

Microsoft Excelを用いた分子軌道の描画の実習

長岡 伸一^{a*}, 寺前 裕之^b, 長嶋 雲兵^c

^a愛媛大学理工学研究科理学系環境機能科学専攻, 〒790-8577 松山市文京町2-5

^b城西大学理学研究科物質科学専攻, 〒350-0295 坂戸市けやき台1-1

^c産業技術総合研究所ナノシステム研究部門, 〒305-8568 つくば市梅園1-1-1

*e-mail: nagaoka@ehimegw.dpc.ehime-u.ac.jp

(Received: October 26, 2009; Accepted for publication: February 8, 2010; Advance publication: July 21, 2010)

大学での教育においてMicrosoft Excelを用いた水素様原子の軌道の動径関数と動径分布関数及び水素分子イオン(H_2^+)の分子軌道や炭素の混成軌道の三次元等高線図を描画する実習を行った。得られた等高線図の一部は多くの量子化学の教科書の図と矛盾しており、従来の教科書の説明は誤解を招きやすいことがわかった。

キーワード: 動径関数, 動径分布関数, 分子軌道, 混成軌道, 等高線図, Microsoft Excel

1 はじめに

分子軌道法 [1,2]は, Schrödinger方程式に基づいて一定の数学的手順や近似のもとで分子の電子状態を計算する方法である。分子軌道法によって, いろいろな分子の化学的性質を半定量的に求めることができる。そこで現在では, 大学, 官公庁, 企業を問わず, 分子軌道法を用いた分子の構造と性質の計算が活発に行われている。こうした計算によって, 必要な性質を備えた分子を理論的に設計し, それに基づいて実験計画を立て, 効率よく化学の研究と開発が推進されることが望まれる。

こうした社会的要請に応えるために, 愛媛大学の理学系では学部と大学院において分子軌道法の基本概念を教えるとともに, その実習を行っている。以前に筆頭著者の長岡は, こうした実習の中のパーソナルコンピュータ(PC)を用いた分子軌道法の実習を報告した [3]。その中でも指摘したように, 実習において軌道の実際の形を視覚的に「絵」のイメージで直感的に把握することは極めて重要である。ところが当時 (1992年) は, 軌道の実際の形をPCで描画するには特別なプログラムが必要であった。

最近のPCの進歩と普及にはめざましいものがあり, かなりの割合の学生がPCを保有していて, そうした多くのPCにはMicrosoft Officeがインストールされている。また, 多くの大学でも専用の部屋を設けて, そうしたPCを学生の利用に開放している。Microsoft Officeに含まれているExcelの描画機能もアップデートのたびに改良されており, 等高線図の描画などの高度な機能が含まれるようになってきていて, 軌道の実際の形の描画に用いることができる。

そこで今回, Microsoft Excel 2007を用いた水素様原子の軌道の動径関数と動径分布関数及び水素分子イオン(H_2^+)の分子軌道や炭素の混成軌道の三次元 (3D) 等高線図を描画する実習を試みた。分子軌道法を用いた化学結合の近似的解釈において軌道は本質的に欠くことができない概念であるため, 軌道の詳細を理解することは非常に重要である。限られた時間とさまざまな制約の下で分子軌道法のより大きな教育効果を上げるにはExcelを用いる実習が極めて有効であることがわかった。既に公表されているように [4,5], 従来の教科書の説明は誤解を招きやすいことがわかった。

2 実習

実習は3回に分けて行われた。

2.1 水素様原子の軌道の描画

まず、横軸を核と電子の間の距離 r 、縦軸を水素様原子の1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d 軌道の動径関数 $R_{n,l}(r)$ として散布図の描画の実習を行った [6]。ここで、 n は主量子数、 l は方位量子数を示す。数式中にボーア半径 a_0 が何度も出てくると煩わしいので、 a_0 を長さの単位とする原子単位系 (au) で描画したため、数式中では $a_0 = 1$ とした。水素原子の1s 軌道ならA1セルに r と入力してA2セルから下に0.5 auおきに $r = 0 \sim 8$ auの値を入力した。さらにB1セルに $R(r)$ と入力し、B2セルに原子軌道の数式を入力してB18セルまでドラッグしてから、A列とB列を選択してグラフウィザードを起動して散布図を描画し、見やすいように整形した (Figure 1a)。散布図の各点は、Excelの標準であるスムージング曲線で結んだ。Excelで用いられているスムージングの数式は、解析されて文献7に示されている。

電子の存在確率の動径方向への依存性は $R_{n,l}(r)^2$ となるが、 $R_{n,l}(r)^2$ は原子核から r の距離にある空間の「ある1点」に電子が存在する確率を表すのであって、通常興味があるのは角度方向に関係なく原子核から r の距離に電子が存在する確率の総和である。そこで次に、動径分布関数 $D(r) = 4\pi r^2 R_{n,l}(r)^2$ についても描画した。

文献8にあるように、このような描画はMathematica等を用いた方が簡単である。しかし、Excelの場合、手続きを踏む過程が教育的であると共に、多くの学生が持っており、サイトライセンス契約をしている大学も多いという利点がある。

2.2 H_2^+ の分子軌道の描画

まず準備として、 zx 平面上 (z が横軸、 x が縦軸、 $y = 0$) での原点 ($z = 0, x = 0$) においた水素原子の軌道 $R_{n,l}(r)$ $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ の3D等高線図の描画の実習を行った。 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数、 m は磁気量子数、 θ と φ は極座標で表したときの天頂角と方位角であり、 $r = (z^2 + x^2)^{1/2}$ となる。まず、1行目のB1セルから右に0.2 auおきに $z = -8 \sim 8$ au、A列2行目のA2セルから下に0.2 auおきに $x = -4 \sim 4$ auを入力した。そしてB2セルに原子軌道の数式を入力してB42セルまでドラッグし、さらにCD42セルまでドラッグしてから、B2

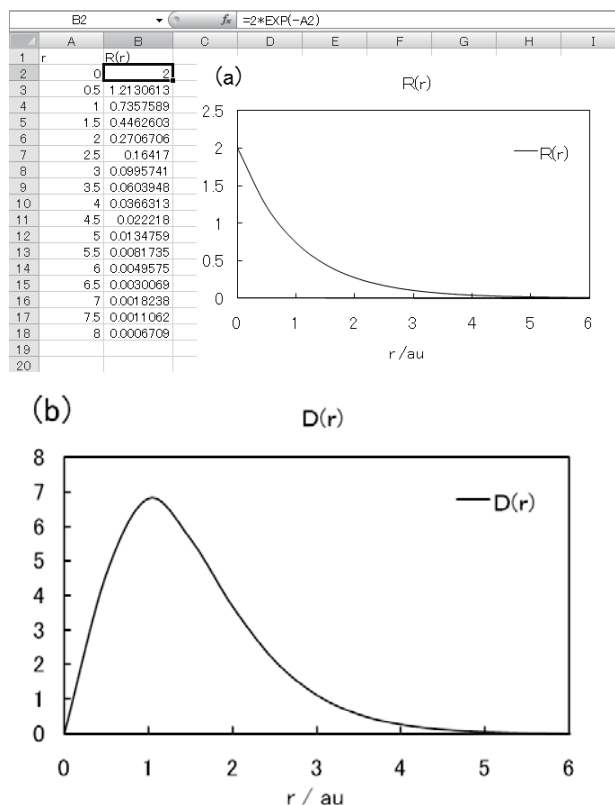


Figure 1. (a) Radial function, $R(r)$, for 1s atomic orbital in hydrogen atom presented as an Excel graph, constructed as described in the text. (b) Its radial distribution function, $D(r)$.

~CD42セルまでを選択した状態でグラフウィザードを起動し、3D等高線図を描画した。エクセル関数の定義方法に慣れていない受講生には、例えば $1/4\pi$ は $1/4*PI()$ ではなく $1/(4*PI())$ と入力するように指示した。また、 x の値はA列に記入されているので、ドラッグにおいてB2以外のセルで x の値としてA列以外を参照しないように固定しなければならない。そこで、不慣れた受講生にはAの前に\$を付けるように指示した。 z の値が1行目に記入されていることについても同様である。

次に、こうした原子軌道を用いて、分離原子の考えに基づいた H_2^+ の結合性軌道と反結合性軌道の3D等高線図を描画し、従来の教科書の図と比較した。原子核は $z = -1, x = 0$ と $z = 1, x = 0$ におき、実測に近い結合距離 (2 au) で描画した。 $z = -1, x = 0$ においた水素原子の核と電子の間の距離 r は $\{(z+1)^2 + x^2\}^{1/2}$ であることを受講生に確認しておく必要がある。計算の際には、とりえず規格化の定数を除いた原子軌道の和や差で分子軌道関数を表しても良いが [9], 規格化されているとより適切である。

2.3 炭素の混成軌道の描画

zx平面上 (z が横軸, x が縦軸, $y = 0$) での $z = -2 \sim 2$ au, $x = -2 \sim 2$ auの範囲において0.05 au刻みで, 炭素の1個のsp混成軌道の3D等高線図と上から見た等高線図, 2個のsp混成軌道を同時に描いたときの3D等高線図, 2個のsp混成軌道の電子の存在確率を同時に描いたときの3D等高線図と上から見た等高線図, 3個のsp²混成軌道の電子の存在確率を同時に描いたときの3D等高線図の描画の実習を行い, 従来の教科書の図と比較した. 受講生には炭素の原子番号は6であるが, 実際には核電荷の遮蔽のために2s, 2p軌道ではスレーターの規則 (文献6のp. 18) の値である3.25を用いる方が適切であることを指示しておかなければならない.

3 結果と考察

3.1 水素様原子の軌道の描画

例として, 水素原子の1s軌道の動径関数 $R(r)$ の描画をFigure 1aに, 動径分布関数 $D(r)$ の描画をFigure 1bに示す. 受講生には描画の結果とボーアの仮定とを対応させ,

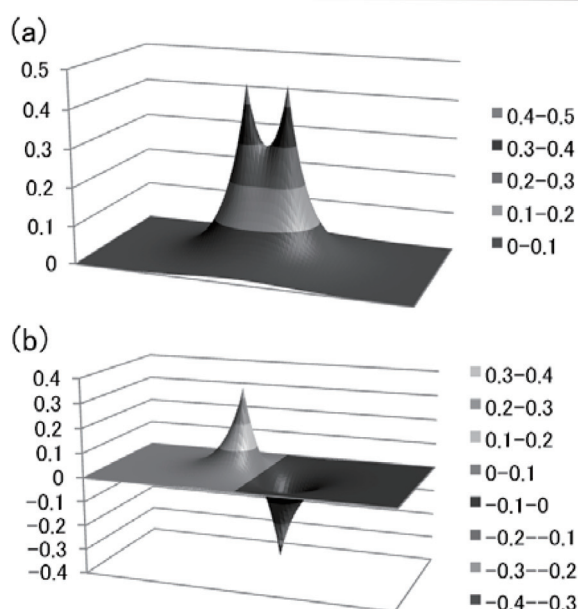


Figure 2. (a) 3D-contour representation of amplitude of $1\sigma_g$ bonding orbital in H_2^+ in a plane containing two nuclei at an interatomic distance of 2 au (b) $1\sigma_u$ antibonding orbital.

$D(r)$ が最大となる r は, 原子軌道の電子の存在確率が最大となる半径であり, 水素原子の1s軌道の場合は1 au即ち a_0 と一致すること (Figure 1b) を確認させた. また原子番号の増加とともに軌道が収縮する理由についても考察させた.

3.2 H_2^+ の分子軌道の描画

水素原子の1s軌道2個を同位相に混合させた H_2^+ の $1\sigma_g$ 結合性軌道の3D等高線図をFigure 2aに, 逆位相に混合させた $1\sigma_u$ 反結合性軌道の3D等高線図をFigure 2bに示す. 受講生には, 結合性軌道では結合領域の軌道関数の値が大きくなり (Figure 2a), 電子密度が高くなる結果, 原子核同士を結びつける結合力が生じていること, 逆に反結合性軌道では結合領域の電子密度が低くなり (Figure 2b), 相対的に反結合領域の電子密度が高くなる結果, 原子核を遠ざけようとする斥力が働くことを確認させた.

同様に, H_2^+ の $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $3\sigma_u$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ 軌道の3D等高線図を描画した. 例として, 2p軌道2個から作られる σ 型結合性軌道 ($3\sigma_g$) の3D等高線図をFigure 3aに, σ 型反結合性軌道 ($3\sigma_u$) の3D等高線図をFigure 3bに示す. $3\sigma_u$ 軌道以外の $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ 軌道の等高線図は, 多くの教科書の図と一致したが, $3\sigma_u$ 軌道 (Figure 3b) は教科書の図

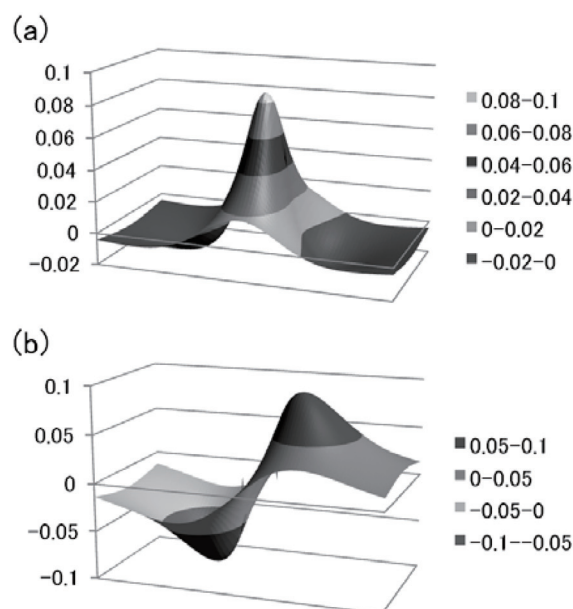


Figure 3. (a) 3D-contour representation of amplitude of $3\sigma_g$ bonding orbital in H_2^+ in a plane containing two nuclei at an interatomic distance of 2 au (b) $3\sigma_u$ antibonding orbital.

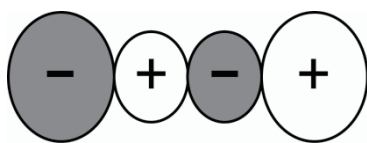


Figure 4. Schematic representation of composition of $3\sigma_u$ antibonding orbital adopted in a lot of textbooks.

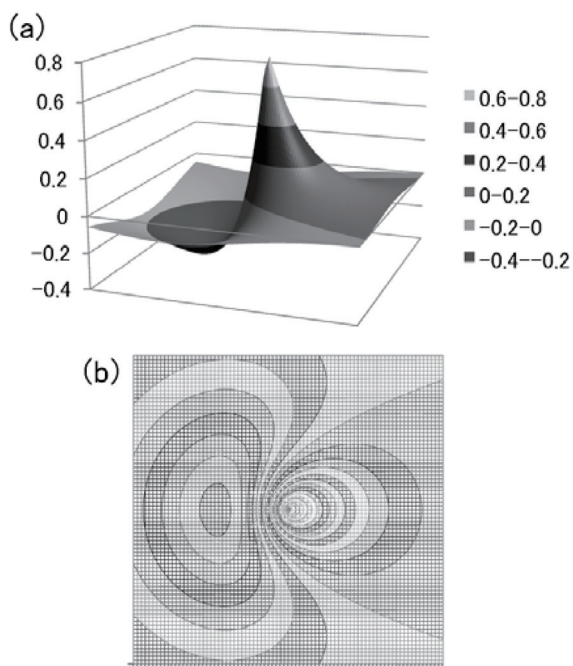


Figure 5. (a) 3D-contour representation of amplitude of an sp hybrid orbital in carbon. (b) Its ordinary contour representation.

と矛盾する結果となった。多くの教科書では $3\sigma_u$ 軌道はFigure 4のように関数の符号が $- + - +$ と並ぶと模式的に書かれているが、Figure 3bでは中央の $+ -$ の構造が潰れてしまって、一見 $- +$ のように見える。しかし、核間距離を長くして等高線図を描くと中央の $+ -$ の構造が現れて、教科書通りに $- + - +$ と関数の符号が並ぶようになる [4]。つまり、従来の教科書は H_2^+ の核間距離が長い場合もしくは原子番号が大きな等核二原子分子における $3\sigma_u$ 軌道の模式図をFigure 4のように書いているわけであり、読者の誤解を招きやすいことがわかった。

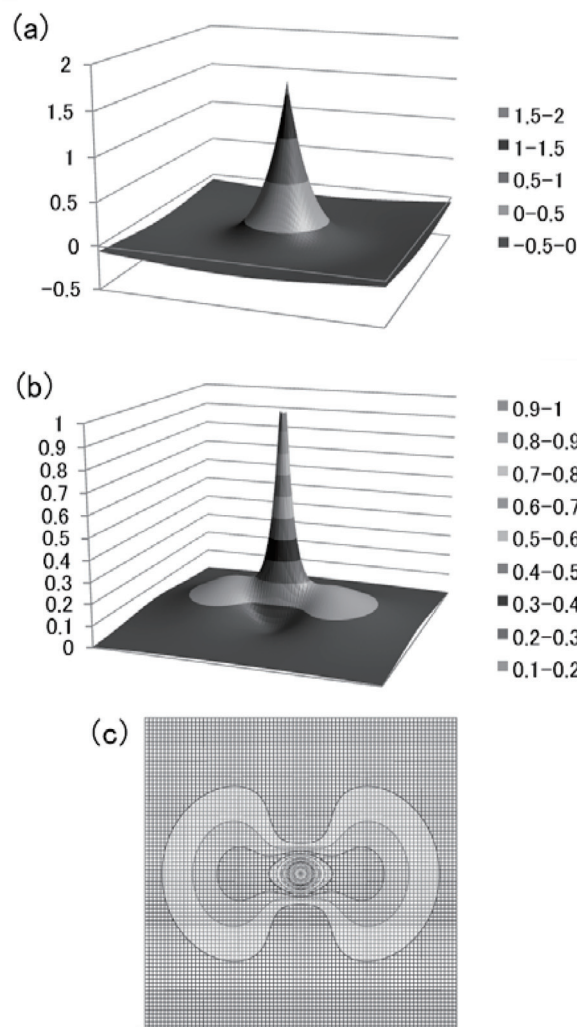


Figure 6. (a) 3D-contour representation of amplitude of two sp hybrid orbitals in carbon. (b) 3D-contour representation of electron density of two sp hybrid orbitals in carbon. (c) Ordinary contour representation of Figure 6b.

3.3 炭素の混成軌道の描画

Figure 5aに炭素の1個のsp混成軌道の3D等高線図を示す。この混成軌道は、原子核近くで+で周囲では-の関数値を持つ2s軌道と原子核の右側 ($z > 0$) で+で左側 ($z < 0$) では-の関数値を持つ2pの軌道関数の和を規格化した軌道である。3D等高線図よりも地図のように上から見た等高線図 (Figure 5b) を描画してみるとよくわかるのだが、原子核は関数の+側のふくらみの中にあり、節は原子核を通過しないことに注意が必要である。また、描画したsp混成軌道において結合に主として関与する領域 (原子核から離れた領域) では2s軌道が-の関数値を持つため、例えば CH_2 の場合にFigure 5の軌道が結合性軌道となって

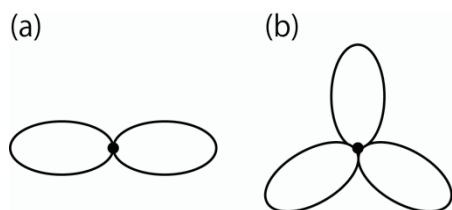


Figure 7. (a) Schematic representation of sp hybrid orbital adopted in a lot of textbooks. (b) sp^2 hybrid orbital.

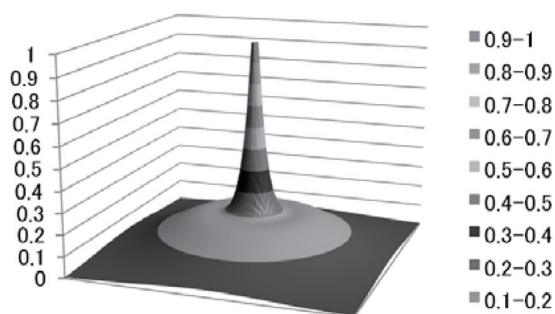


Figure 8. 3D-contour representation of electron density of three sp^2 hybrid orbitals in carbon.

結合するHは図の左側、即ち $2s$ と $2p$ 軌道の関数値が共に一で重なり合っている領域にあることを受講生に確認させた。同様に1個の sp^2 、 sp^3 軌道の等高線図も描画した。

炭素の2個の sp 混成軌道を同時に描こうとして多くの教科書に書かれている2個の sp 混成軌道の数式の和 [10] を取ると $2s$ 軌道関数に $\sqrt{2}$ を掛けた式になるが [11], その3D等高線図をFigure 6aに示す。また、2個の sp 混成軌道の電子の存在確率を同時に描いたときの3D等高線図をFigure 6bに示す。この場合の数式は1個の $2s$ 電子と1個の $2p$ 軌道中の1個の電子の存在確率の和になる。わかりやすいようにFigure 6bを地図のように上から見た等高線図にしたものをFigure 6cに示す。多くの教科書に書かれている sp 混成軌道の概形 (Figure 7a) には $+$ $-$ の符号がなく、またFigure 6aではなくFigure 6bや6cと一致するので、教科書に書かれている混成軌道の概形は電子の存在確率を表したものであると一見解釈できる。

しかし、炭素の3個の sp^2 混成軌道の電子の存在確率を同時に描いたときの3D等高線図を描画すると (Figure 8), 多くの教科書に書かれている概形 (Figure 7b) とは矛盾する結果となった [5]。これは、2個の p 軌道がドーナツ型を

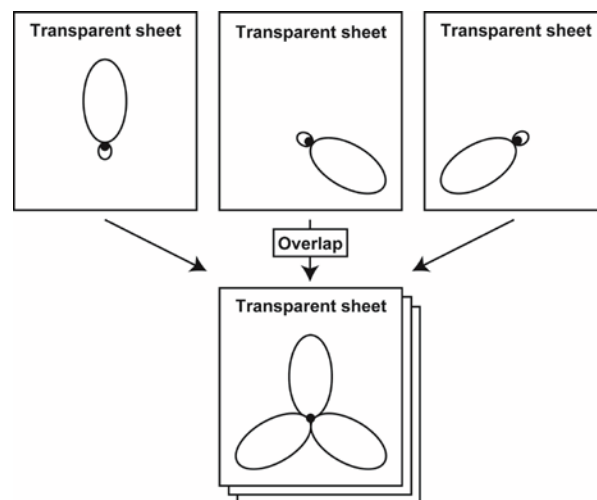


Figure 9. Overlap of three sp^2 hybrid orbitals.

しているためである (文献2のFigure 6.13)。これより、多くの教科書に書かれている混成軌道の概形 (Figure 7) は、電子の存在確率を表したものでもなく、透明なシート1枚ごとに混成軌道を1個ずつ描画して、軌道の数だけ枚数がある透明シートを全部重ねて見たもの (Figure 9) に近いと解釈される。このように従来の教科書における説明は誤解を招きやすいことがわかった。

受講生には炭素の sp^3 混成軌道の時にどうなるかを考察させ、電子の存在確率がテトラヘドロン型ではなく球状になることを確認させた。また、混成軌道の考えでは分子中の炭素の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^2$ ではなく、 $2s$ 電子の一つが $2p$ に昇位して $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となっていることを理解させた。

4 結論

Excelを用いた水素様原子の軌道の動径関数と動径分布関数及び H_2^+ の分子軌道や炭素の混成軌道の3D等高線図を描画する実習を行った。得られた等高線図の一部は多くの量子化学の教科書の図と矛盾しており、従来の教科書の説明は誤解を招きやすいことがわかった。愛媛大学で用いている本実習用のテキストが必要な方は筆頭著者に連絡されたい。実習の際、量子化学の教科書としては文献12を用いている。今後、Excelで全空間積分 (文献6の2章) が容易になり、また軌道の等高線だけではなく立体構造の表示ができるようになると分子軌道の理解にさら

貴重な示唆をもらった愛媛大学の垣内拓大博士および実習の受講生諸君に感謝する。長嶋に文献5を教えてくださった埼玉大学の時田澄男名誉教授に感謝する。本実習の成果3.2の一部を東京化学同人刊行の月刊誌「現代化学」に掲載していただいたコンフレックス株式会社に感謝する [4]。本実習の実施におけるティーチングアシスタントの雇用費は愛媛大学教育改革促進事業によってサポートされた。

- [1] 藤永 茂, 入門分子軌道法, 講談社サイエンティフィク (1990).
- [2] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 6th ed., Pearson, Upper Saddle River NJ (2009).
- [3] 長岡伸一, 化学と教育, **40**, 600 (1992).
- [4] コンプレックス株式会社, 現代化学, 2009年8月号, 1.
- [5] 時 田 澄 男, *MaLS Forum*, **4**, 2 (2006); <http://sucra.saitama-u.ac.jp/modules/xoonips/detail.php?id=KY->

- [6] C. M. Quinn, *Computational Quantum Chemistry*, Academic Press, London (2002).
- [7] <http://www.efcit.co.jp/navi/navi.cgi?mode=view&class=0&part=7>の補間ルーチン_スムージングと曲線(散布図)解析ソフト(2010年7月現在).
- [8] 時田澄男, 染川賢一, パソコンで考える量子化学の基礎, 裳華房 (2005), 第7章の演習問題 [8][9] とその解答.
- [9] V. Walters, J. de Paula., P. Atkins., *Explorations in Physical Chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford (2007).
- [10] 個々の軌道の数式に -1 を掛けてもよいという任意性があるので2個のsp混成軌道の数式の差を取るというやり方もあるのだが、説明は省略する.
- [11] 例えば、オリゴシランの骨格の結合性軌道である2個のsp³混成軌道も単なる3p軌道と同じキャラクターになる。本稿では詳しい説明を省略するが、R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989), のFigure 6を参照されたい。doi:10.1021/cr00096a006
- [12] 福岡智人, 単位が取れる量子化学ノート, 講談社サイエンティフィク (2004).

J. Comput. Chem. Jpn., Vol.9, No.4, (2010)