

演 題	完全変分型分子軌道法の混成軌道への適用についてII	
発 表 者 (所 属)	○池田宣之、石元孝佳、立川仁典 [†] 、常盤広明 (立教大理、 [†] 横浜市大院総合理学)	
連 絡 先	〒248-0017 東京都豊島区西池袋 3-34-1 立教大学化学科内 Tel/Fax:03-3985-2394 E-mail:ikeda@chem.rikkyo.ac.jp	
キ ー ワ ー ド	完全変分型分子軌道法、基底関数、分極関数、軌道指数、混成軌道	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	汎用プログラムに組み込まれている種々の基底関数は一般に原子系において最適化されたものであるため、必ずしも分子系に対して最適とは限らない。そこで我々は計算対象とする分子ごとに最適化された基底関数の決定方法を提供する。	
環 境	適 応 機 種 名	
	O S 名	
	ソ ー ス 言 語	Fortran
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	<ul style="list-style-type: none"> ・日本コンピュータ化学会の無償利用ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ○未定 	具 体 的 方 法

[序論] 一般的に非経験的分子軌道法では積分計算の容易さから Gauss 型関数(GTF)が頻繁に用いられている。すでに我々は GTF のパラメーターである軌道指数および軌道中心を、分子環境下 (アセチレン、エチレン、エタン、およびメタン) で完全変分型分子軌道(FVMO)法を用いて最適化し、sp, sp², および sp³ 混成軌道に対応する最適な基底関数を報告した[1]。通常 GTF の軌道指数はそれぞれの原子系で最適化されたものが用いられるが、それらの軌道指数は大きい分子や励起状態、さらには異なった電子状態を計算するには必ずしも最適とは限らないので、分子系における最適な基底関数を決定し、原子系で決定された基底関数の妥当性を系統的に調べることは重要である。今回、特に分極関数を考慮に入れ、炭化水素分子における sp, sp², および sp³ 混成軌道に対する分極関数を含む基底関数の軌道指数の最適化を試みた。

[方法] 本研究では、sp, sp², および sp³ 混成軌道を持つ化合物として、それぞれ、アセチレン、エチレン、エタン、およびメタン分子を計算の対象とした。実際の計算では波動関数は Hartree-Fock 法を用いた。初期基底関数については、炭素原子に Csizmadia らの(9s5p)GTF を、水素原子には

Huzinaga の(4s)GTF を使用し、分極関数として炭素原子には軌道指数が 0.75 の d 型 GTF を、水素には軌道指数が 1.0 の p 型 GTF を加えた。各分子の構造および分極関数を含むすべての GTF の軌道指数を同時に最適化した。

[結果] Table 1 にアセチレンの炭素原子の最適化した軌道指数および原子系に最適な軌道指数を示す。EG-OPT とは基底関数に含まれる軌道指数を分子環境下で構造と同時に最適化したことを示し、(d)は分極関数として炭素に d 型 GTF を加えたものであり、(d,p)は分極関数として炭素に d 型 GTF を、水素に p 型 GTF を加えたことを示すものである。分極関数を含む基底関数においては軌道指数を最適化した結果、炭素の内殻を表す s 型 GTF の軌道指数は原子系に最適な軌道指数に比べて大きくなった。また、p 型 GTF の軌道指数は原子系に最適な軌道指数よりやや小さくなった。d 型 GTF の軌道指数は、EG-OPT(d)では原子系に最適な軌道指数とほぼ同じ値をとり、EG-OPT(d,p)においては原子系に最適な軌道指数より若干大きくなった。また、変分空間の拡大に伴い、virial 比は大きく改良され、全エネルギーは EG-OPT(d)で 1.4、EG-OPT(d,p)で 1.1kcal/mol ほど原子系に最適な基底関数を用いたときより改善された。このことから、原子系で決定された基底関数は分子系においては必ずしも柔軟性が十分でないことが示唆された。

Table 1 atomic exponents and optimized molecular exponents for acetylene

	initial	EG-OPT(d)		EG-OPT(d,p)	
	atomic exponent	exponent	population	Exponent	Population
carbon, 9s GTF					
χ_{1s}	6617.03	9402.67	0.000	9869.59	0.000
χ_{2s}	997.376	1410.09	0.001	1480.06	0.001
χ_{3s}	227.874	320.921	0.011	336.842	0.010
χ_{4s}	64.6899	90.7955	0.079	95.2995	0.073
χ_{5s}	21.0375	29.4451	0.348	30.9094	0.329
χ_{6s}	7.48015	10.4206	0.805	10.9366	0.786
χ_{7s}	2.79094	3.87437	0.676	4.05869	0.709
χ_{8s}	0.521367	0.476600	0.855	0.548082	0.669
χ_{9s}	0.159534	0.155622	0.431	0.186533	0.550
carbon, 5p GTF					
χ_{1p}	18.6649	16.6974	0.007	17.6746	0.006
χ_{2p}	4.12264	3.66379	0.133	3.88412	0.119
χ_{3p}	1.19749	1.04282	0.836	1.09740	0.803
χ_{4p}	0.382713	0.347454	1.448	0.350539	1.494
χ_{5p}	0.121110	0.111175	0.662	0.110763	0.558
carbon, d GTF					
χ_{1d}	0.750000	0.772804	0.035	0.846629	0.059