

平成 10 年度 卒業論文

Li ドープ微小黒鉛クラスターの電子状態

学籍番号 9410116

木村・齋藤研 田代 哲正

電気通信大学 電子工学科 電子デバイス工学講座

指導教官 齋藤 理一郎 助教授

提出日 平成 11 年 2 月 10 日

概要

グラファイトを扱った研究、開発が各方面で盛んに行なわれているが、それらはグラファイト層間に不純物をドーピングし、新しい材料として用いられている。例えば、Liをドーピングしたグラファイトを2次電池の電極に用いたものは製品化されている。

そこで、Liをドーピングしたときの電子状態を計算し、そのときのLiの持つ電荷について調べ、その状態を解析するということが目的とし、実験を行なった。

様々な大きさのクラスターで最適化構造の計算を行ない、Liの電荷について調べ、Liへの総電荷移動量を計算することにより、Liをドーピングする場所（クラスターの内部、外部）によってLiの持つ電荷が正、負と違いがでてくることがわかった。

総電荷移動量を大きくするためには、単にLiをたくさんドーピングするのではなく、Liをドーピングする場所が大切であり、他に、クラスターを大きくすることによっても総電荷移動量を大きくできる。

Li⁺の存在割合という観点から見ても、上の結果が得られることがわかった。

目次

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | 序論 | 1 |
| 1.1 | 背景 | 1 |
| 1.1.1 | 微小グラファイトクラスターの Li 過剰吸着 | 2 |
| 1.1.2 | Li ドープナノグラファイト | 3 |
| 1.1.3 | $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$ | 4 |
| 1.1.4 | リチウム電池 (lithium cell) | 5 |
| 1.2 | 目的 | 6 |
| 2 | 計算方法 | 7 |
| 2.1 | 計算モデル及び計算条件 | 7 |
| 2.1.1 | 入力データの作成方法 | 7 |
| 2.1.2 | 最適化構造の計算 | 9 |
| 2.1.3 | DRC(動的反応座標) の計算 | 24 |
| 3 | 結果及び考察 | 26 |
| 3.1 | $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Cl}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Br}$ | 26 |
| 3.1.1 | $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Cl}$ | 26 |
| 3.1.2 | $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Br}$ | 27 |
| 3.2 | $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Li}$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}$ | 28 |
| 3.2.1 | $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{Li}$ | 28 |
| 3.2.2 | $\text{C}_{54}\text{H}_{18}\text{Li}$ | 28 |
| 3.2.3 | 2 枚の $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ | 30 |
| 3.3 | DRC(動的反応座標) | 32 |
| 3.4 | 考察 | 33 |
| 3.4.1 | 総電荷移動量 | 33 |

| | | |
|-------|-------------------------|----|
| 3.4.2 | Li ⁺ の割合 | 36 |
| 4 | まとめ | 39 |
| 5 | 付録 | 42 |
| 5.1 | MOPAC | 42 |
| 5.1.1 | MOPAC の概要 | 42 |
| 5.1.2 | PM3 法 | 43 |
| 5.1.3 | MOPAC のオプション | 46 |
| 5.2 | 動的反応座標 | 47 |
| 5.2.1 | 計算原理 | 47 |
| 5.3 | MOPAC の入力データ A | 50 |
| 5.3.1 | 最適化構造に用いるデータ | 50 |
| 5.4 | 最適化構造の入力データを xyz 座標系に直す | 53 |
| 5.5 | MOPAC の入力データ B | 54 |
| 5.5.1 | xyz 座標に直した時のデータ | 54 |

第 1 章

序論

本章では、まず本研究に至るまでの背景を述べ、次いで研究の目的を述べる。

1.1 背景

グラファイトを扱った研究、開発は各方面にて盛んに行なわれている。それらはグラファイトの層間に不純物をドーピングし、新たな材料として用いられている。例えば、Li をドーピングしたグラファイトを 2 次電池の電極に用いた物は製品化されてもいる。

近年、直径約数十 nm のグラファイトが注目されてきている。このグラファイトの特徴は終端部分の占める割合が非常に多いということである。そしてそのような微小グラファイトは Li が過剰に吸着するという報告がある。 [1]

1.1.1 微小グラファイトクラスターの Li 過剰吸着

$C_{96}H_{24}$ の微小グラファイトに Li が吸着するときは、図 1.1 のように最近接の C からの距離約 2.30 Å、クラスター平面からの高さ約 1.83 Å のところで安定し、Li の持つ電荷は約 0.60 になると言う報告がある。[1]

また、Li を 2 個以上ドーブしたとき、電荷が正になる場合と負になる場合の 2 種類があり、その原因は Li- 再近接 H 間の距離やクラスターからの高さに関係していると言う報告がある。[2]

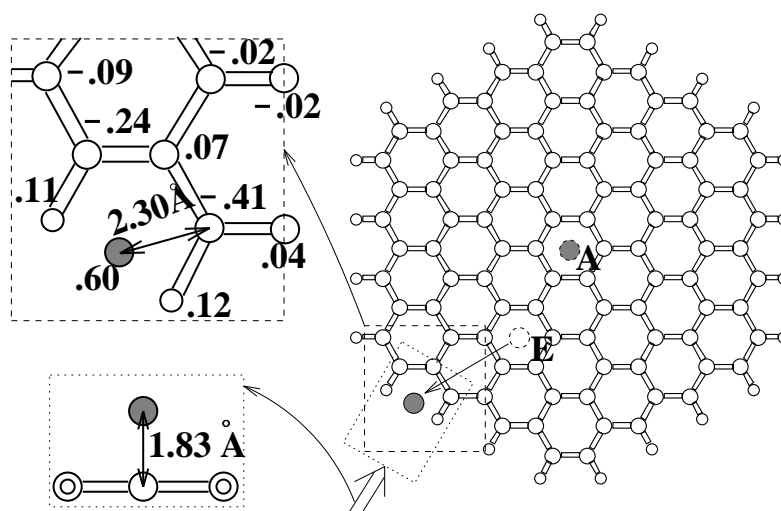


図 1.1: Li の吸着機構 [1](修士論文 中平より引用)¹

グラファイトの層間に最も多く Li が入っているときの面内構造は、図 1.2 のようになり、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と呼ばれ、組成比は Li:C=1:6 になることが良く知られている。[1]

¹/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/C96Li1H24-vol3r-bv.eps

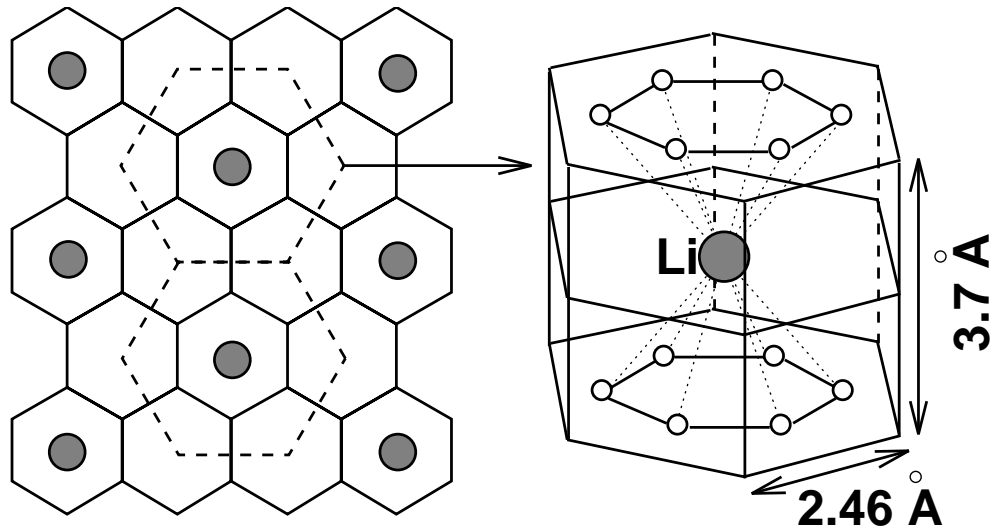
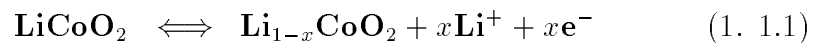


図 1.2: 第 1 ステージ Li GIC の面内構造 [1](修士論文 中平より引用)²

1.1.2 Li ドープナノグラファイト

Li をドープしたグラファイトは 2 次電池の電極への応用が期待されている。

最近では、実際に陽極に LiCoO_2 を使い、陰極にグラファイトを用いた 2 次電池が製品化されている。この電池では、陽極で式 (1. 1.2) のような反応が進行し、陰極では式 (1. 1.3) のような反応が進行する。全体では式 (1. 1.3) のような反応が進行する。



その時の電池の全体図を図 1.3 に示す。充電するときは陰極のグラファイトの層間に Li が入り、放電するときは、グラファイト層間の Li が抜け出し、陽極の LiCoO_2 の層間に入り込む。

²/home9/students/yagi/tex/m98yagi/eps/GIC-1st.eps

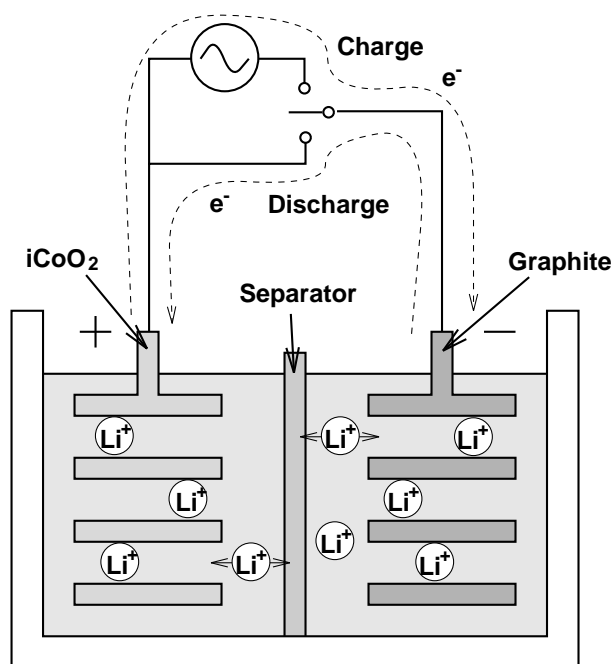


図 1.3: Li イオン電池の反応モデル [1](修士論文 中平より引用) ³

しかし、陰極に GIC を用いた電池では理論上第 1 ステージ GIC での放電容量以上は望めないで、さらに高容量化するために、様々な形態の炭素について研究がなされている。 [1]

1.1.3 $\text{Li}_{12}\text{C}_{60}$

グラファイトやダイヤモンドと並び、炭素の第 3 の形態として 1985 年に H.W.Kroto らによって発見されたフラレンでは、 C_{60}Li_x クラスターの質量分析が行なわれており、 $\text{C}_{60}\text{Li}_{12}$ が最も安定に存在することが分かっている。その構造は、図 1.4 のようになっている。この場合、組成比は $\text{Li}:\text{C}=1:5$ となる。したがって、グラファイト以外の形態では、組成比 $\text{Li}:\text{C}=1:6$ 以上が期待できることが分かる。

中平らは卒業研究において、 Li_xC_{60} ($x = 1 \sim 12$) について電子状態、最適化構造の計算を行なった。卒業研究で得られた成果を以下にまとめる。 [1]

- Li のつき方は、Li 同士が最も近くに配置される構造が最安定である。
- Li の数が増加すると、 C_{60} の単結合の長さは短くなり、二重結合の長さは長くなる。

³/home2/students/naka/tex/m96naka/eps/Li-denchi.eps

- Li の数が増加すると、Li の電荷量は減少する。
- Li から C_{60} に移動する電荷量には限界がある。
- Li の電荷量と Li の 5 員環の面からの距離には密接な関係があり、両者の関係は 3 次関数で表される。

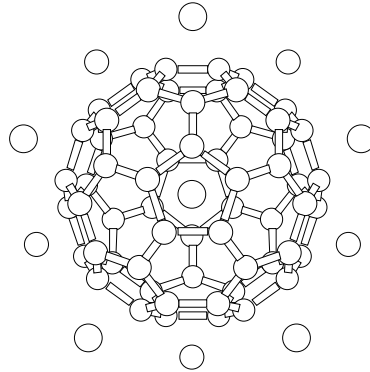


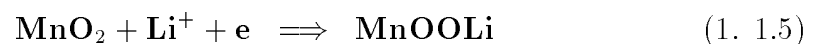
図 1.4: $C_{60}Li_{12}$ 分子構造 [1](修士論文 中平より引用) ⁴

1.1.4 リチウム電池 (lithium cell)

リチウムを負極活性物質として使う 1 次電池。リチウムはイオン化傾向が大きいので 3V 近い起電力が得られ、また軽い元素なのでエネルギー密度が非常に高い。水と反応するため、電解液や電解質として有機溶媒や固体電解質を使用する。小型、薄型化が容易である。

次のようなりチウム電池が実用化されている。

フッ化黒鉛 $(CF)_n$ または二酸化マンガン MnO_2 を正極活性物質とするもの。負極で生成する Li^+ は正極活性物質の結晶間に入り、次の反応をする



主にエネルギー密度 300mWh/g のものがつくられていて、これはアルカリマンガン乾電池の約 3 倍に相当する。公称電圧は $(CF)_n$ 型が 2.8V、 MnO_2 型は 3.0V となっている。

現在では、円筒細型、ボタン型、コイン型などの小型電池が市販され電卓、腕時計などに使われている。[3]

⁴/home2/students/naka/tex/m96naka/eps/C60Li12.ps

1.2 目的

Li をドーピングしたグラファイトは 2 次電池の電極への応用が期待されている。そこで Li をドーピングしたグラファイトの電子状態を計算し、その結果より Li の持つ電荷について詳しく調べ、その問題点を明らかにしていく。

第 2 章

計算方法

本章では、計算方法及び計算モデルについて述べる。

2.1 計算モデル及び計算条件

本研究で用いた MOPAC の入力データの作製方法、計算モデル、計算条件等の実際の計算方法について説明する。

2.1.1 入力データの作成方法

入力データは一つのファイルに記述する。ファイルの名前は filename.dat のように .dat という拡張子をつける。最初の 1 行にオプションのキーワードを、次の 2 行にコメントを書き、4 行目から分子の構造を記述する。また + オプションでオプション行を増やし、2 行目、3 行目にもオプションを書くことができる。構造の記述の仕方は 3 通りある。内部座標形式、XYZ 座標形式、GAUSSIAN 形式である。本研究では、MOPAC で一般的に使われている内部座標形式を用いた。内部座標形式の構造の記述の仕方は、次のようである。

定義した原子の順に番号を付けていく
 と、 i 番目の原子の位置の定義は、定義済みの原子 j 、 k 、 l によって記述される。 i 番目の原子は、(a) j 番目の原子との距離 r (Å 単位)、(b) 原子 i 、 j 、 k でなす結合角 θ (度)、(c) 原子 i 、 j 、 k でなす面と原子 j 、 k 、 l でなす面とのなす二面角 ψ (度) で定義される (図 2.1)。

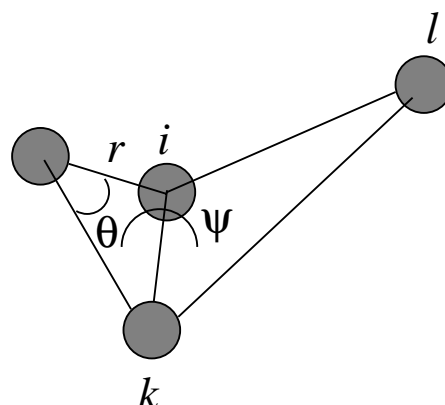


図 2.1: 構造の定義¹

また、1 番目の原子はそれ以前に定義済みの原子がないので内部座標は共に 0 とし、2 番目の原子は 1 番目の原子との距離のみ指定して他は 0 とし、3 番目の原子は 1、2 番目の原子を参照して原子間距離と結合角を指定して 2 面角は 0 とする。

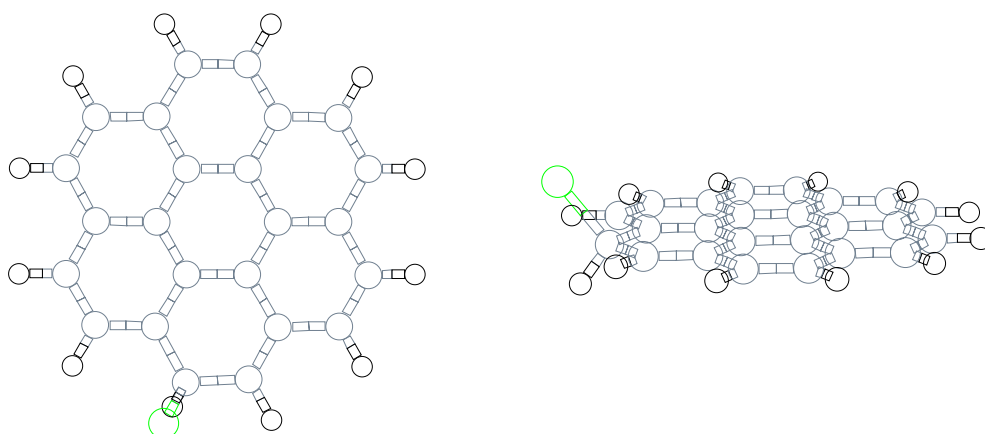
また、対称性を考慮して構造を定義するには、対称関数を用いる。対称性の指定は、SYMMETRY オプションを指定し、構造データの次に空行を 1 行入れ、その次の行から記述する。記述は参照原子の番号、対称関数、指定原子の順に記述する。対称関数はそれぞれ、1: 指定原子の原子間距離が参照原子と同じ、2: 指定原子の結合角が参照原子と同じ、3: 指定原子の 2 面角が参照原子と同じにするという意味である。また、対称関数は他にもあるがここでは述べない (詳しくはマニュアルを参照)。

¹/home2/students/naka/tex/m96naka/eps/ijkl.eps

2.1.2 最適化構造の計算

計算には $C_{24}H_{12}$, $C_{54}H_{18}$ を使用。計算条件として最適化構造の計算は基本的に、計算時間 $T=1.0D$ (1日), $GNORM=0.1 \sim 0.5$, PM3 法, UHF 計算。付録に研究に用いたクラスターモデル ($C_{24}H_{12}$ と $C_{54}H_{18}$) の入力データを示す。

まずは、ハロゲン原子の Cl と Br について最適化構造の計算を行なった。Cl, Br とともに $C_{24}H_{12}$ に原子を 1 個つけ最適化の計算を行ない、その計算結果をもとにして 2 個つけた時のデータをつくり、さらに計算していくという方法で順番に計算をしていった。図 2.2 は、Cl を 1 個つけたときの計算結果を `xmol` で見たときの図である。

図 2.2: $C_{24}H_{12}Cl$ ^{2 3}

上から見た図 (左)、横から見た図 (右)

次に図 2.2 の入力データを示す。このデータの説明をすると、1 行目はキーワードで、 $T=1.0D$ は計算時間制限で 1 日で終了。 $GNORM=0.1$ は構造最適化計算終了の判定基準でエネルギー勾配が 0.1 で計算を終了させる。PM3 は近似法として PM3 法を使う。UHF は非制限ハートリーフォック計算をさせる。詳しいキーワードの説明は、付録に掲載。

²/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Cl-test1.eps

³/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Cl-test2.eps

ここで、図 2.2 の入力データ、out file、および arc file を示す。

ファイル名 Cl1.dat

```
T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO=OK UHF SHIFT=2 PULAY
Graphite Cl symmetry adopted MOPAC coodrdrinates
neutral
C 0.00000000 0 0.0000000 0 0.0000000 0 0 0 0
C 1.43390324 1 0.0000000 0 0.0000000 0 1 0 0
C 1.42034347 1 120.2995949 1 0.0000000 0 2 1 0
C 1.42314448 1 120.3278766 1 0.1562021 1 3 2 1
C 1.42900099 1 119.9729149 1 -0.3461558 1 4 3 2
C 1.41869814 1 120.3476049 1 0.1950938 1 5 4 3
C 1.38939406 1 120.6411062 1 -179.8597767 1 1 2 3
C 1.48129769 1 121.5736167 1 1.8920285 1 7 1 2
C 1.47343312 1 115.1730029 1 -2.7798475 1 8 7 1
C 1.43417528 1 120.4426123 1 -179.9713739 1 2 3 4
C 1.49065518 1 120.2605954 1 -2.0266589 1 10 2 3
C 1.47270012 1 115.9592502 1 3.7820603 1 11 10 2
C 1.43397621 1 119.2116363 1 -179.9044413 1 3 4 5
C 1.42785867 1 119.1624457 1 0.3652910 1 13 3 4
C 1.37840898 1 121.0439991 1 -0.4321488 1 14 13 3
C 1.41844960 1 119.6372902 1 -179.6796589 1 4 5 6
C 1.42309549 1 119.5801328 1 -0.2600061 1 16 4 5
C 1.37383902 1 120.8688416 1 0.1466737 1 17 16 4
C 1.41722882 1 119.8377154 1 -179.7043616 1 5 6 1
C 1.40727411 1 119.5011741 1 -0.0346201 1 19 5 6
C 1.38911905 1 120.2977512 1 0.0438566 1 20 19 5
C 1.40153793 1 120.7784592 1 -179.9851755 1 6 1 2
C 1.45419660 1 119.8720231 1 -0.4079679 1 22 6 1
C 1.46386673 1 121.0278277 1 -1.0449462 1 23 22 6
H 1.11869636 1 109.5486651 1 -124.9736337 1 8 7 9
H 1.09737574 1 117.0398327 1 178.2720698 1 9 8 10
H 1.11711263 1 109.4469209 1 -123.7739094 1 11 10 12
H 1.09623502 1 117.1266749 1 179.2199296 1 12 11 13
H 1.09617680 1 118.6972933 1 179.9792215 1 14 13 15
H 1.09605154 1 120.3449829 1 179.9319071 1 15 14 16
H 1.09618481 1 118.7319011 1 179.9591310 1 17 16 18
H 1.09589720 1 120.6061263 1 179.9342677 1 18 17 19
H 1.09591008 1 119.5480439 1 179.9777491 1 20 19 21
H 1.09633404 1 119.8706307 1 -179.9810112 1 21 20 22
H 1.09372479 1 119.8839784 1 -177.2522628 1 23 22 24
H 1.11857062 1 110.1008588 1 125.1312894 1 24 23 7
CL 1.81509389 1 107.9831659 1 116.5111408 1 8 7 1
```

ファイル名 Cl1.out

```
*****
**                                     MOPAC 93 (c) Fujitsu                               **
*****
```

PM3 CALCULATION RESULTS

```
*****
*                                     MOPAC 93.00                               CALC'D. Wed Jun 24 12:55:27 1998
* GEO-OK - OVERRIDE INTERATOMIC DISTANCE CHECK
* UHF - UNRESTRICTED HARTREE-FOCK CALCULATION
* T= - A TIME OF 1.000 DAYS REQUESTED
* DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.000 SECONDS
* PM3 - THE PM3 HAMILTONIAN TO BE USED
* NOINTER - INTERATOMIC DISTANCES NOT TO BE PRINTED
* SHIFT - A DAMPING FACTOR OF 2.00 DEFINED
* GNORM= - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW .100
* PULAY - PULAY'S METHOD TO BE USED IN SCF
*****080BY080
T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY
Graphite Cl symmetry adopted MOPAC coordrinates
neutral
```

| ATOM NUMBER (I) | CHEMICAL SYMBOL | BOND LENGTH | | | BOND ANGLE | | | TWIST ANGLE | | |
|-----------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------|------------|---------|------------|-------------|----|----|
| | | (ANGSTROMS) | NA:I | NB:NA:I | (DEGREES) | NB:NA:I | NC:NB:NA:I | NA | NB | NC |
| 1 | C | | | | | | | | | |
| 2 | C | 1.43390 * | | | | | | 1 | | |
| 3 | C | 1.42034 * | 120.29959 * | | | | | 2 | 1 | |
| 4 | C | 1.42314 * | 120.32788 * | 0.15620 * | | | | 3 | 2 | 1 |
| 5 | C | 1.42900 * | 119.97291 * | -0.34616 * | | | | 4 | 3 | 2 |
| 6 | C | 1.41870 * | 120.34760 * | 0.19509 * | | | | 5 | 4 | 3 |
| 7 | C | 1.38939 * | 120.64111 * | -179.85978 * | | | | 1 | 2 | 3 |
| 8 | C | 1.48130 * | 121.57362 * | 1.89203 * | | | | 7 | 1 | 2 |
| 9 | C | 1.47343 * | 115.17300 * | -2.77985 * | | | | 8 | 7 | 1 |
| 10 | C | 1.43418 * | 120.44261 * | -179.97137 * | | | | 2 | 3 | 4 |
| 11 | C | 1.49066 * | 120.26060 * | -2.02666 * | | | | 10 | 2 | 3 |
| 12 | C | 1.47270 * | 115.95925 * | 3.78206 * | | | | 11 | 10 | 2 |
| 13 | C | 1.43398 * | 119.21164 * | -179.90444 * | | | | 3 | 4 | 5 |
| 14 | C | 1.42786 * | 119.16245 * | 0.36529 * | | | | 13 | 3 | 4 |
| 15 | C | 1.37841 * | 121.04400 * | -0.43215 * | | | | 14 | 13 | 3 |
| 16 | C | 1.41845 * | 119.63729 * | -179.67966 * | | | | 4 | 5 | 6 |
| 17 | C | 1.42310 * | 119.58013 * | -0.26001 * | | | | 16 | 4 | 5 |

| | | | | | | | |
|----|----|-----------|-------------|--------------|----|----|----|
| 18 | C | 1.37384 * | 120.86884 * | 0.14667 * | 17 | 16 | 4 |
| 19 | C | 1.41723 * | 119.83772 * | -179.70436 * | 5 | 6 | 1 |
| 20 | C | 1.40727 * | 119.50117 * | -0.03462 * | 19 | 5 | 6 |
| 21 | C | 1.38912 * | 120.29775 * | 0.04386 * | 20 | 19 | 5 |
| 22 | C | 1.40154 * | 120.77846 * | -179.98518 * | 6 | 1 | 2 |
| 23 | C | 1.45420 * | 119.87202 * | -0.40797 * | 22 | 6 | 1 |
| 24 | C | 1.46387 * | 121.02783 * | -1.04495 * | 23 | 22 | 6 |
| 25 | H | 1.11870 * | 109.54867 * | -124.97363 * | 8 | 7 | 9 |
| 26 | H | 1.09738 * | 117.03983 * | 178.27207 * | 9 | 8 | 10 |
| 27 | H | 1.11711 * | 109.44692 * | -123.77391 * | 11 | 10 | 12 |
| 28 | H | 1.09624 * | 117.12667 * | 179.21993 * | 12 | 11 | 13 |
| 29 | H | 1.09618 * | 118.69729 * | 179.97922 * | 14 | 13 | 15 |
| 30 | H | 1.09605 * | 120.34498 * | 179.93191 * | 15 | 14 | 16 |
| 31 | H | 1.09618 * | 118.73190 * | 179.95913 * | 17 | 16 | 18 |
| 32 | H | 1.09590 * | 120.60613 * | 179.93427 * | 18 | 17 | 19 |
| 33 | H | 1.09591 * | 119.54804 * | 179.97775 * | 20 | 19 | 21 |
| 34 | H | 1.09633 * | 119.87063 * | -179.98101 * | 21 | 20 | 22 |
| 35 | H | 1.09372 * | 119.88398 * | -177.25226 * | 23 | 22 | 24 |
| 36 | H | 1.11857 * | 110.10086 * | 125.13129 * | 24 | 23 | 7 |
| 37 | Cl | 1.81509 * | 107.98317 * | 116.51114 * | 8 | 7 | 1 |

CARTESIAN COORDINATES

| NO. | ATOM | X | Y | Z |
|-----|------|---------|---------|---------|
| 1 | C | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | C | 1.4339 | 0.0000 | 0.0000 |
| 3 | C | 2.1505 | 1.2263 | 0.0000 |
| 4 | C | 1.4525 | 2.4665 | 0.0033 |
| 5 | C | 0.0236 | 2.4815 | -0.0007 |
| 6 | C | -0.7060 | 1.2648 | -0.0040 |
| 7 | C | -0.7081 | -1.1954 | 0.0029 |
| 8 | C | -0.0182 | -2.5054 | 0.0478 |
| 9 | C | 1.4536 | -2.4398 | 0.0237 |
| 10 | C | 2.1348 | -1.2512 | -0.0028 |
| 11 | C | 3.6245 | -1.2776 | -0.0512 |
| 12 | C | 4.2943 | 0.0332 | -0.0069 |
| 13 | C | 3.5845 | 1.2303 | 0.0063 |
| 14 | C | 4.2767 | 2.4790 | 0.0237 |
| 15 | C | 3.5885 | 3.6733 | 0.0256 |
| 16 | C | 2.1668 | 3.6919 | 0.0134 |
| 17 | C | 1.4513 | 4.9221 | 0.0138 |
| 18 | C | 0.0776 | 4.9386 | 0.0074 |
| 19 | C | -0.6682 | 3.7185 | 0.0017 |
| 20 | C | -2.0754 | 3.7255 | 0.0001 |

| | | | | |
|----|----|---------|---------|---------|
| 21 | C | -2.7822 | 2.5297 | -0.0028 |
| 22 | C | -2.1070 | 1.3041 | -0.0038 |
| 23 | C | -2.8664 | 0.0639 | -0.0085 |
| 24 | C | -2.1908 | -1.2344 | -0.0364 |
| 25 | H | -0.3910 | -3.1536 | -0.7843 |
| 26 | H | 1.9961 | -3.3931 | 0.0571 |
| 27 | H | 3.9572 | -1.8254 | -0.9662 |
| 28 | H | 5.3899 | 0.0337 | 0.0289 |
| 29 | H | 5.3728 | 2.4731 | 0.0360 |
| 30 | H | 4.1315 | 4.6253 | 0.0376 |
| 31 | H | 2.0173 | 5.8609 | 0.0198 |
| 32 | H | -0.4690 | 5.8885 | 0.0077 |
| 33 | H | -2.6111 | 4.6816 | 0.0017 |
| 34 | H | -3.8785 | 2.5434 | -0.0048 |
| 35 | H | -3.9593 | 0.0943 | -0.0366 |
| 36 | H | -2.5714 | -1.8837 | 0.7911 |
| 37 | Cl | -0.4827 | -3.3307 | 1.5963 |

H: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

C: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

Cl: (PM3): J. J. P. STEWART, J. COMP. CHEM. 10, 209 (1989).

MOLECULAR POINT GROUP : C1

UHF CALCULATION, NO. OF ALPHA ELECTRONS = 58

NO. OF BETA ELECTRONS = 57

| | | | | | | | | | |
|--------|----|-------|--------|------------|--------|--------|---------|-------|----------|
| CYCLE: | 1 | TIME: | 11.161 | TIME LEFT: | 23.99H | GRAD.: | 472.955 | HEAT: | 123.3313 |
| CYCLE: | 2 | TIME: | 6.486 | TIME LEFT: | 23.99H | GRAD.: | 268.099 | HEAT: | 111.5824 |
| CYCLE: | 3 | TIME: | 10.339 | TIME LEFT: | 23.98H | GRAD.: | 292.205 | HEAT: | 111.0654 |
| CYCLE: | 4 | TIME: | 7.495 | TIME LEFT: | 23.98H | GRAD.: | 187.051 | HEAT: | 108.0609 |
| CYCLE: | 5 | TIME: | 6.175 | TIME LEFT: | 23.98H | GRAD.: | 151.732 | HEAT: | 106.7090 |
| CYCLE: | 6 | TIME: | 2.781 | TIME LEFT: | 23.98H | GRAD.: | 479.862 | HEAT: | 97.41556 |
| CYCLE: | 7 | TIME: | 10.338 | TIME LEFT: | 23.98H | GRAD.: | 431.730 | HEAT: | 94.39554 |
| CYCLE: | 8 | TIME: | 9.345 | TIME LEFT: | 23.97H | GRAD.: | 356.220 | HEAT: | 92.41296 |
| CYCLE: | 9 | TIME: | 10.322 | TIME LEFT: | 23.97H | GRAD.: | 347.528 | HEAT: | 91.67102 |
| CYCLE: | 10 | TIME: | 3.237 | TIME LEFT: | 23.97H | GRAD.: | 395.565 | HEAT: | 90.32778 |
| CYCLE: | 11 | TIME: | 10.306 | TIME LEFT: | 23.97H | GRAD.: | 312.236 | HEAT: | 87.32699 |
| CYCLE: | 12 | TIME: | 10.267 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 337.934 | HEAT: | 86.48357 |
| CYCLE: | 13 | TIME: | 5.007 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 67.747 | HEAT: | 82.45979 |
| CYCLE: | 14 | TIME: | 2.277 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 77.459 | HEAT: | 80.30556 |
| CYCLE: | 15 | TIME: | 10.337 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 94.554 | HEAT: | 80.23842 |
| CYCLE: | 16 | TIME: | 7.604 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 98.540 | HEAT: | 80.11387 |
| CYCLE: | 17 | TIME: | 7.564 | TIME LEFT: | 23.96H | GRAD.: | 92.979 | HEAT: | 79.96969 |
| CYCLE: | 18 | TIME: | 7.628 | TIME LEFT: | 23.95H | GRAD.: | 92.540 | HEAT: | 79.74542 |
| CYCLE: | 19 | TIME: | 5.202 | TIME LEFT: | 23.95H | GRAD.: | 96.395 | HEAT: | 79.51154 |

| | | | | | | | | | |
|--------|----|-------|-------|------------|--------|--------|--------|-------|----------|
| CYCLE: | 20 | TIME: | 9.888 | TIME LEFT: | 23.95H | GRAD.: | 75.594 | HEAT: | 79.13419 |
| CYCLE: | 21 | TIME: | 7.590 | TIME LEFT: | 23.95H | GRAD.: | 85.606 | HEAT: | 78.88077 |
| CYCLE: | 22 | TIME: | 8.593 | TIME LEFT: | 23.95H | GRAD.: | 68.078 | HEAT: | 78.81391 |
| CYCLE: | 23 | TIME: | 7.610 | TIME LEFT: | 23.94H | GRAD.: | 73.007 | HEAT: | 78.68634 |
| CYCLE: | 24 | TIME: | 7.068 | TIME LEFT: | 23.94H | GRAD.: | 76.200 | HEAT: | 78.48462 |
| CYCLE: | 25 | TIME: | 6.612 | TIME LEFT: | 23.94H | GRAD.: | 69.859 | HEAT: | 78.15557 |
| CYCLE: | 26 | TIME: | 5.671 | TIME LEFT: | 23.94H | GRAD.: | 52.916 | HEAT: | 77.74009 |
| CYCLE: | 27 | TIME: | 7.574 | TIME LEFT: | 23.94H | GRAD.: | 48.171 | HEAT: | 77.49117 |
| CYCLE: | 28 | TIME: | 5.687 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 54.407 | HEAT: | 77.31834 |
| CYCLE: | 29 | TIME: | 6.664 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 58.292 | HEAT: | 77.23245 |
| CYCLE: | 30 | TIME: | 4.240 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 38.713 | HEAT: | 77.09751 |
| CYCLE: | 31 | TIME: | 4.244 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 23.838 | HEAT: | 77.02846 |
| CYCLE: | 32 | TIME: | 4.250 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 22.021 | HEAT: | 76.95747 |
| CYCLE: | 33 | TIME: | 3.754 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 24.571 | HEAT: | 76.90008 |
| CYCLE: | 34 | TIME: | 3.769 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 22.398 | HEAT: | 76.87286 |
| CYCLE: | 35 | TIME: | 3.290 | TIME LEFT: | 23.93H | GRAD.: | 16.579 | HEAT: | 76.84632 |
| CYCLE: | 36 | TIME: | 2.291 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 21.849 | HEAT: | 76.82145 |
| CYCLE: | 37 | TIME: | 3.754 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 30.147 | HEAT: | 76.76721 |
| CYCLE: | 38 | TIME: | 4.251 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 26.403 | HEAT: | 76.74101 |
| CYCLE: | 39 | TIME: | 3.760 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 12.586 | HEAT: | 76.69002 |
| CYCLE: | 40 | TIME: | 3.265 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 12.010 | HEAT: | 76.66243 |
| CYCLE: | 41 | TIME: | 3.272 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 14.166 | HEAT: | 76.64252 |
| CYCLE: | 42 | TIME: | 1.789 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 12.974 | HEAT: | 76.62898 |
| CYCLE: | 43 | TIME: | 3.297 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 10.807 | HEAT: | 76.60399 |
| CYCLE: | 44 | TIME: | 3.283 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 7.824 | HEAT: | 76.59438 |
| CYCLE: | 45 | TIME: | 1.792 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 10.365 | HEAT: | 76.57921 |
| CYCLE: | 46 | TIME: | 3.245 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 10.079 | HEAT: | 76.57018 |
| CYCLE: | 47 | TIME: | 1.787 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 6.778 | HEAT: | 76.53315 |
| CYCLE: | 48 | TIME: | 1.788 | TIME LEFT: | 23.92H | GRAD.: | 8.789 | HEAT: | 76.51710 |
| CYCLE: | 49 | TIME: | 1.785 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 10.190 | HEAT: | 76.49932 |
| CYCLE: | 50 | TIME: | 1.787 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 5.689 | HEAT: | 76.48624 |
| CYCLE: | 51 | TIME: | 3.247 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 7.097 | HEAT: | 76.46906 |
| CYCLE: | 52 | TIME: | 1.790 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 5.951 | HEAT: | 76.45852 |
| CYCLE: | 53 | TIME: | 1.794 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 5.813 | HEAT: | 76.44184 |
| CYCLE: | 54 | TIME: | 1.782 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 4.749 | HEAT: | 76.42891 |
| CYCLE: | 55 | TIME: | 3.233 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 4.138 | HEAT: | 76.41803 |
| CYCLE: | 56 | TIME: | 3.227 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 4.656 | HEAT: | 76.40662 |
| CYCLE: | 57 | TIME: | 3.283 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 5.197 | HEAT: | 76.40098 |
| CYCLE: | 58 | TIME: | 3.229 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 4.117 | HEAT: | 76.39546 |
| CYCLE: | 59 | TIME: | 3.232 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 5.478 | HEAT: | 76.38632 |
| CYCLE: | 60 | TIME: | 3.216 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 3.647 | HEAT: | 76.37827 |
| CYCLE: | 61 | TIME: | 3.260 | TIME LEFT: | 23.91H | GRAD.: | 3.679 | HEAT: | 76.37288 |
| CYCLE: | 62 | TIME: | 3.223 | TIME LEFT: | 23.90H | GRAD.: | 3.118 | HEAT: | 76.36890 |
| CYCLE: | 63 | TIME: | 3.257 | TIME LEFT: | 23.90H | GRAD.: | 3.218 | HEAT: | 76.36580 |
| CYCLE: | 64 | TIME: | 3.226 | TIME LEFT: | 23.90H | GRAD.: | 2.886 | HEAT: | 76.36343 |
| CYCLE: | 65 | TIME: | 3.271 | TIME LEFT: | 23.90H | GRAD.: | 3.281 | HEAT: | 76.36184 |

CYCLE: 66 TIME: 3.239 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 3.831 HEAT: 76.36053
CYCLE: 67 TIME: 3.239 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 1.991 HEAT: 76.35875
CYCLE: 68 TIME: 3.219 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 1.925 HEAT: 76.35706
CYCLE: 69 TIME: 3.264 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 1.914 HEAT: 76.35586
CYCLE: 70 TIME: 3.229 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 2.080 HEAT: 76.35514
CYCLE: 71 TIME: 3.285 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 1.778 HEAT: 76.35413
CYCLE: 72 TIME: 3.240 TIME LEFT: 23.90H GRAD.: 1.454 HEAT: 76.35359
CYCLE: 73 TIME: 3.251 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 1.126 HEAT: 76.35302
CYCLE: 74 TIME: 3.249 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.897 HEAT: 76.35269
CYCLE: 75 TIME: 1.794 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.850 HEAT: 76.35250
CYCLE: 76 TIME: 3.263 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.849 HEAT: 76.35228
CYCLE: 77 TIME: 3.262 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.665 HEAT: 76.35208
CYCLE: 78 TIME: 1.795 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.584 HEAT: 76.35199
CYCLE: 79 TIME: 3.286 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.850 HEAT: 76.35183
CYCLE: 80 TIME: 1.792 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.554 HEAT: 76.35174
CYCLE: 81 TIME: 3.265 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.601 HEAT: 76.35163
CYCLE: 82 TIME: 1.800 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.526 HEAT: 76.35159
CYCLE: 83 TIME: 1.794 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.449 HEAT: 76.35153
CYCLE: 84 TIME: 1.807 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.442 HEAT: 76.35146
CYCLE: 85 TIME: 1.794 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.478 HEAT: 76.35142
CYCLE: 86 TIME: 3.290 TIME LEFT: 23.89H GRAD.: 0.453 HEAT: 76.35133
CYCLE: 87 TIME: 3.272 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.411 HEAT: 76.35126
CYCLE: 88 TIME: 3.292 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.314 HEAT: 76.35120
CYCLE: 89 TIME: 1.800 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.330 HEAT: 76.35116
CYCLE: 90 TIME: 1.806 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.353 HEAT: 76.35112
CYCLE: 91 TIME: 1.802 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.351 HEAT: 76.35109
CYCLE: 92 TIME: 3.268 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.348 HEAT: 76.35105
CYCLE: 93 TIME: 4.756 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.293 HEAT: 76.35100
CYCLE: 94 TIME: 1.805 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.257 HEAT: 76.35099
CYCLE: 95 TIME: 1.805 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.227 HEAT: 76.35097
CYCLE: 96 TIME: 1.802 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.228 HEAT: 76.35095
CYCLE: 97 TIME: 3.280 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.223 HEAT: 76.35093
CYCLE: 98 TIME: 1.803 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.198 HEAT: 76.35092
CYCLE: 99 TIME: 1.807 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.177 HEAT: 76.35090
CYCLE: 100 TIME: 1.806 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.155 HEAT: 76.35089
CYCLE: 101 TIME: 1.805 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.158 HEAT: 76.35088
CYCLE: 102 TIME: 1.804 TIME LEFT: 23.88H GRAD.: 0.144 HEAT: 76.35087
CYCLE: 103 TIME: 3.284 TIME LEFT: 23.87H GRAD.: 0.155 HEAT: 76.35086
CYCLE: 104 TIME: 1.801 TIME LEFT: 23.87H GRAD.: 0.134 HEAT: 76.35086
CYCLE: 105 TIME: 3.278 TIME LEFT: 23.87H GRAD.: 0.130 HEAT: 76.35085

TEST ON GRADIENT SATISFIED

PETERS TEST SATISFIED

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO=OK UHF SHIFT=2 PULAY

Graphite Cl symmetry adopted MOPAC coordinates

neutral

PETERS TEST WAS SATISFIED IN BFGS OPTIMIZATION
SCF FIELD WAS ACHIEVED

PM3 CALCULATION

MOPAC 93.00

Wed Jun 24 13:03:13 1998

FINAL HEAT OF FORMATION = 76.35085 KCAL = 319.45194 KJ

TOTAL ENERGY = -3344.50318 EV

ELECTRONIC ENERGY = -26747.34132 EV POINT GROUP: C1

CORE-CORE REPULSION = 23402.83814 EV

IONIZATION POTENTIAL = 8.49646

NO. OF ALPHA ELECTRONS = 58

NO. OF BETA ELECTRONS = 57

MOLECULAR WEIGHT = 335.812

SCF CALCULATIONS = 192

COMPUTATION TIME = 7 MINUTES AND 41.203 SECONDS

| ATOM NUMBER (I) | CHEMICAL SYMBOL | BOND LENGTH | BOND ANGLE | TWIST ANGLE | NA | NB | NC |
|-----------------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|----|----|----|
| | | (ANGSTROMS) | (DEGREES) | (DEGREES) | | | |
| | | NA:I | NB:NA:I | NC:NB:NA:I | | | |
| 1 | C | | | | | | |
| 2 | C | 1.42977 * | | | 1 | | |
| 3 | C | 1.41923 * | 120.10561 * | | 2 | 1 | |
| 4 | C | 1.42527 * | 120.12629 * | -0.15132 * | 3 | 2 | 1 |
| 5 | C | 1.42262 * | 119.94464 * | 0.19917 * | 4 | 3 | 2 |
| 6 | C | 1.42497 * | 119.98384 * | -0.04095 * | 5 | 4 | 3 |
| 7 | C | 1.41244 * | 120.93054 * | 179.87886 * | 1 | 2 | 3 |
| 8 | C | 1.48627 * | 120.53095 * | -1.14998 * | 7 | 1 | 2 |

| | | | | | | | |
|----|----|-----------|-------------|--------------|----|----|----|
| 9 | C | 1.47462 * | 115.83880 * | 2.57529 * | 8 | 7 | 1 |
| 10 | C | 1.43039 * | 119.79940 * | -179.74900 * | 2 | 3 | 4 |
| 11 | C | 1.42795 * | 118.82873 * | 0.17115 * | 10 | 2 | 3 |
| 12 | C | 1.37983 * | 121.07221 * | -0.32687 * | 11 | 10 | 2 |
| 13 | C | 1.42267 * | 119.62586 * | -179.67279 * | 3 | 4 | 5 |
| 14 | C | 1.41929 * | 119.31400 * | -0.27168 * | 13 | 3 | 4 |
| 15 | C | 1.38263 * | 120.94078 * | 0.12078 * | 14 | 13 | 3 |
| 16 | C | 1.41936 * | 119.94950 * | -179.94613 * | 4 | 5 | 6 |
| 17 | C | 1.42054 * | 119.17212 * | -0.07653 * | 16 | 4 | 5 |
| 18 | C | 1.38172 * | 120.87064 * | 0.08513 * | 17 | 16 | 4 |
| 19 | C | 1.41903 * | 120.08260 * | 179.89417 * | 5 | 6 | 1 |
| 20 | C | 1.42230 * | 119.18839 * | 0.06471 * | 19 | 5 | 6 |
| 21 | C | 1.37916 * | 120.85468 * | 0.01149 * | 20 | 19 | 5 |
| 22 | C | 1.42017 * | 120.09518 * | -179.79480 * | 6 | 1 | 2 |
| 23 | C | 1.41438 * | 119.16535 * | 0.13055 * | 22 | 6 | 1 |
| 24 | C | 1.38976 * | 120.48920 * | -0.29989 * | 23 | 22 | 6 |
| 25 | H | 1.11692 * | 109.62355 * | -124.19848 * | 8 | 7 | 9 |
| 26 | H | 1.09595 * | 117.15974 * | 179.06993 * | 9 | 8 | 10 |
| 27 | H | 1.09602 * | 118.68310 * | 179.96833 * | 11 | 10 | 12 |
| 28 | H | 1.09595 * | 120.25339 * | 179.91193 * | 12 | 11 | 13 |
| 29 | H | 1.09595 * | 118.90139 * | 179.96022 * | 14 | 13 | 15 |
| 30 | H | 1.09586 * | 120.24214 * | 179.92799 * | 15 | 14 | 16 |
| 31 | H | 1.09590 * | 118.89218 * | 179.95503 * | 17 | 16 | 18 |
| 32 | H | 1.09588 * | 120.23557 * | 179.96634 * | 18 | 17 | 19 |
| 33 | H | 1.09590 * | 118.84342 * | 179.95577 * | 20 | 19 | 21 |
| 34 | H | 1.09589 * | 120.33197 * | 179.96919 * | 21 | 20 | 22 |
| 35 | H | 1.09568 * | 119.38860 * | 179.92322 * | 23 | 22 | 24 |
| 36 | H | 1.09655 * | 120.10673 * | 179.26325 * | 24 | 23 | 7 |
| 37 | Cl | 1.81163 * | 108.32715 * | 122.70702 * | 8 | 7 | 1 |

MOLECULAR POINT GROUP : C1

ALPHA EIGENVALUES

-55.17533 -43.34829 -39.48182 -39.18660 -34.92700 -34.64223 -33.27353 -30.93609
-29.45970 -28.15861 -28.09539 -26.28759 -26.20174 -22.86278 -22.70617 -22.41142
-22.26875 -22.19208 -19.27369 -19.06032 -18.86308 -18.58953 -18.48154 -18.34320
-16.60587 -16.56916 -16.27408 -16.22162 -15.84303 -15.56270 -15.46995 -14.97649
-14.88021 -14.86834 -14.77942 -14.58485 -14.42748 -14.28958 -13.71961 -13.50031
-13.43728 -13.26566 -13.08135 -13.05642 -12.96498 -12.20384 -12.16210 -12.06522
-11.79139 -11.17096 -10.77790 -10.47076 -10.41703 -10.19110 -10.02858 -9.50685
-9.11971 -8.49646 -0.62870 -0.34440 0.28776 0.37697 0.49975 0.90629
1.36208 1.60106 1.73375 2.47393 2.55351 2.63093 2.66450 2.76433
2.78474 2.83604 2.96325 2.97097 2.98768 3.00147 3.32672 3.37424

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3.38042 | 3.42415 | 3.48454 | 3.54754 | 3.61086 | 3.66830 | 3.78863 | 3.82417 |
| 3.97762 | 4.06918 | 4.17862 | 4.24818 | 4.49426 | 4.60347 | 4.66618 | 4.68481 |
| 4.78475 | 4.80410 | 4.83004 | 4.90750 | 5.15194 | 5.26018 | 5.40726 | 5.46947 |
| 5.50108 | 5.52313 | 5.88015 | 5.99981 | 6.01674 | 6.10096 | 6.42569 | 6.45569 |

BETA EIGENVALUES

| | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| -54.93628 | -43.30746 | -39.45688 | -39.08568 | -34.88231 | -34.53645 | -33.19739 | -30.81852 |
| -29.39543 | -28.13861 | -28.00090 | -26.23118 | -26.10190 | -22.75894 | -22.69050 | -22.32354 |
| -22.25072 | -22.10932 | -19.16294 | -19.05681 | -18.80768 | -18.55878 | -18.43280 | -18.30670 |
| -16.58401 | -16.51316 | -16.23570 | -16.18222 | -15.70189 | -15.55094 | -15.31790 | -14.96508 |
| -14.85625 | -14.83523 | -14.74722 | -14.49456 | -14.39488 | -14.17250 | -13.64664 | -13.48095 |
| -13.35079 | -13.24566 | -13.05087 | -13.02034 | -12.91772 | -12.14272 | -12.05203 | -12.03338 |
| -11.72733 | -11.06396 | -10.62274 | -10.44003 | -10.28960 | -10.11608 | -9.98293 | -9.24597 |
| -8.90450 | -1.06648 | -0.45994 | -0.18180 | 0.32363 | 0.45531 | 0.70523 | 0.94734 |
| 1.54029 | 1.71802 | 1.86521 | 2.60320 | 2.65306 | 2.78048 | 2.81166 | 2.82772 |
| 2.85840 | 2.91796 | 2.97173 | 2.99805 | 3.00174 | 3.03351 | 3.38057 | 3.41445 |
| 3.42706 | 3.43800 | 3.51799 | 3.58166 | 3.69061 | 3.77774 | 3.84395 | 3.86044 |
| 4.00531 | 4.13943 | 4.24675 | 4.31003 | 4.53906 | 4.61558 | 4.69665 | 4.73211 |
| 4.79754 | 4.82758 | 4.88643 | 4.91331 | 5.17784 | 5.31321 | 5.43261 | 5.49062 |
| 5.51862 | 5.53175 | 5.92754 | 6.01108 | 6.04209 | 6.11132 | 6.43914 | 6.46670 |

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

| ATOM NO. | TYPE | CHARGE | ATOM ELECTRON DENSITY |
|----------|------|-----------|-----------------------|
| 1 | C | 0.005618 | 3.9944 |
| 2 | C | -0.008005 | 4.0080 |
| 3 | C | -0.005191 | 4.0052 |
| 4 | C | -0.007663 | 4.0077 |
| 5 | C | -0.006955 | 4.0070 |
| 6 | C | -0.008174 | 4.0082 |
| 7 | C | -0.088891 | 4.0889 |
| 8 | C | 0.045453 | 3.9545 |
| 9 | C | -0.151510 | 4.1515 |
| 10 | C | -0.015556 | 4.0156 |
| 11 | C | -0.087529 | 4.0875 |
| 12 | C | -0.084079 | 4.0841 |
| 13 | C | -0.030305 | 4.0303 |
| 14 | C | -0.086126 | 4.0861 |
| 15 | C | -0.085326 | 4.0853 |
| 16 | C | -0.030318 | 4.0303 |
| 17 | C | -0.085995 | 4.0860 |
| 18 | C | -0.085821 | 4.0858 |
| 19 | C | -0.030604 | 4.0306 |
| 20 | C | -0.084753 | 4.0848 |

| | | | | |
|------------|-------|-----------|--------|-------|
| 21 | C | -0.086466 | 4.0865 | |
| 22 | C | -0.028770 | 4.0288 | |
| 23 | C | -0.082745 | 4.0827 | |
| 24 | C | -0.083638 | 4.0836 | |
| 25 | H | 0.089747 | 0.9103 | |
| 26 | H | 0.119251 | 0.8807 | |
| 27 | H | 0.107311 | 0.8927 | |
| 28 | H | 0.106835 | 0.8932 | |
| 29 | H | 0.106430 | 0.8936 | |
| 30 | H | 0.106476 | 0.8935 | |
| 31 | H | 0.106348 | 0.8937 | |
| 32 | H | 0.106378 | 0.8936 | |
| 33 | H | 0.106438 | 0.8936 | |
| 34 | H | 0.106688 | 0.8933 | |
| 35 | H | 0.108247 | 0.8918 | |
| 36 | H | 0.113143 | 0.8869 | |
| 37 | Cl | -0.069943 | 7.0699 | |
| DIPOLE | X | Y | Z | TOTAL |
| POINT-CHG. | 0.264 | 0.906 | -0.830 | 1.257 |
| HYBRID | 0.142 | 0.215 | -0.300 | 0.396 |
| SUM | 0.406 | 1.121 | -1.130 | 1.643 |

CARTESIAN COORDINATES

| NO. | ATOM | X | Y | Z |
|-----|------|---------|---------|---------|
| 1 | C | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 2 | C | 1.4298 | 0.0000 | 0.0000 |
| 3 | C | 2.1417 | 1.2278 | 0.0000 |
| 4 | C | 1.4340 | 2.4650 | -0.0033 |
| 5 | C | 0.0114 | 2.4694 | -0.0022 |
| 6 | C | -0.7045 | 1.2373 | 0.0012 |
| 7 | C | -0.7260 | -1.2116 | -0.0026 |
| 8 | C | -0.0161 | -2.5171 | -0.0310 |
| 9 | C | 1.4565 | -2.4488 | 0.0041 |
| 10 | C | 2.1470 | -1.2376 | 0.0087 |
| 11 | C | 3.5745 | -1.2060 | 0.0210 |
| 12 | C | 4.2604 | -0.0087 | 0.0178 |
| 13 | C | 3.5643 | 1.2313 | 0.0060 |
| 14 | C | 4.2561 | 2.4706 | 0.0028 |
| 15 | C | 3.5672 | 3.6693 | -0.0036 |
| 16 | C | 2.1464 | 3.6926 | -0.0055 |
| 17 | C | 1.4211 | 4.9140 | -0.0083 |
| 18 | C | 0.0394 | 4.9181 | -0.0072 |
| 19 | C | -0.6929 | 3.7013 | -0.0033 |

| | | | | |
|----|----|---------|---------|---------|
| 20 | C | -2.1151 | 3.6872 | 0.0004 |
| 21 | C | -2.8106 | 2.4963 | 0.0053 |
| 22 | C | -2.1246 | 1.2482 | 0.0056 |
| 23 | C | -2.8233 | 0.0184 | 0.0116 |
| 24 | C | -2.1304 | -1.1863 | 0.0069 |
| 25 | H | -0.3370 | -3.0990 | -0.9288 |
| 26 | H | 2.0006 | -3.3994 | 0.0428 |
| 27 | H | 4.1216 | -2.1556 | 0.0337 |
| 28 | H | 5.3563 | -0.0001 | 0.0258 |
| 29 | H | 5.3521 | 2.4654 | 0.0061 |
| 30 | H | 4.1130 | 4.6196 | -0.0060 |
| 31 | H | 1.9758 | 5.8592 | -0.0107 |
| 32 | H | -0.5096 | 5.8665 | -0.0086 |
| 33 | H | -2.6533 | 4.6418 | 0.0001 |
| 34 | H | -3.9065 | 2.4954 | 0.0096 |
| 35 | H | -3.9189 | 0.0225 | 0.0213 |
| 36 | H | -2.6783 | -2.1360 | 0.0227 |
| 37 | Cl | -0.5354 | -3.4794 | 1.4133 |

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1.15308 | 0.92228 | 0.92300 | 0.99601 | 1.15836 | 0.92198 | 0.92625 | 1.00141 |
| 1.15578 | 0.92784 | 0.92282 | 0.99875 | 1.15646 | 0.92490 | 0.92697 | 0.99933 |
| 1.15616 | 0.92483 | 0.92679 | 0.99917 | 1.15682 | 0.92844 | 0.92304 | 0.99988 |
| 1.18088 | 0.94713 | 0.93712 | 1.02376 | 1.17435 | 0.93214 | 0.92453 | 0.92353 |
| 1.20687 | 0.94777 | 0.97529 | 1.02158 | 1.15757 | 0.93595 | 0.92718 | 0.99486 |
| 1.18206 | 0.93269 | 0.97321 | 0.99958 | 1.18024 | 0.97966 | 0.92687 | 0.99730 |
| 1.16357 | 0.92860 | 0.93897 | 0.99917 | 1.18016 | 0.97965 | 0.92688 | 0.99944 |
| 1.18058 | 0.93427 | 0.97194 | 0.99854 | 1.16274 | 0.93640 | 0.93157 | 0.99960 |
| 1.18023 | 0.94606 | 0.96038 | 0.99933 | 1.18014 | 0.94573 | 0.96076 | 0.99919 |
| 1.16296 | 0.93640 | 0.93155 | 0.99970 | 1.18004 | 0.93396 | 0.97256 | 0.99819 |
| 1.18054 | 0.97975 | 0.92653 | 0.99966 | 1.16251 | 0.92919 | 0.93968 | 0.99739 |
| 1.18080 | 0.97984 | 0.92582 | 0.99627 | 1.17870 | 0.93280 | 0.97753 | 0.99462 |
| 0.91025 | 0.88075 | 0.89269 | 0.89316 | 0.89357 | 0.89352 | 0.89365 | 0.89362 |
| 0.89356 | 0.89331 | 0.89175 | 0.88686 | 1.98448 | 1.91696 | 1.73299 | 1.43551 |

(SZ) = 0.500000

(S**2) = 2.843561

ATOMIC ORBITAL SPIN POPULATIONS

| | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| -0.04297 | -0.05342 | -0.05032 | -0.37795 | 0.04729 | 0.05438 | 0.05447 | 0.45749 |
| -0.04257 | -0.05132 | -0.05173 | -0.37489 | 0.04075 | 0.04847 | 0.04877 | 0.36931 |

| | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| -0.04031 | -0.04818 | -0.04790 | -0.36528 | 0.03974 | 0.04723 | 0.04797 | 0.35759 |
| 0.04368 | 0.04933 | 0.04506 | 0.44320 | -0.01769 | -0.05103 | -0.03711 | -0.04102 |
| 0.05639 | 0.05467 | 0.06303 | 0.67601 | -0.04790 | -0.05760 | -0.06134 | -0.39521 |
| 0.04204 | 0.05357 | 0.04944 | 0.45539 | -0.04105 | -0.04749 | -0.05411 | -0.43691 |
| 0.04504 | 0.05271 | 0.05365 | 0.40738 | -0.03999 | -0.04629 | -0.05271 | -0.42597 |
| 0.04028 | 0.05084 | 0.04755 | 0.43511 | -0.04282 | -0.05164 | -0.05057 | -0.37926 |
| 0.03893 | 0.04884 | 0.04683 | 0.41815 | -0.03883 | -0.04885 | -0.04665 | -0.41652 |
| 0.04249 | 0.05069 | 0.05026 | 0.37969 | -0.03859 | -0.04952 | -0.04563 | -0.41310 |
| 0.03891 | 0.04483 | 0.05016 | 0.42100 | -0.04142 | -0.04906 | -0.05068 | -0.36075 |
| 0.03987 | 0.04563 | 0.05023 | 0.43932 | -0.03751 | -0.05027 | -0.04503 | -0.38510 |
| 0.04816 | -0.05971 | -0.04136 | 0.03967 | 0.03866 | -0.03940 | -0.03793 | 0.03778 |
| 0.03747 | -0.03813 | -0.03965 | 0.03503 | 0.00000 | 0.00906 | 0.02240 | 0.04637 |

TOTAL CPU TIME: 461.22 SECONDS

== MOPAC DONE ==

JOB FINISHED

ファイル名 Cl1.arc

SUMMARY OF PM3 CALCULATION

MOPAC 93.00

C24 H12Cl

Wed Jun 24 13:03:13 1998

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY

Graphite Cl symmetry adopted MOPAC coordinates

neutral

PETERS TEST WAS SATISFIED IN BFGS OPTIMIZATION

SCF FIELD WAS ACHIEVED

| | | | | | |
|------------------------|---|---------------|----------------|-----------|----|
| HEAT OF FORMATION | = | 76.350845 | KCAL = | 319.45194 | KJ |
| ELECTRONIC ENERGY | = | -26747.341316 | EV | | |
| CORE-CORE REPULSION | = | 23402.838138 | EV | | |
| DIPOLE | = | 1.64315 | DEBYE | SYMMETRY: | C1 |
| (SZ) | = | 0.500000 | | | |
| (S**2) | = | 2.843561 | | | |
| NO. OF ALPHA ELECTRONS | = | 58 | | | |
| NO. OF BETA ELECTRONS | = | 57 | | | |
| IONIZATION POTENTIAL | = | 8.496456 | EV | | |
| ALPHA SOMO LUMO (EV) | = | -8.496 | -0.629 | | |
| BETA SOMO LUMO (EV) | = | -8.904 | -1.066 | | |
| MOLECULAR WEIGHT | = | 335.812 | | | |
| SCF CALCULATIONS | = | 192 | | | |
| COMPUTATION TIME | = | 7 MINUTES AND | 41.213 SECONDS | | |

FINAL GEOMETRY OBTAINED

CHARGE

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY

Graphite Cl symmetry adopted MOPAC coordinates

neutral

| | | | | | | | | | | |
|---|------------|---|-------------|---|------------|---|---|---|---|---------|
| C | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0056 |
| C | 1.42977293 | 1 | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 1 | 0 | 0 | -0.0080 |
| C | 1.41922899 | 1 | 120.1056144 | 1 | 0.00000000 | 0 | 2 | 1 | 0 | -0.0052 |
| C | 1.42527020 | 1 | 120.1262885 | 1 | -0.1513184 | 1 | 3 | 2 | 1 | -0.0077 |
| C | 1.42261720 | 1 | 119.9446366 | 1 | 0.1991732 | 1 | 4 | 3 | 2 | -0.0070 |
| C | 1.42497027 | 1 | 119.9838358 | 1 | -0.0409467 | 1 | 5 | 4 | 3 | -0.0082 |

| | | | | | | | | | | |
|----|------------|---|-------------|---|--------------|---|----|----|----|---------|
| C | 1.41244086 | 1 | 120.9305426 | 1 | 179.8788596 | 1 | 1 | 2 | 3 | -0.0889 |
| C | 1.48627042 | 1 | 120.5309541 | 1 | -1.1499838 | 1 | 7 | 1 | 2 | 0.0455 |
| C | 1.47462251 | 1 | 115.8387972 | 1 | 2.5752876 | 1 | 8 | 7 | 1 | -0.1515 |
| C | 1.43039139 | 1 | 119.7994028 | 1 | -179.7490002 | 1 | 2 | 3 | 4 | -0.0156 |
| C | 1.42794812 | 1 | 118.8287318 | 1 | 0.1711534 | 1 | 10 | 2 | 3 | -0.0875 |
| C | 1.37982579 | 1 | 121.0722061 | 1 | -0.3268685 | 1 | 11 | 10 | 2 | -0.0841 |
| C | 1.42266931 | 1 | 119.6258637 | 1 | -179.6727853 | 1 | 3 | 4 | 5 | -0.0303 |
| C | 1.41929337 | 1 | 119.3139994 | 1 | -0.2716770 | 1 | 13 | 3 | 4 | -0.0861 |
| C | 1.38262642 | 1 | 120.9407756 | 1 | 0.1207759 | 1 | 14 | 13 | 3 | -0.0853 |
| C | 1.41935789 | 1 | 119.9494975 | 1 | -179.9461320 | 1 | 4 | 5 | 6 | -0.0303 |
| C | 1.42054060 | 1 | 119.1721179 | 1 | -0.0765343 | 1 | 16 | 4 | 5 | -0.0860 |
| C | 1.38172146 | 1 | 120.8706363 | 1 | 0.0851346 | 1 | 17 | 16 | 4 | -0.0858 |
| C | 1.41902785 | 1 | 120.0826020 | 1 | 179.8941692 | 1 | 5 | 6 | 1 | -0.0306 |
| C | 1.42229993 | 1 | 119.1883901 | 1 | 0.0647125 | 1 | 19 | 5 | 6 | -0.0848 |
| C | 1.37915940 | 1 | 120.8546777 | 1 | 0.0114851 | 1 | 20 | 19 | 5 | -0.0865 |
| C | 1.42016819 | 1 | 120.0951833 | 1 | -179.7948021 | 1 | 6 | 1 | 2 | -0.0288 |
| C | 1.41438194 | 1 | 119.1653492 | 1 | 0.1305479 | 1 | 22 | 6 | 1 | -0.0827 |
| C | 1.38975887 | 1 | 120.4891951 | 1 | -0.2998896 | 1 | 23 | 22 | 6 | -0.0836 |
| H | 1.11691745 | 1 | 109.6235507 | 1 | -124.1984819 | 1 | 8 | 7 | 9 | 0.0897 |
| H | 1.09594828 | 1 | 117.1597444 | 1 | 179.0699288 | 1 | 9 | 8 | 10 | 0.1193 |
| H | 1.09602086 | 1 | 118.6830982 | 1 | 179.9683268 | 1 | 11 | 10 | 12 | 0.1073 |
| H | 1.09595457 | 1 | 120.2533878 | 1 | 179.9119306 | 1 | 12 | 11 | 13 | 0.1068 |
| H | 1.09594611 | 1 | 118.9013923 | 1 | 179.9602182 | 1 | 14 | 13 | 15 | 0.1064 |
| H | 1.09585737 | 1 | 120.2421405 | 1 | 179.9279894 | 1 | 15 | 14 | 16 | 0.1065 |
| H | 1.09590082 | 1 | 118.8921784 | 1 | 179.9550272 | 1 | 17 | 16 | 18 | 0.1063 |
| H | 1.09588348 | 1 | 120.2355744 | 1 | 179.9663382 | 1 | 18 | 17 | 19 | 0.1064 |
| H | 1.09589844 | 1 | 118.8434199 | 1 | 179.9557747 | 1 | 20 | 19 | 21 | 0.1064 |
| H | 1.09589441 | 1 | 120.3319664 | 1 | 179.9691907 | 1 | 21 | 20 | 22 | 0.1067 |
| H | 1.09567751 | 1 | 119.3886001 | 1 | 179.9232235 | 1 | 23 | 22 | 24 | 0.1082 |
| H | 1.09654772 | 1 | 120.1067267 | 1 | 179.2632545 | 1 | 24 | 23 | 7 | 0.1131 |
| CL | 1.81162530 | 1 | 108.3271506 | 1 | 122.7070183 | 1 | 8 | 7 | 1 | -0.0699 |

次に $C_{24}H_{12}$ にアルカリ金属の Li をつけ、Cl, Br と同じように最適化構造の計算を行なった。Li を 1 個つけたときの計算結果を xmol で見たときの図を示す。

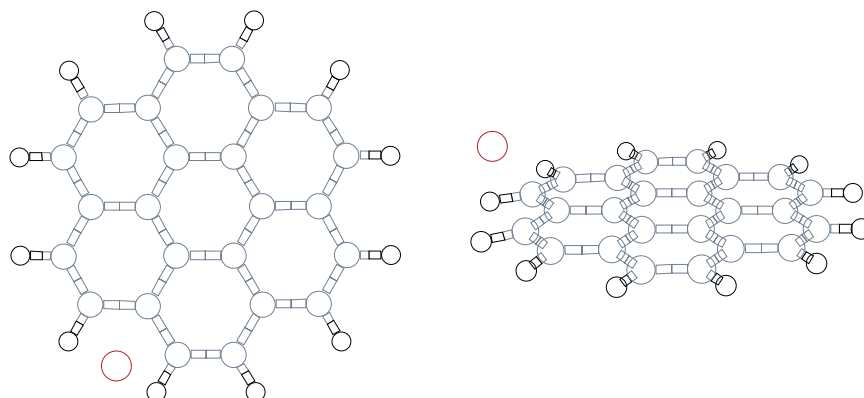


図 2.3: $C_{24}H_{12}Li$ ^{4 5}

上から見た図(左)、横から見た図(右)

この場合 ($C_{24}H_{12}Li_1$ の場合) は、再近接 C からの距離約 2.30、グラファイと平面からの距離約 1.73 で安定した。前に述べた、中平の報告は再近接 C からの距離約 2.30、グラファイと平面からの距離約 1.83 で安定するとあったので、クラスターのサイズがかわっても、Li の吸着の仕方はほとんどかわらないことがわかった。

Li のつき方は、Li が正電荷を持つ場合と負電荷を持つ場合の 2 種類があり、その 2 種類の違いは、Li と最近接 H 間との距離、角度あるいはクラスターとの距離に関係しているのではないかというこが八木氏の研究によりわかっている。

2.1.3 DRC(動的反応座標) の計算

DRC は動的反応座標に対するキーワードで、このキーワードを指定することにより古典的にはあるが、振動、回転の効果を含めた反応座標を求めることができる。計算には最適化構造の計算で使用したデータを xyz 座標に直したデータを使用する。

⁴/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li-test1.eps

⁵/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li-test2.eps

xyz 座標に直した時のデータの例をここに示す。xyz 座標への直し方、および研究で用いたクラスターモデル ($C_{24}H_{12}$ と $C_{54}H_{18}$) の入力データは付録に掲載。

```
T=1.0D NOINTER 1SCF XYZ
CH4 symmetry adopted MOPAC coordrinates
neutral
C 0.0000000 0.0000000 0.0000000
H 1.0900000 0.0000000 0.0000000
H -0.3633114 1.0276696 0.0000000
H -0.3633114 -0.5138348 -0.8899880
H -0.3633114 -0.5138348 0.8899880
```

このような xyz 座標のデータは最適化構造の計算で用いたデータからつくることができる。xyz 座標に直したデータから反応座標を計算し、xmol を使って反応の様子を xmol アニメーションで見ることができる。

第 3 章

結果及び考察

本章では、計算から得られた結果を示し、その結果について考察する。

3.1 $C_{24}H_{12}Cl$ 、 $C_{24}H_{12}Br$

まずは、 $C_{24}H_{12}Cl$ と $C_{24}H_{12}Br$ の最適化構造の計算結果を示す。

3.1.1 $C_{24}H_{12}Cl$

図 3.1 は $C_{24}H_{12}$ に Cl を 12 個つけて最適化の計算をしたときの結果を、xmol で見たものである。最適化構造の計算をしていくと、Cl 原子を 12 個つけたところまでは Cl 原子間の吸着がなく、Cl の電荷に影響がないままで $C_{24}H_{12}$ につくことがわかった。

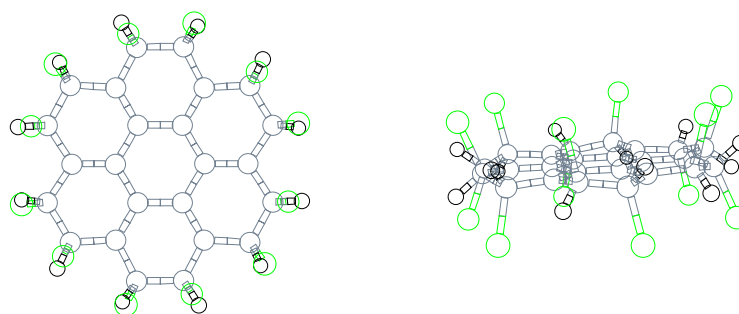


図 3.1: $C_{24}H_{12}Cl_{12}$ ^{1 2}

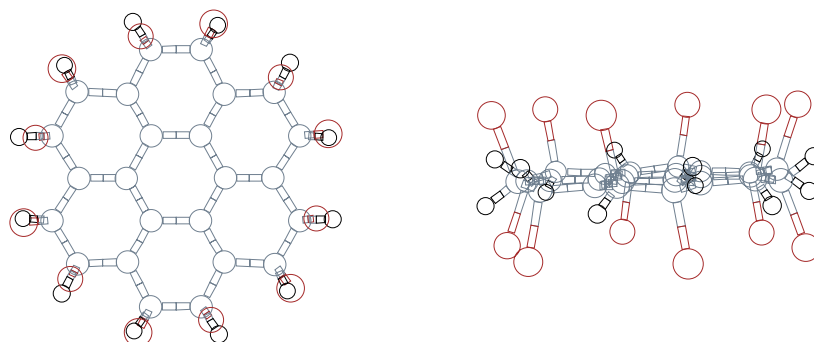
上から見た図(左)、横から見た図(右)

¹/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Cl-a.eps

²/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Cl-b.eps

3.1.2 $C_{24}H_{12}Br$

図 3.2 は Cl と同様に Br を 12 個つけた時のもので、Br をつけたときも、Cl をつけた時と同じような結果であった。

図 3.2: $C_{24}H_{12}Br_{12}$ ^{3 4}

上から見た図(左)、横から見た図(右)

表 3.1: 結合距離と電荷

| 結合距離 | | 電荷 | 結合距離 | | 電荷 |
|-----------------------|------|--------------|-----------------------|------|--------------|
| $C_{24}H_{12}Cl_{12}$ | | | $C_{24}H_{12}Br_{12}$ | | |
| Cl | x | -0.03 | Br | x | -0.09 |
| C | x | -0.13 ~ 0.03 | C | x | -0.11 ~ 0.03 |
| H | x | 0.12 | H | x | 0.14 |
| C-Cl | 1.80 | -0.04,-0.03 | C-Br | 1.97 | -0.01,-0.09 |
| C-H | 1.12 | -0.04,0.12 | C-H | 1.12 | -0.01,0.14 |
| C-C | 1.48 | -0.04,-0.13 | C-C | 1.47 | -0.01,-0.11 |

表 3.1 は結合距離と電荷を表にしたもので、左が $C_{24}H_{12}Cl_{12}$ 、右が $C_{24}H_{12}Br_{12}$ のものである。C-Cl や C-Br の電荷は結合している原子のそれぞれの電荷を表しており、C-C の電荷は、それぞれ Cl、Br と結合している C と、その最近接 C のものを表している。

³/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Br-a.eps

⁴/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Br-b.eps

3.2 $C_{24}H_{12}Li$ 、 $C_{54}H_{18}Li$

3.2.1 $C_{24}H_{12}Li$

次に Li をつけた場合について。Li をつけた場合はハロゲン原子とは逆に Li には正の電荷が移動していく。Li は Li どうしの吸着なしで最高 14 個までつくことがわかった。(図??)

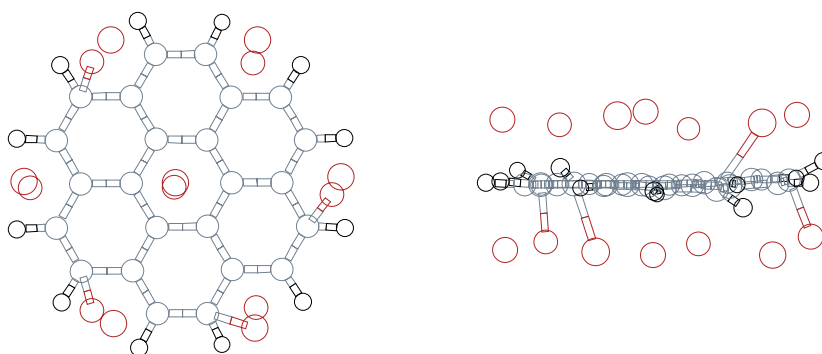


図 3.3: $C_{24}H_{12}Li_{14}$ ^{5 6}

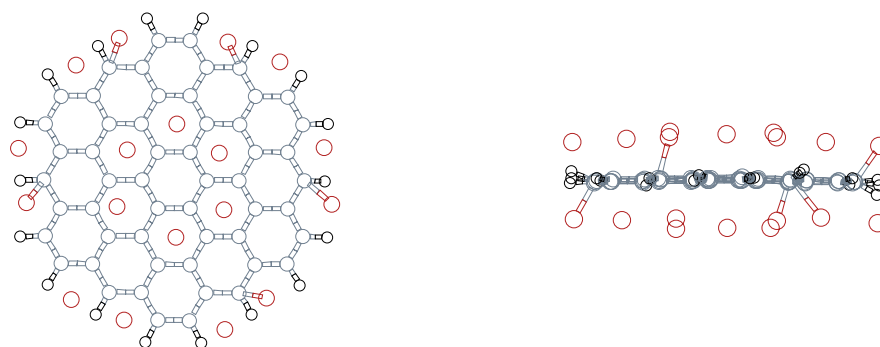
上から見た図(左)、横から見た図(右)

3.2.2 $C_{54}H_{18}Li$

$C_{54}H_{18}$ について同じように最適化構造の計算を行なった。 $C_{54}H_{18}$ において Li 原子は最大 18 個までついた。

⁵/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li14.eps

⁶/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li14s.eps

図 3.4: $C_{54}H_{18}Li_{18}$ ^{7 8}

上から見た図 (左)、横から見た図 (右)

⁷/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/C54H18Li18a.eps⁸/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/C54H18Li18b.eps

3.2.3 2 枚の $C_{24}H_{12}$

次に $C_{24}H_{12}$ クラスタを 2 枚に増やして計算を実行した。計算を実行したモデルは 2 種類あって、1 つは平行に並べたクラスター間の中心に Li を置く方法。もう 1 つは中心には置かない方法を実行。図 3.5 がクラスター間の中心に Li を置いたときのモデルで、図 3.6 が中心に置かなかったときのモデルである。

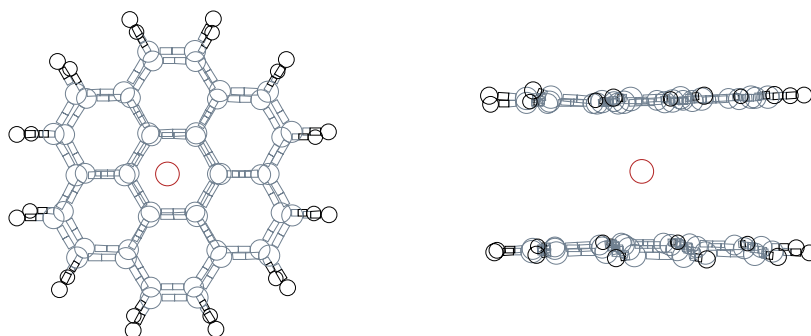


図 3.5: $C_{24}H_{12}$ を 2 枚使った時の様子 ^{9 10}

上から見た図 (左)、横から見た図 (右)

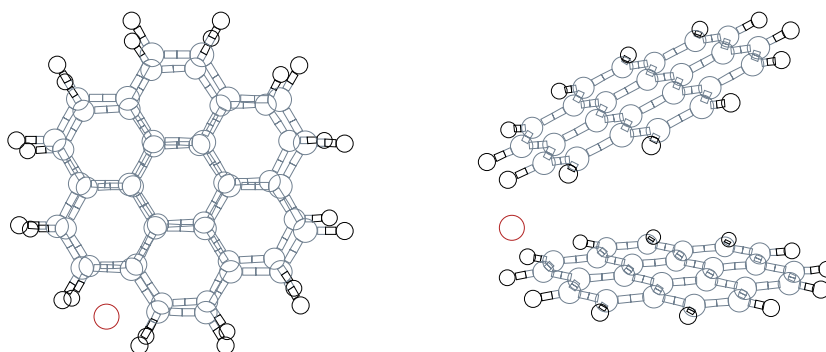


図 3.6: $C_{24}H_{12}$ を 2 枚使った時の様子 ^{11 12}

上から見た図 (左)、横から見た図 (右)

⁹/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/CC-Lic-1.eps

¹⁰/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/CC-Lic-2.eps

¹¹/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/CC-Lis-1.eps

¹²/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/CC-Lis-2.eps

表 3.2: 結合距離と電荷

| | | 結合距離 | 電荷 | | | 結合距離 | 電荷 |
|------------------------|-------------|--------------|-------------------------------|-------------|--------------|------|----|
| $C_{24}H_{12}Li_{14}$ | | | $C_{54}H_{18}Li_{18}$ | | | | |
| Li | x | -0.4 ~ 0.59 | Li | x | -0.4 ~ 0.65 | | |
| C | x | -0.32 ~ 0.16 | C | x | -0.36 ~ 0.09 | | |
| H | x | 0.13 ~ 0.15 | H | x | 0.11 ~ 0.15 | | |
| C-Li | 2.17 ~ 2.46 | x | C-Li | 2.14 ~ 2.62 | x | | |
| C-H | 1.13 ~ 1.14 | x | C-H | 1.11 ~ 1.14 | x | | |
| C-C | 1.43 ~ 1.48 | x | C-C | 1.43 ~ 1.46 | x | | |
| $(C_{24}H_{12})_2Li_1$ | | | $(C_{24}H_{12})_2Li_1$ (中心 x) | | | | |
| Li | x | 0.36 | Li | x | -0.45 | | |
| C | x | -0.21 ~ 0.01 | C | x | -0.09 ~ 0.00 | | |
| H | x | 0.09 ~ 0.11 | H | x | 0.11 ~ 0.15 | | |
| C-Li | 2.43 | | C-Li | 2.65 | x | | |
| C-H | 1.10 | | C-H | 1.10 ~ 1.11 | x | | |
| C-C | 1.39 ~ 1.43 | | C-C | 1.38 ~ 1.43 | x | | |
| $C_{24}H_{12}$ 間 | 4.31 | | | 4.18 ~ 6.75 | | | |

表 3.2は Li ドープしたときの結合距離と電荷で、上段左が $C_{24}H_{12}Li_{14}$ 、右が $C_{54}H_{18}Li_{18}$ 、下段左が $(C_{24}H_{12})_2Li_1$ 、右が $(C_{24}H_{12})_2Li_1$ (端にドープ) のものである。下段の $C_{24}H_{12}$ 間とは 2 枚のクラスター間の距離のことを表している。

3.3 DRC(動的反応座標)

DRC の計算を行なった結果を表 3.3 に示す。DRC=1 ~ (fs)、初期エネルギー $K=0.1 \sim 10$ (Kcal/mol) で計算をおこなった。

表 3.3: DRC と初期エネルギーと電荷の関係

| Li の位置 | DRC | KINETIC | 電荷 | 最終位置 |
|--------|-----|---------|-------|------|
| 中心 | | 0.1 | 0.50 | 端 |
| | | 1 | なし | 放出 |
| | 1 | 1 | 0.62 | 中心 |
| | 10 | 1 | 0.63 | 中心 |
| | 10 | 0.1 | 0.63 | 中心 |
| | 100 | 1 | なし | 放出 |
| | 100 | 10 | -0.25 | 端 |
| 端 | | 0.1 | -0.24 | 端 |
| | | 1 | -0.25 | 端 |
| | | 10 | なし | 放出 |
| | 1 | 1 | なし | 放出 |
| | 10 | 0.1 | なし | 放出 |
| | 10 | 1 | -0.24 | 端 |

表 3.3 の説明をすると、Li の位置とは Li を飛ばすときの初期位置。DRC は半減期を表す。(詳しいことは付録に記載) KINETIC は反応を起こすためにあたえたエネルギー。電荷とは安定状態になったときに、Li に移動した電荷のことで、最終位置は Li が最終的に安定になった位置のことをあらわしている。最終位置の中心とは、クラスターの中心のことで、端とはクラスターの水素終端されているところを表している。1 番上のものを例にとれば、「Li 1 個をクラスターの中心上空から真下に向かって、半減期が、初期エネルギーが 0.1 で落した時に、Li が最終的に安定になる場所はクラスターの端(水素終端されているところ)で、そのときの電荷は 0.50 である。」というように見る。表中の「放出」は、Li がクラスター付近で安定にならずに、離れていったときのことを表す。

最適化構造の計算を行なったときには、Li を 1 個だけドーブした場合、必ず Li の電荷は正になっていたが、DRC 計算の結果を見ると、ドーブ数は 1 個だけれども、Li の電荷が負になっているものが存在している。

3.4 考察

3.4.1 総電荷移動量

図 3.7は、 $C_{24}H_{12}$ クラスタにドーブした Cl 原子の個数に対する、Cl 原子に移動した電荷の総和のグラフで、図 3.8は Br ドープのものである。

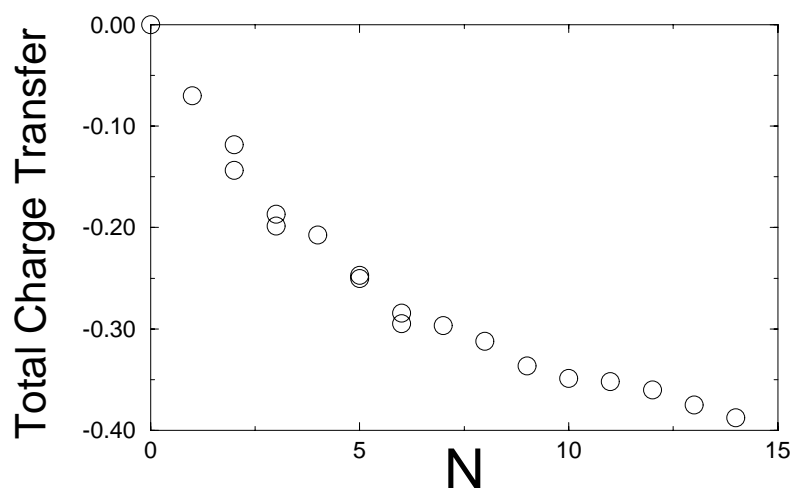


図 3.7: $C_{24}H_{12}Cl_N$ の個数に対する総電荷移動量¹³

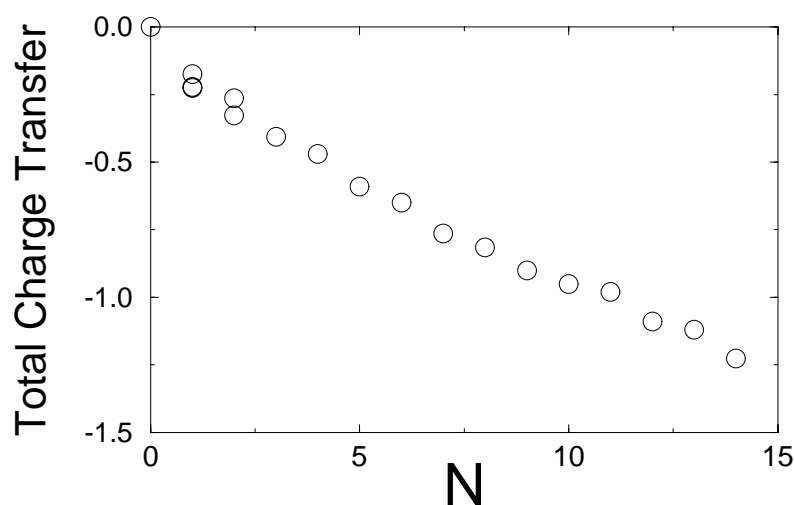


図 3.8: $C_{24}H_{12}Br_N$ の個数に対する総電荷移動量¹⁴

以上のように Cl, Br とともにグラフは一様な減少のグラフになっている。このようにハロゲン原子をドーブしていくと、ドーブ数にほぼ比例して負の電荷がハロゲン原子

¹³/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Cl-t-ch.eps

¹⁴/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Br-t-ch.eps

の方に移動していく。

図 3.9 は Li をドーピングしたときの電荷移動量の和のグラフである。

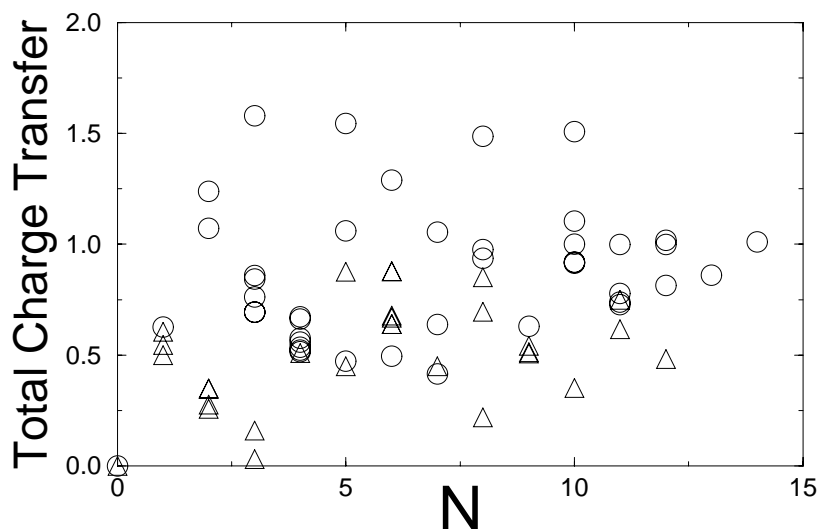


図 3.9: $C_{24}H_{12}Li_N$ の Li の個数に対する総電荷移動量¹⁵

図 3.9 の は Li がクラスターの内側に 1 個でも存在しているとき。 は Li がクラスター内側にないときのグラフである。このグラフを見てわかるように、Li がクラスター内側に位置していた方が、ないときに比べて総電荷移動量は大きくなるっている。このグラフとハロゲン原子のものを比べると、Li の場合ハロゲン原子と違って、Li を 8、9 個ドーピングしたところで総電荷移動量が飽和して増えなくなっているのがわかる。

$C_{54}H_{18}$ について同様の計算を行なった。 $C_{54}H_{18}$ において Li 原子は最大 18 個までついた。その時の電荷移動量の和は以下ようになります。グラフ中の は Li がクラスターの内側(中心)にあるときで、 はないときのものである。

¹⁵/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li-t-ch.eps

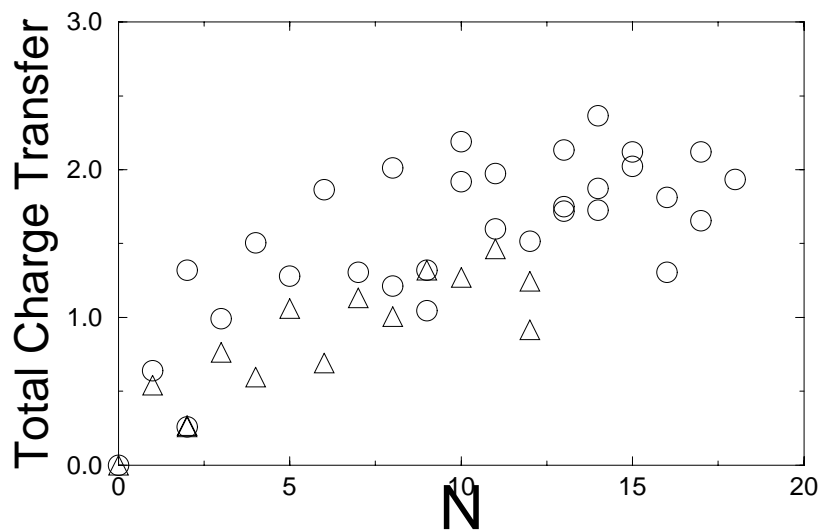


図 3.10: $C_{54}H_{18}Li_N$ の Li の個数に対する総電荷移動量¹⁶

このグラフを $C_{24}H_{12}$ クラスターのグラフと比較してみると、 $C_{24}H_{12}$ クラスターでは 8、9 個ドーブしたところで電荷移動量の和が飽和してきているのに対して、 $C_{54}H_{18}$ クラスターの場合 10 ~ 15 個ドーブしたところで飽和しているのがわかる。これによりクラスターを大きくしていくことによって、Li への電荷移動量を多くできることがわかる。

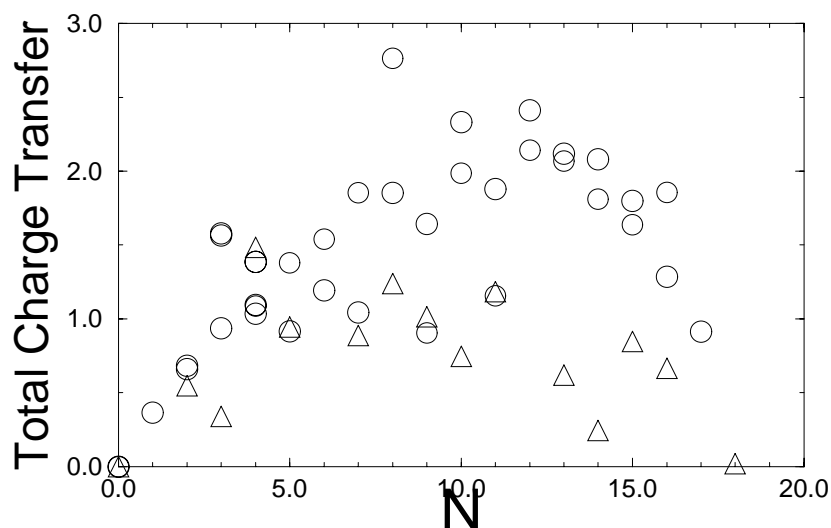


図 3.11: $C_{24}H_{12}$ を 2 枚つけた時の Li の個数に対する総電荷移動量¹⁷

¹⁶/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li54-t-ch.eps

¹⁷/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Licc-t-ch.eps

図 3.11は $C_{24}H_{12}$ クラスタ 1 枚のときと同様に $C_{24}H_{12}$ クラスタを 2 枚使ったときの、Li の個数に対する総電荷移動量をグラフにしたものである。グラフ中の \square は Li がクラスタの中心にあるときで、 \circ はないときのものである。 $C_{24}H_{12}$ クラスタ 1 枚のときに比べて明らかに総電荷移動量は大きくなっているのがわかるが、 $C_{24}H_{12}$ クラスタ 1 枚のときと同様に、ある一定数以上の Li をドーピングしても、総電荷移動量は増えずに飽和していることがわかる。 $C_{54}H_{18}$ クラスタのグラフと比べると、ドーピングする Li の数が少ないところでは同じような増え方をしているが、ドーピング数が増えると、 $C_{54}H_{18}$ クラスタは Li をドーピングしていくに従って電荷移動量も徐々に増えているのに対して、 $C_{24}H_{12}$ クラスタ 2 枚のときは 10 ~ 12 個ドーピングすると飽和してしまい、それ以上ドーピング数を増やしても電荷移動量は増えない。

3 種類のモデルの結果よりわかることは、Li をクラスタの端 (水素終端しているところ) にドーピングするよりも、内側 (中心) にドーピングしたときの方が電荷移動量の総和が大きくなり、クラスタを大きくしたり、クラスタの数を増やすことによって、電荷移動量の総和を大きくすることができるということである。

3.4.2 Li^+ の割合

図 3.12から図 3.14は、Li の個数に対する Li^+ の割合を表したグラフである。それぞれのグラフを見てわかることは、どのクラスタの場合でも Li をクラスタの中心 (内側) に置いてあるときの方が、ないときに比べて Li の電荷が正になる割合が多くなっているということである。つまり Li への電荷移動量を多くするには、ドーピングする Li の量に関係なくクラスタの内側に Li をドーピングする必要があるということである。

3 つの図を比べてみると、 $C_{24}H_{12}Li_x$ よりも $C_{54}H_{18}Li_x$ 、 $C_{24}H_{12}Li_x$ よりも $C_{24}H_{12}2$ 枚の方が Li の電荷が正になる割合が多くなっている。つまりクラスタを大きくする、あるいはクラスタの数を増やすことによって電荷移動量を増やすことができることがわかる。

総電荷移動量のグラフを見ても、 Li^+ の存在する割合のグラフを見ても同様の結果が得られたことになる。

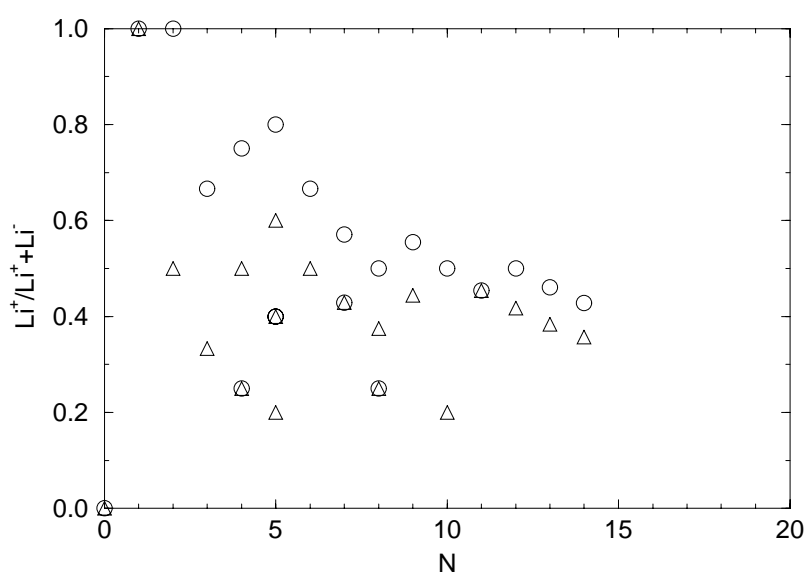


図 3.12: $C_{24}H_{12}Li_N$ における Li^+ の割合 (\circ : 中心に Li が存在、 \triangle : 外側のみ存在) ¹⁸

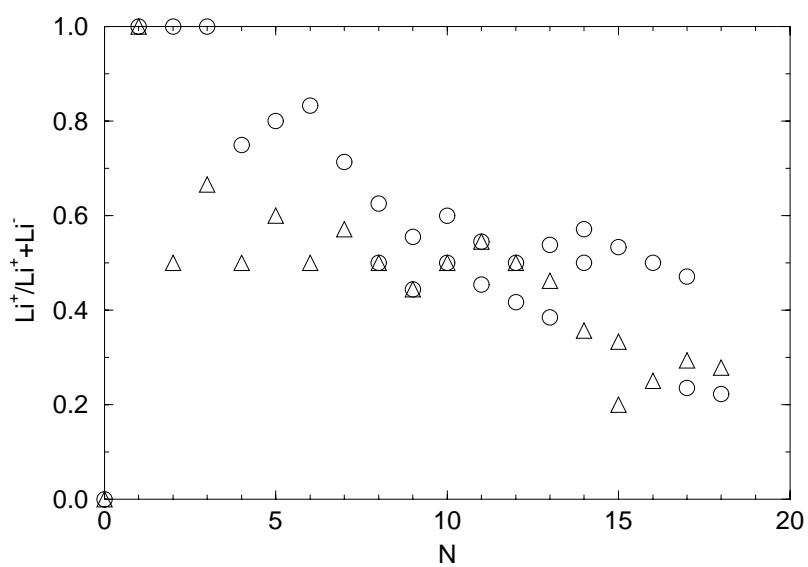


図 3.13: $C_{54}H_{18}Li_N$ における Li^+ の割合 (\circ : 中心に Li が存在、 \triangle : 外側のみ存在) ¹⁹

¹⁸/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/Li24p.eps

¹⁹/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/C54p2.eps

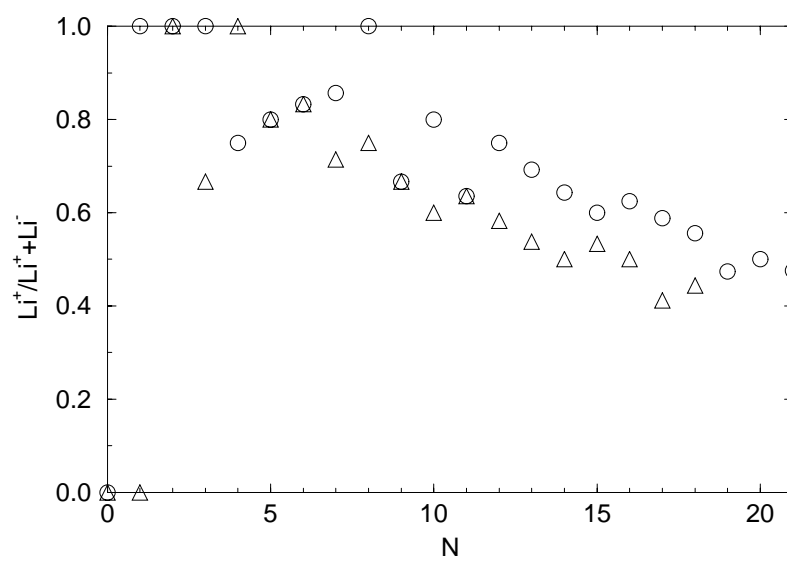


図 3.14: $C_{24}H_{12}$ 2 枚の Li^+ の割合 (○ : 中心に Li が存在、△ : 外側のみ存在)²⁰

²⁰/home9/students/tashiro/tex/u98tash/eps/L48p.eps

第 4 章

まとめ

Cl、Br ドープについて、クラスターの外側にドープしたものの方が、結合長が短くなり、安定する。

クラスターに Li を 1 個ドープし最適化構造の計算を行なったとき、Li をドープした場所がクラスターの内側（中心）、外側（水素終端したところ）に関係なく、Li の電荷は正になる。

Li を 2 個以上ドープしたときに、電荷が正になるものと負になるもの 2 種類ができるが、その原因は最近接の H との距離やクラスターからの高さに関係している。（1998 修士論文 八木将志）

Li に移動する正電荷を多くするには、単にドープする Li の数を増やしていくだけでもある程度は増えていくが、より効率良く多くの正電荷を得るには、クラスターの中心（内側）に Li をドープしておくことが必要である。

また、クラスターを大きくしたりクラスターの数を増やすことによっても、Li への電荷移動量を増やすことが可能である。

これからの問題点として、DRC 計算の結果において、Li のドープ数が 1 個でも電荷が負になっているものがあるが、その原因を明らかにしていく。

謝辞

本研究及び論文作成にあたり、終始御懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました指導教官である齋藤理一郎助教授に衷心より御礼の言葉を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、熱心な御指導をいただくとともに種々の御高配を賜りました木村忠正教授、湯郷成美助教授、一色秀夫助手に深謝の意を表します。

また、研究活動をともにし、多くの援助をいただいた八木将志氏、平原勝久氏、に深謝いたします。

そして、数々の御援助、御助言をしていただいた松尾竜馬氏、沼知典氏、山岡寛明氏、安藤泰夫氏はじめ木村・齋藤・湯郷研究室の大学院生、卒研生の方々に感謝致します。

最後に、事務業務をして頂いた山本純子さんに感謝致します。

参考文献

- [1] 中平 政男, “ グラファイトクラスターの Li 過剰吸着とラマン強度 ”, 1996 年度
修士論文
- [2] 八木将志, “ ドナー, アクセプター型ドーブ微小黒鉛クラスターの電子状
態 ”, 1998 年度 修士論文
- [3] 久保 亮五、長倉 三郎、井口 洋夫、江沢 洋 編集、理化学辞典第 4 版, 岩波書店,
(1995)

第 5 章

付録

5.1 MOPAC

5.1.1 MOPAC の概要

MOPAC93 では分子の最適化構造、全電子エネルギー、分子軌道等が計算でき、4 つの計算方法、MINDO/3(Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap)、MNDO(Modified Neglect of Diatomic Overlap)、AM1(Austin Model 1)、PM3(Parametric Method 3) 法があり、それぞれ用いているパラメータやハミルトニアンが異なっており、使用できる原子にも違いがある。本研究では、この MOPAC93 の PM3 法を用いて電子状態、基準振動、及び構造最適化の計算を行なった。

以下では、MOPAC の計算原理を簡単に述べる。

MOPAC は、次のような Hartree-Fock-Roothaan 方程式を SCF(Self-Consistent-Field) 計算により解いている。

$$\mathbf{F}\mathbf{C}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{C}_i \quad (5. 1.1)$$

ここで \mathbf{C}_i は固有ベクトルで、分子軌道 φ_i を原子軌道 χ_q の線形結合で表した (LCAO 近似; Linear Combination of atomic orbitals) 式

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^n \chi_q C_{qi} \quad (5. 1.2)$$

の行列 C_{qi} の列ベクトルである。また、 ε_i は固有値、 \mathbf{S} は重なり積分で

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (5. 1.3)$$

で表される行列である。 \mathbf{F} はフォック行列で 一電子部分、 \mathbf{H} 、二電子部分、 \mathbf{P} の和、

$$\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{P} \quad (5. 1.4)$$

で表せる。ここで H 、 P はそれぞれ、

$$\begin{aligned} H_{pq} &= \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle \\ P_{pq} &= \sum_{r,s} T_{pq,rs} \cdot D_{rs} \\ D_{rs} &= \sum_{j=1}^n 2C_{rj}C_{sj} \end{aligned}$$

$$T_{pq,rs} = (\chi_p\chi_q | \chi_r\chi_s) - \frac{1}{2}(\chi_p\chi_s | \chi_r\chi_q)$$

である。ここで 2 電子積分項 $(\chi_p\chi_s | \chi_r\chi_q)$ は

$$(\chi_p\chi_s | \chi_r\chi_q) = \iint \chi_p(\mathbf{r})\chi_s(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \chi_r(\mathbf{r}')\chi_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

以上の様な Hartree-Fock-Roothaan 方程式を SCF 計算によって解く。SCF の計算は、まず適当に固有ベクトル C を仮定して F 行列を作り、これを対角化して Hartree-Fock-Roothaan 方程式を解く。これで、固有値 ε_i と固有ベクトル C が求まる。ここで求まった固有ベクトルと先に D_{rs} で仮定したものが、許容範囲ならば SCF は収束したことになり計算を終える。もし、許容範囲外ならば求めた固有ベクトルを使って、いまの行程を繰り返す。

半経験的分子軌道法では、フォック行列の中の幾つかの積分項をあらかじめ与えられた原子間距離の関数としてのパラメーターに置き換えている。

5.1.2 PM3 法

次に、本研究で用いた MOPAC の PM3 法について述べ、MNDO 法との比較も述べる。PM3 法、MNDO 法は、どちらも NDDO 近似 (Neglect of Diatomic Differential Overlap) を用いている。これはある電子についての 2 原子間にわたる微分重なりが積分の中にてできたら、その積分値を 0 とする近似である。この様な近似を行なうと、近似によって 0 とされた積分項の他に、被積分関数の積の持つ空間対称性のため、幾つかの 2 電子積分項が 0 となる。これにより計算する量を大幅に減らすことができ、計算時間を短縮することができる。

以下に、この様な近似を使った PM3 法と MNDO 法に共通なフォック行列を記す。但し、原子を A 、 B などと表し、原子軌道を μ 、 ν 、 λ 、 σ などと表記する。また、内殻電子と原子核を含めてコア (Core) と呼ぶ。

PM3 法、MNDO 法に共通なフォック行列は、

$$\begin{aligned}
F_{\mu \in A \text{ 原子}}^{\mu\mu} &= \underline{U_{\mu\mu} + \sum_B V_{\mu\mu,B} + \sum_\nu^A P_{\nu\nu} \left[(\mu\mu|\nu\nu) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\mu\nu) \right] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma)} \\
F_{\mu \in A \text{ 原子}}^{\mu\nu} &= \underline{\sum_B V_{\mu\nu,B} + \frac{1}{2}P_{\mu\nu} [3(\mu\nu|\mu\nu) - (\mu\mu|\nu\nu)] + \sum_B \sum_{\lambda,\sigma}^B P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma)} \\
F_{\mu \in A \text{ 原子}}^{\mu\lambda} &= \underline{\beta_{\mu\lambda} - \sum_\lambda^A \sum_\sigma^B P_{\nu\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma)} \quad (5. 1.5) \\
\lambda \in B \text{ 原子} &
\end{aligned}$$

ただし、

$U_{\mu\mu}$: 1 中心電子コアエネルギー (A 原子上の原子軌道の積 $\chi_\mu\chi_\mu$ で記述される 1 個の電子の運動エネルギー、及び原子 A のコアとの吸引に基づくポテンシャルエネルギーの和)

$(\mu\mu|\nu\nu)$: 1 中心 2 電子反発積分 (クーロン積分) ($= g_{\mu\nu}$)

$(\mu\nu|\mu\nu)$: 1 中心交換積分 ($= h_{\mu\nu}$)

$V_{\mu\nu,B}$: 2 中心 1 電子吸引エネルギー (原子 A 上の原子軌道の積 $\chi_\mu\chi_\nu$ で表される電子と原子 B とのコアとの静電気に基づくポテンシャルエネルギー)

$\beta_{\mu\nu}$: 2 中心 1 電子コア共鳴積分 (各原子軌道に固有な結合パラメーター (bonding parameter) β_μ, β_λ から次式で計算する)

$$\beta_{\mu\lambda} = \frac{1}{2} S_{\mu\lambda} (\beta_\mu^A + \beta_\lambda^B) \quad (5. 1.6)$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$: 2 中心 2 電子反発積分

$P_{\lambda\sigma}$: 結合次数 ($= 2 \sum_i^{occ} C_{\lambda i} C_{\sigma i}$)

である。 $U_{\mu\mu}, G_{\mu\nu}, h_{\mu\nu}, \beta_\mu, \beta_\lambda$ などは原子ごとに定めたパラメーターである。計算したい分子の構造と原子種に応じて $F_{\mu\nu}$ が決まると、 F の対角化を繰り返し、SCF (Self-Consistent Field) となったところで固有値 ε_D と固有ベクトル C が求まる。全電子エネルギー E_{el} は、

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (5. 1.7)$$

として求まる。ここに $H_{\mu\nu}$ はコアハミルトニアンと呼ばれ、 $F_{\mu\nu}$ の 1 電子部分 ((5. 1.5) 式の下線つきの部分 : ” 電子の運動エネルギー” と ” 電子と殻のポテンシャルエネルギー” の和) のことである。

分子の全エネルギー E_{tot} は、 E_{el} にコア - コア間の反発エネルギー E_{AB}^{core} の総和を加えて、

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A < B} E_{AB}^{core} \quad (5. 1.8)$$

となる。

コア A と B の間の静電反発エネルギー項 E_{AB}^{core} の計算式は、PM3 法と MNDO 法とでは異なり以下のように与えられる。

<MNDO 法 >

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \{1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}\} \quad (5. 1.9)$$

<PM3 法 >

$$E_{AB}^{core} = Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B) \left\{ 1 + f_{AB} e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}} + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \left\{ \sum_{k=1}^2 a_{kA} \exp[-b_{kA} (R_{AB} - c_{kA})^2] + \sum_{k=1}^2 a_{kB} \exp[-b_{kB} (R_{AB} - c_{kB})^2] \right\} \right\} \quad (5. 1.10)$$

但し、

Z_A : コア A の有効電荷

s^A : 原子 A の s 軌道

$Z_A Z_B (s^A s^A | s^B s^B)$ は、それぞれ s 軌道の大きさに広がっている電荷球として近似した場合のコア A とコア B の間の静電反発エネルギーを表す。

f_{AB} : A 原子が N か O で B 原子が H の場合は R_{AB} 、その他の場合は 1

R_{AB} : コア A とコア B との間の距離

$\alpha_A, \alpha_B, a_{kA}, b_{kA}, c_{kA}$: 原子ごとに決めたパラメーターである

MNDO 法の式 (5. 1.9) は、経験式である。式 (5. 1.9) ~ 式 (5. 1.10) を比較すると、MNDO 法と PM3 法との違いは、式 (5. 1.10) の下線つきの部分があるかないかだけの違いである。下線の部分は、MNDO 法では van der Waals 距離付近の原子間

反発エネルギーを過大評価しているとされているので、これを補正するための項である。

また、MNDO 法と PM3 法ではパラメーターの決め方が異なっており、MNDO 法が 32 個の分子の各諸量の実験値を再現するようにパラメーターが決められているのに対し、PM3 法は 763 個の分子を元にパラメーターが最適化されている。従って PM3 法は MNDO 法と比べ精度が良くなっている。

以上のように、MOPAC ではフォック行列や原子間反発エネルギーを求める式の中に、幾つかのパラメーターを使用している点で半経験的な計算である。

また、MOPAC の分子軌道計算では、扱う軌道は最外殻の原子軌道だけであり、残りはコアに含める。本研究では炭素原子とリチウム原子、及び水素原子であるので、扱う軌道は $1s$ (水素のみ)、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ (炭素及びリチウム) である。MOPAC では RHF 計算 (制限 Hartree-Fock) と UHF 計算 (非制限 Hartree-Fock) が扱える。RHF は up スピンと down スピンの入る軌道は同じ関数で表され、UHF では違う関数で表される。よって得られる準位は UHF では RHF の倍となる。本研究では全て、UHF 計算で行なった。

5.1.3 MOPAC のオプション

MOPAC ではオプションを指定することで、様々な機能が使用できる。以下では、本研究で使用したオプションを列挙し、簡単な説明をする。

- SYMMETRY
対称性を保ちながら計算をさせる。
対称性を考慮することにより、計算時間を短縮することができる。
- GNORM= n
エネルギー勾配が n になったら計算を終了させる。
構造最適化計算終了の判定基準となる。
- PULAY
SCF を得るために Pulay の強制収束法を使用する。
- SHIFT= n
SCF の計算の開始に減衰ファクター

$$\begin{aligned}
(v'_i(t) = dv_i(t)/(dt), v_i \text{ は粒子 } i \text{ の速度}) \\
-g_i(t - dt_1)/m_i &= v'_i(t - dt_1) \\
&= v'_i(t) - v''_i(t)dt_1 + 1/2 \cdot v'''_i(t)(dt_1)^2 \cdots \\
-g_i(t - dt_1 - dt_2)/m_i &= v'_i(t - dt_1 - dt_2) \\
&= v'_i(t) - v''_i(t)(dt_1 + dt_2) \\
&\quad + 1/2 \cdot v'''_i(t)(dt_1 + dt_2)^2 \cdots
\end{aligned}$$

(dt_1, dt_2 はタイムステップ。Taylor 展開を行なった。)

となる。

よって、

$$\begin{aligned}
\{g_i(t) - g_i(t - dt_1)\}/m_i &= -v''_i(t)dt_1 + \\
&\quad 1/2 \cdot v'''_i(t)(dt_1)^2 \cdots \\
\{g_i(t) - g_i(t - dt_1 - dt_2)\}/m_i &= -v''_i(t)(dt_1 + dt_2) + \\
&\quad 1/2 \cdot v'''_i(t)(dt_1 + dt_2)^2 \cdots
\end{aligned}$$

となる。

2 次までの項を考慮すると

$$\begin{aligned}
v'''_i(t) &= 2/m_i \cdot [\{g_i(t) - g_i(t - dt_1)\}(dt_1 + dt_2) - \\
&\quad \{g_i(t) - g_i(t - dt_1 - dt_2)\}dt_1] / \\
&\quad \{(dt_1)^2(dt_1 + dt_2) - dt_1(dt_1 + dt_2)^2\} \quad (5. 2.12)
\end{aligned}$$

$$v''_i(t) = [\{g_i(t - dt_1) - g_i(t)\}/m_i + 1/2 \cdot v'''_i(t)(dt_1)^2]/dt_1 \quad (5. 2.13)$$

となる。

半経験的分子起動法計算から得られた $g_i(t - dt_1 - dt_2)$ 、 $g_i(t - dt_1)$ 、 $g_i(t)$ を式 (5. 2.11)、(5. 2.12)、(5. 2.13) に代入して $v'_i(t)$ 、 $v''_i(t)$ 、 $v'''_i(t)$ を求め、時間 dt 後の速度と位置

$$\begin{aligned}
v'_i(t + dt) &\sim v_i(t) + v'_i(t)dt + 1/2 \cdot v''_i(t)(dt)^2 + \\
&\quad 1/6 \cdot v'''_i(t)(dt)^3 \\
x'_i(t + dt) &\sim x_i(t) + v_i(t)dt + 1/2 \cdot v'_i(t)(dt)^2 + \\
&\quad 1/6 \cdot v''_i(t)(dt)^3 + 1/24 \cdot v'''_i(t)(dt)^4
\end{aligned}$$

を求める。

以上の計算を繰り返すことにより DRC を求めることができる。

5.3 MOPAC の入力データ A

5.3.1 最適化構造に用いるデータ

 $C_{24}H_{12}$

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO-OK UHF SHIFT=2 PULAY

Graphite symmetry adopted MOPAC coordinates

neutral

| | | | | | | | | | |
|---|------------|---|--------------|---|--------------|---|----|----|----|
| C | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 0.00000000 | 0 | 0.00000000 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 5 | 4 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 7 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 8 | 7 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 10 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 11 | 10 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 3 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 13 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 14 | 13 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 4 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 16 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 17 | 16 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 5 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 19 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 20 | 19 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 6 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 22 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 23 | 22 | 6 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 8 | 7 | 9 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 9 | 8 | 10 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 11 | 10 | 12 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 12 | 11 | 13 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 14 | 13 | 15 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 15 | 14 | 16 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 17 | 16 | 18 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 18 | 17 | 19 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 20 | 19 | 21 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 21 | 20 | 22 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 23 | 22 | 24 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.00000000 | 1 | 180.00000000 | 1 | 24 | 23 | 7 |

 $C_{54}H_{18}$

T=1.0D NOINTER GNORM=0.5 PM3 GEO-OK UHF PULAY SHIFT=2

Graphite

neutral

| | | | | | | | | | |
|---|------------|---|------------|---|------------|---|---|---|---|
| C | 0.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 0.00000000 | 1 | 0 | 0 | 0 |
|---|------------|---|------------|---|------------|---|---|---|---|

| | | | | | | | | | |
|---|------------|---|-------------|---|-------------|---|----|----|----|
| C | 1.41815137 | 1 | 0.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 2 | 1 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 5 | 4 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 7 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 8 | 7 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 10 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 11 | 10 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 3 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 13 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 14 | 13 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 4 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 16 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 17 | 16 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 5 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 19 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 20 | 19 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 6 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 22 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 23 | 22 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 8 | 7 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 25 | 8 | 7 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 26 | 25 | 8 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 9 | 8 | 7 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 28 | 9 | 8 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 29 | 28 | 9 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 11 | 10 | 9 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 31 | 11 | 10 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 12 | 11 | 10 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 33 | 12 | 11 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 34 | 33 | 12 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 14 | 13 | 12 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 36 | 14 | 13 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 15 | 14 | 13 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 38 | 15 | 14 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 39 | 38 | 15 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 17 | 16 | 15 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 41 | 17 | 16 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 18 | 17 | 16 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 43 | 18 | 17 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 44 | 43 | 18 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 20 | 19 | 18 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 46 | 20 | 19 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 21 | 20 | 19 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 48 | 21 | 20 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 49 | 48 | 21 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 23 | 22 | 21 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 51 | 23 | 22 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 51 | 23 | 22 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 53 | 51 | 23 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 26 | 27 | 25 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 30 | 25 | 29 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 29 | 30 | 28 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 32 | 28 | 31 |

| | | | | | | | | | |
|---|------------|---|-------------|---|-------------|---|----|----|----|
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 35 | 31 | 34 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 34 | 35 | 33 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 37 | 33 | 36 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 40 | 36 | 39 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 39 | 40 | 38 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 42 | 38 | 41 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 45 | 41 | 44 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 44 | 45 | 43 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 47 | 43 | 46 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 50 | 46 | 49 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 49 | 50 | 48 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 52 | 48 | 51 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 53 | 51 | 54 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 54 | 53 | 27 |

$C_{24}H_{12}$ 2 枚 +Li

T=1.0D NOINTER GNORM=0.1 PM3 GEO=OK UHF SHIFT=2 PULAY

Graphite Li symmetry adopted MOPAC coordinates

neutral

| | | | | | | | | | |
|---|------------|---|-------------|---|-------------|---|----|----|----|
| C | 0.00000000 | 0 | 0.0000000 | 0 | 0.0000000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 0.0000000 | 0 | 0.0000000 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 0 | 2 | 1 | 0 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 4 | 3 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 5 | 4 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 1 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 7 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 8 | 7 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 10 | 2 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 11 | 10 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 3 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 13 | 3 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 14 | 13 | 3 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 4 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 16 | 4 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 17 | 16 | 4 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 5 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 19 | 5 | 6 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 20 | 19 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 6 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 22 | 6 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 23 | 22 | 6 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 8 | 7 | 9 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 9 | 8 | 10 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 11 | 10 | 12 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 12 | 11 | 13 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 14 | 13 | 15 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 15 | 14 | 16 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 17 | 16 | 18 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 18 | 17 | 19 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 20 | 19 | 21 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 21 | 20 | 22 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 23 | 22 | 24 |

| | | | | | | | | | |
|----|------------|---|-------------|---|--------------|---|----|----|----|
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 24 | 23 | 7 |
| LI | 2.62499643 | 1 | 72.9311925 | 1 | 65.2636513 | 1 | 1 | 6 | 5 |
| C | 4.40000000 | 1 | 90.0000000 | 1 | 90.0000000 | 1 | 1 | 6 | 5 |
| C | 1.41815137 | 1 | 90.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 38 | 1 | 2 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 90.0000000 | 1 | 39 | 38 | 1 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 40 | 39 | 38 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 41 | 40 | 39 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 42 | 41 | 40 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 38 | 39 | 40 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 44 | 38 | 39 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 45 | 44 | 43 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 39 | 40 | 41 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 47 | 39 | 40 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 48 | 47 | 39 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 40 | 41 | 42 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 50 | 40 | 41 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 51 | 50 | 40 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 41 | 42 | 43 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 53 | 41 | 42 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 54 | 53 | 41 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 42 | 43 | 38 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 56 | 42 | 43 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 57 | 56 | 42 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | -180.0000000 | 1 | 43 | 38 | 39 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 59 | 43 | 38 |
| C | 1.41815137 | 1 | 120.0000000 | 1 | 0.0000000 | 1 | 60 | 59 | 43 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 45 | 44 | 46 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 46 | 45 | 47 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 48 | 47 | 49 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 49 | 48 | 50 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 51 | 50 | 52 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 52 | 51 | 53 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 54 | 53 | 55 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 55 | 54 | 56 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 57 | 56 | 58 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 58 | 57 | 59 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 60 | 59 | 61 |
| H | 1.09441126 | 1 | 120.0000000 | 1 | 180.0000000 | 1 | 61 | 60 | 44 |

5.4 最適化構造の入力データを xyz 座標系に直す

1. 最適化構造の計算で使用してるデータの 1 行目を

```
T=1.0D NOINTER 1SCF xyz
```

に直す。このときファイル名は filename.dat でよい。そのデータを mopac80.exe filename で実行 (80 は全原子の数によって変化)。計算結果が xyz 座標になって出てくる。その結果はファイル名を filename.xyz とする。計算結果を DRC の計算に使用する場合は、1 ~ 3 行目を消して全原子数を 1 行目に入れておく。

37

```

C 0.0000000 0.0000000 0.0000000
C 1.4237685 0.0000000 0.0000000
  .
  .
  .

```

DRC の計算をする場合、上で作成したファイルを xyz2DRC filename で実行する。これを実行すると、動かす原子の番号（ファイル中の順番）、その原子の半減期、初期エネルギー、動かす方向などを聞かれるので、それに答える。そうすると新たに filename.dat というファイルができる。このファイルを再び mopac80.exe で実行し、その結果を DRC2anm filename で実行すると filename.anm というファイルが完成。これを xmol の XYZ モードで実行するとアニメーションを見ることができる。

5.5 MOPAC の入力データ B

5.5.1 xyz 座標に直した時のデータ

$C_{24}H_{12}$

36

```

C 0.0000000 0.0000000 0.0000000
C 1.4237685 0.0000000 0.0000000
C 2.1355525 1.2331000 0.0000000
C 1.4234937 2.4659988 -0.0002475
C -0.0002448 2.4658889 -0.0004169
C -0.7120832 1.2328491 -0.0002293
C -0.7090318 -1.2283527 0.0002457
C 0.0213487 -2.4475743 0.0005067
C 1.4026007 -2.4475358 0.0005173
C 2.1329653 -1.2282598 0.0002375
C 3.5540331 -1.2051480 0.0003614
C 4.2446384 -0.0088907 0.0002554
C 3.5538492 1.2332058 0.0000635
C 4.2444080 2.4754896 -0.0001317
C 3.5536062 3.6715698 -0.0003901
C 2.1325314 3.6943779 -0.0004627
C 1.4019222 4.9135063 -0.0008054
C 0.0206774 4.9133589 -0.0009189
C -0.7095669 3.6940785 -0.0007172
C -2.1306706 3.6710717 -0.0008187
C -2.8211315 2.4748432 -0.0005627
C -2.1303679 1.2327352 -0.0002762
C -2.8208523 -0.0094792 -0.0000782
C -2.1301376 -1.2056203 0.0001908
H -0.5303143 -3.3943985 0.0007108

```

| | | | |
|---|------------|------------|------------|
| H | 1.9542459 | -3.3944042 | 0.0007376 |
| H | 4.0980746 | -2.1564116 | 0.0005322 |
| H | 5.3404629 | -0.0044256 | 0.0002987 |
| H | 5.3402360 | 2.4712193 | -0.0001066 |
| H | 4.0976321 | 4.6228631 | -0.0005539 |
| H | 1.9535972 | 5.8603813 | -0.0009957 |
| H | -0.5313204 | 5.8600110 | -0.0011620 |
| H | -2.6749644 | 4.6221710 | -0.0010670 |
| H | -3.9169657 | 2.4702892 | -0.0006900 |
| H | -3.9166866 | -0.0051938 | -0.0001743 |
| H | -2.6740604 | -2.1569132 | 0.0003444 |

 $C_{54}H_{18}$

72

| | | | |
|---|------------|------------|-----------|
| C | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 2.1272271 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 0.0000000 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | -0.7090757 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | -0.7090757 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 0.0000000 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 2.1272271 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 3.5453784 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 4.2544541 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 3.5453784 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 4.2544541 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 3.5453784 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | 2.1272271 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | 4.9126205 | 0.0000000 |
| C | 0.0000000 | 4.9126205 | 0.0000000 |
| C | -0.7090757 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | -2.1272271 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | -2.8363027 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | -2.1272271 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | -2.8363027 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | -2.1272271 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | -0.7090757 | -3.6844653 | 0.0000000 |
| C | -2.1272271 | -3.6844653 | 0.0000000 |
| C | -2.8363027 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 2.1272271 | -3.6844653 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | -4.9126205 | 0.0000000 |
| C | 0.0000000 | -4.9126205 | 0.0000000 |
| C | 4.2544541 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 3.5453784 | -3.6844653 | 0.0000000 |
| C | 5.6726055 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 6.3816812 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 5.6726055 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 5.6726055 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | 6.3816812 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | 4.2544541 | 4.9126205 | 0.0000000 |

| | | | |
|---|------------|------------|-----------|
| C | 5.6726055 | 4.9126205 | 0.0000000 |
| C | 6.3816812 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | 2.1272271 | 6.1407756 | 0.0000000 |
| C | 3.5453784 | 6.1407756 | 0.0000000 |
| C | -0.7090757 | 6.1407756 | 0.0000000 |
| C | 0.0000000 | 7.3689307 | 0.0000000 |
| C | 1.4181514 | 7.3689307 | 0.0000000 |
| C | -2.8363027 | 4.9126205 | 0.0000000 |
| C | -2.1272271 | 6.1407756 | 0.0000000 |
| C | -4.2544541 | 2.4563102 | 0.0000000 |
| C | -4.9635298 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| C | -4.2544541 | 4.9126205 | 0.0000000 |
| C | -4.2544541 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | -4.9635298 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| C | -4.9635298 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| C | -4.2544541 | -2.4563102 | 0.0000000 |
| H | -2.6744327 | -4.6322533 | 0.0000000 |
| H | -0.5472056 | -5.8604084 | 0.0000000 |
| H | 1.9653570 | -5.8604084 | 0.0000000 |
| H | 4.0925841 | -4.6322533 | 0.0000000 |
| H | 6.2198111 | -3.4040982 | 0.0000000 |
| H | 7.4760924 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| H | 7.4760924 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| H | 7.4760924 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| H | 6.2198111 | 5.8604084 | 0.0000000 |
| H | 4.0925841 | 7.0885635 | 0.0000000 |
| H | 1.9653570 | 8.3167186 | 0.0000000 |
| H | -0.5472056 | 8.3167186 | 0.0000000 |
| H | -2.6744327 | 7.0885635 | 0.0000000 |
| H | -4.8016597 | 5.8604084 | 0.0000000 |
| H | -6.0579411 | 3.6844653 | 0.0000000 |
| H | -6.0579411 | 1.2281551 | 0.0000000 |
| H | -6.0579411 | -1.2281551 | 0.0000000 |
| H | -4.8016597 | -3.4040982 | 0.0000000 |

C₂₄H₁₂ 2 枚 + Li

73

| | | | |
|---|------------|------------|------------|
| C | 0.0000000 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 1.4427325 | 0.0000000 | 0.0000000 |
| C | 2.1478471 | 1.2475134 | 0.0000000 |
| C | 1.4240367 | 2.4860961 | 0.0455291 |
| C | -0.0064232 | 2.4793746 | 0.0497670 |
| C | -0.7167503 | 1.2331939 | 0.0066285 |
| C | -0.7017186 | -1.2410329 | -0.1665460 |
| C | 0.0115185 | -2.4400658 | -0.2265988 |
| C | 1.4418471 | -2.4773200 | -0.1321863 |
| C | 2.1592258 | -1.2206875 | -0.1236844 |
| C | 3.5625717 | -1.1663911 | -0.2856931 |
| C | 4.2456682 | 0.0368608 | -0.2936990 |
| C | 3.5589882 | 1.2637615 | -0.1492647 |
| C | 4.2389646 | 2.5179078 | -0.1869707 |
| C | 3.5454872 | 3.7048556 | -0.1233952 |
| C | 2.1247045 | 3.7197437 | -0.0293790 |

| | | | |
|----|------------|------------|------------|
| C | 1.3880308 | 4.9340191 | -0.0503027 |
| C | 0.0064848 | 4.9282436 | -0.0483825 |
| C | -0.7201362 | 3.7070770 | -0.0253115 |
| C | -2.1379149 | 3.6796026 | -0.1195767 |
| C | -2.8224207 | 2.4789318 | -0.1858239 |
| C | -2.1347256 | 1.2400786 | -0.1462510 |
| C | -2.8149911 | -0.0032885 | -0.2976688 |
| C | -2.1288247 | -1.1937963 | -0.3112497 |
| H | -0.5297478 | -3.3757110 | -0.4465959 |
| H | 1.9618890 | -3.3406803 | -0.5906439 |
| H | 4.1162408 | -2.1047331 | -0.4084552 |
| H | 5.3339488 | 0.0500749 | -0.4204488 |
| H | 5.3309790 | 2.5185425 | -0.2787474 |
| H | 4.0793649 | 4.6611713 | -0.1606799 |
| H | 1.9351845 | 5.8830124 | -0.0845493 |
| H | -0.5490702 | 5.8723262 | -0.0815412 |
| H | -2.6839385 | 4.6287312 | -0.1579541 |
| H | -3.9140803 | 2.4746509 | -0.2827080 |
| H | -3.9044749 | 0.0088126 | -0.4154949 |
| H | -2.6688169 | -2.1380065 | -0.4449303 |
| LI | 0.6689094 | 0.9743440 | 2.2443739 |
| C | -0.0616269 | -0.4366581 | 4.2245216 |
| C | 1.3805359 | -0.4328582 | 4.2656874 |
| C | 2.0751643 | 0.7903162 | 4.5392684 |
| C | 1.3426715 | 2.0108785 | 4.7234159 |
| C | -0.0869878 | 2.0016709 | 4.6760765 |
| C | -0.7879501 | 0.7707080 | 4.4463343 |
| C | -0.7574947 | -1.6874269 | 4.1173042 |
| C | -0.0364272 | -2.8722331 | 3.9544220 |
| C | 1.3961766 | -2.8857156 | 3.8947228 |
| C | 2.1032106 | -1.6517160 | 4.1610145 |
| C | 3.5009059 | -1.6280947 | 4.3718438 |
| C | 4.1736355 | -0.4498859 | 4.6434398 |
| C | 3.4812878 | 0.7792222 | 4.7303467 |
| C | 4.1494272 | 2.0013815 | 5.0412973 |
| C | 3.4483083 | 3.1750391 | 5.1984304 |
| C | 2.0307364 | 3.2054551 | 5.0669597 |
| C | 1.2837672 | 4.3887764 | 5.3107104 |
| C | -0.0970636 | 4.3802812 | 5.2667663 |
| C | -0.8126330 | 3.1872190 | 4.9763785 |
| C | -2.2322272 | 3.1380549 | 5.0214816 |
| C | -2.9083374 | 1.9470151 | 4.8245147 |
| C | -2.2095849 | 0.7432386 | 4.5563634 |
| C | -2.8836396 | -0.5067498 | 4.4347470 |
| C | -2.1883530 | -1.6738709 | 4.2280816 |
| H | -0.5757699 | -3.8345548 | 3.9668972 |
| H | 1.9112455 | -3.8229518 | 4.1814752 |
| H | 4.0585140 | -2.5706021 | 4.3185877 |
| H | 5.2577437 | -0.4601568 | 4.8022479 |
| H | 5.2383235 | 1.9859231 | 5.1638067 |
| H | 3.9729666 | 4.1052214 | 5.4443551 |
| H | 1.8218704 | 5.3125350 | 5.5521164 |
| H | -0.6610964 | 5.2969333 | 5.4733458 |
| H | -2.7869108 | 4.0586793 | 5.2342054 |
| H | -4.0022245 | 1.9206847 | 4.8866290 |
| H | -3.9760256 | -0.5213106 | 4.5213170 |
| H | -2.7241119 | -2.6269922 | 4.1537061 |

