

WAKO

Infomatic

World

実験化学者のための
IT活用誌

2008

April No. 11

特集： 研究支援ソフトウェアを 活用した化学教育

目 次

分子モデリングソフトウェア“Spartan”を活用した化学教育
～ 1年次の化学実験で Computer Chemistry を教えること ～ …………… 2

東京工業大学大学院 理工学研究科 助教 松下 慶寿、助教 原 典行

化学教育用 分子モデリングソフトウェア「Spartan Student Edition」
～ 授業や実習でデスクトップモデリング ～ …………… 8

分子モデリングソフトウェア“Spartan”を活用した化学教育

～1年次の化学実験で Computer Chemistry を教えること～

東京工業大学大学院 理工学研究科 助教 松下 慶寿、助教 原 典行

東京工業大学における学部1年次の化学実験では、無機、有機、分析など幅広い分野から、前期・後期あわせて12の実験テーマを選んで実施しており、1年生全体の約8割が受講している。学習効果の向上を目指し、実験の1週間前に実験の背景・理論から手順の説明に至るまでの講義を行い、同時に内容の理解を確認するための問題を解かせる PLQ というシステムを導入している。また、学生を複数の組に分けて別々のテーマを行わせたり、実験直前に廃棄物処理や安全に関する詳細な注意事項の説明を重点的に行うなど、よりきめ細かい指導のための工夫も試みている。各実験テーマは、科学技術の進歩に伴って新たに導入を必要とする内容もあれば、逆に陳腐化していくものもあり、ひとつのテーマ全体の見直しが必要になる場合もある。この際、実験のなかで学習すべき内容の吟味はもちろん、妥当な時間内に終了できるか、高価な装置や試薬を必要とするものではないか、安全にかつ良好な結果の得られる実験か、などさまざまな観点から考慮していく必要がある。

ここ約20年の間に、化学者、いわゆるベンチケミストにとってのコンピュータ環境は劇的に変わった。古くから大学でもコンピュータは活用されていたし、分子モデリングソフトと呼ばれるものもあった。しかしそれらは高性能なワークステーションや大型計算機で動く、何千万円もするような製品群であり、恩恵に与えられるユーザは限られたものであったろう。それが現在のように身近なものとなった背景には、パーソナルコンピュータなどのハードウェア性能の飛躍的な向上はもちろんのこと、Macintoshに代表されるGUIの成功と、ChemDrawやChem3Dといった、ケミストが直感的に使える比較的安価なソフトウェアの登場が大きな要因としてあった。

同時に、理論化学分野の発展も見逃せない。福井らのフロンティア軌道理論¹は、化学反応の機構を軌道理論で明快に説明してみせた。AllingerらのMM2²に代表される分子力学計算³は、ケミストの持つ分子のイメージをそのままコンピュータ上で再現することに成功した。そして、多くの理論化学者が築き上げてきた分子軌道理論は、MOPAC⁴やGaussian⁵、Spartan⁶などの優れたソフトウェアとして結実し、現在も進化を続けているのは周知の通りである。

かたや、実験教育という観点からコンピュータを眺めてみると、測定機器の制御装置などとして補助的に利用する機会是非常に多いものの、計算化学そのものを主題とする手法は

まだまだ一般的ではないようだ。計算化学の歴史が浅いことと、実際にコンピュータによる計算を行って学習をさせるためには、有機化学や量子化学などバックグラウンドの知識が必要となり、それといかに関連したカリキュラムを組むかが問題になるものと推察される。本学の場合、1年次の学生向けの量子化学の講義は、その入門編としてシュレディンガーの波動方程式を扱う、という内容にとどまっている。クラスによっては、専門課程でのカリキュラム編成の都合で量子化学自体を学ばないケースも存在していた。2年次以降の化学系の専門課程において量子化学の講義を行っているが、上記のソフトウェアに用いられているような最新の理論を教えるには時間が不足しているのが実状である。

われわれの化学実験にコンピュータが導入されたのは2000年の春という比較的最近の出来事である。旧型の分光光度計の更新に伴い、データ処理のためにパソコンが必要となって導入したもので、当初からコンピュータ化学を意図したものではなかった。しかし、せっかく導入されたPC、資源の有効活用という観点からも、コンピュータを使った量子化学の演習をやや短い時間枠で試行してみよう、というプランが自然に持ち上がった。

このような状況の中で、コンピュータを用いた化学実験をどのように展開していくか、が我々担当者に突きつけられた課題であった。しかも、スタート時点ではまだカリキュラムの余裕がなく、実習に使える時間は1時間半だけであった。たった1時間半で量子化学を教えられるのか?しかも高校を卒業したばかりの学生800人を相手に!...我々の試みはこんな状態からスタートしたのだった。

2000年春に導入したパソコンは19台。2,3人で1台のPCを使う形で運用することとした。Celeron 450MHz、64MBメモリ、Windows98と当時安価に購入できたシステムに、ソフトウェアとしてChemDrawとChem3Dを導入した。2次元の構造式から3次元モデルを生成できるという両ソフトの特長を生かして、コンピュータ実習で学ばせる内容を以下のように決めた。

前期(1時間半、演習のみ)

- ・分子モデリングツールでできることの紹介
- ・背景にある理論:分子力学と量子化学の考え方の違いについて

- ・「分子の絵を描く」に始まり「3次元モデルの描画」と「結果の解釈」後期（2時間半、実験と演習の組み合わせ）
- ・「吸収スペクトルと色」: 共役系分子を1次元箱型ポテンシャルのモデルに見立て、紫外可視吸収スペクトルの吸収極大値と、分子軌道計算により求めた HOMO-LUMO ギャップとの関連性について学ぶ

前期の演習においては、理論などの説明は最小限にとどめ、コンピュータの操作に慣れること、コンピュータを使ってどんなことができるかを知ること、に重点を置いた。実際、演習を開始した2000年当時、40名程度のクラスに数名は「コンピュータに触れるのが初めて」という学生がいた。また、ソフトを起動するところから始まる各操作のスナップショットを盛り込んだ丁寧な操作マニュアルを作成し、学生がそれを見ながら順番に操作していくことで、ソフト利用の一連の流れが理解できるよう工夫した。最後に応用問題を解かせ、レポートとして提出させるという形式にした。内容については、エタンのC-C結合における回転障壁、および芳香族分子の配向性とHOMOの軌道の分布との関連性、という2つに絞った(図1)。

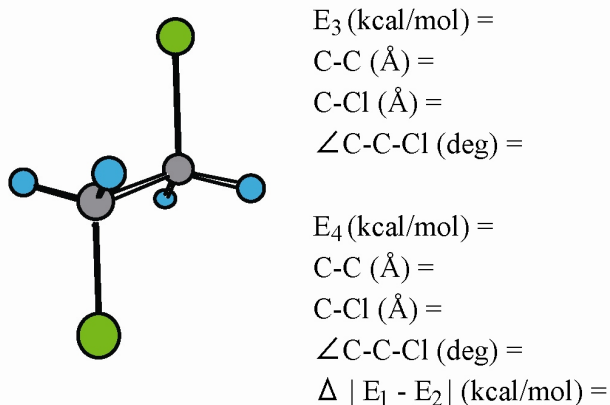


図1. ChemDrawとChem3Dを導入して行っていた演習の一例

演習を実施したところ、化学実験の時間にコンピュータを操作するということが戸惑いもあったようだが、マニュアルに沿って作業を進めていくに従い興味深く取り組む学生の姿が見られた。ただ、マニュアルの作成時に想定していなかったような、スナップショットと大幅に違う結果が表示されたりするともうお手上げ、何をしてもよいのか判らなくなった学生の間を、その都度講師が走り回る、という事態も頻繁に生じた（これは現在でもあまり変わっていない）。それでも自分の書いた構造式が3次元モデルに変わるインパクトは大きかったようである。

一方、改善すべき点も浮き彫りになった。まず、概念的な説明だけでは言え、短い時間で分子力学と分子軌道理論の両

方を教えるのはかなり無理があったこと、同時に「軌道」という考え方を理解させるのが難しかったことが挙げられる。分子軌道理論、すなわち量子論という新しい概念は、分子力学の元となっている古典力学的な考え方とは対極であり、高校を卒業したばかりの一年生には受け入れるのが困難であったようだ。

もうひとつの問題点は、ソフトのモデリング機能についてである。Chem3DはChemDrawとの連携が取れている点、構造最適化計算における構造の変化を逐次見ることができるといった点においては優れている一方、本演習のように簡単な分子を作成して置換基を加えるといった簡単なモデリングでさえ、やや煩雑な作業が必要になるという欠点がある。最初から3D表示ができるソフト上で原子のパーツを組み合わせ、分子モデリングを行う方が直感的に理解しやすいのは明らかであった。

この形式で試行を繰り返してきたコンピュータ演習が5年目を迎えようというとき、ab initio計算のソフトとして有名なSpartanの学生向け廉価版が出るらしい、という話が舞い込んできた。筆者らは既に研究室における計算環境としてSpartanを導入しており、その分かりやすいユーザインタフェースはもとより、当時Macで動く唯一のab initio計算+モデリング環境(MacSpartan)でもあったことから、非常に重宝して使っていた。Spartanを学生実習に使うとなれば、上記のようなモデリングに関する問題点はほぼ解決できる。唯一の難点は、20ライセンス程度の購入となった際の価格にあった訳であるが、廉価版であればその心配も無くなる。

Spartan Student Editionは、モデリング機能に関してはFull versionと比べても遜色なく、遷移状態モデリングなど高度な作業を行わない限り満足のいくものであった。また、これまで行っていた分子軌道の表示などに加え、計算手法や基底関数に制限はあるもののab initio分子軌道計算が標準で利用できること、基準振動解析(IR計算と称しているが)の結果をアニメーションで表示できることなど、学生向け演習に用いるには充分過ぎるほどの機能を有していた。そして、これらの機能を存分に生かした、効果的な演習とするためにどうすればよいか、検討を重ねていった。

Spartanを使って新たにできることは何か、そして1年次の化学の講義の担当者と連携を強化、量子化学の授業内容とリンクさせること、の2点を念頭におきつつ、翌2005年より演習の内容を大幅に改訂した。まず、演習前の説明では、古典力学と量子力学の対比、という見地からシュレディンガーの波動方程式を導入するとともに、同方程式が固有方程式として近似的に解けることを述べ、その近似法のひとつとしてHartree-Fock法がある、という形でまとめた。Hartree-Fock法を取り上げたのは、ab initio計算を行うときに用い

るので、あらかじめ手法のひとつとして紹介しておくためである（もちろん、ab initio 計算や基底関数の話は全く説明に入れていない）。また、方程式の解として電子の分布が「関数」の形で得られること、それがすなわち「軌道」であるとして軌道の概念を話し、そこから軌道と電子配置の表現のしかたを水素分子を用いて説明した。そして、波動方程式を解く際に「電子」の動きに注目したが、「原子核」の動きに着目する

と違う考え方ができる、という導入から「分子振動」の概念を説明することとした。

マニュアルに沿った Spartan の使用法の練習では、最初に既存の分子を Spacefilling モデルで表示させてマウスで自由自在に動かすデモンストレーションを行った後、ビルダーによる分子モデリングから計算までの流れを一通り演示、そ

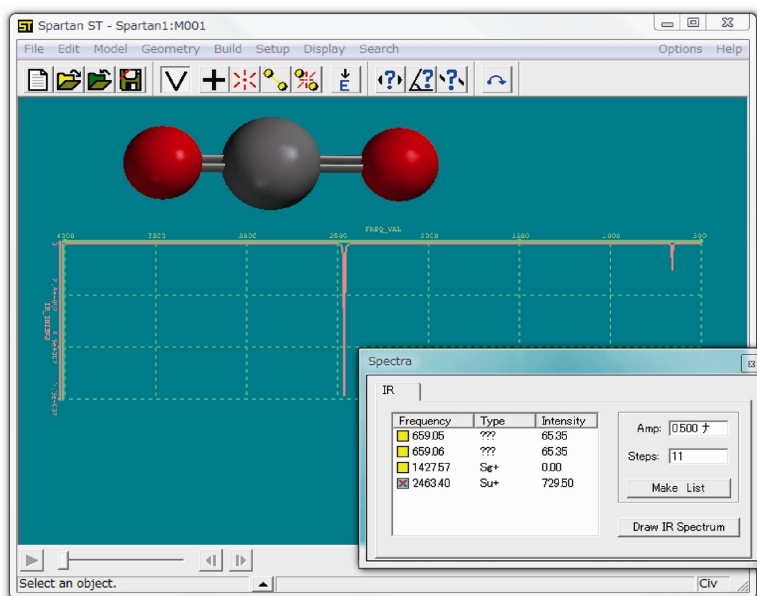


図 2. 二酸化炭素の分子振動

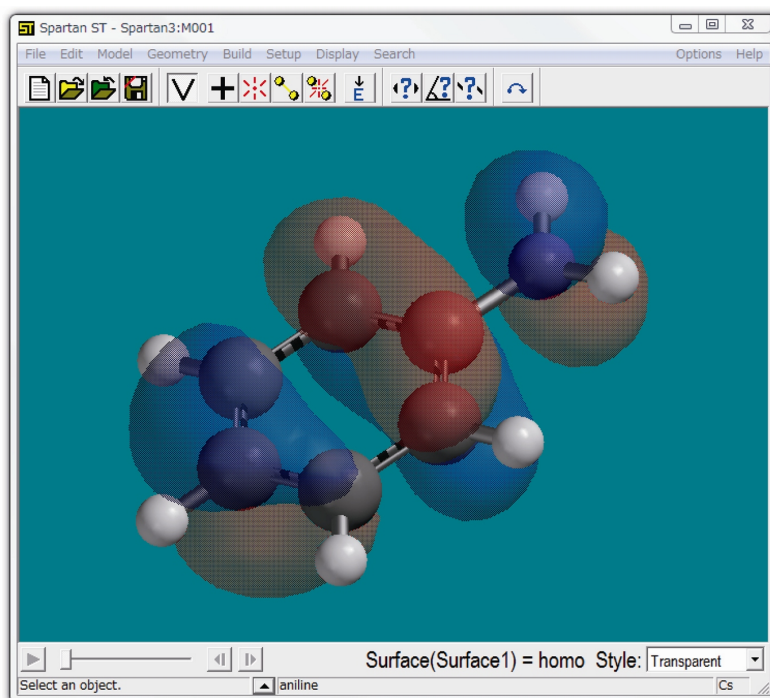


図 3. アニリンの分子軌道 (HOMO)

れ以降のオプションとして軌道の表示、分子振動の計算と表示という順序で、学生に実際に操作を行わせつつ説明を加えていった。計算結果の解釈にあたっては、構造や軌道のグラフィック表示を追うだけではなく、必ずアウトプットの画面で数値として確認する作業も盛り込んだ。これは、分子の全電子エネルギーや分子軌道のエネルギー、全電子数といった重要な情報がアウトプットに書かれているため、それらの数値を探すという、あえて「面倒な」作業を行うことも必要である、という判断からである。

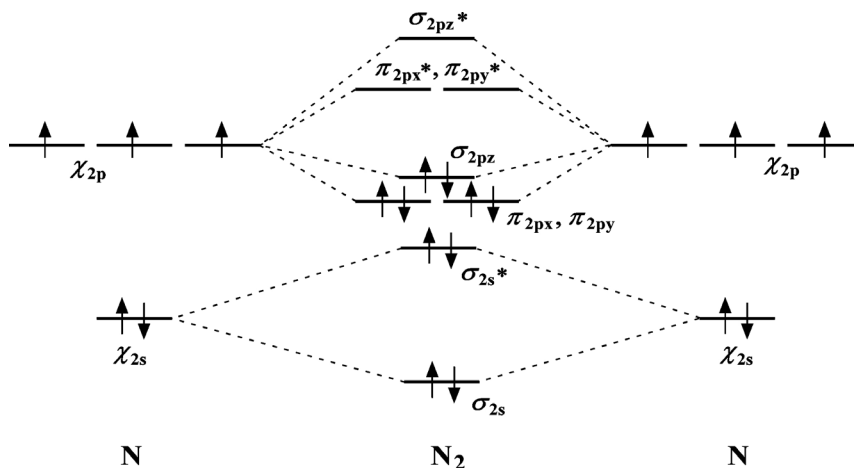


図4. 窒素分子の軌道と電子配置

題材の選択に関しては、まず Spartan を用いた計算に関する書籍⁷のほか、計算化学についての理論書⁸を改めて参照したが、それらのほとんどは有機化学の知識があることを前提としており、おおよそ大学初年度の学生向けとは言えない。結局、1年次の化学の授業とのリンクを重視し、教科書⁹の内容と関連のある窒素分子の分子軌道と電子配置、二酸化炭素や水分子など温室効果ガスの分子振動とエネルギーの関係(図2)や、芳香族分子の分子軌道(図3)など3テーマを選んだ。さらに深く「結合性軌道と反結合性軌道」についても学ばせる目的で、安定分子から電子を1つはぎとった、あるいは加えた状態で計算を行う、というやや高度な内容も盛り込んだ。

なお、同年秋にはコンピュータ環境の置き換えも実施した。比較的安価に導入できるサーバマシンを利用したもので、Celeron 2.53 GHz、メモリ 512 MB という現在の基準からすれば低いスペックではあるが、この演習に用いるには十分快適といえるものとなった。

コンピュータ演習に Spartan を導入して最も変わったのは、分子の3次元イメージをよりつかみやすくなった、という点であろう。あたかも分子模型を手取るかのごとく、分子モデルを組み立て、さらにそこから多くの情報を引き出すことができる。精巧なグラフィックスによって描き出された分子の姿は、学生に化学に対しての新しい印象を抱かせたかも知れない。もちろん、分子振動のアニメーションはさらに強烈なインパクトを与えたことは言うまでもない。「難しい」と文句を言いつつPCを操作していた学生が、画面表示に小さく驚きの声を挙げ、お互い議論しあいながら懸命に課題に取り組むようになる姿を、内心ほくそ笑みながら幾度も目にするようになった。

演習の効果は意外な形で現れた。ある教授が学期末試験に「窒素分子の軌道と電子配置を示せ」という問題を出したところ、多くの学生が一様に「内殻軌道のない分子軌道の図」

を書いてきた、というのである。コンピュータ演習の中でも窒素分子の軌道図を示していたのであるが、エネルギーが違い過ぎる内殻軌道を省いていた(図4)。そして、演習で学んだ省略された軌道図の方が、授業で学んだものより印象に残ってしまった、というのが実状であったようである。

以上述べてきたような経緯を辿り、今年度(2007年度)、試行扱いから晴れて正式な実験テーマ「分子モデリング演習」としてカリキュラムに組み込まれた。時間枠も拡大し、Spartanの使い方の説明に充分時間を割り当てることができた。08年度からは「コンピュータを用いる分子モデリング」とテーマ名を一新して2年目の「実験」に臨む。解決すべき課題も多いが、さらに量子化学の授業、教科書との連携を深めながら、新たな課題を取り入れようと検討が続いている。

コンピュータを使った実習や実験について、当の学生はどのように感じているのであろうか? これまでも「コンピュータを使った実験が面白かった」「興味深い」「時間が短過ぎる」といった感想が聞こえてきていた。今年度、特にコンピュータを用いた実験に関するアンケートを実施し、学生諸君から貴重な意見をもらうことができたので紹介したい。

図5 (a) 演習の内容について、「理解できた、まあまあ理解できた」という回答の和は「理解できなかった、あまり理解できなかった」の和の2倍弱となった。

(b) 「面白かった、興味が持てた」との回答は7割強を占め、「つまらなかった、あまり興味が持てなかった」との回答より圧倒的に優勢になった。

(c) Spartan という分子モデリングソフトについて、「難しかった」という回答が「簡単だった」を上回った。多機能なソフトの使い方を短時間で教えようという部分にまだ無理があるのだろうか。今後の課題としたい。また、(d) 「面白かった、興味が持てた」との回答がは、「つまらなかった、あ

まり興味を持てなかった」との回答より圧倒的に優勢になった。

(e) 本実験が量子化学の理解の助けになったか、という問いについては、4対1の割合で助けになった、という回答が優勢になった。化学の授業とコンピュータによる演習とをリンクさせて難解な科目の理解を助けようという目論見が成功している、と判断してよいのではないか。

最後に、本化学実験におけるコンピュータ教育の実現は、本学藤本善徳教授、市村禎二郎教授をはじめとする理工系基礎科目（化学）担当の多くの先生方、化学実験室のスタッフ各位、そして実際に学生の指導にあたった多くのティーチング・アシスタントの皆さんの熱意と協力の賜物であり、ここに感謝する次第である。

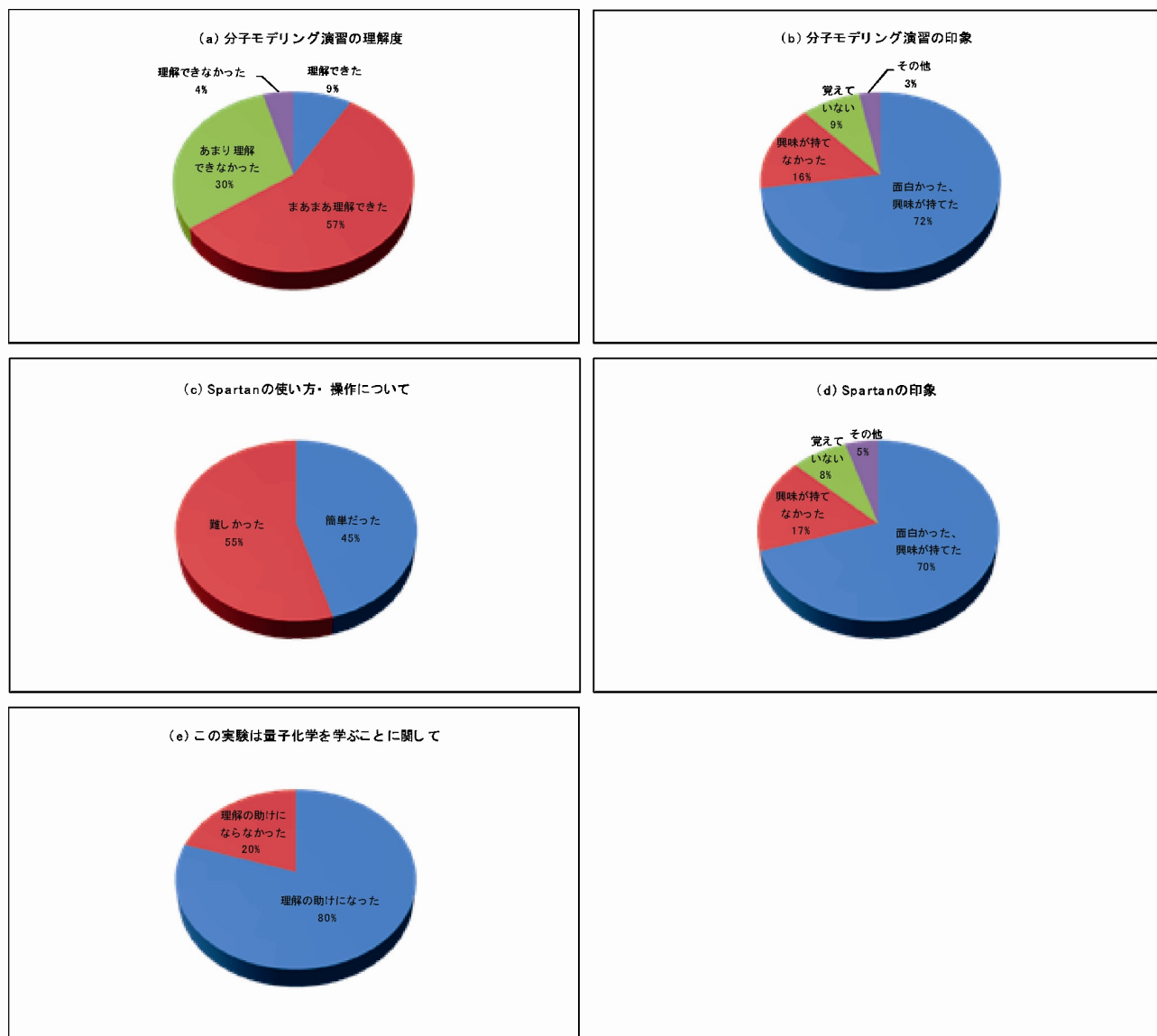


図5. Spartanを使った分子モデリング演習についてのアンケート結果

参考文献

1. a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 1971, 4, 57. b) I. Fleming, 福井謙一監修、竹内敬人・友田修司訳、フロンティア軌道法入門-有機化学への応用、講談社サイエンティフィック、1978.
2. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 8127.
3. U. Burkert, N. Allinger, 大沢映二・竹内敬人訳、分子力学、啓学出版、1986.
4. a) "MOPAC", a trademark of James Stewart, Copyright 2007, Stewart Computational Chemistry. b) 平野恒夫・田辺和俊編、分子軌道法 MOPAC ガイドブック(2訂版)、海文堂、1994.
5. Gaussian 03, Revision C. 02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
6. Spartan '04 Macintosh Tutorial and User's Guide, Wavefunction, Inc., Irvine CA.
7. 例えば a) W. J. Hehre, L. D. Burke, A. J. Shusterman, W. J. Pietro, 園田高明・友田修司・堀憲次・平山俊一・千住孝俊共訳、計算有機化学実験、アイネック学術出版、1996. b) Spartan ワークショップノート 分子モデリング演習 初歩の初歩、米国法人 Wavefunction, Inc. 日本支店、2006. c) W. J. Hehre, A. J. Shusterman, J. E. Nelson, 幅田揚一訳、有機化学のための分子モデリングワークブック、株式会社 CRC 総合研究所、2000. など
8. a) W. J. Hehre, A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations, Wavefunction, Inc., 2003. b) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, 1986. c) J. B. Foresman, 冨. Frisch, 田崎健三訳、電子構造論による化学の探究 第二版、ガウシアン社、1998. d) 西本吉助・今村 詮 編、分子設計のための量子化学、講談社サイエンティフィック、1990. など
9. 市村 禎二郎、榎 敏明、岡田 哲男、海津 洋行、鈴木 正、玉浦 裕、藤本 善徳、理工系基礎化学、講談社サイエンティフィック、2006.



化学教育用分子モデリングソフトウェア「Spartan Student Edition」

～ 授業や実習でデスクトップモデリング ～

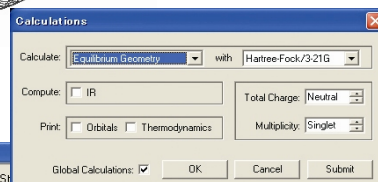
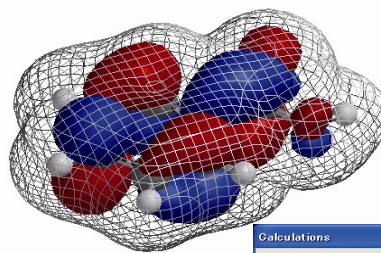
計算化学をコンピュータ実習のツールとして使用する際、問題になるのは学生たちがすぐに習熟できるような使いやすいインターフェイスが実装されているかということと、膨らみがちな予算をどの程度軽減できるかという2点ではないでしょうか？

Spartan Student Edition は授業や実習での使用を念頭に扱える機能やモデルサイズを制限し、リーズナブルな価格で提供されるユニークな教育用の分子モデリングパッケージソフトウェアです。

(ご購入は大学、高等専門学校など教育機関に限定しています。企業などでのご購入にはお応えしておりません)

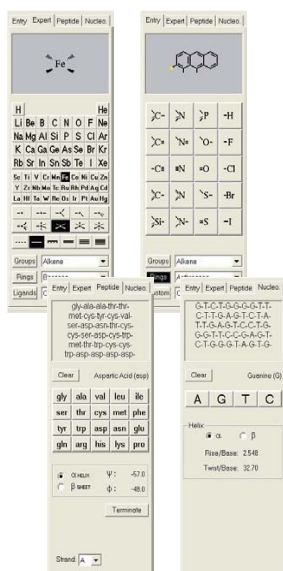
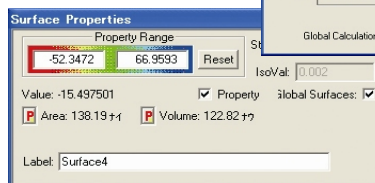
Graphical User Interface

- 分子構築ツール (有機、無機・有機金属、ペプチド、ヌクレオチド)
- 反応ライブラリによる遷移状態の自動探索システム
- スプレッドシートデータからのグラフの作成
- 分子軌道、電子密度、静電ポテンシャルのサーフェスやマップ表示



Methods (モデルサイズ)

- MMFF94 分子力場 1000 原子まで
- PM3 半経験的分子軌道計算 (遷移金属拡張) 50 原子まで
- Hartree-Fock 非経験的分子軌道計算 30 原子まで



For Windows

Intel Pentium III または AMD Athlon 以上 Windows XP または VISTA
Microsoft Internet Explorer 5.01 以上 メモリー:256MB 以上 空 Disk 容量:200MB 以上

For Macintosh

PowerPC G3 400Mhz 以上 Intel Chip MacOS X 10.4.6 Tiger 以上
メモリー:256MB 以上 空 Disk 容量:200MB 以上

永久使用許諾

- 大学向け価格:40,000 円 (税込 42,000 円) /1 本
- 高等専門学校/高等学校向け価格:20,000 円 (税込 21,000 円) /1 本

1年間レンタルライセンス

- 価格:6,000 円 (税込 6,300 円) /1 本

本文に記載しております試薬は試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとして使用できません。価格はすべて希望納入価格であり、消費税等が含まれておりません。

和光純薬工業株式会社

本社 ☎540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 ☎(06) 6203-1788 (試薬学術部)
支店 ☎103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号 ☎(03) 3270-8243 (試薬学術部)

- 九州営業所 ☎(092) 622-1005 (代)
- 横浜営業所 ☎(045) 476-2061 (代)
- 東海営業所 ☎(052) 772-0788 (代)
- 筑波営業所 ☎(029) 858-2278 (代)
- 東北営業所 ☎(022) 222-3072 (代)
- 北海道営業所 ☎(011) 271-0285 (代)
- 中国営業所 ☎(082) 285-6381 (代)

フリーダイヤル 0120-052-099 フリーファックス 0120-052-806

■ご意見・お問い合わせ、本誌のDM新規登録・変更等については、

E-mail : org@wako-chem.co.jp まで

Wako Chemicals USA, Inc.

<http://www.wakousa.com>

●Head Office (Richmond, VA)

Tel: 1-804-714-1920

●Los Angeles Sales Office

Tel: 1-949-679-1700

●Boston Sales Office

Tel: 1-617-354-6773

Wako Chemicals GmbH

European Office

<http://www.wako-chemicals.de>

Tel: 49-2131-311-0

URL : <http://www.wako-chem.co.jp>