

## Gaussianの溶媒効果法を使うアモルファス有機薄膜の イオン化ポテンシャル(IP)と電子親和力(EA)の計算法

- (1) P.K.Nayak and N. Periasamy, Organic Electronics ,**10** (2009), 532-535
- (2) P.K.Nayak and N. Periasamy, Organic Electronics ,**10** (2009), 1396-1400

### 原理

アモルファス構造の中の一つの分子は方向がランダムな多数の同種分子に囲まれており、それらと静電相互作用している。この状態は「連続媒質の中にある一つの分子」に近似できるとみなし、溶媒効果のルーチン(SCRF)を利用してアモルファス中の有機分子のIPとEAを近似的に計算する。

### SCRF計算に必要なパラメーターの算出法

必要なパラメーターは誘電率 $\epsilon$ 、分子体積 $V_m$ 、分子半径 $R_{SOLV}$ 及び、数密度(DENSITY)

・誘電率の計算はクラウジウス・モソッティの式で行う。

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho N_A}{M} \alpha_{iso} \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_{iso}}{V_m}$$

ここで $\rho$ は密度、 $M$ は分子量、 $N_A$ はアボガドロ数、 $\alpha_{iso}$ は等方性分極率である。

## 計算手順

(別資料としてNaphtaleneの入力ファイルと出力ファイルを用意しています)

### ①構造最適化 : B3LYP/6-31G(d,p)

この構造は以後の計算に用いるのでChkファイルを作成しておく。

### ②分極率の計算 : B3LYP/TZV Geom=Check Polar CPHFreq=Read

座標データの後に1行空白をあげ、その下に 0.000を書く。これは周波数ゼロの分極率(静的分極率)を求める、という意味である。

ここで得られた分極率 $\alpha_{iso}$ は原子単位になっているので $\text{\AA}^3$ の単位に換算しておく。

具体的にはボーア半径の3乗を掛ける。 $a_H^3 = (0.5291772)^3 = 0.148185$

### ③分子体積の計算 : B3LYP/TZV Geom=Check Volume SCF=Tight

・Volume値はばらつきが非常に大きいので少なくとも4回計算して平均を採る。

出力ファイルの Molar volume = 1219.410 bohr\*\*3/mol (108.819 cm\*\*3/mol) のところを見る

この値の単位も原子単位なので $\text{\AA}^3$ 単位に換算しておく。

$$1219.41 \times 0.148185 = 180.7 \text{ \AA}^3$$

注) Volumeはモンテカルロ法という乱数を用いる方法で計算しているため、厳密な再現性がない。

つまり、計算するたびに異なった値が出てくる。

基底関数TZVIはベストなものというよりは「ソコソコよくて、計算時間が短い」ということで選んだ。基底関数の適否はVolume値と分子量とから見積もった密度 $\rho$ が実験値にどのくらい近いかで評価できる。

### ④電卓による誘電率(EPS),分子半径(RSOLV)、および数密度(DENSITY)の計算

$$K \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{\alpha_{iso}}{V_m} \quad \text{EPS} = \frac{1+2K}{1-K} \quad \text{RSOLV} = \left( \frac{3}{4\pi} \text{Volume} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{DENSITY} = 1/\text{Volume}$$

## ⑤溶媒効果条件下の分子のエネルギー計算:E1

B3LYP/6-311+G(d,p) Geom=Check SCF=Tight SCRF=(PCM,Read)

電荷とスピン多重度の後に1行空白を空け、その次に下記のことを書く(別資料のNaphtaleneの場合)

EPS=2.80

RSOLV=3.52

DENSITY=0.005464

溶媒効果計算でよくエラーの出るGaussian03を使うとき、次のようにするとエラーはあまり出ない。

RADII=UFF

SURFACE=VDW

EPS=2.80

RSOLV=3.52

DENSITY=0.005464

注)PCM計算で必要になる他のパラメーターはデフォルト値であるH<sub>2</sub>Oのものが転用される。

そのため結果を大きく左右する無限大周波数に対する誘電率EPSINFにはH<sub>2</sub>Oの値(1.778、これは屈折率の自乗値)が使われる。本来は物質毎に固有の値を用いるべきであるが、それらの値を算出する方法は提出されていない。従って、目下のところはEPSINFはいじらず、デフォルト値を用いるのが現実的である。

⑥ 溶媒効果条件下のカチオンのエネルギー計算: E2

UB3LYP/6-311+G(d,p) Geom=Check SCF=Tight SCRF=(PCM, Read)

電荷=1、スピン多重度= 2

SCRFに関する条件とパラメーターは⑤と同様に書く。

⑦ 溶媒効果条件下のアニオンのエネルギー計算: E3

UB3LYP/6-311+G(d,p) Geom=Check SCF=Tight SCRF=(PCM, Read)

電荷= -1、スピン多重度 = 2

SCRFに関する条件とパラメーターは⑤と同様に書く。

⑧  $IP=E2-E1$ ,  $EA=E1-E3$  (IPとEAの現行の定義では符号の取り方が逆になることに注意)

別資料のNaphtaleneの場合

$E1 = -385.9913554$ ,  $E2 = -385.74633$ ,  $E3 = -386.027087$  au

$IP = 0.24572$  au = 6.69 eV,  $EA = 0.03573$  au = 0.972 eV (1au = 27.2114 eV)

比較: 孤立分子:  $IP = 7.96$  eV,  $EA = -0.307$  eV

実測値 8.13 -0.19 (化学便覧第3版)

固体状態と孤立状態とのIPとEAの差 $P^+$ ,  $P^-$ は**分極エネルギー**と呼ばれている。

$IP(\text{固体}) = IP(\text{孤立}) - P^+$ ,  $EA(\text{固体}) = EA(\text{孤立}) + P^-$

上の計算の場合、 $P^+ = 1.27$ ,  $P^- = 1.28$  eV であり、ほぼ等しい。これは芳香族炭化水素の光電子分光の研究結果とほぼ一致している。すなわち経験的には $P^+ \approx P^- \approx 1.5 \sim 1.7$  eVであることが知られている。

## キャリア移動度の予測法について

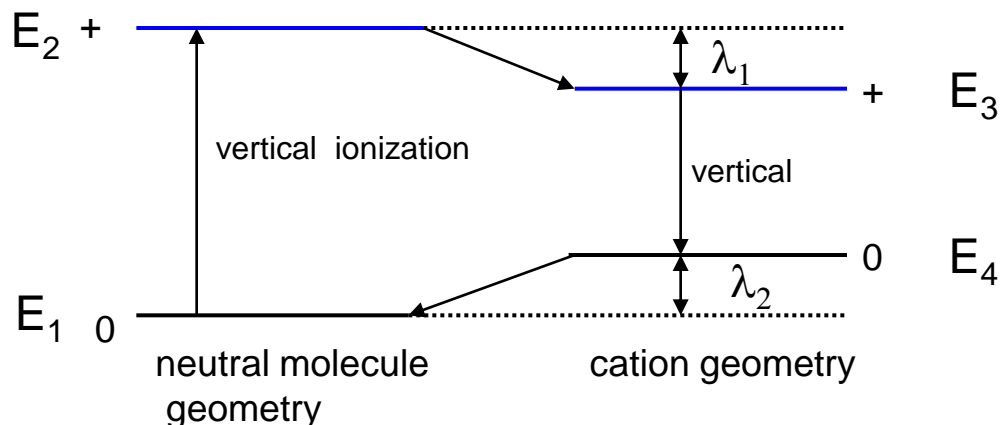
90年代より、Marcus理論に基づいた予測が試みられている。

$$k_{\text{et}} = \left( \frac{4\pi^2}{h} \right) t^2 (4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{-0.5} \exp(-\lambda/4k_{\text{B}}T)$$
$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o$$

- ①「再配向エネルギー」の分子内項 $\lambda_i$ の計算は実用レベルでできる。さらに分子振動と関連づけた詳細な解析方法も発表されている。周囲分子の再配向項 $\lambda_o$ は固体の場合は無視できる。また分子内項に対する分極エネルギーの寄与もほぼ無視できる。結局、分子内項のみ取り扱えばよい。
- ②移動積分の簡便な評価法として「軌道エネルギー分離法」が提案されているが、あくまでも単純で仮想的な分子パッキングに対するものであり現実の材料には使えない。
- ③低分子の有機結晶の構造は予測可能になりつつあるが企業の研究現場で手軽にできる段階にはなっていない。また有機化合物のアモルファス構造は分子動力学(MD)で計算可能であり、企業の現場でもできるが長時間かかる。

結論：未だ合成されていない有機材料のキャリア移動度の計算はまだ実用レベルでできる状況にはない。一個分子で計算できる再配向エネルギーとTOF法(time of flight)などで測定された移動度との相関が議論されている程度である。

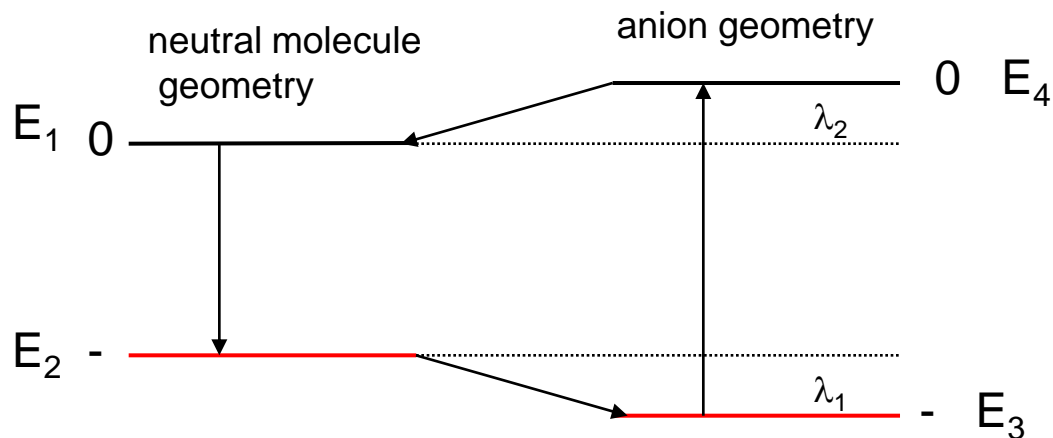
## ホール移動度に対する再配向エネルギーの計算法



- ①中性分子の構造最適化: B3LYP/6-31G(d,p)
- ②最適構造におけるエネルギー計算: B3LYP/6-31G(d,p):  $E_1$
- ③中性分子の最適構造を持つカチオンのエネルギー計算: UB3LYP/6-31G(d,p):  $E_2$
- ④カチオンの構造最適化: UB3LYP/6-31G(d,p)
- ⑤最適構造カチオンのエネルギー計算: UB3LYP/6-31G(d,p):  $E_3$
- ⑥カチオンの最適構造を持つ中性分子のエネルギー計算: B3LYP/6-31G(d,p):  $E_4$

$$\lambda_1 = E_2 - E_3, \quad \lambda_2 = E_4 - E_1, \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

## 電子移動度に対する再配向エネルギーの計算法



- ① 中性分子の構造最適化: B3LYP/6-31G(d,p)
- ② 最適構造におけるエネルギー計算: B3LYP/6-31G(d,p):  $E_1$
- ③ 中性分子の最適構造を持つアニオンのエネルギー計算: UB3LYP/6-31G(d,p):  $E_2$
- ④ アニオンの構造最適化: UB3LYP/6-31G(d,p)
- ⑤ 最適構造アニオンのエネルギー計算: UB3LYP/6-31G(d,p):  $E_3$
- ⑥ アニオンの最適構造を持つ中性分子のエネルギー計算: B3LYP/6-31G(d,p):  $E_4$

$$\lambda_1 = E_2 - E_3, \quad \lambda_2 = E_4 - E_1, \quad \lambda = \lambda_1 + \lambda_2$$

## 参考文献

### 再配向エネルギーと移動積分

*Lemaur et al. J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3271-3279

### 二量体軌道エネルギー分裂法の提案

### 再配向エネルギーを用いない全く新しい方法の提唱

T. Sato et al. *Chem. Phys. Lett.* 458 (2008) 152-156

Electron-vibration interaction in carrier transport material:

Vibronic coupling density analysis in TPD

### $\lambda$ の大きさの評価に参考になる文献

(1) “BCP has a larger reorganization energy”. 0.463 eV=10.7 kcal/mol

H. Gao et al., *J. Phys. Chem. A.*, 112 (2008) 9097-9103

(2) “An Extremely Small Reorganization Energy of Electron Transfer in Porphyrin Fullerene Dyad”

0.23  $\pm$  0.11 eV = 5.3  $\pm$  2.5 kcal/mol

H. Imahori et al., *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 1750-1756



参考文献(続)

結晶構造の分かっている有機材料に対して電子移動度を計算した研究例

10a-ZC-10 Marcus 理論による TPD、CBP の電荷輸送解析

Analyses of Marcus-type charge-transport in TPD and CBP crystals

京大化研<sup>1</sup>, 京大院工<sup>2</sup>, 京大福井センター<sup>3</sup> °山田知典<sup>1</sup>, 鈴木不律<sup>1</sup>, 佐藤徹<sup>2,3</sup>, 田中一義<sup>2</sup>, 梶弘典<sup>1</sup>

Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Grad. School Eng., Kyoto Univ.<sup>2</sup>, Fukui Inst. Fundamental Chem., Kyoto Univ.<sup>3</sup>

°Tomonori Yamada<sup>1</sup>, Furitsu Suzuki<sup>1</sup>, Tohru Sato<sup>2,3</sup>, Kazuyoshi Tanaka<sup>2</sup>, Hironori Kaji<sup>1</sup>

E-mail: yamada.for.kyotoulab@gmail.com

**はじめに:** 分子間での電荷移動は、有機 EL 素子の特性を理解する上で考慮すべき重要な要素の一つである。本研究では、Marcus 理論に基づいて、TPD および CBP の再配列エネルギーおよびトランスファー積分を計算し、これらの分子間電荷輸送特性について考察した。

**実験:** 量子化学計算により、TPD および CBP の再配列エネルギーを計算した。また、TPD ならびに CBP の結晶におけるすべての隣接二分子に対し、トランスファー積分を計算した。得られた結果から、Marcus 理論に基づき、300 K における正孔・電子移動速度定数を求めた。以上の計算において、構造最適化は DFT、それ以外は拡張 Hückel 法により行った。

**結果:** 図 1 に、TPD 斜方晶における 36 通りの隣接二分子のペアについて計算した、300 K での正孔および電子移動速度定数を示す。すべての中で、7、8、27、28 番のペアに対して大きな正孔移動速度定数が得られていることがわかる。これらのペアは、結晶の a 軸方向への輸送に有利な配置を有しており、この軸方向への高い正孔輸送が示唆される。一方、電子移動に対しては、再配列エネルギーが大きいことに加えてトランスファー積分が小さく、電子移動速度定数は、正孔移動速度定数と比べて 2 桁以上小さいと計算された。この結果は、定性的にはあるが、TPD の電子輸送特性が低いことを示すものである。以上の TPD に対する結果と異なり、CBP においては、正孔とほぼ同等の電子移動速度定数が得られた。詳細は、当日発表する予定である。

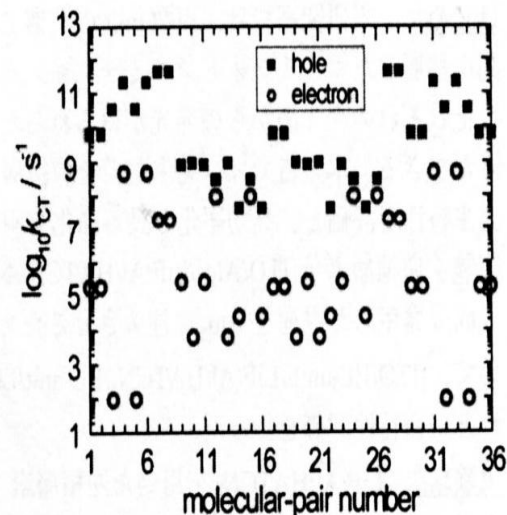
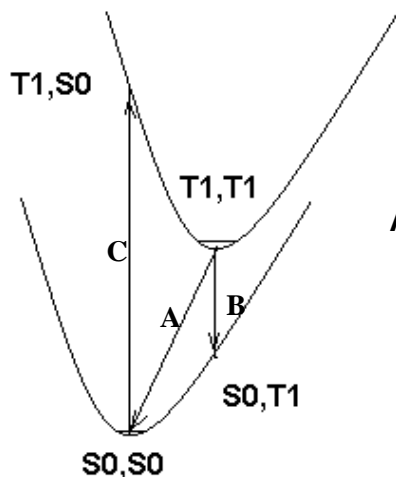


Fig. 1. Hole- and electron-transfer rate constants at 300 K for 36 molecular pairs in the orthorhombic polymorph of TPD.

## 発光スペクトルの計算法

ここでは実用上重要な最低3重項状態 ( $T_1$ ) から基底状態 ( $S_0$ ) に“落ちる”時の発光(燐光)を採り上げます。左の図を参照してください。



A過程:  $T_1$  の極小から  $S_0$  の極小に落ちる場合

①  $S_0$  の構造最適化 (Opt) とエネルギーの計算

Opt : B3LYP/6-31G(d,p) opt

エネルギー計算 : B3LYP/6-31+G(d,p) など。

厳密にはゼロ点振動エネルギー ZEP も計算しなければなりません。

これは振動計算 (Freq) から求められます (大きな分子では ZEP はかなり大きくなりますので、必ず一度はやってみてください)。

<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>  
に投稿された Sanya 氏の図

②  $T_1$  の構造最適化とエネルギー計算

Opt : UB3LYP/6-31G(d,p) opt スピン多重度=3

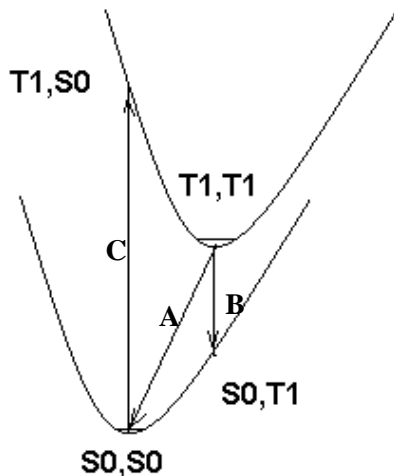
エネルギー計算 : UB3LYP/6-31+G(d,p) など。スピン多重度=3

③  $\Delta E = E(T_1, T_1) - E(S_0, S_0)$  が発光のエネルギーになります。

$E(T_1, T_1)$ :  $T_1$  構造における  $T_1$  電子状態のエネルギー

$E(S_0, S_0)$ :  $S_0$  構造における  $S_0$  電子状態のエネルギー

ZEP も考慮する場合は  $\Delta E = E(T_1, T_1) - E(S_0, S_0) + \Delta ZEP$



<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>  
に投稿されたSanya氏の図

**B過程:**  $T_1$ の極小から構造そのままに $S_0$ 状態に落ちる。  
現実の燐光発光ケースです。

- ①  $T_1$ 構造最適化とエネルギー計算 (Aの②と同じ):  $E(T_1, T_1)$   
UB3LYP、スピン多重度=3
- ②  $T_1$ 構造を用いて $S_0$ 状態のエネルギー計算 :  $E(S_0, T_1)$   
B3LYP、スピン多重度=1
- ③  $\Delta E = E(T_1, T_1) - E(S_0, T_1)$   
ZEP考慮する時:  $\Delta E = E(T_1, T_1) + ZEP(T_1, T_1) - E(S_0, T_1)$

**C過程:**  $S_0$ 構造を保ったままの遷移 (垂直遷移)

- ①  $S_0$ の構造最適化とエネルギー計算を行う:  $(S_0, S_0)$   
スピン多重度=1
- ②  $S_0$ 構造を用いて $T_1$ のエネルギー計算を行う:  $E(T_1, S_0)$   
スピン多重度=3
- ③  $\Delta E = E(S_0, S_0) - E(T_1, S_0)$   
ZEP考慮する場合は $ZEP(S_0, S_0)$ を計算して加えます。

## 注意

ZEPの計算は基準振動の計算 (Freq)にて行われるのでこの計算では構造最適化で使ったのと同じ基底関数を使わないといけません。これは結構厄介です。エネルギーの精度を確保しようと思ったら6-311+G(d,p)など大きな基底を使いたいところですがこれでOptとFreqをやるのは大変です。妥協して6-31+G(d,p)に統一するのが現実的かも知れません。もちろん計算コストを重視する場合はOptに使う6-31G(d,p)でエネルギー計算もやってしまうのも手です。

## C過程の別計算法

時間依存Hartree-Fock法(TDHF)、または時間依存密度汎関数法(TDDFT)を使うこともできます。但し、発光ではなく吸収の計算になります。

以下ではTDDFTを扱います。

### ① $S_0$ の構造最適化を行う。

例えば B3LYP/6-31G(d,p) Opt。 スピン多重度=1

### ② $S_0$ 構造を用いてTDDFTの計算を行う。

その $S_0$ 構造は①で作成したChkファイルに入っているとします。

#P B3LYP/TZV Geom=Check TD=(Triplets,Nstates=3) Pop=regular SCF=Tight  
スピン多重度=1のままです(要注意)。

TD=(Triplets,Nstates=3) は遷移先が3つの三重項状態であるという意味です。  
つまり、 $S_0 \rightarrow T_1$ ,  $S_0 \rightarrow T_2$ ,  $S_0 \rightarrow T_3$ の3つの遷移エネルギーが出力されます。  
もっと多くの遷移エネルギーを出したかったらNstatesを増やせばよいです。

- ・基底関数はより精度の高いものに代えた方がよいのでとりあえずTZVを使用しました(ベストというわけではありませんが)。
- ・TD法ではZEPの計算はできません。

## 実測値との比較

	A	B	C	obs.	obsの出典
Benzene	3.88	3.31	3.80	3.66	R. S. Becker, 'THEORY AND INTERPRETATION OF FLUORESCENCE AND PHOSPHORESCENCE', John Wiley&Sons,Inc. 1969.
Naphthalene	2.72	2.30	2.73	2.64	
Antracene	1.81	1.50	1.80	1.85	
2Me-Antracene	1.81	1.46	1.83	1.81	
Carbazole	3.35	3.29	3.19	3.04	

## コメント

理論的にはBが正しい計算方法であるにもかかわらず、実測値との一致は最も悪い。一方、Cは“間違った計算法”であるにもかかわらず、一致は最もよい。AはCに近い結果を与える。

この不合理の原因としてロシアのある専門家から教えてもらったことによれば「現在のDFTはエネルギー差を過小評価してしまう。一方、AとCは(発光としては)正しくない方法であるが誤差の相殺のおかげで実験値に近い結果を与える。厳密な方法であるCCSD(T)を使うのが好ましい」ということでした。しかし、CCSD(T)は非常にコストがかかるので大きい分子には使えません。となると、誤差の相殺を当てにしてAかCを使うのが現実的でしょう。有機EL関係ではAがよく使われているようです。

なお、DFTよりはずっと大変ですが、CCSD(T)ほどではないと思われるがSAC-CIです。これもGaussianに搭載されているので、励起状態計算をずっとやっていく人は是非習得した方がいいと思います。

## おまけ: 可視紫外 (UV) スペクトルの計算

Cの計算はもともと光の吸収過程の計算ですから、UVスペクトルの計算に使うのが普通です。

①  $S_0$  の構造最適化を行う。例えば 仮名Moleculeというものの計算を行うのなら

```
%Chk=Molecule.chk
```

```
#P B3LYP/6-31G(d,p) Opt SCF=(Tight, MaxCyc=100) Pop=regular,
```

```
スピン多重度=1, この最適構造はMolecule.chkに格納される。
```

②  $S_0$  構造を用いてTDDFTの計算を行う。

```
--Link1--
```

```
%Chk=Molecule.chk
```

```
#P B3LYP/TZV Geom=Check TD=(Singlets,Nstates=3) SCF=Tight POP=Regular
```

```
スピン多重度=1
```

$S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$  の励起エネルギー(eV単位)が振動子強度(f)、波長とともに出力されます。UVスペクトルの $\lambda_{\max}$ は、計算で得た励起エネルギーの中でfがゼロでないものの中の最も低エネルギーのもので、色素など着色したものではしばしば $S_0 \rightarrow S_1$ が $\lambda_{\max}$ を与え、HOMO-LUMO遷移が最も大きな寄与をするのが普通です。

## ・溶媒効果込みのUVスペクトル計算

UVスペクトルの測定は普通は溶媒に溶かして行われるので溶媒効果を入れた計算をしないと意味がないことがあります。

例えば②においてMoleculeをクロロホルムに溶かした状態を計算する際のキーワードを全て書くと次のようになります

--Link1--

%Chk=Molecule.chk

%MEM= ある値 (Optの計算よりは大き目の値)

#P B3LYP/TZV Geom=Check TD=(Singlets,Nstates=3) SCRF=(PCM,Solvent=CHCL3)

SCF=Tight POP=Regular

Solventとして指定できる溶媒種はマニュアルに載っています。なお構造最適化も溶媒効果込みで行いたい時は、①の中にSCRF=(PCM,Solvent=CHCL3)を追加します。強い極性基を持つ分子ではこうした方がいいでしょう。多原子イオンの場合は溶媒効果計算は事実上必須です。

溶質分子と溶媒分子の間に水素結合の生成が予想される場合は、そのことに考慮した解釈(実験との比較とか)をする必要があります。

## GAMESSで原子毎に異なる基底関数を割り当てる方法

### ①直接書き込み法

\$DATAの中に原子の座標とともに基底関数を構成するデータを貼り付ける方法

### ②外部ファイル法

各種の原子の基底関数を格納したファイルBASIS.LIBを作成しておき、計算時にこれを引用する方法

②の方が便利なので、まずこれの説明を致します。

別資料の入力ファイルTi2Cl9anion.inpの中の外部ファイルを指定するステートメント

```
$BASIS EXTFIL=1 GBASIS=SBK631 $END
```

GBASIS=の次には自分でつけた基底関数セットの名称(英数字6字以内)を書きます。このSBK631は顧問Mが付けた名前であり、目下、Ti, Ni, Fe, Cu, O, H, C,N, F, Pt, Clの原子を登録しております。この中の遷移金属原子にはSBKJCを、H-Clまでの原子には6-31G(d,p)を割り当てています。これらは別資料のテキストファイルBASIS.LIBに書き込んであります。GAMESSは実行時にこの名前BASIS.LIBを探して、中のデータを読み込み、所定の基底関数の割り当てを行います。そのためBASIS.LIBは実行ファイルと同じフォルダーに置きます。上記の外部ファイルとはBASIS.LIBのことです。この外部ファイル名には基底関数セット名SBK631が使えないことに注意してください。

もし、新たに他の組み合わせの基底関数セットでBASIS.LIBを作成すると、既存のものと同名称がダブりますから、別フォルダーに保存するか、別名称をつけておいて、使う時に名称をBASIS.LIBにするか、しなければなりません。



## BASIS.LIBの構成

各原子のデータセットを空白行で区切ります。原子名の書いてある行は、その元素記号（または英語の名称）の後に空白をあけてSBK631と書きます。例えば

```
Ti SBK631、 Ni SBK631、 H SBK631、 Cl SBK631 等。
```

つまり、\$BASIS EXTFIL=1 GBASIS=SBK631 \$END のGBASIS=のところに書く名称と同じものを全ての原子の記号の右隣に書くわけです。

原子名行の後には各基底関数を構成するデータを貼り付けます。これは下記のHPで入手できます。GAMESS-USのFormatでダウンロードして下さい。

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

GAMESSが内蔵している基底関数の場合はその名前を書いてもOKです。例えば

```
Cl SBK631
  N31 6
  D 1
      0.750000 1.000000
```

「N31 6」は6-31Gのこと、後のものはd分極関数のものです。全体で6-31G(d)になります。それなら、いっそのことCl SBK631の直下に6-31G(d)、あるいは6-31G\*と書いてもよさそうなものですが、これは確かダメでした(うろ覚えですが)。つまり、内蔵されている基底関数でも普通の記号が使えない場合があるので要注意です。疑義があれば数値を貼り付けるという律儀なやり方でやるのが無難です。

## \$ECPのこと

SBKJCやLANL2DZのようにEffective Core Potential (ECP)を用いる基底関数を使う原子に対してはECPの計算に必要なデータも割り当てなければなりません。それを行うのが\$ECPのセクションです。各原子のECP系基底に対するECPデータも先のHPから入手できます。チタンのSBKJCに対するデータは次の通りです。

```
TI-ECP GEN  10  2
1  ----- d-ul potential  -----
   -3.6658100    1  11.2097100
3  ----- s-ul potential  -----
   3.8806700    0  1.6117200
  172.2505100    2  4.0096000
 -155.0835600    2  3.6640600
2  ----- p-ul potential  -----
   4.0443300    0  31.6778200
  53.0004800    2  7.4579300
```

6-31G(d,p)など非ECP系の基底関数を割り当てる原子はECPを使わないので次のように書きます。

```
CI-ECP NONE
```

同じ原子が連続している場合はNONEは省いてもOKです。

```
CI-ECP NONE
```

```
CI-ECP
```

```
CI-ECP
```

```
CI-ECP
```

ただ、Mの経験によればこれではダメなケースがありました。原因が分からなかったので以後、すべてNONEを書くようにしています。これでエラーになったことはありません。

## \$ECPに関する特別な約束事

### (1) 重複割り当ての禁止

ECPを割り当てる同種原子が複数あるとき、ECPの数値データを貼り付けるのはそれら同種原子のうちで最初に現れるもののみであります。2番目以降の同種原子は、たとえば Ti-ECP GEN のみに留めます。数値データを貼り付けると、意外にもエラーになります。別資料のTi2Cl9anion.inpをご覧ください。

### (2) 対称性を使うのは大変

分子に対称性があれば、それを利用することにより、\$DATAセクションに書き込む座標データを大幅に減らすことができます。ところが意外にも、\$DATAに対称性が使える場合でも\$ECPにはそれが使えません。従って、全ての原子を書き下して一つ一つにECP割り当てをしなければなりません。例えば、大きな有機リガンドを持つ遷移金属錯体などでは、\$ECPセクションに非常に多くの C-ECP NONE とかH-ECP NONEを書き込む羽目になります。

さらにやっかいなことには \$ECPに書き並べる原子の順番は対称性なしで入力ファイルを作成する時に生じる番号(モデリングソフトが勝手に付与する番号)の通りにしなければなりません。モデリングソフトは一般には原子の通し番号を対称性にマッチするようにはつけてくれませんので、エディターで再編集しなければなりません。これは多分、原子の通し番号を人間がつけていた時代のアルゴリズムになっているせいだと思います。そのため、入力ファイル作成作業は、まず全原子の座標データをもつGMESS入力ファイルを作成してモデリングソフトが付与した番号を確認するところからスタートすることになります。具体的なことは別資料のニッケル錯体の入力ファイルNicomplex-C2.inpを調べてもらえば分かると思います。

## 補足

\$DATAセクションで基底関数を割り当てる例(直接書き込み法の例)としてPtCl<sub>4</sub>anion.inpを添付しました。最後の\$ENDの直前が空白行になっていることに注意してください。

```
CL      17.    -2.289999    0.00000    0.000000  
DZV
```

\$END

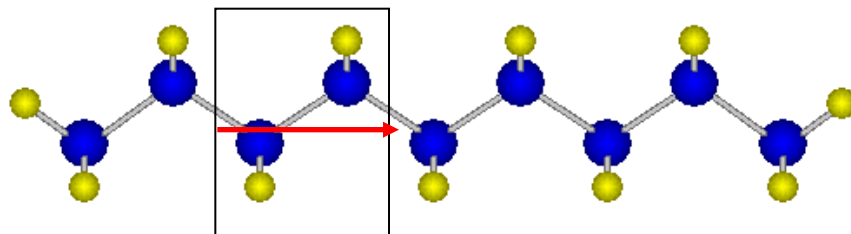
これはここのCLのデータの最後が空白行にしてあるためです。

なお、-2.289999 0.00000 0.000000 はそれぞれX,Y,Z座標です。

## 周期境界条件

### ポリエチレン

ユニットセル(繰り返し単位)は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の両側のC-Cの中間の部分です。入力データには $\text{CH}_2\text{CH}_2$ の座標データと並進ベクトルTVの大きさと方向を含めます。



赤く描いた並進ベクトルTVの方向はx方向で、長さは2.51479 Åです。但し、初期値C-C=1.54、 $\angle\text{C-C-C}=109.47^\circ$ を用いて計算しました。このTVの大きさも構造最適化の対象になります。

注)%MEMの値は孤立分子の計算より、かなり大きめにとらなければならないようです。但し上記の50MWは暫定値。これでも正常に走ります。計算条件のチューニングについてはKeyword PBCのところを参照してください。

```
%MEM=50MW
#p B3LYP/6-31G(D,P) OPT POP=REGULAR
```

Polyethylene 2011/10/06

```
0,1
C 0 1.25744 0.88907 0.00000
C 0 0.00000 0.00000 0.00000
H 0 1.25737 1.50101 -0.86523
H 0 1.25737 1.50101 0.86523
H 0 -0.00006 -0.61193 0.86523
H 0 -0.00006 -0.61193 -0.86523
TV 0 2.54179 0.00000 0.00000
(空白行)
```

## ポリエチレン(続)

構造最適化計算が収束した結果

Lengths of translation vectors: 2.567639

$R_{C-C}=1.533659$ 、 $R_{C-H}=1.099614$

バンドギャップ(要するにHOMO-LUMOギャップと同義)

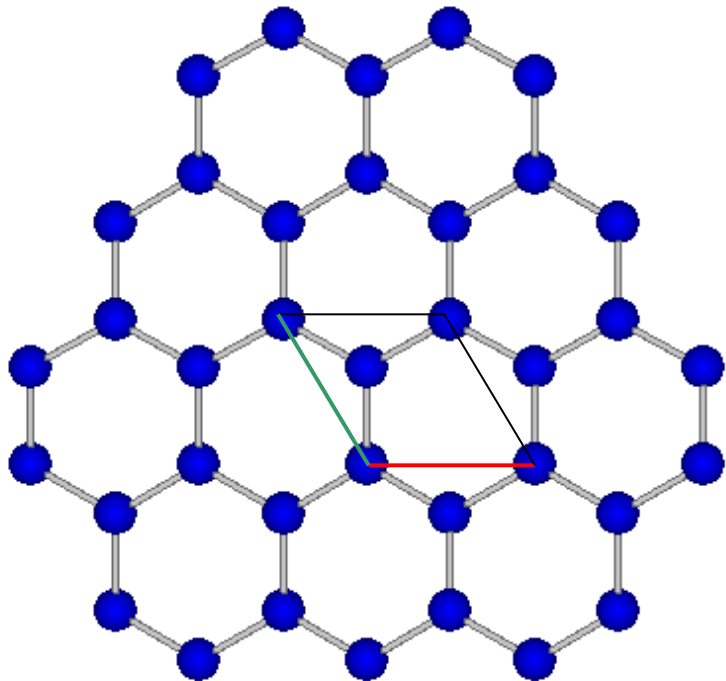
Alpha occ. eigenvalues -- -0.31549 -0.31539 -0.27546

Alpha virt. eigenvalues -- 0.08832 0.10812 0.11754 0.18168 0.20664

これから,

バンドギャップ $=0.08832-(-0.27546)=0.36378$  au = 9.899 eV

# グラファイト



マニュアルには次のように書かれています

```
C  0  0.000000  0.000000  0.000000
C  0  0.000000  1.429118  0.000000
TV  0  2.475315  0.000000  0.000000
TV  0 -1.219952  2.133447  0.000000
```

これから考えるとC-C距離は1.429118 Åであり  
ユニットセルは左図のように採ってあることが  
分かります(他の採りかたもあります)。

2つのTVのうち1番目のものは左図の赤線に  
平行で同じ長さのもの、2番目のものは緑線に  
平行で同じ長さのものです。ただ、C-C=1.429118  
を使って計算してみると、

```
TV  0  2.475315  0.000000  0.000000
TV  0 -1.237653  2.143677  0.000000
```

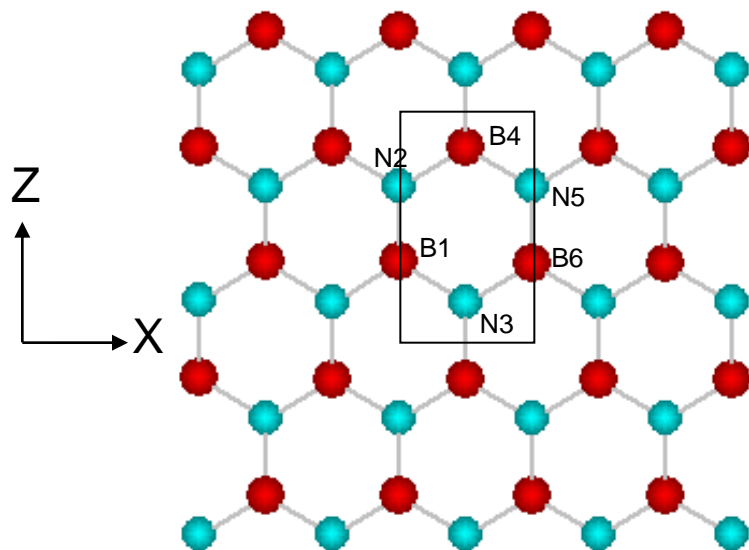
となり、2番目のものは上記のものやや異なり  
ます。しかし、どちらを採ってもjobは走りました。

但し、どちらからも下記のような警告が出ました。

----- ATTENTION-----

Total charge is not ZERO --- -0.000000000134

----- ATTENTION-----



注) 入力ファイルに含める原子は  
B1,N2,N3,B4の4つまでです。N5,  
B6はそれぞれN2,B1と等価なので  
含めてはいけません。

ユニットセルは図の長方形の部分にとり、これは  
正味2個のBN単位を含んでいます。Gaussianのマニ  
ユアルの座標データから  
 $a = \text{B1-N3} = 1.46754$ ,  $b = \text{B1-N2} = 1.46774 \text{ \AA}$   
であることが分かります。

## 並進ベクトルの成分

(1) 第一のTV: 横軸(x軸)に平行な方とする。

これはX成分のみを持ち、その大きさはユニットセルの  
短辺の長さに等しく、 $2a \cos 30 = 2.541854$

TV 2.541854, 0.000000, 0.000000

(2) 第二のTV: Z軸に平行な方とする。

これはZ成分のみを持ち、その大きさはユニットセルの  
長辺の長さに等しい。 $2b + 2a \sin 30 = 4.40302$

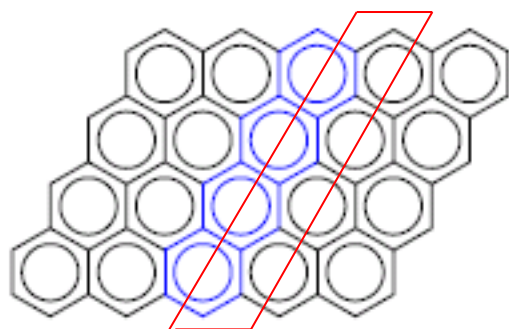
TV 0.000000, 0.000000, 4.40302

なお、 $a$  と  $b$  とはわずかに異なるため、上記の角度30度は  
厳密ではありません。そのため上記TVの成分はマニュアルの値と  
わずかに異なります。しかし正常に走ります。

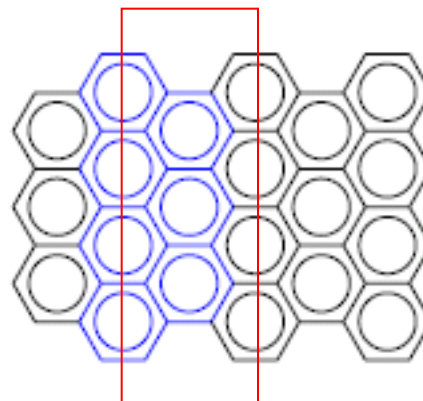


## グラフェンに関するご質問の件

それぞれの場合のユニットセルの例は次の通りです。

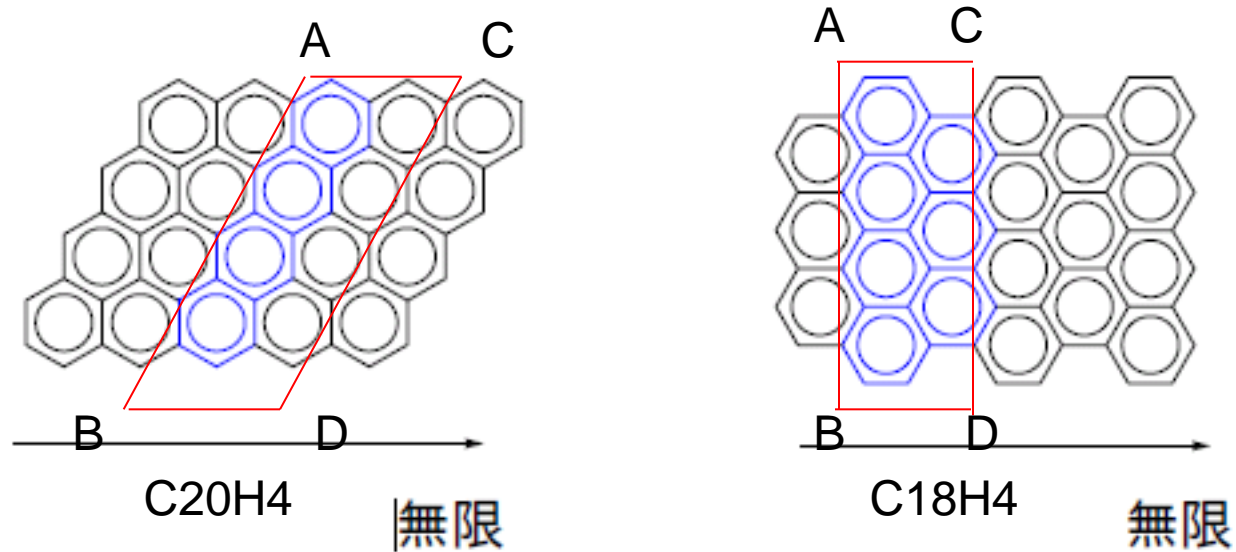


$C_{10}H_2$  無限



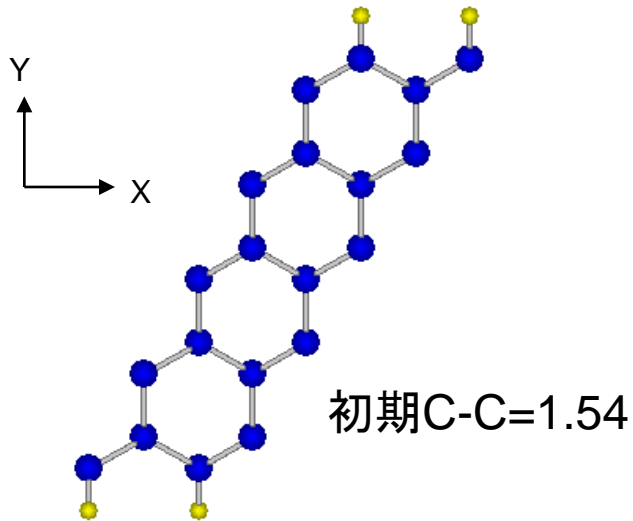
$C_{18}H_4$  無限

こちらでも可能です



- 注) ①上記2つのケースとも、境界線AB上にある原子を入力データに含めるならば、境界線CD上にある原子を含めてはいけません。これらは等価なものであるから含めると重複してしまいます。
- ②但し、ユニットセルの中の原子の数を数えるときは、境界線AB上の原子のみならず、CD上の原子も含めないといけません。そして、これらの原子の数は「正味1/2」として数えます。

## C20H4の具体的なデータ



これで走りました(収束する  
まではやりませんでした)。

```

0,1
C 0  1.333679 -2.310007 -0.000000
C 0  1.333679 -0.770002 -0.000000
C 0  0.000001 -3.080008 -0.000000
C 0  0.000000 -4.620015 -0.000000
C 0 -1.333678 -5.390017 -0.000000
C 0  0.000000  0.000000  0.000000
C 0  2.667357  0.000001 -0.000000
C 0  0.000000  1.540004  0.000000
C 0 -1.333678 -0.770001 -0.000000
C 0 -1.333681 -2.310007 -0.000000
C 0 -2.667360 -3.080008 -0.000000
C 0  1.333679  2.310004  0.000000
C 0  2.667359  1.540004  0.000000
C 0  4.001037  2.310004  0.000000
C 0 -2.667361 -4.620013 -0.000000
C 0  1.333678  3.850014  0.000000
C 0  2.667356  4.620015  0.000000
C 0  4.001037  3.850016  0.000000
H 0  2.667356  5.680018  0.000000
C 0  5.334715  4.620018  0.000000
H 0  5.334714  5.680018  0.000000
H 0 -1.333678 -6.450014 -0.000000
C 0 -4.001040 -5.390013 -0.000000
H 0 -4.001047 -6.449996  0.000000
TV 0 5.337165  0.000000  0.000000

```

# 化学者向けのバンド理論の本

かのホフマン先生の本です。

ホフマン

固体と表面の理論化学

小林 宏

梅津洋行

榎 敏明

共訳

丸善（1993）

Roald Hoffman

SOLIDS and SURFACE

A Chemist's View of Bonding

in Extended Structures