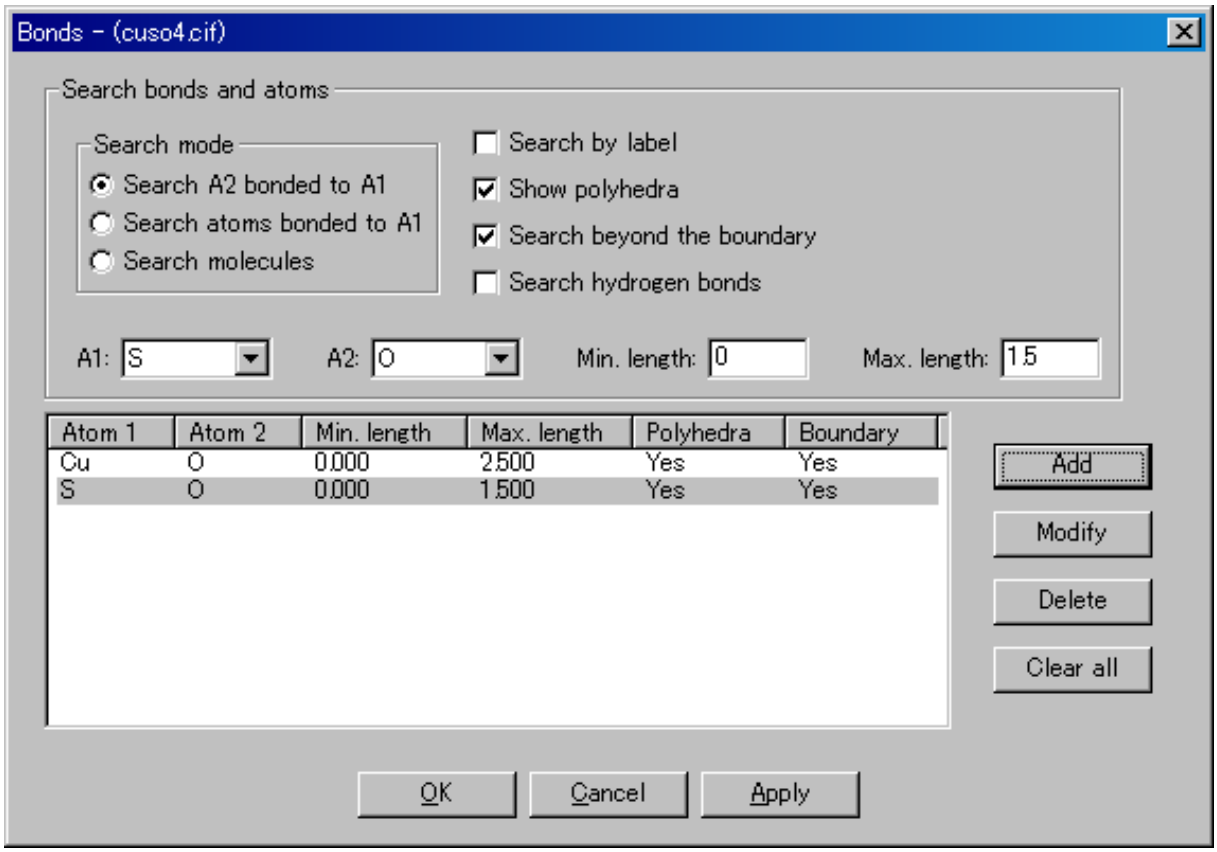
まず，“Search mode”で **◎Search A2 bonded to A1** を選択し，銅－酸素原子間の結合に線が描画されるように指定します．**A1: Cu, A2: O, Max. length: 2.5 Å** を指定します.



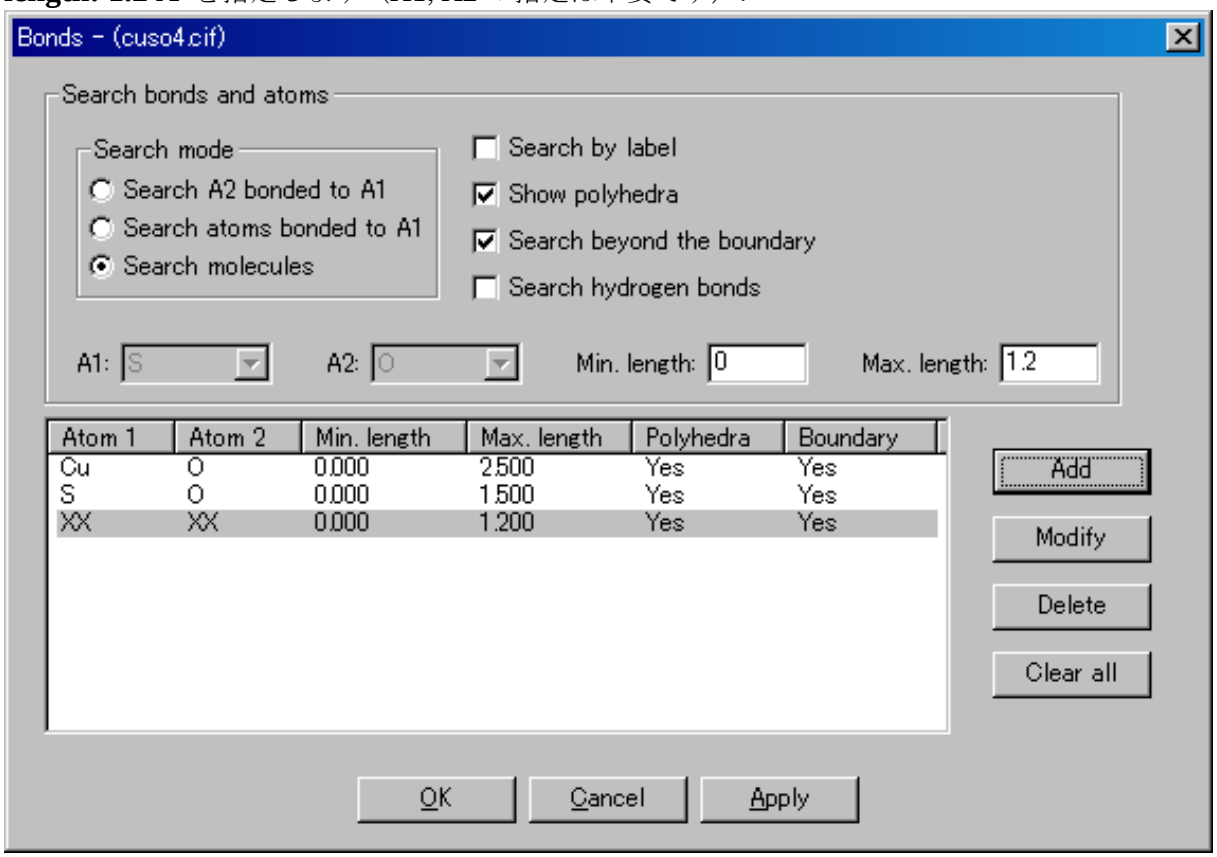
A1: Cu, A2: O, Max. length: 2.5 Å を指定したら，**【Add】**ボタンを押します.



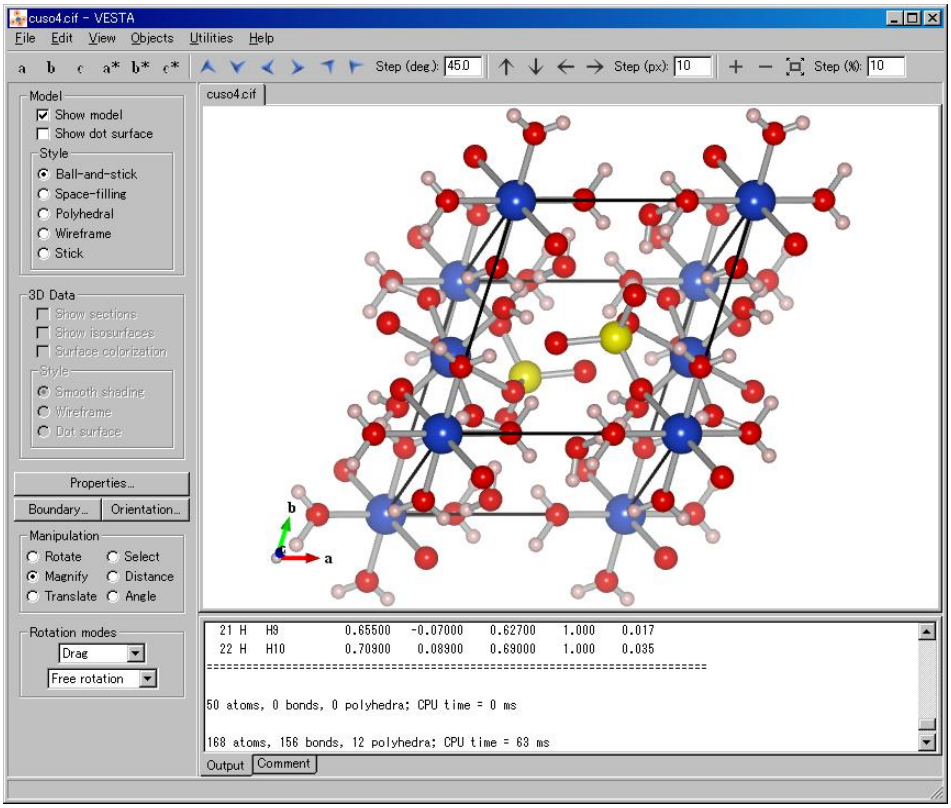
同様に“Search mode”で **◎Search A2 bonded to A1** を選択し，硫黄－酸素原子間の結合に線が描画されるように指定します．**A1: S, A2: O, Max. length: 1.5 Å** を指定します.



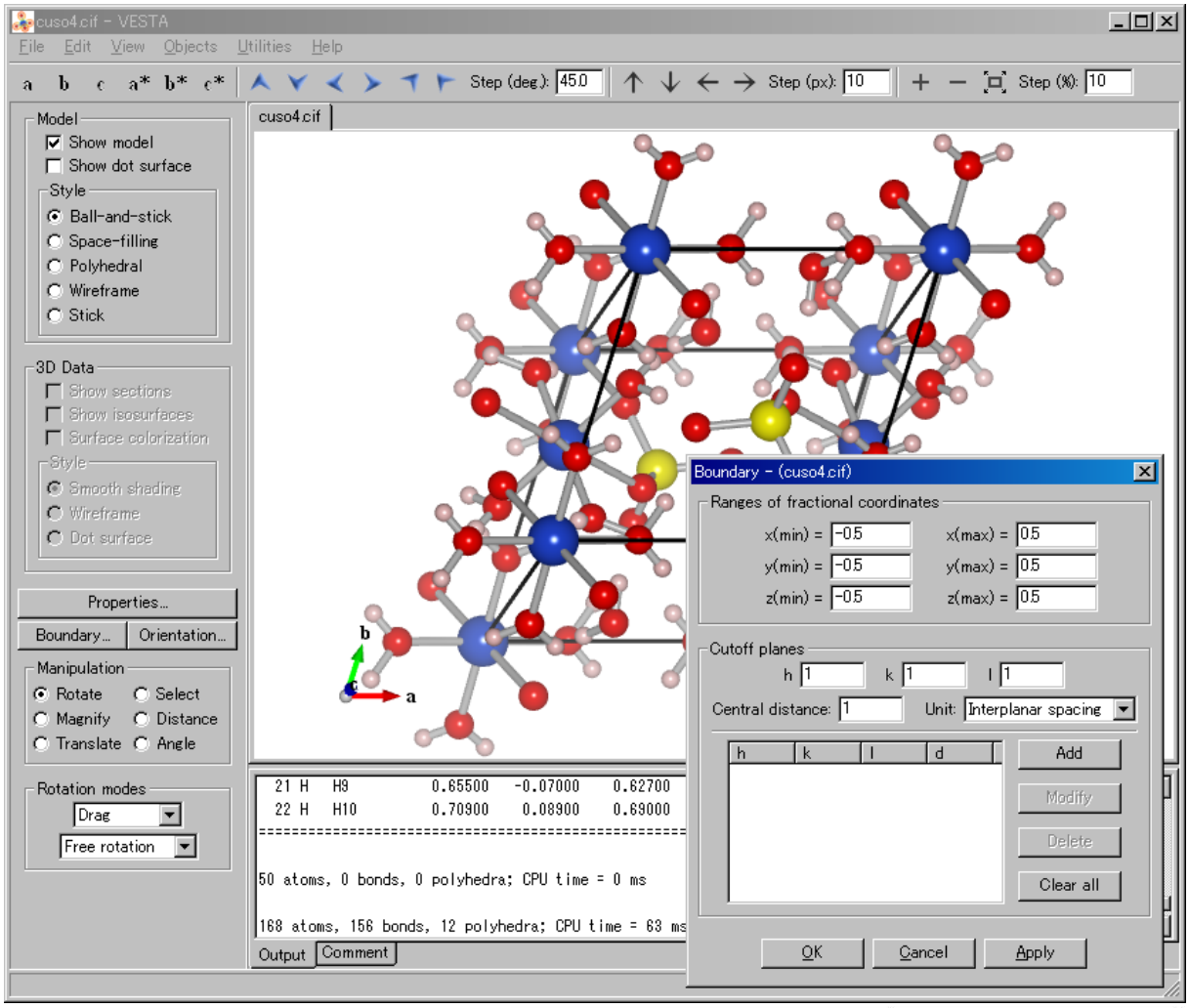
酸素－水素原子間の結合に関しては，そのような短い（1.2Å以下の）原子間距離はこのモデルでは酸素－水素間しかありませんので，“Search mode”で **◎Search molecules** を選択し，**Max. length: 1.2 Å** を指定します（A1, A2 の指定は不要です）．

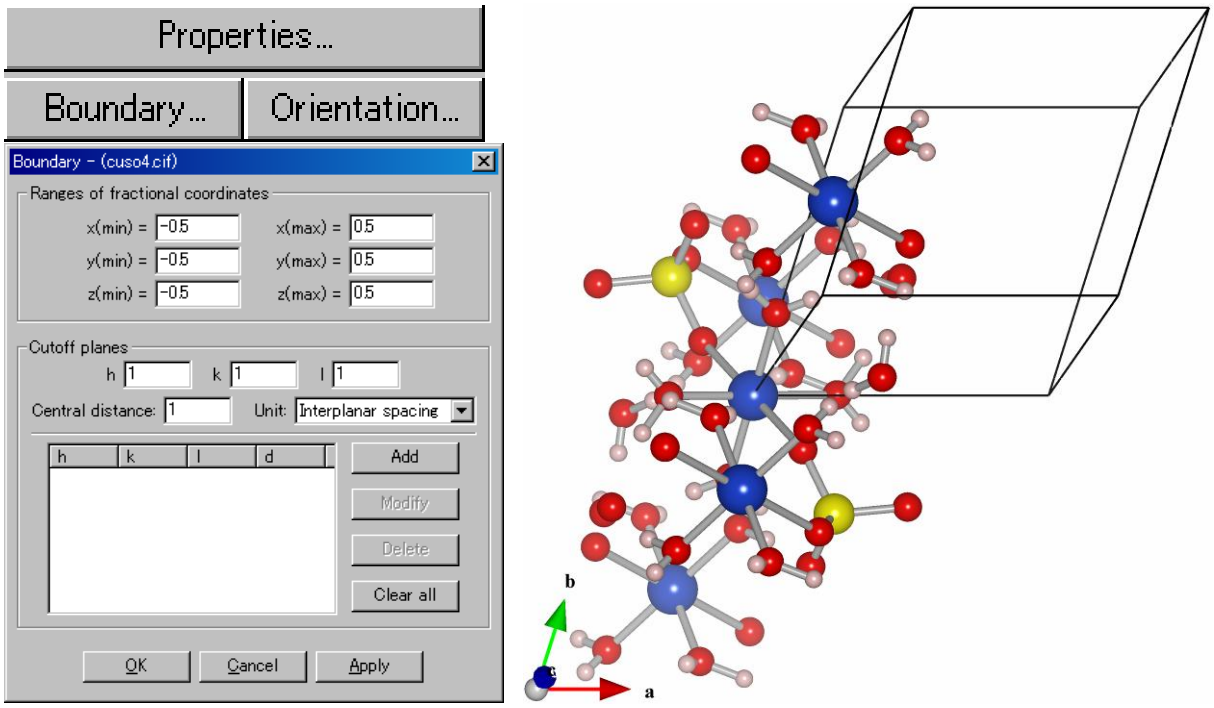


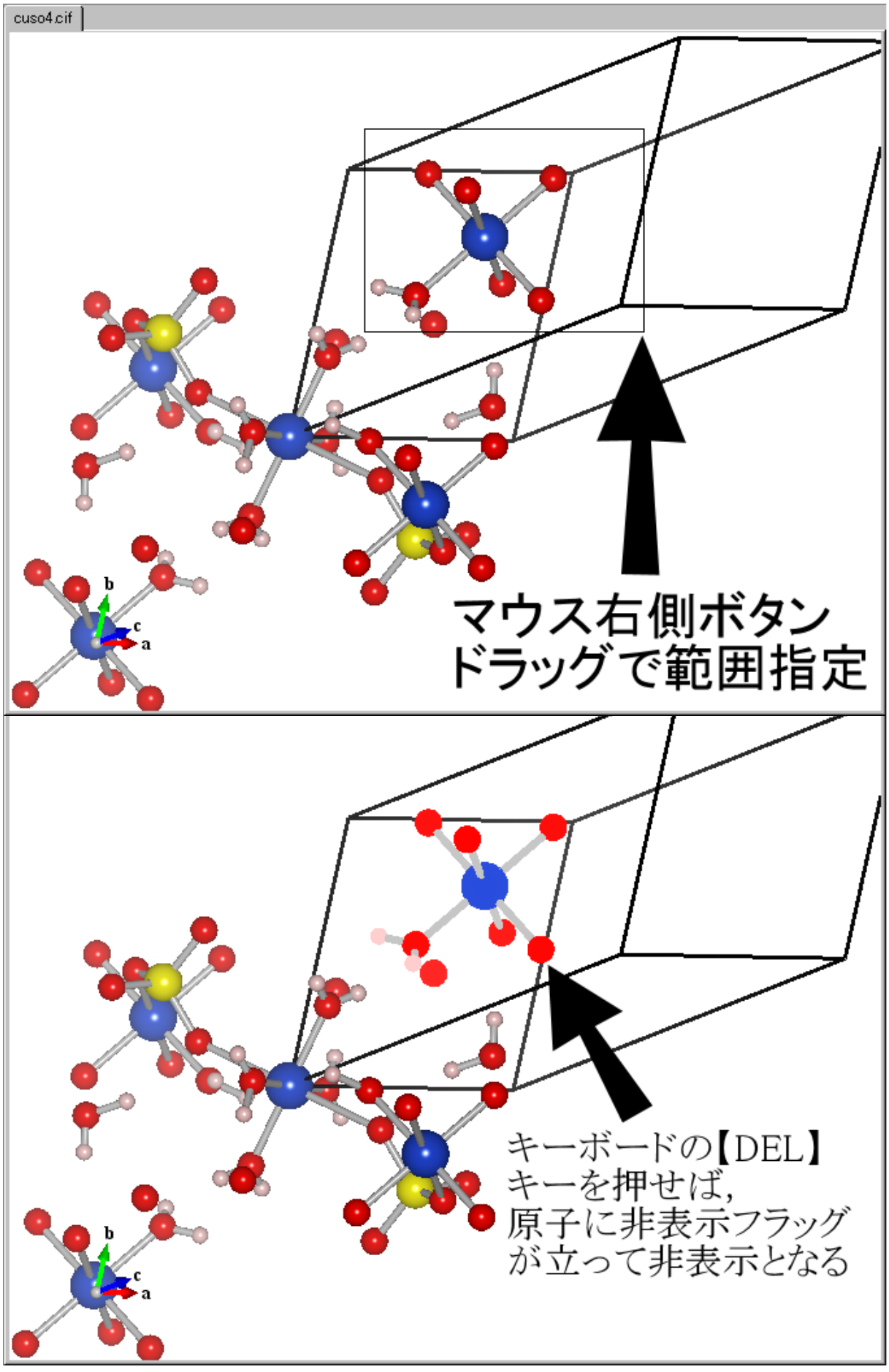
以上の操作で，以下のように必要な結合の線は全て描かれます．

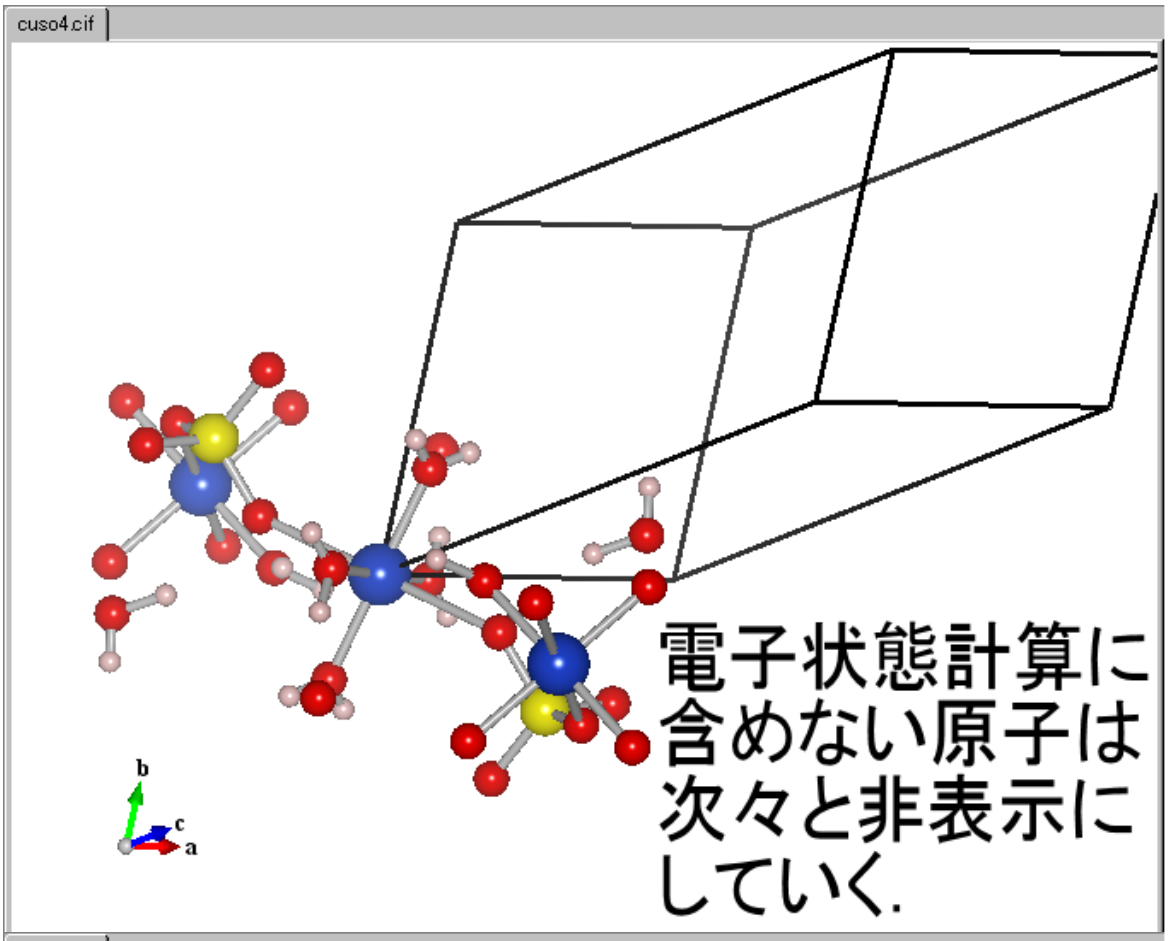


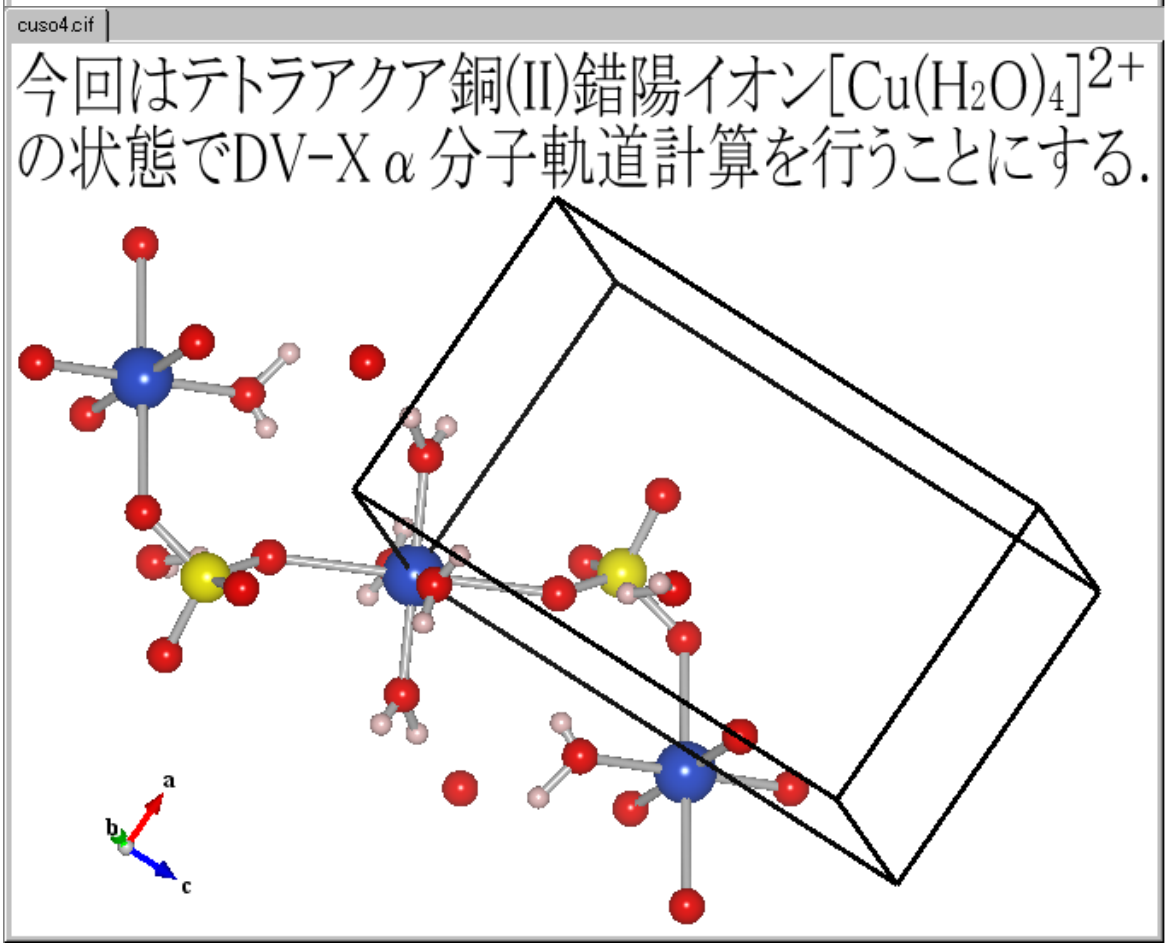
５．VESTA の左サイドパネルの【**Boundary…**】をクリックし，**Ranges of fractional coordinates** の範囲を x = 0.0～1.0, y = 0.0～1.0, z = 0.0～1.0 から，x = −0.5～0.5, y = −0.5～0.5, z = −0.5～0.5 に変更します．原点上の銅イオンを計算対象とするためです．

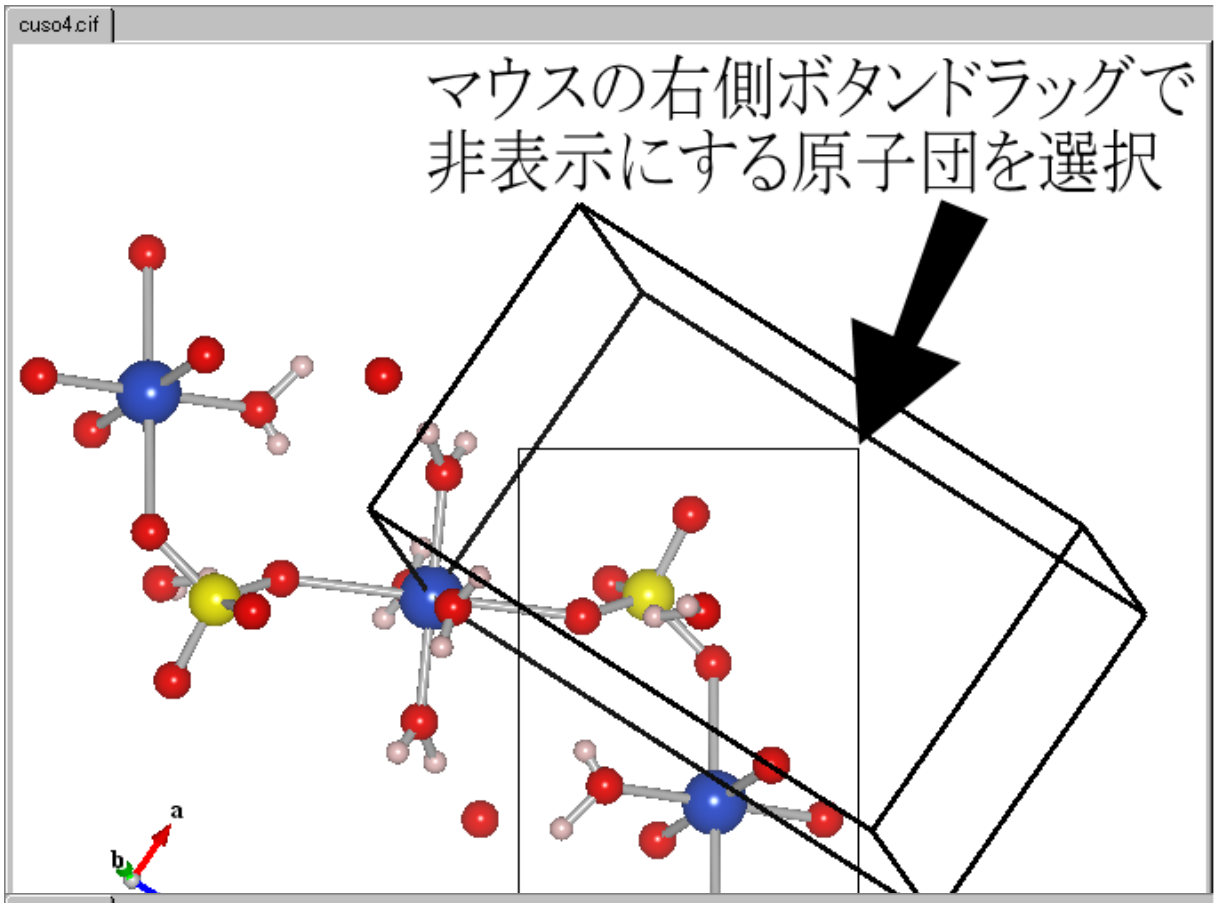


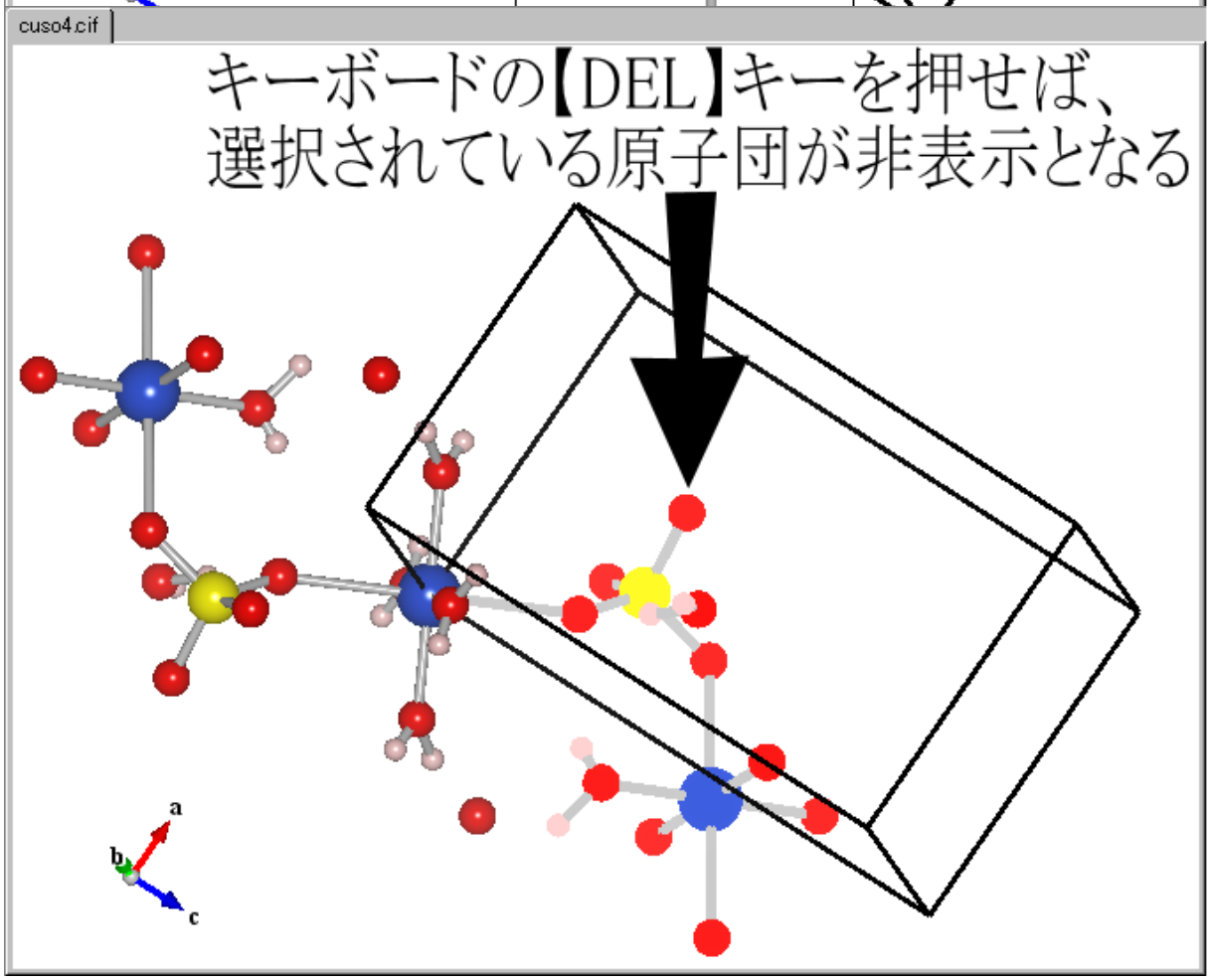


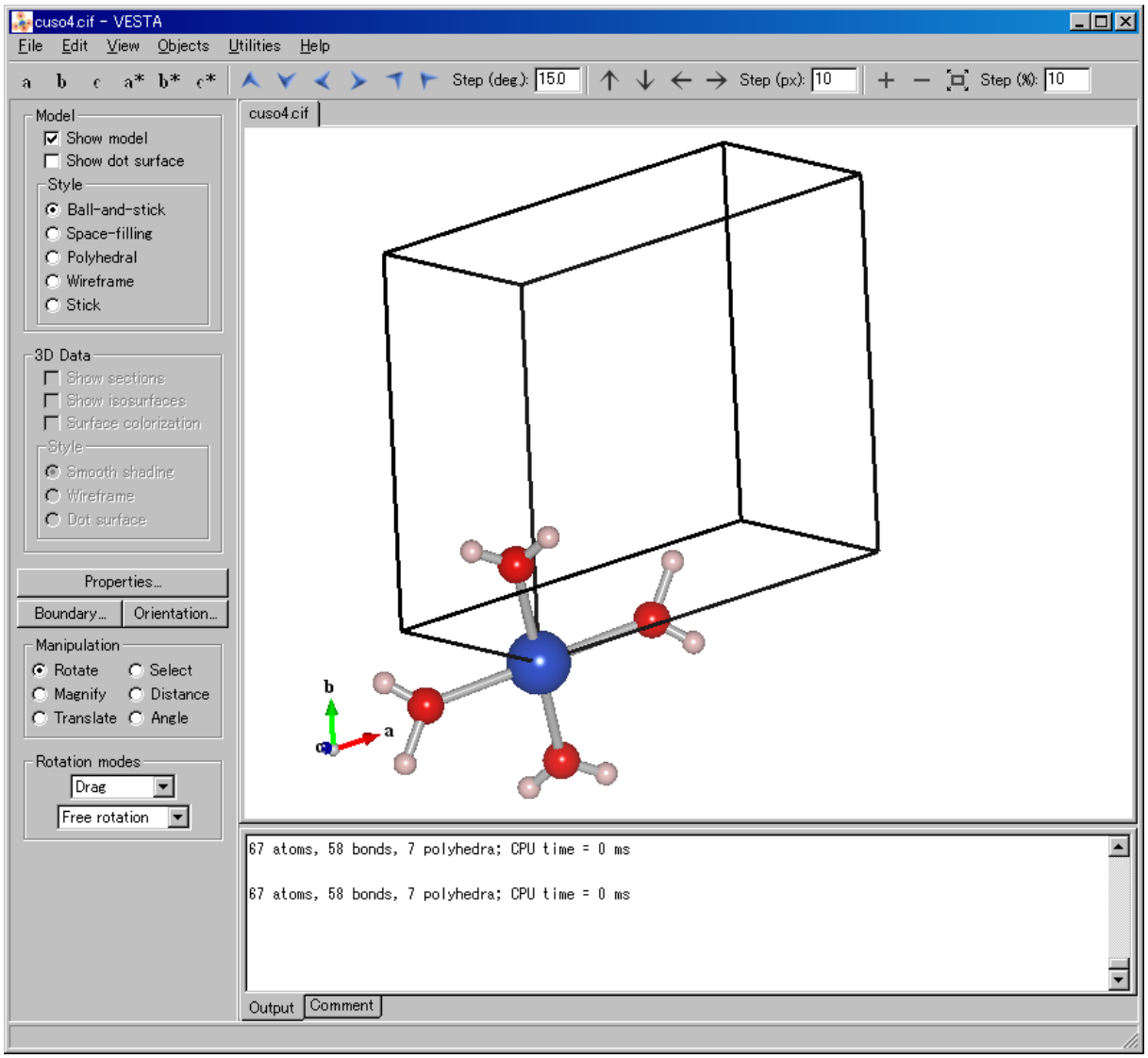

cuso4.cif
b
c
a
マウス右側ボタン
ドラッグで範囲指定
b
c
a
キーボードの【DEL】
キーを押せば,
原子に非表示フラッグ
が立って非表示となる


cuso4.cif
電子状態計算に
含めない原子は
次々と非表示に
していく.
b
c
a


cuso4.cif
今回はテトラアクア銅(II)錯陽イオン$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
の状態でDV−Xα分子軌道計算を行うことにする.
a
b
c

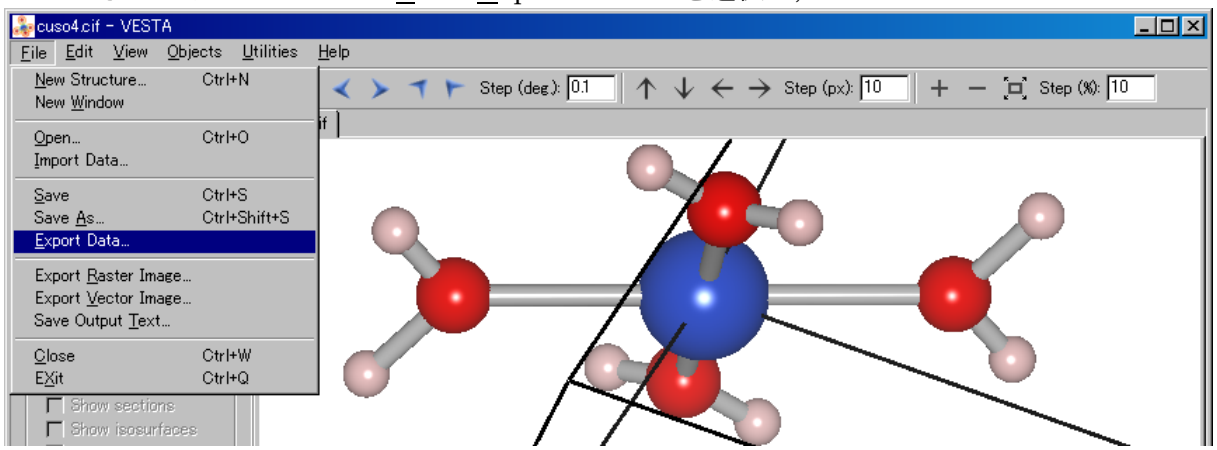

cuso4.cif
マウスの右側ボタンドラッグで
非表示にする原子団を選択
a
b


cuso4.cif
キーボードの【DEL】キーを押せば、
選択されている原子団が非表示となる
a
b
c

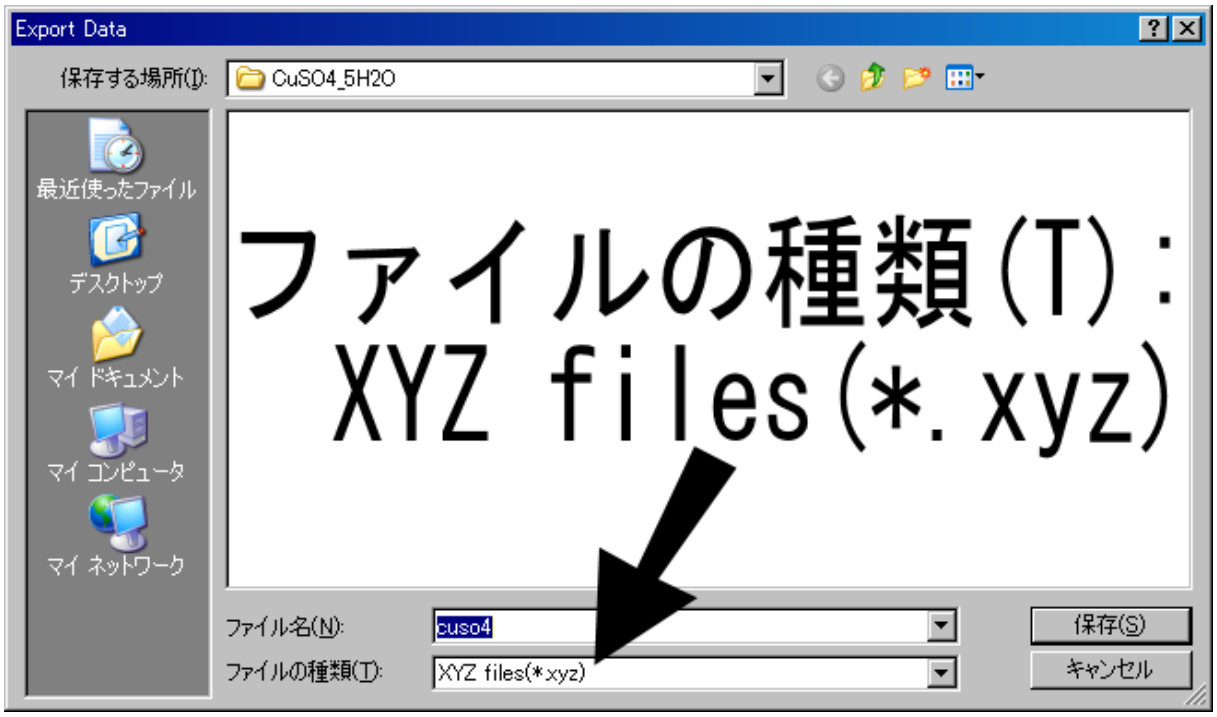


このように，対イオンや結晶溶媒等，分子軌道計算に含めない原子団を選択・削除していき，最終的に分子軌道計算を行う錯体（錯イオン）部分のみ残します．

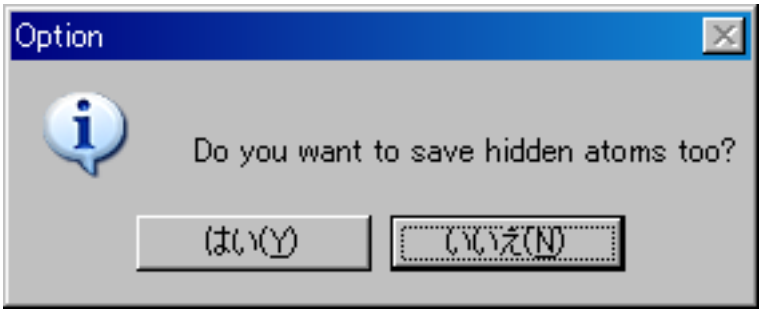
6．**VESTA** のメニューバーの File – Export Data… を選択し，



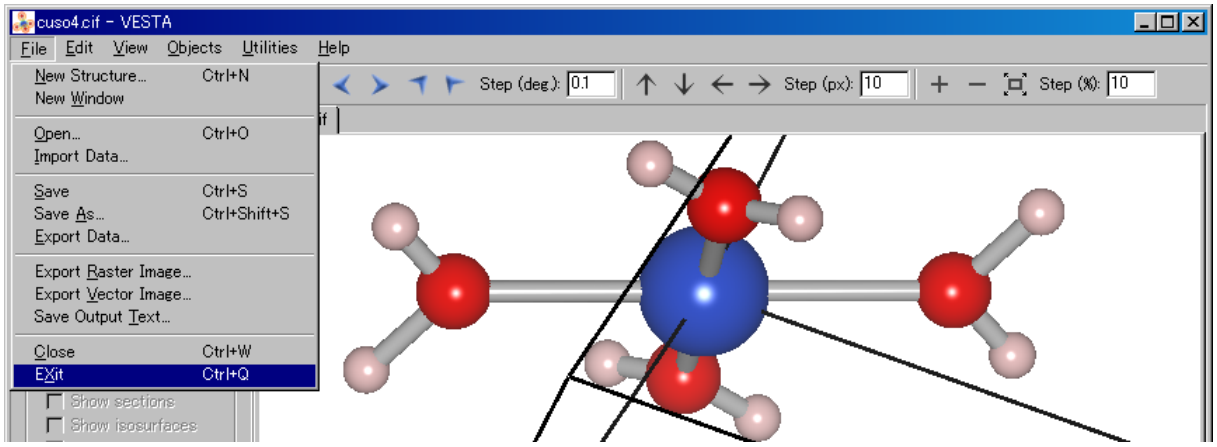
ファイルの種類（T）：XYZ files (*.xyz)　として座標データをエクスポートします．



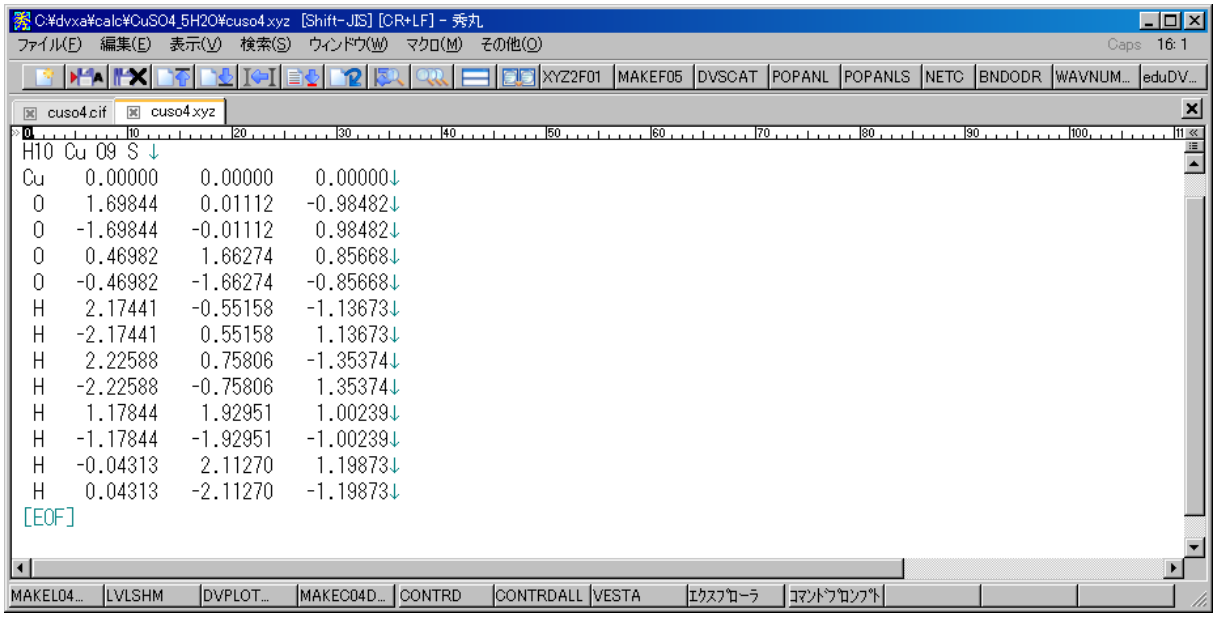
非表示にしている原子団の座標を出力しないためには，必ず右の Windows で【いいえ(N)】を選択してください．ここで万が一【はい(Y)】を選択してしまうと，非表示していた原子団の座標も全て*.xyz に出力されてしまいます．



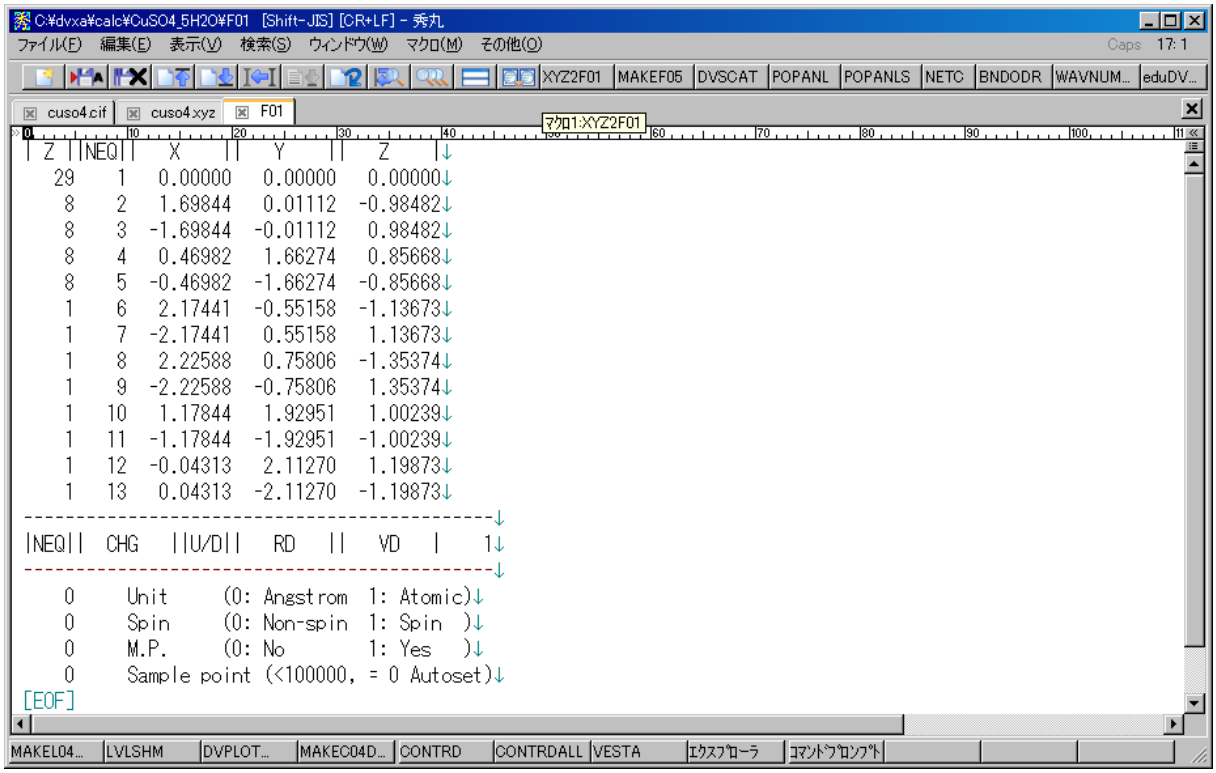
VESTA のメニューバーの File – Exit を選択して VESTA を終了します．



7．さきほど **VESTA** で保存した **C:¥DVXA¥CALC¥CuSO4_5H2O¥cuso4.xyz** を開きます.

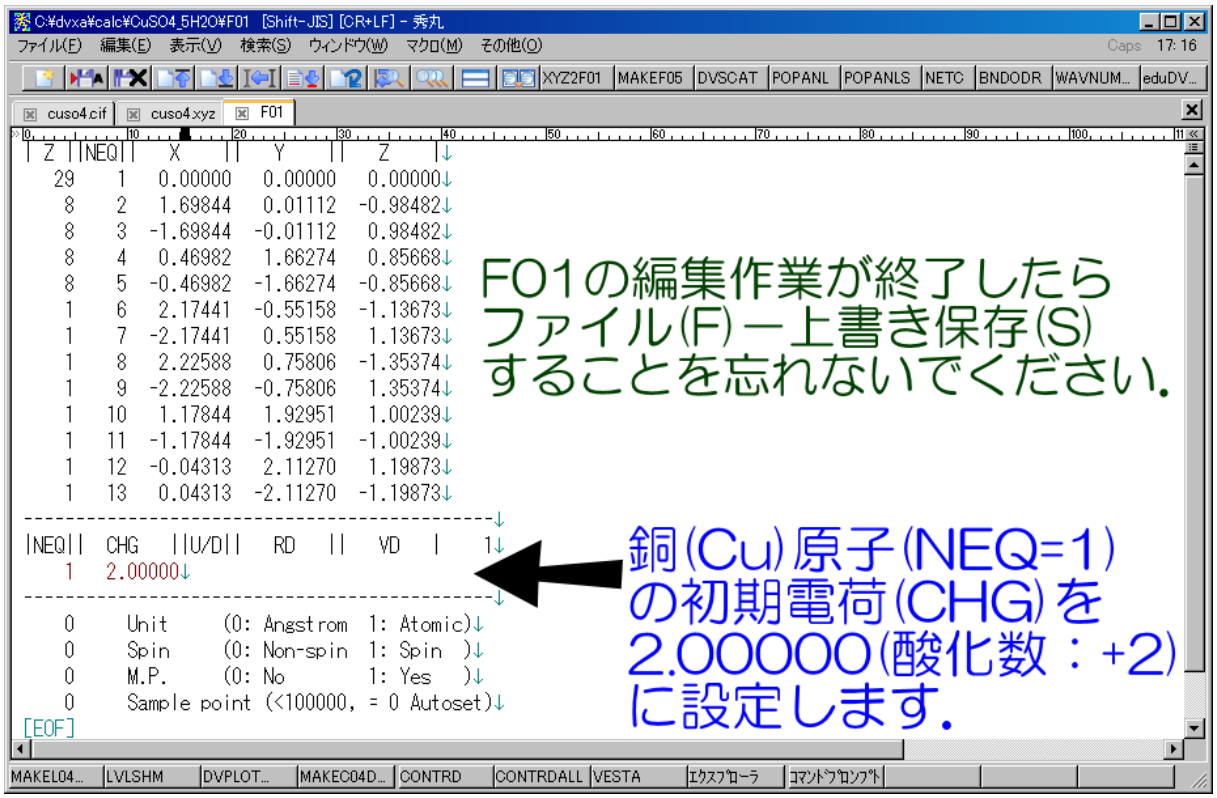


8．**【XYZ2F01】**ボタンを押します（クリックします）.

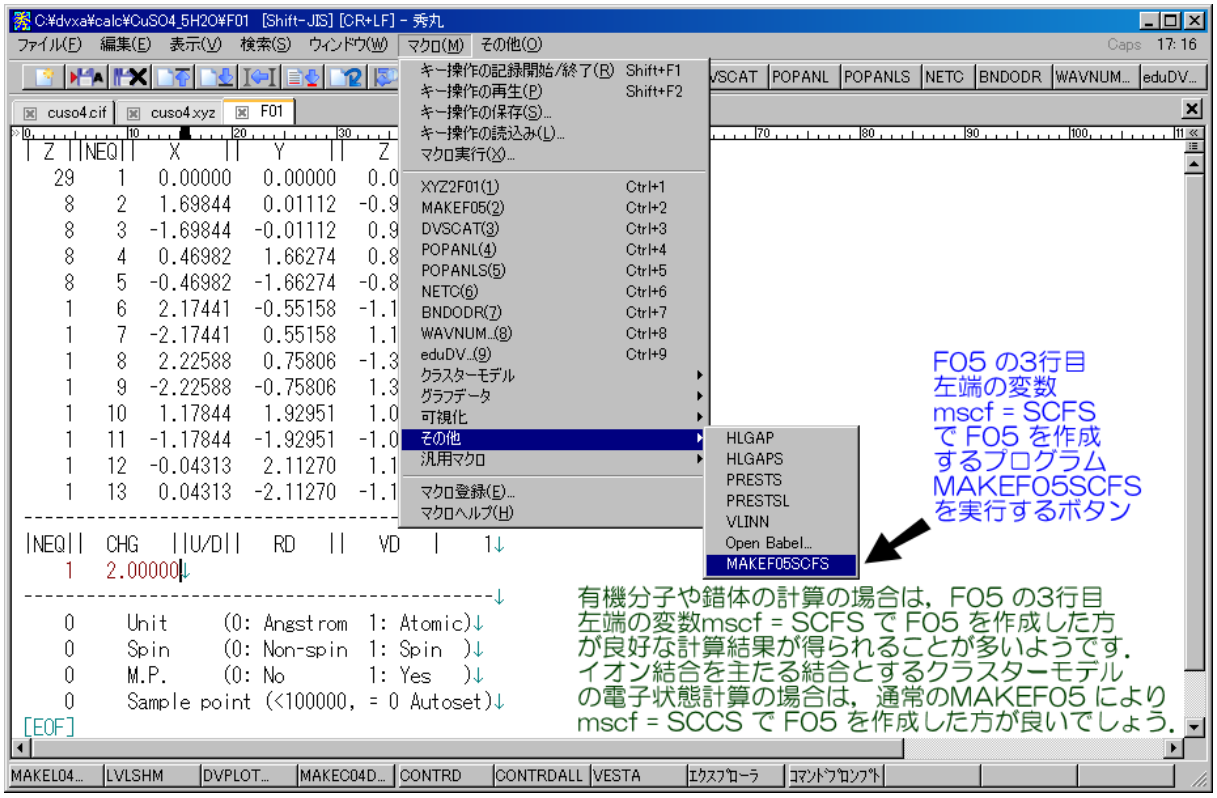


今回の計算対象は$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$という錯陽イオンです. 上記の画面のまま計算を進めていくと$[Cu(H_2O)_4]^{0}$という電荷的中性錯体の計算となってしまいます. そこで **F01** を編集し，以下のように銅の電荷を+2 に設定して **F01** を上書き保存します. これなら$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$の計算を行うことなります. Cu(Z = 29)の **NEQ** は **1** ですので, **NEQ = 1** の原子の電荷を**+2** に設定します.

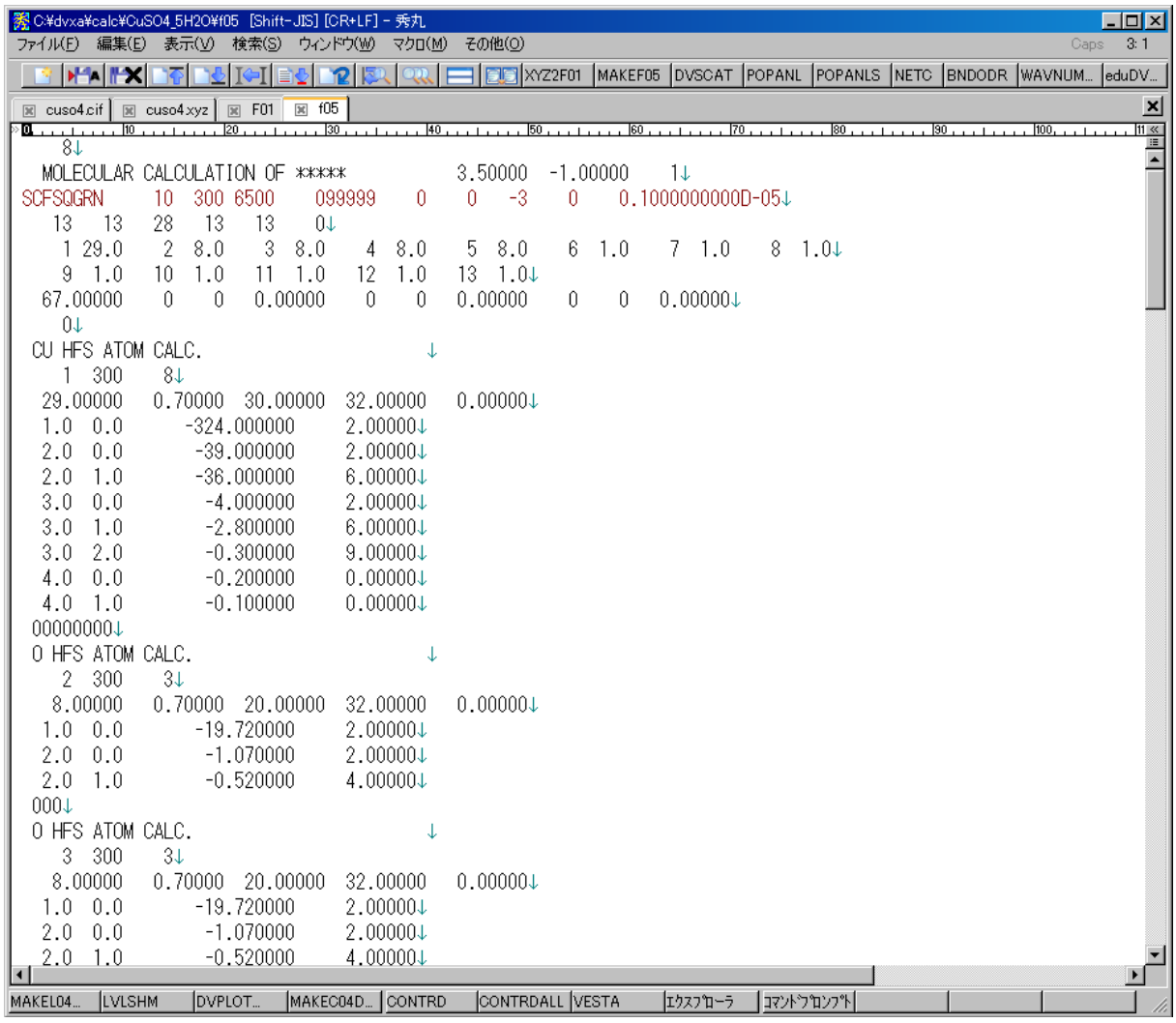
```
|NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1
   1  2.00000
```



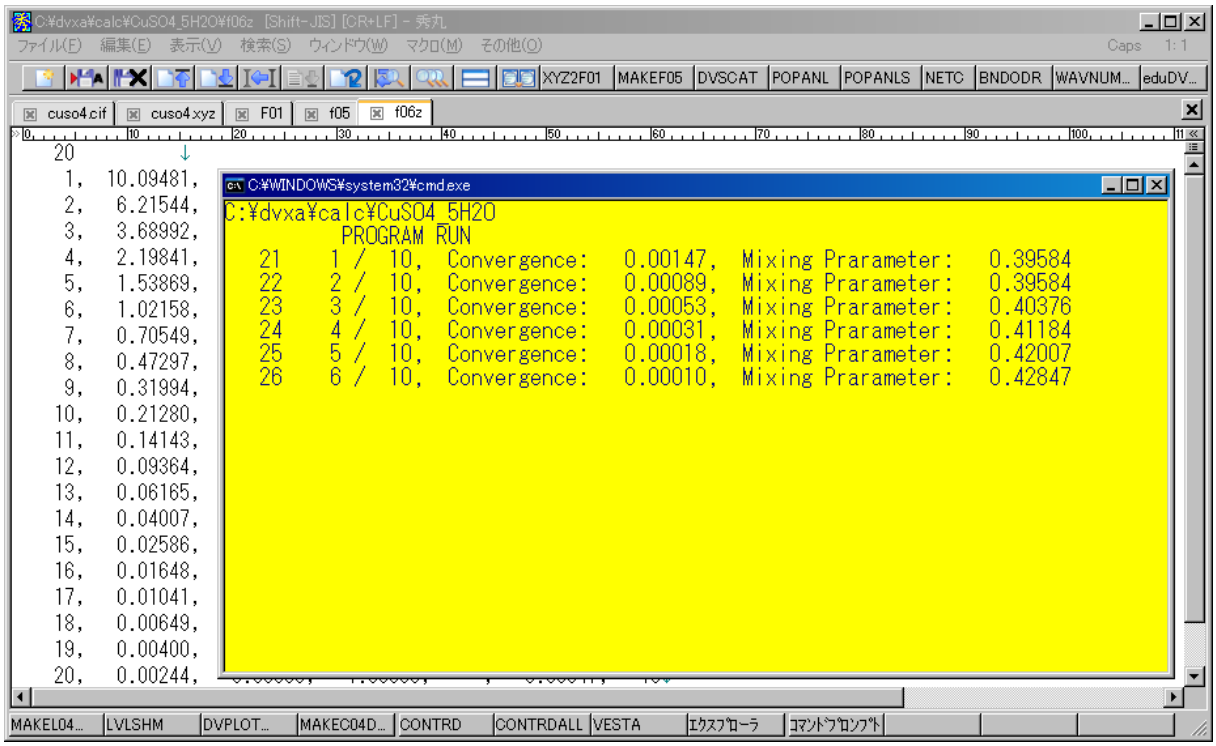
9．【**MAKEF05SCFS**】で F05 の 3 行目左端の変数 mscf = SCFS の **F05** を作成します.



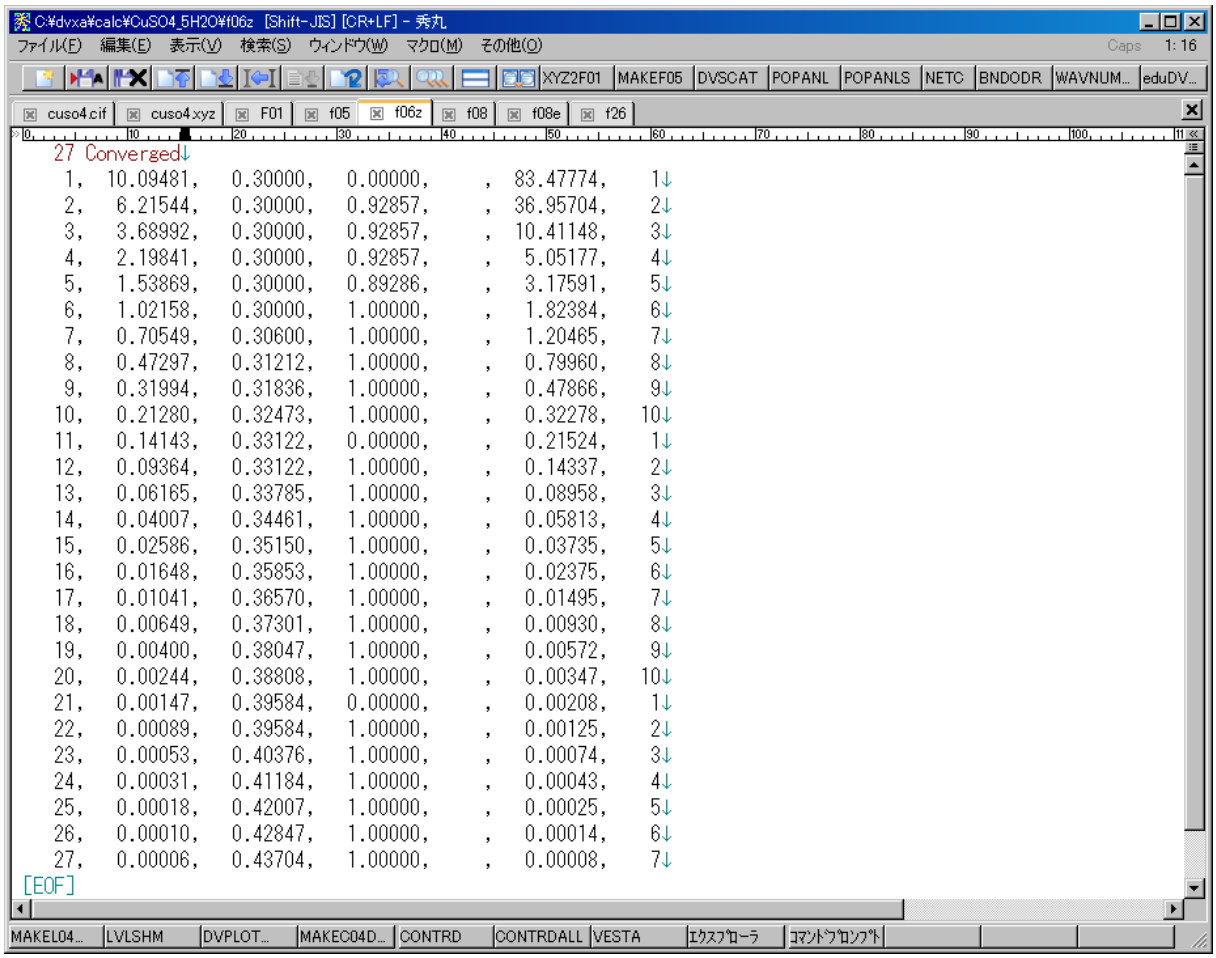
共有結合・配位結合を主たる結合とする分子・イオンの計算には“MAKEF05SCFS”を使って F05 を作成(SCFS 版 SCAT)，イオン結合を主たる結合とするクラスターモデルの電子状態計算には“MAKEF05”を使って F05 を作成(SCCS 版 SCAT)すると良いでしょう. SCCS 版 SCAT と SCFS 版 SCAT の違いや利用上の注意点については本冊子の 11 頁および 143～146 頁を参照して下さい. 書籍「はじめての電子状態計算」では，SCCS 版の SCAT のみが解説されています.



10. 【**DVSCAT**】ボタンを押して（クリックして），しばらく待ちます.



11. $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$の SCAT 計算(SCFS モード)は，27 サイクルで収束したようです．



しかし金属元素を含む錯体の計算では，一般にサンプル点数をデフォルトよりも増やしてさらに計算精度の向上を図ります．上記計算例でのデフォルトのサンプル点数は 6,500 点です．

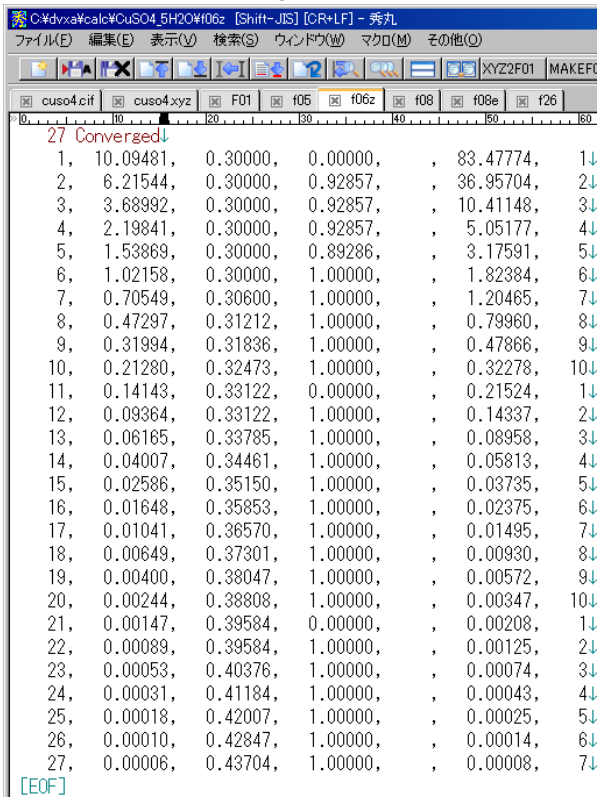
Open Watcom Fortran Version 1.6 でビルドされた SCAT では，計算中の巨大な一時ファイル **F15** のファイルサイズが 2 GB = 2048 MB = 2,097,152 KB までという制限があります．**F15** のファイルサイズはサンプル点数に比例しますので，計算中の **F15** のファイルサイズを確認することにより，サンプル点数をどこまで増やすことができるかを容易に見積もることができます．

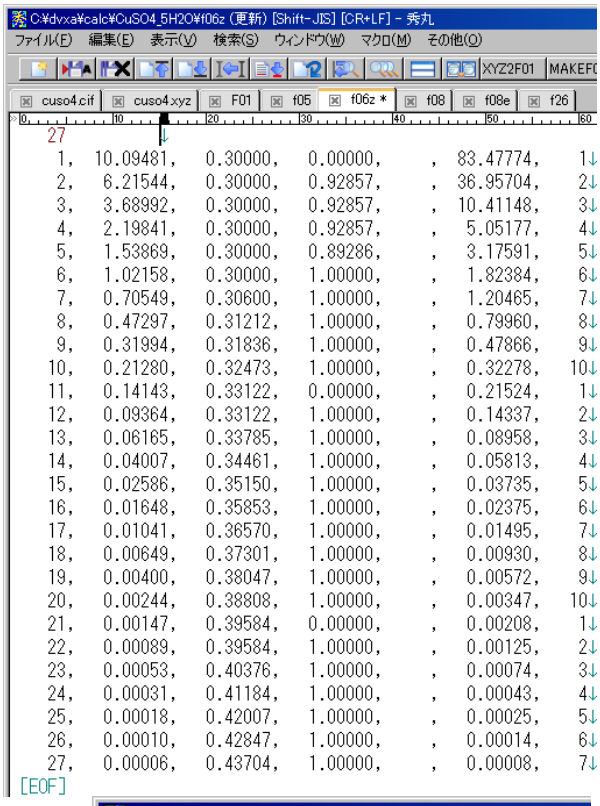
すなわち 2,097,152 ÷ SCAT 計算中の F15 のファイルサイズ（KB） × 現在のサンプル点数 ＝ Open Watcom Fortran Version 1.6 ビルド版 SCAT での最大サンプル点数ということになります．これは Open Watcom Fortran Version 1.6 が，扱える一つのファイルの最大サイズが 2 GB までという制限があるための制限であり，SCAT ソースコードの制限ではありません．

他の Fortran コンパイラでビルドした SCAT で計算を行うときはこの限りではありません．ファイルサイズに制限のないコンパイラでは，物理的に確保できるファイルサイズ（ハードディスク容量など）限界までサンプル点数を増やすことができるはずです．

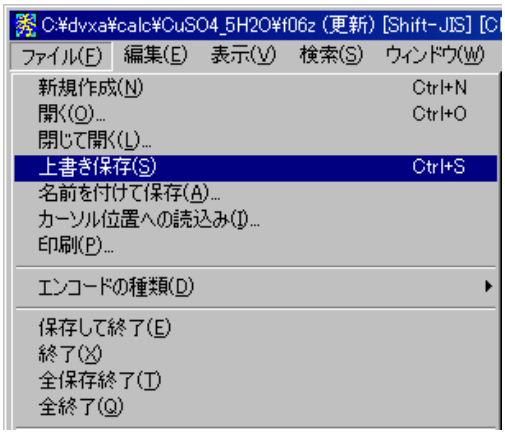
今回の$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$の計算では，380 万点までサンプル点数を増やすことができそうです．

まず，一旦収束した SCAT 計算を引き続きサンプル点数を増加させて続行するために，**F06Z** の収束マーク(Converged)を手作業で削除します（左図：削除前，右図：削除後）．

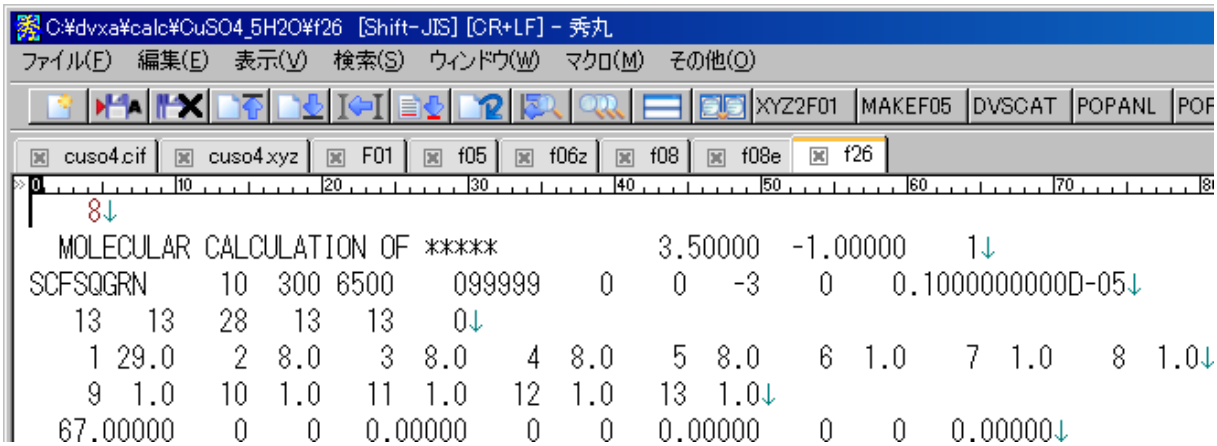




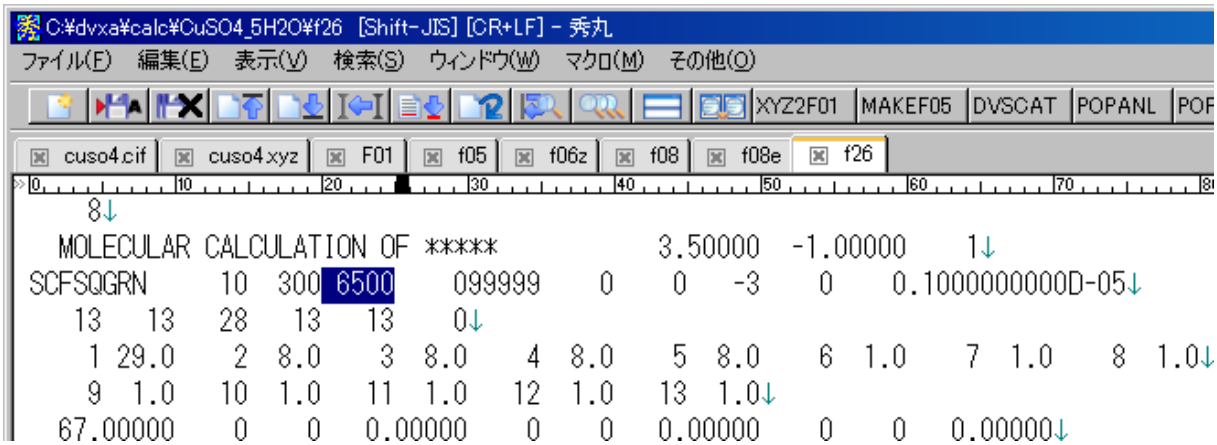
F06Z の Converged を削除した後は，ファイル(F)ー上書き保存(S)で上書き保存します．



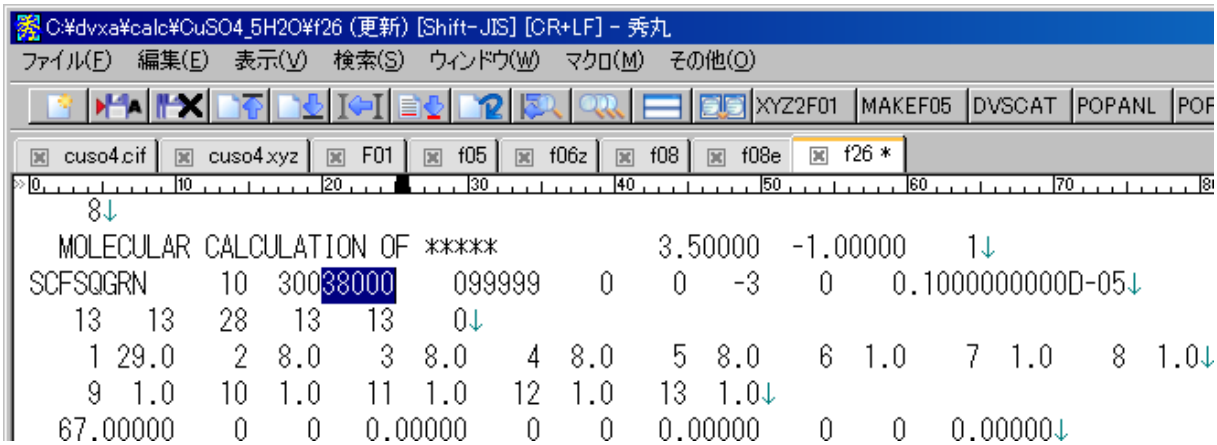
次に，**F26** のサンプル点数を手作業で編集・変更します．まず **F26** タブをアクティブにします．



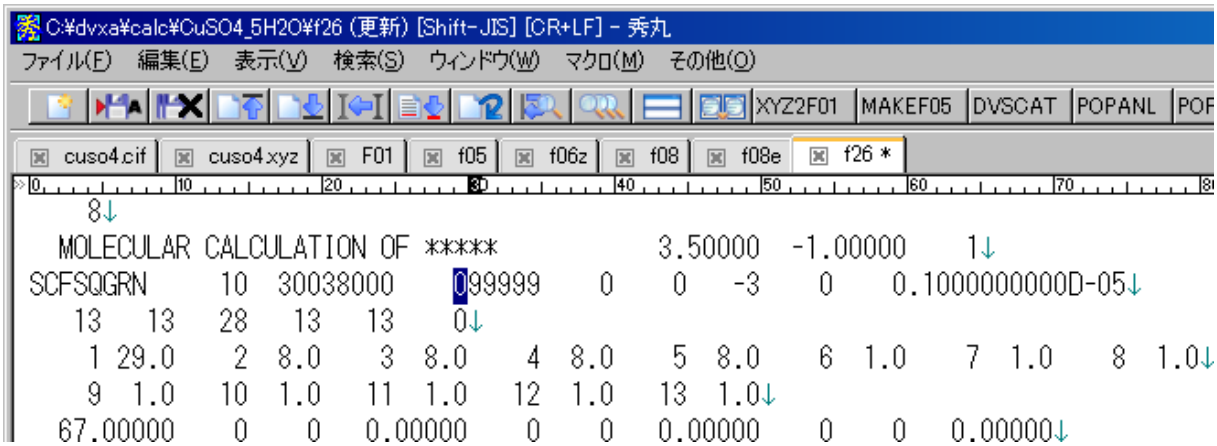
現在のサンプル点数は，6,500 点になっています．錯体の計算ではこれは少なすぎます．



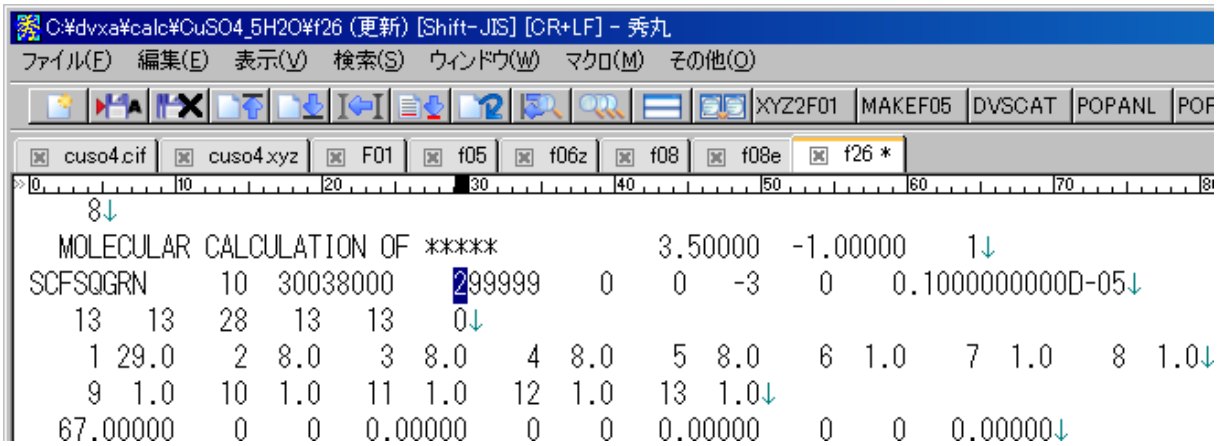
まずこの 6,500 点を，38,000 点に変更します（Fortran の I5 フォーマットです）．



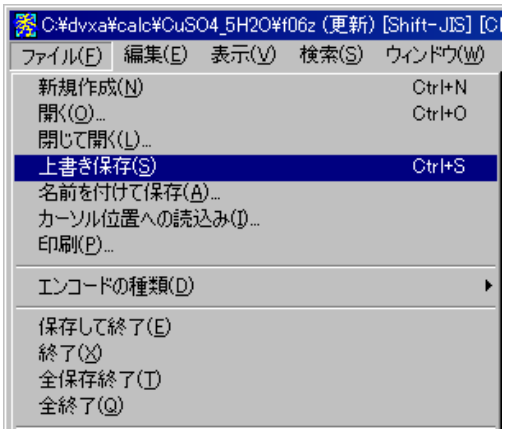
次に，右横の I5 フォーマットの“0”を変更します．これは，38,000×10^0 という意味です．



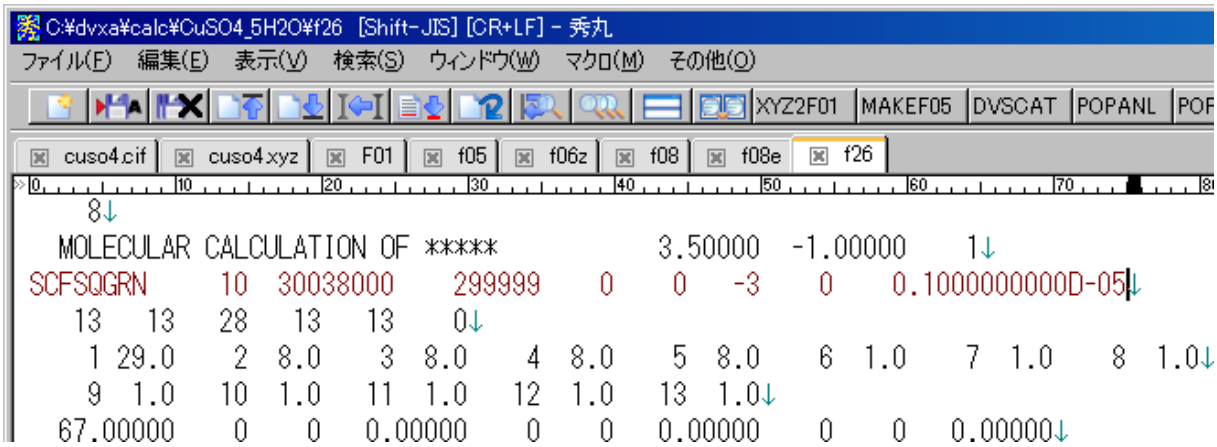
右横の I5 フォーマットの“0”を“2”に変更します．これでサンプル点数は 38,000×10²，すなわち 380 万点になりました．



F26 のサンプル点数を編集・変更した後は，
ファイル(F)－上書き保存(S)で上書き保存します．



この状態で DVSCAT ボタンをクリックすれば，サンプル点数 380 万点での$\mathbf{[Cu(H_2O)_4]^{2+}}$の SCFS-SCAT 計算が始まります．さすがにこの計算には相当な時間がかかるでしょう．



サンプル点数 380 万点での$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$の SCFS モードでの SCAT 計算収束後の **F08E**（分子軌道のエネルギー準位表）は以下のようになりました.

*** M.O. EIGENVALUE

			(RY)	(HR)	(EV)	
1	1		-642.88706	-321.44353	-8745.53346	2.00000
2	2		-77.06056	-38.53028	-1048.29564	2.00000
3	3		-67.75028	-33.87514	-921.64295	2.00000
4	4		-67.75022	-33.87511	-921.64213	2.00000
5	5		-67.74933	-33.87466	-921.63002	2.00000
6	6		-37.27510	-18.63755	-507.07299	2.00000
7	7		-37.27487	-18.63744	-507.06986	2.00000
8	8		-37.23173	-18.61586	-506.48295	2.00000
9	9		-37.23049	-18.61525	-506.46612	2.00000
10	10		-8.77114	-4.38557	-119.31842	2.00000
11	11		-5.87650	-2.93825	-79.94111	2.00000
12	12		-5.87436	-2.93718	-79.91209	2.00000
13	13		-5.86319	-2.93160	-79.76012	2.00000
14	14		-2.61132	-1.30566	-35.52315	2.00000
15	15		-2.60967	-1.30483	-35.50071	2.00000
16	16		-2.49761	-1.24881	-33.97635	2.00000
17	17		-2.49633	-1.24817	-33.95891	2.00000
18	18		-1.73193	-0.86596	-23.56035	2.00000
19	19		-1.73036	-0.86518	-23.53904	2.00000
20	20		-1.53510	-0.76755	-20.88284	2.00000
21	21		-1.53396	-0.76698	-20.86721	2.00000
22	22		-1.43993	-0.71997	-19.58815	2.00000
23	23		-1.32688	-0.66344	-18.05029	2.00000
24	24		-1.32232	-0.66116	-17.98818	2.00000
25	25		-1.30247	-0.65124	-17.71824	2.00000
26	26		-1.09545	-0.54773	-14.90202	2.00000
27	27		-1.06772	-0.53386	-14.52472	2.00000
28	28		-1.03927	-0.51963	-14.13770	2.00000
29	29		-1.01359	-0.50679	-13.78838	2.00000
30	30		-1.01030	-0.50515	-13.74359	2.00000
31	31		-0.94177	-0.47089	-12.81140	2.00000
32	32		-0.93062	-0.46531	-12.65970	2.00000
33	33		-0.89884	-0.44942	-12.22741	2.00000
34	34	(HOMO)	-0.82017	-0.41009	-11.15723	1.00000
35	35		-0.29876	-0.14938	-4.06415	0.00000
36	36		-0.27628	-0.13814	-3.75837	0.00000
37	37		0.04198	0.02099	0.57109	0.00000
38	38		0.17923	0.08962	2.43818	0.00000
39	39		0.20420	0.10210	2.77782	0.00000
40	40		0.31979	0.15990	4.35033	0.00000
41	41		0.79017	0.39509	10.74915	0.00000
42	42		0.84438	0.42219	11.48651	0.00000
43	43		0.92512	0.46256	12.58487	0.00000
44	44		0.92658	0.46329	12.60481	0.00000
45	45		0.97851	0.48926	13.31125	0.00000
46	46		1.02278	0.51139	13.91339	0.00000

あとは，本冊子の 37 ページから 62 ページで説明されている手順と同様に各種ユーティリティプログラムを駆使して様々な実験結果と比較検討したり，物性の理解に役立つデータ解析を行っていきます．特に **VESTA** で出力する美しい画像（MO の形状，静電ポテンシャルマップなど）は電子構造（状態）の三次元的理解に役立つのはもとより，プレゼンテーション効果抜群です.

三次元可視化システム VENUS

DV−$X\alpha$ 分子軌道計算を行うと，電子状態に関するいろいろな情報を得ることができます．各分子軌道のエネルギー固有値，すなわちエネルギー準位は **F08E** に出力されていますし，さらに **MAKEL04** および **LVLSHM** を実行することによりエネルギー準位図が作成できます．また **POPANL**，**POPANLS**，**NETC**，**BNDODR** などの周辺プログラムを実行すればポピュレーション解析を行うこともできます．そして **MAKEC04**，**WAVNUM**，**CONTR**，**CMAP**，**CMAPD** などを駆使することにより，分子軌道の波動関数や電子密度の等高線図を作図することもできます．

CONTR，**CMAP** 等を実行して得られる波動関数等高線図は，分子軌道をある平面で切断したときの形状を等高線で示したものです．しかし，分子軌道などがどのような形状をしているかはある平面で切断した断面図よりも，三次元の形状を直接可視化した方が直感的に理解できます．

VENUS は，物質・材料研究機構の泉富士夫氏らによって開発された結晶構造と電子状態を三次元可視化するシステムです．**F01** を読み込むことにより **DV-$X\alpha$ 分子軌道計算**に用いた分子などを棒・球棒・空間充填・針金模型などで表示することはもとより，大阪大学の水野正隆氏によって開発されたファイル変換ツール **CONTRD** を用いることにより，分子軌道の波動関数，電子密度，静電ポテンシャルなどを等値曲面(isosurface)として三次元可視化することができます．

1　三次元可視化システム VENUS について

VENUS(**V**isualization of **E**lectron/**NU**clear densities and **S**tructures)システムは現在，主に７つの独立したプログラムから構成されています．

VICS: **VI**sualization of **C**rystal **S**tructures

VEND: **V**isualization of **E**lectron/**N**uclear **D**ensities

PRIMA: **PR**actice **I**terative **M**EM **A**nalyses

ALBA: **A**fter **L**e **B**ail **A**nalysis

Alchemy

VICS−II: **VI**sualization of **C**rystal **S**tructures−**II**

VESTA: **V**isualization for **E**lectronic and **ST**ructural **A**nalysis

DV−$X\alpha$ 分子軌道計算で用いるのはこのうち **VICS**(または **VICS−II**)および **VEND**(または **VESTA**)です．**VICS−II** は **VICS** の次世代版です．そして **VESTA** は **VICS−II** に **VEND** の機能が加えられた次世代版です．泉富士夫氏と共に，門馬綱一氏によって開発されています．

VICS(または **VICS−II**，**VESTA**)は，**F01** に記述されている原子座標を読み込んで棒・球棒・空間充填・針金模型などで分子などを三次元可視化します．

VEND(または **VESTA**)は，**VICS**(または **VICS−II**，**VESTA**)で描いた分子などの棒球模型などに加えて，波動関数や電子密度や静電ポテンシャルなどを等値曲面(isosurface)として三次元可視化します．さらに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で彩色したもの)，HOMO(最高占有分子軌道)マップ(等電子密度表面を HOMO の大小で彩色したもの)，LUMO(最低非占有分子軌道)マップ(等電子密度表面を LUMO の大小で彩色したもの) なども作成でき，これは例えば分子の求核・求電子性領域を知ってその反応性を予測することに役立ちます．

2　ファイル変換ツール CONTRD について

VEND や **VESTA** で **DV–Xα 分子軌道計算**結果の波動関数，電子密度，静電ポテンシャルなどのデータを読み込むためには，大阪大学の水野正隆氏によって開発されたファイル変換ツール **CONTRD** が必要です．**CONTRD** を実行するには，入力ファイル **C04D**（三次元可視化する領域（直方体のサイズ）や波動関数を指定するファイル）が必要です．**C04D** はエディタ等で手作業でも作成できますが，計算モデルの大きさを自動判断して適当な大きさの領域（直方体のサイズ）を設定し，さらに HOMO と LUMO のデータを出力するように **C04D** を全自動で作成してくれるユーティリティプログラム **MAKEC04D** も水野正隆氏によって開発されています．

加えて同氏が開発された **CONTRD** の拡張版 **CONTRWD** は，複雑な形状の分子軌道のうち指定した原子軌道部分だけを出力したり，指定した原子軌道(あるいはその自乗)を足したり引いたり，差電子密度，部分電子密度，有効スピン密度を出力するなど，自由自在に描きたい波動関数，電子密度データを出力できるプログラムです．**CONTRWD** を実行するには入力ファイル **C04WD** を手作業で作成する必要があります．

CONTRDALL は，本冊子の後半で説明する教育用分子軌道計算システムの一部として坂根の依頼により水野正隆氏に作成していただいたプログラムで，比較的小さな分子(分子軌道数が 100 個未満)を対象とし，ユーザは **C04D** を作成する必要もなく，すべての分子軌道の*.sca ファイルが全自動で作成されるユーティリティです．しかも **F08E** に書かれている分子軌道の名称がそのまま*.sca のベースネームになりますので，講習会や授業等，限られた時間で比較的小さな分子（分子軌道数が 100 個未満）を対象に **DV–Xα 分子軌道計算**や**三次元可視化システム VENUS** を使用するときなど，**DV–Xα** と **VENUS** の橋渡し役としてとても重宝するプログラムです．もちろん分子軌道数が 100 個未満の分子が計算対象であれば，研究用途にもお使いいただけます．

3　プログラムの入手方法について

VENUS システムは使用許諾条件の許可範囲では **DV–Xα 分子軌道計算プログラム**と同様，研究や教育目的に限って無償で使用することができます．

VICS および **VEND** は泉富士夫氏のウェブサイト(**http://homepage.mac.com/fujioizumi/**)で公開されており，ダウンロードすることができます（使用許諾条件につきましては同氏のウェブサイトをご参照ください）．

VICS–II は門馬綱一氏のウェブサイトで公開されておりましたが，**VICS–II** の全機能は **VESTA** にそのまま引き継がれているため，**VESTA** 公開に伴い **VICS–II** の配布は停止されました．

VESTA は当初，平成 19 年 7 月 11(水)にβ版(**Ver. 1.0β**)が初めて一般向けにリリース，その後プログラム開発者の門馬綱一氏，泉富士夫氏，テストユーザにより様々な動作試験を終え，2008 年 3 月 27 日(木)，ついに初の安定版 **Ver. 1.4** が一般向けにリリース，その後も開発が進行し，2010 年 11 月 27 日(土)現在，最新版の **VESTA Ver. 2.1.5** がリリースされています．門馬綱一氏のウェブサイト(**http://www.geocities.jp/kmo_mma/**)より最新版をダウンロード入手して下さい．

大阪大学の水野正隆氏により開発されたファイル変換ツール **CONTRD**，**CONTRDALL** および **MAKEC04D** は本冊子 5 ページで紹介した「次世代 dvscat プログラム」dvxa_v1_04.zip に含まれております．また本文書後半で紹介する **eduDV** にも，**CONTRDALL** のみならず **CONTRD** および **MAKEC04D** も含まれておりますので，**eduDV** をインストールすることによっても，**CONTRDALL** に加えて **CONTRD** および **MAKEC04D** も使えるようになります．

CONTRWD は **DV−Xα研究協会会員**限定で公開されています（まだ開発中のプログラムであるため）．このプログラムは会員以外の方への配布が禁止されています．**DV−Xα研究協会**の会員の方でこのプログラムの入手を希望される方は，**DV−Xα研究協会**の公式ホームページ **http://www.dvxa.org/** をご参照の上，同ウェブページを管理されている兵庫教育大学の小和田善之氏まで連絡をお取りください．**DV−Xα研究協会会員**限定で公開されているプログラムとして，現在 **CONTRWD** 以外には，**相対論版 DV−Xαプログラム**，対称軌道作成プログラム **MAKEF25** などがあります．

4　ファイル変換ツール CONTRD の使い方（コマンドプロンプト上で使う場合）

CONTRD を実行するには入力ファイル **C04D** が必要です．**MAKEC04D** を使って **C04D** を作成する場合は，コマンドプロンプト（または MS−DOS プロンプト）で dvscat 計算を実行し，終了したそのままの状態で，

C:¥DVXA¥calc¥co> makec04d n ↵　　（dvscat の計算サイズが “**n**” である場合）

と入力しますと，

>Number of atoms to be analized (0:all atoms)

と訊いてきますので，通常は “**0**” を入力してください．

0 ↵

すると全自動で **C04D.IN** が生成されます（HOMO と LUMO が出力される設定です）ので，

C:¥DVXA¥calc¥co> COPY C04D.IN C04D ↵

と入力して **C04D.IN** を **C04D** にコピーしてください．これで入力ファイル **C04D** の準備が整いましたので，**CONTRD** を実行します．

C:¥DVXA¥calc¥co> contrd n ↵　　（dvscat の計算サイズが “**n**” である場合）

そうしますと，

```
 1 / 51   Z=   -5.00000
 2 / 51   Z=   -4.80000
 3 / 51   Z=   -4.60000
   :
   :
   :
49 / 51   Z=    4.60000
50 / 51   Z=    4.80000
51 / 51   Z=    5.00000
```

というように **CONTRD** が実行され **VEND** や **VESTA** で読める以下のファイル群が出力されます．

CHG3D.sca	三次元の電子密度データ
POT3D.sca	三次元の静電ポテンシャルデータ
W*xxx*-3D.sca	三次元の ***xxx*** 番の波動関数データ
W*xxx*U-3D.sca	三次元の ***xxx*** 番の波動関数データ（up スピン）※スピン計算時
W*xxx*D-3D.sca	三次元の ***xxx*** 番の波動関数データ（down スピン）※スピン計算時

MAKEC04D を使わずに手作業で **C04D** をエディタ等(メモ帳など)で作成しても構いません．エディタを起動し，半角の数字で以下のような内容を入力してください．

※詳細な情報はダウンロードした **contrd.tbz** に同梱されている **Readme_contrd.txt** を参照してください．以下の情報は，**Readme_contrd.txt** からの抜粋内容を含みます．

1 行目（3I5） **x, y, z 方向のピクセル数**
2 行目（3F10.5） **x, y, z 方向の長さ（単位: 原子単位 bohr）**
3 行目（3F10.5） **中心座標（単位：原子単位 bohr）**
4 行目（16I5） **ファイルとして出力する波動関数の数と波動関数の番号**
5 行目（X5,16I5） **波動関数のスピンの向き（1: up, 2: down）※スピン版の時のみ**

※ bohr は長さの原子単位のことで，1 bohr = a_0 = 5.291772108(18)×10^{-11} m = 0.5291772108(18) Å です．a_0 は基礎物理定数の 1 つで，ボーア半径とも呼ばれます．“3I5”，“3F10.5”などの意味については，Fortran77 の文法書などを参照してください（整数型の書式，実数型の書式など）．

1 行目から 3 行目で，三次元データを出力する領域を直方体で指定します．**F01** に座標が記録されているすべての原子がこの直方体内に入っていなければなりません．**VENUS** はこの直方体があたかも単位胞であるかのようにみなします．直方体の外側に位置する原子が存在すると，**VENUS** は並進操作によって直方体の内側に不必要な「等価」原子を発生させてしまいます．

まず，終了した dvscat 計算ファイル群の中の **F08E** をエディタ等で開いて，**VENUS** で描きたい分子軌道（波動関数）を決めてください．さらにプログラム **WAVNUM** を利用するなどして，その分子軌道（波動関数）の番号を調べてメモしておいてください．分子軌道（波動関数）の番号や **WAVNUM** の使い方については，「はじめての電子状態計算」の第 7 章-5「波動関数・電子密度などの等高線の作図をする」を参照してください．

例えば，135, 136, 137, 138 番目の分子軌道を描く場合は，**C04D** は以下のようにします（ノンスピン版の場合）．

```
----+----1----+----2----+----3
  101  101  101
  20.00000  20.00000  20.00000
   0.00000   0.00000   0.00000
   4  135  136  137  138
----+----1----+----2----+----3
```

もし分子が巨大で $20a_0$×$20a_0$×$20a_0$ に入りきらない場合は，例えば，

```
----+----1----+----2----+----3
  101  101  101
  30.00000  30.00000  30.00000
   0.00000   0.00000   0.00000
   4  135  136  137  138
----+----1----+----2----+----3
```

というように描画範囲を拡張してください．ここで指定する直方体（3 辺が同じ長さの場合は立方体となります）の描画範囲は，前述のように DV–$X\alpha$ で計算したモデルの全原子が完全に（余裕を持って）入り込んでいる必要があります．**F01** に書かれている全原子の（X 座標の値，Y 座標の値，Z 座標の値）のそれぞれ最大値（プラス側の最大値），最小値（マイナス側の最大値）をメモし，通常 **F01** の座標数値は Å 単位かと思いますので，その場合はすべてのメモした値を 0.529177 で割って，原子単位に変換してください．**C04D** の 2 行目で原子単位の数値で指定する大きさの直方体は，その中に完全に（少しの余裕を持って），**F01** のすべての原子の座標が入り込んでいる必要があります．例えば **C04D** の 3 行目（原点位置）が 0.0, 0.0, 0.0, 2 行目（直方体サイズ）が 30.0, 25.0, 20.0 であった場合は，メモした原子単位での X 座標，Y 座標，Z 座標

の最大値，最小値が，

X 座標: (+15.0a_0 ～ -15.0a_0)

Y 座標: (+12.5a_0 ～ -12.5a_0)

Z 座標: (+10.0a_0 ～ -10.0a_0)

の範囲に余裕を持って入り込んでいることをご確認ください．これは以下のように考えても構いません．すなわち原子単位の数値をÅ単位に直し（原子単位の数値に 0.529177 を掛けて），

X 座標: (+7.94 Å ～ -7.94 Å)

Y 座標: (+6.61 Å ～ -6.61 Å)

Z 座標: (+5.29 Å ～ -5.29 Å)

の範囲に **F01** の全原子の全座標（Å単位）が余裕を持って入り込んでいることを確認すればよいことになります. 万が一この直方体から原子がはみ出していると **VENUS** で **F01** を読み込んだときに思いもかけないようなおかしな図になってしまいます（**VENUS** では単位格子から原子がはみ出した場合，結晶学的な並進の操作が自動的に行われるため）．**VENUS** は **F01** を読み込むときに，**F01** が置いてあるディレクトリに存在する **C04D** もあわせて読み込みます．**C04D** で直方体の大きさを指定するときは **DV–$X\alpha$ 分子軌道計算**した全原子が完全に（少しの余裕を持って）入り込むようにご注意ください.

C04D の 1 行目は，どれだけ細かいメッシュで計算するかというメッシュの数です．38 ページの例では 50×50×50 ですが，もっと細かく計算したい場合は，最大 250×250×250，すなわち

```
----+----1----+----2----+----3
  251  251  251
  20.00000  20.00000  20.00000
   0.00000   0.00000   0.00000
   4  135  136  137  138
----+----1----+----2----+----3
```

といった設定が，ほぼ最高に細かく計算させる入力になります．ただしこの場合，**CONTRD** の計算には想像を絶するほど長時間を要するうえ（パソコンの機種によって違いますが，数時間～十数時間かかるかもしれません），生成されるファイルのサイズも何百ＭＢという巨大なものになりますので，通常は 51 51 51 ぐらいか，あるいは 101 101 101 ぐらいが適当かと思います（**MAKEC04D** で自動作成される **C04D.IN** は 51 51 51 です）．特に **VESTA** は少ないメッシュ数でも美しい等値表面を描くことができますので通常は 51 51 51 ～ 101 101 101 程度で十分です.

唯一，**VEND** で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で彩色した図）を描くときのみ，251 251 251 程度のメッシュで **CHG3D.sca**, **POT3D.sca** を作成しておく必要があります．なお，**VEND** であっても波動関数を描くときは，スムージング機能を使えば等値表面は平滑化されますので，通常は 51 51 51 ～ 101 101 101 程度で十分です.

VESTA では，波動関数はもちろんのこと，静電ポテンシャルマップであっても少ないメッシュ数でも十分に美しい絵を描くことができます.

それでも，さらに特別に滑らかで美しい絵を **VESTA** で描こうというときは，151 151 151 ～ 201 201 201 程度にするとよいでしょう（ただし **CONTRD** の計算時間は長時間を要し，また生成するファイルサイズも巨大になります．さらに **VESTA** での描画もパソコンスペックによっては重たくなります）．**VESTA** での図の品質の程度の調節は，**VESTA** の内部機能の設定，使い方如何で相当に調節可能です．例えば本冊子の 107 ページ～108 ページをご参照下さい.

5　三次元可視化システム VENUS の使い方

5-1. VICS および VEND

泉富士夫氏のウェブサイト(http://homepage.mac.com/fujioizumi/)からダウンロードした VENUS.zip に同梱されている VICS_VEND_manual.pdf (VICS and VEND for Three-Dimensional Visualization of Crystal Structures and Electron/Nuclear Densities)および VICS_VEND_readme.pdf（Windows 用 VICS と VEND の手引き）に VICS および VEND のマニュアルがありますのでご参照ください．同サイトからは，プログラムを含まないドキュメントだけの Documents.zip をダウンロードすることもできます(VENUS.zip に同梱されているドキュメントと同じ内容です)．なお，VICS の次世代版である VICS–II をお使いの場合は，VICS–II の方が操作性や計算速度をはじめ様々な点で進化しておりますので，改めて VICS をお使いになる必要はないかと存じます．

DV–Xα 計算結果の様々なデータを VICS および VEND を使って三次元可視化する方法につきましては，岡山理科大学の坂根弦太のウェブページ

【電子密度，静電ポテンシャル，波動関数の三次元可視化】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/dvxa_tutorial_07.html
【等電子密度表面上の静電ポテンシャルの三次元可視化】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/dvxa_tutorial_08.html

をご参照ください．

実際に VICS および VEND で三次元可視化したさまざまな画像につきましては，

【硫黄架橋不完全キュバン型モリブデン三核アクア錯体】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/c01/c01.html
【硫黄架橋混合金属サンドイッチキュバン型カドミウムモリブデン七核 nta 錯体】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/c02/c02.html
【硫黄架橋混合金属キュバン型鉄モリブデン四核アクア錯体】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/c05/c05.html
【酸素架橋不完全キュバン型モリブデン三核アクア錯体】
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/c08/c08.html

をご参照ください．

5-2. VICS–II

VICS–II は VICS の次世代版として主に門馬綱一氏により開発されましたが，その後開発・公開された VESTA に VICS–II の全機能はそのまま引き継がれていることから，VICS–II の公開は停止されました．門馬綱一氏のウェブサイト(http://www.geocities.jp/kmo_mma/)の VESTA ページの“3. VESTA 開発の背景”をご参照下さい．

前述の通り，VESTA は，VICS–II を含んだ統合的なシステムです．VESTA をお使いの場合は，VESTA の方が操作性や計算速度をはじめ様々な点で進化しておりますので，改めて VICS–II や VEND をお使いになる必要はありません．

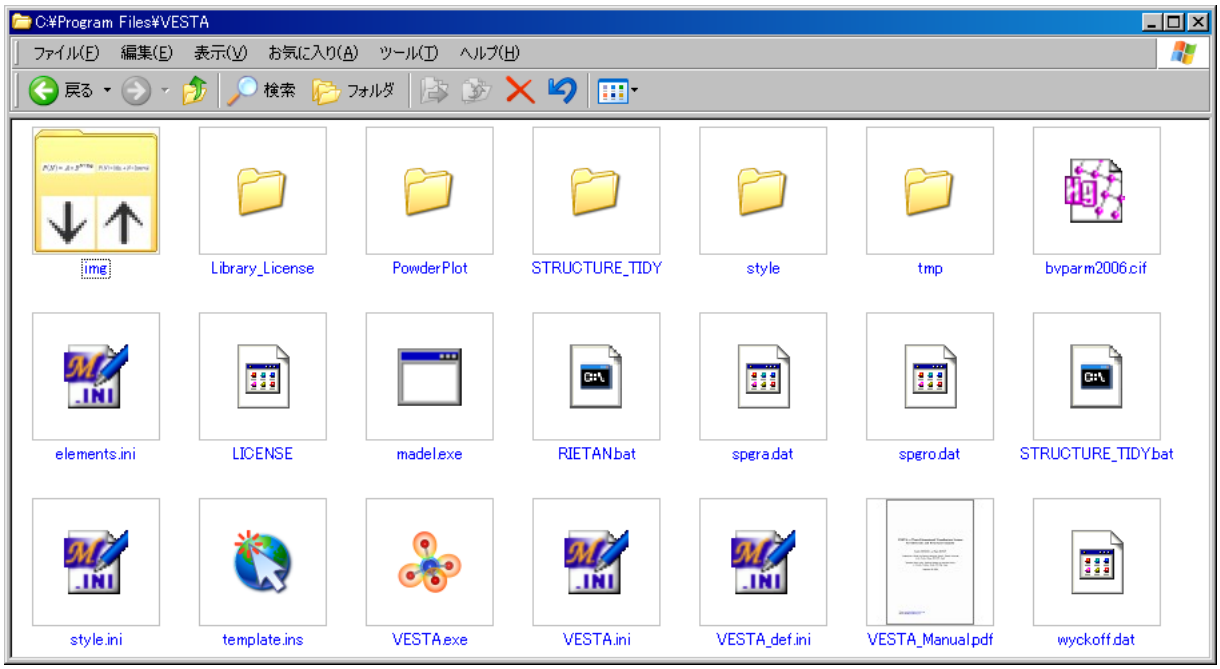
5-3. VESTA

VESTA は 2007 年 7 月 11(水)にβ版としてリリースされました. その後プログラム作者の門馬綱一氏や泉富士夫氏をはじめテストユーザにより動作テストを終え, 2008 年 3 月 27 日(木)に Ver. 1.4 がリリース，2010 年 9 月 8 日(水)に最新版 **Ver. 2.1.5** がリリースされています．最新版の正式マニュアル(**VESTA_Manual.pdf)**（英文）も 2010 年 9 月 8 日(水)に公開されています.

門馬綱一氏のウェブサイト：**http://www.geocities.jp/kmo_mma/**
VESTA ウェブサイト：**http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html(Main Page)**

・**VESTA** は今後も機能，スピード，安定性，スケーラビリティ，ドキュメンテーションなどの開発が進められていく予定です．ご利用の皆様から，何か問題点が発生した場合，あるいは何かお気づきの点がございました場合など，**VESTA** のプログラム開発にフィードバックするため，下記連絡先のいずれかに是非連絡をお願いいたします.

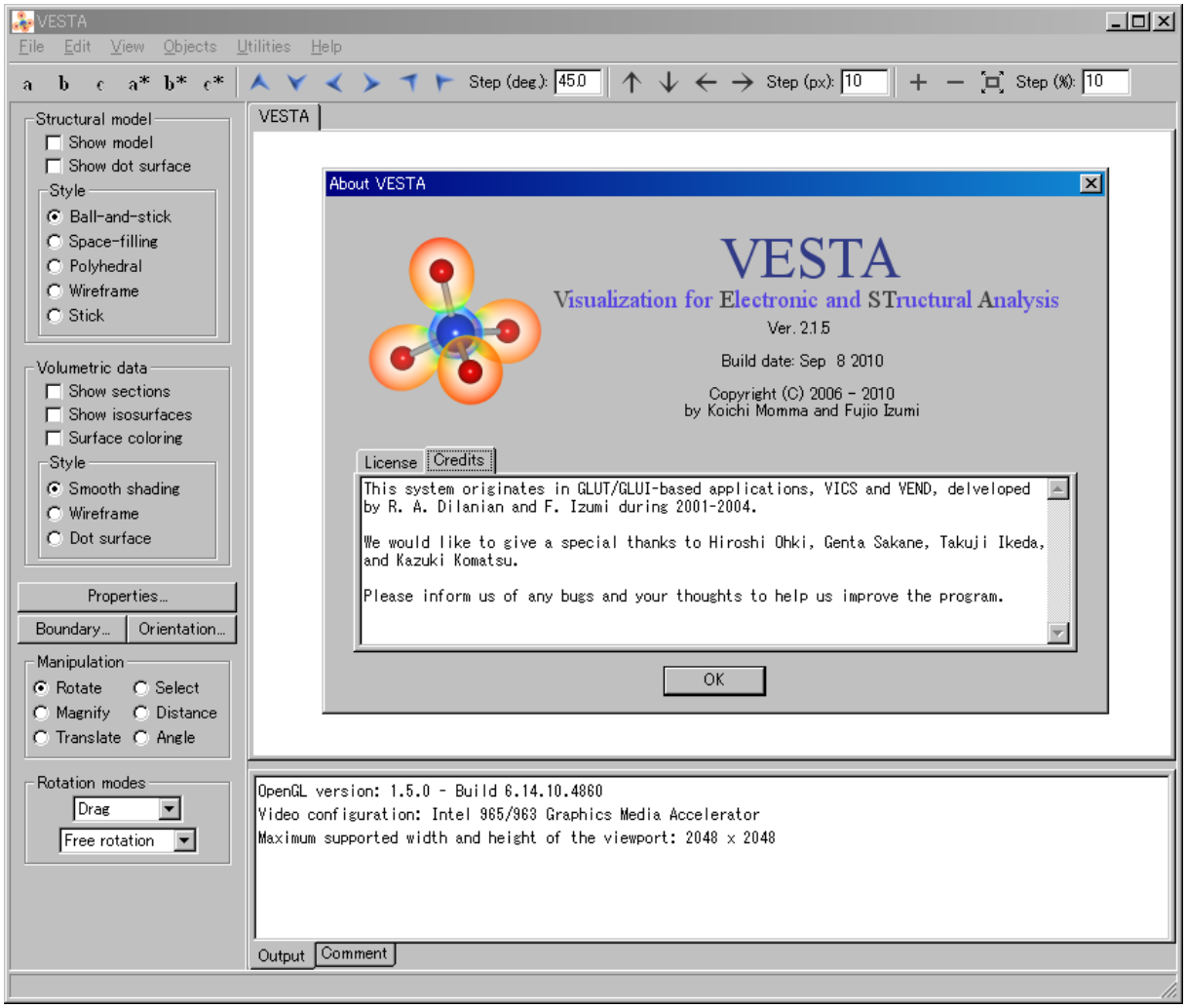
泉 富士夫 氏　　**fujioizumi @at@ me.com　※ @at@ = @**
門馬 綱一 氏　　**vesta.dev @at@ gmail.com**
坂根 弦太　　**gsakane @at@ chem.ous.ac.jp**



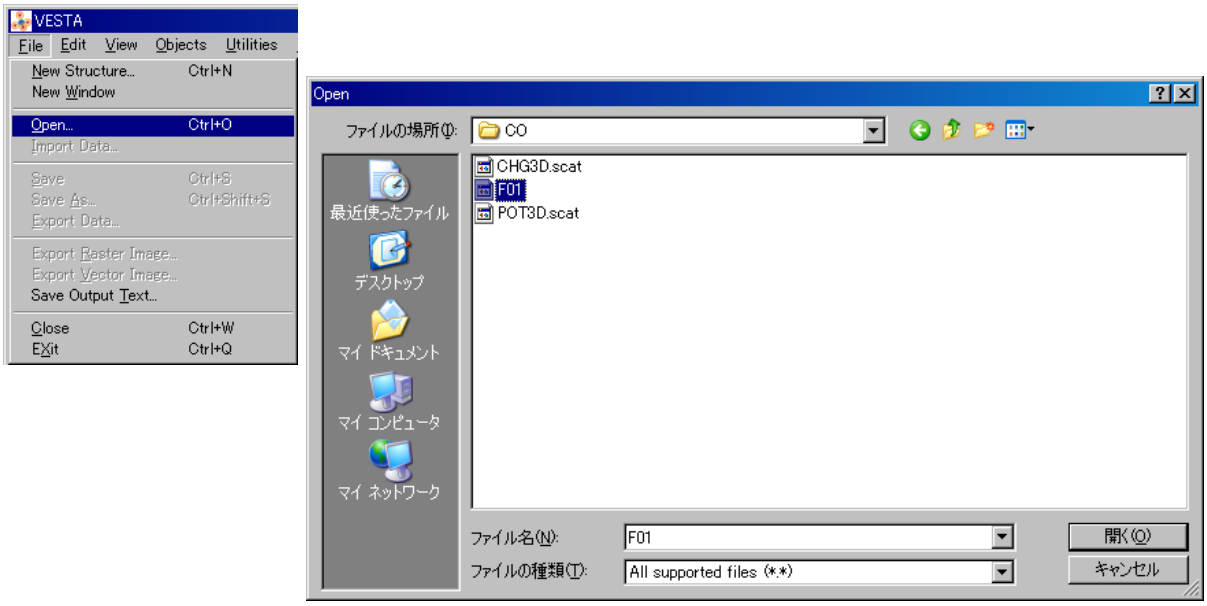
VESTA は **VICS-II** と同様，適当な場所に解凍するだけで使用できます．パスの設定などのインストール作業は一切必要ありません．ただし**ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境**から **VESTA** を起動するためには，**C:¥Program Files¥VESTA** にインストールしてある必要があります.

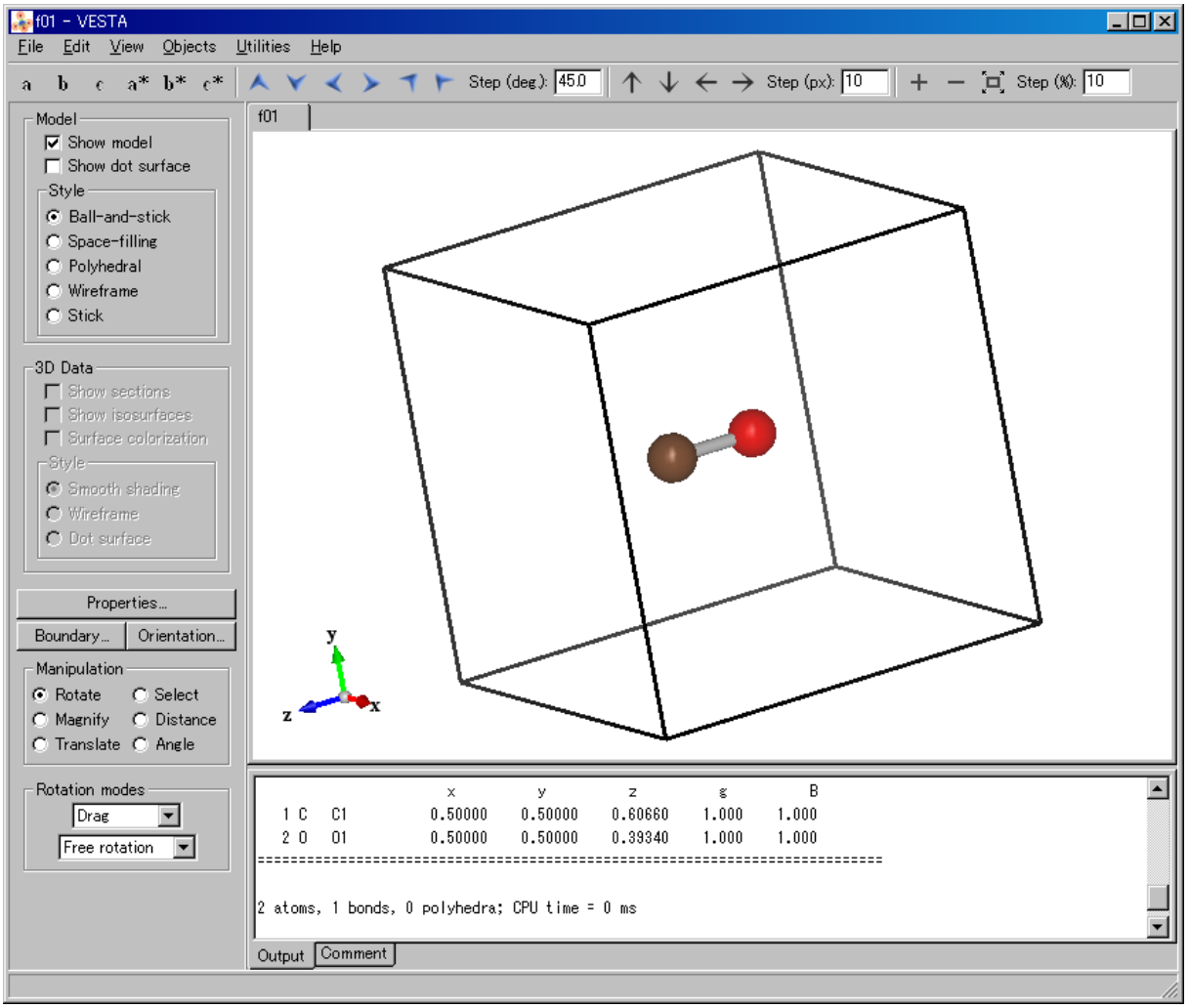
VESTA の Help メニュー→ Manual を選択してマニュアルを開けるようにするには，マニュアルを門馬綱一氏のウェブサイトよりダウンロードし，**VESTA** の実行ファイルと同じフォルダ内に保存して下さい．ファイル名は**"VESTA_Manual.pdf"**のままとして下さい.

VESTA.exe をダブルクリックすれば，**VESTA** Ver. 2.1.5 を起動することができます．

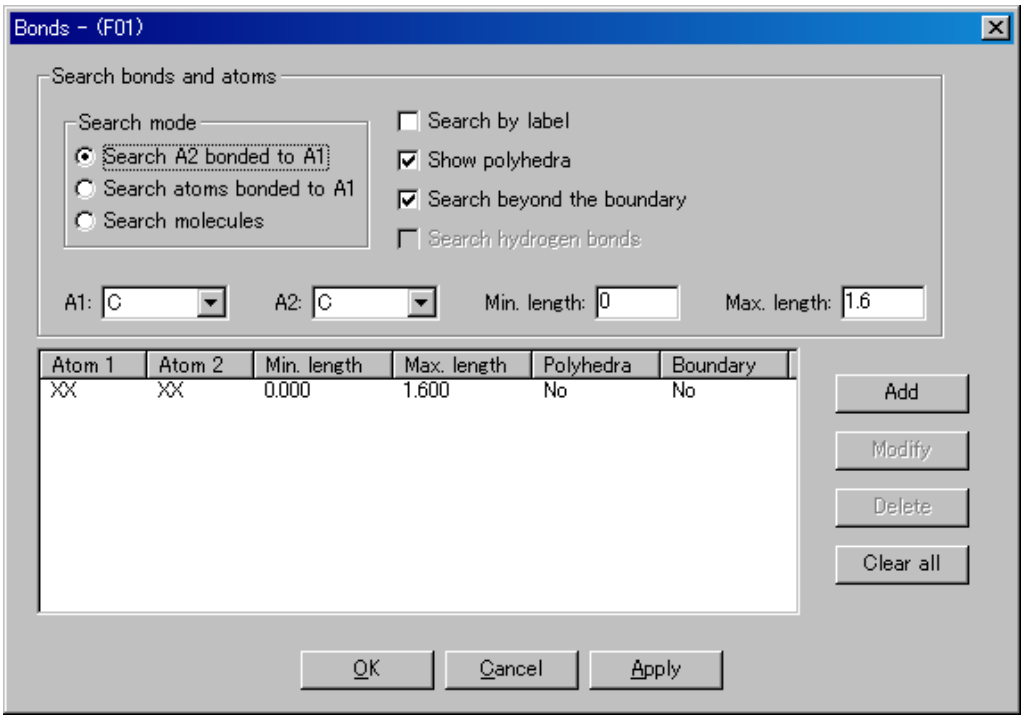


File - Open…(Ctrl + O) で **F01** を開きます． （例えば，C:¥dvxa¥calc¥CO¥F01）





もし，思うように原子と原子の間の結合の線が引かれていない場合，Edit – Bonds...で **Bonds – (F01)** ウィンドウを開きます（思うように引かれている場合は以下の操作は不要です）.



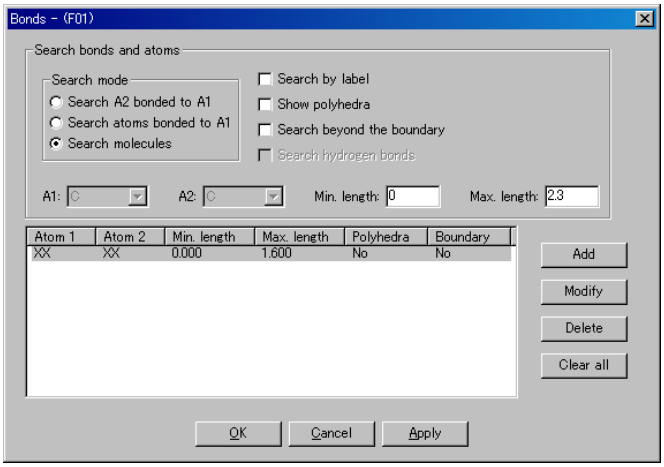
一酸化炭素の場合，C-O = 1.1282 Å なので，前頁の設定ですでに結合の線は描かれています．しかしもし他の分子で，例えば原子間距離が 2.25 Åであった場合，すでに入力されている

Atom 1	Atom 2	Min. length	Max. length	Polyhedra	Boundary
XX	XX	0.000	1.600	No	No

の行をクリックして，以下

Atom 1	Atom 2	Min. length	Max. length	Polyhedra	Boundary
XX	XX	0.000	1.600	No	No

のようにアクティブにし（Search mode は“Search molecules”になります），Max. length:の値を 1.6 から，例えば“2.3”に変更し，“Modify”ボタンをクリックし，“Apply”ボタンをクリックすれば原子間を結ぶ結合の線が描かれます．最後は“OK”ボタンをクリックします．

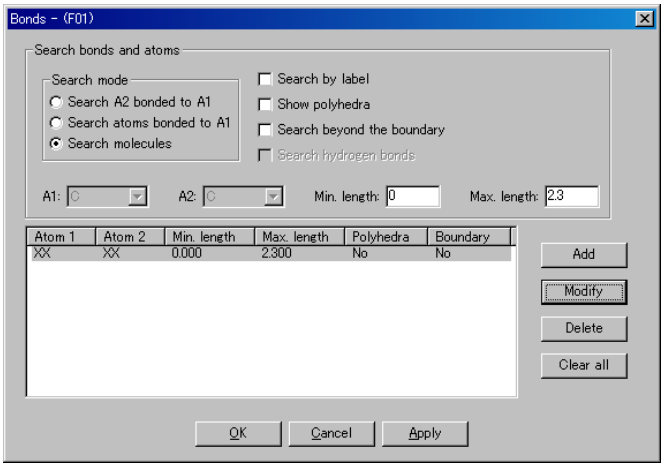


上記の設定の場合，描画している分子等における原子と原子の距離の組み合わせのうち，2.3 Å以下の組をすべて探し出して結合の線を結んでくれます．

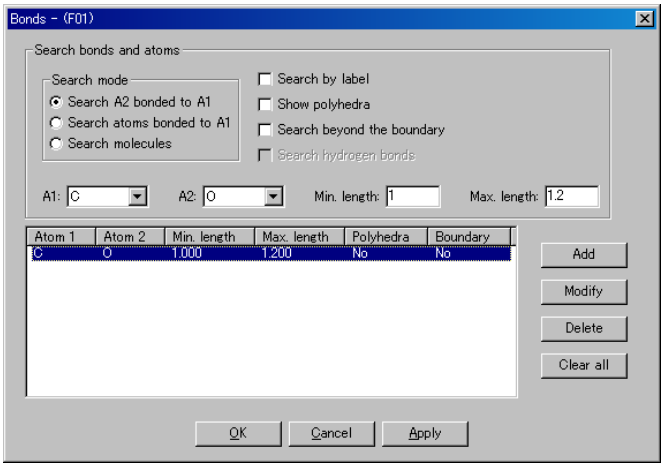
Search mode はこの方法以外に，２種類あります．

“Search A2 bonded to A1”は，A1 の原子種（元素）から A2 の原子種（元素）の距離の組み合わせのうち，“Min. length”Å ～“Max. length”Å の組を結合の線で結んでくれます．

例えば右図の場合，炭素(C)から酸素(O)の距離の組み合わせのうち，1.000 Å～1.200 Åの範囲の距離の組を結合の線で結んでくれます．



“Search atoms bonded to A1”は，A1 の原子種（元素）から他の原子の距離の組み合わせのうち，“Min. length”Å ～“Max. length”Åの組を結合の線で結んでくれます．



VESTA は **F01** を読み込むとき，仮の単位格子を設定します．結晶系は triclinic，空間群は P1 (#1)と仮定し，格子定数 a, b, c は，**CONTRD** の一般入力ファイル **C04D** の **2 行目**（3F10.5）に書かれている **x, y, z 方向の長さ（単位: 原子単位 bohr）**から読み込んで設定されます（単位はÅに変換されます）．**F01** の座標は直交座標系ですので，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ です．

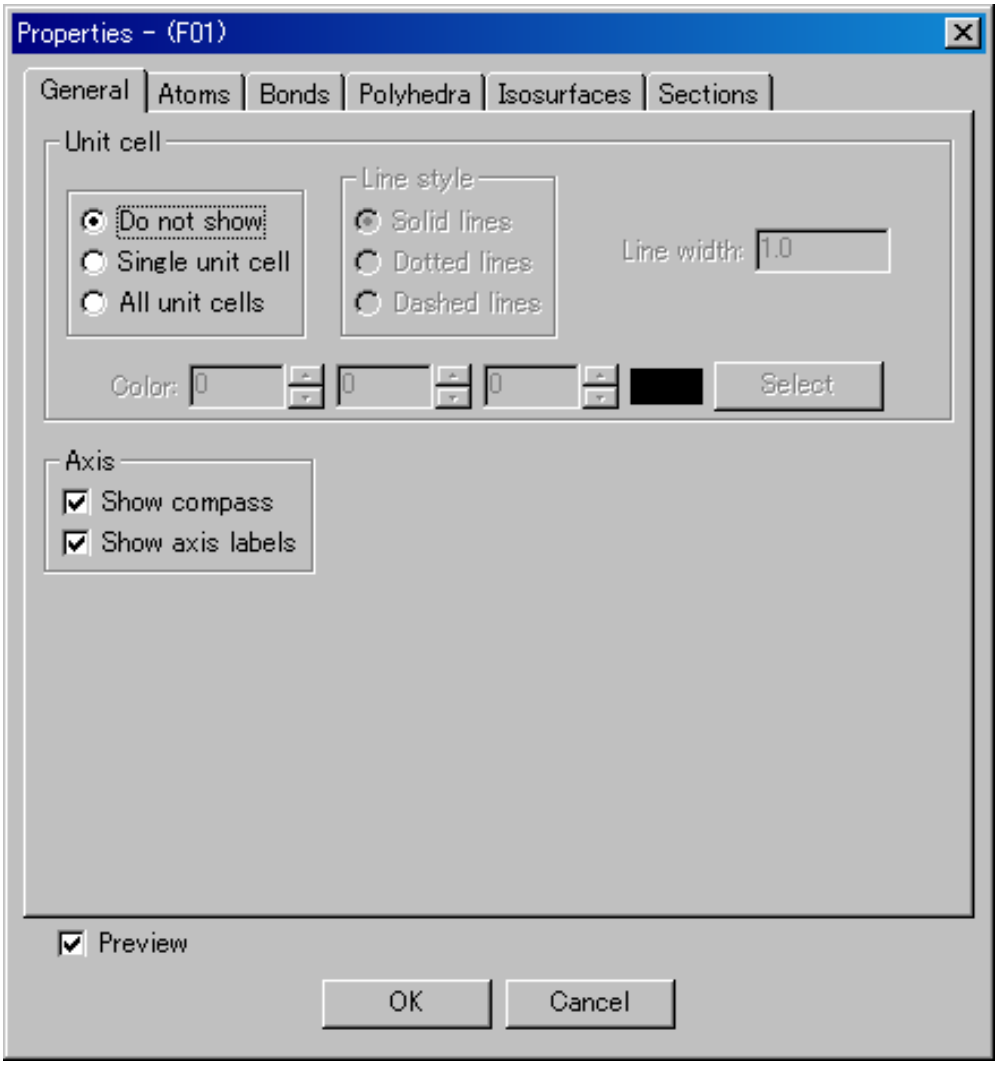
VESTA で **F01** を読み込んだとき，画面には原子と共に，この**仮の単位格子**が実線で表示されています．この**仮の単位格子**は，あくまで **CONTRD** を実行する際，電子密度，静電ポテンシャル，波動関数などの三次元データを出力する直方体領域を示すものであり，図としてこの単位格子を描く必要性はあまりないかと存じますので，“Properties”ボタンを押して“General”タブをアクティブにし，“Unit cell”の箇所の

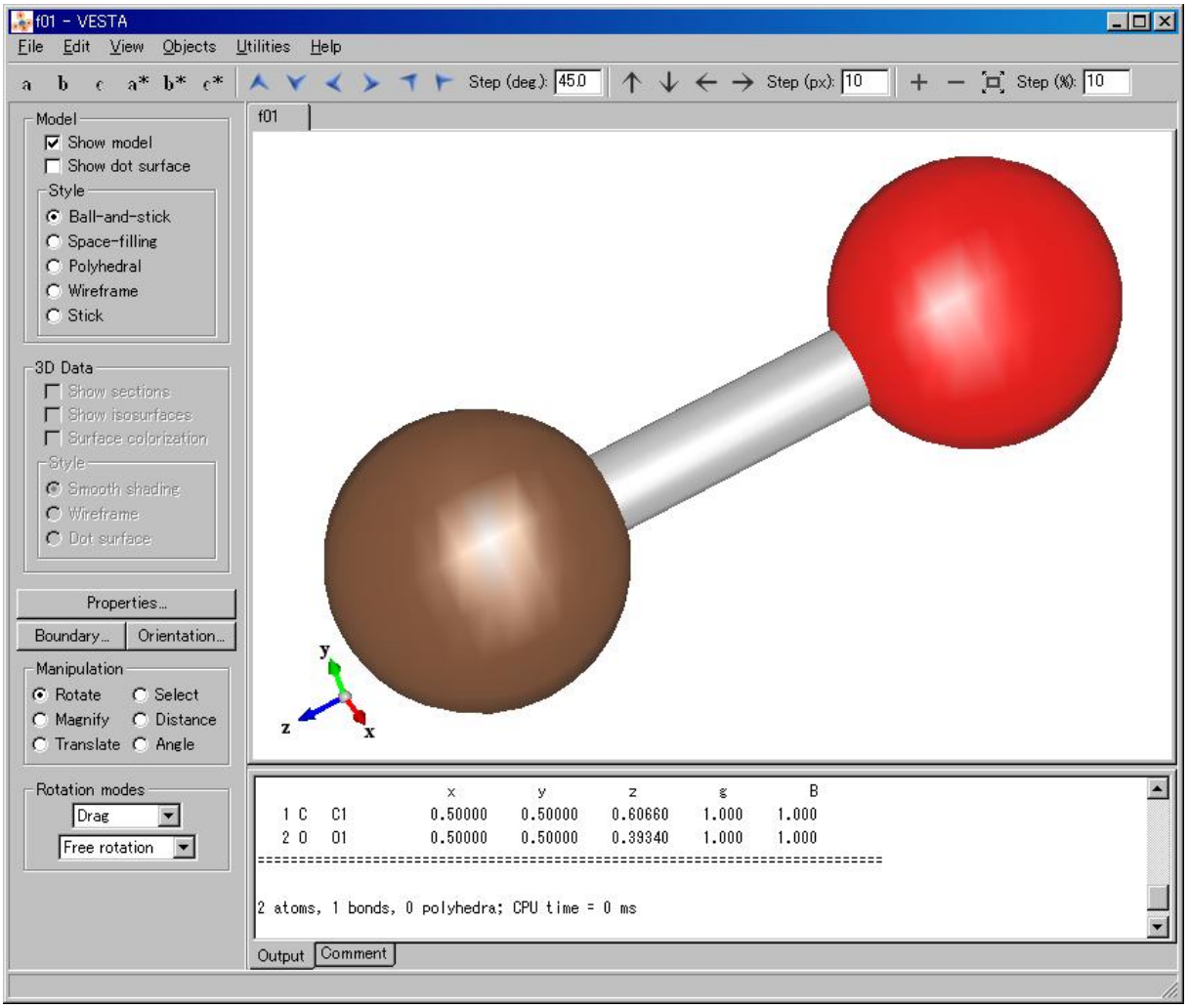
〇Do not show
◎Single unit cell
〇All unit cells

を，

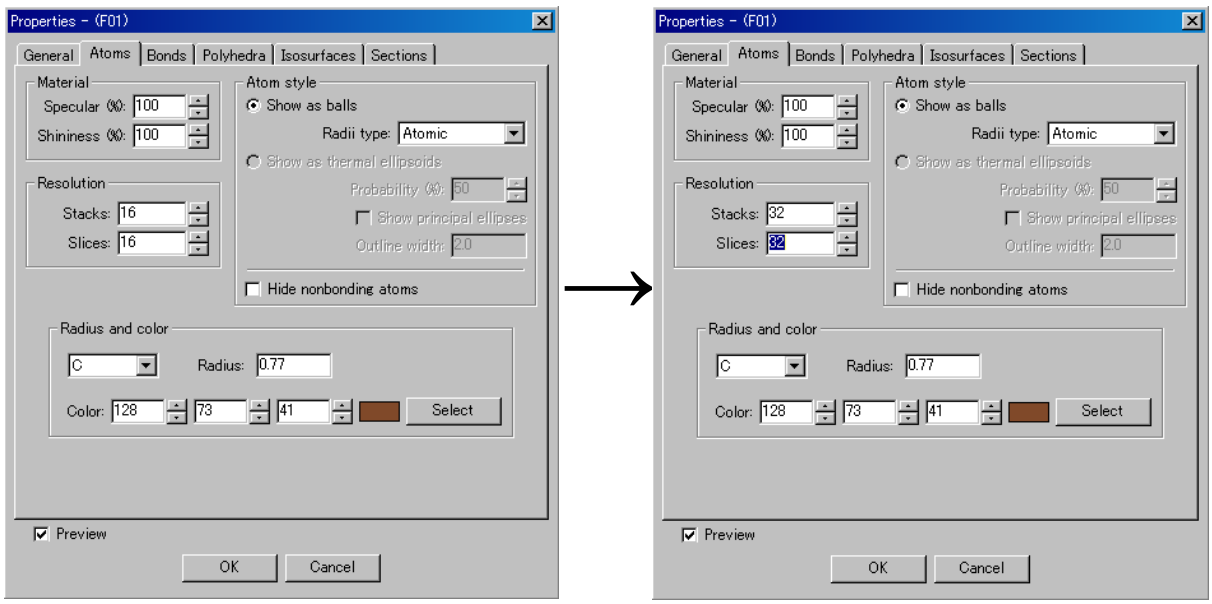
◎Do not show
〇Single unit cell
〇All unit cells

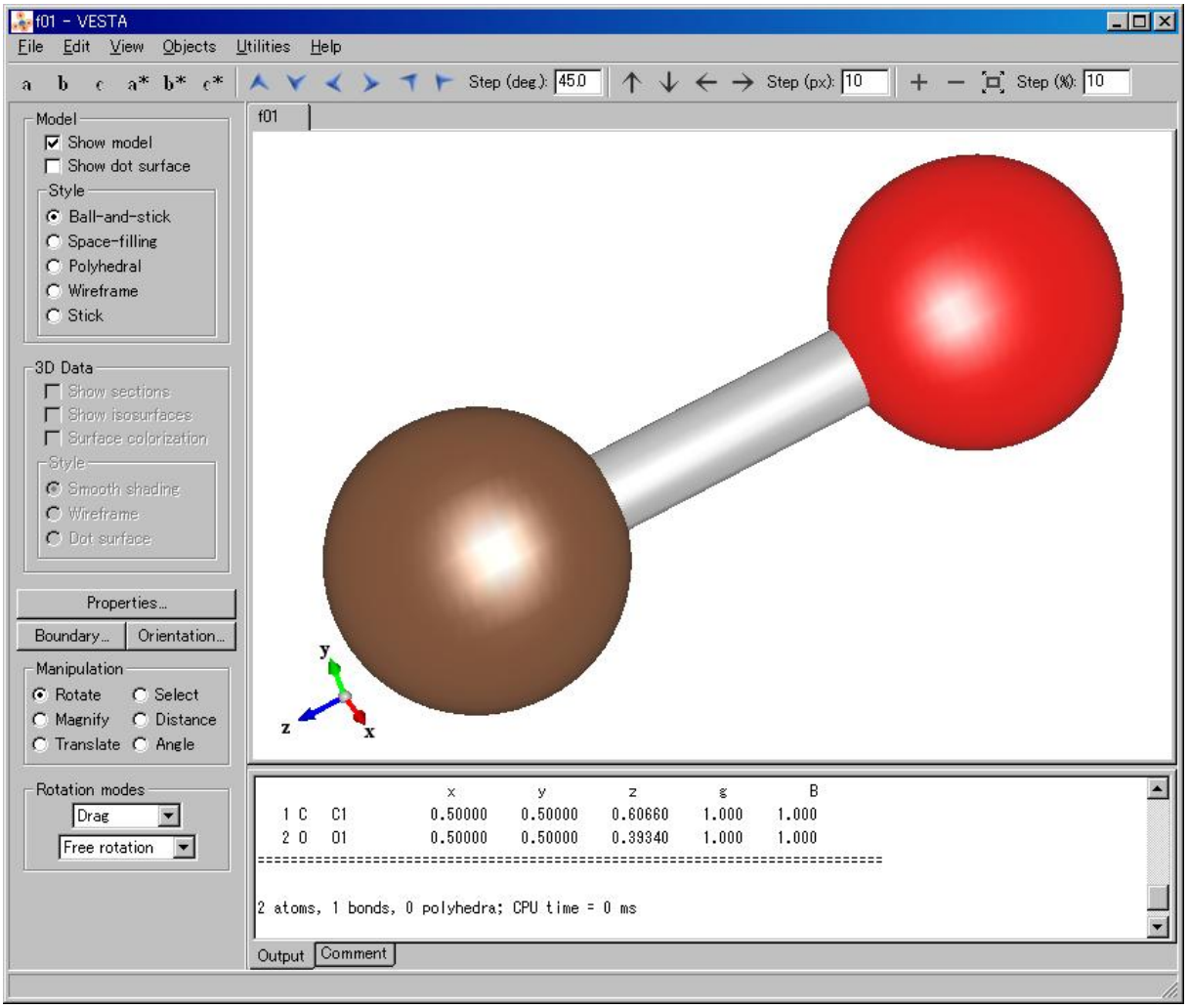
に変更して，表示されないようにしておくと良いでしょう．



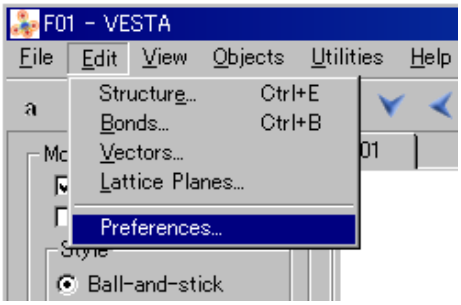


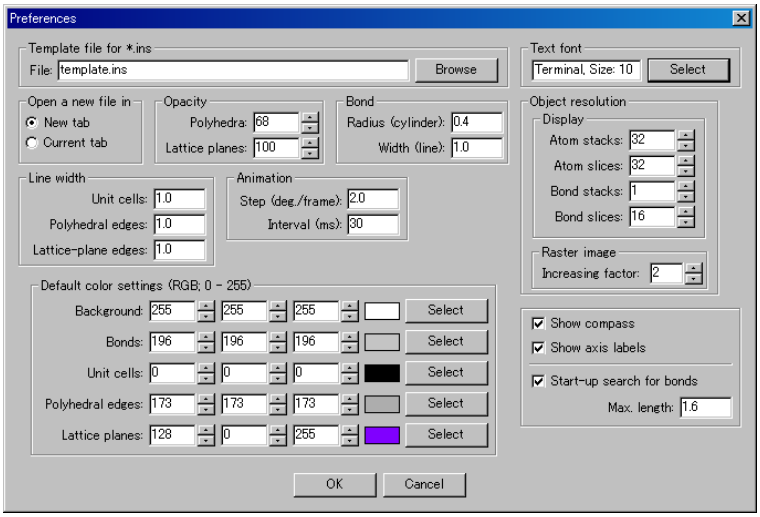
もし，原子の輪郭がギザギザになっていることが気になる場合は，容易に滑らかにすることができます．“**Properties**”ボタンの“**Atoms**”タブを開き，“**Resolution**”の **Stacks:** 16 と **Slices:** 16 の値を増やしてやれば原子の輪郭が滑らかになっていきます．ここでは例えば，**Stacks:** 32 と **Slices:** 32 にしてやります（値を増やせば増やすほど図は美しくなります）．



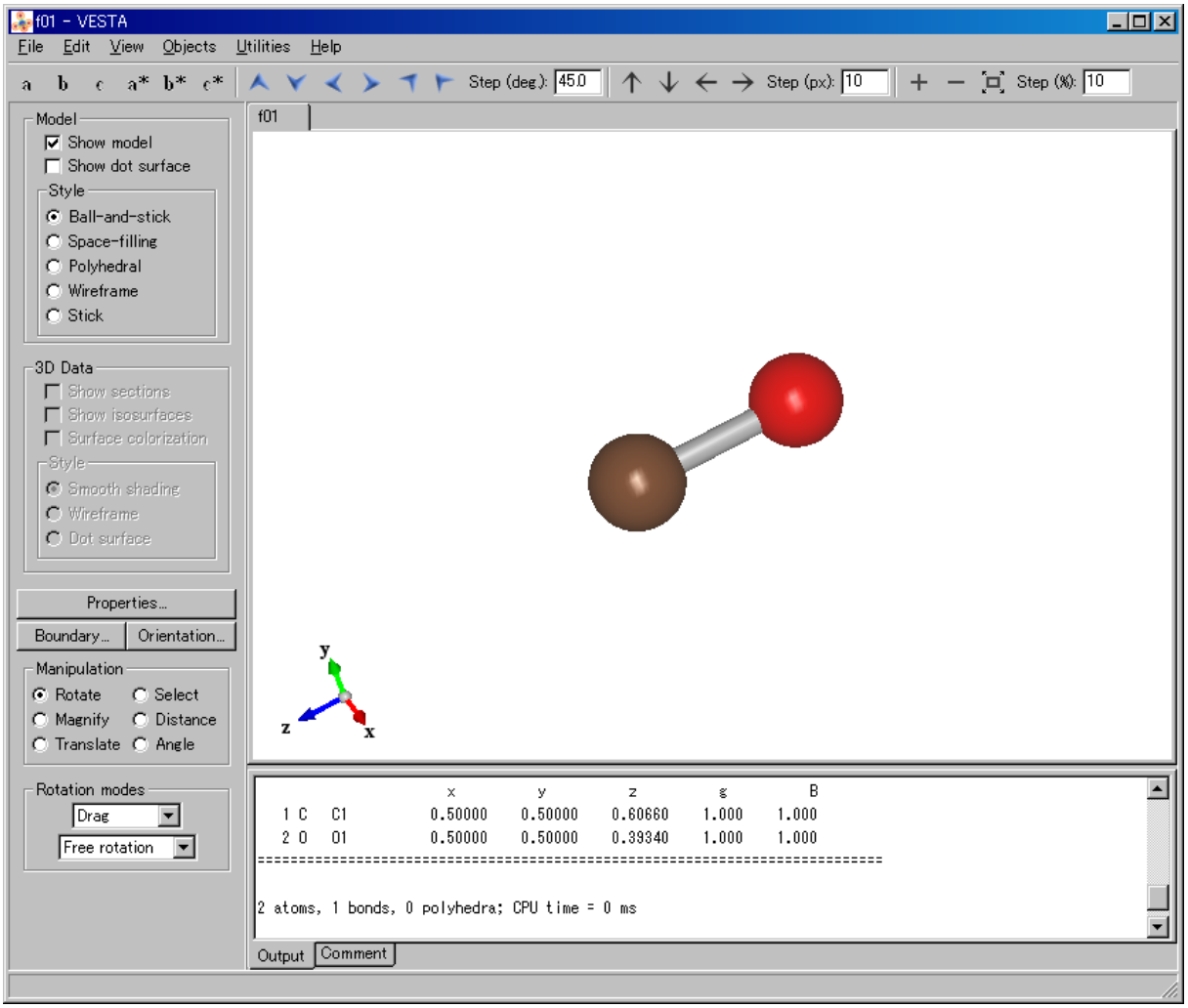


この“**Properties**”ボタンの“**Atoms**”タブを開き，“**Resolution**”の **Stacks:** 16 と **Slices:** 16 の値を増やしてやる操作は，Edit – Preferences… で Preferences ウィンドウを開き，Object resolution の Display の Atom stacks: および Atom slices: の値を変更しておけば，次回の **VESTA** 操作からはその値がデフォルトとして使用される用になります.





この Preferences ウィンドウでは他にも，背景や結合の線や単位格子の線などの色，結合の線の太さ，あるいは **F01** などを新たに開く場合に現在のタブに開くのか新たなタブを追加して開くのかなど，様々なカスタマイズができるようになっています.

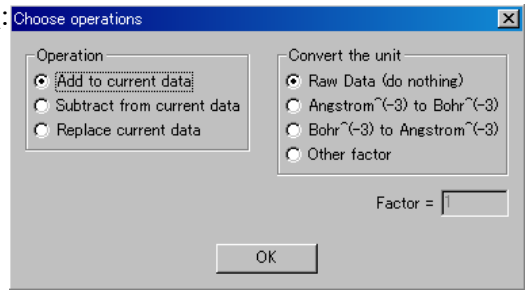


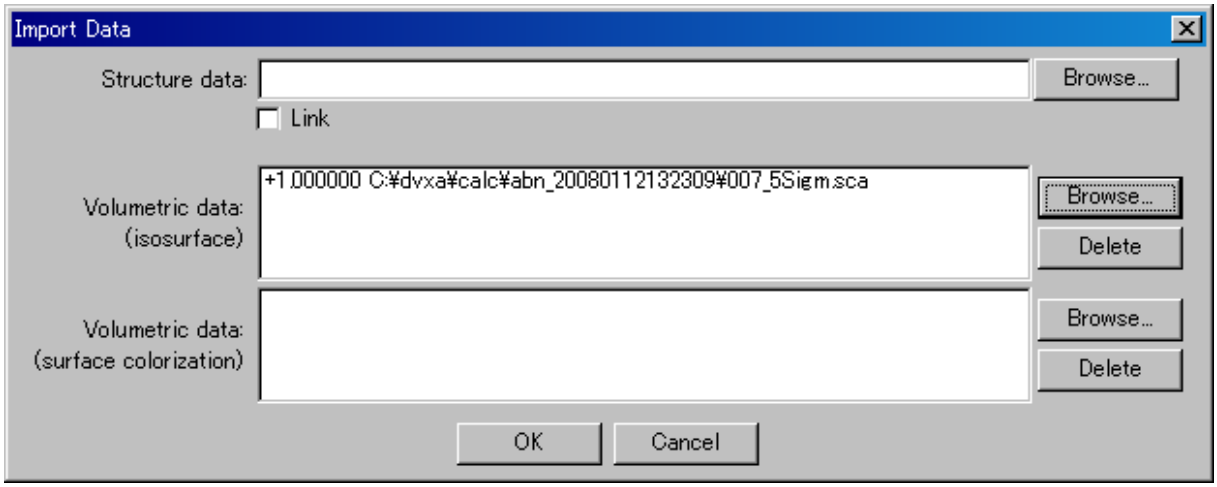
File – Import Data…の Window で，Volumetric data: (isosurface): の箇所に，Browse…ボタンで ***.sca** を読み込みます

（Operation は“Add to current data”を選びます）.

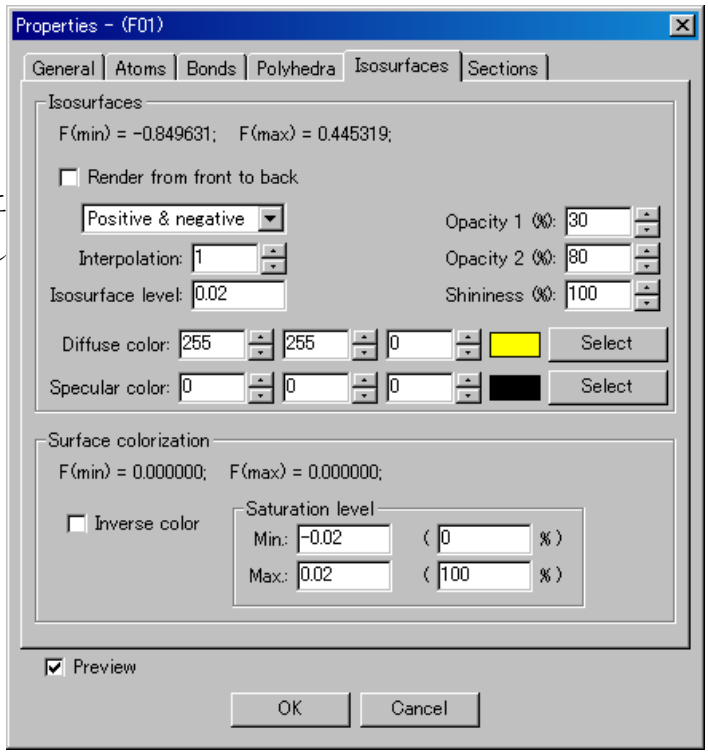
（例えば，C:¥dvxa¥calc¥CO¥007_5Sigm.sca）

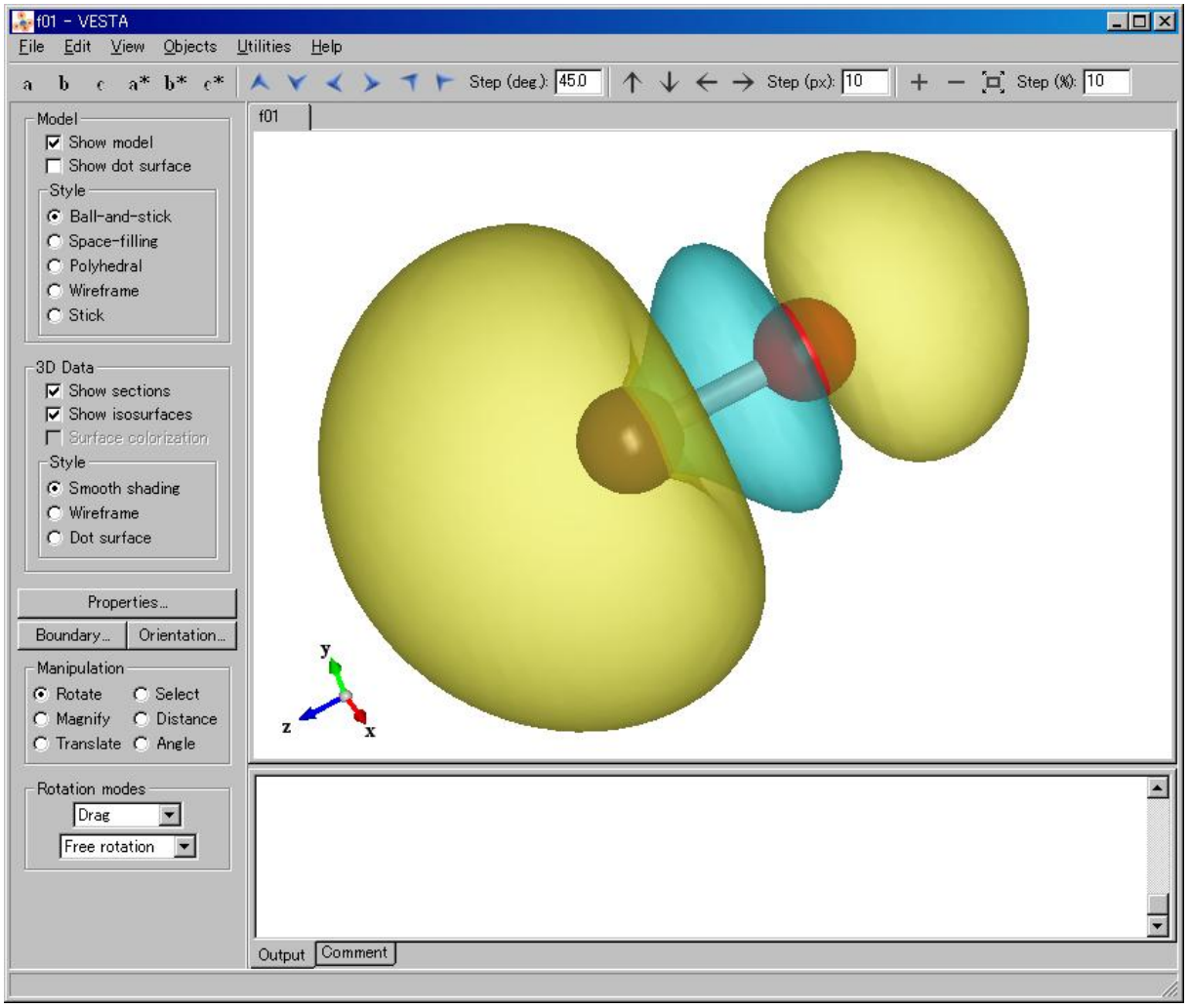
下の画面のようになったら，[OK]ボタンを押します.





Properties ボタンを押して Properties ウィンドウを開き，Isosurfaces タブをクリックします．Isosurface level: を，例えば 0.02 に変更してみます．さらに例えば Opacity 1(%): を 100 から 30 に Opacity 2 (%): を 100 から 80 に変更してみます（値は任意ですのでいろいろお試しください）．Isosurface level の値は，大きくすれば波動関数は小さく表示されます．逆に Isosurface level の値を小さくしていけば，波動関数は大きく表示されます．Isosurface level の値をいろいろ変更してみることにより，適当な大きさで波動関数の等値表面が描画されるようご調節ください．





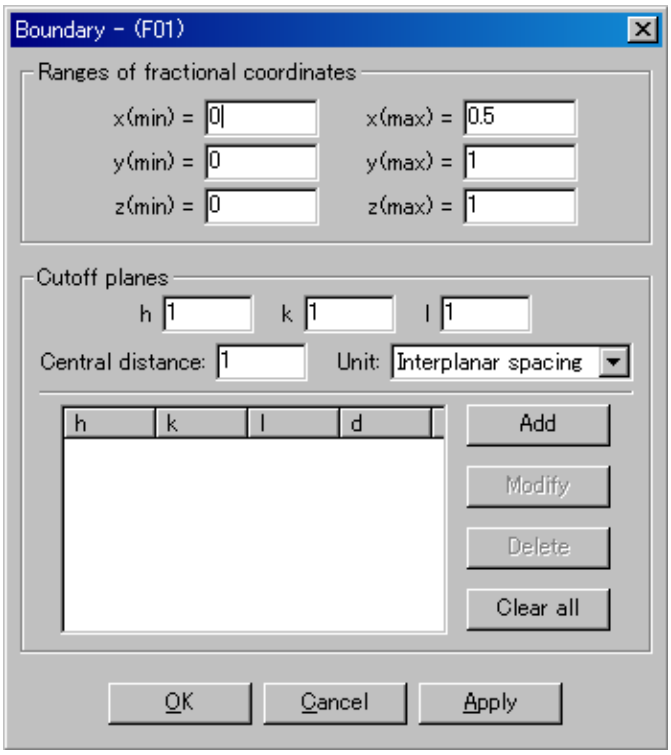
Boundary ボタンを押して **Boundary** ウィンドウを開き，“Ranges of Fractional coordinates”の箇所の

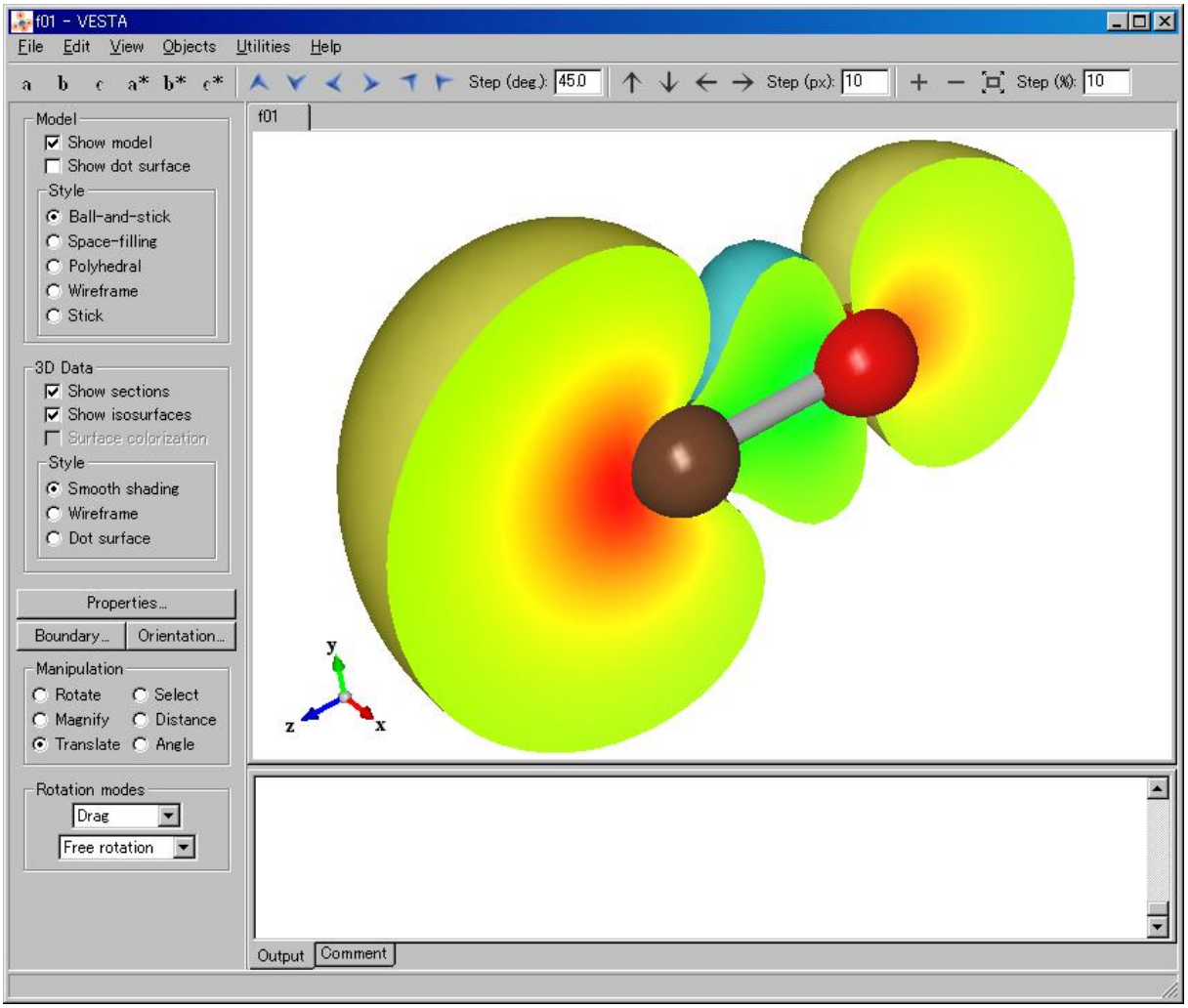
x(min) = 0　　x(max) = 1.0
y(min) = 0　　y(max) = 1.0
z(min) = 0　　z(max) = 1.0

となっている箇所を，例えば

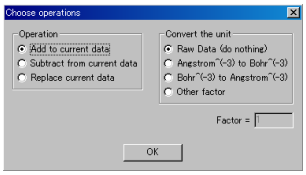
x(min) = 0　　x(max) = **0.5**
y(min) = 0　　y(max) = 1.0
z(min) = 0　　z(max) = 1.0

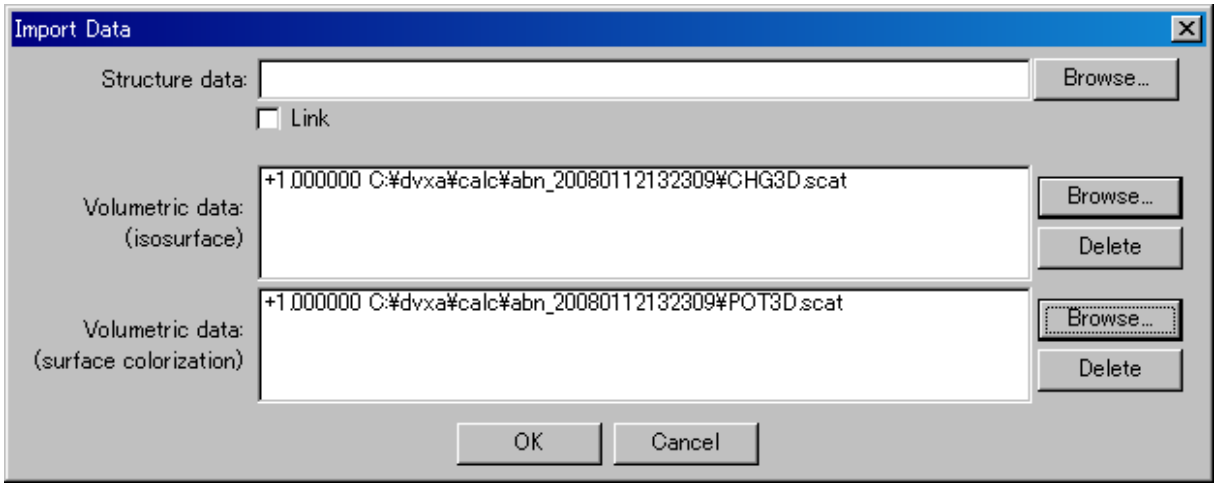
として Apply ボタンを押すと，この場合は Y-Z 面で波動関数を切断してその断面を眺めることができます．どんな面で切断するかは任意ですので，いろいろとお試しください．

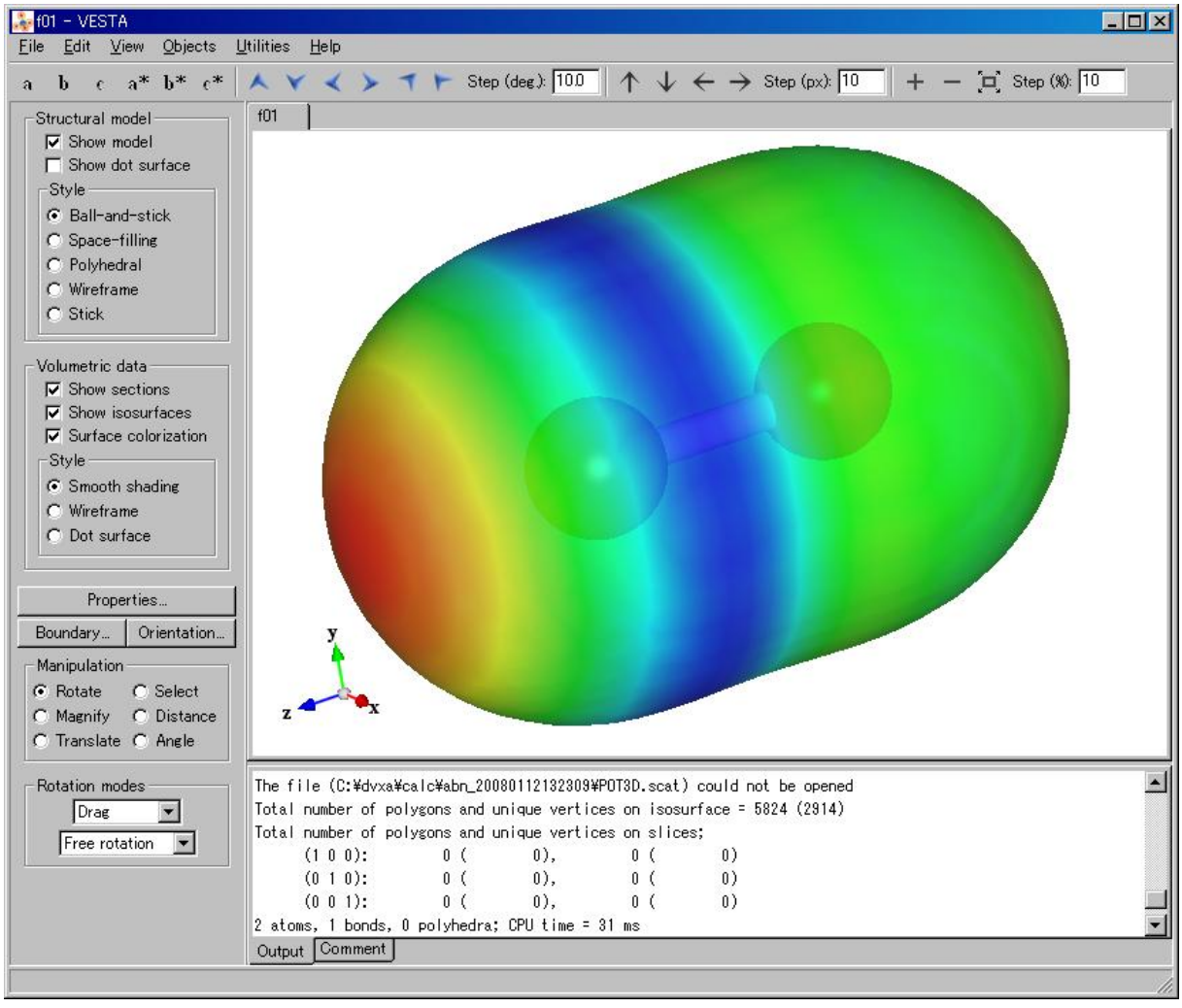




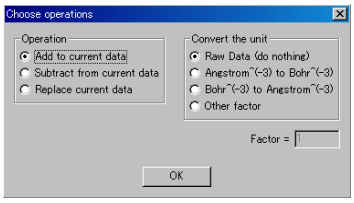
引き続き，File－Import Data…の Window で，Volumetric data: (isosurface)の箇所，まずは現在読み込まれている波動関数ファイルを選択して Delete ボタンを押します．そして今度は改めて，Browse…ボタンで **CHG3D.scat** を読み込みます（Operation は“Add to current data”）．さらに，Volumetric data: (surface colorization)の箇所に，Browse ボタンで **POT3D.scat** を読み込みます（Operation は“Add to current data”）．下の画面のようになったら[OK]ボタンを押します．これで静電ポテンシャルマップが描けます．



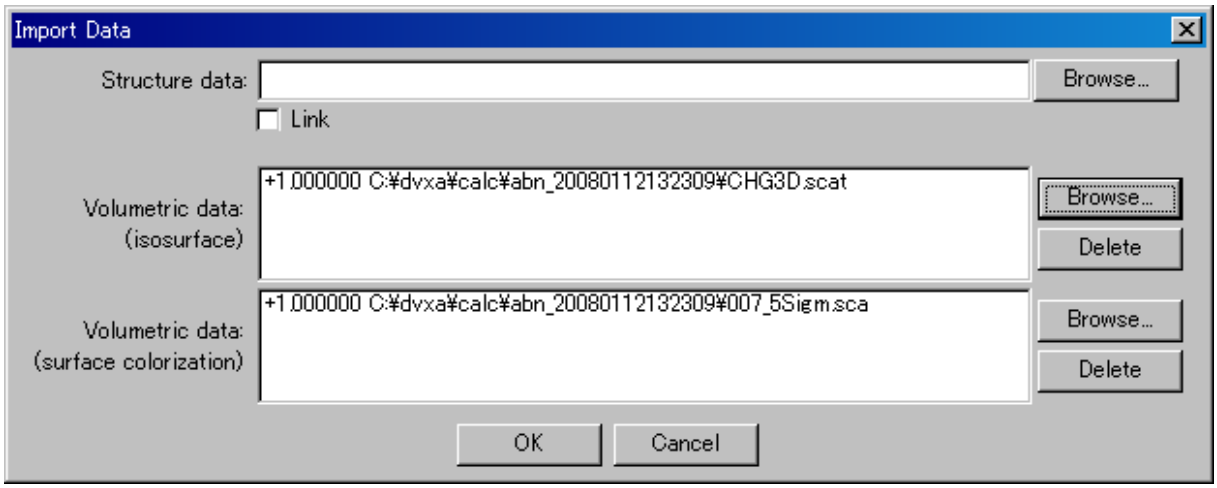


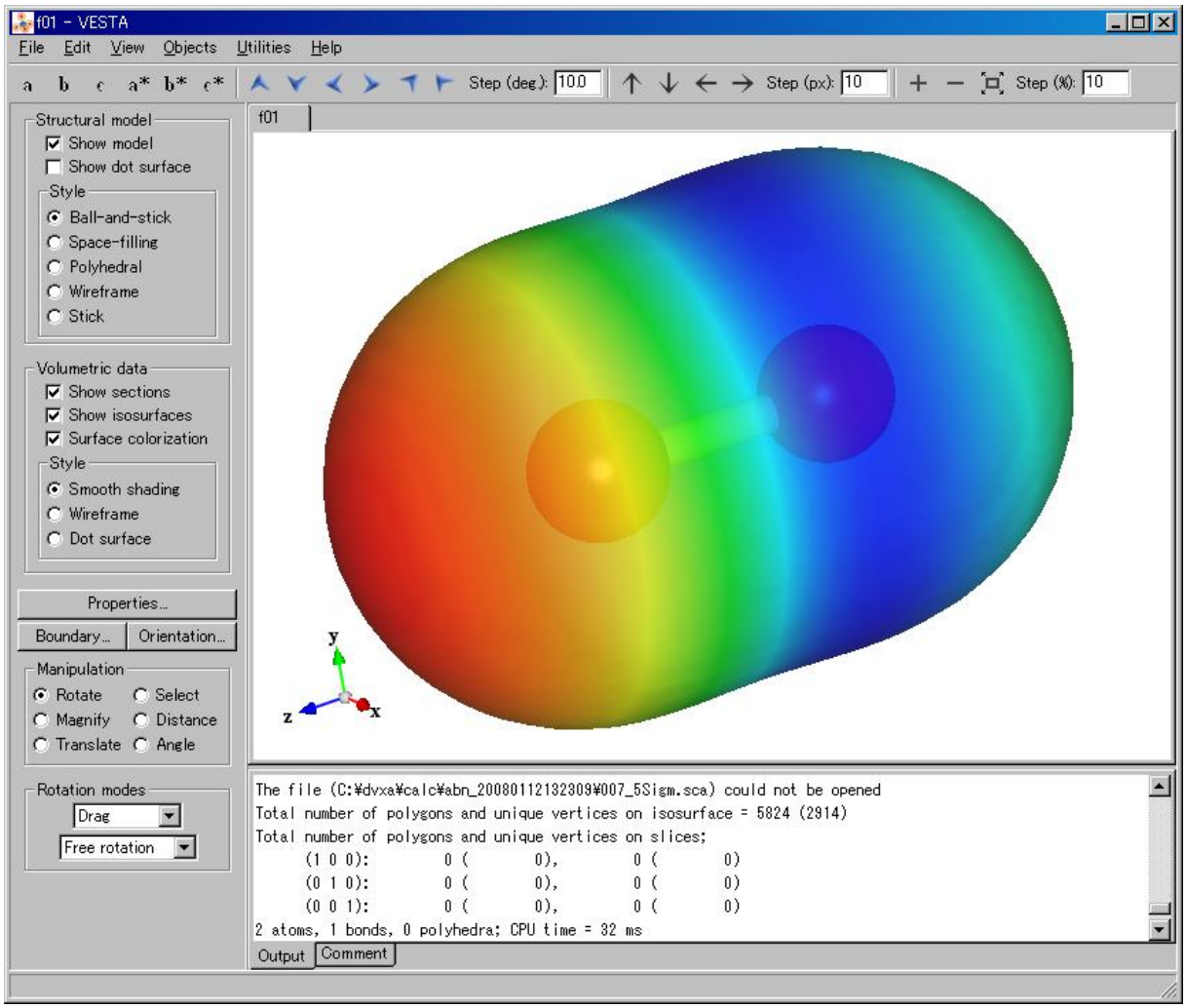


引き続き, File – Import Data…の Window で, Volumetric data: (surface colorization):の箇所,
まずは現在読み込まれている **POT3D.scat** を Delete ボタンで削除し,
今度は改めて Browse ボタンで HOMO の***.sca** を読み込みます
（Operation は“Add to current data”）.
下の画面のようになったら[OK]ボタンを押します. これで HOMO マップが描けます.



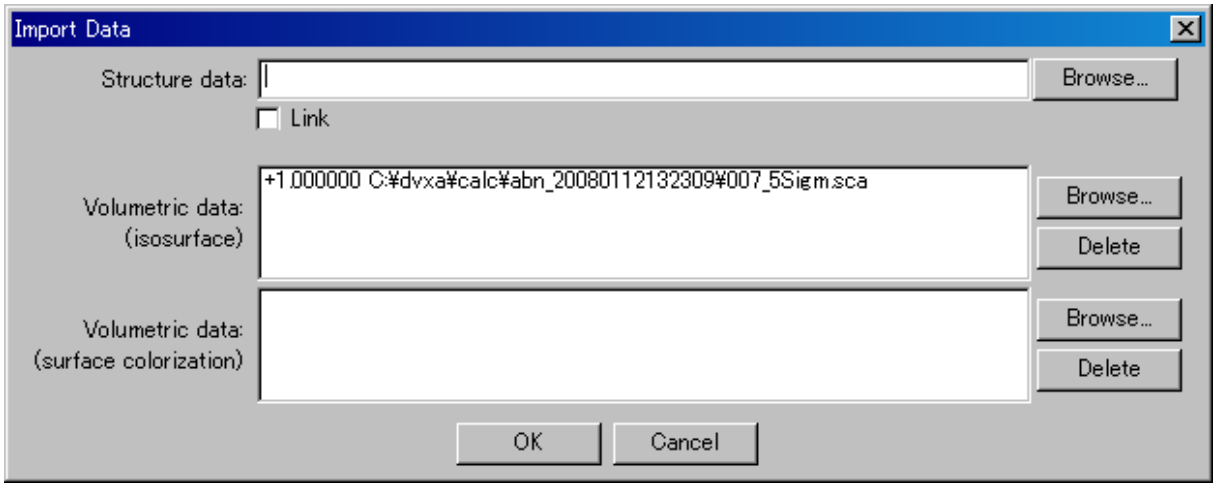
LUMO マップ等も同様の手順で描くことができます.





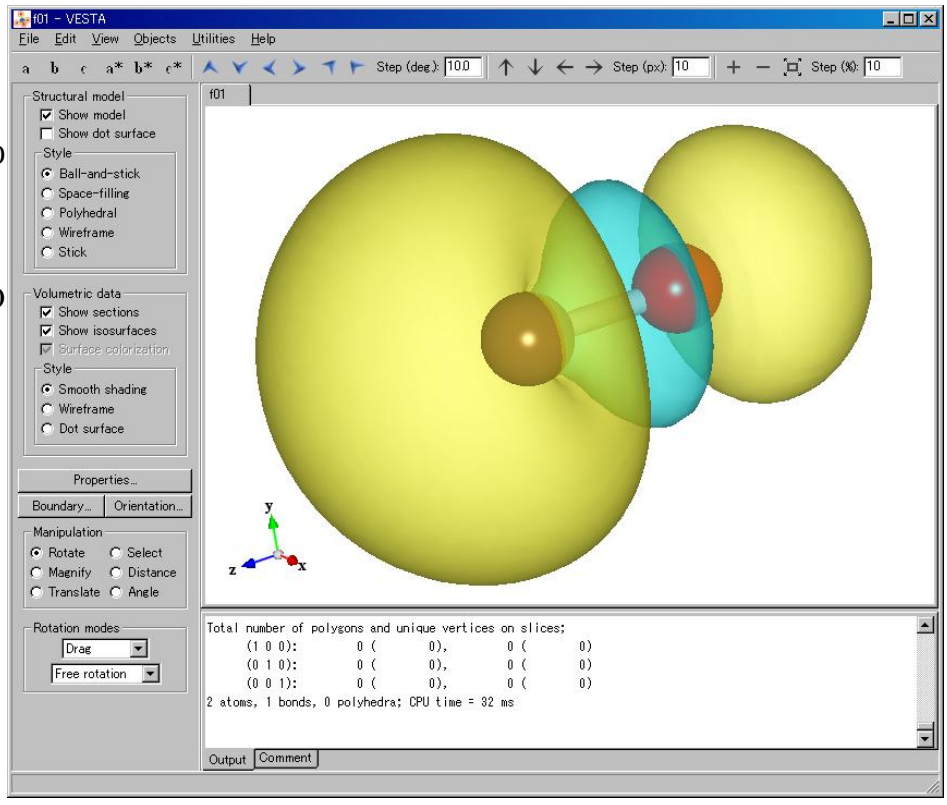
VESTA では，**eduDV** の **ATOMN** や **IONN** で描いた原子軌道関数や，様々なモデルで計算した分子軌道の等値表面を描くことによって，その形状や位相を三次元可視化して確認することができますが，さらにそれら（原子軌道や分子軌道）を自乗することによって，電子の発見される確率の大小（いわゆる電子密度）を計算してその等値表面を描くこともできます．もちろん自乗することによって位相に関する情報は失われますが（プラスの数字も，マイナスの数字も，自乗すればプラスの数字になりますので），教育現場で『電子とは何か』を説明する際には，こうした原子軌道や分子軌道を自乗した“電子が発見される確率の大小”を三次元可視化することも，生徒さん・学生さんの脳裏への正しい原子軌道・分子軌道・電子に関するイメージ構築のためには重要かと存じます．

なお電子の詰まっている分子軌道について，自乗したものを全て足しあわせた情報（いわゆる，モデル（原子・分子など）全体の電子密度）は，**CHG3D.scat** にすでに出力されていることは，前述の通りです．

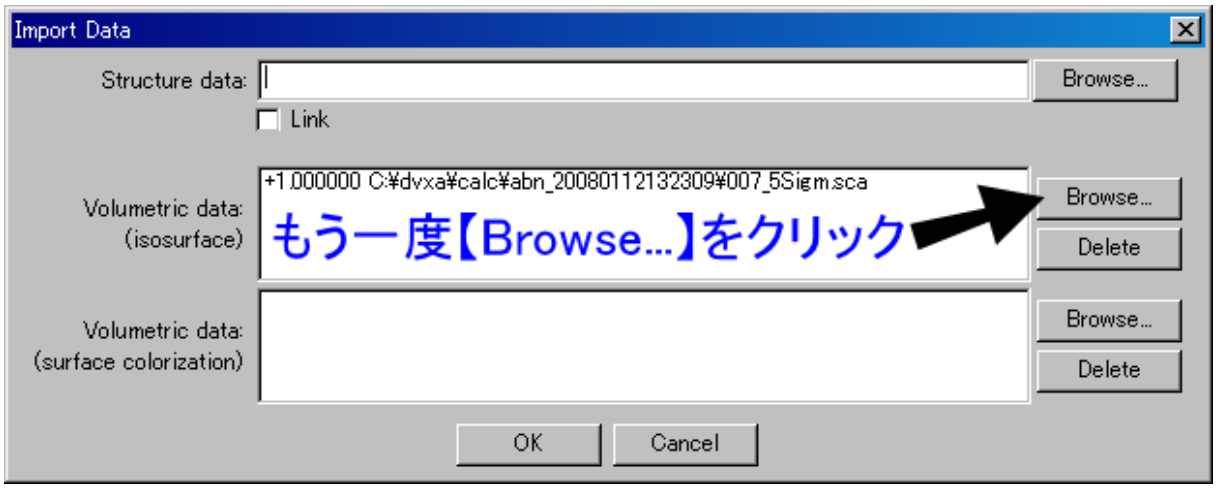


ここでは本冊子 109 ページから 111 ページで描いた一酸化炭素分子の HOMO (5σ軌道)について，分子軌道の波動関数を自乗して，HOMO (5σ軌道)の電子の発見される確率の大小を等値表面で描いて三次元可視化してみることにいたします．

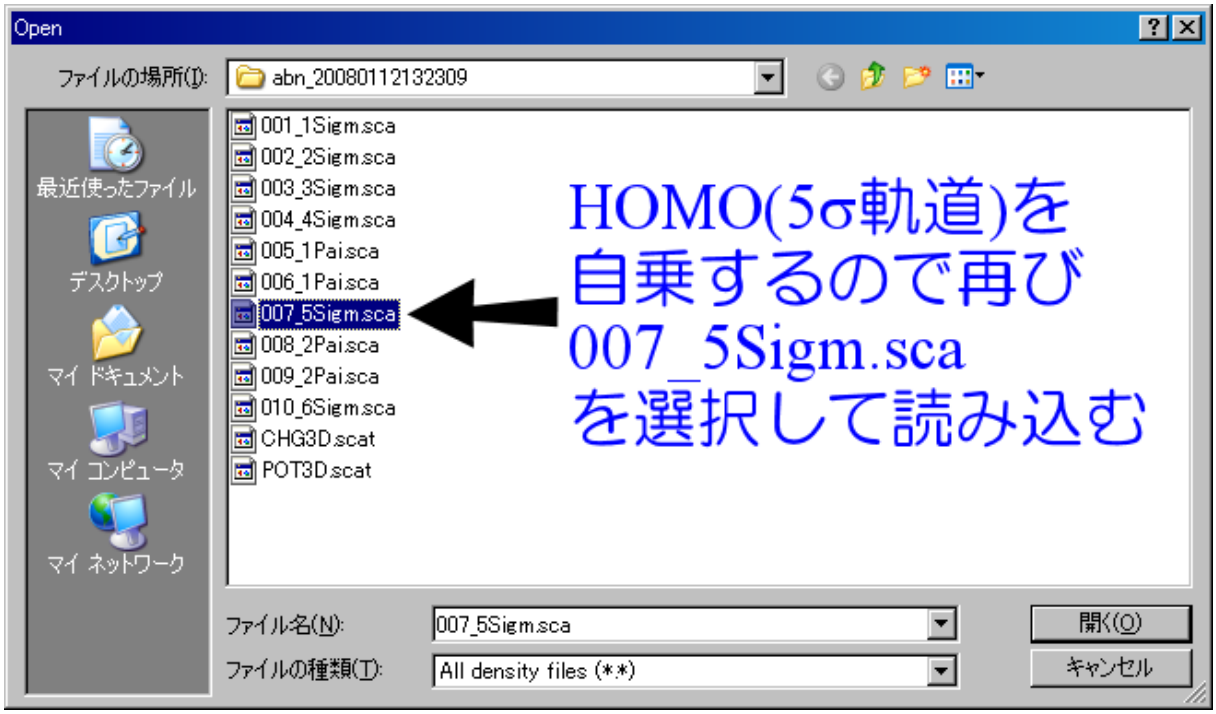
(Isosurface level: $0.02a_0^{-3/2}$, Opacity 1(%): 30, Opacity 2(%): 80)



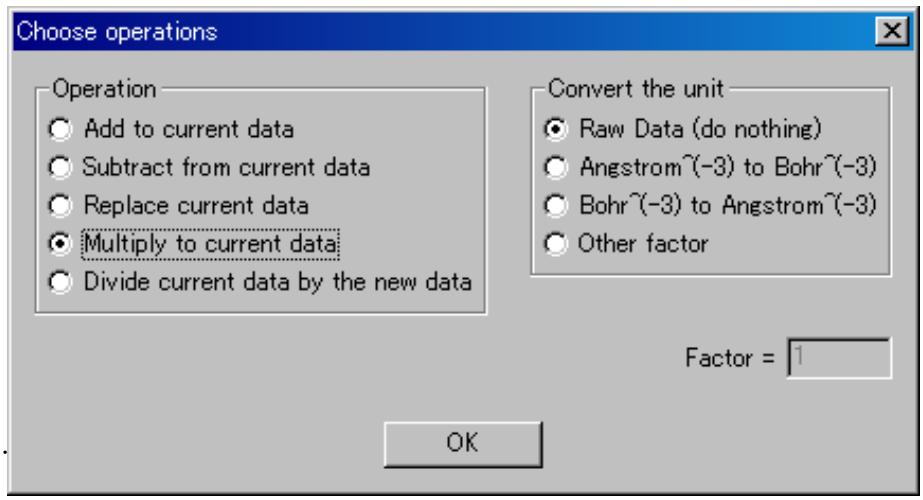
ここで再び File- Import Data...を開き，再度 Volumetric data: (isosurface)の欄の右上の【Browse...】ボタンをクリックします.

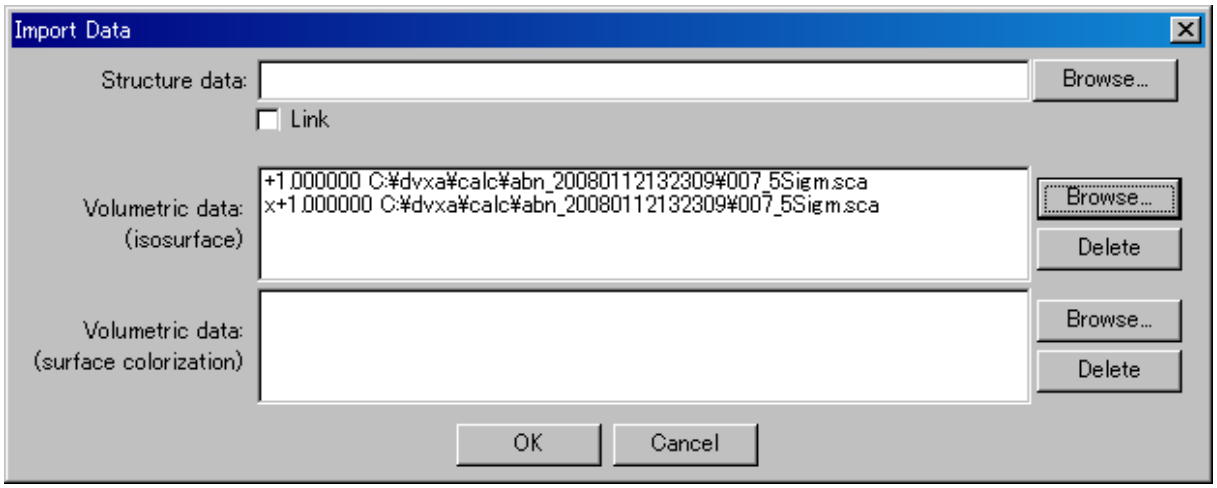


HOMO(5σ軌道)を自乗するので，再び同じ 007_5Sigm.sca を追加で読み込みます.

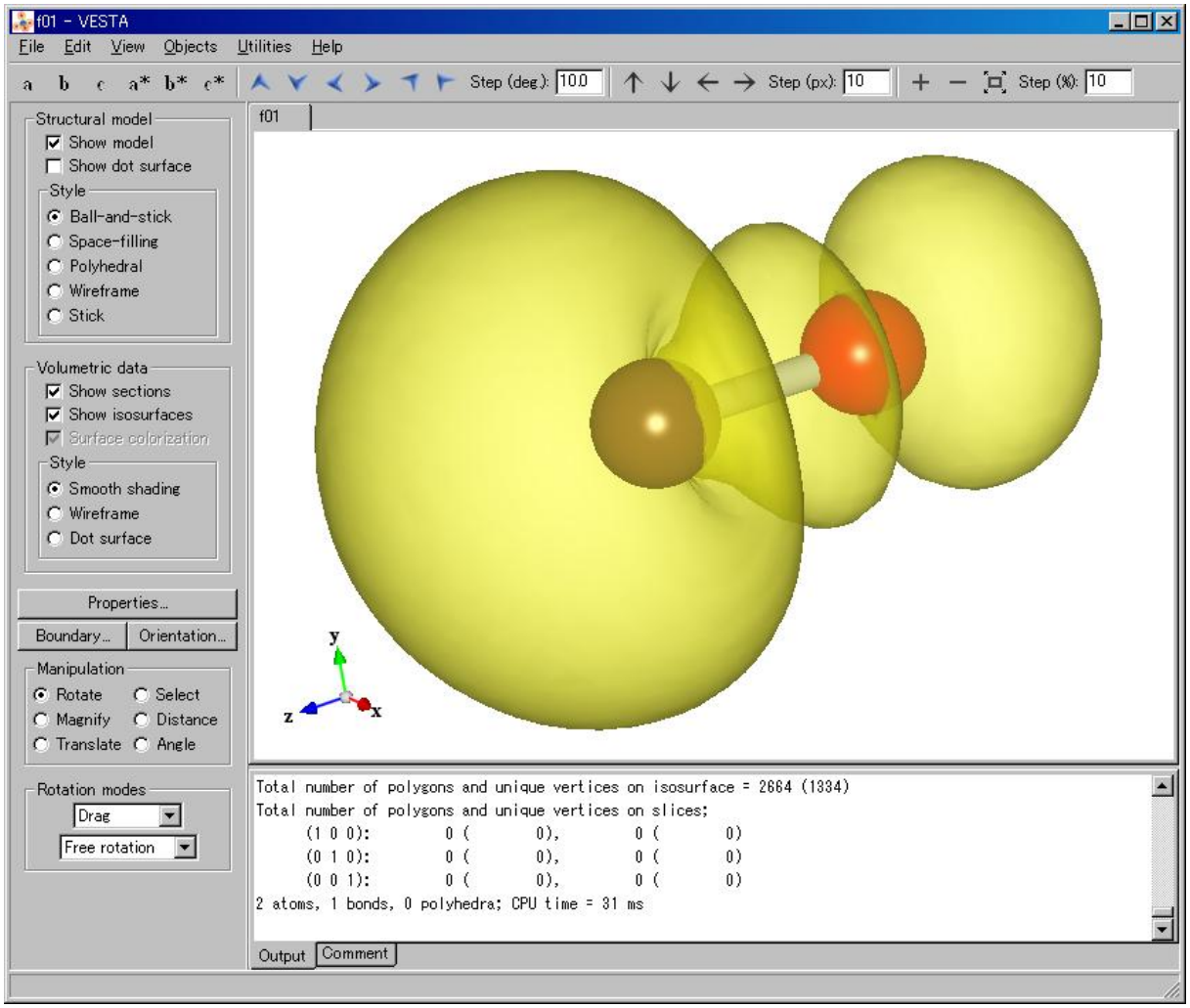


【Choose operations】ウィンドウが開きますので，Operation 欄で◎Multiply to current data を選択します. そうすると，元のファイルに対して，追加で読み込んだファイルが掛け合わされます（つまり自乗になります）.





波動関数の値を自乗することによって値自身はかなり大きくなりますので，【Properties...】ボタンの【Isosurfaces】タグの Isosurface level の値は，かなり小さめに変更する必要があります．今回の例では，Isosurface level の値は 0.02 から 0.001 に変更いたしました．



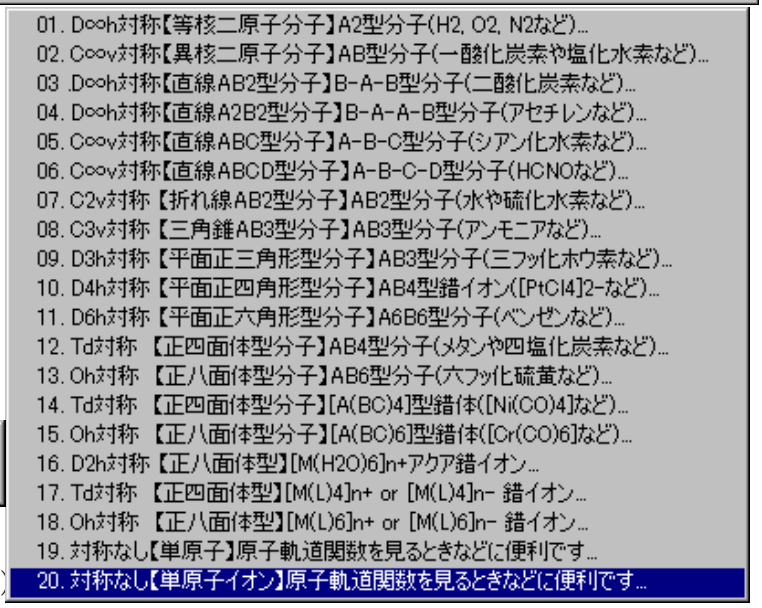
図．一酸化炭素(CO)分子の HOMO(5σ軌道)の電子の発見される確率の大小の等値表面図
(Isosurface level: $0.001a_0^{-3}$, Opacity 1(%): 30, Opacity 2(%): 80)

原子軌道や分子軌道を自乗することによって，電子の発見される確率の大小（いわゆる電子密度）を計算してその等値表面を描く機能は，主に教育現場で生徒さん・学生さんの“電子”に対する正しいイメージ構築に重宝する機能かと存じます．**eduDV** の **ATOMN** や **IONN** で単原子・単原子イオンの電子状態を計算した後は，**VESTA** で原子軌道関数を等値表面図で三次元可視化すると共に，**VESTA** のこの波動関数を自乗して可視化する機能によって，より実像に使い“電子”のイメージを生徒さん・学生さんに与えていただくことをお薦めいたします．

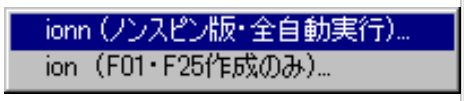
【例：**Co**$^{3+}$の 3d 軌道，4s 軌道，4p 軌道】

1．秀丸エディタを起動します．

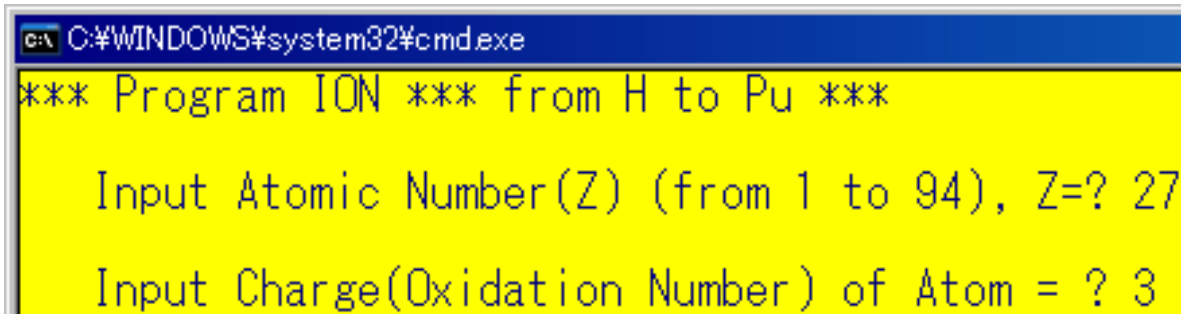
2．【eduDV...】ボタンを押し，一番下の行の 20. 対象なし【単原子イオン】原子軌道関数を視るときなどに便利です...を選択します．



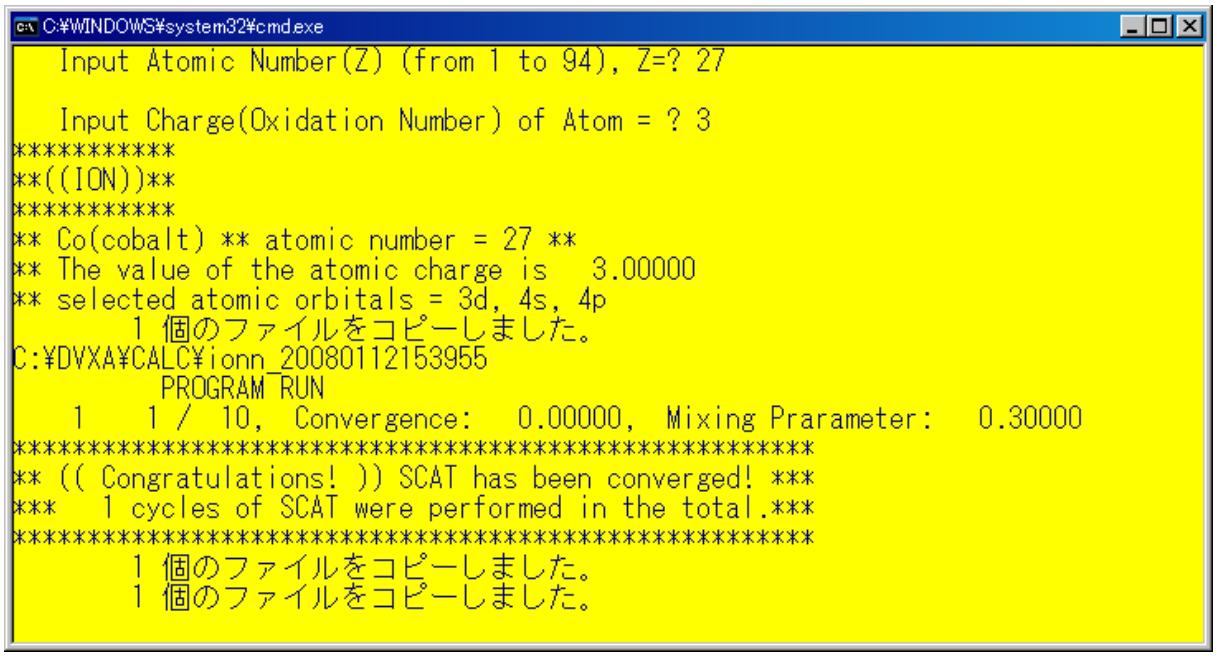
3．Ionn(ノンスピン版・全自動実行)...を選択します．



4．原子番号と電荷（形式的酸化数）の入力を求められますので，**Co** の原子番号 **27** と **Co**$^{3+}$の電荷（形式的酸化数）**3** を入力します．



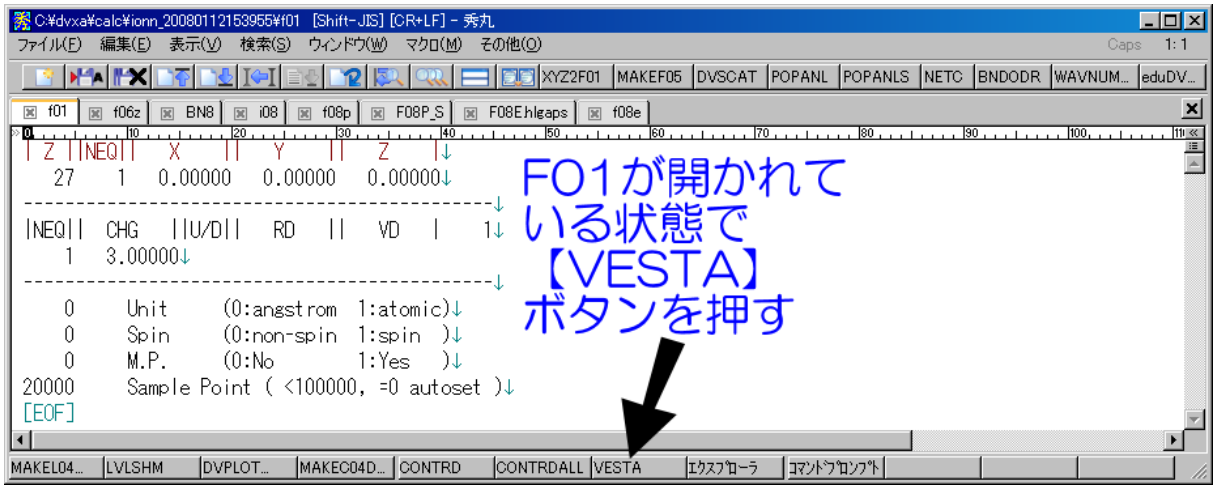
あとは全自動で，三価のコバルトイオンの単原子イオンの **DV–*Xα* 分子軌道計算**が行われ，様々なユーティリティプログラムの実行をはじめ，三価のコバルトイオンの主だった原子軌道関数については，**VESTA** ですぐに読み込むことのできる*.sca ファイルが **CONTRD** で生成されます．

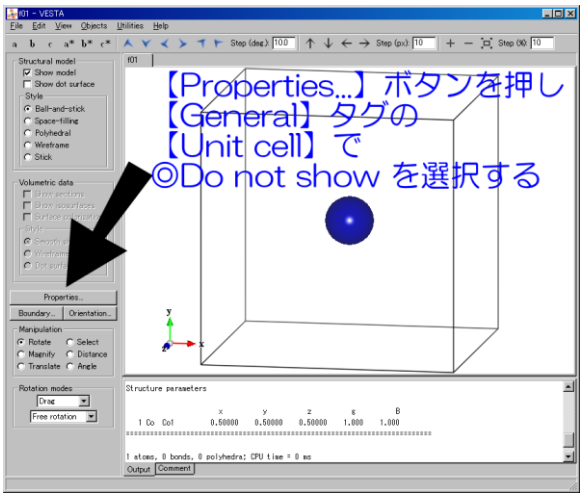


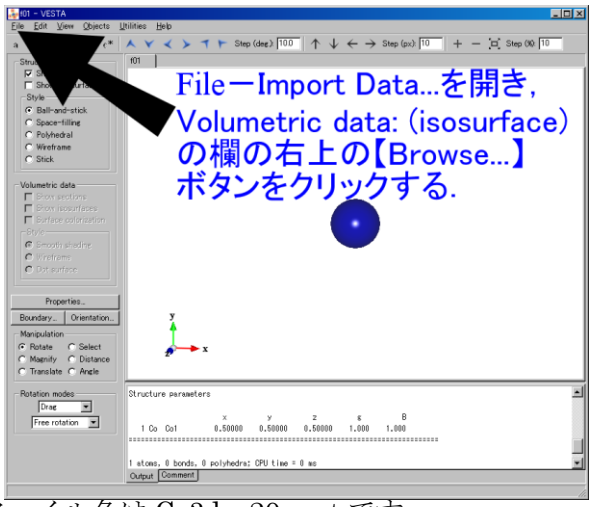
5．計算結果のエネルギー準位表(**F08E**)は左表のようになりました．この軌道名につきましては，本冊子の 139 ページから 141 ページに説明のあるように，右表のようにお読み換え下さい．

		*** M.O. EIGENVALUE (RY)	(HR)	(EV)	電子数			*** M.O. EIGENVALUE (RY)	(HR)	(EV)	電子数
1	1+0s	-554.68681	-277.34341	-7545.69872	2.0	1	1s	-554.68681	-277.34341	-7545.69872	2.0
2	2+0s	-67.68963	-33.84482	-920.81792	2.0	2	2s	-67.68963	-33.84482	-920.81792	2.0
3	1+1p2	-59.24589	-29.62295	-805.95327	2.0	3	2p(2)	-59.24589	-29.62295	-805.95327	2.0
4	1+1p3	-59.24587	-29.62293	-805.95295	2.0	4	2p(3)	-59.24587	-29.62293	-805.95295	2.0
5	1+1p1	-59.24586	-29.62293	-805.95281	2.0	5	2p(1)	-59.24586	-29.62293	-805.95281	2.0
6	3+0s	-10.04470	-5.02235	-136.64335	2.0	6	3s	-10.04470	-5.02235	-136.64335	2.0
7	2+1p1	-7.50137	-3.75069	-102.04518	2.0	7	3p(1)	-7.50137	-3.75069	-102.04518	2.0
8	2+1p3	-7.50137	-3.75068	-102.04507	2.0	8	3p(3)	-7.50137	-3.75068	-102.04507	2.0
9	2+1p2	-7.50134	-3.75067	-102.04476	2.0	9	3p(2)	-7.50134	-3.75067	-102.04476	2.0
10	1+2d3	-3.27881	-1.63940	-44.60335	2.0	10	3d(3)	-3.27881	-1.63940	-44.60335	2.0
11	1+2d5	-3.27874	-1.63937	-44.60249	2.0	11	3d(5)	-3.27874	-1.63937	-44.60249	2.0
12	1+2d1	-3.27874	-1.63937	-44.60245	2.0	12	3d(1)	-3.27874	-1.63937	-44.60245	2.0
13	1+2d2	-3.27872	-1.63936	-44.60216	0.0	13	3d(2)	-3.27872	-1.63936	-44.60216	0.0
14	1+2d4	-3.27872	-1.63936	-44.60211	0.0	14	3d(4)	-3.27872	-1.63936	-44.60211	0.0
15	4+0s	-2.24691	-1.12346	-30.56591	0.0	15	4s	-2.24691	-1.12346	-30.56591	0.0
16	3+1p2	-1.66672	-0.83336	-22.67333	0.0	16	4p(2)	-1.66672	-0.83336	-22.67333	0.0
17	3+1p1	-1.66579	-0.83290	-22.66065	0.0	17	4p(1)	-1.66579	-0.83290	-22.66065	0.0
18	3+1p3	-1.66566	-0.83283	-22.65883	0.0	18	4p(3)	-1.66566	-0.83283	-22.65883	0.0

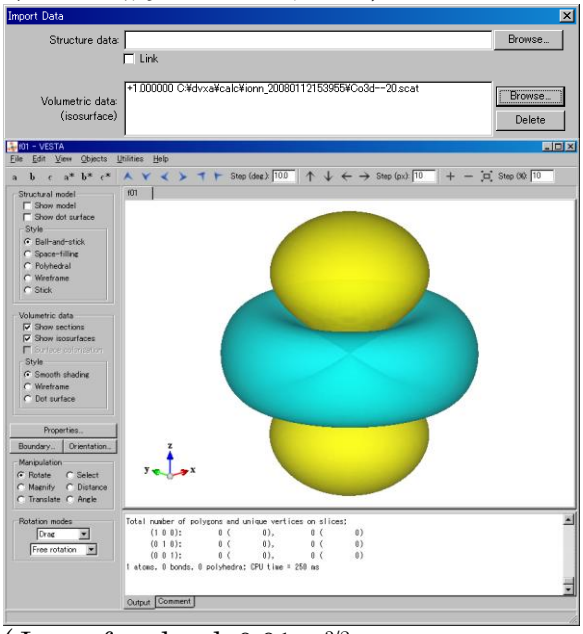
6．**Co^{3+}**の 3d 軌道，4s 軌道，4p 軌道を **VESTA** で視ていきます．



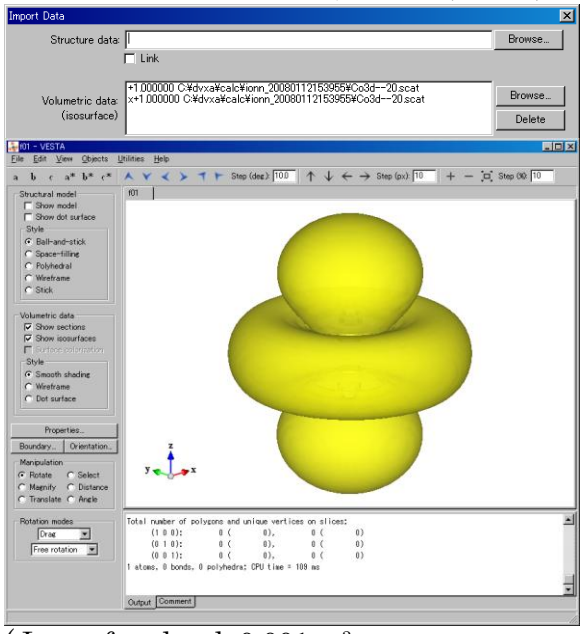




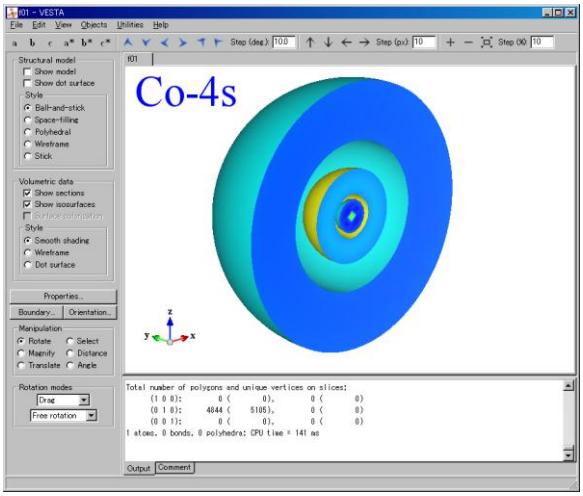
例えばコバルトの $3d_z^2$ 軌道を視てみましょう．ファイル名は Co3d—20.scat です．
原子球は邪魔になりますので，Structural model の □Show model のチェックをはずします．



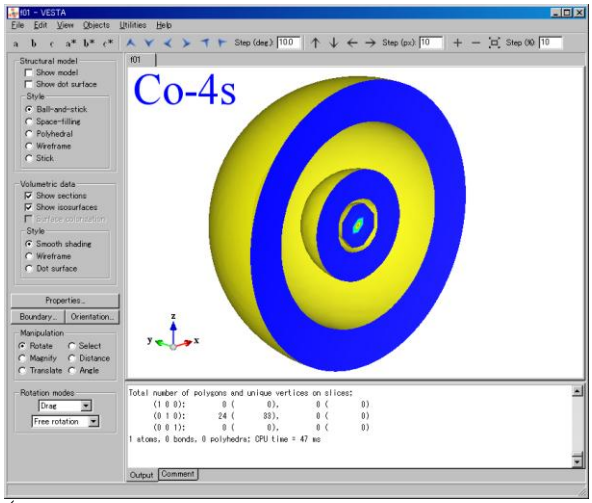
(Isosurface level: $0.01a_0^{-3/2}$,
Opacity 1(%): 80, Opacity 2(%): 100)



(Isosurface level: $0.001a_0^{-3}$,
Opacity 1(%): 80, Opacity 2(%): 100)

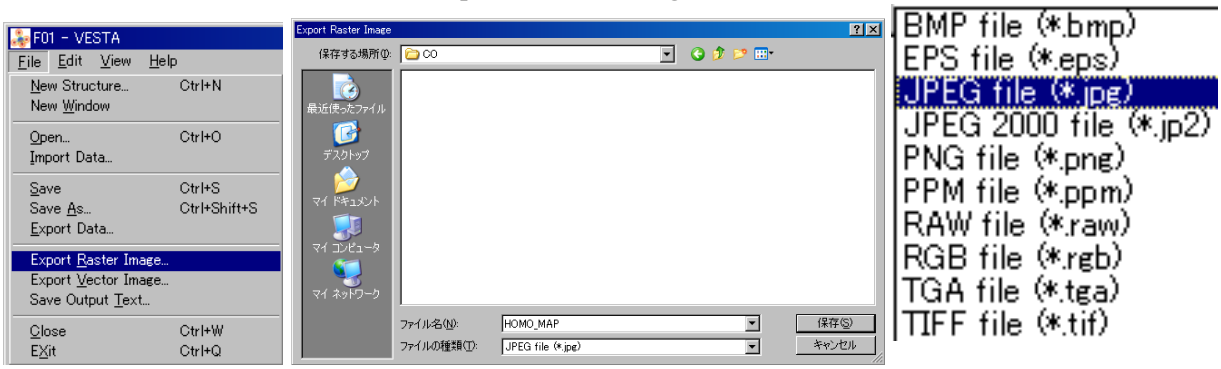


(Isosurface level: $0.1a_0^{-3/2}$,
Opacity 1(%): 80, Opacity 2(%): 100)

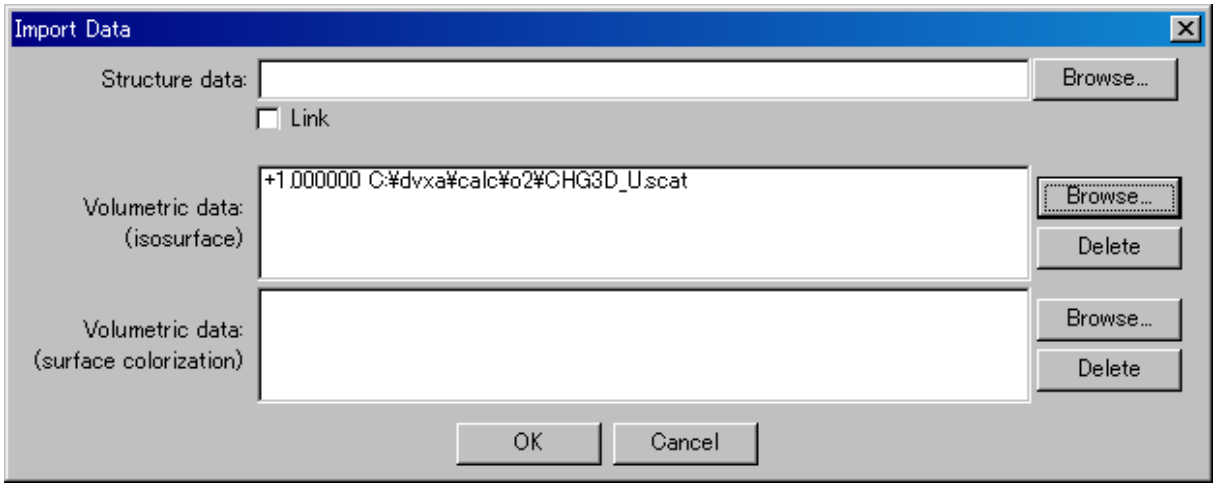


(Isosurface level: $0.015a_0^{-3}$,
Opacity 1(%): 80, Opacity 2(%): 100)

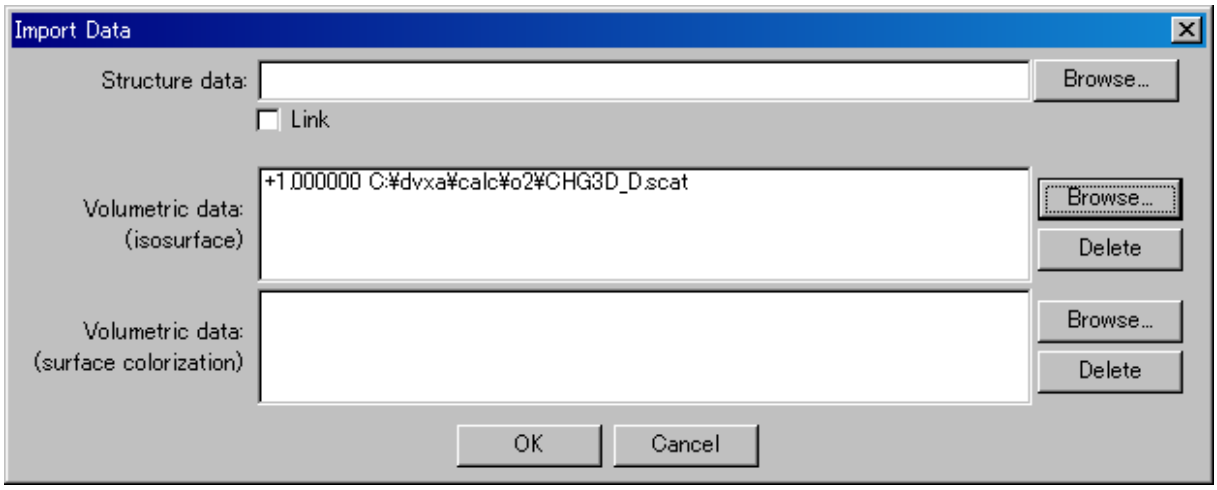
VESTA で描いた画像は, File – Export Raster Image...で下記のお好きな書式で保存できます.



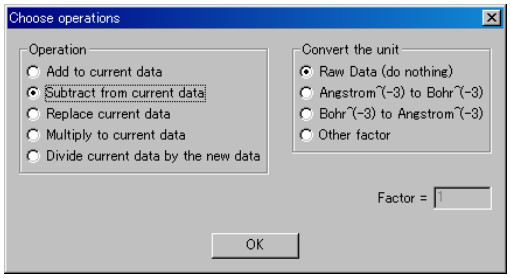
書籍「**量子材料化学入門－DV–Xα 法からのアプローチー**」（足立裕彦著, 三共出版 1991 年）の第 9 章“分子中のスピン状態”(177 頁～202 頁)に常磁性分子である O_2 の有効スピン密度の話がでてきます・・・「スピン版の **DV–Xα** で O_2 分子を計算した場合, 上向きスピンと下向きスピンの電子密度はそれぞれの電子数が異なるので当然違ってくる. もしかりに両スピンに対する波動関数が全く同じであったとしても, スピンの数が異なるので上向き, 下向きの電子密度の差, すなわちスピン密度が生じる.」・・・上向きスピン密度から下向きスピン密度の差をとったもの, それが有効スピン密度です. O_2 分子のようにスピン分極する分子については, 上向きスピン密度, 下向きスピン密度, 有効スピン密度の三次元的な分布を調べることにより, 分子の磁気的な性質を考える場合に有用となるかと思います. **VESTA** および本文書の後半で紹介します教育用分子軌道計算システム **eduDV** を併用すれば, 上向きスピン密度, 下向きスピン密度, 有効スピン密度も容易に三次元可視化できます（教育用分子軌道計算システム **eduDV** に同梱されている **CONTRD** のスピン版は, 上向きスピンの電子密度ファイル **CHG3D_U.scat** と下向きスピンの電子密度ファイル **CHG3D_D.scat** を出力してくれます）. 例えば O_2 分子の場合, **F01** を読み込んだ後, File – Import Data…の Window で, Volumetric data: (isosurface)の箇所に【Browse...】ボタンで **CHG3D_U.scat** を読み込めば上向きスピン密度$\rho_{\uparrow}$を三次元可視化できます.

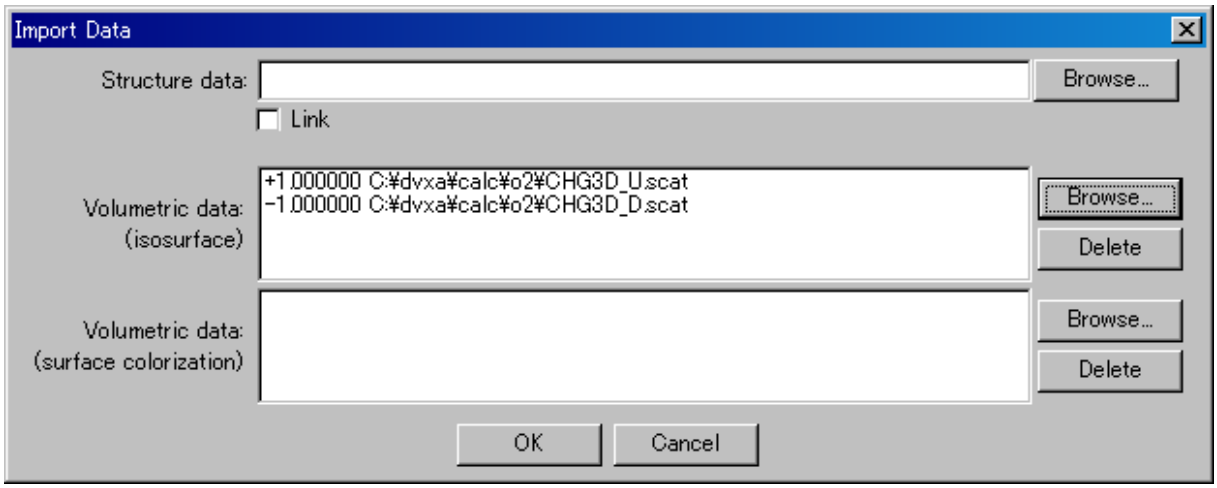


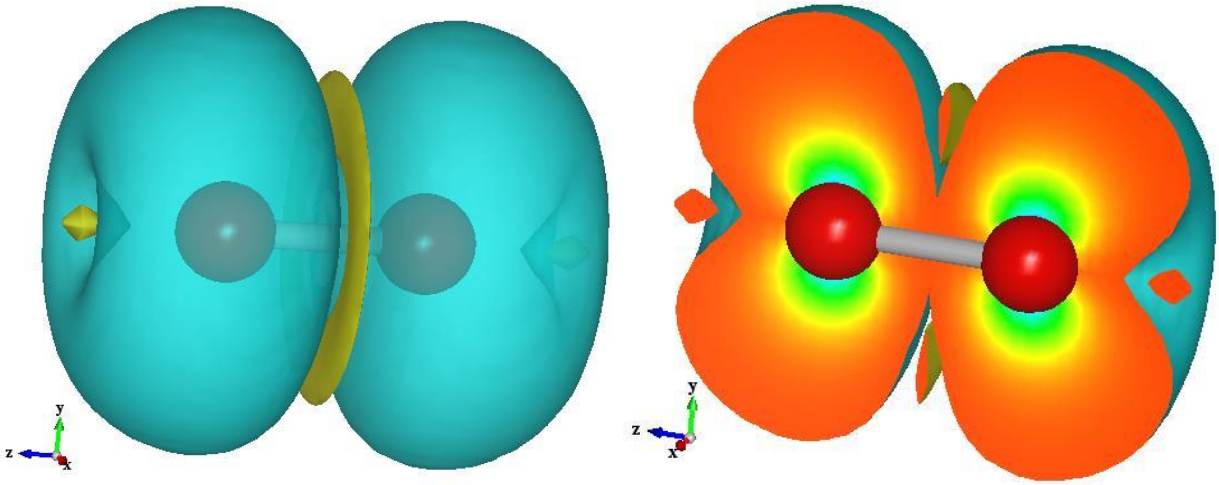
同様に, **CHG3D_D.scat** を読み込めば下向きスピン密度$\rho_{\downarrow}$を三次元可視化できます.



Browse ボタンで **CHG3D_U.scat** を新規で読み込み(Operation は“Add to current data”), 引き続いて Browse ボタンで **CHG3D_D.scat** を読み込んだ場合 (**Operation は “Subtract from current data”**), Volumetric data: (isosurface)は以下のようになります. すなわち, **CHG3D_U.scat** から **CHG3D_D.scat** を差し引いた値で三次元等値表面を描くことができます. これはすなわち, 有効スピン密度 $\Delta\rho_{\uparrow} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ を描いていることになります.







O_2分子の有効スピン密度 $\Delta\rho_{\uparrow} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$（右図は断面図）

6 VENUS の license agreement について

VENUS license agreement については，下記 URL を参照してください．

http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#License
http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/download-vesta.html

西暦 2010 年(平成 22 年)11 月 27 日(土)現在，上記サイトには以下のように書かれております（抜粋です）．（内容は改訂されることもありますので，常に最新の情報をご参照ください）

http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#License

12. VENUS license agreement

In what follows, "VENUS" means a software package consisting of VICS + VEND + VESTA + PRIMA + ALBA + Alchemy.

The latest license agreement described below takes priority over any previous descriptions in user's manuals and so on. Terms 12.1 and 12.2 should always be obeyed whatever program you may use.

Part of these terms may be changed without any prior announcement.

12.1 Use in commercial software

A contract must be settled to include (part of) VENUS in commercial software or to sell commercial software containing a graphical user interface for (part of) VENUS.

12.2 Usage restrictions for pulsed neutron sources

In the cases of pulsed neutron sources, site licenses are required to use (part of) VENUS for analyzing and/or visualizing data obtained directly and indirectly from time-of-flight (TOF) neutron diffraction data measured there. Even outside users of the pulsed neutron sources should never use (part of) VENUS without the site licenses or Izumi's written permission.

12.3 VESTA

Drawings produced by VESTA may be used in any publications provided that the following article is quoted:

- K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653-658.

12.4 PRIMA

Whenever original results acquired with PRIMA are published in journals, proceedings, facility reports, etc. or reported in meetings with abstracts, the program name PRIMA should explicitly be credited. Furthermore, cite the following review article:

- F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002), pp. 699-726. (ISBN 81-7895-046-4)

Only giving credit to PRIMA is good enough in the cases of abstracts, short reports, and so forth with limited spaces.

12.5 ALBA

Whenever original results acquired with ALBA are published in journals, proceedings, facility reports, etc. or reported in meetings with abstracts, the program name ALBA should explicitly be credited. Furthermore, cite the following reference:

- F. Izumi, "Spectroscopy and Diffraction III," 5th Series of Experimental Chemistry, Vol. 11, ed. by Chem. Soc. Jpn., Maruzen, Tokyo (2006), pp. 220-223. (ISBN 4-621-07310-9; in Japanese)

12.6 Alchemy

Those who are willing to use Alchemy for MEM analysis from TOF neutron powder diffraction data measured with multi-detector banks should come into contact with F. Izumi. In addition, cite the following reference when publishing results obtained with this feature of Alchemy:

- F. Izumi and Y. Kawamura, Bunseki Kagaku, 55 (2006) 391-395. (in Japanese)

This is the world's first paper reporting the MEM analysis of TOF neutron powder diffraction data.

12.7 Warning

VENUS may still contain a fair number of bugs. VENUS is distributed in the hope that it will be useful and reliable. It is, however, provided "as is" without any warranty. Technical service concerning it is not free.

http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/download-vesta.html

License agreement

VESTA LICENSE
Version 2
Copyright (C) 2007-2008, Koichi Momma and Fujio Izumi

This software is distributed free of charge for academic, scientific, educational, and noncommercial users. Users belonging to commercial enterprises may also use this software at no cost until a license for business users is established. Permission to use this software is hereby granted under the following conditions:

1) This software is a part of the VENUS software package. You must agree to all the terms of its license agreement:
http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#License

2) Drawings produced by VESTA may be used in any publications provided that its use is explicitly acknowledged. A suitable reference for VESTA is:
K. Momma and F. Izumi, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," J. Appl. Crystallogr., 41:653-658, 2008.

3) You should not redistribute any copy of the distributed files unless you have a written permission from us.

Part of these terms may be changed without any prior announcement.
This software is provided "as is" without any express or implied warranty.

Please report bugs and help us improve VESTA. If you want release announcements of new versions, subscribe to VESTA announce list .
E-mail: monmakou@ganko.tohoku.ac.jp

VENUS(VESTA)で得た成果を発表するときには，上記文献を必ず引用してください．

教育用分子軌道計算システム eduDV

大学の化学教育では初期段階で，高等学校で習った電子の惑星モデル（長岡半太郎やラザフォードの原子模型）の概念を捨て，シュレディンガー方程式を解いて得られる原子軌道関数について学びます．しかし初めて目にする記号や方程式に途惑い，その具体的なイメージを抱けずに化学に対する興味を失ってしまう学生も多いように見受けられます．

DV−Xα 分子軌道法は，原子座標と原子番号の情報を入力するだけ(**F01** の内容)で，容易に分子軌道を計算することができます．しかも三次元可視化システム **VENUS** を用いれば，原子軌道や分子軌道の形状，位相なども一目瞭然です．そして何といっても **DV−Xα 分子軌道計算プログラム**と**三次元可視化システム VENUS** は，教育目的であれば無償で使うことができます．

しかし **DV−Xα 分子軌道計算プログラム**を大学化学系の授業（場合によっては高等学校のクラブ活動も）などで使おうとするとき，授業時間は限られていますので，以下の困難があります．

・CP/M−86 や MS−DOS など，**Character-based User Interface(CUI)**の OS でパソコンを使っていた世代とは異なり，現在の学生は，最初に触れたパソコンからすでに Windows など **Graphical User Interface(GUI)**を実装した OS であった世代である．インターネットのWWWブラウザ，ワープロ・表計算ソフト，プレゼンテーションソフトなどは高等学校「情報」の授業および大学での「パソコン入門」系の講義で簡単な操作法は修得しているものの，化学系の学生では unix を扱うこともなく，プログラミングの経験もほとんどない．**CUI** でコンピュータを操作したという経験がほとんど無いため，簡単な MS−DOS コマンドはもとより，ファイル（テキストファイル，バイナリファイル）やディレクトリ（フォルダ）のツリー構造などの概念が構築されていない学生が多い．Fortran も学んだことがないためファイルの入出力，実数型や整数型の書式，ファイルの種類（テキスト，バイナリ），装置番号というような概念がない．しかし書籍“はじめての電子状態計算”の添付 CD−ROM に収録されている **DV−Xα 分子軌道計算プログラムの計算環境**は，Windows のコマンドプロンプトで作業していく **CUI** をベースとしたシステムであり，計算作業ディレクトリを作成したりファイルをコピーしたりなどの必要最低限の MS−DOS コマンドは修得している必要がある．また **DV−Xα 分子軌道計算プログラム**本体は Fortran77 で書かれているため，その入力ファイルをエディタ等で準備するにあたっては，必要最低限の Fortran の書式の概念(実数型・整数型・指数型・文字型変数記述子など)も必要である．これらを授業の中で最初から説明していると，それだけで数時間を要し，情報リテラシーの授業になってしまう（それはそれで意味のある教育ではあるが）．

・**F01** を作成するのに，直線型の窒素分子，一酸化炭素分子，二酸化炭素分子程度ならまだしも，水分子やアンモニア分子やメタン分子となってくると，その座標を求めるだけでかなりの時間を要する．例えば三角関数が分かっていない学生が多い場合，まるで数学の幾何の授業のようになってしまう（それはそれで重要な教育ではあるが）．パソコン画面上で三次元的に分子の棒球モデルを表示することにより分子を構築して座標を自動出力するなら問題ないであろうが，紙と鉛筆だけで三次元的な分子の座標を自分で算出することができない学生は多い．

・無機化学や量子化学などの教科書に掲載されている小分子や単核錯体の分子軌道エネルギー準位図には，その分子・錯体の対称性（属する点群）に基づく分子軌道の名称がついている．学生に指標表の重要性を実感させるためにも，縮退するはずの分子軌道はきちんと縮退させるためにも，正しい対称軌道(**F25**)を入れて **DV−$X\alpha$ 分子軌道計算**を行いたいが，**DV−$X\alpha$** 用の対称軌道作成プログラム **symOrb**（「はじめての電子状態計算」添付 CD−ROM に同梱）を動かすためには Mathematica が必要である．しかし Mathematica は高価であり，学校現場のパソコンにはインストールされていないことが多い（化学系研究室でも持っていないことが多い）．

そこで岡山理科大学の坂根が中心となり，**DV−$X\alpha$ 研究協会**の SPD(戦略的プログラム開発推進)部会(**http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/spd/**)での議論を通して，DV−$X\alpha$ 分子軌道法および三次元可視化システム **VENUS** を活用し，学生が自らパソコンで波動関数のイメージを容易に構築することのできる教育システム，教員側にとっては，限られた授業時間内で容易に，参加している学生全員がついてこれるような，教育現場で気楽に使える分子軌道計算システムを考案・作成しました（**http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/**）．その概略は以下の通りです．

・学生が，計算しようとする分子の対称性（形状）を見て，使うシステム名を選択する．
西暦 2010 年(平成 22 年)11 月 27 日(土)現在, 用意できているシステムは以下の 20 種類である．1.〜18.のシステムにはそれぞれノンスピン全自動版，スピン全自動版，手動版の 3 種類が用意されている．19.〜20. はノンスピン版全自動版と手動版の 2 種類が用意されている．すなわち全体では (18×3) + (2×2) = 58 種類の教育用分子軌道計算システムが用意されている．

1. 等核二原子分子，**A_2** 型分子(**$D_{\infty h}$** 対称) 例：窒素(**N_2**), 酸素(**O_2**), 塩素(**Cl_2**)
2. 異核二原子分子，**AB** 型分子(**$C_{\infty v}$** 対称) 例：一酸化炭素(**CO**), 塩化水素(**HCl**)
3. 直線 **AB_2**(**B-A-B**)型分子(**$D_{\infty h}$** 対称) 例：二酸化炭素(**CO_2**), 二硫化炭素(**CS_2**)
4. 直線 **A_2B_2**(**B-A-A-B**)型分子(**$D_{\infty h}$** 対称) 例：アセチレン(**H-C≡C-H**)
5. 直線 **ABC** 型分子(**$C_{\infty v}$** 対称) 例：シアン化水素(**HCN**)
6. 直線 **ABCD** 型分子(**$C_{\infty v}$** 対称) 例：星間分子等
7. 折れ線 **AB_2** 型分子(**C_{2v}** 対称) 例：水(**H_2O**), 硫化水素(**H_2S**), オゾン(**O_3**)
8. 三角錐 **AB_3** 型分子(**C_{3v}** 対称) 例：アンモニア(**NH_3**), ホスフィン(**PH_3**)
9. 平面正三角 **AB_3** 型分子(**D_{3h}** 対称) 例：三フッ化ホウ素(**BF_3**)
10. 平面正方形 **AB_4** 型錯イオン(**D_{4h}** 対称) 例：テトラクロロ白金(II)錯陰イオン(**$[PtCl_4]^{2-}$**)
11. 平面正六角形 **A_6B_6** 型分子(**D_{6h}** 対称) 例：ベンゼン(**C_6H_6**)
12. 正四面体 **AB_4** 型分子(**T_d** 対称) 例：メタン(**CH_4**), 四塩化炭素(**CCl_4**)
13. 正八面体 **AB_6** 型分子(**O_h** 対称) 例：六フッ化硫黄(**SF_6**), 六フッ化ウラン(**UF_6**)
14. 正四面体 **$A(BC)_4$** 型分子(**T_d** 対称) 例：テトラカルボニルニッケル錯体(**$[Ni(CO)_4]$**)
15. 正八面体 **$A(BC)_6$** 型分子(**O_h** 対称) 例：ヘキサカルボニルクロム錯体(**$[Cr(CO)_6]$**)
16. **$M(H_2O)_6$** 型アクア錯イオン(**D_{2h}** 対称) 例：ヘキサアクアコバルト(II)錯陽イオン(**$[Co(H_2O)_6]^{2+}$**)
17. 正四面体 **ML_4** 型錯イオン(**T_d** 対称) 例：テトラクロロコバルト(II)錯陰イオン(**$[CoCl_4]^{2-}$**)
18. 正八面体 **ML_6** 型錯イオン(**O_h** 対称) 例：ヘキサフルオロコバルト(III)錯陰イオン(**$[CoF_6]^{3-}$**)
19. 単原子(対称なし) 例：周期表の水素からプルトニウムまで
20. 単原子イオン(対称なし) 例：三価のコバルト単原子イオン(**Co^{3+}**)

・システムを起動すれば，必要最低限の情報（原子番号や原子間距離，角度，酸化数）を会話形式で入力していくだけで，全自動で **F01** が作成される（学生はエディタを一度も開く必要がない）．**F01** を編集する必要もないので，学生は **F01** の存在を意識する必要もない．

・予め symOrb で作成しておいた対称軌道ファイル(**F25**)がシステムに内蔵されているので，自動的に **F25** を使用した **DV−$X\alpha$ 計算**が実行される．学生は **F25** の存在を意識する必要がない．

・全自動で **F05** が作成(**makef05**)され，収束するまで **SCAT** 計算が繰り返される．10 サイクルごとに「まだ収束していない」旨表示し，収束するまで **SCAT** 計算が繰り返される．収束した時点で自動的に **SCAT** 計算は終了される（最終的に何サイクルで収束したかを表示）．

・**SCAT** 計算終了後，各分子軌道についてポピュレーション解析を行う **POPANL**，さらに原子軌道間の Overlap Population も求める **POPANLS**，有効電荷（Net Charge）を求める **NETC**，有効共有結合電荷(Bond Overlap Population)を求める **BNDODR**，エネルギー準位図を作成する **MAKEL04** + **LVLSHM**，などが全自動で実行される．さらに **F08E** に出力されているエネルギー準位のうち，HOMO と LUMO のエネルギー差などを計算して eV 単位を波数の cm^{-1} や波長の nm に単位変換して出力する一連のプログラム **HLGAP**, **HLGAPS**, **PRESTS**（坂根が **http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/dvxa/**で公開しているプログラム）も全自動で実行される（例えば“槌田の分光化学系列”を **DV−$X\alpha$ 計算**で検証する際などに便利）．

・さらに大阪大学の水野正隆氏が開発した **CONTRDALL** が自動実行される．**CONTRDALL** はすべての分子軌道の*.sca ファイルを全自動で作成してくれる．しかも **F08E** に書かれている分子軌道の名称がそのまま*.sca のベースネームとなるので，学生の混乱もない．すぐにそのまま **VENUS**(**VEND** や **VESTA**)を起動し，HOMO や LUMO など好きな分子軌道や，静電ポテンシャルマップ，HOMO マップ，LUMO マップなどを描くことができる．スピン版のシステムの場合は，磁性の議論に重要な，上向きスピン密度($\rho_\uparrow$)，下向きスピン密度($\rho_\downarrow$)，有効スピン密度（$\Delta\rho_\uparrow = \rho_\uparrow - \rho_\downarrow$）なども容易に三次元可視化できる（**VESTA** を使用した場合）．

・平成 19 年 5 月 31 日(木)(平成 21 年 12 月 3 日(木)に改訂版がリリース)に泉富士夫氏のサイト **http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html#assistance_environment** にて正式リリース（一般公開）された**ＤＶ−Ｘα 法計算支援環境**に **eduDV** は完全に組み込まれているので，コマンドプロンプト画面を起動することなくタブエディタ（秀丸エディタ）上で全ての操作を行うことができる．もちろん従来通りにコマンドプロンプトを起動して使う **DV−$X\alpha$ 計算環境**でも **eduDV** は使うことはできるが，特に MS−DOS や Linux など **Character-based User Interface(CUI)** での計算機操作に習熟している方以外は，**ＤＶ−Ｘα 法計算支援環境**での使用をお勧めする．教育用分子軌道計算システム **eduDV** は本来，計算機操作や量子化学計算に不慣れな高等学校の生徒さん，大学・大学院の学生さん向けに開発したシステムであり，また先生方には授業，実習，演習，講義，講習会など限られた時間内に大勢で分子軌道計算を行うときに便利なように，といった思想で開発したシステムでもある．ゆえに**ＤＶ−Ｘα 法計算支援環境**が公開された現在，教育用分子軌道計算システム **eduDV** は**ＤＶ−Ｘα 法計算支援環境**で使ってこそ，その本領を発揮すると言っても過言ではない．

1. 教育用分子軌道計算システム eduDV のインストールの仕方

教育用分子軌道計算システム **eduDV** は岡山理科大学の坂根のウェブサイト

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/index.html#edudv

で一般公開されております（プログラムをダウンロードすることができます）.

eduDV には **DV−$X\alpha$ 分子軌道計算プログラム**一式や**三次元可視化システム VENUS** は含まれておりません. 書籍「はじめての電子状態計算　**■DV−$X\alpha$ 分子軌道計算への入門■**」添付 CD−ROM の環境に **eduDV** を追加することにより分子軌道計算が行えるようになります.

※2007 年 7 月 7 日(土)より，CD−ROM 環境は不要になりました（本冊子 5 頁参照）.

必要なプログラム類はすべてインターネット経由でダウンロード入手できます.

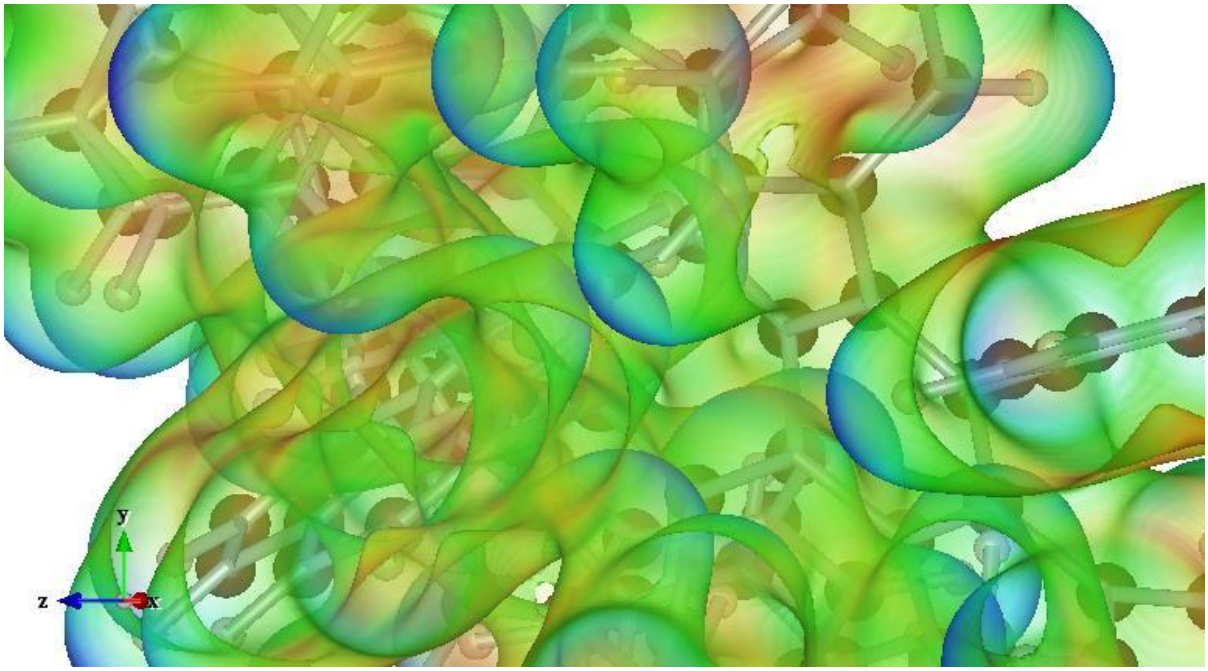
三次元可視化システム **VENUS (VICS および VEND)** やタブエディタ（秀丸エディタ）上に構築された**ＤＶ−Ｘα 法計算支援環境**（秀丸エディタマクロ集）は物質・材料研究機構の泉富士夫先生のサイト“泉 富士夫の粉末回折情報館” の VENUS ページ

http://homepage.mac.com/fujioizumi/visualization/VENUS.html

からダウンロードしていただけます.

eduDV のインストールの仕方につきましては，以下の URL に詳しく解説してあります.
※本冊子の前半にも書いてあります.

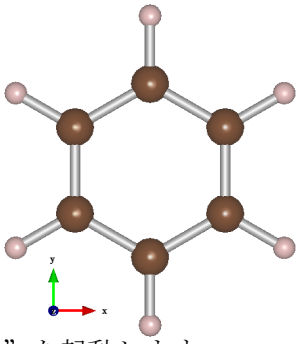
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/start/start.html



2. 教育用分子軌道計算システム eduDV の使い方

学生の作業手順は，きわめて簡単です．以下，ベンゼン分子をノンスピン版で計算する場合を例にとります．ただし **DV–Xα** では構造の最適化は行いませんので，計算しようとする分子の必要最低限の原子間距離・角度の情報は予めデータ集等で調べておく必要があります．教科書等で登場する代表的な（有名な）分子の原子間距離・角度のデータは本利用の手引きに掲載してあります（**http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/index.html#edudv**の「システム名」をクリックしても同様のデータが表示されますので，授業などでご活用ください）．

秀丸エディタ・ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境がまだ構築されていない場合



1. dvxa 計算環境（コマンドプロンプト）を起動します．

2. ベンゼンを計算するディレクトリを作成，そこに移動します．

```
C:¥DVXA> cd calc ↵
C:¥DVXA¥calc> md c6h6 ↵
C:¥DVXA¥calc> cd c6h6 ↵
```

3. 平面正六角形 A_6B_6 型分子(D_{6h} 対称)を計算するシステム“d6h66n”を起動します．

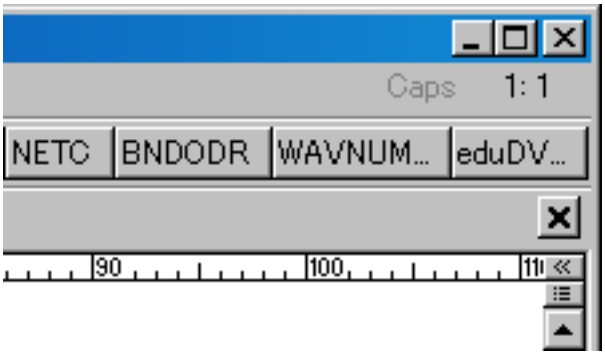
```
C:¥DVXA¥calc¥c6h6> d6h66n ↵
```

4. 会話式で原子番号(炭素 = 6，水素 = 1)，および原子間距離(C–C, C–H)を入力する．

```
Input Atomic Number(Z) (1< Z <94) of Inner Atom A, Z= ?  6 ↵
Input Atomic Number(Z) (1< Z <94) of Terminal Atom B, Z= ?  1 ↵
Input Distance(angstrom), A – A = ?  1.399 ↵
Input Distance(angstrom), A – B = ?  1.101 ↵
```

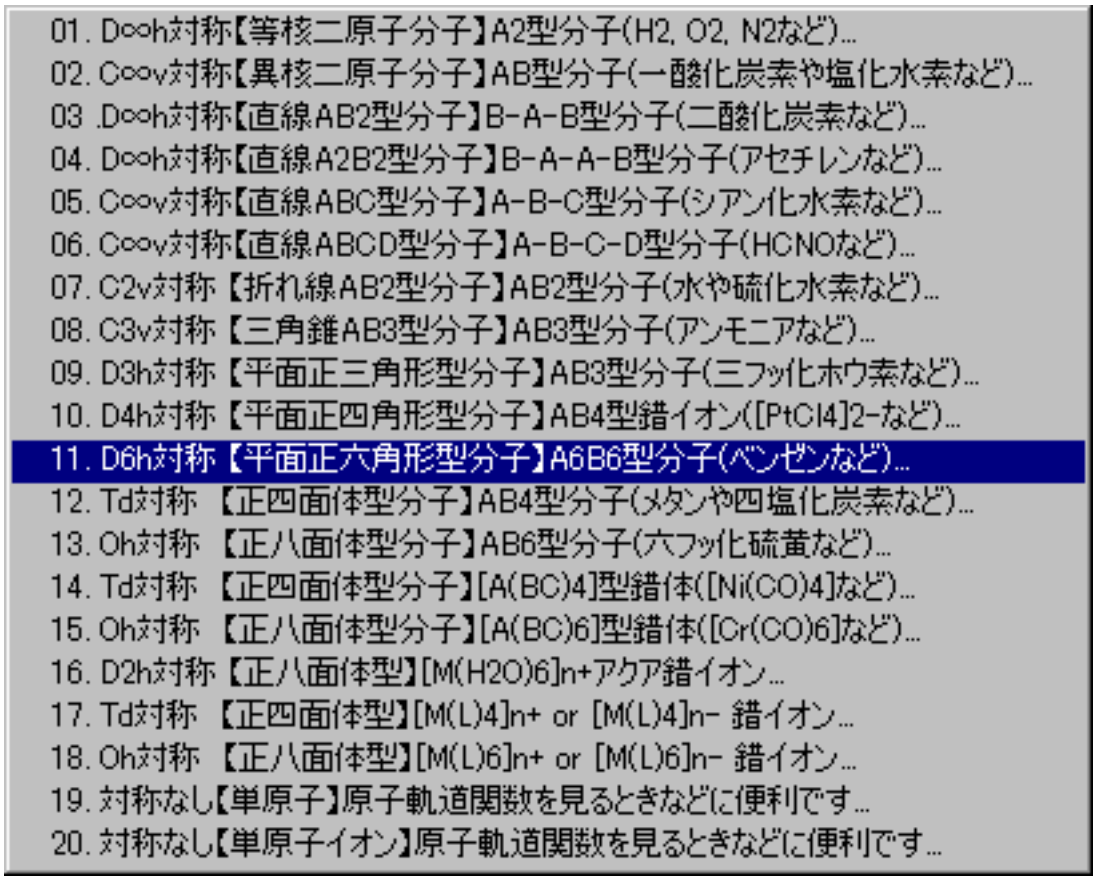
5. あとは全自動ですべて実行されます．パソコンの機種にもよりますが，2～3 分ですべての計算が終了するかと思います．**※MS-DOS コマンドでは大文字小文字の区別はありません．大文字で入力しても小文字で入力しても同じことです（d6h66n でも D6H66N でも同じ）．**

秀丸エディタ・ＤＶ－ Ｘα 法計算支援環境が構築されている場合



1. 秀丸エディタを起動します．

2. 右上の【eduDV...】ボタンを押します．



プルダウンメニューの中から,

11. D6h 対称【平面正六角形型分子】A6B6 型分子（ベンゼンなど）...

をクリックします．すると右図のように
プルダウンメニューで

d6h66n(ノンスピン版・全自動実行)
d6h66s(スピン版・全自動実行)
d6h66(F01・F25 作成のみ)

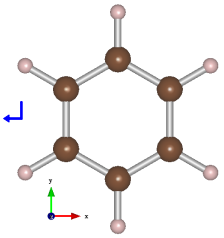
を訊いてきますので,

d6h66n(ノンスピン版・全自動実行)...

をクリックしてください．

3. 会話式で原子番号(炭素 = 6, 水素 = 1), および原子間距離(C–C, C–H)を入力してください．

Input Atomic Number(Z) (1< Z <94) of Inner Atom A, Z= ? **6** ↵
Input Atomic Number(Z) (1< Z <94) of Terminal Atom B, Z= ? **1** ↵
Input Distance(angstrom), A – A = ? **1.399** ↵
Input Distance(angstrom), A – B = ? **1.101** ↵



4. あとは全自動ですべて実行されます．パソコンの機種にもよりますが，2〜3 分ですべての計算が終了するかと思います．

5. **F08E** のタブをクリックして，計算結果（ベンゼンの分子軌道のエネルギー準位表）を確認してください．

6. **VESTA** ボタンをクリックし，HOMO や LUMO などの好きな分子軌道や，静電ポテンシャルマップ，HOMO マップ，LUMO マップなどを三次元可視化してみましょう．

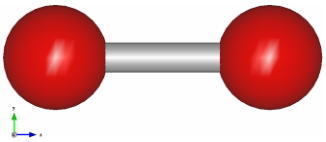
eduDV でベンゼン分子の **DV–Xα 分子軌道計算**を行って，三次元可視化システム **VENUS**（**VICS および VEND**）で全分子軌道を三次元可視化した結果を坂根のウェブサイトで紹介しておりますのでご参照下さい．

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/e90/c6h6/c6h6.html

ベンゼンの計算に用いた **d6h66n** 以外にも，全部で 20 種類（ノンスピン版，スピン版，手動版の区別がありますので，その区別を含めれば 58 種類）のシステムがあります．詳しくは先に紹介した**http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/fun/index.html#edudv**をご参照ください．

①．システム名： **A2N**（ノンスピン版） **A2S**（スピン版）
または または
D8H2N（ノンスピン版） **D8H2S**（スピン版）

→ 等核二原子分子，A_2 型分子($D_{\infty h}$ 対称) 例：窒素(N_2)，酸素(O_2)，塩素(Cl_2)



入力する情報： ①：A の原子番号
②：A–A の結合距離(Å)

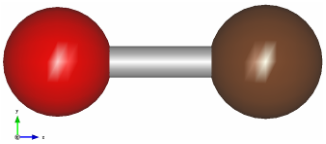
No.	A_2	A	A-A
1	H_2	1	0.7414
2	N_2	7	1.0977
3	O_2	8	1.2075
4	F_2	9	1.4119
5	Cl_2	17	1.9878
6	Br_2	35	2.2811
7	I_2	53	2.6663

②. システム名：

ABN（ノンスピン版）　**ABS**（スピン版）
または　または
C8V11N（ノンスピン版）　**C8V11S**（スピン版）

→ 異核二原子分子，**AB** 型分子(**$C_{\infty v}$** 対称) 例：一酸化炭素(**CO**)，塩化水素(**HCl**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)



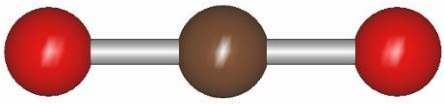
No.	AB	A	B	A-B
1	HF	1	9	0.9169
2	HCl	1	17	1.2746
3	HBr	1	35	1.4145
4	HI	1	53	1.6090
5	CO	6	8	1.1282
6	NO	7	8	1.1508

③. システム名：

AB2N（ノンスピン版）　**AB2S**（スピン版）
または　または
D8H12N（ノンスピン版）　**D8H12S**（スピン版）

→ 直線 **AB_2**(**B-A-B**)型分子(**$D_{\infty h}$** 対称)　例：二酸化炭素(**CO_2**)，二硫化炭素(**CS_2**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)



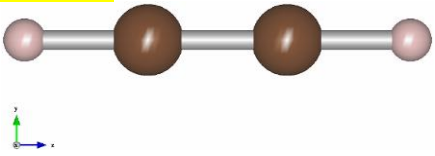
No.	AB_2	A	B	A-B
1	CO_2	6	8	1.1600
2	CS_2	6	16	1.5525
3	KrF_2	36	9	1.8769
4	XeF_2	54	9	1.9744
5	$HgCl_2$	80	17	2.252

④. システム名：

A2B2N（ノンスピン版）　**A2B2S**（スピン版）
または　または
D8H22N（ノンスピン版）　**D8H22S**（スピン版）

→ 直線 **A_2B_2**(**B-A-A-B**)型分子(**$D_{\infty h}$** 対称)　例：アセチレン(**H-C≡C-H**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–A の結合距離(Å)
④：A–B の結合距離(Å)

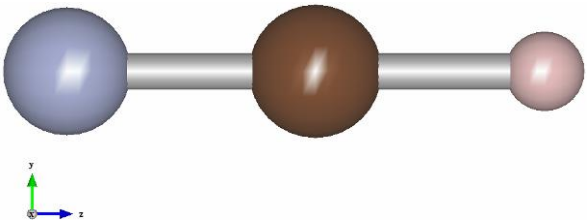


No.	A_2B_2	A	B	A-A	A-B
1	C_2H_2	6	1	1.2024	1.0625
2	Hg_2I_2	80	53	2.69	2.68

⑤. システム名： **ABCN**（ノンスピン版） **ABCS**（スピン版）
または または
C8V111N（ノンスピン版） **C8V111S**（スピン版）

→ 直線 **ABC** 型分子($C_{\infty v}$ 対称) 例：シアン化水素(**HCN**)

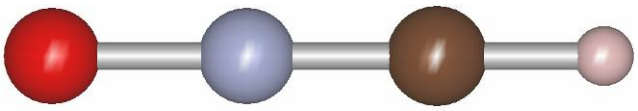
入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：C の原子番号
④：A–B の結合距離(Å)
⑤：B–C の結合距離(Å)



No.	ABC	A	B	C	A-B	B-C
1	HCN	1	6	7	1.0650	1.1532
2	FCN	9	6	7	1.264	1.157
3	ClCN	17	6	7	1.629	1.161
4	BrCN	35	6	7	1.787	1.160

⑥. システム名： **ABCDN**（ノンスピン版） **ABCDS**（スピン版）
または または
C8V1111N（ノンスピン版） **C8V1111S**（スピン版）

→ 直線 **ABCD** 型分子($C_{\infty v}$ 対称)



入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：C の原子番号
④：D の原子番号
⑤：A–B の結合距離(Å)
⑥：B–C の結合距離(Å)
⑦：C–D の結合距離(Å)

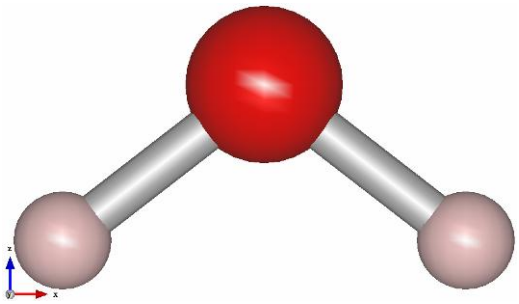
No.	ABC	A	B	C	D	A-B	B-C	C-D
1	HCNO	1	6	7	8	1.027	1.168	1.199

⑦. システム名： C2V12N（ノンスピン版） C2V12S（スピン版）

→ 折れ線 **AB_2** 型分子(**C_{2v}** 対称)　　例：水(**H_2O**)，硫化水素(**H_2S**)，オゾン(**O_3**)

入力する情報：

①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)
④：B–A–B の角度(°)



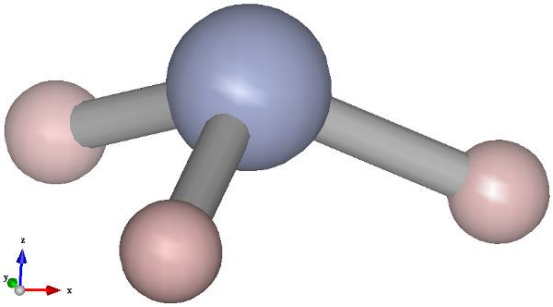
No.	AB_2	A	B	A-B	B-A-B
1	H_2O	8	1	0.9579	104.50
2	H_2S	16	1	1.3366	87.77
3	O_3	8	8	1.2716	117.79
4	SO_2	16	8	1.4308	119.33
5	NO_2	7	8	1.1946	133.85
6	SF_2	16	9	1.5875	98.05
7	SCl_2	16	17	2.015	102.7
8	ClO_2	17	8	1.4698	117.40
9	Cl_2O	8	17	1.6959	110.89
10	$GeCl_2$	32	17	2.183	100.3
11	GeF_2	32	9	1.7321	97.15
12	OF_2	8	9	1.4052	103.07
13	SeO_2	34	9	1.6076	113.83
14	SiF_2	14	9	1.590	100.8

⑧. システム名： C3V13N（ノンスピン版） C3V13S（スピン版）

→ 三角錐 **AB_3** 型分子(**C_{3v}** 対称)　　例：アンモニア(**NH_3**)，ホスフィン(**PH_3**)

入力する情報：

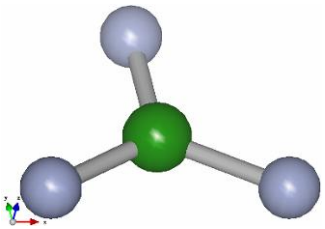
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)
④：B–A–B の角度(°)



No.	AB_3	A	B	A-B	B-A-B
1	NH_3	7	1	1.012	106.7
2	PH_3	15	1	1.561	97.7
3	AsH_3	33	1	1.513	92.1
4	SbH_3	51	1	1.704	91.6
5	NF_3	7	9	1.365	102.4
6	PF_3	15	9	1.561	97.7
7	AsF_3	33	9	1.710	96.0
8	NCl_3	7	17	1.759	107.1
9	PCl_3	15	17	2.039	100.8
10	$AsCl_3$	33	17	2.166	98.6
11	$SbCl_3$	51	17	2.323	97.1
12	$BiCl_3$	83	17	2.424	97.5
13	PBr_3	15	35	2.216	101.0
14	$AsBr_3$	33	35	2.324	99.6
15	$BiBr_3$	83	35	2.63	90
16	AsI_3	33	53	2.557	100.2
17	PrI_3	59	53	2.901	114
18	GdI_3	64	53	2.840	116
19	$LuCl_3$	71	17	2.417	115

⑨. システム名： D3H13N（ノンスピン版） D3H13S（スピン版）

→ 平面正三角 AB_3 型分子(D_{3h} 対称)　　例：三フッ化ホウ素(BF_3)



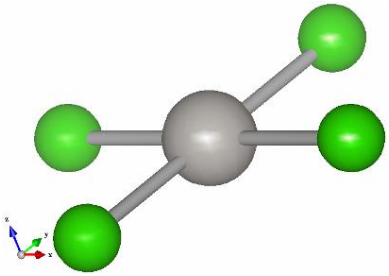
入力する情報：

①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)

No.	AB_3	A	B	A-B
1	BF_3	5	9	1.3070
2	BCl_3	5	17	1.742
3	BBr_3	5	35	1.893
4	BI_3	5	53	2.118

⑩. システム名： D4H14N（ノンスピン版） D4H14S（スピン版）

→ 平面正方形$[AB_4]^{n+/n-}$型錯イオン(D_{4h} 対称) 例：テトラクロロ白金(II)錯陰イオン($[PtCl_4]^{2-}$)

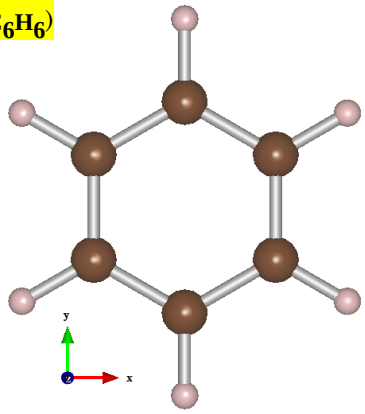


入力する情報：
①：A の原子番号
②：A の酸化数（形式電荷）
③：B の原子番号
④：B の酸化数（形式電荷）
⑤：A–B の結合距離(Å)

No.	$AB_4^{n+/n-}$	A	A の酸化数	B	B の酸化数	A-B
1	$[PtCl_4]^{2-}$	78	2	17	−1	2.308

⑪. システム名： D6H66N（ノンスピン版） D6H66S（スピン版）

→ 平面正六角形 A_6B_6 型分子(D_{6h} 対称) 例：ベンゼン(C_6H_6)

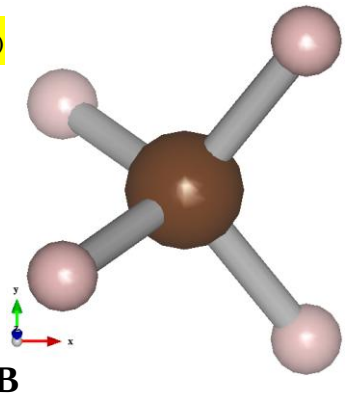


入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–A の結合距離(Å)
④：A–B の結合距離(Å)

No.	A_6B_6	A	B	A-A	A-B
1	C_6H_6	6	1	1.399	1.101

⑫. システム名： TD14N（ノンスピン版） TD14S（スピン版）

→ 正四面体 AB_4 型分子(T_d 対称)例：メタン(CH_4), 四塩化炭素(CCl_4)



入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)

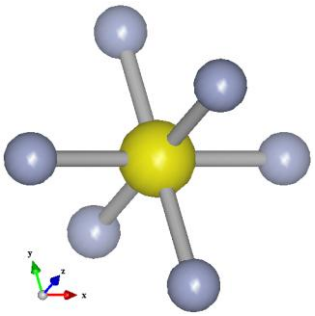
No.	AB_4	A	B	A-B
1	CH_4	6	1	1.0870
2	CF_4	6	9	1.3193
3	CCl_4	6	17	1.767

4	CBr_4	6	35	1.942
5	SiH_4	14	1	1.4707
6	SiF_4	14	9	1.5540
7	$SiCl_4$	14	17	2.019
8	$TiCl_4$	22	17	2.170
9	$TiBr_4$	22	35	2.339
10	VCl_4	23	17	2.138
11	GeH_4	32	1	1.5143
12	$GeCl_4$	32	17	2.113
13	$GeBr_4$	32	35	2.272
14	ZrF_4	40	9	1.90
15	$ZrCl_4$	40	17	2.328
16	RuO_4	44	8	1.706
17	SnH_4	50	1	1.6909
18	$SnCl_4$	50	17	2.281
19	XeO_4	54	8	1.736
20	$HfCl_4$	72	17	2.316
21	OsO_4	76	8	1.712
22	ThF_4	90	9	2.14
23	$ThCl_4$	90	17	2.567

⑬. システム名： OH16N（ノンスピン版） OH16S（スピン版）

→ 正八面体 **AB_6** 型分子(**O_h** 対称)　　例：六フッ化硫黄(**SF_6**), 六フッ化ウラン(**UF_6**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：A–B の結合距離(Å)



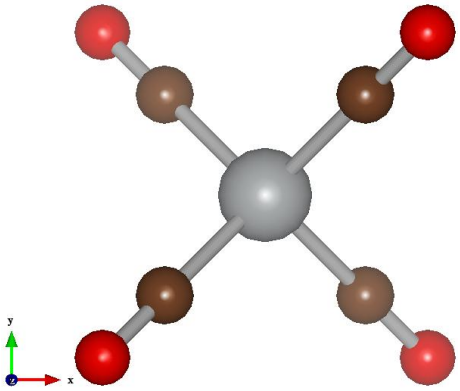
No.	AB_6	A	B	A-B
1	SF_6	16	9	1.5607
2	SeF_6	34	9	1.685

3	MoF_6	42	9	1.820
4	TeF_6	52	9	1.815
5	WF_6	74	9	1.832
6	ReF_6	75	9	1.832
7	OsF_6	76	9	1.831
8	IrF_6	77	9	1.830
9	UF_6	92	9	1.9962
10	NpF_6	93	9	1.981
11	PuF_6	94	9	1.971

⑭. システム名： TD144N（ノンスピン版） TD144S（スピン版）

→ 正四面体 **A(BC)$_4$** 型分子(**T$_d$** 対称)　　例：テトラカルボニルニッケル錯体(**[Ni(CO)$_4$]**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：C の原子番号
④：A–B の結合距離(Å)
⑤：B–C の結合距離(Å)

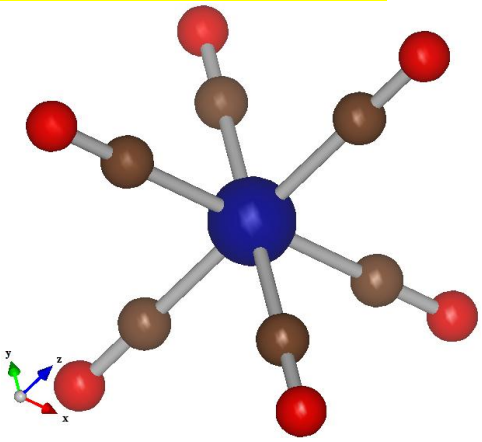


No.	A(BC)$_4$	A	B	C	A-B	B-C
1	[Ni(CO)$_4$]	28	6	8	1.838	1.141

⑮. システム名： OH166N（ノンスピン版） OH166S（スピン版）

→ 正八面体 **A(BC)$_6$** 型分子(**O$_h$** 対称)　　例：ヘキサカルボニルクロム錯体(**[Cr(CO)$_6$]**)

入力する情報：
①：A の原子番号
②：B の原子番号
③：C の原子番号
④：A–B の結合距離(Å)
⑤：B–C の結合距離(Å)



No.	$A(BC)_6$	A	B	C	A-B	B-C
1	$[Cr(CO)_6]$	24	6	8	1.92	1.16
2	$[V(CO)_6]$	23	6	8	2.015	1.138
3	$[Mo(CO)_6]$	42	6	8	2.063	1.145
4	$[W(CO)_6]$	74	6	8	2.059	1.149

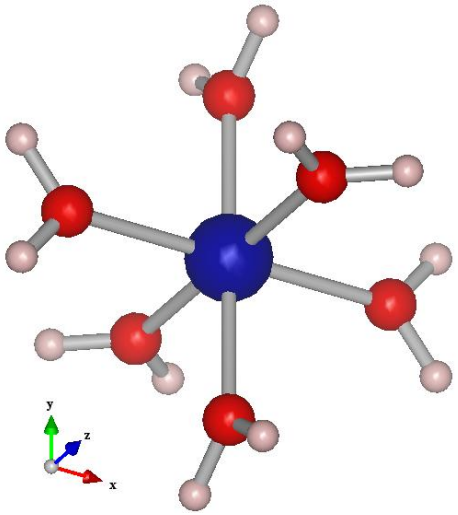
⑯．システム名： MH2O6N（ノンスピン版） MH2O6S（スピン版）

→ **$M(H_2O)_6$ 型アクア錯イオン(D_{2h} 対称)** 例：ヘキサアクアコバルト(II)錯陽イオン($[Co(H_2O)_6]^{2+}$)

※水分子を“点”と見なせば O_h 対称になりますが，水分子の H まで含めて考えると D_{2h} 対称になります．
水分子の O–H 距離や H–O–H は固定です（変更したい場合は，
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/dvxa/mh2o6.html
で公開されている **mh2o6n.f** もしくは **mh2o6s.f** の中を編集し，Fortran コンパイラで
コンパイルしてご使用ください．

※実際の $[M(H_2O)_6]^{n+}$ の単結晶X線構造解析では，水分子の水素の位置に関しては D_{2h} 対称には
なっていません．このシステムでの計算は，水分子の水素の位置に関してはあくまで近似計算
であることを予めご了承ください．

入力する情報：
①：M の原子番号
②：M–O の結合距離(Å)
③：“n＋”の n の値（M の酸化数）



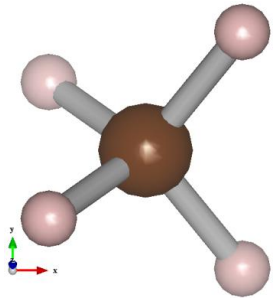
No.	$[M(H_2O)_6]^{n+}$	M	M-O	“n+”の n の値（M の酸化数）
1	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	27	2.085	2
2	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	27	2.085	3
3	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	28	2.079	2
4	$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	22	2.066	3
5	$[Ti(H_2O)_6]^{4+}$	22	2.066	4
6	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	23	2.129	2
7	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	23	2.129	3
8	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	24	1.997	2
9	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	24	1.997	3

10	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$	25	2.189	2
11	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	26	2.085	2
12	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	26	2.085	3
13	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	30	2.097	2
14	$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$	44	2.074	3

⑰. システム名： ML4N（ノンスピン版） ML4S（スピン版）

→ 正四面体$[ML_4]^{n+/n-}$型錯イオン(T_d 対称) 例：テトラクロロコバルト(II)錯陰イオン($[CoCl_4]^{2-}$)

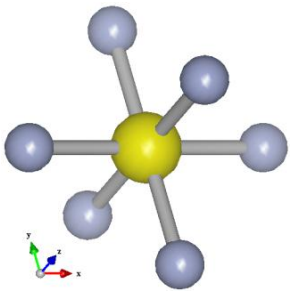
入力する情報：
①：M の原子番号
②：M の酸化数（形式電荷）
③：L の原子番号
④：L の酸化数（形式電荷）
⑤：M–L の結合距離(Å)



⑱. システム名： ML6N（ノンスピン版） ML6S（スピン版）

→ 正八面体$[ML_6]^{n+/n-}$型錯イオン(O_h 対称) 例：ヘキサフルオロコバルト(III)錯陰イオン($[CoF_6]^{3-}$)

入力する情報：
①：M の原子番号
②：M の酸化数（形式電荷）
③：L の原子番号
④：L の酸化数（形式電荷）
⑤：M–L の結合距離(Å)

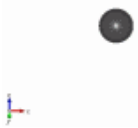


⑲. システム名： ATOMN（ノンスピン版）

→ 単原子 A （対称なし） 例：周期表の水素からプルトニウムまで

入力する情報：
①：A の原子番号

※atomn では BASEF も自動実行されますので，計算終了後
DVPLOT で B07 を開けて原子の動径関数もご覧ください．

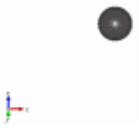


⑳. システム名： IONN（ノンスピン版）

→ 単原子イオン A^{n+} （対称なし） 例：三価のコバルト単原子陽イオン(Co^{3+})

入力する情報：
①：A の原子番号
②：A の酸化数（形式電荷）

※IONN では BASEF も自動実行されますので，計算終了後
DVPLOT で B07 を開けて原子の動径関数もご覧ください．



【ATOM, ATOMN, ION, IONN における計算結果(F08E)の見方についての解説】

ATOMN や **IONN** 実行後の **F08E** における分子軌道(実際には原子軌道）の読み方ですが，

s, p, d, f の記号（副量子数(l)で， l = 0 → s 軌道， l = 1 → p 軌道， l = 2 → d 軌道， l = 3 → f 軌道）の前の数字を足し算して読んでください．この足しあわせ数字がその原子軌道の主量子数(n)になります．磁気量子数(m)に関する情報は，**F25** の内容を参照することにより分かります．p, d, f の記号の後に書かれている数字が，**F25** におけるその順番になります．**F25** の中身を読むことができるようになっていれば，これは容易に分かる話です．

【例えば，鉄(Fe)原子の計算結果 **F08E** の場合】

1+0s → **1** + **0** = **1**(n = 1)→ **1s 軌道**
2+0s → **2** + **0** = **2**(n = 2)→ **2s 軌道**
1+1p2 → **1** + **1** = **2**(n = 2)→ **2p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **2 番目**) → $2p_z$ 軌道(m = 0)
1+1p3 → **1** + **1** = **2**(n = 2)→ **2p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **3 番目**) → $2p_y$ 軌道(m = −1)
1+1p1 → **1** + **1** = **2**(n = 2)→ **2p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **1 番目**) → $2p_x$ 軌道(m = 1)
3+0s → **3** + **0** = **3**(n = 3)→ **3s 軌道**
2+1p1 → **2** + **1** = **3**(n = 3)→ **3p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **1 番目**) → $3p_x$ 軌道(m = 1)
2+1p3 → **2** + **1** = **3**(n = 3)→ **3p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **3 番目**) → $3p_y$ 軌道(m = −1)
2+1p2 → **2** + **1** = **3**(n = 3)→ **3p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **2 番目**) → $3p_z$ 軌道(m = 0)
1+2d4 → **1** + **2** = **3**(n = 3)→ **3d 軌道**(F25 の **d 軌道**(l = 2)の **4 番目**) → $3d_{yz}$ 軌道(m = −1)
1+2d2 → **1** + **2** = **3**(n = 3)→ **3d 軌道**(F25 の **d 軌道**(l = 2)の **2 番目**) → $3d_{xz}$ 軌道(m = 1)
1+2d5 → **1** + **2** = **3**(n = 3)→ **3d 軌道**(F25 の **d 軌道**(l = 2)の **5 番目**) → $3d_{xy}$ 軌道(m = −2)
4+0s → **4** + **0** = **4**(n = 4)→ **4s 軌道**
1+2d1 → **1** + **2** = **3**(n = 3)→ **3d 軌道**(F25 の **d 軌道**(l = 2)の **1 番目**) → $3d_{x^2-y^2}$ 軌道(m = 2)
1+2d3 → **1** + **2** = **3**(n = 3)→ **3d 軌道**(F25 の **d 軌道**(l = 2)の **3 番目**) → $3d_{z^2}$ 軌道(m = 0)
3+1p3 → **3** + **1** = **4**(n = 4)→ **4p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **3 番目**) → $4p_y$ 軌道(m = −1)
3+1p1 → **3** + **1** = **4**(n = 4)→ **4p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **1 番目**) → $4p_x$ 軌道(m = 1)
3+1p2 → **3** + **1** = **4**(n = 4)→ **4p 軌道**(F25 の **p 軌道**(l = 1)の **2 番目**) → $4p_z$ 軌道(m = 0)

F25 に書いてあるのは角度部分(副量子数(l)と磁気量子数(m))の情報(球面調和関数 Y_{lm})の情報のみであり，動径部分の主量子数(n)に関する情報は **F25** には入っておりません．

実数型球面調和関数 Y_{lm} で，

Y_{00} =**s** 軌道

Y_{11} =$\mathbf{p_x}$ 軌道　Y_{10} =$\mathbf{p_z}$ 軌道　Y_{1-1}=$\mathbf{p_y}$ 軌道

Y_{22} =$\mathbf{d_{x^2-y^2}}$ 軌道　Y_{21} =$\mathbf{d_{xz}}$ 軌道　Y_{20} =$\mathbf{d_{z^2}}$ 軌道

Y_{2-1}=$\mathbf{d_{yz}}$ 軌道　Y_{2-2} =$\mathbf{d_{xy}}$ 軌道

Y_{33} =$\mathbf{f_{x(x^2-3y^2)}}$軌道　Y_{32} =$\mathbf{f_{z(x^2-y^2)}}$軌道　Y_{31} =$\mathbf{f_{xz^2}}$ 軌道

Y_{30} =$\mathbf{f_{z^3}}$ 軌道　Y_{3-1}=$\mathbf{f_{yz^2}}$ 軌道　Y_{3-2}=$\mathbf{f_{xyz}}$ 軌道

Y_{3-3}=$\mathbf{f_{y(3x^2-y^2)}}$軌道　です．

単原子計算(atom，atomn)時の F25(**C:¥DVXA¥DATA¥ATOMF**)は，

```
----+----1----+----2----+----3----+----4---
1+0s
0 1
0 1 1.0000000
1+1p1
1 1
1 1 1.0000000
1+1p2
1 1
0 1 1.0000000
1+1p3
1 1
-1 1 1.0000000
1+2d1
2 1
2 1 1.0000000
1+2d2
2 1
1 1 1.0000000
1+2d3
2 1
0 1 1.0000000
1+2d4
2 1
-1 1 1.0000000
1+2d5
2 1
-2 1 1.0000000
----+----1----+----2----+----3----+----4---
（右上に続く）
```

```
----+----1----+----2----+----3----+----4---
1+3f1
3 1
3 1 1.0000000
1+3f2
3 1
2 1 1.0000000
1+3f3
3 1
1 1 1.0000000
1+3f4
3 1
0 1 1.0000000
1+3f5
3 1
-1 1 1.0000000
1+3f6
3 1
-2 1 1.0000000
1+3f7
3 1
-3 1 1.0000000

symOrb v*.*d
** Nsym, Isyml, Jsyml **

16
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1 1 1
----+----1----+----2----+----3----+----4---
```

となっております．これを日本語に翻訳すると，

+0s $\mathscr{Y}_{00}$ **(*l* = 0, *m* = 0)** ＝**s** 軌道

+1p1 $\mathscr{Y}_{11}$ **(*l* = 1, *m* = 1)** ＝$\mathbf{p_x}$ 軌道 **(F25 における p 軌道の１番目の軌道)**

+1p2 $\mathscr{Y}_{10}$ **(*l* = 1, *m* = 0)** ＝$\mathbf{p_z}$ 軌道 **(F25 における p 軌道の２番目の軌道)**

+1p3 $\mathscr{Y}_{1-1}$ **(*l* = 1, *m* = −1)** ＝$\mathbf{p_y}$ 軌道 **(F25 における p 軌道の３番目の軌道)**

+2d1 $\mathscr{Y}_{22}$ **(*l* = 2, *m* = 2)** ＝$\mathbf{d_{x^2-y^2}}$ 軌道 **(F25 における d 軌道の１番目の軌道)**

+2d2 $\mathscr{Y}_{21}$ **(*l* = 2, *m* = 1)** ＝$\mathbf{d_{xz}}$ 軌道 **(F25 における d 軌道の２番目の軌道)**

+2d3 $\mathscr{Y}_{20}$ **(*l* = 2, *m* = 0)** ＝$\mathbf{d_{z^2}}$ 軌道 **(F25 における d 軌道の３番目の軌道)**

+2d4 $\mathscr{Y}_{2-1}$ **(*l* = 2, *m* = −1)** ＝$\mathbf{d_{yz}}$ 軌道 **(F25 における d 軌道の４番目の軌道)**

+2d5 $\mathscr{Y}_{2-2}$ **(*l* = 2, *m* = -2)** ＝$\mathbf{d_{xy}}$ 軌道 **(F25 における d 軌道の５番目の軌道)**

+3f1 $\mathscr{Y}_{33}$ **(*l* = 3, *m* = 3)** **=$f_{x(x^2-3y^2)}$軌道 (F25 における f 軌道の１番目の軌道)**

+3f2 $\mathscr{Y}_{32}$ **(*l* = 3, *m* = 2)** **=$f_{z(x^2-y^2)}$軌道 (F25 における f 軌道の２番目の軌道)**

+3f3 $\mathscr{Y}_{31}$ **(*l* = 3, *m* = 1)** **=$f_{xz}2$ 軌道 (F25 における d 軌道の３番目の軌道)**

+3f4 $\mathscr{Y}_{30}$ **(*l* = 3, *m* = 0)** **=$f_{z}3$ 軌道 (F25 における f 軌道の４番目の軌道)**

+3f5 $\mathscr{Y}_{3-1}$ **(*l* = 3, *m* = −1)** **=$f_{yz}2$ 軌道 (F25 における f 軌道の５番目の軌道)**

+3f6 $\mathscr{Y}_{3-2}$ **(*l* = 3, *m* = −2)** **=f_{xyz} 軌道 (F25 における f 軌道の６番目の軌道)**

+3f7 $\mathscr{Y}_{3-3}$ **(*l* = 3, *m* = −3)** **=$f_{y(3x^2-y^2)}$軌道 (F25 における f 軌道の７番目の軌道)**

となります.

単原子（または単原子イオン）の電子状態を **atom** または **atomn** で計算したときは，この対称ブロックラベルに内殻側から順番に 1，2，3 と数字が先頭に付加されていきます.

ｓ軌道のブロックは内殻側から 1，2，3 でよろしいのですが，ｐ軌道のブロックはそれでは困ります. なぜならｐ軌道は２ｐ軌道から始まるからです（１ｐ軌道というものは存在しません）.

同様に，ｄ軌道は３ｄ軌道から始まります（１ｄ軌道，２ｄ軌道というものは存在しません）.
ｆ軌道は４ｆ軌道から始まります（１ｆ，２ｆ，３ｆ軌道というものは存在しません）.

これをなんとかしようと苦肉の策が,

ｓ軌道ブロックを “ +0s ”
ｐ軌道ブロックを “ +1p ”
ｄ軌道ブロックを “ +2d ”
ｆ軌道ブロックを “ +3f ”

と名づけるという，各原子軌道ブロックへのラベル付けのアイデアです.
これなら内殻側から，１，２，３と番号が付いても，ちゃんと足し算をすれば,

1s: 1 +0s = 1s			
2s: 2 +0s = 2s	**2p: 1 +1p = 2p**		
3s: 3 +0s = 3s	**3p: 2 +1p = 3p**	**3d: 1 +2d = 3d**	
4s: 4 +0s = 4s	**4p: 3 +1p = 4p**	**4d: 2 +2d = 4d**	**4f: 1 +3f = 4f**
5s: 5 +0s = 5s	**5p: 4 +1p = 5p**	**5d: 3 +2d = 5d**	**5f: 2 +3f = 5f**
6s: 6 +0s = 6s	**6p: 5 +1p = 6p**	**6d: 4 +2d = 6d**	
7s: 7 +0s = 7s	**7p: 6 +1p = 7p**		

となってくれるといった次第です．ご面倒でも足し算をして原子軌道名をお読み下さい.

そして角度部分（球面調和関数）の情報について，例えばｐ軌道といっても $\mathbf{p_x}$ 軌道なのか $\mathbf{p_y}$ 軌道なのか $\mathbf{p_z}$ 軌道なのかといった情報も，**F25**（**C:¥DVXA¥DATA¥ATOMF**）においてｐ軌道の箇所で何番目の原子軌道なのかを調べればすぐに分かるといった仕組みです.

なお，eduDV におけるすべてのシステムは，システム名の語尾の“n”または“S”を省いて実行すれば，F01 を作成して F25 を準備した時点で動作が停止します．この場合は F01 をエディタ等で適宜編集のうえ，MAKEF05 および DVSCAT を手動で実行することができます．

～・～

文献

1. 坂根弦太，“DV−Xα 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，“三次元可視化システムを用いた基礎化学教育”，*平成 19 年度私立大学教員の授業改善白書*，p.15，社団法人私立大学情報教育協会(Japan Universities Association for Computer Education), 2008 年 6 月 5 日, http://www.juce.jp/LINK/report/hakusho2007/
3. **Genta Sakane, Koichi Momma, Fujio Izumi, *Bull. Soc. DV−Xα*, 21(1&2), 13, 2008.**
4. 坂根弦太，“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)*, Vol. 18, No. 4, pp. 15-17 (2010)，社団法人私立大学情報教育協会, http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03_03.html

～・～

本 pdf 文書（冊子）は，以下の講演・講習会で参加者に配布されました．

1. 西暦 2006 年(平成 18 年) 9 月 8 日(金), 70 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
   「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(岡山理科大学 40 周年記念館)
   http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/kosyu/kosyu.html
2. 西暦 2007 年(平成 19 年) 1 月 24 日(水), pdf 文書ネット配布
   「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(東京工業大学)
   http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ykowada/kosyu2007.html
3. 西暦 2007 年(平成 19 年) 3 月 5 日(月), pdf 文書ネット配布
   「粉末構造解析 ― 次世代ソフトウェアの開発と応用」講習会(物質・材料研究機構)
   http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50145189.html
4. 西暦 2007 年(平成 19 年) 4 月 26 日(木)～27 日(金), pdf 文書ネット配布
   「化学，薬学，生化学者のための粉末・微小結晶解析の最前線」講演・講習会(大阪大学)
   http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/06file/organic_powder-4.htm
5. 西暦 2007 年(平成 19 年) 8 月 2 日(木)～4 日(土), 100 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
   第 20 回 DV−Xα 研究会（第 20 回記念大会）(兵庫教育大学)
   http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ykowada/dvxa20.html
6. 西暦 2007 年(平成 19 年) 11 月 19 日(月), 106 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
   公開セミナー「粉末回折ユーザーのための電子状態計算」(三菱総合研究所本社)
   http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50172626.html
7. 西暦 2008 年(平成 20 年) 1 月 8 日(火)～9 日(水), 76 冊 印刷製本（希望者全員に配布）
   「放射光地球惑星・高圧物性科学の現状と課題」(SPring-8 放射光普及棟大講堂)
   http://ns56a.das.ous.ac.jp/mori/sp8/
8. 西暦 2008 年(平成 20 年) 1 月 24 日(木), 46 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
   「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(福岡大学 A 棟 8 階 PC 教室 A)
   http://imac.eng.kagawa-u.ac.jp/DVSeminar/
9. 西暦 2008 年(平成 20 年) 11 月 22 日(土), 6 冊 印刷製本配布（アドバンスコース参加者に配布）
   「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(兵庫教育大学・神戸サテライト)
   http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ykowada/kosyu2008_1.html
10. 西暦 2009 年(平成 21 年) 3 月 23 日(月), 印刷製本 and / or USB メモリ配布
    「生体関連物質の各種スペクトル解析研究会」(福岡大学理学部 9 号館 2 階)
    http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/visiting.html#20090323
11. 西暦 2009 年(平成 21 年) 8 月 4 日(火), 24 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
    教員免許更新講習講座「教師のための理科教育最新情報」(岡山理科大学 40 周年記念館)
    http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/visiting.html#20090804
12. 西暦 2010 年(平成 22 年) 3 月 13 日(土), 印刷製本配布(アドバンス A コース受講者全員に配布)
    「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(兵庫教育大学・神戸サテライト)
    http://blog.livedoor.jp/tgs0001/archives/50392576.html
13. 西暦 2010 年(平成 22 年) 8 月 20 日(金), 30 冊 印刷製本配布（参加者全員に配布）
    岡山県教育委員会主催「高等学校理科研修講座（物理）」(岡山理科大学 40 周年記念館)
    http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/visiting.html#20100820
14. 西暦 2010 年(平成 22 年) 11 月 27 日(土), 印刷製本配布（アドバンスコース受講者全員に配布）
    「DV−Xα 分子軌道計算講習会」(兵庫教育大学・神戸サテライト)
    http://www.sci.hyogo-u.ac.jp/ykowada/kosyu2010_1.html

錯体・有機分子用 F05 作成システム MAKEF05SCFS

書籍「はじめての電子状態計算」添付 CD-ROM の **DV–Xα 計算環境**では，**F01** からプログラム **MAKEF05** で **F05** を作成した場合，3 行目左端 A4 フォーマット（Fortran77 の書式に関する文法で A4 は文字型変数で半角 4 文字分という意味）の変数 **MSCF** は**“SCCS”**となっています．

しかし筆者（坂根）は，**MSCF**=**“SCFS”**で普段，錯体の電子状態計算を行っています．**MSCF**=**“SCCS”**の場合は原子の基底関数が作成されるとき，周囲の原子の電子を感ずることなく，孤立原子としてその電子密度よりポテンシャルが作成され基底関数がセルフコンシステントチャージになるまで最適化されます．**MSCF**=**“SCFS”**の場合は，周囲の原子の電子もある程度感じた電子密度によりポテンシャルが作成され，基底関数がセルフコンシステントチャージになるまで最適化されます．

錯体，有機金属分子，有機分子など共有結合・配位結合を主たる結合とする分子・イオンの計算では，**MSCF**=**“SCFS”**の計算の方が精度の高い電子状態計算ができると筆者（坂根）は考えています．一方，イオン結合を主たる結合とするクラスターモデルの計算では，**MSCF**=**“SCFS”**としなくても，**MSCF**=**“SCCS”**の計算で十分に実験結果をよく説明する良い計算結果が得られるようです．もちろん錯体，有機金属分子，有機分子などの計算で **MSCF**=**“SCCS”** を用いても目的によっては十分に良い計算結果が得られます．ただ **MSCF**=**“SCFS”** の計算と比較した場合，錯体，有機金属分子，有機分子などでは，より精度の高い，より実験結果をよく説明する計算結果が得られることが多いという話です．

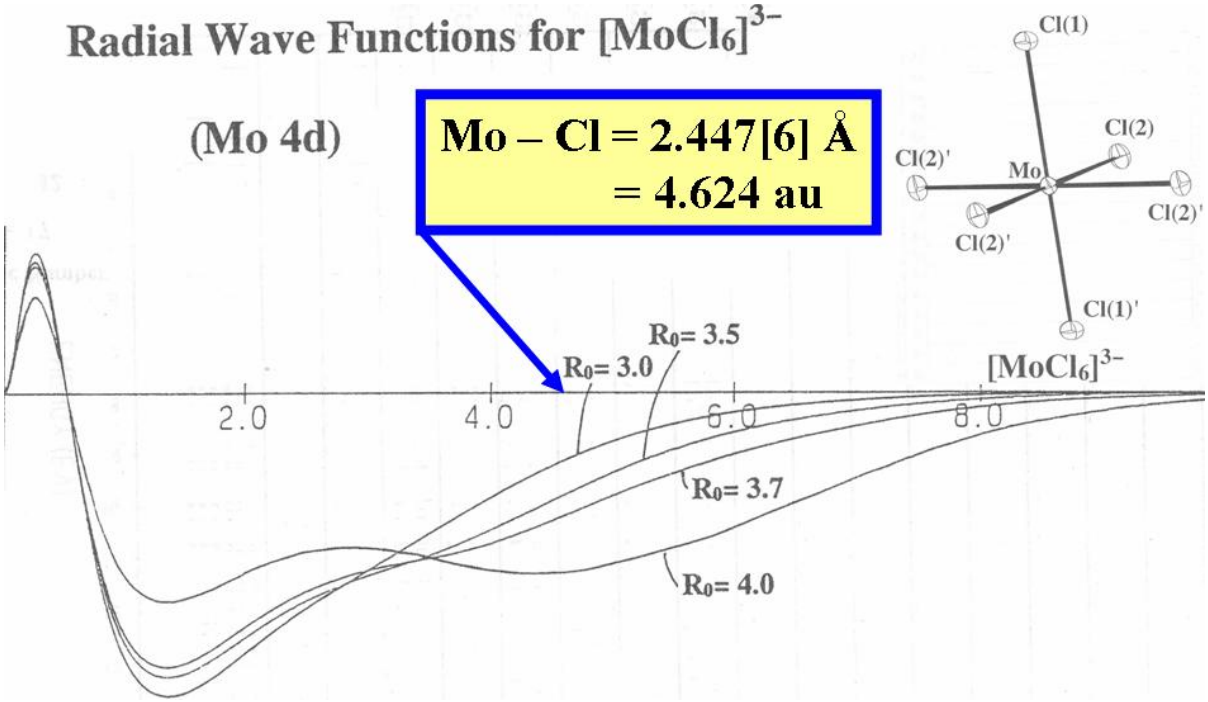
筆者（坂根）は無機化学の合成系研究室に所属しており，1989 年(平成元年)に **DV–Xα 法**を使い始めて以来，研究室で合成され単結晶 X 線構造解析により原子種（原子番号）と原子座標の明かとなった数多くのクラスター錯体の電子状態を **DV–Xα 法**で計算してきましたが，**MSCF**=**“SCCS”**では実験結果との一致が比較的悪く，**MSCF**=**“SCFS”**では見事に実験結果と一致することが多かったという経験を有しています．詳しくは例えば以下の URL をご参照下さい．

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/dvxa_venus.html

共有結合や配位結合を主たる結合とする有機分子・錯体・錯イオンの電子状態計算では一般に **MSCF**=**“SCFS”** の SCAT 計算の方が実験結果をよく説明する計算結果を与えることが多いようです．そのため，有機小分子や錯体の計算を行うことの多い **eduDV** では **MSCF**=**“SCFS”** をデフォルトとしております（単原子計算の **ATOMN**，単原子イオン計算の **IONN** は **MSCF**=**“SCCS”**となっております）．

1991 年（平成 3 年）8 月 5 日(月)～7 日(水)に蒲郡市のサンヒルズ三河湾で開催された**第 4 回 DV–Xα 研究会**で筆者（坂根）は，錯体（錯イオン）の計算において，変数 **MSCF** が **“SCFS”** の場合と **“SCCS”** の場合の違いについて，さらに変数 **MSCF** が **“SCFS”** の場合に井戸型ポテンシャルのパラメータ **RIDO**（半径），**VIDO**（深さ），**IDOA**（繋ぎ目の形状），原子球半径・サンプル点分布関数としての役割を有するパラメータ R_0 などについて，その値を変動させたときに計算結果がどのような影響を受けるのかについて詳細に検討を行いました．

その結果，**MSCF**=**“SCFS”** の場合，特に R_0 の値に基底関数の形が大きく影響を受け，場合によっては周囲の原子の電子を感じすぎて，おかしな形の基底関数が使われてしまう危険性があることを指摘しました（次ページの図のモリブデン 4d 原子軌道関数）．



上の図を見れば明らかなように，MSCF= “SCFS” の場合，原子球半径 R_0 の値が適当でないと（特に大きすぎると），周りの原子の電子を必要以上に感じすぎたポテンシャルが生成され，その結果，動径関数の図を人間が見て変であると判定できるような，おかしな基底関数が分子軌道計算に使われてしまう危険性があります．上の図は，$[MoCl_6]^{3-}$ という正八面体型六配位 O_h 対称の単核錯イオンにおける，中心のモリブデン原子の 4d 原子軌道の動径分布を見た図ですが，原子球半径 R_0 の値が $4.0a_0$ の場合など，モリブデンの 4d 原子軌道なのに，塩素原子の位置に膨らみを持つようなおかしな形になってしまっていることがよく分かります．R_0 の値が $3.7a_0$ あるいは $3.5a_0$ でも塩素の原子位置に僅かながら膨らみが見受けられます．上図の場合で判断するならば，モリブデンの原子球半径 R_0 の値は $3.0a_0$ かそれ以下の値とすべきでしょう．

DV–Xα 法には，原子基底関数を数値関数で表現できるという極めて大きなメリット（長所）があります．電子密度分布の情報を元に原子が感じるポテンシャルを求め，そのポテンシャルを元に原子軌道関数を作成し，原子軌道関数の線形結合により分子軌道を求め，マリケンの電子密度解析の方法で軌道電子を分子軌道を構成している原子軌道成分に分配し，それを各原子について積算する．そうして再び電子密度分布の情報を得て，それを元に再び原子が感じるポテンシャルを求め，そのポテンシャルを元に原子軌道関数を作成し，分子軌道を求め，マリケンの電子密度解析により再々度電子密度分布の情報を得て，という繰り返しの中で，電子密度に矛盾が無くなるまで(self-consistent-charge になるまで)繰り返し計算をして，最適なる基底関数が得られ，分子軌道計算結果は例えばＸＰＳ（X線光電子スペクトル）などの実験結果とよく一致するという **DV–Xα 法**の大きな長所です．詳しくは足立裕彦先生の執筆された著書をご参照ください．

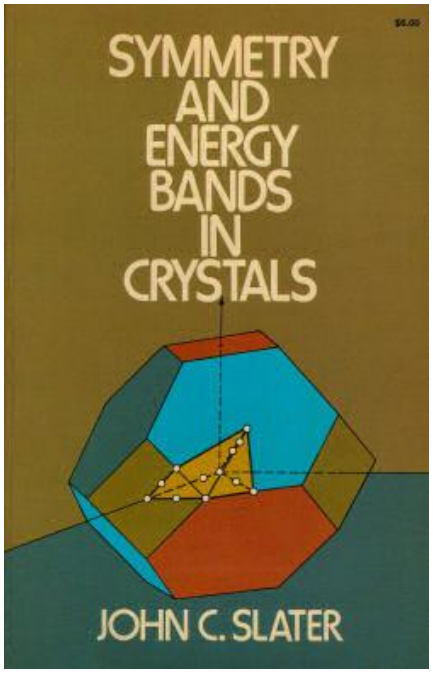
それゆえに，おかしな形（隣の原子の位置に極大（または膨らみ）をもつような動径分布）の基底関数になってもらっては困るのです．

MSCF= “SCCS” の場合，周りの原子の電子は感ずることなくポテンシャルが作成されますので，前述のようなおかしな形の基底関数に最適化されてしまう危険性は全くありません．ゆえに一般には，MSCF= “SCCS” の計算の方が，明らかに無難です．書籍「はじめての電子状態計算」では MSCF= “SCCS” の **SCAT** のみが解説されています．

しかし錯体，錯イオン，有機金属化合物，有機物などの合成系実験室では，以下に列挙する強い欲求と事情がありました．

1. 特に錯体では色の議論をするので，少しでも精度の高い分子軌道計算がしたい．
2. 実験結果をよく説明する，合成現場のイメージ（特に形式的酸化数や電気陰性度のイメージ）に即した計算結果を得たい．例えば二価のコバルト錯体と三価のコバルト錯体では，もちろんネットチャージは電気的中性の原理からゼロには近くはなるが，それでも両者のネットチャージを比べたときに，三価のコバルト錯体の方がプラス側に大きな数字になって欲しい．電気陰性度についても同様であり，例えば同じような環境であれば，硫黄よりも酸素の方がネットチャージの値はマイナス側に大きな数字になって欲しい．
3. 単結晶Ｘ線構造解析により新規化合物の原子種（原子番号）と原子座標が決定できた後は，ルーチンワークとして **MSCF**= **“SCFS”** の **DV–Xα 計算**を行いたい．
   だが **MSCF**=**“SCFS”** の **SCAT** を計算して，おかしな形の基底関数となってもらっては困る．
4. 問題のない適当な値の井戸型ポテンシャルの半径 **RIDO** および原子球半径 **R_0** の値を使いたい．しかし計算のたびに井戸型ポテンシャルの半径 **RIDO** および原子球半径 **R_0** の値を変更したくない（変更すると特にマリケンポピュレーション解析結果が大きく変わってくるため）．
5. **DV–Xα 法**は原子種と原子座標さえ入力すれば電子状態の計算できる第一原理計算プログラムであり，原子種と原子座標以外に人間がいじるパラメータは無くしたい．

そこで岡山理科大学理学部化学科の無機化学系・合成研究室（坂根）は，長年の経験により，個々の原子種に対する井戸型ポテンシャルの半径 **RIDO** および原子球半径 **R_0** の値として，**Slater の原子半径の値**を採用することに決心しました．特に理論的な，あるいは実験的な根拠があるわけではないのですが，**Slater の原子半径の値**が，いろいろなクラスター錯体の計算を行ったときに，原子基底関数の動径分布がおかしな形とならず，そして実験結果をよく説明する良い計算結果を得ていることから，井戸型ポテンシャルの半径 **RIDO** および原子球半径 **R_0** の値をパラメータ化せずに固定するという目的で，**Slater の原子半径の値**を井戸型ポテンシャルの半径 **RIDO** および原子球半径 **R_0** の値にすると決心した次第です．



Slater の原子半径の値は，**John Clark Slater** 著

"Symmetry and Energy Bands in Crystals"

Dover Publications, Inc., New York, 1972.

という書籍の 55 頁の

Table 3-1

Atomic radii in Angstroms

(the inert gases do not appear, since they do not form bonds)

に掲載されています．この書籍には pp. 307-333 の

Appendix 1

Interatomic Distances and Crystal Structures

という主な分子における原子間距離の膨大なデータも掲載されており，色々な場面で，とても役に立ちます．

Table 3-1
Atomic radii in Angstroms (the inert gases do not appear, since they do not form bonds)

H 0.25	Li 1.45	Na 1.80	K 2.20	Rb 2.35	Cs 2.60	Fr
	Be 1.05	Mg 1.50	Ca 1.80	Sr 2.00	Ba 2.15	Ra 2.15
	B 0.85	Al 1.25	Sc 1.60	Y 1.80	La 1.95	Ac 1.95
	C 0.70	Si 1.10	Ti 1.40	Zr 1.55	Ce 1.85	Th 1.80
	N 0.65	P 1.00	V 1.35	Nb 1.45	Pr 1.85	Pa 1.80
	O 0.60	S 1.00	Cr 1.40	Mo 1.45	Nd 1.85	U 1.75
	F 0.50	Cl 1.00	Mn 1.40	Tc 1.35	Pm 1.85	Np 1.75
			Fe 1.40	Ru 1.30	Sm 1.85	Pu 1.75
			Co 1.35	Rh 1.35	Eu 1.85	Am 1.75
			Ni 1.35	Pd 1.40	Gd 1.80	
			Cu 1.35	Ag 1.60	Tb 1.75	
			Zn 1.35	Cd 1.55	Dy 1.75	
			Ga 1.30	In 1.55	Ho 1.75	
			Ge 1.25	Sn 1.45	Er 1.75	
			As 1.15	Sb 1.45	Tu 1.75	
			Se 1.15	Te 1.40	Yb 1.75	
			Br 1.15	I 1.40	Lu 1.75	
					Hf 1.55	
					Ta 1.45	
					W 1.35	
					Re 1.35	
					Os 1.30	
					Ir 1.35	
					Pt 1.35	
					Au 1.35	
					Hg 1.50	
					Tl 1.90	
					Pb 1.80	
					Bi 1.60	
					Po 1.90	
					At	

この Table 3-1 の値の単位はÅです．これを原子単位に変換したものを以下の URL で公開しております．
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/SCFS/R0.html

この Slater の原子半径の値を坂根は長年にわたり MAKEF05 で F05 を作成した後，手作業で F05 の井戸型ポテンシャルの半径 RIDO および原子球半径 R_0 の値などを編集作業して入力・上書き保存しておりました

例：http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/venus/c01/DV/f05.txt

この手作業は大変手間のかかる作業であり，また人間が手作業することによるケアレスミスも招きかねないことから，何とか自動的に Slater の原子半径の値を適用した MSCF= “SCFS” の F05 を作成してくれるプログラムはできないものかと考え，坂根が兵庫教育大学の小和田善之先生に依頼し，MAKEF05SCFS というプログラムを作成していただきました．MAKEF05SCFS の使い方は MAKEF05 と同様ですが，F01 から F05 が作成される際に MSCF= “SCFS” となり，さらに個々の原子種に対する井戸型ポテンシャルの半径 RIDO および原子球半径 R_0 の値として Slater の原子半径の値が自動的に適用されます．また，本冊子 89 ページで説明しているように MAKEF05SCFS は **DV−*X*α 法計算支援環境**からも呼び出して容易に使うことができます．MAKEF05SCFS の実行に必要な EXE ファイルおよびバッチファイルは，本冊子 5 ページで紹介している URL より dvxa_v1_04.zip (2007.09.04; 17.9 MB) をダウンロード・解凍していただければ，その中にすべて必要なファイルは含まれています．

F01 から F05 を作成する際，MAKEF05 を使う（MSCF= “SCCS” ）か，MAKEF05SCFS を使うか（MSCF= “SCFS” ）は，一概にどちらが良いとは言えません．まず計算を始められる場合，デフォルトとしては MAKEF05 をお使い下さい．はっきり言えることは，MAKEF05 の方が無難な計算ができる（おかしな計算をしてしまうリスクが低い）ということです．ただ，共有結合を主たる結合とする有機分子・有機金属分子や，配位結合を主たる結合とする錯体などでは，MAKEF05SCFS を使うことにより，周囲にどんな原子（元素）がどれぐらいいるのかを感じてそれぞれの原子基底関数が最適化されますので，より精度の高い（何らかの実験結果（何らかの物性値の傾向））を良く説明できる計算結果が得られる可能性があります（おかしな計算をしてしまうリスクはありますので，基底関数の形を確認するなど注意深く計算する必要はあります）．

〜・〜

本文書は，以下の URL で一般公開されております．最新の情報に即して今後も内容を改訂していきますので，是非 表紙（1ページ）の日付をご確認の上，最新版をご参照下さい．

http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf

〜・〜

連絡先：〒700-0005 岡山県 岡山市 北区 理大町１−１ ※ご意見・ご感想などをお寄せ下さい．
学校法人 加計学園
岡山理科大学 理学部 化学科
坂 根 弦 太 (SAKANE, Genta)
e-mail: gsakane @ chem.ous.ac.jp
http://www.chem.ous.ac.jp/%7Egsakane

謝辞：泉富士夫先生・門馬綱一先生((独)物質・材料研究機構)・Dr Ruben A. Dilanian
足立裕彦先生(京都大名誉教授)・水野正隆先生(大阪大)・小和田善之先生(兵庫教育大)
DV−*X*α 研究協会の皆様・spd 部会メンバーの皆様・(有)サイトー企画（斉藤秀夫氏）
本間善夫氏・川端潤氏・Open Watcom・Open Babel・Microsoft