

## ab initio 計算例

アンモニア分子に対して6-31G\*\*基底セットを使い、構造最適化を含む制限ハートリー-フォック計算をするための入力ファイル。

```

Line #
1      %chk=ammonia
2      #rhf/6-31G** geom=coord opt
3
4      Restricted Hartree Fock Calculation of
      Ammonia with the 6-31G** basis set
5
6      0      1
7      N      0.000000      0.000000      0.000000
8      H      0.962752      0.000000      -0.373049
9      H      -0.450719     -0.803397     -0.466363
10     H      -0.440104      0.826195     -0.435709
11

```

4原子に対して与えた座標(オングストローム単位)は計算の出発点での推定値である。計算の一部として、分子の立体構造の最適化をする(第2行で指定したopt制御語)ので、出発構造の推定は粗いもので十分である。

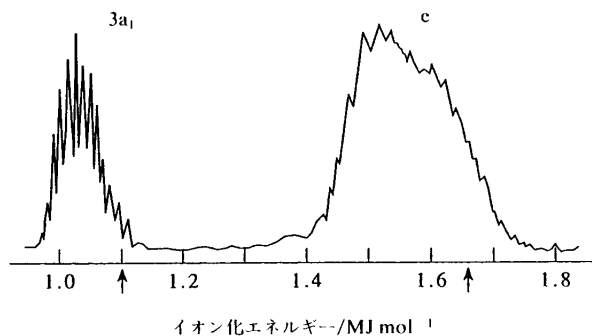


図 11.5 アンモニアの光電子スペクトル。この領域は二つの最高被占分子軌道  $3a_1$  と  $e$  からイオン化に対応する。各バンドの微細構造はいろいろな振動準位からのイオン化に対応する。矢印はクーパマンズの近似を使って RHF/6-31G\*\* の精度で(表 11.8)  $v=0$  の振動状態からのイオン化エネルギーの計算値の場所を示す。

表 11.8 アンモニアの計算結果

アンモニアについて6-31G\*\*基底セットを用いた制限ハートリー-フォック計算

分子軌道	エネルギー-/MJ mol <sup>-1</sup>
$1a_1$	-40.79
$2a_1$	-2.99
$e$	-1.65
$e$	-1.65
$3a_1$	-1.10
合計	-147.53

結合	計算値/pm	実験値/pm
N-H	100.0	101.2
H-H	160.9	

結合角	計算値	実験値
H-N-H	107.1°	106.7°

原子	正味の電荷
N	-1.11
H	+0.37

双極子モーメント	計算値
	2.0
	<u>配置間相互作用を使えば、もっと正確な値を得ることができる。</u>
実験値	1.5

### 付録 Slater-type orbital を Gaussian で近似する様子

