

平成26年度

無機量子化学（材）後半 第3回

2原子分子への展開

担当：矢野哲司 (03-5734-2522, tetsuji@ceram.titech.ac.jp)

基底関数（波動関数を決める大切な要素）

STO(Slater type orbital)：水素型原子の原子軌道と同じ関数系

$$\phi^{STO}(r) \propto \exp(-\zeta r)$$

欠点：計算コストがかかりすぎる。

GTO(Gauss type orbital)：

計算コストの非常によいガウス型関数を用いてSTOを表現する。ただし、1種類では表せないため、複数のGauss型関数で表現する。

$$\phi^{STO}(r) = \sum_{i=1}^3 C_i \exp(-\alpha_i r^2)$$

縮約GTO(Contracted GTO)
と呼ばれる。



近似原子関数

$$\psi_{1s}^{STO} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta^{\frac{3}{2}} e^{-\zeta r}$$

$$\psi_{1s}^{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2}$$

$$\psi_s^{GTO} \propto e^{-\alpha(fr)^2}$$

$$\psi_p^{GTO} \propto (x, y, z) e^{-\alpha(fr)^2}$$

$$\psi_d^{GTO} \propto (xy, yz, zx, x^2, y^2, z^2) e^{-\alpha(fr)^2}$$

$$\psi^{STO3G} = N_s \sum_{k=1}^3 d_k e^{-\alpha_k(fr)^2}$$

$$N_s = \left[\sum_{i,j}^3 \left[d_i d_j \left\{ \frac{\pi}{(\alpha_i + \alpha_j) f^2} \right\}^{\frac{3}{2}} \right] \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Slater exponent ζ	
Atom	1s
H	1.00
He	1.70

STO-3G の標準 scale factor f	
Atom	1s
H	1.24
He	1.69

k	n = 1	
	α_k	d_k
1	2.2277	0.15433
2	0.40577	0.53533
3	0.10982	0.44463

STO-3Gの規格定数 N_s	
Atom	N_s
H	0.305115

W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).

J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **64**, 5142 (1976).

基底関数の種類

(1) 最小基底 (Minimal basis set)

各電子の軌道に対して一組のCGTOを用いる。
STO-3Gが有名。

(2) スプリットバレンス基底 (Split Valence basis set)

結合に関与しない内殻の軌道を最小基底にし、結合に関与する原子価軌道に二組のCGTO軌道を用いる。

6-31G, 3-21G

(3) ダブルゼータ基底 (Double zeta basis set)

すべての軌道に二組のCGTO軌道を与える (s, s' や p, p') 。

DZP



基底関数のオプション

分極関数 (Polarization Function)

複雑な電子状態を表現するために、基本となる基底関数の他に、性質の異なる軌道を付け加える際に用いる。特に第3, 4周期の元素に対するd軌道型の広がり。

* または(d)と表記する。6-31G*または6-31G(d)

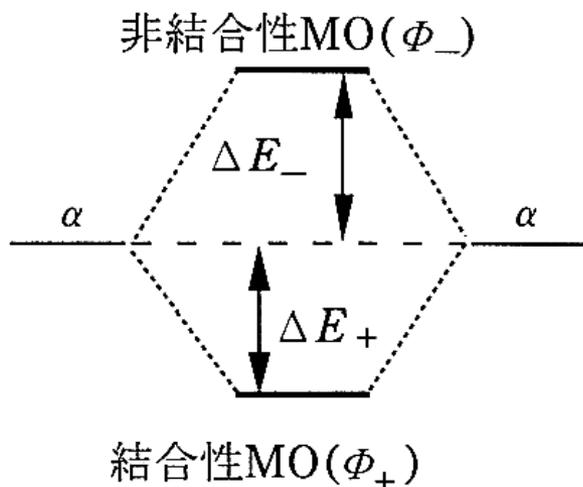
水素原子にp軌道の性質を付与する場合には6-31G**

ディフューズ関数 (Diffused Function)

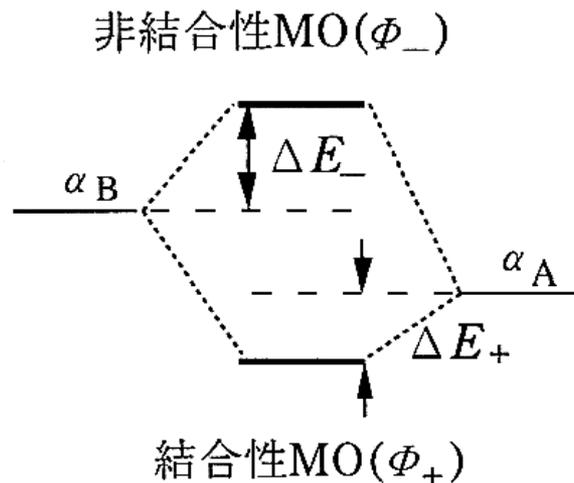
陰イオンのように余分の電子を持っている分子では電子が原子核からかなり遠いところでも存在する。この小さいsやpを含める。

+ を付けて表す。6-31+G

結合性分子軌道と反結合性分子軌道



(a)



(b)

Φ_+ および Φ_- のエネルギー順位図と結合性MOと反結合性MO.

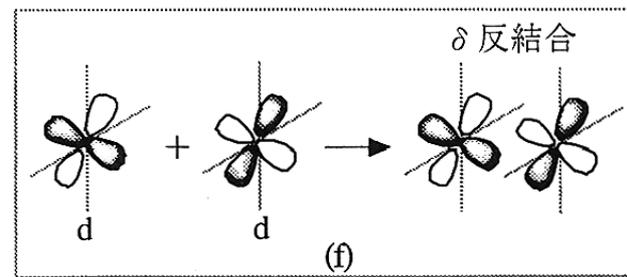
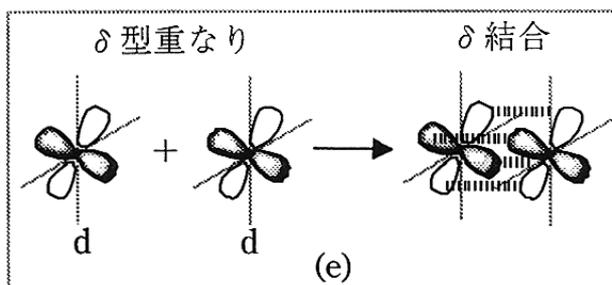
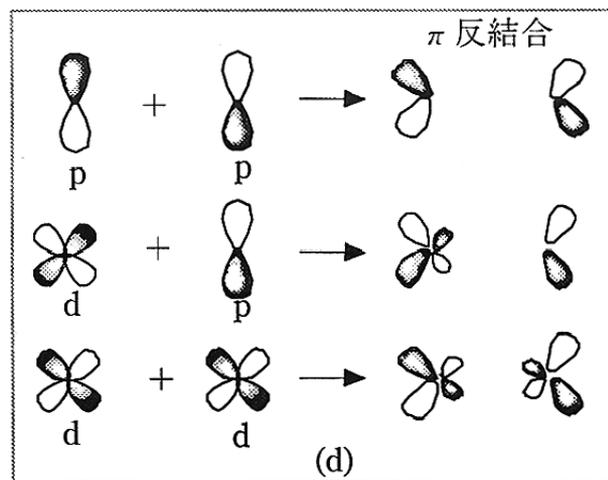
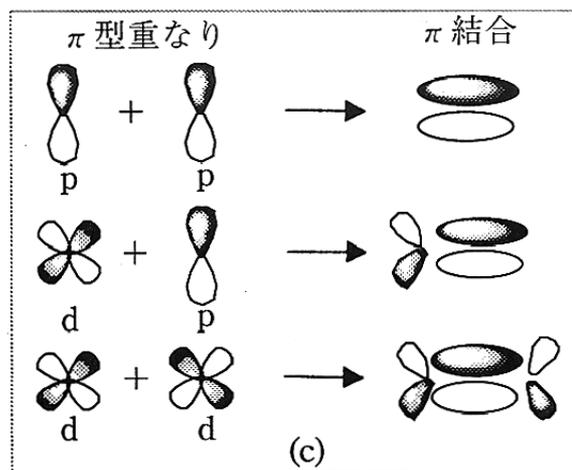
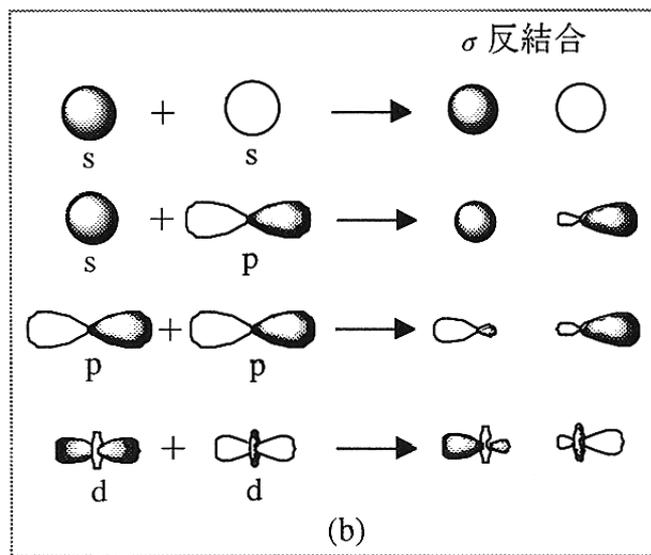
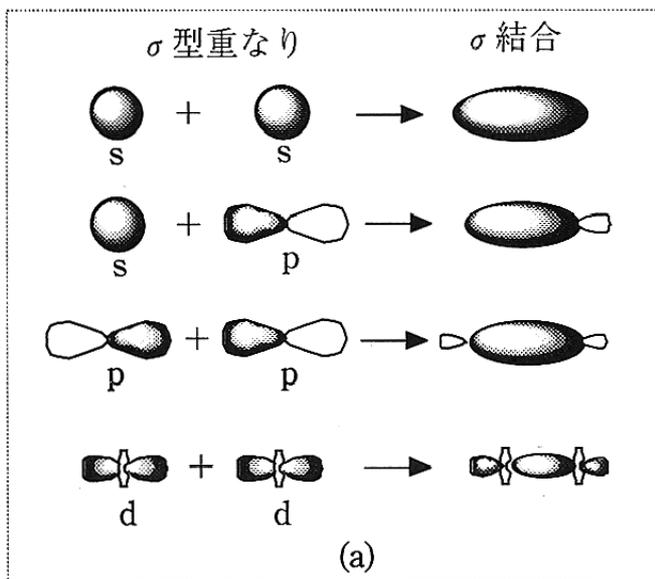
(a) $\Delta E_+ = \alpha + (\beta - \alpha S) / (1 + S)$, $\Delta E_- = \alpha + (\beta + \alpha S) / (1 - S)$

(b) $\Delta E_+ = \alpha_A + \beta^2 / (\alpha_A - \alpha_B)$, $\Delta E_- = \alpha_B - \beta^2 / (\alpha_A - \alpha_B)$

$\alpha = \int \phi_A \mathbf{H} \phi_A d v = \int \phi_B \mathbf{H} \phi_B d v$ クーロン積分

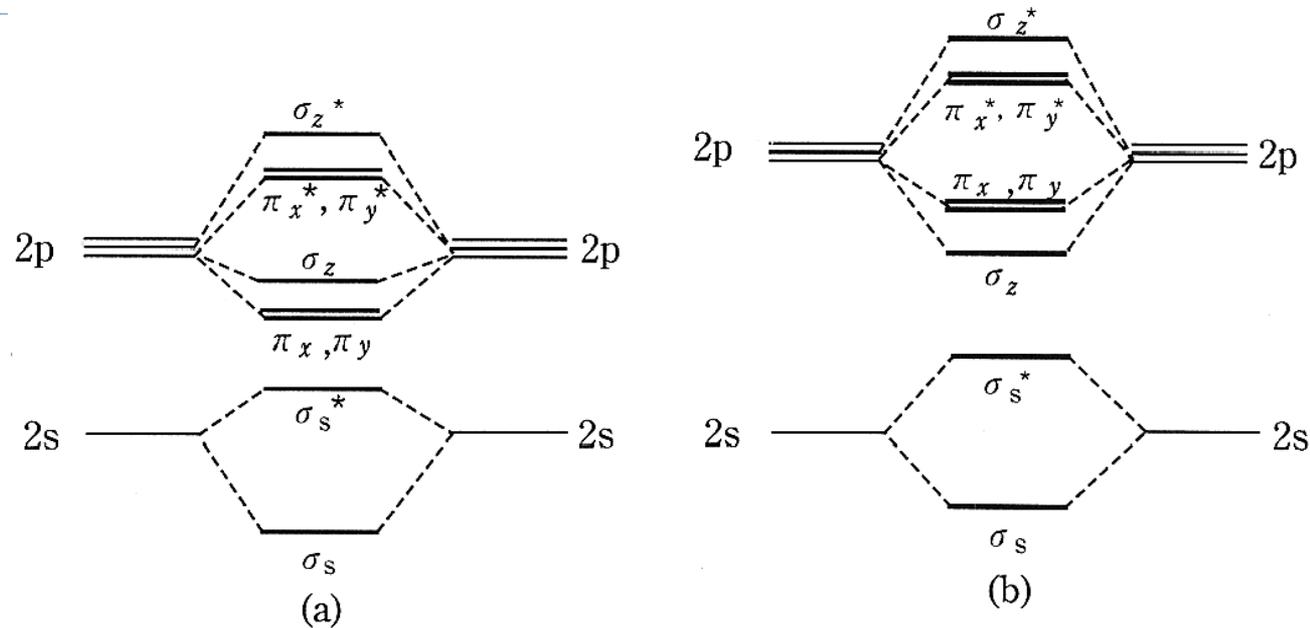
$\beta = \int \phi_A \mathbf{H} \phi_B d v$ 共鳴積分

$S = \int \phi_A \phi_B d v$ 重なり積分



軌道の重なり. (a) σ 結合, (b) σ 反結合, (c) π 結合, (d) π 反結合, (e) δ 結合, (f) δ 反結合.

等核二原子分子



s-p軌道の相互作用.(a) 前周期型,(b) 後周期型.

ここで原子軌道エネルギーを考えるとB, C, Nなどはs-p間のギャップは非常に小さいが, O, Fはそれがきわめて大きい. この差は分子軌道の順番に現れる. 図3.20(a)および(b)がそれに対応する. 前周期型(族番号の小さいグループに属する元素. ここでは1~5族)の場合はs, p間のギャップが小さいためにs-p軌道の相互作用が大きい. そのために σ_s^* はより安定に σ_z はずっと不安定になって, 結果的に $\pi_{x,y}$ が σ_z の下にくることになる. 一方, 後周期型(6, 7族)の原子ではs-p軌道エネルギーギャップが大きいために, s-p混合は無視できるくらい小さい. したがって電子構造は比較的単純となる.