

□ EXTDH

本プログラムは半経験的パラメタを用いた分子軌道計算 (extended Hückel 法) のプログラムである。軌道としては s, p, d 軌道が可能、 $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 。

81. 原理

分子の電子系のハミルトニアンは、Hartree-Fock 近似で一電子演算子の和として表わされる。

$$\hat{H} = \sum_{\mu=1}^{2n} f_{av}(\mu) \tag{1}$$

分子軌道 ψ_i は 原子軌道 χ_i の linear combination と

$$\psi_i = \sum_g C_{gi} \chi_g \tag{2}$$

と表わされる。 C_{gi} を変分法によって決めるには連立方程式

$$FC_i = \epsilon_i S C_i \tag{3}$$

$$F_{pg} = \langle \chi_p | f_{av} | \chi_g \rangle \quad S_{pg} = \langle \chi_p | \chi_g \rangle \tag{4}$$

を解けばよい。すなわち 永年方程式

$$|F - \epsilon S| = 0 \tag{5}$$

の固有値 ϵ_i の固有ベクトルとして C_{gi} が求まる。全エネルギーは全占有軌道についての和

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i \tag{6}$$

で求められる。

extended Hückel 法では (4) の Fock 行列の要素をイオン化ポテンシャル等の実験データから与える。¹²⁾ 対角項については

$F_{pp} = -I_p$ とし、非対角項については

$$F_{pg} = K S_{pg} \frac{F_{pp} + F_{gg}}{2} \tag{7}$$

または

$$F_{pg} = (K - (K-1)\Delta^2) S_{pg} \frac{((1+\Delta)F_{pp} + (1-\Delta)F_{gg})}{2} \tag{8}$$

$$\Delta = \frac{F_{PP} - F_{88}}{F_{PP} + F_{88}}$$

で定める。³⁾ 定数Kの値は普通 1.75とする。

S_{pq} の値は、Slater-type 軌道の重なり積分の値をプログラム OVER のようにして計算して用いる。従って extended Hückel では各軌道について Slater 軌道の広がりを決める σ と軌道のポテンシャルエネルギー I_p の値を半経験的パラメタとして与えなければならぬ。 σ の求め方についてはプログラム OVER の説明を見よ。 I_p は $-\frac{1}{2}\sigma^2(\text{Ryd})$ に比例して深くなる量であるが、文献^{2), 4)} など過去の計算例等を参考にして決める。なお以下のプログラム EXTDH, BANDH, CALCS では、原子座標は Å 単位で、 I_p は Ryd 単位で与えるようになっている。原子座標の単位を Å から a.u. にするには重なり積分を求めるサブルーチン (CALCSH) 中にある $R = R * 1.8897269$ ($\because 1 \text{ a.u.} = 0.529177 \text{ \AA}$) なる計算を1行除くだけでよい。また I_p の値は負の値を与えれば、計算結果がエネルギーの深い順にならび、電子を下から順に正しくつめていく。またエネルギーの単位が Ryd であることを用いるのは計算結果の出力サブルーチン (BWRITE) において Hartree および eV 単位のエネルギーを並記する箇所のみである。

永年方程式を解いて C_{qi} が求まると Mulliken の Population

$$n_p = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_q C_{ip} C_{iq} \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \text{AO population} \quad (9)$$

$$n_{pq} = 4 \sum_i^{\text{occ}} C_{ip} C_{iq} \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \text{AO bond population} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} n(\alpha) &= 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_P^{\text{on}\alpha} \sum_q^{(\alpha)} C_{ip} C_{iq} \langle \chi_p^{(\alpha)} | \chi_q^{(\alpha)} \rangle \quad \text{Atomic population} \quad (11) \\ &= \sum_P^{\text{on}\alpha} n_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\alpha\beta) &= 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_P^{\text{on}\alpha} \sum_q^{\text{on}\beta} C_{ip} C_{iq} \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad \text{Bond population} \quad (12) \\ &= \sum_P^{\text{on}\alpha} \sum_q^{\text{on}\beta} n_{pq} \end{aligned}$$

を求める。³⁾ ただし i は分子軌道、 p, q は原子軌道についての和を表わし、分子軌道についての和は全被占有軌道について、電子の数を考慮してとるため、係数 2 および 4 が生じる。

§2. 使用法.

- LM0, LCOD, TITLE
1. LIN, LOUT, LFIN, LSH, LM, LEN (6I4) ^{5=4, 5A4}
 2. NATM (I4)
 3. (xNATM) NSP, X, Y, Z (I4, IX, 3F10.0)
 4. blank
 5. (xNMAX) TLAM, NAOB, NZA, NCOB (A4, 3I4)
 6. NAT, LAT, ZST, HAT (2I4, 2X, 2F10.0) }
7. * NZD, (ZSID, CDDT) * 3 (I4, IX, 6F10.0) }
8. blank
 9. NTOT (I4)
 10. EN (18F4.0)
 11. CONSK, CON, IRES (2F10.0, I5)
 12. ISTOP, IADF (2I4) MOE, MOE (3I4)
 13. CELLA, CELLB, CELLC, ALPHA, BETA, GAMMA (6F10.0)
 14. (x4) CK (9F8.0 / 6F8.0) 12F6.0
 15. AKX, AKY, AKZ (3F10.0)
 16. IS (I4)

- LM0, LCOD, TITLE
1. LIN, LOUT, LFIN, LSH, LM, LEN (6I4)
- LIN: 入力機番 (card 2, 以後を二かす読む) (標準値 5)
- LOUT: S, H 行列出力. (<0, >20 ならば出力しない)
- LFIN: 計算結果エネルギー出力 (" 6)
- LSH: S, H 行列を次の計算で使用するため出力する機番 (=0 ならば出力しない)
- LM: 前回 LSH で出力した S, H 行列を読みこむ機番 (=0 ならば入力しない)
- LEN: 計算結果係数 C 出力 (標準値 6)

入出力機番の LRECL は次に従う.

	LCOD					
	LIN	LOUT	LFIN	LSH ^(M)	LM	LEN
	72	+20 133	120	+20 133	+20 20	+20

LM0 40 " 読み込み
 LCOD 72 " 標準
 TITLE 72 " 標準

2. NATM (I4)

原子の数. card 3. で入力する.

NATM=0 とすると card 4. の blank が来るまで card 4. を読む.

3. NSP, X, Y, Z (I4, IX, 3F10.0)

NSP: 原子の種類. この原子の上に card 5. 以下で定める原子軌道を落とす. NSPは1から順に1, 2, 3...とし. これが card 5. の現れる順に対応する. card 5. の枚数には NSPの最大数 NMAX と一致しなければならない.

X
Y
Z } 原子座標. fractional coordinates

4. blank 1枚, NATM ≠ 0 が必要

5. TLAM, NAOB, NZA, NCOR (A4, 3I4)

TLAM: 原子の名前

NAOB: 軌道の数

NZA: 原子番号

NCOR: core 電子数

} 計算には使われない.

6. NAT, LAT, ZST, HAT (2I4, 2X, 2F10.0) (NAOB枚)

NAT: 主量子数

LAT: 方位量子数

ZST: Slater orbital の l (z^* ではない).

$z=0$ とすると double or triple l と判断して次に card 7. を読む

HAT: エネルギー I_p (Ryd 単位)

7. NZD, (ZSID, CODT) × 3 (I4, IX, 6F10.0)

NZD = 2 double l
= 3 triple l

ZSID: S: } 5ページの式(2)参照
CODT: C: }

2. 使用法

入力カード

LMO, LMUL, TITLE

- | | | | |
|---------------|-----------------------------|-------------------|----------------|
| 1. | LIN, LOUT, LFIN | (5I4, 5A4) | |
| 2. | NATM, LCELL | (2I4) | |
| 3.* | A, B, C, ALPHA, BETHA, GAMM | (6F10.0) | |
| 4. (xNATM) | NSP, X, Y, Z | (I4, 1X, 3F10.0) | |
| 5. | blank | | |
| 6. | TLAM, NAOB, NZA, NCOR | (A4, 3I4) | |
| 7. } (xNMAX) | NAT, LAT, ZST, HAT, GAMMA | (2I4, 2X, 3F10.0) | |
| 8.* } (xNMAX) | NZD, (ZSID, CODT) x 3 | (I4, 1X, 6F10.0) | |
| 9. } blank | | | |
| 10. | NTOT, NBAS, NMO, LMOB | (4I5) | |
| 11. | EN | (18F4.0) | |
| 12. | CONSK, CON, IRES | (2F10.0, I5) | |
| 13. | ISTOP, ADF | (I4, 1X, F10.0) | |
| 14. | NSYM | (I5) | } Version IIのみ |
| 15. | ISYML | (8I5) | |
| 16. | JSYML | (8I5) | |
| 17. | NDIM, TITO | (I5, 1X, A4) | |
| 18. (xNSYM) | LNT, NMST, INUMBT | (3I5) | |
| 19. | MT, NATOMT, CNT | (3(2I5, F10.0)) | |

LMO, LMUL, TITLE

1. LIN, LOUT, LFIN \wedge (3I4) 入出力機番
5A4

LIN: 入力機番 (2以下のカードをここから読む)

(標準値 = 5)

LOUT: 出力機番 I, S, H 行列等途中結果の出力

(標準値 = 6)

LOUT > 90 とすると出力しない。

LFIN: 出力機番 II, 計算結果の出力

(" 6)

エネルギー ϵ_i , 係数 C_{ij}

+ 0以下あるいは 100以上を指定すると標準値になる。

LMO MO 係数の出力機番

LMUL Mulliken charge の出力機番

(LOUT, LMO, LMULは 0以下, 90以上だと出力しない。)

TITLE 9'11L

2. NATM, LCELL (2I4)

NATM: カード4. で入力する原子の数

NATM=0 とするとカード5. のブランクが来るまでカード4. を読む.

LCELL=0 カード4. の座標は直交する Å 単位で与えられている.
カード3. は不要

≠0 カード4. の座標は fractional coordinates で与えられている.
カード3. で与えられる unit cell を用いて座標を計算.

3.* A, B, C, ALPHA, BETA, GAMMA (6F10.0)
(LCELL=0 の場合は不要)

結晶学的パラメタ a, b, c, α, β, γ (Å, ° 単位)

4. NSP, X, Y, Z (I4, IX, 3F10.0) (原子座標) (NATM枚)

NSP: 原子の種類. この原子の上にカード6. 以下で定める
原子軌道を落とす. NSPは1から順に1, 2, 3...とし、これが
カード6. の現れる順に対応する. カード6. の枚数はNSP
の最大数 NMAXと一致しなければならぬ.

X } 原子座標 (LCELL=0 Å単位. 直交
Y } (LCELL≠0 fractional coordinates
Z }

5. blank card 一枚. NATM≠0 であっても必要

6. TLAM, NAOB, NZA, NCOR (A4, 3I4) (NMAX枚)

TLAM: 原子の名前

NAOB: 軌道の数 (例えば 4s, 4p, 3d ならば NAOB=3で.
card 7. を3枚必要とする)

NZA: 原子番号

NCOR: core 電子数

} ISTOP=1 の時は使用しない.

7. NAT, LAT, ZST, HAT, GAMMA (2I4, 2X, 3F10.0). (NAOB枚)

NAT: 主量子数

LAT: 方位量子数 (s→0, p→1, d→2)

ZST: Slater AO の号 (Z* ではない)

ZST = 0 とすると double or triple と判断して次に card 8 を読む。

HAT: エネルギー I_p (Ryd 単位)

GAMMA: self-consistent に対する場合の式(14), (15)の α_p

8.* NZD, (ZSID, CODT) $\times 3$ (I4, IX, 6F10.0) (ZST=0 のとき)

NZD = 2 double と
= 3 triple と

ZSID: S_i
CODT: C_i } 5ページの式(2)参照

double とならば 2 $S_1 C_1 S_2 C_2$
triple とならば 3 $S_1 C_1 S_2 C_2 S_3 C_3$
となる。なお S_i の選び方等については 5ページ参照。

9. blank card 一枚

card 6 で NAOB=0 とすると card 9. までも読み込む。

NAOB $\neq 0$ とも card 9. は必要。

以上 card 6 ~ 9. を card 4. の NSP の最大値 NMAX 回だけ繰り返す。

10. NTOT, NBAS, NMO, LMOB (4I5)

NTOT: card 11. で読ませる軌道数。

ただし NTOT=0 ならば card 11. の第1番目のみ読み、これを2コずつ一番下の軌道から順につめていく。

SCAL に読ませるために NBAS から NMO+1 の MO 係数を LMOB 機数に出力する

11. EN (18F4.0)

① NTOT=0 の場合

EN: 総電子数 (もちろん valence electron のみの)

② NTOT $\neq 0$ の場合

EN: 下から順に各軌道に入れる電子数。

HOMO まで指定すれば残りは自動的に0とする。

NTOT > 18 の場合 card 11. は2枚以上必要。

card 10, 11. は ISTOP=1 の場合は Population のみに影響を及ぼし、エネルギー、軌道の係数には影響を与えない。

12. CONSK, CON, IRES (2F10.0, I5)

CONSK : 式(7), (8) (14ページ)におけるK. 一般に $K = 1.75$

CON : 式(15)における damping factor

IRES = 0 : H_{ij} を求めるのに式(8)を用いる

≠ 0 : " 式(7) "

13. ISTOP, ADF (I4, IX, F10.0)

ISTOP : iteration 回数

> 1 : ISTOP回まわす

= 1 : iterationを行なわない

= 0 : chargeが収束するまで回す。すなわち収束を式(13)で判断する

< 0 : chargeが収束するまで最高 |ISTOP|回まわす。

ADF : 式(13)による chargeの収束条件

ISTOP ≤ 0の場合に必要

以下の card 14. ~ 19. は対称軌道に関するもので、version II でのみ必要である。

以下の card 14. ~ 19. は、分子研のプログラム PGROUP を用いれば、分子のトポロジカルな空間配置と軌道の種類(s, p, d...) に関する少数の情報から容易に自動的に書くことができる。特に対称性の高い錯体のような分子では、対称軌道はかなり複雑なものになるので、プログラムを用いて書くことが望ましい。一方対称性の低い場合にはPGROUPはうまく動かないことが多いので、手作業で書くか、あるいは対称軌道を用いるメリットはあまりないと考えられるので version I で計算することが望ましい。また PGROUP は 2つ以上の d 軌道が分子内に存在する場合にはうまく動かない。

14. NSYM (I5)

NSYM : 既約表現の数

NSYM = 1 の場合には以下 15. ~ 19. の card は読まず、version I を用いた時と同じ結果を与える。

入出力例
入力例

REFORMAT の分子構造

必ず必要

```

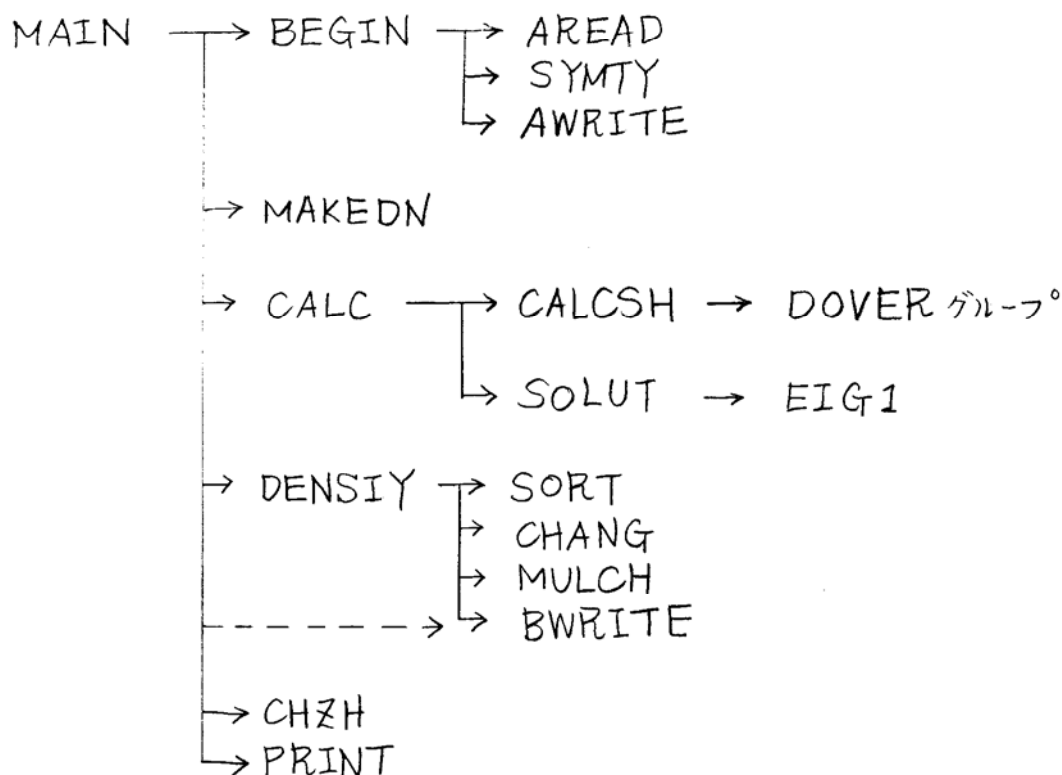
00010001 //A5429ADA JOB █████,CLASS=B,REGION=3000K,NOTIFY=A5429
00020004 >>USE @EXTDH.FORT
00030003 >>FILE FT10F001,QB3.DATA,NEW,SP( TRK,5,5),DCB(RECFM=FB,LRECL=135)
00040002 >>DATA
00050001 5 10 10
00060001 26 1
00070001 13.004 18.606 7.7410 79.360 104.79 110.85
00080003 1 0.17492 0.34115 0.19391 S9
00090003 1 0.39253 0.34538 0.14389 S10
00100003 1 0.28352 0.52278 0.26299 S11
00110003 1 0.50181 0.52046 0.23100 S12
00120003 1 0.06699 0.17349 0.18442 S13
00130003 1 0.32797 0.17875 0.12420 S14
00140003 1 0.36939 0.67939 0.37302 S15
00150003 1 0.62847 0.67571 0.34059 S16
00160003 2 0.31434 0.39540 0.18741 C11
00170003 2 0.36038 0.47002 0.22642 C12
00180003 2 0.18866 0.25265 0.17134 C13
00190003 2 0.28371 0.25375 0.14935 C14
00200003 2 0.40198 0.60509 0.31558 C15
00210003 2 0.49671 0.60377 0.30065 C16
00220003 2 0.11227 0.09640 0.15613 C17
00230003 2 0.21201 0.09793 0.18190 C18
00240003 2 0.49795 0.75935 0.35360 C19
00250003 2 0.58619 0.75794 0.32538 C20
00260003 3 0.07884 0.08522 0.02854 H9
00270003 3 0.07589 0.05112 0.23721 H10
00280003 3 0.23438 0.08449 0.31412 H11
00290003 3 0.20893 0.05510 0.11740 H12
00300003 3 0.52001 0.78285 0.46945 H13
00310003 3 0.47382 0.79636 0.25415 H14
00320003 3 0.58816 0.78258 0.19948 H15
00330003 3 0.64713 0.79264 0.40990 H16
00340000
00350000 S 2 16 10
00360000 3 0 1.817 -1.54
00370000 3 1 1.817 -0.86
00380000
00390000 C 2 6 2
00400000 2 0 1.625 -1.43
00410000 2 1 1.625 -0.79
00420000
00430000 H 1 1 0
00440000 1 0 1.0 -1.0
00450000
00460000
00470001 96.0
00480001 1.75 1.75 0
00490001 1 0.01
00500000
00510000
00520000
00105002 > *
00106002 >>CGO EXTDH, .PA(NOSOURCE,FLAG(4))
00107002 >>FLIST NO.DATA(GUNJI),DEST(T)
00108001 //

```

↓ 15日、75% - 格をSTOP

→ 0271002

プログラムの構成



BEGIN は初期値設定のプログラムである。AREAD で card 2. ~ 13. を読み、SYMTY で card 14. ~ 19. を読む。以上の初期値を AWRITE で出力し、BEGIN 内で原子軌道または対称軌道の並べ換えを行う。また EN で電子を下から順につめる。

CALC は分子軌道の本体である。CALCSH では S , F マトリクスを計算する。 S の計算は DOVER による。次に SOLUT で永年方程式 (5) を解く。固有値を求めるプログラム EIG1 は SOLUT 内から S , H について計 2 回 CALL される。EIG1 は HITAC の MSL 内の Jacobi 法によって固有値を求めるプログラムである。

DENSIY では計算の後処理をする。SORT で各既約表現内で、CHANG で全体で、エネルギーの小さい順に並べ換え、MULCH で Mulliken の Population を計算する。BWRITE では以上の結果、おしエネルギー、係数、Population を出力する。CHZH では self-consistent な場合、収束性を判断して I_p , S の変化を行ない、その変化の結果を PRINT で出力する。Version I. では SYMTY, SORT, CHZH, PRINT についている。

入力例 402

TIMESE

```
00001012 //A1223AAA JOB ██████████,CLASS=B,REGION=SS00K,NOTIFY=A5429
00002012 >>USE EXTEND.FORT
00003012 >>FILE FT100001,CP5.DATA,NEW,SP(CHK.100,50),RLSE,+
00004012 DCM(RECFM=FB,LRECL=135,BLKSIZE=13900)
00005012 >>DATA
00006000 5 10 10
00007000 26 1
00008001 7.2550 7.6470 13.2180 35.23 37.15 70.36
00009000 1 0.3740 0.16957 0.38207
00010000 1 0.22804 0.57882 0.27912
00011000 1 0.29697 0.34434 0.61502
00012000 1 0.16330 0.75114 0.51202
00013000 2 0.28001 0.42389 0.40141
00014000 2 0.36776 0.20105 0.24020
00015000 2 0.30919 0.37687 0.19382
00016000 2 0.44026 0.02035 0.18134
00017000 2 0.29909 0.42217 0.08168
00018000 2 0.25199 0.49468 0.49610
00019000 2 0.21963 0.54574 0.70001
00020000 2 0.16291 0.72908 0.65265
00021000 2 0.23200 0.48531 0.81070
00022000 2 0.09516 0.89325 0.70720
00023000 3 0.57928 -0.04721 0.19910
00024000 3 0.35419 -0.04721 0.19910
00025000 3 0.43522 0.06532 0.10692
00026000 3 0.34316 0.30433 0.04603
00027000 3 0.16113 0.49631 0.06197
00028000 3 0.38021 0.49631 0.06197
00029000 3 0.18883 0.59741 0.85128
00030000 3 0.14518 0.40905 0.82743
00031000 3 0.37026 0.40905 0.82743
00032000 3 0.18100 0.96852 0.68901
00033000 3 -0.04349 0.96852 0.68901
00034000 3 0.09991 0.35770 0.70178
00035000
00036003 SE 3 34 20
00037003 4 0 2.122 -1.47
00038003 4 1 1.827 -0.81
00039011 4 2 1.5 -0.48
00040000
00041000 C 2 6 2
00042003 2 0 1.625 -1.57
00043003 2 1 1.625 -0.84
00044000
00045000 H 1 1 0
00046000 1 0 1.0 -1.0
00047000
00048000
00049001 76.0
00050000 1.75 1.75 0
00051001 1 0.01
00052000 1
00053000
00054000
00055000
00056000 >*
00057000 >>CGO BANDH, ,PA(NOSOURCE,FLAG(4))
00057112 >>PERMIT CP5.DATA, ID(A5429),A(M)
00058000 //
```