

I S S N 1341-6839

情報処理センター
研 究 報 告

The Bulletin of the Information Processing Center

第 35 号

(2014.3)

岡山理科大学

Okayama University of Science

岡山市北区理大町1-1

Tel(086) 256-8485 (直)

目 次

1. 教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (5)	1
理学部 化学科	坂根 弦太
2. 学習最適化のために主成分分析を行う Web サーバーの構築.....	33
情報処理センター	岩崎 彰典
環太平洋大学次世代教育学部	木戸 和彦
電気通信大学情報理工学部	橋本 信一
中国短期大学英語コミュニケーション学科	福田 衣里
秋田県立大学総合科学教育研究センター	岡崎 弘信
3. 考古地磁気学における時間軸に関する一考察.....	43
情報処理センター	畠山 唯達
4. 大学コンソーシアム岡山における遠隔教育Ⅱ.....	51
情報処理センター	竹内 渉
5. 教育の質向上をめざす VOD システムⅡ -LMS「MOMOTARO」における-.....	57
総合情報研究科 修士課程 情報科学専攻	酒井 寛門
総合情報研究科 修士課程 情報科学専攻	大西 莊一
総合情報研究科 修士課程 情報科学専攻	河野 敏行

[illegible]

008	O	1s ²	2s ²	2p ⁴															20
009	F	1s ²	2s ²	2p ⁵															20
010	NE	1s ²	2s ²	2p ⁶															20
011	NA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹	3p ⁰	3d ⁰												20
012	MG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁰	3d ⁰												20
013	AL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ¹	3d ⁰												20
014	SI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ²	3d ⁰												20
015	P	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ³	3d ⁰												20
016	S	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁴	3d ⁰												20
017	CL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁵	3d ⁰												20
018	AR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶													20
019	K	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ¹	4p ⁰										30
020	CA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶		4s ²	4p ⁰										30
021	SC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹	4s ²	4p ⁰										30
022	TI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ²	4s ²	4p ⁰										30
023	V	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ³	4s ²	4p ⁰										30
024	CR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ¹	4p ⁰										30
025	MN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁵	4s ²	4p ⁰										30
026	FE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁶	4s ²	4p ⁰										30
027	CO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁷	4s ²	4p ⁰										30
028	NI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ⁹	4s ¹	4p ⁰										30
029	CU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ¹	4p ⁰										30
030	ZN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁰										30
031	GA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹										30
032	GE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ²										30
033	AS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ³										30
034	SE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴										30
035	BR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵										30
036	KR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶										30
037	RB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶			5s ¹							40
038	SR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶			5s ²							40
039	Y	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹		5s ²	5p ⁰						40
040	ZR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ²		5s ²	5p ⁰						40
041	NB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁴		5s ¹	5p ⁰						40
042	MO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁵		5s ¹	5p ⁰						30
043	TC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁵		5s ²	5p ⁰						40
044	RU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁷		5s ¹	5p ⁰						40
045	RH	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁸		5s ¹	5p ⁰						40
046	PD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ⁹		5s ¹	5p ⁰						30
047	AG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ¹	5p ⁰						40
048	CD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁰						40
049	IN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ¹						30
050	SN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ²						40
051	SB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ³						40
052	TE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁴						40
053	I	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁵						30
054	XE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶						40
055	CS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶			6s ¹			40
056	BA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶			6s ²			40
057	LA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁰	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		30
058	CE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ²	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
059	PR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ³	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
060	ND	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
061	PM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁵	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
062	SM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁶	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
063	EU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
064	GD	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁷	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		30
065	TB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ⁹	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
066	DY	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁰	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
067	HO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹¹	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
068	ER	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹²	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
069	TM	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹³	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		30
070	YB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁰		6s ²	6p ⁰		40
071	LU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹		6s ²	6p ⁰		40
072	HF	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ²		6s ²	6p ⁰		30
073	TA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ³		6s ²	6p ⁰		

074	W	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁴		6s ²	6p ⁰				40
075	RE	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁵		6s ²	6p ⁰				30
076	OS	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁶		6s ²	6p ⁰				40
077	IR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁷		6s ²	6p ⁰				40
078	PT	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ⁸		6s ¹	6p ⁰				30
079	AU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ¹	6p ⁰				40
080	HG	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁰				40
081	TL	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ¹				30
082	PB	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ²				40
083	BI	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ³				30
084	PO	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁴				40
085	AT	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁵				40
086	RN	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶				30
087	FR	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶		7s ¹	7p ⁰	40
088	RA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰		6s ²	6p ⁶		7s ²	7p ⁰	40
089	AC	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁰	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	30
090	TH	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁰	6s ²	6p ⁶	6d ²	7s ²	7p ⁰	40
091	PA	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ²	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	40
092	U	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ³	6s ²	6p ⁶	6d ¹	7s ²	7p ⁰	40
093	NP	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁵	6s ²	6p ⁶	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40
094	PU	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶	4d ¹⁰	4f ¹⁴	5s ²	5p ⁶	5d ¹⁰	5f ⁵	6s ²	6p ⁶	6d ⁰	7s ²	7p ⁰	40

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

4. 原子の基底状態の電子配置の検討

“handbook of atomic data”[28]によると、中性の孤立原子（単原子）の基底状態の電子配置では、以下の順番で原子軌道に電子が入っていく． $1s^{1\sim 2}({}_1\text{H}\sim {}_2\text{He}) \rightarrow 2s^{1\sim 2}({}_3\text{Li}\sim {}_4\text{Be}) \rightarrow 2p^{1\sim 6}({}_5\text{B}\sim {}_{10}\text{Ne}) \rightarrow 3s^{1\sim 2}({}_{11}\text{Na}\sim {}_{12}\text{Mg}) \rightarrow 3p^{1\sim 6}({}_{13}\text{Al}\sim {}_{18}\text{Ar}) \rightarrow 4s^{1\sim 2}({}_{19}\text{K}\sim {}_{20}\text{Ca}) \rightarrow 3d^{1\sim 10}({}_{21}\text{Sc}\sim {}_{30}\text{Zn}) \rightarrow 4p^{1\sim 6}({}_{31}\text{Ga}\sim {}_{36}\text{Kr}) \rightarrow 5s^{1\sim 2}({}_{37}\text{Rb}\sim {}_{38}\text{Sr}) \rightarrow 4d^{1\sim 10}({}_{39}\text{Y}\sim {}_{48}\text{Cd}) \rightarrow 5p^{1\sim 6}({}_{49}\text{In}\sim {}_{54}\text{Xe}) \rightarrow 6s^{1\sim 2}({}_{55}\text{Cs}\sim {}_{56}\text{Ba}) \rightarrow 4f^{1\sim 14}({}_{57}\text{La}\sim {}_{70}\text{Yb}) \rightarrow 5d^{1\sim 10}({}_{71}\text{Lu}\sim {}_{80}\text{Hg}) \rightarrow 6p^{1\sim 6}({}_{81}\text{Tl}\sim {}_{86}\text{Rn}) \rightarrow 7s^{1\sim 2}({}_{87}\text{Fr}\sim {}_{88}\text{Ra}) \rightarrow 5f^{1\sim 14}({}_{89}\text{Ac}\sim {}_{102}\text{No})$. このような規則でローレンシウム以降の原子の電子の入りを推定すると、 $6d^{1\sim 10}({}_{103}\text{Lr}\sim {}_{112}\text{Cn}) \rightarrow 7p^{1\sim 6}({}_{113}\text{Uut}\sim {}_{118}\text{Uuo})$ となる。

“Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra(NSRDS-NBS 34)”[29]は、光学スペクトルの実験値から原子の電子配置を決定している．比較的新しい情報“Atomic Spectroscopy”[30]を確認したところ、 ${}_1\text{H}\sim {}_{104}\text{Rf}$ の基底状態の電子配置が掲載されており、それらの電子配置は ${}_1\text{H}\sim {}_{95}\text{Am}$ に関しては NSRD-NBS 34[29]の電子配置と一致していた（NSRD-NBS 34[29]には ${}_{96}\text{Cm}\sim {}_{104}\text{Rf}$ のデータは掲載されていない）。

原子軌道に規則的に（順序良く）電子が入っていくと仮定して考えられた原子の電子配置[28]に比べ、分光実験結果に基づいて検討された原子の電子配置[30]は 19 元素において、原子の電子配置が異なっている（表 2）。

表 2．規則的でない電子の入り方をする元素

元素	handbook of atomic data [28]の電子配置	Atomic Spectroscopy [30]の電子配置
${}_{24}\text{Cr}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^4 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5 4s^1}$
${}_{29}\text{Cu}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^9 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^{10} 4s^1}$
${}_{41}\text{Nb}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^3 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^4 5s^1}$
${}_{42}\text{Mo}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^4 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^5 5s^1}$
${}_{44}\text{Ru}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^6 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^7 5s^1}$

45Rh	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^7 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^8 5s^1}$
46Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^8 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10}}$
47Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^9 5s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10} 5s^1}$
57La	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^1 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \underline{5d^1 6s^2}$
58Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^2 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$
64Gd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^8 5s^2 5p^6 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^7 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$
78Pt	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^8 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1}$
79Au	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1}$
89Ac	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^1 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 \underline{6d^1 7s^2}$
90Th	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^2 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 \underline{6d^2 7s^2}$
91Pa	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^3 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
92U	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^4 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
93Np	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^5 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$
96Cm	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^8 6s^2 6p^6 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$

nonrel (表 1) は分光実験結果に基づく電子配置[30]をほとんど反映しているが、ニッケル、パラジウム、セリウム、ネプツニウムの 4 元素については文献[30]の電子配置と異なっている (表 3)。

表 3. nonrel で文献[30]と異なる電子配置をとっている元素

元素	文献[30]の電子配置	nonrel の電子配置
24Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^8 4s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^9 4s^1 4p^0}$
46Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10}}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^9 5s^1 5p^0}$
58Ce	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \underline{4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2 6d^0}$
93Np	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} \underline{5f^5 6s^2 6p^6 6d^0 7s^2 7p^0}$

表 3 の 4 元素について、原子軌道のエネルギー固有値を計算して、妥当な電子配置を検討した。

【ニッケル, $_{28}\text{Ni}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でニッケル原子の電子状態を計算してみると、

Ni 1s	$n = 1, l = 0, m = 0$	-297.78187 hartree	2 電子
Ni 2s	$n = 2, l = 0, m = 0$	-34.92443 hartree	2 電子
Ni 2p _z	$n = 2, l = 1, m = 0$	-30.48959 hartree	2 電子
Ni 2p _y	$n = 2, l = 1, m = -1$	-30.48958 hartree	2 電子
Ni 2p _x	$n = 2, l = 1, m = 1$	-30.48958 hartree	2 電子
Ni 3s	$n = 3, l = 0, m = 0$	-3.53981 hartree	2 電子
Ni 3p _x	$n = 3, l = 1, m = 1$	-2.18867 hartree	2 電子
Ni 3p _y	$n = 3, l = 1, m = -1$	-2.18867 hartree	2 電子
Ni 3p _z	$n = 3, l = 1, m = 0$	-2.18866 hartree	2 電子
Ni 3d _{z²}	$n = 3, l = 2, m = 0$	0.02158 hartree	2 電子
Ni 3d _{xy}	$n = 3, l = 2, m = -2$	0.02173 hartree	2 電子
Ni 3d _{x²-y²}	$n = 3, l = 2, m = 2$	0.02173 hartree	2 電子
Ni 4s	$n = 4, l = 0, m = 0$	0.02178 hartree	2 電子
Ni 3d _{xz}	$n = 3, l = 2, m = 1$	0.02178 hartree	2 電子
Ni 3d _{yz}	$n = 3, l = 2, m = -1$	0.02179 hartree	0 電子
Ni 4p _z	$n = 4, l = 1, m = 0$	0.22648 hartree	0 電子
Ni 4p _x	$n = 4, l = 1, m = 1$	0.22692 hartree	0 電子
Ni 4p _y	$n = 4, l = 1, m = -1$	0.22700 hartree	0 電子

電子配置は $3d^8 4s^2$ となったが、 $3d$ 軌道と $4s$ 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない。

足立裕彦によって開発された原子構造計算プログラム DIRACFG でニッケル原子の電子配置を $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s^1$, $3d^{10} 4s^0$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算（非相対論，非スピン分極）を行った。

【Ni, $3d^8 4s^2$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-298.305370	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.379495	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.945145	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.937439	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.579190	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.326222	8.00000
4.0	0.0	0.0	-0.184294	2.00000
4.0	1.0	0.0	-0.029316	0.00000

【Ni, $3d^9 4s^1$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-298.112113	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.164958	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.732870	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.744548	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.390486	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.162031	9.00000
4.0	0.0	0.0	-0.142193	1.00000
4.0	1.0	0.0	-0.013134	0.00000

【Ni, $3d^{10} 4s^0$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-297.990345	2.00000
2.0	0.0	0.0	-35.029787	2.00000
2.0	1.0	0.0	-30.599229	6.00000
3.0	0.0	0.0	-3.617134	2.00000
3.0	1.0	0.0	-2.265619	6.00000
3.0	2.0	0.0	-0.056861	10.00000
4.0	0.0	0.0	-0.112387	0.00000
4.0	1.0	0.0	-0.004524	0.00000

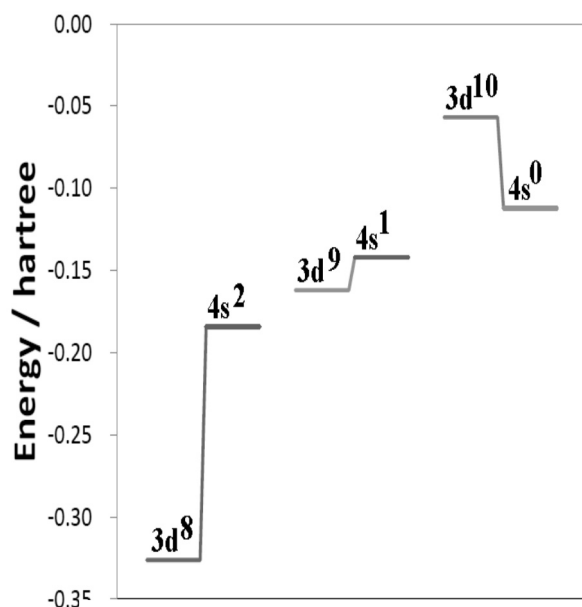


図 1. ニッケルの 3 種類の電子配置

図 1 に、 $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s^1$, $3d^{10} 4s^0$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$3d^8 4s^2$ の電子配置で計算したニッケル孤立原子（単原子）の電子状態において、8 個の電子が入った $3d$ 原子軌道 ($n=3, l=2$) のエネルギー固有値 (-0.326222 hartree) は、2 個の電子が入った $4s$ 原子軌道 ($n=4, l=0$) のエネルギー固有値 (-0.184294 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいゝる。空席が 2 つある $3d$ 原子軌道の方が、2 電子が入っている $4s$ 原子軌道より内殻側におゝり、この電子配置は不適当な可能性がある ($4s$ 電子の少なくとも 1 個が $3d$ に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

$3d^9 4s^1$ では、 $3d$ と $4s$ の固有値が接近しているが ($3d$: -0.162031 hartree, $4s$: -0.142193 hartree), $3d$ の方が内殻側にいるため、この電子配置は妥当である (もし $4s$ の方が内殻側にいた場合は、 $3d$ 電子の少なくとも 1 個が $4s$ に入っていくべきであり、その場合は $3d^8 4s^2$ が妥当な電子配置となる)。ただし $4s$ 電子がもう 1 個、 $3d$ に入っていく可能性を検討する必要がある。

$3d^{10} 4s^0$ では、電子の入っていない (空席が 2 つある) $4s$ の固有値 (-0.112387 hartree) が、10 電子入っている $3d$ の固有値 (-0.056861 hartree) より小さくなっており (内殻側に入り込んでおゝり)、この

電子配置は不適当 (3d 電子の少なくとも 1 個は 4s に入っていくべき) ことが分かる.

以上の検討により, nonrel で採用されているニッケル原子の電子配置 $3d^9 4s^1$ は妥当である.

【パラジウム, $_{46}\text{Pd}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でパラジウム原子の電子状態を計算してみると,

Pd 1s	$n=1, l=0, m=0$	-860.61099 hartree	2 電子
Pd 2s	$n=2, l=0, m=0$	-123.10984 hartree	2 電子
Pd 2p _z	$n=2, l=1, m=0$	-114.42982 hartree	2 電子
Pd 2p _x	$n=2, l=1, m=1$	-114.42978 hartree	2 電子
Pd 2p _y	$n=2, l=1, m=-1$	-114.42978 hartree	2 電子
Pd 3s	$n=3, l=0, m=0$	-21.94869 hartree	2 電子
Pd 3p _y	$n=3, l=1, m=-1$	-18.46921 hartree	2 電子
Pd 3p _x	$n=3, l=1, m=1$	-18.46921 hartree	2 電子
Pd 3p _z	$n=3, l=1, m=0$	-18.46917 hartree	2 電子
Pd 3d _z ²	$n=3, l=2, m=0$	-12.01734 hartree	2 電子
Pd 3d _{yz}	$n=3, l=2, m=-1$	-12.01732 hartree	2 電子
Pd 3d _{xz}	$n=3, l=2, m=1$	-12.01732 hartree	2 電子
Pd 3d _{xy}	$n=3, l=2, m=-2$	-12.01731 hartree	2 電子
Pd 3d _x ^{2-y} ²	$n=3, l=2, m=2$	-12.01731 hartree	2 電子
Pd 4s	$n=4, l=0, m=0$	-2.74509 hartree	2 電子
Pd 4p _x	$n=4, l=1, m=1$	-1.67331 hartree	2 電子
Pd 4p _y	$n=4, l=1, m=-1$	-1.67331 hartree	2 電子
Pd 4p _z	$n=4, l=1, m=0$	-1.67330 hartree	2 電子
Pd 4d _z ²	$n=4, l=2, m=0$	-0.03078 hartree	2 電子
Pd 4d _x ^{2-y} ²	$n=4, l=2, m=2$	-0.03075 hartree	2 電子
Pd 4d _{xy}	$n=4, l=2, m=-2$	-0.03074 hartree	2 電子
Pd 4d _{xz}	$n=4, l=2, m=1$	-0.03072 hartree	2 電子
Pd 4d _{yz}	$n=4, l=2, m=-1$	-0.03071 hartree	2 電子
Pd 5s	$n=5, l=0, m=0$	0.03008 hartree	0 電子
Pd 5p _z	$n=5, l=1, m=0$	0.20287 hartree	0 電子
Pd 5p _x	$n=5, l=1, m=1$	0.20295 hartree	0 電子
Pd 5p _y	$n=5, l=1, m=-1$	0.20299 hartree	0 電子

電子配置は $4d^{10}5s^0$ となり, 4d 軌道の方が 5s 軌道よりも固有値は小さくなった (内殻側に位置していた).

原子構造計算プログラム DIRACFG でパラジウム原子の電子配置を $4d^8 5s^2$, $4d^9 5s^1$, $4d^{10} 5s^0$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算 (非相対論, 非スピン分極) を行った.

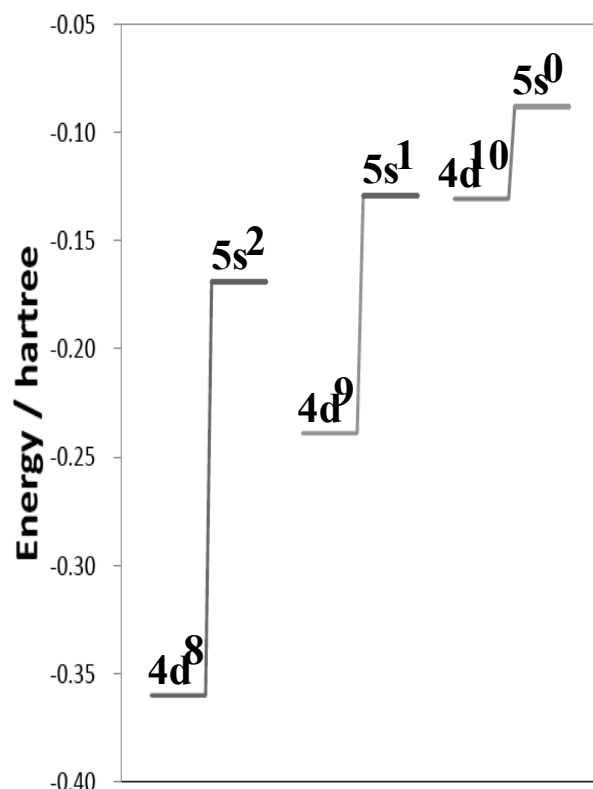
【Pd, $4d^8 5s^2$ 】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-861.032122	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.554221	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.874799	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.385743	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.906733	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.456556	10.00000
4.0	0.0	0.0	-3.149762	2.00000
4.0	1.0	0.0	-2.066257	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.360143	8.00000
5.0	0.0	0.0	-0.168841	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.032668	0.00000

【Pd, 4d⁹5s¹】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-860.871800	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.385922	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.707117	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.220568	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.741496	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.290494	10.00000
4.0	0.0	0.0	-2.998251	2.00000
4.0	1.0	0.0	-1.919620	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.239011	9.00000
5.0	0.0	0.0	-0.129075	1.00000
5.0	1.0	0.0	-0.015676	0.00000

【Pd, 4d¹⁰5s⁰】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-860.734708	2.00000
2.0	0.0	0.0	-123.243113	2.00000
2.0	1.0	0.0	-114.564798	6.00000
3.0	0.0	0.0	-22.078881	2.00000
3.0	1.0	0.0	-18.599796	6.00000
3.0	2.0	0.0	-12.148347	10.00000
4.0	0.0	0.0	-2.863812	2.00000
4.0	1.0	0.0	-1.788718	6.00000
4.0	2.0	0.0	-0.130655	10.00000
5.0	0.0	0.0	-0.088070	0.00000
5.0	1.0	0.0	-0.001297	0.00000

図 2. パラジウムの 3 種類の電子配置

図 2 に、4d⁸5s²、4d⁹5s¹、4d¹⁰5s⁰ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

4d⁸5s² の電子配置で計算したパラジウム孤立原子（単原子）の電子状態において、8 個の電子が入った 4d 原子軌道 ($n=4, l=2$) のエネルギー固有値 (-0.360143 hartree) は、2 個の電子が入った 5s 原子軌道 ($n=5, l=0$) のエネルギー固有値 (-0.168841 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席が 2 つある 4d 原子軌道の方が、2 電子が入っている 5s 原子軌道より内殻側にあり、この電子配置は不適当な可能性がある (5s 電子の少なくとも 1 個が 4d に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

4d⁹5s¹ では、9 個の電子が入った 4d の固有値 (-0.239011 hartree) は、1 個の電子が入った 5s の固有値 (-0.129075 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席が 1 つある 4d の方が、1 電子が入っている 5s より内殻側にあり、この電子配置は不適当な可能性がある (5s 電子 1 個が 4d に入っていく可能性の是非を検討するべき) ことが分かる。

4d¹⁰5s⁰ では、10 個の電子が入って空席のない 4d の固有値 (-0.130655 hartree) は、電子が入っていない空の 5s の固有値 (-0.088070 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。4d と 5s 合わせて 10 個ある電子が内殻側の 4d にすべて入っており、この電子配置は妥当である。

以上の検討により、nonrel の電子配置 4d⁹5s¹ より、文献[30]の電子配置 4d¹⁰5s⁰ の方が妥当である。パラジウムに関しては nonrel の電子配置を修正する必要がある。

【セリウム, $_{58}\text{Ce}$ 】

現状の nonrel を初期値とした eduDV でセリウム原子の電子状態を計算してみると,

Ce 1s	$n=1, l=0, m=0$	-1406.34215 hartree	2 電子
Ce 2s	$n=2, l=0, m=0$	-218.31035 hartree	2 電子
Ce 2p _y	$n=2, l=1, m=-1$	-206.57671 hartree	2 電子
Ce 2p _x	$n=2, l=1, m=1$	-206.57663 hartree	2 電子
Ce 2p _z	$n=2, l=1, m=0$	-206.57649 hartree	2 電子
Ce 3s	$n=3, l=0, m=0$	-46.47899 hartree	2 電子
Ce 3p _z	$n=3, l=1, m=0$	-41.38637 hartree	2 電子
Ce 3p _x	$n=3, l=1, m=1$	-41.38625 hartree	2 電子
Ce 3p _y	$n=3, l=1, m=-1$	-41.38619 hartree	2 電子
Ce 3d _{z²}	$n=3, l=2, m=0$	-31.86555 hartree	2 電子
Ce 3d _{yz}	$n=3, l=2, m=-1$	-31.86533 hartree	2 電子
Ce 3d _{xz}	$n=3, l=2, m=1$	-31.86531 hartree	2 電子
Ce 3d _{x²-y²}	$n=3, l=2, m=2$	-31.86527 hartree	2 電子
Ce 3d _{xy}	$n=3, l=2, m=-2$	-31.86527 hartree	2 電子
Ce 4s	$n=4, l=0, m=0$	-8.85334 hartree	2 電子
Ce 4p _z	$n=4, l=1, m=0$	-6.95567 hartree	2 電子
Ce 4p _x	$n=4, l=1, m=1$	-6.95564 hartree	2 電子
Ce 4p _y	$n=4, l=1, m=-1$	-6.95563 hartree	2 電子
Ce 4d _{xy}	$n=4, l=2, m=-2$	-3.62259 hartree	2 電子
Ce 4d _{x²-y²}	$n=4, l=2, m=2$	-3.62259 hartree	2 電子
Ce 4d _{xz}	$n=4, l=2, m=1$	-3.62256 hartree	2 電子
Ce 4d _{yz}	$n=4, l=2, m=-1$	-3.62254 hartree	2 電子
Ce 4d _{z²}	$n=4, l=2, m=0$	-3.62234 hartree	2 電子
Ce 5s	$n=5, l=0, m=0$	-0.94438 hartree	2 電子
Ce 5p _z	$n=5, l=1, m=0$	-0.46040 hartree	2 電子
Ce 5p _x	$n=5, l=1, m=1$	-0.46027 hartree	2 電子
Ce 5p _y	$n=5, l=1, m=-1$	-0.46025 hartree	2 電子
Ce 5d _{z²}	$n=5, l=2, m=0$	0.18298 hartree	2 電子
Ce 6s	$n=6, l=0, m=0$	0.18377 hartree	2 電子
Ce 5d _{xy}	$n=5, l=2, m=-2$	0.18378 hartree	0 電子
Ce 5d _{x²-y²}	$n=5, l=2, m=2$	0.18379 hartree	0 電子
Ce 5d _{xz}	$n=5, l=2, m=1$	0.18409 hartree	0 電子
Ce 5d _{yz}	$n=5, l=2, m=-1$	0.18413 hartree	0 電子
Ce 4f _{xz²}	$n=4, l=3, m=1$	0.18424 hartree	0 電子
Ce 4f _{yz²}	$n=4, l=3, m=-1$	0.18425 hartree	0 電子
Ce 4f _{y(3x²-y²)}	$n=4, l=3, m=-3$	0.18429 hartree	0 電子
Ce 4f _{z³}	$n=4, l=3, m=0$	0.18429 hartree	0 電子
Ce 4f _{x(x²-3y²)}	$n=4, l=3, m=3$	0.18430 hartree	0 電子
Ce 4f _{xyz}	$n=4, l=3, m=-2$	0.18436 hartree	0 電子
Ce 4f _{z(x²-y²)}	$n=4, l=3, m=2$	0.18436 hartree	0 電子
Ce 6p _y	$n=6, l=1, m=-1$	0.30630 hartree	0 電子
Ce 6p _x	$n=6, l=1, m=1$	0.30632 hartree	0 電子
Ce 6p _z	$n=6, l=1, m=0$	0.30677 hartree	0 電子

電子配置は $4f^0 5d^2 6s^2$ となったが, 4f 軌道, 5d 軌道, 6s 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない.

原子構造計算プログラム DIRACFG でセリウム原子の電子配置を $4f^0 5d^2 6s^2$, $4f^1 5d^1 6s^2$, $4f^2 5d^0 6s^2$ の 3 通りに設定してそれぞれ計算 (非相対論, 非スピン分極) を行った.

【Ce, 4f⁰5d²6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1407.222934	2.00000
2.0	0.0	0.0	-219.227205	2.00000
2.0	1.0	0.0	-207.489758	6.00000
3.0	0.0	0.0	-47.462301	2.00000
3.0	1.0	0.0	-42.367935	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.838335	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.745467	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.837940	6.00000
4.0	2.0	0.0	-4.479441	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.561722	0.00000
5.0	0.0	0.0	-1.455963	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.914468	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.151611	2.00000
6.0	0.0	0.0	-0.117053	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.036768	0.00000

【Ce, 4f¹5d¹6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1406.930733	2.00000
2.0	0.0	0.0	-218.903028	2.00000
2.0	1.0	0.0	-207.172523	6.00000
3.0	0.0	0.0	-47.088797	2.00000
3.0	1.0	0.0	-41.996394	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.472290	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.425853	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.524387	6.00000
4.0	2.0	0.0	-4.180676	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.315345	1.00000
5.0	0.0	0.0	-1.342580	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.822507	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.113123	1.00000
6.0	0.0	0.0	-0.110044	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.035305	0.00000

【Ce, 4f²5d⁰6s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-1406.674864	2.00000
2.0	0.0	0.0	-218.621302	2.00000
2.0	1.0	0.0	-206.896286	6.00000
3.0	0.0	0.0	-46.767560	2.00000
3.0	1.0	0.0	-41.676793	6.00000
3.0	2.0	0.0	-32.157211	10.00000
4.0	0.0	0.0	-9.140383	2.00000
4.0	1.0	0.0	-7.243626	6.00000
4.0	2.0	0.0	-3.911854	10.00000
4.0	3.0	0.0	-0.101276	2.00000
5.0	0.0	0.0	-1.226687	2.00000
5.0	1.0	0.0	-0.727181	6.00000
5.0	2.0	0.0	-0.073846	0.00000
6.0	0.0	0.0	-0.099785	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.032321	0.00000

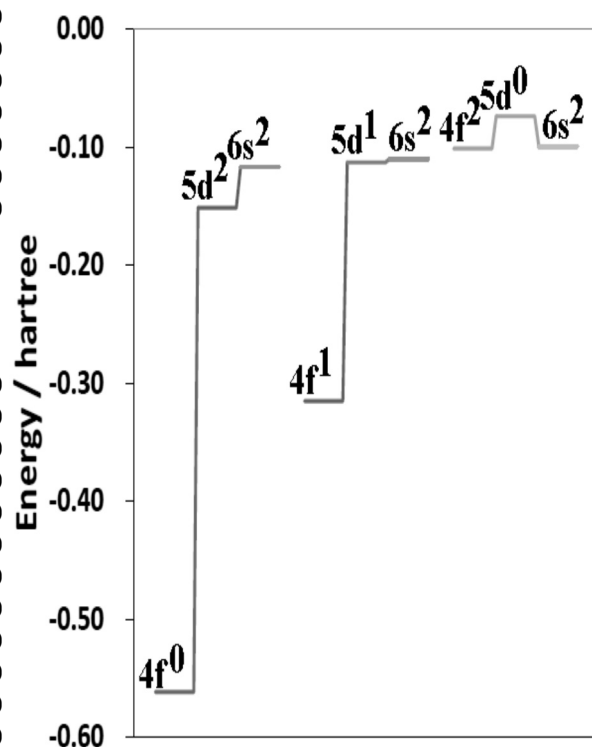


図3. セリウムの3種類の電子配置

図3に、 $4f^0 5d^2 6s^2$ 、 $4f^1 5d^1 6s^2$ 、 $4f^2 5d^0 6s^2$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$4f^0 5d^2 6s^2$ の電子配置で計算したセリウム孤立原子（単原子）の電子状態において、電子の入っていない4f原子軌道($n=4, l=3$)のエネルギー固有値(-0.561722 hartree)は、2個の電子が入った5d原子軌道($n=5, l=2$)のエネルギー固有値(-0.151611 hartree)より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空の4f原子軌道の方が、2電子が入っている5d原子軌道より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある(5d電子の少なくとも1個が4fに入っていく可能性の是非を検討すべき)ことが分かる。2個の電子が入っている6s原子軌道($n=6, l=0$)のエネルギー固有値(-0.117053 hartree)は5d原子軌道より外殻側におり、この電子配置も不適当な可能性がある(6s電子の少なくとも1個が5dに入っていく可能性の是非を検討すべき)ことが分かる。

$4f^1 5d^1 6s^2$ では、1個の電子が入った4fの固有値(-0.315345 hartree)は、1個の電子が入った5dの固有値(-0.113123 hartree)より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席がまだ13個もある4fの方が、1電子が入っている5dより内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある(5d電子1個が4fに入っていく可能性の是非を検討すべき)ことが分かる。6sの固有値(-0.110044 hartree)は5dの固有値と有意の差はないと思われる。もし有意と見なした場合は、僅かに6sの方が5dより外殻側におり、この電子配置は不適当な可能性が生じる(6s電子の少なくとも1個が5dに入っていく可能性の是非を検討すべき)という解釈になる。

$4f^2 5d^0 6s^2$ では、電子が入っていない5d(-0.073846 hartree)に比べ、電子が2個入っている4f(-0.101276 hartree)と電子が2個入っている6s(-0.099785 hartree)は共に内殻側におり、この電子配置は妥当である(6sには2電子が入るものと仮定して)。

以上の検討により、nonrelで採用されている電子配置 $4f^2 5d^0 6s^2$ は妥当である。

【ネプツニウム, $_{93}\text{Np}$ 】

現状のnonrelを初期値としたeduDVでネプツニウム原子の電子状態を計算してみると、

Np 1s	$n=1, l=0, m=0$	-3773.22509 hartree	2電子
Np 2s	$n=2, l=0, m=0$	-655.37469 hartree	2電子
Np 2py	$n=2, l=1, m=-1$	-634.47342 hartree	2電子
Np 2px	$n=2, l=1, m=1$	-634.47115 hartree	2電子
Np 2pz	$n=2, l=1, m=0$	-634.45771 hartree	2電子
Np 3s	$n=3, l=0, m=0$	-165.14444 hartree	2電子
Np 3pz	$n=3, l=1, m=0$	-154.85301 hartree	2電子
Np 3px	$n=3, l=1, m=1$	-154.84366 hartree	2電子
Np 3py	$n=3, l=1, m=-1$	-154.84193 hartree	2電子
Np 3dxz	$n=3, l=2, m=1$	-135.56794 hartree	2電子
Np 3dz ²	$n=3, l=2, m=0$	-135.56793 hartree	2電子
Np 3dyz	$n=3, l=2, m=-1$	-135.56783 hartree	2電子
Np 3dx ² -y ²	$n=3, l=2, m=2$	-135.56776 hartree	2電子
Np 3dxy	$n=3, l=2, m=-2$	-135.56774 hartree	2電子
Np 4s	$n=4, l=0, m=0$	-41.26385 hartree	2電子
Np 4pz	$n=4, l=1, m=0$	-36.49541 hartree	2電子
Np 4px	$n=4, l=1, m=1$	-36.49226 hartree	2電子
Np 4py	$n=4, l=1, m=-1$	-36.49185 hartree	2電子
Np 4dz ²	$n=4, l=2, m=0$	-27.58386 hartree	2電子
Np 4dxy	$n=4, l=2, m=-2$	-27.58375 hartree	2電子
Np 4dyz	$n=4, l=2, m=-1$	-27.58375 hartree	2電子
Np 4dx ² -y ²	$n=4, l=2, m=2$	-27.58373 hartree	2電子
Np 4dxz	$n=4, l=2, m=1$	-27.58367 hartree	2電子

Np 4f _{xyz}	$n = 4, l = 3, m = -2$	-15.21191 hartree	2 電子
Np 4f _{z(x²-y²)}	$n = 4, l = 3, m = 2$	-15.21190 hartree	2 電子
Np 4f _{xz²}	$n = 4, l = 3, m = 1$	-15.21189 hartree	2 電子
Np 4f _{yz²}	$n = 4, l = 3, m = -1$	-15.21188 hartree	2 電子
Np 4f _{z³}	$n = 4, l = 3, m = 0$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 4f _{y(3x²-y²)}	$n = 4, l = 3, m = -3$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 4f _{x(x²-3y²)}	$n = 4, l = 3, m = 3$	-15.21186 hartree	2 電子
Np 5s	$n = 5, l = 0, m = 0$	-8.42487 hartree	2 電子
Np 5p _z	$n = 5, l = 1, m = 0$	-6.57151 hartree	2 電子
Np 5p _x	$n = 5, l = 1, m = 1$	-6.57072 hartree	2 電子
Np 5p _y	$n = 5, l = 1, m = -1$	-6.57062 hartree	2 電子
Np 5d _{x²-y²}	$n = 5, l = 2, m = 2$	-3.33427 hartree	2 電子
Np 5d _{xy}	$n = 5, l = 2, m = -2$	-3.33427 hartree	2 電子
Np 5d _{yz}	$n = 5, l = 2, m = -1$	-3.33420 hartree	2 電子
Np 5d _{xz}	$n = 5, l = 2, m = 1$	-3.33417 hartree	2 電子
Np 5d _{z²}	$n = 5, l = 2, m = 0$	-3.33402 hartree	2 電子
Np 6s	$n = 6, l = 0, m = 0$	-0.84102 hartree	2 電子
Np 6p _z	$n = 6, l = 1, m = 0$	-0.37952 hartree	2 電子
Np 6p _x	$n = 6, l = 1, m = 1$	-0.37929 hartree	2 電子
Np 6p _y	$n = 6, l = 1, m = -1$	-0.37926 hartree	2 電子
Np 5f _{xz²}	$n = 5, l = 3, m = 1$	0.20926 hartree	2 電子
Np 5f _{yz²}	$n = 5, l = 3, m = -1$	0.20926 hartree	2 電子
Np 7s	$n = 7, l = 0, m = 0$	0.20928 hartree	2 電子
Np 5f _{y(3x²-y²)}	$n = 5, l = 3, m = -3$	0.20929 hartree	1 電子
Np 5f _{z³}	$n = 5, l = 3, m = 0$	0.20930 hartree	0 電子
Np 5f _{x(x²-3y²)}	$n = 5, l = 3, m = 3$	0.20931 hartree	0 電子
Np 5f _{z(x²-y²)}	$n = 5, l = 3, m = 2$	0.20943 hartree	0 電子
Np 5f _{xyz}	$n = 5, l = 3, m = -2$	0.20944 hartree	0 電子
Np 6d _{z²}	$n = 6, l = 2, m = 0$	0.21864 hartree	0 電子
Np 6d _{xy}	$n = 6, l = 2, m = -2$	0.21966 hartree	0 電子
Np 6d _{x²-y²}	$n = 6, l = 2, m = 2$	0.21967 hartree	0 電子
Np 6d _{xz}	$n = 6, l = 2, m = 1$	0.22006 hartree	0 電子
Np 6d _{yz}	$n = 6, l = 2, m = -1$	0.22011 hartree	0 電子
Np 7p _y	$n = 7, l = 1, m = -1$	0.32482 hartree	0 電子
Np 7p _x	$n = 7, l = 1, m = 1$	0.32490 hartree	0 電子
Np 7p _z	$n = 7, l = 1, m = 0$	0.32554 hartree	0 電子

電子配置は 5f⁶6d⁰7s² となったが、5f 軌道、6d 軌道、7s 軌道のエネルギー固有値に有意の差はほとんど見られない。

原子構造計算プログラム DIRACFG でネプツニウムの電子配置を 5f⁶6d²7s², 5f⁴6d¹7s², 5f⁵6d⁰7s² の 3 通りに設定してそれぞれ計算（非相対論，非スピン分極）を行った。

【Np, 5f⁶6d²7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***				
N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.495199	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.490844	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.647423	6.00000
3.0	0.0	0.0	-166.196236	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.921259	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.631352	10.00000
4.0	0.0	0.0	-42.265584	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.501043	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.587665	10.00000

4.0	3.0	0.0	-16.216891	14.00000
5.0	0.0	0.0	-9.374551	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.512700	6.00000
5.0	2.0	0.0	-4.245721	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.539597	3.00000
6.0	0.0	0.0	-1.429075	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.893020	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.149467	2.00000
7.0	0.0	0.0	-0.115333	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.036555	0.00000

【Np, 5f⁴6d¹7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.292280	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.275183	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.434580	6.00000
3.0	0.0	0.0	-165.967685	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.693133	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.404349	10.00000
4.0	0.0	0.0	-42.043517	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.279022	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.365503	10.00000
4.0	3.0	0.0	-15.992751	14.00000
5.0	0.0	0.0	-9.167463	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.308888	6.00000
5.0	2.0	0.0	-4.051783	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.390159	4.00000
6.0	0.0	0.0	-1.334253	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.815242	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.115735	1.00000
7.0	0.0	0.0	-0.108317	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.034975	0.00000

【Np, 5f⁵6d⁰7s²】

*** ORBITAL EIGENVALUE***

N	L	J	ENERGY	OCCUP.
1.0	0.0	0.0	-3774.099067	2.00000
2.0	0.0	0.0	-656.070876	2.00000
2.0	1.0	0.0	-635.232660	6.00000
3.0	0.0	0.0	-165.752488	2.00000
3.0	1.0	0.0	-155.478318	6.00000
3.0	2.0	0.0	-136.190497	10.00000
4.0	0.0	0.0	-41.833012	2.00000
4.0	1.0	0.0	-37.068555	6.00000
4.0	2.0	0.0	-28.154922	10.00000
4.0	3.0	0.0	-15.780591	14.00000
5.0	0.0	0.0	-8.967629	2.00000
5.0	1.0	0.0	-7.111712	6.00000
5.0	2.0	0.0	-3.862861	10.00000
5.0	3.0	0.0	-0.243889	5.00000
6.0	0.0	0.0	-1.233434	2.00000
6.0	1.0	0.0	-0.731429	6.00000
6.0	2.0	0.0	-0.079627	0.00000
7.0	0.0	0.0	-0.098393	2.00000
7.0	1.0	0.0	-0.032082	0.00000

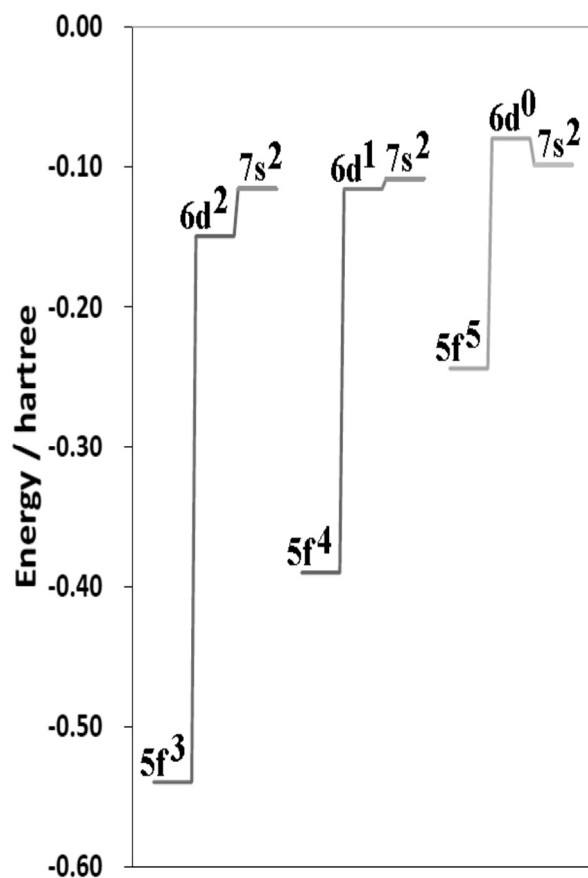


図4. ネプツニウムの3種類の電子配置

図 4 に、 $5f^36d^27s^2$ 、 $5f^46d^17s^2$ 、 $5f^56d^07s^2$ の計算結果（縦軸は原子軌道のエネルギー固有値）を示す。

$5f^36d^27s^2$ の電子配置で計算したネプツニウム孤立原子（単原子）の電子状態において、3 個の電子が入った $5f$ 原子軌道($n=5, l=3$)のエネルギー固有値 (-0.539597 hartree) は、2 個の電子が入った $6d$ 原子軌道($n=6, l=2$)のエネルギー固有値 (-0.149467 hartree) より明らかに値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席のある $5f$ 原子軌道の方が、2 電子が入っている $6d$ 原子軌道より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある ($6d$ 電子の少なくとも 1 個が $5f$ に入っていく可能性の是非を検討すべき) ことが分かる。2 個の電子が入っている $7s$ 原子軌道($n=7, l=0$)のエネルギー固有値 (-0.115333 hartree) は $6d$ 原子軌道より外殻側におり、この電子配置も不適当な可能性がある ($7s$ 電子の少なくとも 1 個が $6d$ に入っていく可能性の是非を検討すべき) ことが分かる。

$5f^46d^17s^2$ では、4 個の電子が入った $5f$ の固有値 (-0.390159 hartree) は、1 個の電子が入った $6d$ の固有値 (-0.115735 hartree) より値が小さく、内殻側に入り込んでいる。空席がある $5f$ の方が、1 電子が入っている $6d$ より内殻側におり、この電子配置は不適当な可能性がある ($6d$ 電子 1 個が $5f$ に入っていく可能性の是非を検討すべき) ことが分かる。 $7s$ の固有値 (-0.108317 hartree) は $6d$ の固有値とほとんど有意の差はないと思われる。もし有意と見なした場合は、僅かに $7s$ の方が $6d$ より外殻側におり、この電子配置は不適当な可能性が生じる ($7s$ 電子の少なくとも 1 個が $6d$ に入っていく可能性の是非を検討すべき) という解釈になる。

$5f^56d^07s^2$ では、電子が入っていない $6d$ (-0.079627 hartree) に比べ、電子が 5 個入っている $5f$ (-0.243889 hartree) と電子が 2 個入っている $7s$ (-0.098393 hartree) は、共に内殻側におり、この電子配置は妥当である ($7s$ には 2 電子が入るものと仮定して)。

以上の検討により、nonrel で採用されている電子配置 $5f^56d^07s^2$ は妥当である。

nonrel (表 1) で文献[30]と異なる電子配置を取っている元素は ${}^{24}\text{Ni}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{58}\text{Ce}$, ${}^{93}\text{Np}$ の 4 元素であった。DIRACFG による検討の結果, ${}^{24}\text{Ni}$, ${}^{58}\text{Ce}$, ${}^{93}\text{Np}$ は現状の nonrel の電子配置が妥当であり修正は不要, ${}^{46}\text{Pd}$ のみ nonrel の電子配置($4d^95s^1$)を文献[30]の電子配置($4d^{10}5s^0$)に修正する必要があると判断した。

原子番号 95 番(${}^{95}\text{Am}$)以降の元素については nonrel にデータがないため、新規に追加した。 ${}^{95}\text{Am} \sim {}^{104}\text{Rf}$ は文献[30]の電子配置を採用した。 ${}^{105}\text{Db} \sim {}^{118}\text{Uuo}$ は文献[31]の電子配置を採用した。原子番号 119 番のウンウンエンニウム(Ununennium, ${}^{119}\text{Uue}$, E119)から 172 番のウンセプトビウム(Unseptbium, ${}^{172}\text{Usb}$, E172)までは文献[32]の電子配置を採用した。

5. 最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) の検討

現在の nonrel (表 1) では、rn は ${}^1\text{H} \sim {}^{18}\text{Ar}$ が $20a_0$, ${}^{19}\text{K} \sim {}^{36}\text{Kr}$ が $30a_0$ と設定されている。 ${}^{37}\text{Rb} \sim {}^{94}\text{Pu}$ ではほとんどの元素が $40a_0$ であるものの、 ${}^{42}\text{Mo}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{49}\text{In}$, ${}^{53}\text{I}$, ${}^{57}\text{La}$, ${}^{60}\text{Nd}$, ${}^{61}\text{Pm}$, ${}^{64}\text{Gd}$, ${}^{65}\text{Tb}$, ${}^{68}\text{Er}$, ${}^{69}\text{Tm}$, ${}^{72}\text{Hf}$, ${}^{75}\text{Re}$, ${}^{78}\text{Pt}$, ${}^{81}\text{Tl}$, ${}^{83}\text{Bi}$, ${}^{86}\text{Rn}$, ${}^{89}\text{Ac}$ の 18 元素は $30a_0$ と設定されている。

$[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}(\text{C}_{3v}$ 対称, 34 原子, 9 原子種, 33 原子軌道, 総電子数 276)の電子状態[14]を、 ${}^{42}\text{Mo}$ の rn を $10a_0$ から $100a_0$ まで $10a_0$ 刻みに変化させた場合について、それぞれ DV- $X\alpha$ 法で計算した (${}^{16}\text{S}$ の rn は $20a_0$, ${}^8\text{O}$ の rn は $20a_0$, ${}^1\text{H}$ の rn は $20a_0$ で固定)。DV- $X\alpha$ 法の入力ファイル F05 の作成にあたっては、通常配付版の MAKEF05 を使った場合 (変数 MSCF = SCCS) と、変数 MSCF を SCFS

とする MAKEF05SCFS[2]を使った場合, それぞれ計算を行った. サンプル点数は 1 原子あたり 500 点 [13]をとり, 17000 点とした. 計算結果の HOMO 45e と LUMO 46e のエネルギー固有値(eV), HOMO と LUMO のエネルギー差(eV, nm)を以下に示す (表 4).

なお, $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の *p*-トルエンスルホン酸(*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$)水溶液 (2 mol/L) 中における可視部吸収極大波長 λ_{max} (実験値) は 600 nm である[14].

表 4. $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の HOMO, LUMO エネルギー準位および HOMO-LUMO 間隔

rn(Mo) /a.u.	MSCF	M. O. eigenvalue /eV HOMO 45e (電子数 4)	M. O. eigenvalue /eV LUMO 46e (電子数 0)	HOMO-LUMO Gap /eV	HOMO-LUMO Gap /nm
10	SCCS	-17.03796	-14.73682	2.301	538.8
20	SCCS	-17.03624	-14.73488	2.301	538.7
30	SCCS	-17.03492	-14.73353	2.301	538.7
40	SCCS	-17.02391	-14.72196	2.302	538.6
50	SCCS	-17.01081	-14.70812	2.303	538.4
60	SCCS	-16.98435	-14.68119	2.303	538.3
70	SCCS	-16.94044	-14.63628	2.304	538.1
80	SCCS	-16.87846	-14.57236	2.306	537.6
90	SCCS	-16.79461	-14.48636	2.308	537.1
100	SCCS	-16.68542	-14.37427	2.311	536.5
10	SCFS	-12.68335	-10.46944	2.214	560.0
20	SCFS	-12.70092	-10.47425	2.227	556.8
30	SCFS	-12.64819	-10.42212	2.226	557.0
40	SCFS	-12.69025	-10.45112	2.239	553.7
50	SCFS	-12.61862	-10.36740	2.251	550.7
60	SCFS	-12.60413	-10.36399	2.240	553.5
70	SCFS	-12.62130	-10.38464	2.237	554.3
80	SCFS	-12.55958	-10.30080	2.259	548.9
90	SCFS	-12.49993	-10.25425	2.246	552.1
100	SCFS	-12.40684	-10.19497	2.212	560.5

通常配付版の MAKEF05 を使った場合 (変数 MSCF=SCCS) と, 変数 MSCF を SCFS とする MAKEF05SCFS[2]を使った場合では, HOMO や LUMO のエネルギー固有値に約 4 eV のシフトが見られる (MSCF=SCFS の方が約 4 eV 大きい). 最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) については値を大きくすると HOMO や LUMO のエネルギー固有値が僅かに大きくなっていく傾向が見られるが, エネルギー固有値(eV)で小数点以下 1 桁目の違いであり, HOMO と LUMO のエネルギー固有値の差で見ると有意の差はない. モリブデン原子の rn を 30a₀にした場合と 40a₀にした場合を比べて, 計算結果に有意の差があるとは言えず, ³⁷Rb, ³⁸Sr, ³⁹Y, ⁴⁰Zr, ⁴¹Nb, ⁴³Tc, ⁴⁴Ru, ⁴⁵Rh の rn を 40a₀として, ⁴²Mo の rn を 30a₀とする合理的な理由はないものと判断した.

以上の推察により, nonrel における rn は, 以下のように設定することにした.

${}^1\text{H}\sim{}^{18}\text{Ar} : 20a_0 (37.7945 \text{ \AA})$
 ${}^{19}\text{K}\sim{}^{36}\text{Kr} : 30a_0 (56.6918 \text{ \AA})$
 ${}^{37}\text{Rb}\sim{}^{118}\text{Uuo} : 40a_0 (75.5890 \text{ \AA})$
 ${}^{119}\text{Uue}\sim{}^{172}\text{Usb} : 50a_0 (94.4863 \text{ \AA})$

※Bohr radius $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, $a_0 = 0.52917721092(17) \times 10^{-10} \text{ m}$

6. 原子軌道のエネルギー固有値の初期値の検討

DV- $X\alpha$ 法のメインの入力ファイルは F05 である. ただしその形式がやや複雑なため, F01 を用意してプログラム MAKEF05 を実行すれば, 自動的に F05 を作成できるようになっている. 例として, eduDV で作成した水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}})$ の F01, およびその F01 から MAKEF05 で作成した F05 を以下に示す.

【水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}}$ 対称) の F01】

Z	NEQ	X	Y	Z
1	1	0.00000	0.00000	0.37070
1	1	0.00000	0.00000	-0.37070

NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
0	Unit	(0:angstrom 1:atomic)			
0	Spin	(0:non-spin 1:spin)			
0	M.P.	(0:No 1:Yes)			
20000	Sample Point (<100000, =0 autoset)				

【水素分子 $\text{H}_2(\text{D}_{\infty\text{h}}$ 対称) の F05】

```

8
MOLECULAR CALCULATION OF *****
SCCSQGRN      10 30020000 099999 0 2.50000 -2.00000 1
2 1 1 2 1 0 0 -3 0 0.1000000000D-05
1 1.0 1 1.0
2.00000 0 0 0.00000 0 0 0.00000 0 0 0.00000
0
H HFS ATOM CALC.
1 300 1
1.00000 0.70000 20.00000 32.00000 0.00000
1.0 0.0 -0.300000 1.00000
0
14
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
1 1 1 1
1 1 2 0 2 0 2 0 2 0
2 0 2 0
0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 0.7005200000D+00 1
0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 -0.7005200000D+00 1
0.7000000000D+00
0.0000000000D+00 0.0000000000D+00 0.0000000000D+00
0.5000000000D+00 0.1000000000D+01 0.1500000000D+01
0.1000000000D+01 0.1000000000D+01 0.1500000000D+01
1
1 100
0.00000 1.50000 -2.00000 0.00000 0.00000
1.0 0.0 -0.300000 1.00000
WELLSCCS
20000 0.3000000
0 0 0 0
AAAASCCS
20000 0.3000000
0 0 0 0

```

MAKEF05 が F05 を作成する時、原子軌道のエネルギー固有値の初期値は nonrel から読み取る。nonrel の水素原子の箇所には以下のように書いてある。

【nonrel の水素原子の箇所】

```
H  HFS ATOM CALC.
    1  300  1
    1.00000  0.97804  20.00000  32.00000  0.00000
    1.0  0.0  0.0  -0.30  1.0
```

nonrel の水素原子の箇所の 4 行目は 2F5.1, 5X, F12.6, F12.5 といった書式で読み込まれており, F12.6 の部分が原子軌道のエネルギー固有値 (単位: hartree) である。例えば現在の nonrel には、水素原子の 1s 軌道のエネルギー固有値は -0.30 hartree と書いてある。

$1H \sim 172\text{U}_{sb}$ の 172 種類の原子について、DIRACFG で各原子軌道のエネルギー固有値を計算して nonrel に書き込んだ。例えば水素原子の 1s 軌道のエネルギー固有値は -0.293028 hartree と算出される。これを反映して、nonrel の水素原子の箇所は以下のように書き換えた。

【nonrel の水素原子の箇所 (改訂版)】

```
H  HFS ATOM CALC.
    1  300  1
    1.00000  0.97804  20.00000  32.00000  0.00000
    1.0  0.0  -0.293028  1.00000
```

5X の部分は非相対論版の DV- $X\alpha$ 法では読み込んでいない箇所なので、空白に置き換えた。

nonrel に書き込んだ $1H \sim 172\text{U}_{sb}$ の原子軌道のエネルギー固有値 (単位: hartree) について、横軸に原子番号、縦軸にエネルギー固有値を取ってグラフを作成した。図 5 (縦軸 0 ~ -10000 hartree) を見ると、原子番号 149 番のウンクアドエンニウム(Unquadennium, Uqe, E149)以降の元素では、1s 軌道の固有値が -9999 hartree となって一定になっている。これは、DIARCFG の計算結果では -10000 hartree より小さな値が出力されているものの (例えば、ウンクアドエンニウムの 1s は -10012.986951 hartree), nonrel のエネルギー固有値を書いておく箇所の書式が F12.6 であるため、-9999.000000 と記述している。

Fortran 77 では、read 文が F12.6 の書式であっても F12.5 で書かれている実数は読み込めるので、nonrel には、小数点位置を 1 カラム右にずらし、小数点以下 6 桁目を四捨五入して小数点以下は 5 桁とする、すなわち 149Uqe-1s では -10012.98695 と記述しておくことを検討したが、プログラム makef05 で nonrel の該当箇所を F12.6 で読み込んだ後、F05 ファイルに書き出す時の write 文が F12.6 の書式であるため、F05 に固有値を書き込む時にプログラム makef05 がエラーになることが分かった (マイナス記号に加えて整数部 5 桁の負の実数を F12.6 (マイナス記号に加えて整数部 4 桁) では書き出せない)。

なお、SCAT (DV- $X\alpha$ 分子軌道法の本体プログラム) はファイル F05 からこの部分を F12.6 で読み出しているが、ファイル F26 には F12.5 で書き出している。セルフコンシステントな繰り返し計算で SCAT は F26 を F05 に上書きコピーしてから計算を再開するため、初期値 (SCAT 実行前の F05) が F12.6 であっても、次に SCAT が実行されるときは F05 の該当箇所は F12.5 となっているため、ウンクアドエンニウム (149Uqe) 以降の原子番号の元素で 1s の固有値がマイナス記号に加えて整数部 5 桁となっても、1s の固有値は SCAT では正しく計算される。

nonrel に -9999.000000 と書いておけば、makef05 によって F05 には -9999.000000 と書きこまれる。SCAT は F05 を F05.in にコピーしてから F05 から -9999.000000 を読み込む。SCAT の計算結果が、例えば -10012.986951 であっても、F26 には -10012.98695 と書き出し、F26 を F05 に上書きコピーする。SCAT は F05 から -10012.98695 を読み込めるので、問題はない。

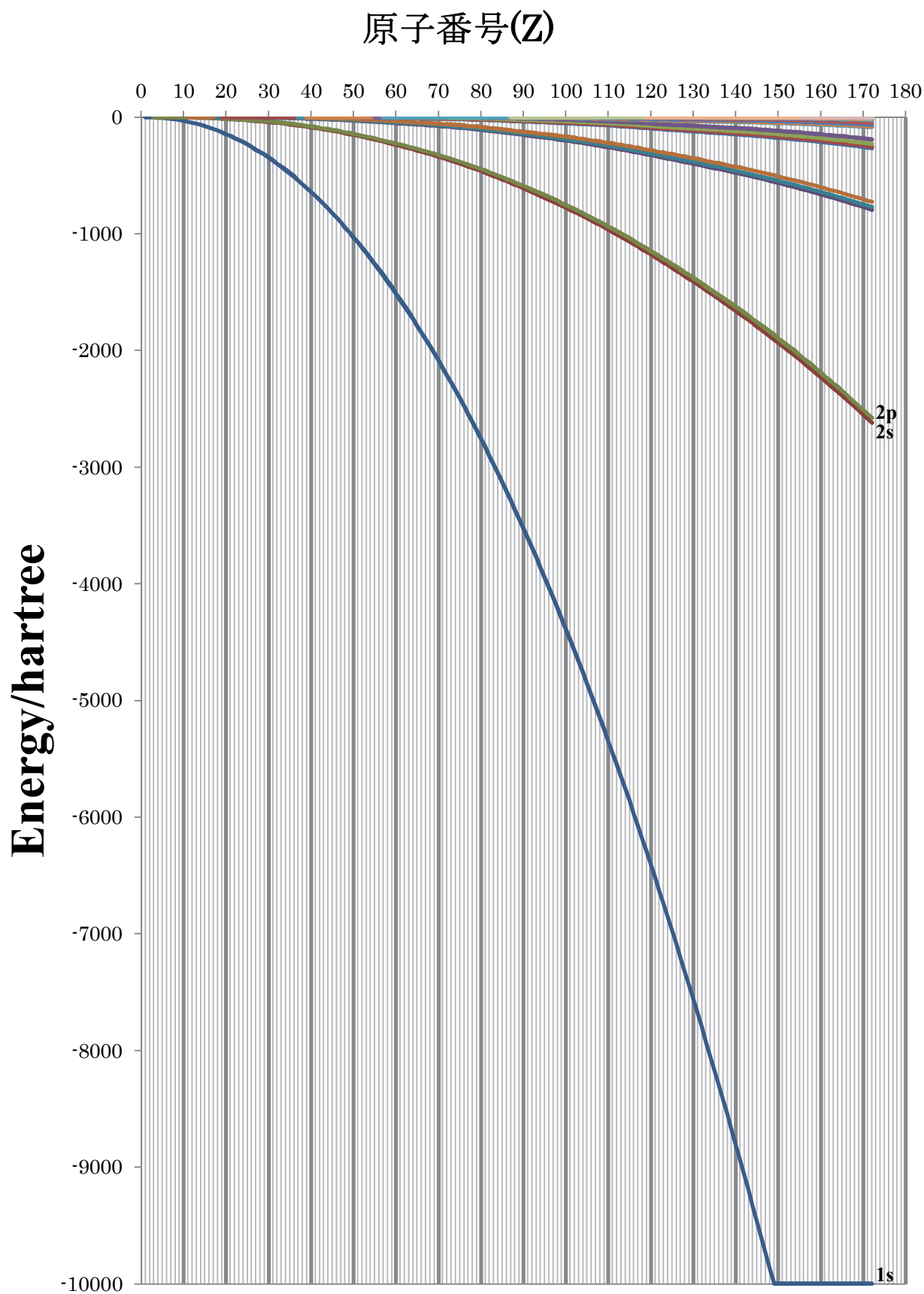


図 5. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

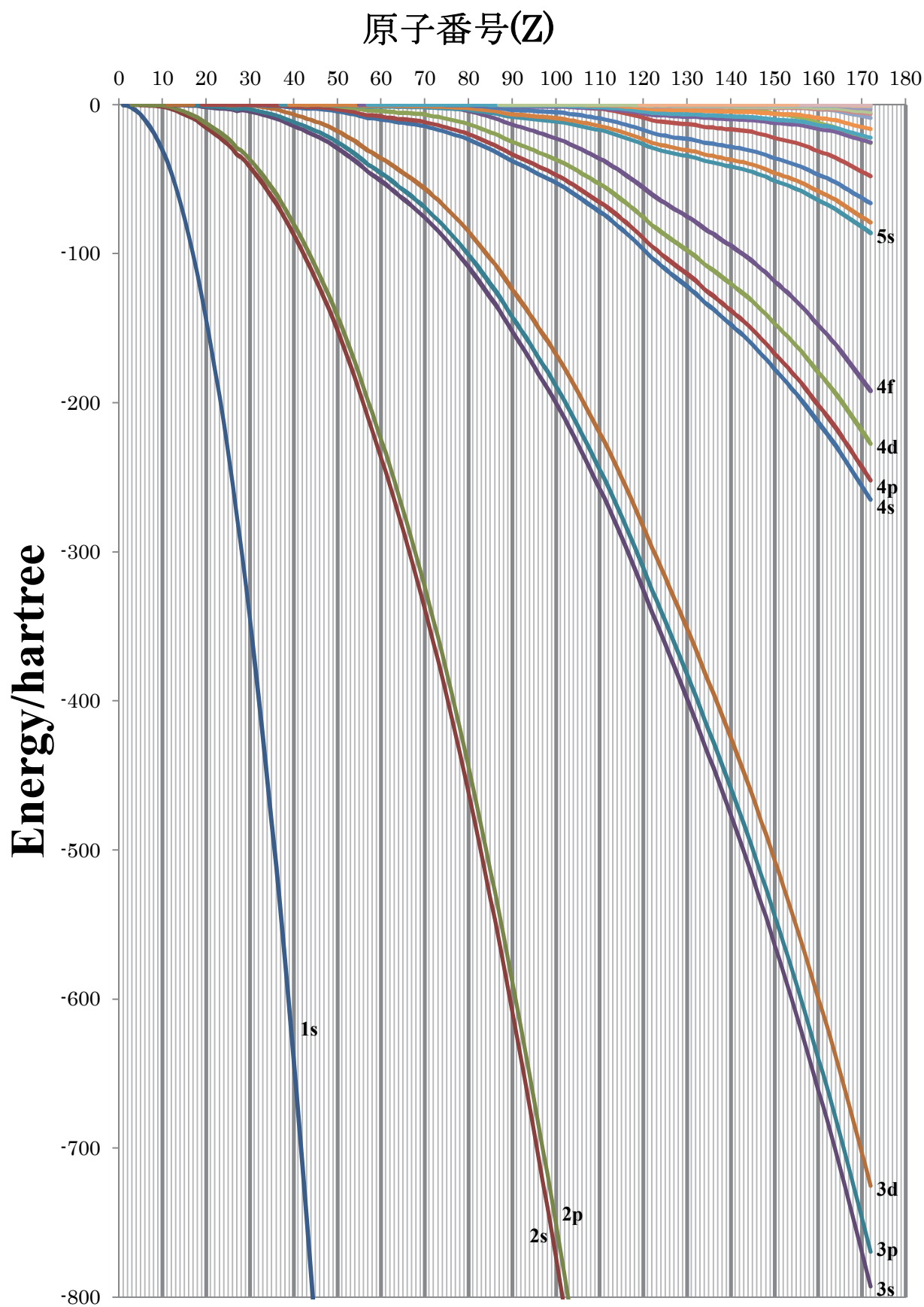


図6. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

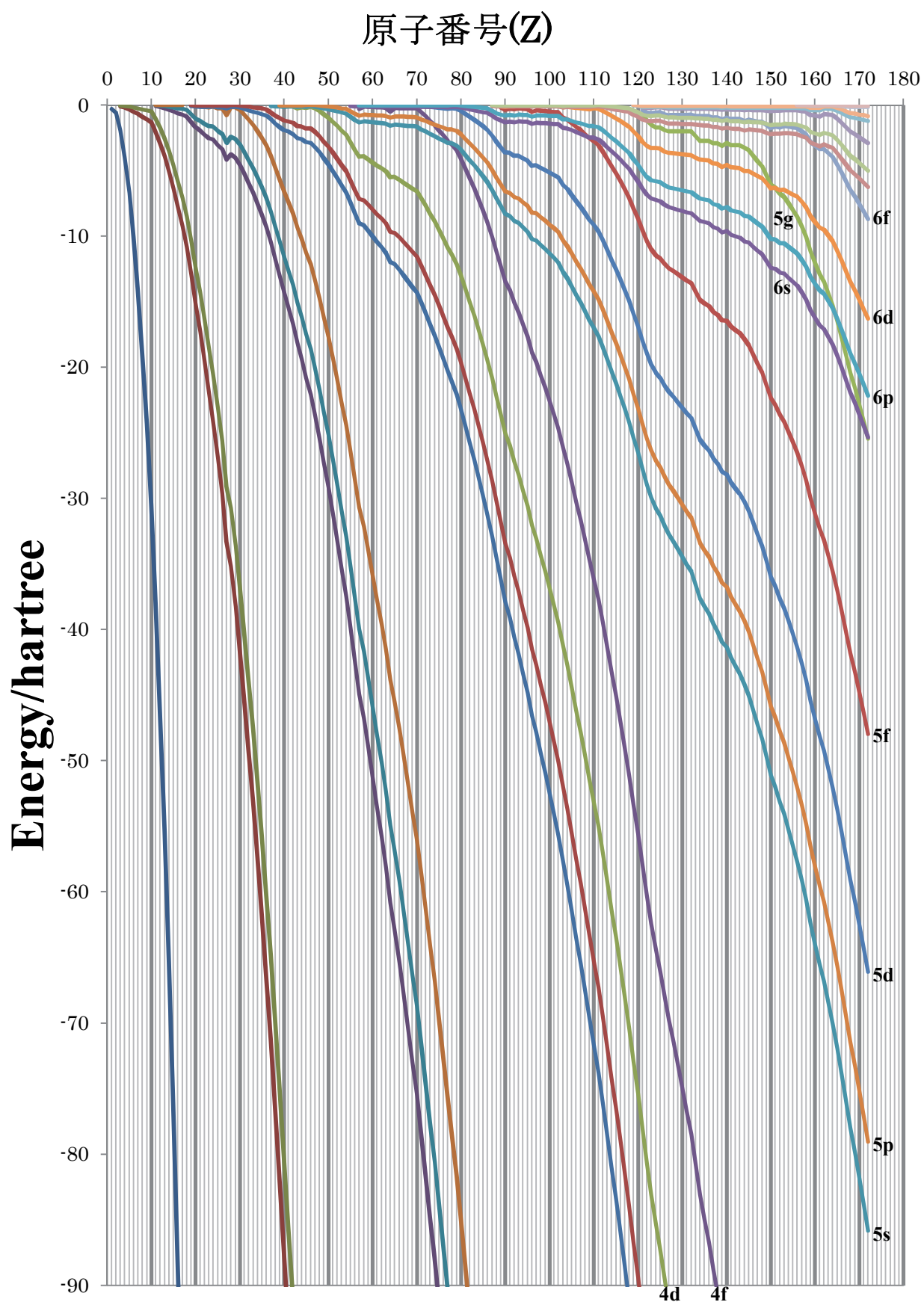


図 7. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した ${}^1\text{H} \sim {}^{172}\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

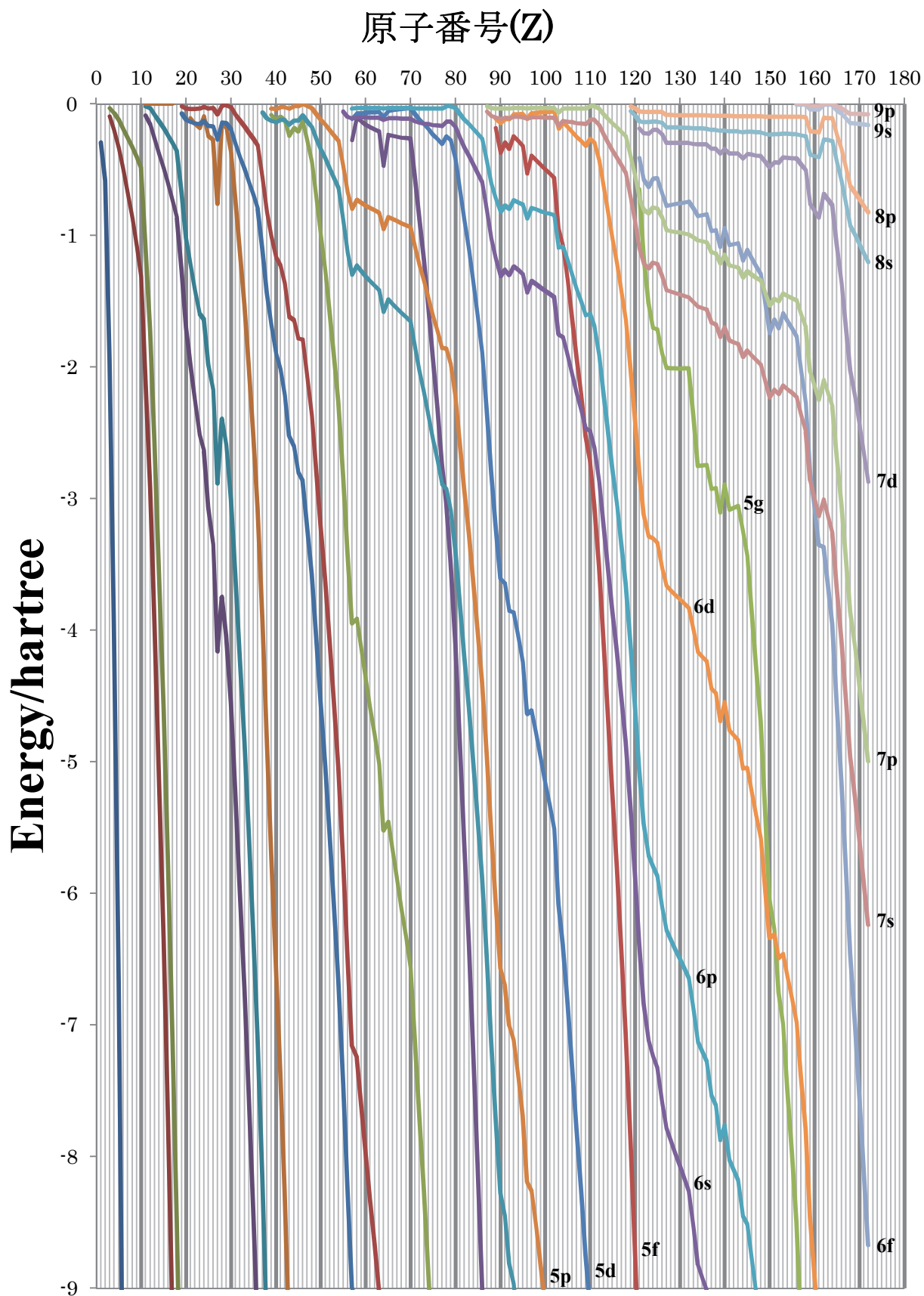


図 8. DIRACFG (非相対論, 非スピン分極) で計算した $1\text{H} \sim 172\text{U}$ の原子軌道のエネルギー固有値

図6 (縦軸 0~800 hartree) を見ると, M 殻の原子軌道(3s, 3p, 3d)や N 殻の原子軌道(4s, 4p, 4d, 4f) は, 原子番号が大きくなるにしたがってきれいに固有値が小さくなって内殻側に落ち込んでいる。

図7 (縦軸 0~90 hartree) を見ると, O 殻の原子軌道(5s, 5p, 5d, 5f, 5g)は, N 殻や P 殻の原子軌道と順序が入れ替わる箇所が散見される. 5s 軌道, 5p 軌道は, ランタノイド($_{57}\text{La}\sim_{71}\text{Lu}$)付近では 4f 軌道より内殻側にあるが, それ以降では外殻側に転じている. 5f 軌道はアクチノイド($_{89}\text{Ac}\sim_{103}\text{Lr}$)付近では 6s 軌道, 6p 軌道より外殻側にいるが, それ以降では内殻側に転じている. 5g 軌道は 6p 軌道, 6d 軌道と交差している。

図8 (縦軸 0~9 hartree) は, 価電子帯における原子軌道のエネルギー固有値の (原子番号の増加に伴う) 変化が見て取れる. 原子番号の増大に伴って追加していく原子軌道のグラフは, 大方, 0 hartree 付近から右肩下がりになっており, 妥当である. 0 hartree に張り付いて原子番号が増大しても固有値が下がっていかない原子軌道 (たぶん, 空軌道) は, 孤立原子の基底状態として計算に含める必要があるのか検討が必要と思われるが, そのような状況にある原子軌道は $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のみであった. 以下に $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のエネルギー固有値 (DIRACFG 計算結果) を示す (表5).

$_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 7 元素について, 空軌道である 3d 軌道 ($n=3, l=2$) を SCAT 計算に含めるべきか否か, DIRACFG によるエネルギー固有値の計算結果からは含めなくても良いと思われるが, DV- $X\alpha$ 法で長年 3d を含めて計算されている現状を鑑み, nonrel には 3d を含めることにした.

表5. $_{11}\text{Na}\sim_{17}\text{Cl}$ の 3d 軌道のエネルギー固有値

元素	n	l	固有値/hr	電子数
$_{11}\text{Na}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{12}\text{Mg}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{13}\text{Al}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{14}\text{Si}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{15}\text{P}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{16}\text{S}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000
$_{17}\text{Cl}$	3.0	2.0	-0.000010	0.00000

7. DV- $X\alpha$ 分子軌道法計算に含める原子軌道数について

DV- $X\alpha$ 分子軌道法計算で, 各原子種でどこまでの空軌道 (原子基底関数) を計算に含めるかは, 計算目的によって人間が判断することである. 例えば励起状態の計算 (Slater Transition State[33]) をするにあたって, 空軌道の精度を上げるために, 通常よりも外側の原子基底関数を計算に含めることがある.

nonrel の情報はデフォルト値 (初期値) であるから, 必要最低限の原子軌道関数を記述しておけば良いものと思われるが, 現在の nonrel ではある程度, 電子の入っていない空の原子軌道 (原子基底関数) が書かれている (表1). 例えば硫黄の箇所は以下のようにになっている.

【nonrel の硫黄原子の箇所】

```
S  HFS  ATOM  CALC.
   1    300    6
16.00000  0.73115 20.00000 32.00000  0.00000
1.0  0.0  0.0 -79.00    2.0
2.0  0.0  0.0 -8.20     2.0
2.0  1.0  0.0 -6.30     6.0
3.0  0.0  0.0 -0.90     2.0
3.0  1.0  0.0 -0.30     4.0
3.0  2.0  0.0 -0.30     0.0
```

しかし文献[30]によると, 硫黄原子の電子配置 (基底状態) は, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ である. すなわち, 電子が入っていない空軌道である硫黄の 3d 軌道が nonrel には含まれている.

空軌道については, $_{1}\text{H}\sim_{94}\text{Pu}$ は現在の nonrel の記述をそのまま踏襲し, $_{95}\text{Am}\sim_{172}\text{U}_{\text{sb}}$ については原子番号の順で元素の電子配置を俯瞰したときに, 電子が入ったり出たりしている原子軌道は空軌道であっても計算に含めることにした ($_{93}\text{Am}\sim_{118}\text{U}_{\text{uo}}$: 表6, $_{119}\text{U}_{\text{ue}}\sim_{172}\text{U}_{\text{sb}}$: 表7).

表6. 改訂版 nonrel で採用した ${}_{93}\text{Am} \sim {}_{118}\text{Uuo}$ の電子配置および rn

zn	元素	[Rn]	5f	6d	7s	7p	rn
095	Am	[Rn]	$5f^7$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
096	Cm	[Rn]	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$	$7p^0$	40
097	Bk	[Rn]	$5f^9$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
098	Cf	[Rn]	$5f^{10}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
099	Es	[Rn]	$5f^{11}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
100	Fm	[Rn]	$5f^{12}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
101	Md	[Rn]	$5f^{13}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
102	No	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^0$	40
103	Lr	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^0$	$7s^2$	$7p^1$	40
104	Rf	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^2$	$7s^2$	$7p^0$	40
105	Db	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^3$	$7s^2$	$7p^0$	40
106	Sg	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^4$	$7s^2$	$7p^0$	40
107	Bh	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^5$	$7s^2$	$7p^0$	40
108	Hs	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^6$	$7s^2$	$7p^0$	40
109	Mt	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^7$	$7s^2$	$7p^0$	40
110	Ds	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^9$	$7s^1$	$7p^0$	40
111	Rg	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^1$	$7p^0$	40
112	Cn	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^0$	40
113	Uut	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^1$	40
114	Fl	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^2$	40
115	Uup	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^3$	40
116	Lv	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^4$	40
117	Uus	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^5$	40
118	Uuo	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7s^2$	$7p^6$	40

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

表7. 改訂版 nonrel で採用した ${}_{119}\text{Uue} \sim {}_{172}\text{Uub}$ の電子配置および rn

zn	元素	[Uuo]	5g	6f	7d	8s	8p	9s	9p	rn
119	Uue	[Uuo]				$8s^1$	$8p^0$			50
120	Ubn	[Uuo]				$8s^2$	$8p^0$			50
121	Ubu	[Uuo]	$5g^0$	$6f^0$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^1$			50
122	Ubb	[Uuo]	$5g^0$	$6f^0$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^1$			50
123	Ubt	[Uuo]	$5g^0$	$6f^1$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^1$			50
124	Ubq	[Uuo]	$5g^0$	$6f^3$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^1$			50
125	Ubp	[Uuo]	$5g^1$	$6f^3$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^1$			50
126	Ubh	[Uuo]	$5g^2$	$6f^2$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^1$			50
127	Ubs	[Uuo]	$5g^3$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
128	Ubo	[Uuo]	$5g^4$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
129	Ube	[Uuo]	$5g^5$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
130	Utn	[Uuo]	$5g^6$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
131	Utu	[Uuo]	$5g^7$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
132	Utb	[Uuo]	$5g^8$	$6f^2$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
133	Utt	[Uuo]	$5g^8$	$6f^3$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
134	Utg	[Uuo]	$5g^8$	$6f^4$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
135	Utp	[Uuo]	$5g^9$	$6f^4$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
136	Uth	[Uuo]	$5g^{10}$	$6f^4$	$7d^0$	$8s^2$	$8p^2$			50
137	Uts	[Uuo]	$5g^{11}$	$6f^3$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^2$			50
138	Uto	[Uuo]	$5g^{12}$	$6f^3$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^2$			50
139	Ute	[Uuo]	$5g^{13}$	$6f^2$	$7d^2$	$8s^2$	$8p^2$			50
140	Uqn	[Uuo]	$5g^{14}$	$6f^3$	$7d^1$	$8s^2$	$8p^2$			50
141	Uqu	[Uuo]	$5g^{15}$	$6f^2$	$7d^2$	$8s^2$	$8p^2$			50
142	Uqb	[Uuo]	$5g^{16}$	$6f^2$	$7d^2$	$8s^2$	$8p^2$			50
143	Uqt	[Uuo]	$5g^{17}$	$6f^2$	$7d^2$	$8s^2$	$8p^2$			50

144	Uqq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹	7d ³	8s ²	8p ²			50
145	Uqp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ³	7d ²	8s ²	8p ²			50
146	Uqh	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁴	7d ²	8s ²	8p ²			50
147	Uqs	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁵	7d ²	8s ²	8p ²			50
148	Uqo	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ²	8s ²	8p ²			50
149	Uqe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ³	8s ²	8p ²			50
150	Upn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁶	7d ⁴	8s ²	8p ²			50
151	Upu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁸	7d ³	8s ²	8p ²			50
152	Upb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ⁹	7d ³	8s ²	8p ²			50
153	Upt	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹¹	7d ²	8s ²	8p ²			50
154	Upq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹²	7d ²	8s ²	8p ²			50
155	Upp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹³	7d ²	8s ²	8p ²			50
156	Uph	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ²	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
157	Ups	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ³	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
158	Upo	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁴	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
159	Upe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁴	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
160	Uhn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁵	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
161	Uhu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁶	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
162	Uhb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁸	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
163	Uht	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ⁹	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
164	Uhq	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ⁰	9p ⁰	50
165	Uhp	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ¹	9p ⁰	50
166	Uhh	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ⁰	50
167	Uhs	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ¹	50
168	Uho	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ²	9s ²	9p ²	50
169	Uhe	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ³	9s ²	9p ²	50
170	Usn	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁴	9s ²	9p ²	50
171	Usu	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁵	9s ²	9p ²	50
172	Usb	[Uuo]	5g ¹⁸	6f ¹⁴	7d ¹⁰	8s ²	8p ⁶	9s ²	9p ²	50

※網掛けの箇所は、電子が入っていく原子軌道

8. 改訂版 nonrel の動作検証

改訂版 nonrel を使って、 $[\text{Mo}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (C_{3v} 対称, 34 原子, 9 原子種, 33 原子軌道, 総電子数 276) の電子状態[14]を DV- $X\alpha$ 法で計算した. 比較のため, 改定前の nonrel を使った計算も併せて, それぞれの計算の収束状況 (表 8) および HOMO, LUMO のエネルギー固有値, HOMO と LUMO のエネルギー差 (表 9) を以下に示す.

表 8. scat の各サイクルにおける電子の移動量 (MSCF = SCCS or SCFS, nonrel = old or new)

No.	SCCS (old)	SCCS (new)	SCFS (old)	SCFS (new)
1	25.61041	25.61063	28.18482	28.20549
2	9.20790	9.20841	6.93452	6.93276
3	6.17029	6.16778	6.88301	6.83110
4	2.97365	2.97236	3.07543	3.04293
5	3.37274	3.36978	4.49138	4.38945
6	1.84844	1.84636	2.78446	2.67312
7	2.14350	2.14013	2.85006	2.75528
8	1.36682	1.36420	2.15354	2.01891
9	1.56164	1.55796	2.14528	1.99661
10	1.15372	1.15023	1.84243	1.67029
11	1.25886	1.25492	1.79637	1.61289
12	1.04492	1.04090	1.65344	1.45181
13	0.85305	0.84992	1.23822	1.07353
14	0.49414	0.49207	0.80106	0.67020
15	0.33148	0.33026	0.37825	0.29674

16	0.19057	0.18997	0.14347	0.14492
17	0.13335	0.13313	0.07174	0.08517
18	0.07712	0.07682	0.04235	0.05631
19	0.05562	0.05545	0.02901	0.03410
20	0.03345	0.03332	0.02326	0.02859
21	0.02422	0.02416	0.01918	0.03943
22	0.01535	0.01530	0.01565	0.03277
23	0.01109	0.01106	0.01277	0.02232
24	0.00741	0.00738	0.01034	0.01963
25	0.00535	0.00534	0.00835	0.01450
26	0.00375	0.00374	0.00671	0.01258
27	0.00271	0.00271	0.00536	0.00989
28	0.00198	0.00198	0.00427	0.00816
29	0.00143	0.00143	0.00338	0.00647
30	0.00108	0.00108	0.00266	0.00519
31	0.00084	0.00085	0.00211	0.00418
32	0.00064	0.00064	0.00166	0.00328
33	0.00049	0.00050	0.00128	0.00259
34	0.00037	0.00037	0.00100	0.00202
35	0.00029	0.00028	0.00078	0.00162
36	0.00022	0.00021	0.00060	0.00125
37	0.00017	0.00016	0.00048	0.00102
38	0.00013	0.00012	0.00037	0.00079
39	0.00010	0.00009	0.00029	0.00062
40	0.00008	0.00007	0.00023	0.00049
41	0.00011	0.00011	0.00021	0.00042
42	0.00008		0.00018	0.00031
43			0.00013	0.00025
44			0.00011	0.00018
45			0.00009	0.00015
46			0.00007	0.00012
47				0.00010
48				0.00008
49				0.00006
50				0.00005
51				0.00009

表9. HOMO, LUMO, HOMO-LUMO (MSCF = SCCS or SCFS, nonrel = old or new)

MSCF	nonrel	M. O. eigenvalue /eV HOMO 45e (電子数 4)	M. O. eigenvalue /eV LUMO 46e (電子数 0)	HOMO-LUMO Gap /eV	HOMO-LUMO Gap /nm
SCCS	old	-17.03492	-14.73353	2.301	538.7
SCCS	new	-17.02391	-14.72196	2.302	538.6
SCFS	old	-12.64819	-10.42212	2.226	557.0
SCFS	new	-12.69023	-10.45111	2.239	553.7

従来の nonrel と改訂版の nonrel で収束状況, 計算結果が僅かに異なっているが, これは主にモリブデン原子の最大 mesh 点距離 (原子単位, 変数名 rn) を 30a₀ から 40a₀ に変更した影響 (表4) である.

従来の nonrel には ¹H~⁹⁴Pu の原子データが書かれていたが, 改訂版 nonrel には, ⁹⁵Am~¹⁷²U_{sb} の原子データを追加した. ここでは六臭化シーボーギウム SgBr₆ を例にとり, SCAT が正常動作するかどうか検証した. “*Ab initio* all-electron fully relativistic Dirac-Fock self-consistent field calculations for molecules of superheavy elements: Seaborgium hexabromide” [34]によると, SgBr₆ の Sg - Br 原子間距離は, 非相対論計算で 2.59 Å と予想されている (相対論計算では 2.52 Å).

eduDV で SgBr₆ の F01 および F25 を作成し, プログラム makef05 で F05 を作成した.

00000000

20

1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
1	1	2	0	3	0	0	3	0	0		
1	1	2	0	3	0	0	3	0	0		
0.0000000000D+00				0.0000000000D+00				0.0000000000D+00		1	
0.4894390000D+01				0.0000000000D+00				0.0000000000D+00		2	
-0.4894390000D+01				0.0000000000D+00				0.0000000000D+00		2	
0.0000000000D+00				0.4894390000D+01				0.0000000000D+00		2	
0.0000000000D+00				-0.4894390000D+01				0.0000000000D+00		2	
0.0000000000D+00				0.0000000000D+00				0.4894390000D+01		2	
0.0000000000D+00				0.0000000000D+00				-0.4894390000D+01		2	
0.7000000000D+00											
0.0000000000D+00				0.0000000000D+00				0.0000000000D+00			
0.2111019979D+00				0.1000000000D+01				0.5000000000D+00			
0.3425849982D+00				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			
0.4740679986D+00				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			
0.6055509989D+00				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			
0.7370339993D+00				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			
0.8685169996D+00				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			
0.1000000000D+01				0.1000000000D+01				0.3000000000D+01			

1 1
19 100

0.00000	3.00000	-2.00000	0.00000	0.00000	
1.0 0.0	-4952.626596		2.00000		
2.0 0.0	-884.411019		2.00000		
2.0 1.0	-860.093930		6.00000		
3.0 0.0	-233.556379		2.00000		
3.0 1.0	-221.193614		6.00000		
3.0 2.0	-197.954950		10.00000		
4.0 0.0	-63.449387		2.00000		
4.0 1.0	-57.439971		6.00000		
4.0 2.0	-46.118847		10.00000		
4.0 3.0	-30.192266		14.00000		
5.0 0.0	-14.443542		2.00000		
5.0 1.0	-11.896507		6.00000		
5.0 2.0	-7.303396		10.00000		
5.0 3.0	-1.623829		14.00000		
6.0 0.0	-2.054265		2.00000		
6.0 1.0	-1.297322		6.00000		
6.0 2.0	-0.211228		0.00000		
7.0 0.0	-0.139903		0.00000		
7.0 1.0	-0.037140		0.00000		

8 100

0.00000	2.50000	-2.00000	0.00000	0.00000	
1.0 0.0	-480.606137		2.00000		
2.0 0.0	-61.781882		2.00000		
2.0 1.0	-55.760944		6.00000		
3.0 0.0	-8.401051		2.00000		
3.0 1.0	-6.289761		6.00000		
3.0 2.0	-2.507241		10.00000		
4.0 0.0	-0.688346		2.00000		
4.0 1.0	-0.263765		6.00000		

WELLSCCS

99999	0.1000000			
0	0	0	0	

AAAASCCS

99999	0.1000000			
0	0	0	0	

MSCF = SCCS, 原子数 7, 原子種数 2, 原子軌道数 27, 総電子数 316, サンプル点数 100000, SCAT 計算

を実行したところ、79 サイクルで収束した。計算結果を以下に示す。

【SgBr₆ の f08e】 (O_h 対称軌道使用)

*** M.O. EIGENVALUE					
		(RY)	(HR)	(EV)	
1	1 a1g	-9903.45878	-4951.72939	-134721.99859	2.00000
2	2 a1g	-1767.89393	-883.94696	-24049.59806	2.00000
3	1 t1u	-1718.97222	-859.48611	-23384.09018	6.00000
6	3 a1g	-960.73788	-480.36894	-13069.42656	2.00000
7	2 t1u	-960.73788	-480.36894	-13069.42656	6.00000
10	1 eg	-960.73788	-480.36894	-13069.42655	4.00000
12	4 a1g	-466.56885	-233.28442	-6346.98331	2.00000
13	3 t1u	-441.77985	-220.88993	-6009.76546	6.00000
16	1 t2g	-395.30618	-197.65309	-5377.55943	6.00000
19	2 eg	-395.30617	-197.65309	-5377.55941	4.00000
21	5 a1g	-126.48883	-63.24442	-1720.69465	2.00000
22	6 a1g	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	2.00000
23	4 t1u	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	6.00000
26	3 eg	-123.10922	-61.55461	-1674.71998	4.00000
28	5 t1u	-114.45443	-57.22722	-1556.98430	6.00000
31	7 a1g	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	2.00000
32	6 t1u	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	6.00000
35	4 eg	-111.06311	-55.53155	-1510.85031	4.00000
37	7 t1u	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
40	2 t2g	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
43	1 t2u	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
46	1 t1g	-111.06299	-55.53149	-1510.84868	6.00000
49	3 t2g	-91.81840	-45.90920	-1249.05439	6.00000
52	5 eg	-91.81840	-45.90920	-1249.05433	4.00000
54	1 a2u	-59.97820	-29.98910	-815.91520	2.00000
55	2 t2u	-59.97819	-29.98910	-815.91515	6.00000
58	8 t1u	-59.97816	-29.98908	-815.91464	6.00000
61	8 a1g	-28.53358	-14.26679	-388.15741	2.00000
62	9 t1u	-23.43678	-11.71839	-318.82299	6.00000
65	9 a1g	-16.36613	-8.18307	-222.63714	2.00000
66	10 t1u	-16.36613	-8.18307	-222.63714	6.00000
69	6 eg	-16.36613	-8.18307	-222.63714	4.00000
71	7 eg	-14.25624	-7.12812	-193.93513	4.00000
73	4 t2g	-14.25618	-7.12809	-193.93434	6.00000
76	10 a1g	-12.14563	-6.07281	-165.22342	2.00000
77	11 t1u	-12.14563	-6.07281	-165.22342	6.00000
80	8 eg	-12.14563	-6.07281	-165.22342	4.00000
82	5 t2g	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
85	12 t1u	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
88	3 t2u	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
91	2 t1g	-12.14329	-6.07165	-165.19164	6.00000
94	11 a1g	-4.58472	-2.29236	-62.36836	2.00000
95	13 t1u	-4.58469	-2.29235	-62.36797	6.00000
98	9 eg	-4.58469	-2.29234	-62.36791	4.00000
100	6 t2g	-4.58376	-2.29188	-62.35526	6.00000
103	14 t1u	-4.58375	-2.29187	-62.35517	6.00000
106	4 t2u	-4.58375	-2.29187	-62.35512	6.00000
109	3 t1g	-4.58374	-2.29187	-62.35503	6.00000
112	10 eg	-4.58186	-2.29093	-62.32951	4.00000
114	5 t2u	-4.58186	-2.29093	-62.32948	6.00000
117	2 a2u	-4.58186	-2.29093	-62.32946	2.00000
118	7 t2g	-4.58186	-2.29093	-62.32943	6.00000
121	1 a2g	-4.58186	-2.29093	-62.32942	2.00000
122	1 eu	-4.58186	-2.29093	-62.32942	4.00000
124	12 a1g	-3.81468	-1.90734	-51.89313	2.00000
125	15 t1u	-2.91181	-1.45591	-39.61091	6.00000
128	6 t2u	-2.91140	-1.45570	-39.60536	6.00000
131	3 a2u	-2.91116	-1.45558	-39.60205	2.00000

132	16	t1u	-2.32533	-1.16266	-31.63263	6.00000
135	13	a1g	-1.13871	-0.56935	-15.49045	2.00000
136	11	eg	-1.11591	-0.55795	-15.18031	4.00000
138	17	t1u	-1.10081	-0.55040	-14.97489	6.00000
141	12	eg	-0.44221	-0.22111	-6.01564	4.00000
143	14	a1g	-0.41038	-0.20519	-5.58267	2.00000
144	8	t2g	-0.37983	-0.18992	-5.16707	6.00000
147	18	t1u	-0.32567	-0.16284	-4.43029	6.00000
150	7	t2u	-0.24667	-0.12333	-3.35555	6.00000
153	19	t1u	-0.23269	-0.11634	-3.16535	6.00000
156	4	t1g	-0.22015	-0.11007	-2.99478	6.00000
159	9	t2g	-0.07935	-0.03968	-1.07946	0.00000
162	13	eg	0.16741	0.08371	2.27740	0.00000
164	15	a1g	0.61962	0.30981	8.42899	0.00000
165	20	t1u	0.81096	0.40548	11.03191	0.00000

【SgBr₆の i08】(O_h 対称軌道使用)

EFFECTIVE CHARGE

LO			NET CHARGE
1	Sg	105.53632	0.46368
2	Br	35.07728	-0.07728

【SgBr₆の bn8】(O_h 対称軌道使用)

BOND OVERLAP POPULATION BETWEEN ATOMS

	(1 Sg)	(2 Br)	(3 Br)	(4 Br)	(5 Br)	(6 Br)	(7 Br)
(1)	103.9454						
(2)	2.2311	115.8176					
(3)	0.0000	0.0000	0.0000				
(4)	0.9508	-0.0508	0.0000	93.1059			
(5)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
(6)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
(7)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

【SgBr₆の f08e.hlgap】(O_h 対称軌道使用)

*** HOMO - LUMO GAP ***

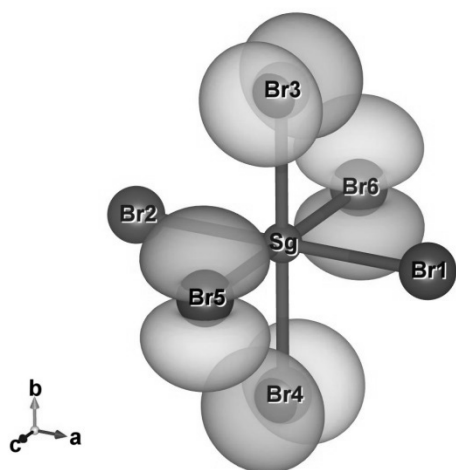
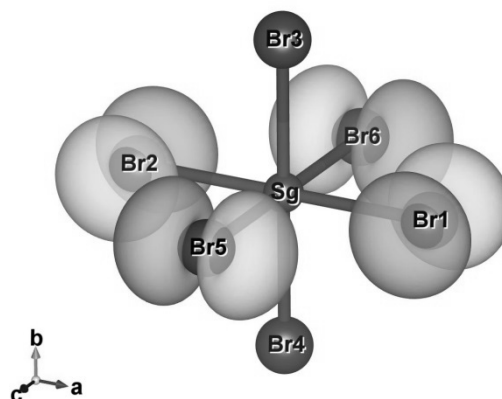
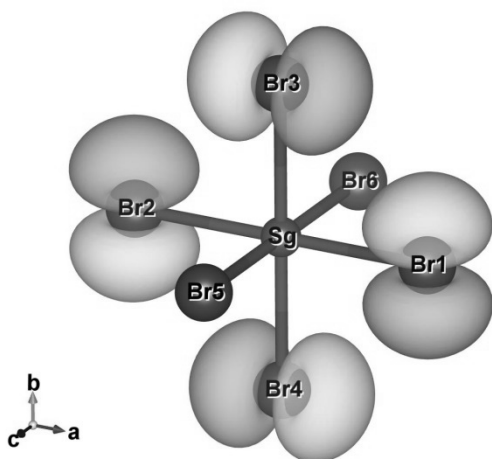
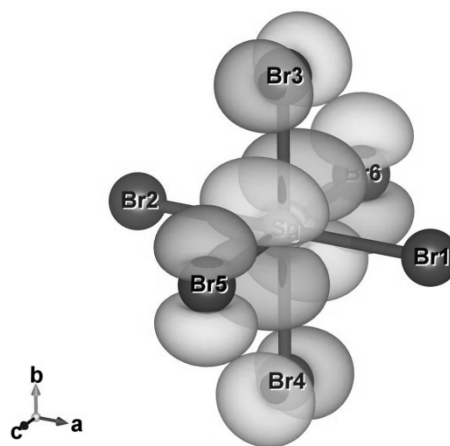
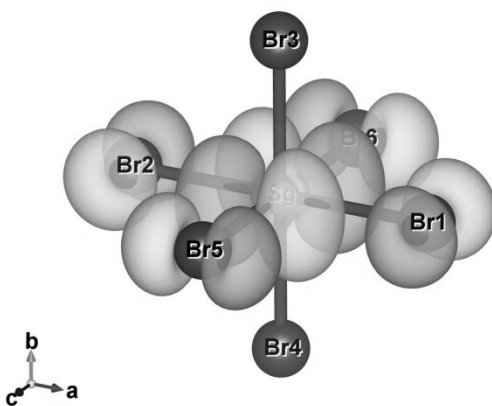
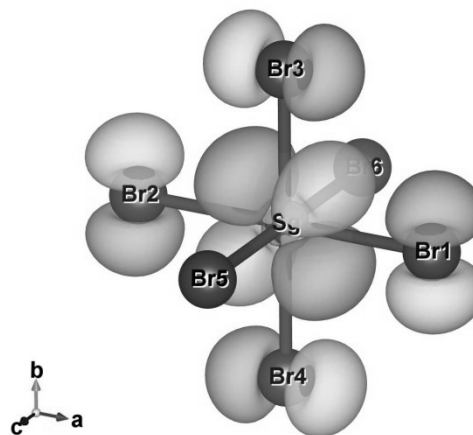
		[eV]	No.Electron
*** LUMO	9 t2g	-1.07946	0.0
*** HOMO	4 t1g	-2.99478	6.0

*** f r o m ***	==>	*** t o ***	[eV]	[cm-1]	[nm]
4 t1g	==>	9 t2g	1.915	15448.1	647.3

【SgBr₆の f08e.prests】(O_h 対称軌道使用)

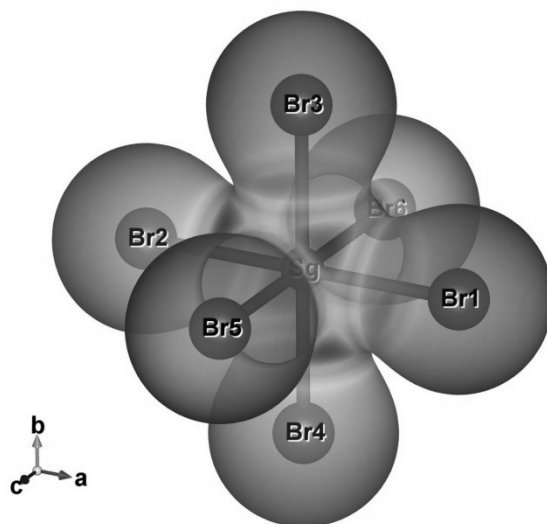
Transition Energy is greater than (or equal) 200.000[nm]

*** f r o m ***	==>	*** t o ***	[eV]	[cm-1]	[nm]
4 t1g	==>	9 t2g	1.915	15448.1	647.3
19 t1u	==>	9 t2g	2.086	16823.8	594.4
7 t2u	==>	9 t2g	2.276	18357.9	544.7
18 t1u	==>	9 t2g	3.351	27026.3	370.0
8 t2g	==>	9 t2g	4.088	32968.8	303.3
14 a1g	==>	9 t2g	4.503	36320.8	275.3
12 eg	==>	9 t2g	4.936	39813.0	251.2
4 t1g	==>	13 eg	5.272	42523.0	235.2
19 t1u	==>	13 eg	5.443	43898.7	227.8
7 t2u	==>	13 eg	5.633	45432.8	220.1

【 SgBr_6 の HOMO($4t_{1g}$) と LUMO($9t_{2g}$)】 (O_h 対称軌道使用) $4t_{1g}(1)$  $4t_{1g}(2)$  $4t_{1g}(3)$  $9t_{2g}(1)$  $9t_{2g}(2)$  $9t_{2g}(3)$

f08e は分子軌道のエネルギー準位表である. $1a_{1g}$ は $Sg-1s$ が 100%であった. そのエネルギー固有値は-4951.72939 hartree と算出されており, これは改訂版 nonrel に書き込んだ $Sg-1s$ のエネルギー固有値-4952.626596 hartree とほとんど差がなく, 改訂版 nonrel の初期値が妥当であると確認できた.

マリケンのポピュレーション解析(i08)によると, シーボーギウムの純電荷は+0.46368, 臭素の純電荷は-0.07728 であった. 静電ポテンシャルマップを見ると, 臭素原子は真っ赤であり, シーボーギウムの電子が臭素に移動していることが分かる.



SgBr₆ の静電ポテンシャルマップ

HOMO($4t_{1g}$)と LUMO($9t_{2g}$)のエネルギー固有値の差 (f08e.hlgap) を見ると, 1.915 eV となった. これは吸収極大波長に換算すると 647.3 nm である.

その他の占有軌道-空軌道のエネルギー差 (f08e.prests) も併せて見ると, 544 nm~648 nm の範囲に 3 種類の占有軌道-空軌道の組み合わせがあった ($4t_{1g} \rightarrow 9t_{2g}$, $19t_{1u} \rightarrow 9t_{2g}$, $7t_{2u} \rightarrow 9t_{2g}$).

HOMO($4t_{1g}$)と LUMO($9t_{2g}$)を三次元可視化してみると, HOMO($4t_{1g}$)は配位子である臭素の 4p 軌道が 100%であった (三重縮退している分子軌道なので, 図は 3 つある). LUMO($9t_{2g}$)はシーボーギウムの 6d 軌道が 62.76%, 臭素の 4p 軌道が 37.24%であった (三重縮退している分子軌道なので, 図は 3 つある).

このことから, HOMO($4t_{1g}$)から LUMO($9t_{2g}$)への遷移を考えるならば, 配位子から金属への電荷移動遷移, すなわち LMCT 遷移(Ligand to Metal Charge Transfer Transition)であることが分かった.

改訂版 nonrel を使用し, eduDV によって SgBr₆ の電子状態を計算した結果, 一連のプログラムの動作には問題がないことが確認できた.

9. まとめ

教育用分子軌道計算システム eduDV で, 周期表の全元素を対象とした原子軌道・分子軌道計算ができるようになった. ただし対称軌道は方位量子数 0~3 の範囲でしか準備できておらず, 原子番号で $_{121}\text{Ubu}$ 以降の元素は対称軌道を使った分子軌道計算ができない(方位量子数 4 の $5g$ 軌道を使用しているため). 来年度の岡山理科大学情報処理センター研究員活動でこの問題に対処する予定である. なお, 対称軌道を使わない分子軌道計算では, $_{121}\text{Ubu} \sim _{172}\text{Usb}$ を含む化合物であっても(非相対論近似であることを前提として)問題なく電子状態を計算できる.

参考文献・URL

- [1] 坂根弦太, “DV-X α 分子軌道計算プログラムと三次元可視化システム VENUS の大学基礎化学教育での活用”, 日本教育情報学会第 22 回年会 (岡山) 論文集, 2D3, 198-199 (2006).
- [2] 坂根弦太, 小和田善之, “教育用 F01・F25 準備システム eduDV と錯体計算用 F05 準備システム MAKEF05SCFS”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **20**(1&2), 247-251 (2007).
- [3] 門馬綱一, 泉富士夫, 坂根弦太, “3 次元可視化システム VESTA と DV-X α 法計算支援環境の開発”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **20**(1&2), 252-253 (2007).
- [4] Genta Sakane, Koichi Momma, Fujio Izumi, “Building of an Integrated Assistance Environment for the DV-X α Method”, 7th Award for Distinguished Contributions, Memorial Award Lecture, *Bulletin of the Society for Discrete Variational X α* , **21**(1&2), 13-17 (2008).
- [5] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **31**, 9-17 (2010).
- [6] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (2)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **32**, 11-36 (2011).
- [7] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (3)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **33**, 1-31 (2012).
- [8] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (4)”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **34**, 1-37 (2013).
- [9] 坂根弦太, “化学が大好きな高校生・大学生のみなさんへ, 分子軌道計算を今すぐ始めよう!, 教科書に出てくる原子, 分子, 錯体の楽しい電子状態計算〜パソコンで簡単に始められる周期表の全元素を対象とした分子軌道計算〜”, <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/fun/index.html#edudv>
- [10] 坂根弦太, “はじめての DV-X α 法分子軌道計算支援環境ータブエディタ (秀丸エディタ) 上で使う DV-X α 法計算支援環境利用の手引き”, 1-176 (2014), <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [11] 坂根弦太, “人材育成のための授業紹介, 化学, 教育用分子軌道計算システム eduDV を利用した電子についての基礎化学教育”, *JUCE Journal* (大学教育と情報), **18** (4), 15 (2010), http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03_03.html
- [12] Hirohiko Adachi, Masaru Tsukada, Chikatoshi Satoko, “Discrete variational X α cluster calculations. I. Application to metal clusters”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**(3), 875-883 (1978).
- [13] 足立裕彦, “量子材料化学入門—DV-X α 法からのアプローチ”, 三共出版 1991 年.
- [14] 坂根弦太, “DV-X α 法による不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体[Mo₃X₄(H₂O)₉]⁴⁺ (X = O, S) の電子状態”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **14**, 65-69 (1993).
- [15] 坂根弦太, “混合金属クラスター錯体の分子軌道計算—DV-X α 法による[Mo₃MS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ (M = Fe, Ni) の電子状態の計算”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **15**, 51-60 (1994).
- [16] 坂根弦太, “硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体[Mo₄S₄(H₂O)₁₂]ⁿ⁺ (n = 4, 5, 6) の電子状態”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **16**, 79-85 (1995).
- [17] 坂根弦太, “モリブデン錯体の DV-X α 計算におけるパラメーターの効果”, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **17**, 35-38 (1996).
- [18] 早藤貴範, 今永俊治, 木村仁史編, 岩沢美佐子, 足立裕彦共著, “DV-X α 法による電子状態計算—そのプログラムと解説—”, 三共出版 1996 年.

- [19] 坂根弦太, “DV-X α 法による X 線光電子スペクトル計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **18**, 11-16 (1997).
- [20] 坂根弦太, “DV-X α 法による[MoCl $_6$] $^{3-}$ の電子状態計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **19**, 27-37 (1998).
- [21] 足立裕彦監修, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆共著, “はじめての電子状態計算 ■DV-X α 分子軌道計算への入門■”, 三共出版 1998 年.
- [22] 小和田善之, 山田善信, “はじめての電子状態計算 ■DV-X α 分子軌道計算への入門■”,
ダウンロード・ページ, 次世代版 dvscat プログラム, dvxa_v1_04,
<http://chem.sci.hyogo-u.ac.jp/hajimete/download.html>
- [23] 有限会社サイトー企画, “秀まるおのホームページ”, ソフトウェア, 秀丸エディタ,
<http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>
- [24] 泉富士夫, “泉 富士夫の粉末回折情報館”, 3D Visualization System VENUS,
11.1.2 The assistance environment for the DV-X α method,
http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance_environment
- [25] Koichi Momma, Fujio Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272-1276 (2011),
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [26] 門馬綱一, “JP-Mineral”, Software, VENUS system, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis), http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html
- [27] Open Watcom, version 1.9, <http://www.openwatcom.org/>
- [28] Serafin Fraga, Jacek Karwowski, K. M. S. Saxena, “handbook of atomic data”, physical sciences data 5, Table I(1), Electronic Configurations and States, pp. 49-69, Elsevier, Amsterdam (1976).
- [29] Charlotte Emma Moore, “Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra”, National Standard Reference Data System - National Bureau of Standards(NSRDS-NBS) (United States) 34, Washington DC (1970).
- [30] William C. Martin, Wolfgang L. Wiese, “Atomic Spectroscopy”, Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics, Gordon W. F. Drake (Ed.), Part B Atoms, Chapter 10, pp. 175-198, Springer (2005).
- [31] Darleane C. Hoffman, Diana M. Lee, Valeria Pershina, “Transactinide Elements and Future Elements”, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (4th ed.)*, **Volume 3**, Chapter 14, pp. 1652-1752, Springer (2010).
- [32] Burkhard Fricke, "Superheavy Elements: A Prediction of Their Chemical and Physical Properties", Recent Impact of Physics on Inorganic Chemistry, *Structure and Bonding*, **Volume 21**, pp. 89-144, Springer (1975).
- [33] John Clarke Slater, “The Self-consistent Field for Molecules and Solids”, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, **Volume 4**, McGraw-Hill (1974).
- [34] Gulzari L. Malli, “*Ab initio* all-electron fully relativistic Dirac-Fock self-consistent field calculations for molecules of superheavy elements: Seaborgium hexabromide”, *The Journal of Chemical Physics*, **116**(13), 5476-5480 (2002).

学習最適化のために主成分分析を行う Web サーバーの構築

岡山理科大学 情報処理センター

岩崎彰典

環太平洋大学 次世代教育学部

木戸和彦

電気通信大学 情報理工学部

橋本信一

中国短期大学 英語コミュニケーション学科

福田衣里

秋田県立大学 総合科学教育研究センター

岡崎弘信

1. はじめに

昨今、教育の改革(FD)が盛んに遂行されている。学習効果を上げるためには成績などのデータの蓄積と共にデータの分析も不可欠である。データベースの設計に当たっては、教員・学生が知り得たい情報を求めるためにはどのようなデータ分析を行うべきか、そのためにはどのようなデータを蓄積すべきであるかを総合的に考慮して全体のシステム(LMS)を開発していく必要がある。本研究ではその一環として主成分分析(PCA)を Web によってオンデマンドで行うことができるコンポーネントを開発した。学習最適化を目標とした観点から開発した PCA のコンポーネントについて報告する。

2. 成績データの分析法

教育の目標と教育の内容をどのように定めるかを文部科学省の「これからの時代に求められる国語力」を参考に考察する[1]。そのなかで「国語力の中核を成す領域」つまり教育の目標として「考える力, 感じる力, 想像する力, 表す力」の4項目を挙げている。そして教育の内容(要素)の例として,

1. 語彙（個人が身に付けている言葉の総体）
2. 表記に関する知識（漢字や仮名遣い, 句読点の使い方等）
3. 文法に関する知識（言葉の決まりや働き等）
4. 内容構成に関する知識（文章の組立て方等）
5. 表現に関する知識（言葉遣いや文体・修辞法等）
6. その他の国語にかかわる知識（ことわざや慣用句の意味等）

などが挙げられている。教員は教育内容に基づき授業を行い、学習者は学習目標の達成度によって評価され、それが教師の観測変数であり、教員がデータとして知り得るのはこの観測変数である。我々の目的は「これからの時代に求められる国語力」を例にとれば教育目標を4要素のベクトル、教育要素を6要素のベクトルと捉えその関係を分析することにある。

分析手法として主なものには因子分析(FA)と主成分分析(PCA)がある[2][3][4]. FA は観測変数から因子(潜在変数)を求めること, PCA は観測変数から主成分(合成変数)を求めることにある. また, 分析対象のデータの選び方としてはクラスの学生全体(個体集合のデータ)を扱う場合と, 個体の時間的发展(個体の時系列データ)扱う場合の二通りがある. さらに, 成績評価のような客観的データとアンケート調査のような主観的なデータを区別して分析方法を決定する必要がある.

本報告では筆者が担当している大学初年度生を対象とした情報リテラシーの授業で得られた Word, Excel, パワーポイント(PPT), HTML 言語での Web ページ作成及びオンラインテスト(OLT)の評価データを観測変数として分析することを試みる. この観測変数は個体集合かつ客観的データである. 総合評価を決定している主たる成分は何かを調べるために, 年度毎にデータの PCA を行った.

3. PHP 言語による主成分分析プログラム

主成分分析(PCA)を行うには SPSS, R など既に多数のアプリケーションが存在する. しかし, 我々の目指している学習最適化をオンデマンドで行うことが可能な LMS を構築するためには LMS 自身で PCA(もしくはその他の分析)を行うことができるコンポーネントが必要である. ここでは PHP 言語を使って PCA をオンデマンドで行えるコンポーネントの作成を試みた. PCA のアルゴリズムは確立しているので, 参考文献[5][6]を参考に PHP 言語でプログラミングを行った. PCA では相関行列の固有値を求めることが必要であるが, 固有値を求めるアルゴリズムには参考文献[5][6]を元にヤコビ法を用いた.

4. PHP 言語による主成分分析プログラム計算精度の検証

プログラムを作成するに当たっては計算精度を検証する必要がある. PCA の前提となる相関行列の結果を表 1 に示す. 用いたデータは参考文献[5]を用い, 本プログラム(php と略記)と Excel での数値計算及び統計処理ソフトの R[7]との結果とを比較した. php による結果と, Excel, R との結果とは小数点以下 4 桁まで完全に一致している.

表 2 に各種ソフトウェアによる固有値の比較, 表 3 に php と Excel での結果と R での因子負荷量との比較を示す. 表 2 の固有値では小数点以下 4 桁で参考文献[5]の値が僅かに違っているが, これは当時の計算精度であり, php による値が Excel と R と同じであるので本プログラムは十分な精度がある.

図 1 に因子負荷量の第一成分と第二成分の相関図を示す. ●のプロットは php と Excel の結果, ▲のプロットは R による因子負荷量の結果である. R の結果は php, Excel との結果と絶対値は等しいが, 図 1 では R によるプロットが点対称となっている. R では固有ベクトルの絶対値最大の要素が正になるように基準化されていないためと思われる.

以上のことから php によるプログラムで十分な精度で PCA が可能であり, さらに因子分析や回帰分析などの各種分析法も十分な精度で行うことができることを示している.

表 1 php による相関行列の計算精度(参考文献[5]のデータによる)

反復横とび 垂直とび 背筋力 握力 50m 走 走り幅跳び						
----- Correlation Matrix by php -----						
+1.0000	+0.1032	+0.1121	-0.0933	+0.4865	+0.2233	
+0.1032	+1.0000	+0.4059	+0.2815	+0.4279	+0.3636	
+0.1121	+0.4059	+1.0000	+0.5935	+0.3162	+0.2507	
-0.0933	+0.2815	+0.5935	+1.0000	+0.0800	+0.2481	
+0.4865	+0.4279	+0.3162	+0.0800	+1.0000	+0.7151	
+0.2233	+0.3636	+0.2507	+0.2481	+0.7151	+1.0000	
----- Correlation Matrix by Excel & R -----						
+1.0000	+0.1032	+0.1121	-0.0933	+0.4865	+0.2233	
+0.1032	+1.0000	+0.4059	+0.2815	+0.4279	+0.3636	
+0.1121	+0.4059	+1.0000	+0.5935	+0.3162	+0.2507	
-0.0933	+0.2815	+0.5935	+1.0000	+0.0800	+0.2481	
+0.4865	+0.4279	+0.3162	+0.0800	+1.0000	+0.7151	
+0.2233	+0.3636	+0.2507	+0.2481	+0.7151	+1.0000	

表 2 各種ソフトウェアによる固有値(降順)の比較

走り幅跳び 握力 反復横とび 垂直跳び 背筋力 50m 走						
+2.5924	+1.4264	+0.7707	+0.6471	+0.3749	+0.1885	--- php
+2.5916	+1.4263	+0.7708	+0.6471	+0.3753	+0.1889	--- 参考文献[5]
+2.5924	+1.4264	+0.7707	+0.6471	+0.3749	+0.1885	--- Excel
+2.5924	+1.4264	+0.7707	+0.6471	+0.3749	+0.1885	--- R

表 3 各種ソフトウェアによる因子負荷量の結果

Factor Loading by php & Excel						
+0.4172	-0.6212	+0.6182	+0.0832	-0.2083	-0.0868	
+0.6811	+0.1500	-0.2853	+0.6377	-0.1561	-0.0344	
+0.6735	+0.5029	+0.3457	+0.0457	+0.4002	-0.1083	
+0.5068	+0.7139	+0.1627	-0.2723	-0.3431	+0.1233	
+0.8127	-0.4469	-0.1010	-0.0801	+0.1644	+0.3100	
+0.7639	-0.2359	-0.3886	-0.3884	-0.0472	-0.2381	

Factor Loading by R

V1	-0.4172293	0.6212021	0.6182076	-0.08317211	0.20830698	-0.08681963
V2	-0.6811025	-0.1499519	-0.2852577	-0.63773164	0.15607541	-0.03436170
V3	-0.6734786	-0.5029321	0.3456660	-0.04566214	-0.40024471	-0.10825926
V4	-0.5067548	-0.7138930	0.1627184	0.27226661	0.34313240	0.12332956
V5	-0.8127158	0.4469251	-0.1009864	0.08012958	-0.16438250	0.31001670
V6	-0.7639102	0.2359028	-0.3885644	0.38842254	0.04719586	-0.23813729

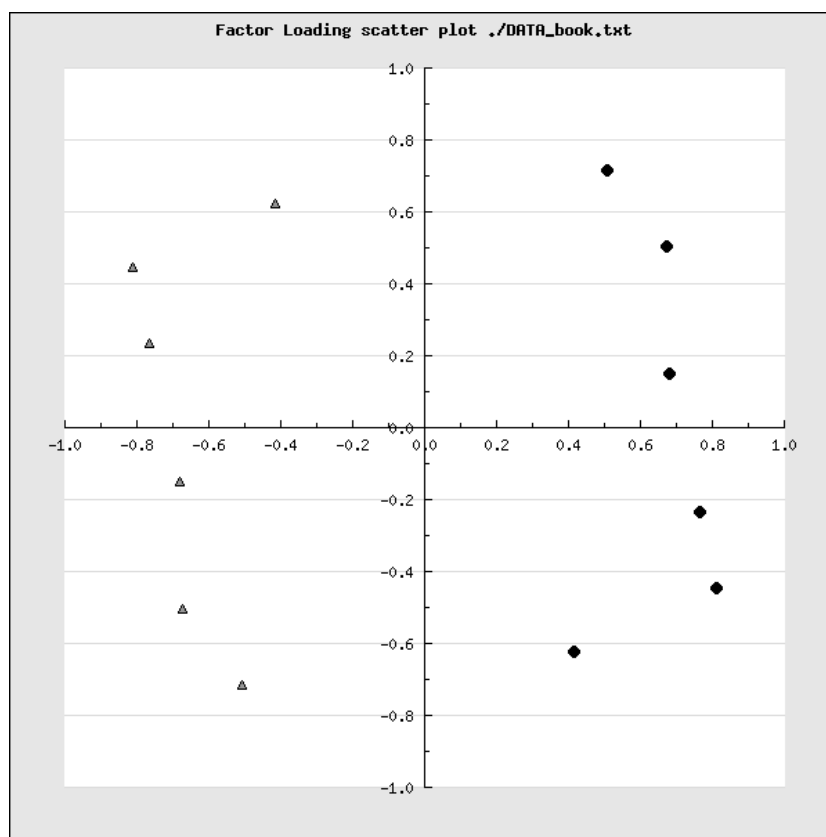


図1 因子負荷量：php&Excel(●)とR(▲)

5. 実際のデータに基づく主成分分析 (PCA)

著者は授業で情報リテラシーを担当しているため、教育の主要素は Word, Excel, パワーポイント(PPT), HTML 言語であり、これらは実際に PC を使う上での技能である。また、情報倫理や著作権, n 進数, 論理式などの知識に関してはオンラインテスト(OLT)を行っている。これらのデータを使って年度毎の PCA を試みた。

ある年度(A 年度)の php と R による PCA の結果を表 3 に示す。

表 3 A 年度(個体数:63) 固有値を降順に並べた php と R による PCA の結果

OLT	PPT	HTML	Excel	Word	TOTAL	
Eigenvalues by php						
+3.0298	+1.1723	+0.7495	+0.6093	+0.4092	+0.0299	
Eigenvalues by R						
3.02977483	1.17234169	0.74948141	0.60928308	0.40921629	0.02990269	
Contribution Rate by php						
+0.5050	+0.1954	+0.1249	+0.1015	+0.0682	+0.0050	
Accumulated Contribution by php						
+0.5050	+0.7004	+0.8253	+0.9268	+0.9950	+1.0000	
Factor Loading by php						
+0.9638	-0.1843	-0.0730	-0.1125	+0.0138	+0.1379	
+0.6824	+0.4423	-0.1069	+0.4291	+0.3778	-0.0198	
+0.7276	-0.3370	+0.1882	+0.4311	-0.3667	-0.0378	
+0.6357	+0.1804	+0.6686	-0.3251	+0.0957	-0.0373	
+0.4384	+0.7645	-0.2803	-0.1858	-0.3317	-0.0151	
+0.7138	-0.4607	-0.4144	-0.2940	+0.1124	-0.0863	
Factor Loading by R						
V1	-0.9637562	-0.1843145	0.07303399	-0.1125059	0.01376780	0.13791719
V2	-0.6824186	0.4422704	0.10687669	0.4291002	0.37783471	-0.01982409
V3	-0.7275719	-0.3369533	-0.18820755	0.4310655	-0.36665601	-0.03775616
V4	-0.6357390	0.1803696	-0.66860333	-0.3251462	0.09571788	-0.03728692
V5	-0.4383752	0.7645173	0.28026518	-0.1858088	-0.33172049	-0.01511396
V6	-0.7138319	-0.4606618	0.41439565	-0.2940001	0.11238613	-0.08628021

正負の違いはあるものの php プログラムの信頼性が確認できる。また、Accumulated Contribution から第一主成分と第二主成分で全体の約 70%を説明することができることがわかる。表 4 は年度毎の固有値を降順に並べた観測変数の項目である。

図 2,3,4,5 に php プログラムによる第一主成分と第二主成分の相関を示す。図中では総合評価の TOTAL を T, Word を W, Excel を E, HTML を H, PPT を P, オンラインテストを O と略記する。図 6,7,8,9 に各年度の主成分得点の散布図を示す。全体的に平均的な学生はほぼ原点周囲に集団で存在している。

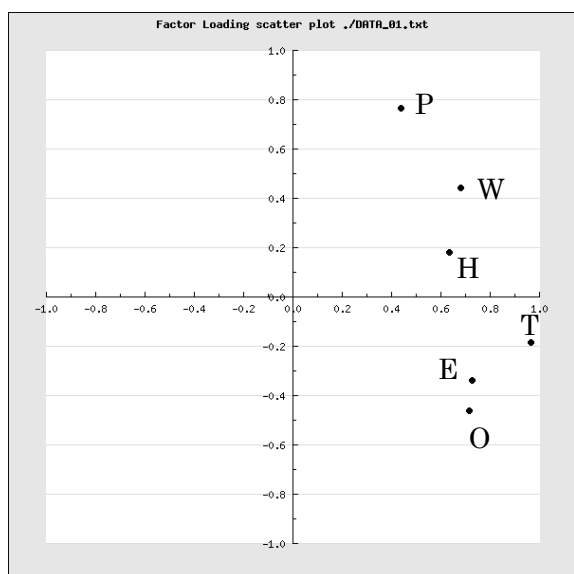


図 2 A 年度(63 名)

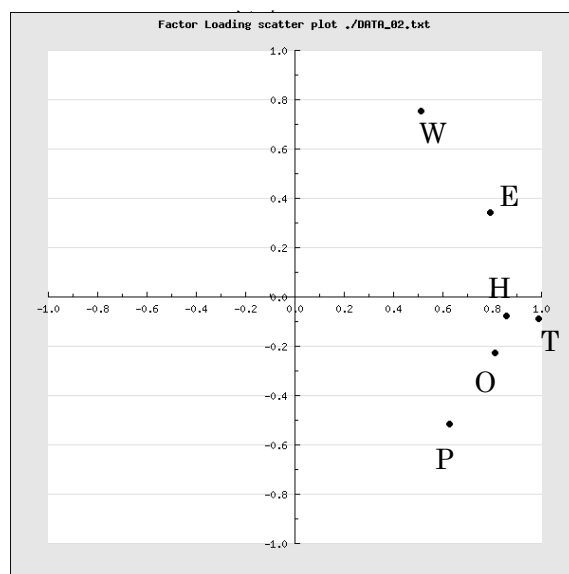


図 3 B 年度(38 名)

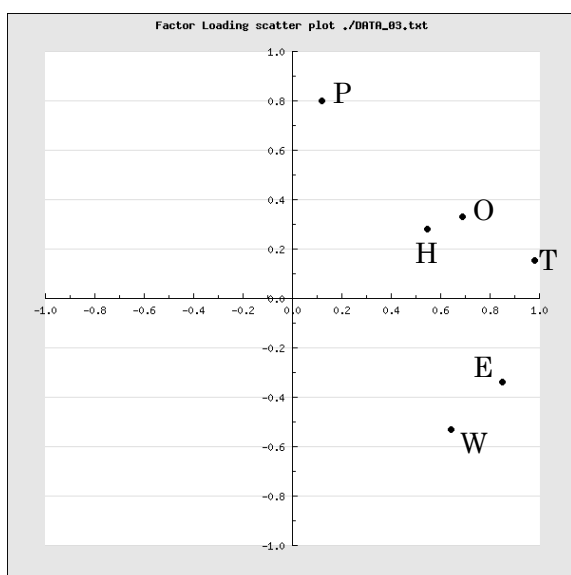


図 4 C 年度(50 名)

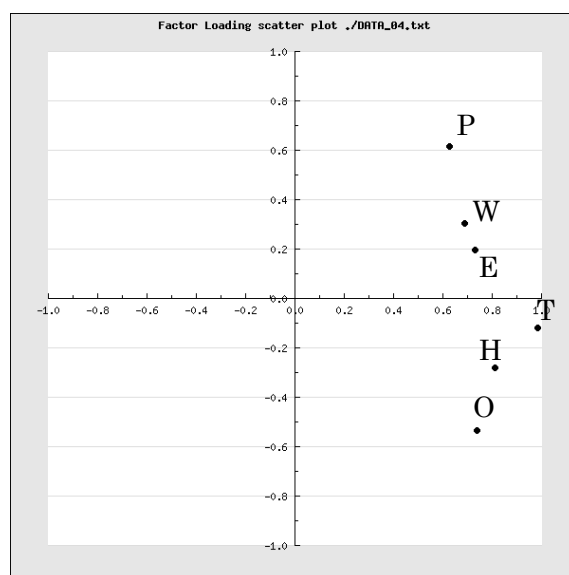


図 4 D 年度(57 名)

低得点の学生は、特異なプロットとして現れている一方、跳びぬけて優秀な学生はあまりいないこともわかる。各年度で特徴的な学生を選び（図中の丸で囲んだ学生）その実際の得点とクラス平均(Ave)とを表 5 に示す。

例えば C 年度の学生の場合は、PPT 以外は平均的得点にも拘わらず PPT のレポートを提出していないため、総合評価で 60 点以上にも拘わらず特異なプロットとなっている。

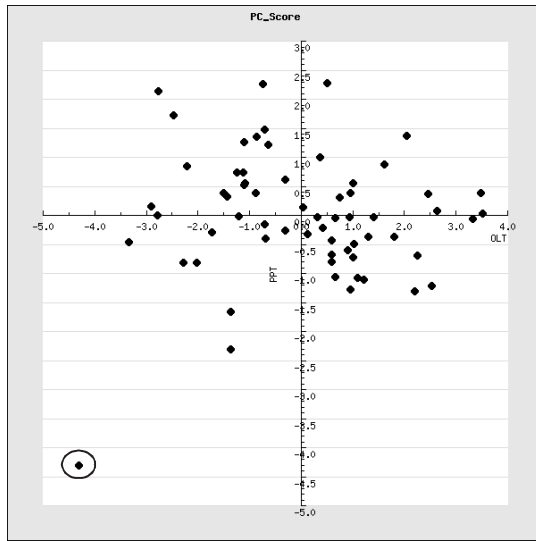


図 6 A 年度(63 名)

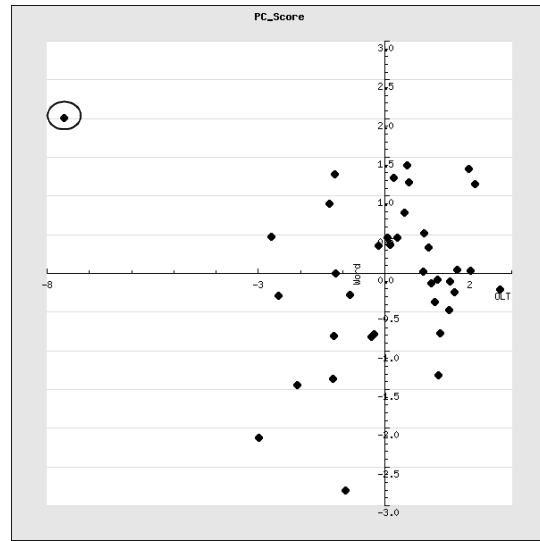


図 7 B 年度(38 名)

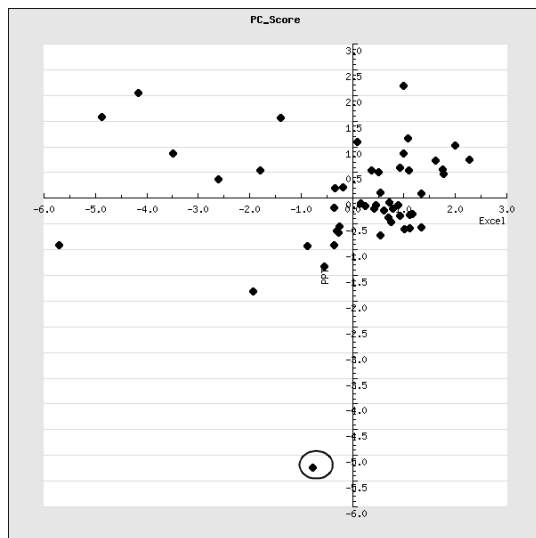


図 8 C 年度(50 名)

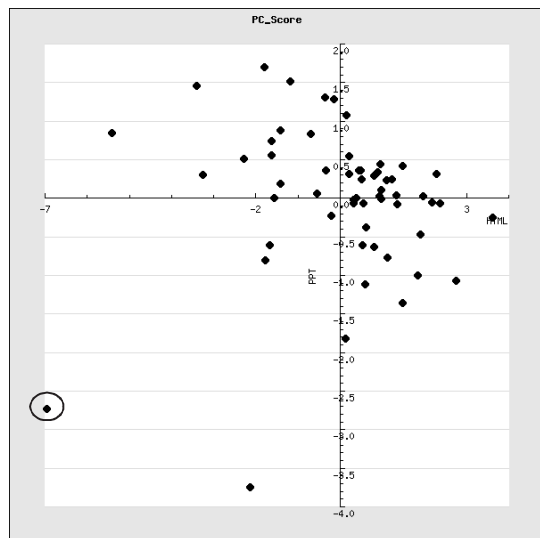


図 9 D 年度(57 名)

図 10 に以上の全ての個体(208 名)の主成分得点の分布を示す(Accumulated Contribution は 68%). 殆どの個体は原点を中心に分布しているが、外縁部に数名の特異な個体が存在している。表 6 は左上の学生の実際の得点である。

5. 考察

PCA で得られた第一主成分(X 軸)は総合的な大きさを **size factor**、第二主成分(Y 軸)は形の特徴を表すので **shape factor** と呼ばれることが多い[5].

表 5 特異な主成分得点を持つ学生の実際の得点

A 年度	OLT	PPT	HTML	Excel	Word	TOTAL
No. 38	16	3	12	11	9	55
Ave	17.0	14.4	13.9	13.2	13.7	71.5
B 年度	OLT	Word	PPT	Excel	HTML	TOTAL
No. 32	6	15	0	7	1	36
Ave	17.1	15.8	14.6	12.9	13.1	73.9
C 年度	Excel	PPT	HTML	OLT	Word	TOTAL
No. 29	17	0	13	12	16	62
Ave	14.1	14.2	13.4	14.7	14.3	71.6
D 年度	HTML	PPT	Word	Excel	OLT	TOTAL
No. 40	6	0	11	0	11	29
Ave	12.2	12.9	15.5	11.3	14.2	64.9

表 6 全ての学生の中で特異な主成分得点の学生の実際の得点(図 10 の○の個体)

	OLT	Word	PPT	HTML	Excel	TOTAL
Score	6	15	0	1	7	36
Ave	15.7	14.7	14.0	13.2	12.8	70.1

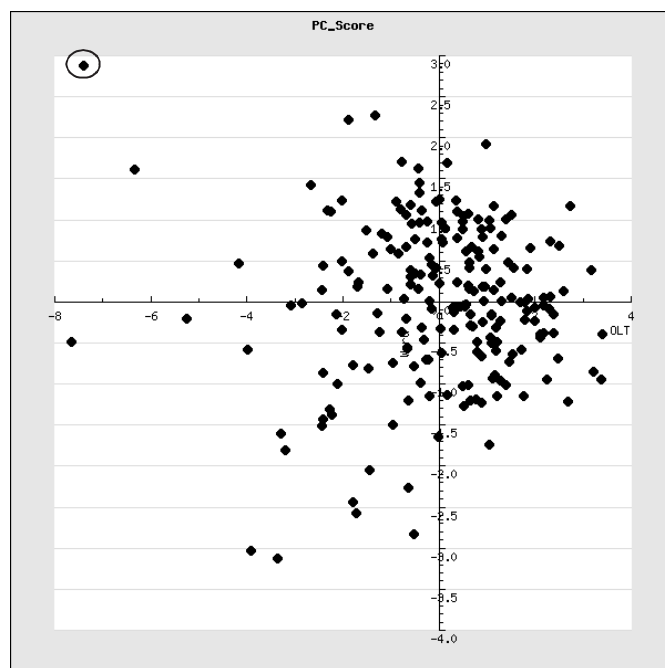


図 10 全ての個体(208 名)の主成分得点の分布

表 4 から TOTAL を除く固有値の大きさには年度によってある程度のバラツキがあるため、教育要素の偏りはあまりないと言える。ただし、教育要素の独立性を明らかにするためには更に多くの年度のデータと独立性検定が別途必要である。

図 10 から X 軸の正と負の領域で分布の様子が異なることが分かる。X 軸(size factor)が正の個体は Y 軸(shape factor)が原点を中心にほぼ同心円状に分布することに対し、size factor が負の個体は shape factor が上下に大きく偏っている。また、図 10 の原点が X 軸の約 67%(8/12)の位置に存在していることも興味深い。学生は高得点より単位を取ればよいという傾向があるのではないかと推察される。表 6 の TOTAL の平均点 70 点と関連しているであろう。ただし、PCA の結果は相対評価であり、TOTAL の平均点は絶対評価であることに注意すべきである。

OLT に関してはどの年度でも総合評価(T)とは比較的近い関係がある傾向がある。OLT は「いつでもどこでも」という点が要であり、この点数が高いということは、授業に対して熱心である(上昇志向である)ことを意味している。さらに年度毎のデータを積み上げても表 6 での OLT が第一主成分となるであろうと予想している。

HTML も TOTAL の比較的近くに存在しているが、これは Office 系統の技能と違って HTML 言語は高校で殆ど教えられないということや、趣味性が高いということがあり Web ページを作成することに対しての興味、志向に起因しているのかもしれない。OLT と HTML は授業に対する熱意を示す指標ではないかということに注目して更に観測を続けたい。

情報リテラシーの教育要素としては、Word, Excel, HTML, PPT などのパソコンの扱いに関する技能的要素と、拡張子の意味のようなパソコンに関する基礎知識、情報倫理や情報社会に関しての知識、n 進数、文字コード、論理式などのハードウェアに関する知識的要素に二分化できる。技能的要素と知識的要素を分離して分析するためには、そのための項目(観測変数)を考慮して蓄積すべき観測データを吟味する必要があると考えている。

PCA は観測変数から主成分を求めることであるが、これはクラス全体(個体集合)を対象とした結果論といえる。しかし、個体(学生)にとっては図 10 上で自分がどの位置にいたかが意味のある情報である。つまり Y 軸に偏りがある個体は学習に偏りがあることを意味するからである。表 6 の個体はその典型例である。

また、個体にとっては観測変数からの潜在変数(因子：志向など)を求める因子分析(FA)も重要であろう。小学校や中高校のような現場では、累積した実データに基づく PCA の結果(個体集合の分析)と、個体の時系列での PCA や FA などによっての個体の特性を分析することが重要であろう。特に、国語、英語、数学は就学初年度からの累積が重要である。例えば文部科学省の「これからの時代に求められる国語力」に示されるような指針に沿って実データが蓄積され、その中での個体の立ち位置が分かれば個体に応じて学習の偏りを修正しつつ学習の最適化を図ることができると考える。

従来は個体集合や個体の時系列データに対して R 等々を使ってバッチ処理的に統計処理を行う必要があるが、個体数が多い場合はかなりの負担となる。本プログラムのようにオ

ンデマンドで統計処理を可能とし、適切にデータベースを設計しておけば、僅かな労力で各種分析が可能であり、将来的には e ポートフォリオ[9]のコンポーネントにもなり得る。

5. 今後の課題

本報告では、教育目標として情報リテラシーの総合評価のみ扱っている。大学においては学科としての目標、また学生にとっては個々の目標があるであろう。目標は一つとは限らないので目標も多目的変数(ベクトル)として扱う必要がある。個体の目標(志向)と結果(能力)の両方からの分析を行って、履修内容や学習時間の配分などを最適化していくことによって目的とする学習最適化が可能になると考える。

データ分析の手法には、PCA や FA のほかにも、集合のなかでの分類のためのクラスター分析[4]やグループ学習最適化のための AHP[8]など様々な手法がある。PCA はアルゴリズムがある程度確立しているが、FA はアルゴリズムが確立しているとは言い難い[6]。様々なアルゴリズムを実施に試行する必要がある。

データの種別には成績のような累積型のデータとアンケート調査のように一過性のデータがある。学習最適化を目指した LMS を構築するためには、PCA 以外の様々な分析法のコンポーネントも作成し、予備実験を行って分析アルゴリズム及び蓄積すべき観測変数を精査した後データベースの設計を行う必要がある。また、これらの情報は個人データに当たるので、その点も考慮の上 LMS を開発していきたい。

なお、本プログラムは開発途上であり改変中ではあるが、実験的に試用するには下記、

URL : <http://bootes.center.ous.ac.jp/~iwasaki/PCA/>

へアクセスすることによって PCA を試みることができる。

参考文献

- [1] 文部科学省, “これからの時代に求められる国語力”,
http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/bunka/toushin/04020301/003.htm#top.
- [2] 市川雅教, 『因子分析』, 朝倉書店, 2010.
- [3] ローリー, マックスウェル, 『因子分析法』, 共立出版, 1970.
- [4] 磯田貴道, 廣森友人 著, 前田啓郎, 山森光陽 編著, 光浦省五 監修,
『教育データ分析入門』, 大修館書店, 2004.
- [5] 芳賀敏郎, 橋本成司, 『回帰分析と主成分分析』, 日科技連, pp.165, 1980.
- [6] 浅野長一郎, 『因子分析通論』, 共立出版, pp.38, 1971.
- [7] 青木繁伸, 『R による統計解析』, オーム社, 2009.
- [8] 木下栄蔵, 『入門 AHP』, 日科技連, 2000.
- [9] 植野真臣, 莊島宏二郎, 『学習評価の新潮流』, 朝倉書店, 2010.

考古地磁気学における時間軸に関する一考察
 Study on evaluation of archaeological date applied to
 archaeomagnetic time series

*畠山唯達

(岡山理科大学情報処理センター)

Tadahiro Hatakeyama

(Information Processing Center, Okayama University of Science)

Abstract

We have produced an archaeomagnetic database with gathering Japanese archaeomagnetic data and made a new geomagnetic secular variation curve for the past 2000 years. Here we discuss the archaeological dating due to the type morphology of the potteries baked in the kilns whose floors are used for archaeomagnetic studies, which is often applied to the temporal axis of the geomagnetic secular variation models. There is a conflict in the date between archaeological type age and paleomagnetic age. The former has a period when the potteries of this type were made, whereas the latter show the date of the final output of the potteries in the kiln, which is based on the view of the thermoremanent magnetization. Here we estimate the archaeomagnetic mean direction for each interval with using a new window filters due to those conditions.

1. はじめに

科学の様々な分野では「誤差」や「幅」を持った値を取り扱う。誤差と言う表記をした場合、それは標準誤差であったり中心値の信頼限界であったりすることが多いので、通常は誤差の値を基準とした正規分布やt分布を想定して考えることになる。つまり、値としては中心値で一番尤度が高く、中心値±誤差の範囲に一定割合は入ることが期待されるが、その外側にも若干の広がりを持っているわけである。一方で、値が取りうる「幅」となると若干意味が異なることになる。値はその幅の区間の中にある尤度の分布を持つが、その外側には値を取らないことが多い。

同一のx軸に対して複数の指標を比較するためにx軸上での誤差や幅を論じる場合、その指標間での誤差についての扱い方やポリシーが問題になる可能性がある。本稿では、考古地磁気学（考古学資料を使用して古地磁気学的な測定を行い、地磁気の変化を調べる学問）を題材にその取扱いについて論じたい。以下ここでx軸に相当するのは時間軸（年代）である。

*Corresponding author: 岡山市北区理大町, hatake@center.ous.ac.jp

地磁気は地球内部の外核において流体金属が対流運動をすることで発生する電流が生成する磁場である。この地磁気ダイナモ機構によって生み出された地磁気はかなりはやい速度で変化しており、地表における観測値で言えば、日本付近では過去 100 年間で方位が 5~10 度変化している^[1]。古地磁気学は岩石や土器等中に含まれる磁鉄鉱等の磁性鉱物がそのキュリー温度を下回る瞬間にその場所における地球磁場と平行に保持される残留磁化（熱残留磁化）を実験室中で測定することで過去の地磁気の方位や強度を論じる学問であるが、その中でも考古地磁気学では主に、土器を生産した窯の床面や排出される土器片を用いる。これら考古遺物や遺構から採取される試料は、火山岩等の岩石と比べて、精度のよい古地磁気方位や強度のデータを持っていて、かつ、熱変質等を受けている度合いが少ないことが知られている。また、火山岩では K-Ar 等の放射性年代を用いて試料および残留磁化の年代を与えることが多いが、考古学遺物であれば、考古学的・歴史学的あるいは他の考古学的な手法を用いられて独立な年代を与えられることが多く、これらは火山岩の年代よりも誤差が小さいと考えられている。そのため、考古地磁気学はその年代範囲は人間活動と関係するため過去数百年~数千年間に限られるが、その間については火山岩による古地磁気学のデータを上回る信頼度で利用されてきた。

日本においては、Watanabe (1958^[2], 1959^[3])によって過去 5 千年間の考古試料から地磁気方位を論じている。Hirooka (1971)^[4]と Shibuya (1980)^[5]では、西日本から発掘される窯跡の床面を用いて過去 2 千年の古地磁気方位を求め、地磁気永年変化についてモデルを提案している。Watanabe と Hirooka/Shibuya のデータには重なりが無いが、過去 2 千年間については似た所が多い。Hatakeyama (in prep)^[6]は Shibuya (1980), 広岡(1977)^[7]以降のデータを追加し、新たに永年変化曲線を引き直した。Hirooka (1971)以降のものではいずれも年代値としては考古学者が提示する土器形式編年の中心値を使用している。本稿では中心値を年代として取り扱うことと誤差・幅についての問題について議論し、今後の地磁気永年変化モデル作成のための礎としたい。

2. 土器の形式編年と土器窯が持つ残留磁化の年代について

2.1 土器編年の幅とこれまでの考古地磁気学での取り扱い

考古学のうち、特に須恵器などの土器に関しては資料の形式変化を時間ごとに区分けして順番に並べ、その相対年代と他の考古学的証拠を合わせて形式の年代を幅で表した形式編年を用いる^[8]。形式の最大の利点は、異なる産地間での対比が可能であることである。考古学ではよほど直接的な証拠（形式がわかる土器が年代の入った木簡と同時に出土するなど）が無い限り、年代値に関して数字をふることは無いようで、あくまで「8 世紀前半」とか「9 世紀中葉」と言う言い方しかない。たとえば須恵器なら陶邑を基準として 5 型式 20 段階に細分化され、それぞれが連続かつほぼ瞬間的に変化したと考えているようである。それに対してこれまでの考古地磁気学の研究では、形式が分かっている土器を焼いた窯跡に関する古地磁気方位に年代を振るために「8 世紀前半→825±25 年」と言った数

値の入った年代値を採用してきた。

一方で、地球科学一般では年代の不確定性を誤差として表す。例えば放射性年代（炭素 14 法や K-Ar 法）であれば、その測定結果は尤もらしい中心年代 $\pm 1\sigma$ または 2σ という年代値を与え、その岩石が形成された（放射性物質が外界に対して閉じた）年代の尤度を正規分的に考える。この考え方に慣らされているため、上記のような考古学年代から転記した年代値に $\pm$ をつけることは紛らわしいかもしれない。

2.2 古地磁気学における熱残留磁化の着磁年代

上に記したように、古地磁気学において、残留磁化（熱残留磁化）を獲得するのは、試料が含む磁性鉱物のキュリー温度を下回った時間の試料周囲の磁場である（正確には磁性粒子のブロッキング温度を下回った時であるが、窯が冷えるのにかかる時間は地球磁場の変動に比べて十分短いので、キュリー温度以下にあるブロッキング温度分布を網羅的に縦断して冷えるのはキュリー温度を下回る瞬間ととらえて差支えな）。須恵器のような還元環境で焼成される土器⁹⁾の主たる磁性鉱物は磁鉄鉱（マグネタイト）で、そのキュリー温度や約 580°C である。須恵器窯においては、複数回ある可能性がある焼成作業のたびにこの温度を上回るので、最終的に現在観測できる熱残留磁化の獲得時刻は最後に焼成を行い

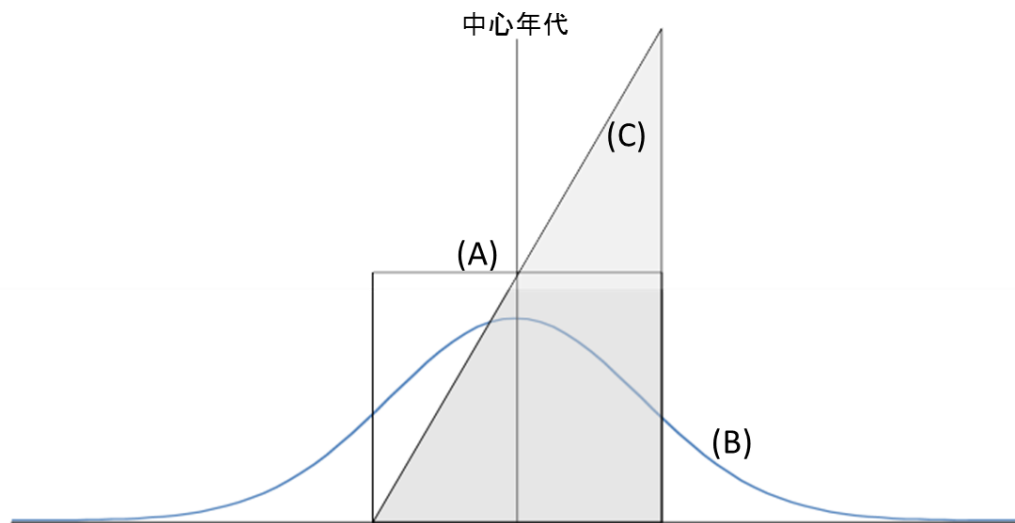


図 1 年代の不確定性や広がりに関する考え方。(A)考古学的年代「幅」。土器の形式編年の場合、期間内の盛衰はあれ基本的には「幅」の中に分布していると考えている。(B)年代学的な「誤差」。中心年代が最も確からしいが、確率的にその周りにも正規分布的に存在しうると考える。(A)の幅をそのまま σ と読み替えると、その外側にも 3 割以上の確率で真の年代が存在することになる。(C)古地磁気学的な分布。土器を焼いた窯に残る熱残留磁化はその窯の最終操業時に獲得されるものなので、窯の破却のタイミングにも分布があるとすれば、期間の後ろへ行くほど各窯が最終操業年代の分布が多くなるだろう。必ずしも三角形である必要はないが、ここでは簡単のためにこのような直角三角形的尤度を考える。

冷却した時であると考えて差支えない。また、一つの形式の土器を作成する複数の窯について、そこから採取した試料の古地磁気時間は個々の窯の最終操業時間の分布を取ることになる。これらのことから、古地磁気年代の尤度分布は考古学が示す土器形式の時間幅に対して一定ではなく、かといって正規分布的なものでもなく、幅の後半に行くほど高くなるような分布であることが推定できよう。

図1は、窯および土器における(A)考古学的時間幅、(B)それを地球科学的に解釈してしまったときの時間分布、および、(C)考古地磁気学的磁化獲得年代の尤度分布をまとめた図である。以下では、従来(A)にたいして(B)的な考えでまとめていた永年変化モデルを(C)のように考えるとどうなるかを考察していく。

3.

3.1 計算手法

今回使用したデータは Hatakeyama による考古地磁気データベース^{[10][11][12]}である。主に中部～九州地方から採取された総サイト数 682、総試料数 9055、年代範囲 AD～1850 年のデータで、大部分は須恵器等の土器窯跡である。土器窯跡は破却後も発掘時まで安定して存在し、考古地磁気方位データの中でもとりわけ精度と信頼性が高い。

土器の形式編年を基にした箱型の分布 (図 1A) と鋸刃状の分布 (図 1C) を重みとして、それぞれの年代窓に入る考古地磁気方位データを加重平均した。平均に際しては、各方位 (偏角・伏角) から Fisher (1953)^[13]による球面上の統計を用いて各時代の平均方位とその 95% 信頼限界を求めた。

平均方位を調べたいある時間に重み関数がかかる窯の個数を J とすると、 $1, 2, \dots, J$ の窯に対して、試料数 n_j 、平均方位 (偏角・伏角) D_j, I_j 、Fisher 分布の集中度パラメータ k_j ^[14]、重み w_j を

番号	試料数	窯内平均方位		集中度	重み
j	n	D_m	I_m	k	w
1	n_1	D_1	I_1	k_1	w_1
2	n_2	D_2	I_2	k_2	w_2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
j	n_j	D_j	I_j	k_j	w_j
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
J	n_J	D_J	I_J	k_J	w_J

のように持っている場合、窯ごとの試料数も重みに加えると、その時代の平均方位等は以下のように計算できる。

- サイト (窯) 内のベクトル長 $R_j \sim n_j - (n_j - 1)/k_j$

- 重みの合計 $w_{tot}^* = \sum_j w_j R_j$
- 方向余弦の合計 $x_{tot}^* = \sum_j w_j R_j x_j, y_{tot}^* = \sum_j w_j R_j y_j, z_{tot}^* = \sum_j w_j R_j z_j$
($x_j = \cos I_j \cos D_j, y_j = \cos I_j \sin D_j, z_j = \sin I_j$)
- 合計ベクトル長 $R_{tot}^* = \sqrt{(x_{tot}^*)^2 + (y_{tot}^*)^2 + (z_{tot}^*)^2}$
- 合計集中度パラメータ $k_{tot}^* \sim (w_{tot}^* - F_{eff}^*) / (w_{tot}^* - R_{tot}^*)$
(F_{eff}^* は実効的自由度 $F_{eff}^* = w_{tot}^* / N_{tot}, N_{tot} = \sum_j n_j$)
- 95%信頼限界角 $\alpha_{95}^* \sim 140^\circ / \sqrt{k_{tot}^* N_{tot}}$
- 平均方位 $D_{tot}^* = \tan^{-1}(y_{tot}^* / x_{tot}^*), I_{tot}^* = \sin^{-1}(z_{tot}^* / R_{tot}^*)$

上式を用いて 5 年ごとに平均方位等を求めた。

3.2 計算結果

計算結果を以下に示す。図 2 は各時間ステップで平均方位を求めるために使用したサイト数および試料数である。4 世紀以前のデータは少ない。一方で 5~8 世紀、12~14 世紀にある 2 つのピークはそれぞれ須恵器と東海地方陶磁器の発展によるものである。

偏角、伏角それぞれについて、時間幅の後ろに重きをおいた鋸刃状重みと均一な Box 重みを用いて、5 年ごとの平均方位を計算した (図 3)。いずれのモデルも、時々短いスパイクのものが入っているが、これは地磁気がこのように変化したのではなく、数十年以下の時間枠内でデータの分布に偏りがあるため発生しているものと考えられる。鋸刃状重み

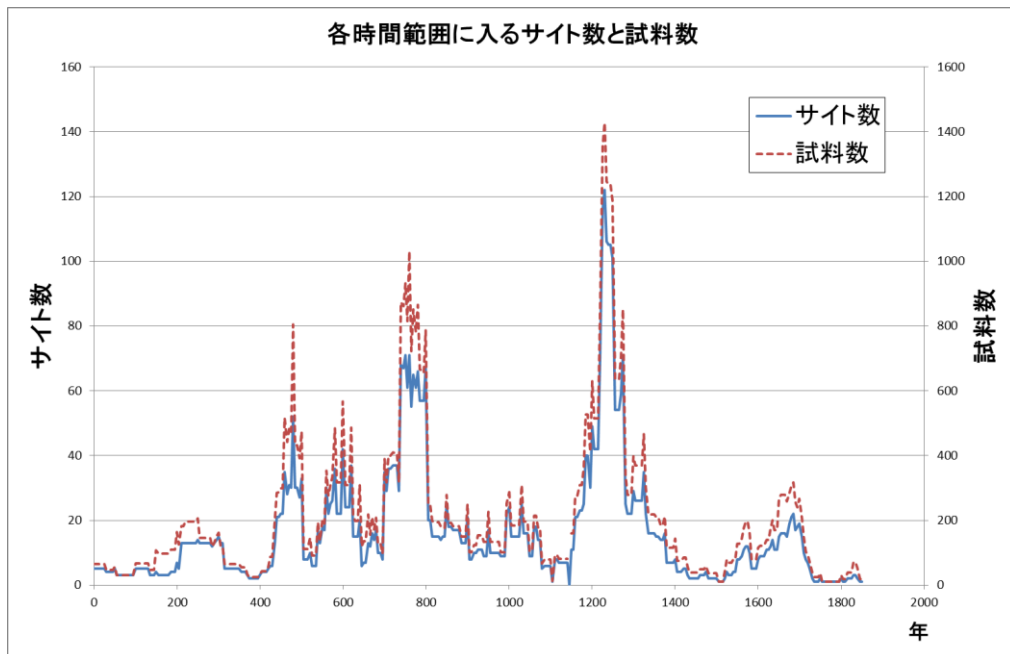


図 2 各年代ごとに「幅」の範囲にその年代を含むサイト（窯）数と試料数の分布。

の方がこのスパイクが大きく見えるのは、データの影響を強く受ける幅の後ろに位置するデータが平均から離れた値を持っているときに、それを大きく映してしまうためであろう。

2つのモデル間にはどれくらいのずれがあるだろうか。相互相関を計算してみると（図

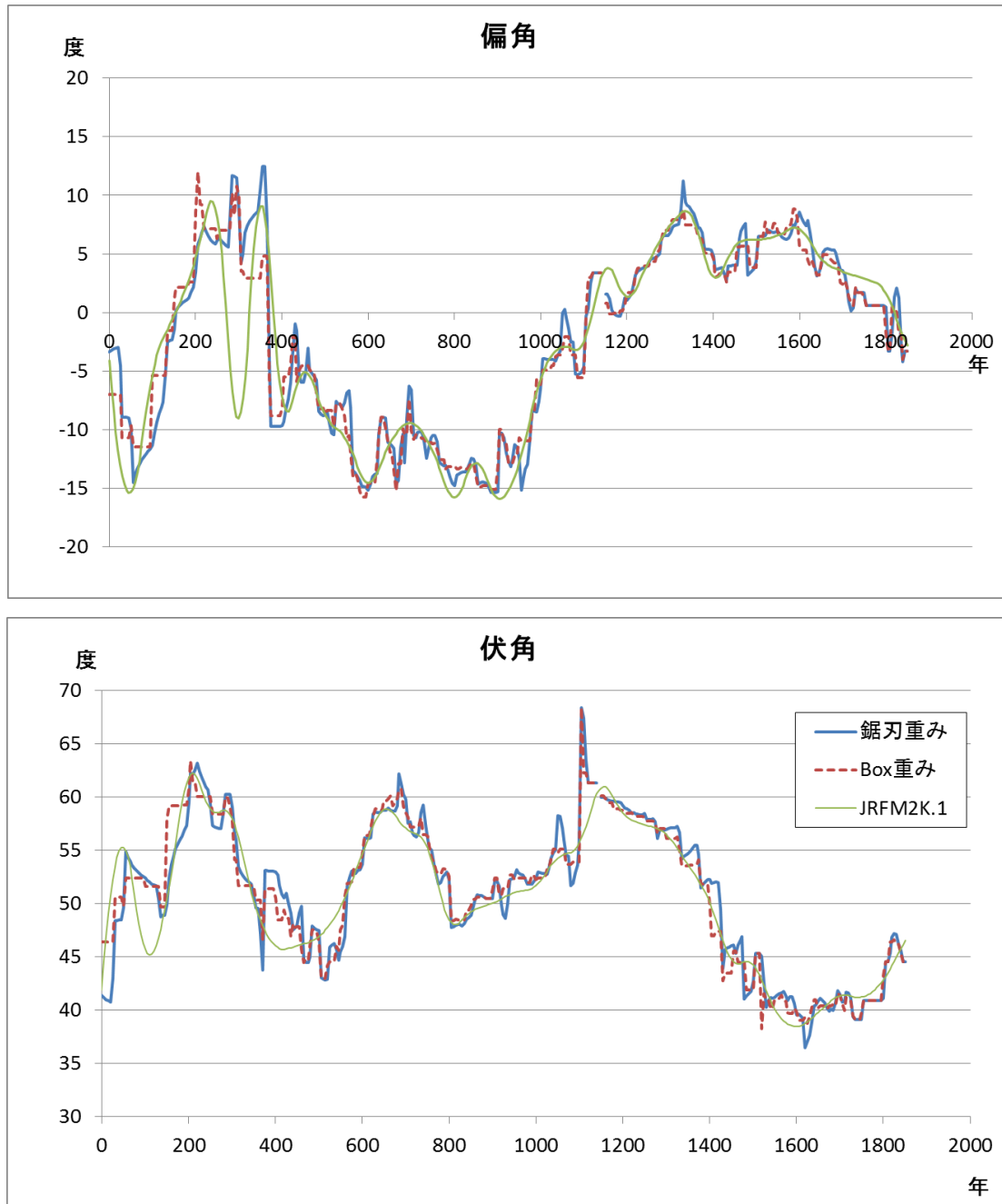


図3 鋸刃の重み（実線）と Box 重み（点線）を取った時の平均方位（偏角・伏角）。細実践は Hatakeyama による永年変化モデル。こちらでは 50 年の時間窓に入る中心年代を集めて平均し、それを 3 次の B スプラインで接続したものであり、各サイトの「年代幅」は考慮していない。

4) 0～5 年のところにピークが来る。2 つの重み関数の間では相関は幅の後ろに行くほど大きくなる。また、個々のデータの平均的な幅は 20～40 年程度であるので、モデル間の時間差は 10～20 年になることが予想されるがそれほどにはならなかった。

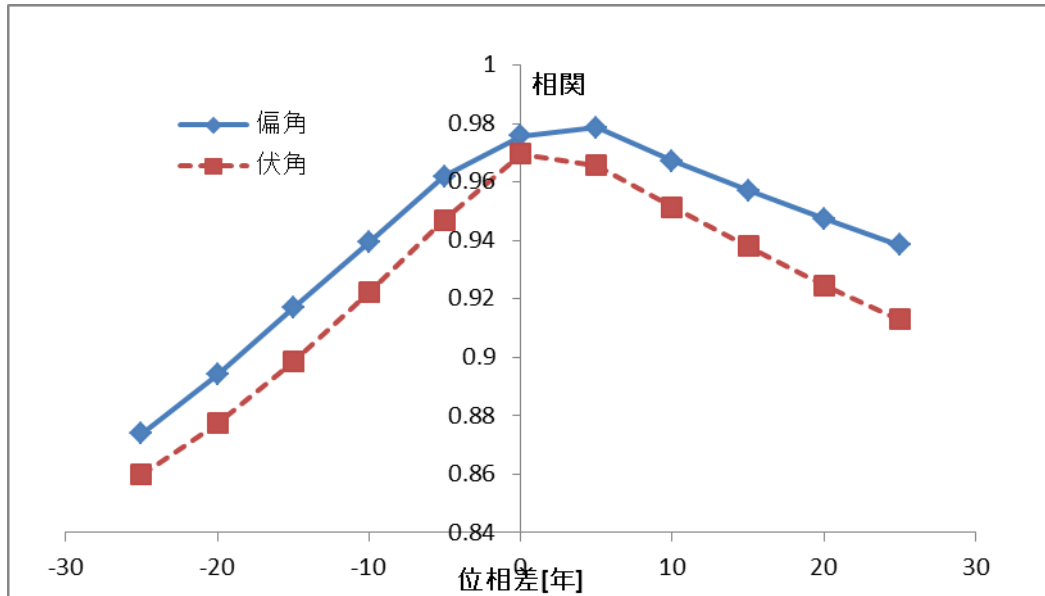


図 4 2 つのモデルの位相差 (相互相関)。Box 重みモデルから見た鋸刃重みモデルの遅れ。

4. まとめと今後の課題

今回は考古学と古地磁気学の間にある時間に関する解釈の違いを指摘し、その効果がどれくらいあるか、簡単に見積もってみた。予想では 10～20 年程度のずれがあると思われていたが、実際に計算してみたところでそれほどはなかった。古地磁気を用いた年代が未知な窯の年代推定に地磁気永年変化曲線を用いる場合は、今回のようなことがあることを理解して使用すればこの違いは大きくないと考えられるが、将来的にはこの効果を取り入れた正式な永年変化モデルのバージョンアップと、年代推定法を作ることが課題になろう。その際には近年用いられるベイズ的な年代推定法^[15]などに今回の重み関数を組み合わせる方策を考えることになる。

謝辞

本稿の執筆に関して、熊本大学の渋谷秀敏博士には種々の議論に付き合ってもらった。また、本研究の一部は私立大学戦略的研究基盤形成事業の支援を受けて行われた。感謝いたします。

References and Notes

- [1] Maus S., Macmillan S., Chernova T., Choi S., Dater D., Golovkov, V., Lesur V., Lowes F., Luhr H., Mai W., McLean S., Olsen N., Rother M., Sabaka T., Thomson A., Zvereva T. and International Association of Geomagnetism, Aeronomy (IAGA), Division V, Working Group VMOD, The 10th generation international geomagnetic reference field, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 151, 320-322, 2005.
- [2] Watanabe, N., Secular Variation in the Direction of Geomagnetism as the Standard Scale for Geomagnetochronology in Japan, *Nature*, 182, 383-384, 1958
- [3] Watanabe, N., The Direction of Remanent Magnetism of Baked Earth and Its Application to Chronology for Anthropology and Archaeology in Japan, *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, V2, 1-188, 1959
- [4] Hirooka, K., Archaeomagnetic Study for the Past 2000 Years in Southwest Japan, *Mem. Fac. Sci. Kyoto Univ., Ser. Geol and Mineral.*, 38, 167-207, 1971
- [5] Shibuya, H., “Geomagnetic Secular Variation in Southwest Japan for the Past 2,000 Years by Means of Archaeomagnetism”, MS thesis, Osaka University, 54pp, 1980.
- [6] Hatakeyama, T., H. Shibuya, K. Hirooka, H. Nakamura, A. Yoshihara, M. Yamamoto, M. Torii, A New Archeomagnetic Database of Japan, (in prep)
- [7] 広岡公夫, 考古地磁気および第四紀古地磁気研究の最近の動向, 第四紀研究, 15, 200-203, 1977
- [8] 中村浩, “和泉陶器窯出土須恵器の型式編年”, 芙蓉書房出版, 201pp, 2001.
- [9] 畠山唯達, 考古地磁気学データベースと Web サービスの設計, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 33, 37-43, 2012
- [10] 畠山唯達, 考古地磁気学データベースと Web サービスの設計: II データベースおよび地図サービスの実装について, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 33, 45-53, 2013
- [11] 日本考古地磁気データベース <http://mag.center.ous.ac.jp/>
- [12] Fisher, R. A., Dispersion on a sphere, *Proc. R. Soc. Lond.*, A217, 295-305, 1953
- [13] 畠山唯達, 山本真央, 考古地磁気データを用いた日本における過去 2000 年間の地磁気変動標準曲線の作成について, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 32, 41-48, 2011.
- [14] 小玉一人, 古地磁気学, 東京大学出版会, 155pp, 1999 などに詳しい。
- [15] Lanos, P., Bayesian inference of calibration curves: application to archaeomagnetism, in *Tools for constructing chronologies: crossing disciplinary boundaries*, vol 177, 43-82, eds. Buck, C. and Millard, A., Springer-Verlag, London, 2004

大学コンソーシアム岡山における遠隔教育Ⅱ

竹内 渉

岡山理科大学 情報処理センター

Key Words : 遠隔教育、e-Learning、テレビ会議システム、VOD 方式、大学連携

1. はじめに

大学コンソーシアム岡山が、平成 21 年度から平成 23 年度の期間で文部科学省「大学教育充実のための戦略的大学連携支援プログラム」に選定された「岡山オルガノンの構築－学士力・社会人基礎力・地域発信力の融合を目指した教育－」事業 [1] の内の 1 つであった遠隔教育を平成 24 年度より継承しており、岡山県内 15 大学が連携して遠隔教育を行っている[2,3]。

大学コンソーシアム岡山における遠隔教育は、テレビ会議システムを用いた双方向ライブ型教育とインターネットを活用した VOD 型教育の 2 方式で実施されており、平成 24 年度に引き続き[4]平成 25 年度の遠隔教育の成果や平成 26 年度に向けての課題点を記述する。

2. 平成 25 年度の遠隔教育

(1) ライブ型遠隔教育

平成 24 年度の大学コンソーシアム岡山では、前期 7 科目、後期 6 科目の合計 13 科目のライブ型講義が開講され、配信大学数は 9 大学であった[4]。平成 25 年度の大学コンソーシアム岡山において、前年度よりも科目数は 3 科目減少して、前期 4 大学から 5 科目、後期 5 大学から 5 科目の合計 10 科目のライブ型講義が表 1 の通り開講された。

表 1 平成 25 年度双方向ライブ型遠隔講義科目

配 信 大 学 名	開講期間	科 目 名
岡山大学	前期	大学と社会
	前期	テレビゲームからみる情報科学概論
	後期	雪から読み解く地球環境
岡山県立大学	後期	音楽の鑑賞
岡山商科大学	前期	経営学特殊講義Ⅰ
	後期	経営学特殊講義Ⅱ
川崎医科大学	前期	健康と、それを取り巻く環境
環太平洋大学	後期	スポーツ栄養学
倉敷芸科大学	前期	倉敷まちづくり基礎論
山陽学園大学	後期	ボランティア論

(2) VOD型遠隔教育

平成 24 年度の大学コンソーシアム岡山では、13 大学から前期 7 科目、後期 15 科目の合計 22 科目の VOD 型講義が配信された[4]。平成 25 年度の大学コンソーシアム岡山において、科目数は前年度より 1 科目減少して、前期 5 大学から 6 科目、後期 11 大学から 15 科目の合計 21 科目の VOD 型講義が表 2 の通り開講された。

表 2 平成 25 年度 VOD 型遠隔講義科目

大 学 名	開講期間	科 目 名
岡山大学	後期	学習支援システムが概論
岡山県立大学	前期	解析学 I
岡山学院大学	後期	食に関する健康学
岡山商科大学	後期	パーソナルファイナンス
岡山理科大学	前期	インターネット入門
	後期	インターネット入門
	前期	アルゴリズム入門
	後期	アルゴリズム入門
	後期	環境考古学
	後期	岡山学
川崎医科大学	後期	健康と、それを取り巻く環境
川崎医療福祉大学	前期	睡眠学
環太平洋大学	後期	レクリエーション論
吉備国際大学	前期	水質環境論
	後期	身体運動学
くらしき作陽大学	前期	食心理学
山陽学園大学	後期	現代中国論
就実大学	後期	日本人の思想
	後期	日本美術史 b
中国学園大学	後期	運動生理学
ND 清心女子大学	後期	考古学 II

3. 平成 25 年度の遠隔教育の成果と課題

平成 25 年度の大学コンソーシアム岡山における遠隔教育の成果を記述する前に、平成 24 年度における大学コンソーシアム岡山の遠隔教育の受講状況について述べる[4]。表 3 で表示されているように、ライブ型講義の受講生数は、前期 9 名、後期 7 名の合計 16 名であった。ライブ型講義において僅かな受講生数であることが最も想定される理由は各大学の授業時間割の違いである。他方、VOD 型講義の受講生数は前期 121 名、後期 414 名の合計 535 名であり、それ相応の成果があった。但し、受講生 535 名中の 322 名、すなわち約 6 割が本学の学生であった。

平成 25 年度の大学コンソーシアム岡山における遠隔教育の受講生数が表 4 に示されている。ライブ型講

義の受講生数は、前期 18 名、後期 15 名の合計 33 名であり、受講生数は少ない。しかしながら、平成 25 年度でのライブ型配信講義科目数は平成 24 年度よりも 3 科目減少しているにも拘らず、複数の特定科目に受講の集中のためにライブ型講義の受講生数は倍増している。このことより、魅力ある講義科目であれば各大学の授業時間割の違いがあっても、受講する学生数をある程度見込めることが可能であると考えられる。したがって、学生への魅力的な開講科目等の広報活動は各大学において当然必要である。一方、VOD 型講義科目では、受講生数は前期 120 名、後期 392 名の合計 512 名であった。平成 24 年度よりも配信科目が 1 科目減少したことを考慮すると、前年度とほぼ同数の受講生数であったと断言できる。したがって、VOD 型講義では遠隔教育の成果が一応現れている。尚、受講生 512 名の中で、本学学生が 376 名であり、全体の約 7 割強を占めている。

表 3 平成 24 年度「大学コンソーシアム岡山」遠隔教育の受講生数

期	区分	配信大学	科目名	岡大	県大	学院大	商大	理大	医大	医福	環大	吉備	倉芸	作陽	山陽	就実	中国	清心	計
前期	ライブ	岡山大	大学と社会	△	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1
			テレビゲームからみる情報科学概論	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	3
		岡山商科大	経営学特殊講義Ⅰ	1	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
		川崎医科大	健康と素因・環境そして生活	0	0	0	0	2	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
		倉敷芸科大	倉敷まちづくり基礎論	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0
			まちづくりインターンシップ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0
		くらしき作陽大	特別支援教育総論	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	△	0	0	0	1	2
			ライブ合計	1	0	0	0	2	0	0	0	0	2	0	0	3	0	1	9
	VOD	岡山大	実践パーソナル・コンピューティング入門	△	0	0	0	11	0	2	4	0	0	1	0	2	0	0	20
		岡山県立大	解析学Ⅰ	1	△	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	3
		岡山理科大	環境と社会	3	0	0	0	△	0	3	6	0	0	0	1	0	0	0	13
			インターネット入門	1	0	0	0	△	0	1	1	△	△	0	0	2	0	0	5
			アルゴリズム入門	1	0	0	0	△	0	0	1	△	△	0	0	0	0	0	2
		川崎医福大	睡眠学	7	0	0	0	0	0	△	2	0	3	3	6	11	0	4	36
		くらしき作陽大	食心理学	3	0	0	0	18	0	4	6	0	3	△	1	4	0	3	42
			VOD 合計	16	0	0	0	29	0	10	22	0	6	4	8	19	0	7	121
平成24年前期合計				17	0	0	0	31	0	10	22	0	8	4	8	22	0	8	130
後期	ライブ	岡山県立大	音楽の鑑賞	0	△	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2
		岡山商科大	経営学特殊講義Ⅱ	0	0	0	△	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2
		環太平洋大	スポーツ栄養学	0	1	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	1
		倉敷芸科大	倉敷まちづくり実践論	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0
		山陽学園大	宗教思想	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	2
		中国学園大	現代子ども学入門	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0
			ライブ合計	0	1	0	0	4	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	7
	VOD	岡山大	学習支援システム概論	*9	0	0	0	25	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	27
		岡山学院大	食に関する健康学	11	0	△	1	84	0	0	2	0	2	5	2	0	0	0	107
		岡山商科大	パーソナルファイナンス	12	0	0	△	14	0	1	2	0	0	1	0	0	0	0	30
		岡山理科大	アルゴリズム入門	0	0	0	0	△	0	0	0	△	△	0	0	0	0	0	0
			インターネット入門	2	0	0	0	△	0	0	0	△	△	0	0	0	0	0	2
			環境と社会	2	0	0	0	△	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	4
			環境考古学	1	0	0	0	△	0	0	3	0	0	2	0	0	0	0	6
		岡山学		3	0	0	0	*18	0	0	0	0	0	1	2	4	0	0	10
		川崎医科大	健康と素因・環境そして生活	2	0	0	0	10	△	0	0	0	0	1	2	0	0	0	15
		環太平洋大	レクリエーション論	0	0	0	0	17	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	17
		吉備国際大	スポーツ産業論	5	3	0	0	43	0	0	6	*23	0	0	1	1	0	1	60
		山陽学園大	現代中国論	6	0	0	0	23	0	0	2	0	0	0	△	1	0	0	32
		就実大	日本人の思想	4	0	0	0	20	0	0	6	0	1	1	0	△	0	0	32
			日本美術史b	2	0	0	0	19	0	0	4	0	0	1	0	△	0	0	26
		中国学園大	運動生理学	4	0	0	1	38	0	0	0	0	0	1	2	0	△	0	46
			VOD 合計	54	3	0	2	293	0	1	25	0	4	15	9	7	0	1	414
平成24年後期合計				54	4	0	2	297	0	1	25	0	5	16	9	7	0	1	421
平成24年度合計				71	4	0	2	328	0	11	47	0	13	20	17	29	0	9	551

* 印：岡山大学・岡山理科大学・吉備国際大学では、自学の学生が利用

平成 25 年度のライブ型講義では、平成 24 年度よりも受講生数は倍増しているが、受講生数は多いとは

断言できない。前述したように、学生にとって非常に興味ある魅力的な科目であれば各大学の授業時間割の違いがあっても、受講生数をある程度見込めることは実証されている。しかしながら、ライブ型講義での受講生数を増やし、よりアクティブにする方策として、各大学の時間割の違いを克服することが当然不可欠な条件である。このため、平成25年度の大学コンソーシアム岡山の対面・遠隔講義委員会において、新しい試みとして概略的な実施計画が提案され、その後にライブ授業担当の関係者で具体的な実施計画案が検討されている。ここで、現時点でのその実施計画案を簡単に紹介する。時間割として比較的に共通時間枠を設定し易い夕刻の時間帯に、4大学においてボランティア関係の講義をそれぞれ開講し、各大学は50分間程度の共通時間枠のコアタイムにオムニバス形式で「岡山オルガノン」や大学コンソーシアム岡山において今までに実績を作り上げている「日ようび子ども大学」、「エコナイト」、「東日本大震災復興ボランティア」活動等の講義内容を担当して、それを他大学へライブ授業として配信する。コアタイム以外の時間帯では、個々の大学において毎回の講義内容に関してディスカッションするという方法である。この実施方法によるライブ型遠隔教育の成果が平成26年度において期待されている。

表4 平成25年度「大学コンソーシアム岡山」遠隔教育の受講生数

期	区分	配信大学	科目名	岡大	県大	学院	商大	理大	医大	医福	環大	吉備	倉芸	作陽	山陽	就実	中国	清心	計	
前期	ライブ	岡山大	大学と社会	△	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
			テレビゲームからみる情報科学概論	△	0	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	3	0	1	7	
		岡山商科大	経営学特殊講義Ⅰ	3	0	0	△	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	1	8	
		川崎医科大	健康と、それを取り巻く環境	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		倉敷芸科大	倉敷まちづくり基礎論	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	
		ライブ合計			3	0	0	3	2	0	0	1	0	4	0	0	3	0	2	18
	VOD	岡山県立大	解析学Ⅰ	1	△	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	4	
		岡山理科大	インターネット入門	2	0	0	1	△	0	0	0	0	0	1	1	2	0	0	7	
			アルゴリズム入門	1	0	0	0	△	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	4	
		川崎医福大	睡眠学	8	0	0	1	25	0	△	2	0	3	0	1	6	0	6	52	
		吉備国際大	水質環境論	4	0	0	0	16	0	0	1	△	1	0	1	0	0	0	23	
		くらしき作陽大	食心理学	9	1	0	1	11	0	0	1	0	3	△	0	3	0	1	30	
		VOD合計			25	1	0	3	52	0	0	5	0	7	2	4	14	0	7	120
	平成25年前期合計			28	1	0	6	54	0	0	6	0	11	2	4	17	0	9	138	
後期	ライブ	岡山大	雪から読み解く地球環境	△	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	
		岡山県立大	音楽の鑑賞	1	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	2	
		岡山商科大	経営学特殊講義Ⅱ	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		環太平洋大	スポーツ栄養学	3	0	0	0	2	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	5	
		山陽学園大	ボランティア論	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	
		ライブ合計			4	0	0	0	10	0	0	0	0	0	1	0	0	0	15	
	VOD	岡山大学	学習支援システム概論	0	0	0	0	37	0	0	0	0	0	0	2	1	0	0	40	
		岡山学院大	食に関する健康学	5	0	△	0	61	0	0	0	0	2	0	0	1	0	1	70	
		岡山商科大	パーソナルファイナンス	5	0	0	△	27	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0	35	
		岡山理科大	アルゴリズム入門	0	0	0	0	△	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	
			インターネット入門	0	0	0	0	△	0	0	1	0	△	0	0	0	0	0	1	
			環境考古学	0	0	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
			岡山学	2	0	0	0	*67	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3	
		川崎医科大	健康と、それを取り巻く環境	0	0	0	1	2	△	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	
		環太平洋大	レクリエーション論	3	0	0	0	17	0	0	△	0	0	0	0	0	0	0	20	
		吉備国際大	身体運動学	4	0	0	1	56	0	0	2	△	0	0	1	0	0	0	64	
		山陽学園大	現代中国論	4	0	0	0	28	0	0	1	0	0	0	△	1	0	0	34	
		就実大	日本人の思想	8	0	0	1	39	0	0	2	0	0	1	0	△	0	0	51	
			日本美術史b	4	0	0	0	21	0	0	0	0	0	0	1	△	0	0	26	
		中国学園大	運動生理学	3	0	0	1	34	0	0	0	0	0	0	1	0	△	1	40	
		ND 清心女子大	考古学Ⅱ	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	△	5	
		VOD合計			40	0	0	4	324	0	0	7	0	2	1	9	3	0	2	392
		平成25年後期合計			44	0	0	4	334	0	0	7	0	2	1	10	3	0	2	407
		平成25年度合計			72	1	0	10	388	0	0	13	0	13	3	14	20	0	11	545

* 印 岡山理科大学では自学の学生が利用

VOD型講義では受講の時間や場所が制約されないために、平成24年度と同様に平成25年度においても一応の成果が得られているが、本学以外の大学ではまだまだ受講生数を増やせる方策はある。本学以外の大学では、本学のように単位互換科目の認定単位数の上限を多くし、他大学の魅力的な且つ特徴的な主に教養系科目等の単位互換を今まで以上にアクティブに行うことにより、進学希望大学が地元志向傾向である昨今では岡山県内は当然のこと、県外からも各大学において入学者を多く呼び込める可能性がある。また、遠隔教育制度の普及や広報活動を地道に引き続き行うことが要求される[4]。これらのことにより、いずれ遠隔教育が学生に周知徹底されれば、受講生数は現状よりも増加すると想定され、大学コンソーシアム岡山の遠隔教育が岡山県内の大学連携発展に大いに寄与するだろう。

4. おわりに

平成25年度の大学コンソーシアム岡山における遠隔教育として、ライブ型講義での受講生数は少ないが、VOD型講義での受講生数は一応の好成果を得ている。平成26年度の大学コンソーシアム岡山において、ライブ型講義の受講生数を増やし、よりアクティブにするために、新しい試みとして複数大学によるボランティア関係の科目をオムニバス形式で実施することが決定しており、この授業方法の成果が期待されている。VOD型講義を含めた遠隔教育において、さらに実りある成果を得るためには、各大学での単位互換科目の認定単位数上限を増やすための学則変更や遠隔教育の普及および広報活動を遂行することが不可欠である。

謝辞

遠隔教育の受講生数データを集計し、提供戴いた大学コンソーシアム岡山事務局の岡戸真理子氏に深く感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 岡山オルガノン公式ホームページ, <http://okayama-organon.jp/>.
- [2] まなびオルガノン, <https://manabi-organon.jp/>.
- [3] 大学コンソーシアム岡山, <http://www.consortium-okayama.jp/>.
- [4] 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 第34号, 55, 2013年3月.

教育の質向上をめざす VOD システムⅡ -LMS「MOMOTARO」における-

酒井 寛門^{*1} 大西 莊一^{*2} 河野 敏行^{*3}

岡山理科大学 総合情報研究科 情報科学専攻

<キーワード>e-Learning, 遠隔教育システム, 学習管理システム, VOD システム

1. はじめに [1]

岡山理科大学では、独自開発の Learning Management System 「MOMOTARO」(以後, LMS 「MOMOTARO」) を使用して VOD による非同期双方向遠隔講義システムを構築している. インターネット上で講義を受講し, 単位を取得することが可能である. LMS 「MOMOTARO」では, 出席カードの提出をもって出席としている. 出席カードの提出は, 受講者の VOD 視聴時間が全体の 90%以上であることを条件に許可されている. しかし, 既存の VOD システムでは, 「VOD を再生状態にして放置される可能性」があり, VOD の視聴時間が 90%超でも真面目に学習したとは必ずしも言えず, 教育の質の劣化をまねく恐れがある.

今回, 放置問題を解決し, 教育の質の向上を目指して, 下記の 2 点を実現した VOD システムⅡを開発した

- (1) VOD 再生中に自動で質問を挿入し, 解答しなければ VOD を先に進めない.
- (2) 質問に解答しなければ, 出席カードの提出ができない.

2. LMS「MOMOTARO」について [2][3]

LMS 「MOMOTARO」とは, 大西研究室で開発された学習管理システムである. 加計学園が管理している「加計サイバーキャンパス」(図 1), 大学コンソーシアム岡山が管理している「まなびオルガノン」(図 2), 岡山理科大学情報処理センターが管理している「学習管理システム」(図 3) 等に利用されている. LMS 「MOMOTARO」は VOD による遠隔授業で「学習支援」を行う事, 出欠管理, 課題提出, アンケート集計, クリッカー機能等の「教育支援」を行う事を目的としており, 特に大大連携や高大連携等の連携教育を意識した仕様になっている.

*1 SAKAI.Hiroto	:岡山理科大学大学院	e-mail= hiro039.next7@gmail.com
*2 ONISHI.Soichi	:岡山理科大学	e-mail= onishi@mis.ous.ac.jp
*3 KOHNO.Toshiyuki	:岡山理科大学	e-mail= kohno@mis.ous.ac.jp



図 1. 加計サイバーキャンパス



図 2. まなびオルガノン



図 3. 岡山理科大学 学習管理システム

3. 既存の VOD システム [4]

3.1 VOD コンテンツ

LMS「MOMOTARO」で配信されている VOD コンテンツは、動画編集ソフトウェアである Stream Author で録画・編集されている。図 4 は、Stream Author で作成された VOD コンテンツの画面である。

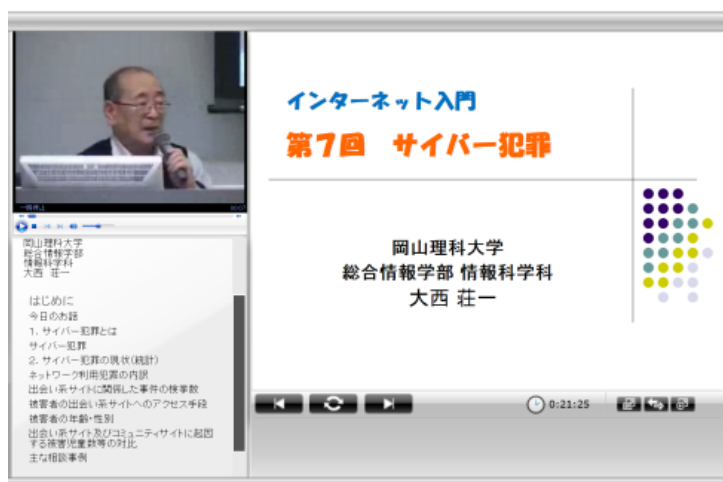


図 4. Stream Author で作成された VOD コンテンツ

Stream Author で作成された VOD コンテンツは、左上に動画をはめ込み、右側に講義スライド、左下に目次という構成になっている。また、目次をクリックすることでその目次に対応する動画とスライドに移行する。

3.2 出欠管理

既存の VOD システムは、VOD 視聴ページを開いている時間を計測しており、全体の 90%以上を視聴することで出席カードの提出が可能になる。図 5 は加計サイバーキャンパスのメイン画面である。

講義回数	オンデマンド受講	資料	提出物	状況	出席カード提出期限
1	1 0%		出席カード 未提出		期限なし
2					
3					
4					

図 5. メイン画面

4. 既存 VOD システムの問題点

4.1 VOD を再生状態にして放置される可能性

既存の VOD システムは、再生状態にしてしまえば、動画を見ずに他のことをしていても視聴時間は計測される。再生し、放置することにより、真面目に学習せずとも視聴時間の条件を満たしてしまえば出席カードの提出が可能である。出席カードの提出に VOD 視聴時間を条件にしていることが意味をなさないことになる。

4.2 対応ブラウザ

Stream Author で作成された VOD コンテンツは、Internet Explorer6 以前のバージョンにしか対応していない。Internet Explorer7 以降で VOD コンテンツを視聴する場合には、互換表示モードを利用しなければならない。また、動画フォーマットが WMV であるため、Google chrome, Safari 等の主要ブラウザでは視聴できない。

5. VOD システムⅡ

既存 VOD システムの問題点を解決するべく、VOD システムⅡを開発した。

5.1 VOD コンテンツ

(1) 仕様

- ① 各目次の終了時に動画が自動的に一時停止し、LMS「MOMOTARO」上で講師側があらかじめ設定した問題を表示.
- ② 表示される問題全てに解答しなければ出席カードを提出できない.
- ③ VOD の視聴時間を厳密に計測(一時停止中は計測しない)し、視聴時間を満たさなければ出席カードを提出できない.

これによって動画を見ずに放置していても動画が先に進むということを防ぐことができる. 表示される問題全てに解答しなければ, 出席カードが提出できないので, 放置する学習者が減少するのではないかと考える. また, 問題に解答するという行為をすることによって動画を見ているだけの場合起きてしまう学習意欲の低下も防ぐことができるのではないかと考える.

現在の「Stream Author」にも問題を表示する機能はあるが, LMS「MOMOTARO」と連携する機能がないため, 問題を表示し動画が停止していても時間がカウントされ, 視聴時間が満たされると出席カードの提出が可能になる. VOD システムⅡではその問題点も解決している. 問題形式は記述式ではなく選択式のみにした. これは正解不正解の判断が LMS「MOMOTARO」で自動化できるからである.

(2) VOD コンテンツの作成

既存システムは, 「Stream Author」を用いて VOD コンテンツを作成している. しかし, 「Stream Author」で作成されたコンテンツは, LMS「MOMOTARO」との連携機能がない. VOD システムⅡでは, 「Stream Author」を使用せず, MPEG4 形式の動画編集ソフトを利用する.

5.2 VOD 視聴ページ

新しい VOD 視聴ページ(図 6)は, 「受講者にまじめに学習してもらう」ことを主な目的として開発された. 以下にこの VOD 視聴ページが有する機能一覧を示す.

(1) 新しい VOD 視聴ページの機能一覧

- ① 目次表示・ジャンプ機能
- ② 問題表示・解答機能
- ③ 出席カード提出条件変更機能

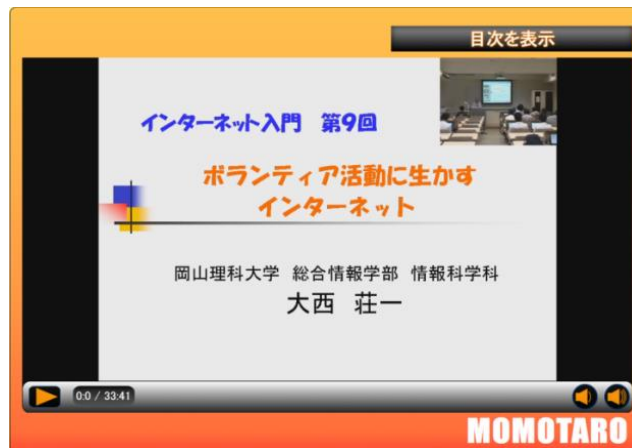


図 6．新しい VOD 視聴ページ

(2) 目次表示・ジャンプ機能

VOD システムⅡは、既存の VOD コンテンツと同じく目次表示機能とジャンプ機能を有している。目次ジャンプ機能(図 7)とは、目次をクリックすることで、動画を目次に対応する部分にジャンプさせる機能である。



図 7．目次ジャンプ機能

(3) 問題表示・解答機能

問題表示・解答機能とは、VOD の視聴中に動画が自動的に一時停止し、問題を表示させ、学習者に解答させる仕組みである。各目次の終了時になると動画が一時停止し、画面中央に問題の解答画面(図 8)が表示される。



図 8. 問題の解答画面

問題に解答することにより LMS「MOMOTARO」のデータベースに誰がどの問題に解答したのかが登録される。また、復習のために再視聴した場合にも問題は表示され、再解答が可能である。再解答時には、前回の解答が表示され、確認できる。

5.3 出席カード

VOD システムⅡでは、出席カードの提出条件を、視聴時間を満たすことから、「全ての問題に解答すること」に変更した。つまり、従来のシステムのようにただ放置するだけでは出席カードが提出できない。図 9 は、出席カードの提出画面である。

A New Style of Education Awaits You! ログアウト

Cyber Campus

更新

メイン画面

全ての問題に解答すること
によって**出席カード**が
提出可能に

講義回数	オンデマンド受講	資料	提出物	状況	出席カード 提出期限
1	1 / 3		出席カード 未提出		期限なし
2		ダウンロード			
3	1完了		出席カード 提出済み	完了	期限なし

図 9. 出席カード提出画面

5.4 VOD コンテンツと LMS「MOMOTARO」の連携

新システムでは、講義スライドも動画としてキャプチャーし、一つのコンテンツとする

方式にした。また、LMS「MOMOTARO」上で、目次機能や問題表示・解答機能等をコンテンツに追加するために、LMS「MOMOTARO」に新たな機能を追加した。

(1) 目次登録モード

目次の登録をLMS「MOMOTARO」上で行えるようにした。LMS「MOMOTARO」上で目次の登録を行うことで、オーサリングソフトに対する依存がなくなる。目次をVODに追加するには、LMS「MOMOTARO」の科目管理から目次登録モード(図10)を選択することで行える。目次名とそれに対応する動画の時間を入力することでVODに目次が追加される。以上の作業を完了することで、登録した目次とVOD(図11)が関連付けされる。

目次登録モード【インターネット入門】

※新VOD教材のみ登録可能です。旧システムで、この機能は使用できません。

※新バージョンの登録が可能です。旧バージョンでの機能は使用できません。

目次番号	目次名	時間			
目次:1	今日のお話	1	分	10	秒
目次:2	ボランティアとインターネット	2	分	57	秒
目次:3	ソフトウェア技術の発展	0	分	0	秒
目次:4		0	分	0	秒
目次:5		0	分	0	秒

[確認画面へ](#)

[科目管理へ戻る](#)

図10. 目次登録モード

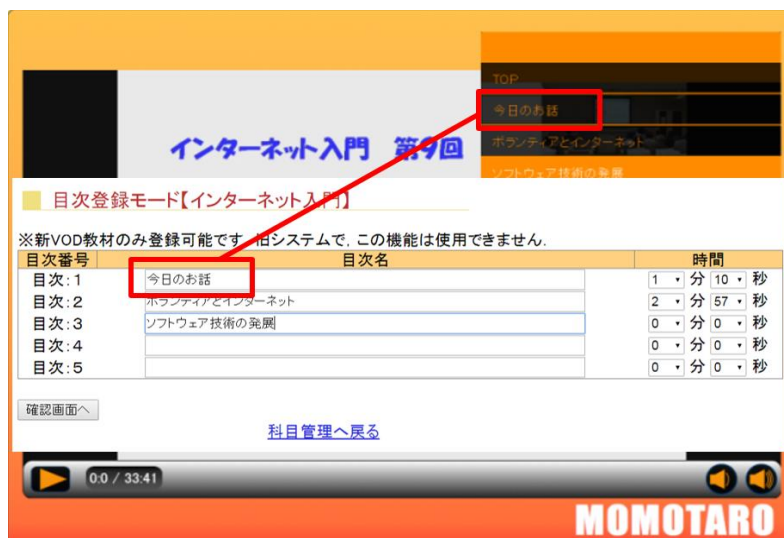


図11. 目次とVOD

(2) 問題登録モード

前述した、問題表示・解答機能を使用するには、LMS「MOMOTARO」上で問題を登録する必要がある。問題をVODに追加するには、LMS「MOMOTARO」の科目管理から問題登録モード(図12)を選択することで行える。問題は、各目次に対して1つの問題が登録可能である。教材を選択すると、登録されている目次一覧と、その目次に対して問題が登録済みなのか未登録なのかが表示される。問題を登録する場合は、登録・編集ボタンをクリックすることで、質問内容入力ページ(図13)に移行し、質問内容と選択肢の個数を入力した後、選択肢の個数を入力する。次に「選択肢登録へ」をクリックすることで、選択肢入力画面(図14)に移行する。

問題の登録が完了すると、問題登録ページの問題の有無が登録済み(図15)という表示に変わる。登録済みという表示になることで、VODの出席カード提出条件が「視聴時間を満たす」ことから、「全ての問題に解答すること」に自動的に変更される。

問題登録・編集【インターネット入門(テスト)】

※新VOD教材のみ登録可能です。旧システムで、この機能は使用できません。

問題登録モード 第9回インターネット入門(テスト) [更新]

目次番号	目次名	(登録済み/未登録)	問題登録・編集	問題削除
1	今日のお話	未登録	登録・編集	削除
2	ボランティアとインターネット	未登録	登録・編集	削除
3	ソフトウェア技術の発展	未登録	登録・編集	削除
4	Webアプリケーション技術	未登録	登録・編集	削除
5	Webアプリケーション デモ	未登録	登録・編集	削除

[科目管理へ戻る](#)

図12. 問題登録モード

問題登録・編集【インターネット入門(テスト)】

※新VOD教材のみ登録可能です。旧システムで、この機能は使用できません。

質問内容を登録してください

質問内容を記述

質問内容 1971年に開発されたマイクロプロセッサの名称を

回答形式 ☒ 選択 2個 3個 4個 5個 6個 7個 8個 9個

選択肢の個数を選択(最大9個)

reset

選択肢登録へ

図13. 質問内容入力画面

選択肢を登録してください

質問内容	1971年に開発されたマイクロプロセッサの名称を答えよ.
回答形式	選択

1.
2.
3.
4. ×

図 14. 選択肢入力画面

A New Style of Education Awaits You!

Cyber Campus

サイバーキャンパス

[ログアウト](#)

問題登録・編集【インターネット入門(テスト)】

※新VOD教材のみ登録可能です。旧システムで、この機能は使用できません。

問題登録モード **第9回インターネット入門(テスト)**

目次番号	目次名	(登録済み/未登録)	問題登録・編集	問題削除
1	今日のお話	未登録	登録・編集	削除
2	ボランティアとインターネット	未登録	登録・編集	削除
3	ソフトウェア技術の発展	登録済み	登録・編集	削除
4	Webアプリケーション技術	未登録	登録・編集	削除
5	Webアプリケーション デモ	未登録	登録・編集	削除

[科目管理へ戻る](#)

図 15. 問題登録済み表示

6. おわりに

今回開発した VOD システムⅡは、VOD を再生状態にして放置するだけでは、出席カードが提出できないことから、教育の質向上に有効であると考えた。また、動画形式を MPEG4 にしたことで、IE のみではなく他の主要ブラウザでも視聴可能になった。さらには、従来のシステムでは出来なかった LMS「MOMOTARO」と VOD コンテンツの連携が可能になった。

今後、受講者の「なりすまし」防止等、さらなる教育の質向上を検討する。

＜参考文献＞

- [1] 大西 莊一, 北川 文夫, 榊原 道夫, 河野 敏行 [他]
「LMS「MOMOTARO」における教育の質保証」
岡山理科大学情報処理センター研究報告 (28), 39-45, 2007-03
- [2] 三木 啓一郎, 大西 莊一 [他]
「LMS「MOMOTARO」Ver. 9 の特徴」
岡山理科大学情報処理センター研究報告 (32), 63-70, 2010-03
- [3] サイバーキャンパス
<https://cyber.kake-group.jp>
- [4] [Cyber Link]e-Leaning ソリューション
<http://sa.cli.co.jp/intro.asp>