

m, m' としては linear combination をとって空間的
-ジのいだきやすい右の
なものに変換してある。

$$l=1 \begin{cases} m=1 & P_x \\ (p) & 0 & P_z \\ & -1 & P_y \end{cases} \quad l=2 \begin{cases} m=2 & dx^2-y^2 \\ (d) & 1 & dxz \\ & 0 & dz^2 \\ & -1 & dyz \\ & -2 & dxy \end{cases}$$

表2.

$m=0$ を持つ φ_{nlm} は σ 結合。

± 1 の φ_{nlm} は π 結合。 $m=\pm 2$ の φ_{nlm} は δ 結合を作る。

m の間の重なり積分を定める積分は Mulliken らによって

析的形と数表の両者によって与えられている。²⁾ 本プログラム

はこの部分のプログラムは 東京大学計算機センターライブラリー
プログラム Y4AB03 を土台としている。

1) J.C. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930)

1) R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff,
J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).

1) E. Clementi and D.L. Raimondi, J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963)

1) G. Burns, J. Chem. Phys., 41, 1521 (1964)

使用法

入カカード

NA, LA, MA, ZSA, XA, YA, ZA (3I4, 3X, 4F10.0)
 NB, LB, MB, ZSB, XB, YB, ZB (" ")
 NSTOP (I4)

NA, LA, MA, ZA, XA, YA, ZA (3I4, 3X, 4F10.0)

NA : 軌道Aの主量子数 n ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6$)

LA : " 方位量子数 l ($0 \leq l \leq n-1$)

($s \rightarrow 0$, $p \rightarrow 1$, $d \rightarrow 2$)

MA : 軌道Aの磁気量子数 m ($-l \leq m \leq l$)

$l=1$ (p)	$\left\{ \begin{array}{l} m=1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \right.$	P_x	$l=2$ (d)	$\left\{ \begin{array}{l} m=2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{array} \right.$	$d_{x^2-y^2}$
		P_z			d_{xz}
		P_y			d_{z^2}
					d_{yz}
					d_{xy}

ZSA: 軌道Aの Z
 (註; Z^* ではない。)

XA: }
 YA: } 軌道Aの座標 (\AA 単位).
 ZA: }

軌道Bについてカード1.と同様の内容

NSTOP (I4) エントロ-ルカード

NSTOP = 0 カード1に戻る
 .キ0 計算終了

self-consistent な extended Hückel 法では Atomic population の
 が変化しなくなるまで iteration を行う。Atomic population の
 初期値としてはカード 6. で形式的に与えられる valence electron の
 l (原子番号) - (core 電子数) を用い、 n 回目以降は前回の計算
 結果を用いる。同種原子 (カード 6.)) ごとに $n(\alpha)$ を平均したも
 のを $C_i^{(p)}$ で表わす。 i は iteration の回数を表わす。 C_i の変化
 がある与えられた値 ADF より小さくない

$$|C_i^{(p)} - C_{i-1}^{(p)}| \leq \text{ADF} \quad \text{for all } p\text{'s} \quad (13)$$

場合は収束していないと判断し、 I_p および S_p を

$$S_i^{(p)} = S_{i-1}^{(p)} - CN \times (C_i^{(p)} - C_{i-1}^{(p)}) \times \delta_p \quad (14)$$

$$I_p^{(p)} = I_{p,i-1}^{(p)} - CON \times (C_i^{(p)} - C_{i-1}^{(p)}) \times \delta_p \quad (15)$$

よって変化させて次の iteration で用いる。ただし CN は 1s では
 .30, その他の場合 0.35 で、 CON はある定数、 δ_p は各軌道
 と与える damping factor である。

Version II では、対称軌道を用いることができる。すなわち分子の対称
 性に従ってあらかじめ対称軌道を作っておくと、永年方程式 (5) を
 解く場合、行列をブロック対角化し、個々の小行列を角解くこ
 とに相当するので、大規模な計算の場合計算時間が短縮できる
 ため、結果を解釈する上で助けになることが多い。しかしなが
 らこうした結果から Atomic population 等を計算するには手数がかか
 ため、symmetry broken な計算の方が有利な場合も多い。

symmetry broken な計算 (Version I あるいは Version II で
 SYM=1 の場合) では、原子軌道は次の順序で並べられる。

- ① 原子ごと (カード 6 の順)
- ② 原子軌道ごと (カード 7 の順)
 (これを nl が例えば $4s, 4p, 3d$ という順に決まる)
- ③ 磁気量子数ごと $m = -l \dots l$ の順

ただし

$$\begin{array}{l}
 l=1 \\
 (p)
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 m=-1 \quad p_y \\
 0 \quad p_z \\
 1 \quad p_x
 \end{array}
 \right.
 \quad
 \begin{array}{l}
 l=2 \\
 (d)
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 m=-2 \quad d_{xy} \\
 -1 \quad d_{yz} \\
 0 \quad d_{z^2} \\
 1 \quad d_{xz} \\
 2 \quad d_{x^2-y^2}
 \end{array}
 \right.$$