

## 1E04

採用する基底関数系および計算精度によるエタン分子の最適化構造の  
相違について

(電通大・量子物質) ○鈴木 冲\*・佐野 達司

**【緒言】** 数個の水素および炭素原子からなるアルカン分子でさえ、その基底状態における正確な構造を実験から決めた例は殆んどない。特にn-ブタンのようにトランス回転異性体のほかにゴーシュ回転異性体が存在する分子について、それぞれの構造を実験から正確に決めることは極めて難しい。基底状態における正確な構造が明らかにならない限り、その状態における分子の性質を理論から詳細に説明することは不可能に近い。そこで、量子化学的なab initio計算によって正確な構造を得ることが必要になってくる。それを実行する際には二つの問題が生じる。一つは適当に大きな基底関数系を使用すればHartree-Fock (HF)近似による構造最適化で実験から求められた構造と一致するものが得られるかどうかということ。もう一つは、もし得られないのであれば、電子相関をどのレベルまで取り込めばよいのかということである。この研究では、最も基本的なアルカンの一つであるエタンを、その対象に採りあげ、上の問題を解くことを目的とした。その理由はこの分子の正確な構造<sup>1</sup>が実験からすでに決められているからである。

**【計算方法】** 構造最適化は、Dunningらが開発した三つの基底関数系のファミリー、すなわち、cc-pVnZ, cc-pCVnZ およびaug-cc-pVnZ (n = D, T, Q & 5)を採用し、Gaussian03を使って最も厳しい構造最適化の条件、つまりVeryTightというオプションの下で行った。ただし、四つの大きな基底関数系、aug-cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pCV5Z およびaug-cc-pV5Zを用いる場合はMP2以上の高いレベルの計算から構造最適化を上条件で行うと膨大な計算時間を要するので、これらの場合は一点一点の計算結果から最適な構造を得た。いずれの場合も全エネルギーは $10^{-9}$ ハートリーの精度で得ることができた。それらの構造におけるC-CおよびC-H結合長の精度はそれぞれ $10^{-5}$  Å、C-C-H結合角のそれは $10^{-3}$ 度であった。エタン分子は $D_{3d}$ の対称性をもつとした。電子相関エネルギーはMøller & Plesset(MP)摂動エネルギーの和、またはCCSD(T)エネルギーとして見積もった。それらの計算では原子価電子のみならずコア電子の励起を含めて行った。特にコア電子の原子価空軌道への励起は構造の変化にかなり影響を与えることが、いくつかの小さい分子について判っている(参考文献2の表8.6と8.7および参考文献3の表1)。CCSD(T)エネルギーはMP4エネルギーより、やや小さくなるので、この研究ではCCSD(T)エネルギーを全電子相関エネルギーとみなした。

**【計算結果】** 初めにHFレベルの構造最適化で実験から求められた構造と一致するものが得られるかどうか検討する。表1から、C-C-H結合角は実験値の誤差の範囲内で一致するが、C-CおよびC-H結合についてはn=Dの小さい基底関数系ではどちらも実験値の上限を超えて長くなる。一方、それらより大きい基底関数系ではC-C結合は実験値の上限に近い長さになるが、C-H結合は実験値の下限よりかなり短くなる。これらのことから、HFレ

ベルの構造最適化では実験から求められた構造と一致するものは決して得られないことが明白になった。同時に、電子相関を含めた高いレベルの計算による構造最適化を行わなければならないことが判った。それらの計算結果については発表の中で詳しく報告する。

表1. HF近似で最適化したエタンの幾何構造

基底関数系	C-C結合長 (Å)	C-H結合長 (Å)	C-C-H結合角 (度)
cc-pVDZ	1.52508	1.09285	111.256
cc-pCVDZ	1.52476	1.09220	111.252
aug-cc-pVDZ	1.52671	1.09129	111.153
cc-pVTZ	1.52449	1.08411	111.204
cc-pCVTZ	1.52460	1.08398	111.203
aug-cc-pVTZ	1.52445	1.08406	111.202
cc-pVQZ	1.52403	1.08352	111.207
cc-pCVQZ	1.52390	1.08352	111.207
aug-cc-pVQZ	1.52401	1.08354	111.207
cc-pV5Z	1.52383	1.08340	111.208
cc-pCV5Z	1.52379	1.08339	111.209
aug-cc-pV5Z	1.52382	1.08340	111.208
実験から求められた幾何構造 <sup>1</sup>	1.522(2)	1.089(1)	111.2(1)

<sup>1</sup> Harmony, M.D. *J.Chem.Phys.* **1990**, *93*, 7522.

<sup>2</sup> Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley: Chichester, London, 2000.

<sup>3</sup> Puzzarini, C.; Taylor, P. R. *J.Chem.Phys.* **2005**, *122*, 054315.