

# MOPAC 用バンド計算プログラム

2005 年 2 月

## インストール

添付の下記の 2 つのフォートランプログラムをコンパイルします。

trpx.f scal.dat のデータを読み込んで直交座標に直した原子座標にし、MOPAC 用入力ファイル trpx.dat を出力するプログラム。

trpac.f MOPAC の結果から scal 用入力ファイル fort.50 を作成するプログラム。

それぞれの実行形式を trpx, trpac とします。

## 計算の流れ

- (1) 通常通り scal.dat を作成しておきます。ただし S の d 軌道は含めないでおきます。一行目の出力機番の 2 つめの数字は 99 にしておきます。
- (2) trpx を実行し、MOPAC 用入力ファイル trpx.dat を作成します。必要に応じて [物質名].dat といった名称に変更しておきます。2 分子以上を含むときは適当な editor で 2 つのファイルに分割しておきます。
- (3) MOPAC を起動し、[File][Open]によって [物質名].dat を読み込みます。画面に分子が表示されます。[Edit][Edit Z-Matrix]を開け、ファイルの中身を確認します。

1 行目のコマンドは以下のような意味です。

AM1 AM1 計算を実行する。

1SCF SCF 計算を 1 回だけ行う。(geometry optimization を行わない。)

VECTORS 固有ベクトル(MO 係数)を出力する。ただし HOMO, LUMO の上下 16 軌道。

XYZ 直交座標を入力。

以下 2 行あけて、原子の直交座標。

(4) [Calculation][Start]によって計算実行。[Properties][Molecular orbital]によって HOMO の形を確認します。BEDT-TTF の場合 HOMO のレベルは -7.3 ~ -7.4 eV 程度になるようです。

(5) 結果のファイルは、[物質名].out という名前になりますので、これを trpac.dat という名称に変更し、trpac を実行して fort.50 を作ります。Windows では .dat, .out といった識別子を表示してきませんが、最初にあるものが dat, 3 目が out です。このようにして計算した HOMO の係数を別紙に比べておきますが、それほどは違わないようです。

(6) scal.dat で、S3d が入っていないことを確認します。MO 係数入力は 50 番 (fort.50) で、軌道数は BEDT-TTF の場合 80 です。

(7) scal を実行して overlap を計算します。

(8) MOPAC の係数を使うときには scal で使うとを MOPAC と同じものを使う方がコンシステントです。文献に記された値は以下のとおりです。

|   |    | extdh | MOPAC    |
|---|----|-------|----------|
| H | 1s | 1.0   | 1.188078 |
| C | 2s | 1.625 | 1.808665 |
|   | 2p | 1.625 | 1.685116 |
| N | 2s | 1.95  | 2.315410 |
|   | 2p | 1.95  | 2.157940 |
| O | 2s | 2.275 | 3.108032 |
|   | 2p | 2.275 | 2.524039 |
| S | 3s | 2.122 | 2.366515 |
|   | 3p | 1.827 | 1.667263 |

M. J. S. Dewar et al *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).

M. J. S. Dewar et al *Inorg. Chem.*, **29**, 3881 (1990).

下記に  $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> についてさまざまな方法で計算した overlap の値を示します。

| MO 計算   | extdh  | extdh  | mopac  | mopac                  |
|---------|--------|--------|--------|------------------------|
| $\zeta$ | Hückel | Hückel | Hückel | mopac                  |
|         | +S 3d  |        |        |                        |
| q1      | -12.45 | -4.41  | -2.58  | -5.11 $\times 10^{-3}$ |
| c       | -6.09  | -2.49  | -1.69  | -2.75                  |
| p1      | -22.46 | -11.52 | -8.07  | -20.17                 |
| q2      | -7.10  | -1.89  | -1.02  | -1.63                  |
| p2      | -11.03 | -6.56  | -4.59  | -10.41                 |
| 平均      | 2.27   | 1.0    | 0.64   | 1.33                   |

S 3d をぬくと、この場合 overlap は半分以下になってしまいますが、変化はスタック方向の p1、p2 よりも、その他の横方向で大きくなっています。MO を MOPAC で計算するとさらに 60-70%程度になります。MOPAC の  $\zeta$  を使うとむしろ数 10% 増加します。MO 計算を MOPAC でやった場合は scal も MOPAC の係数にした方がよいようです。以上すべての計算でフェルミ面は閉じたものになります。