

MT 法から見た半経験的理論の変遷と比較

田 中 昇*

Development of the Semi-Empirical Theories from a View of the MT Method

Noboru TANAKA

Abstract

We have been proposed a new semi-empirical theory referred to as MT method. Since the early semi-empirical theory by Eyring and Polanyi in 1930, many theories have been reported. In historical development of these theories, it were described the difference between the MT method and the other theories in details. The utility of the MT method was confirmed from the results of ab initio calculations.

第1章 序 論

化学反応の衝突過程を理解する上で、ポテンシャルエネルギー面にたいする知識は不可欠である。最近の大型計算機の飛躍的な発展に伴い、多くの反応系に対して、ab initio 法による精度の高いポテンシャルエネルギーの計算が行われてきている。しかし、計算が精密になればなるほど方法は複雑となり時間もかかるので、大型計算機をもってしても適用できる反応系は限られる。この点、半経験的方法是複雑な計算式は不用で、計算過程も容易に調べられる。このため、ポテンシャルエネルギー面を計算するための実用的な方法として、今までに数多くの半経験的理論が提案されてきた。

半経験的理論の中では、LEPS 法、PK 法、DIM 法、そして、GDIM 法などはよく知られている。本研究において、それらの理論と著者の提案する理論 (MT 法) との相違点を明らかにする。第2章では三原子反応系を取り上げ、第3章では、四原子反応系を取り上げて、半経験的理論の歴史的な変遷とそれらの理論と MT 法

との比較を詳細に述べる。MT 法の有効性は、各章のおわりでポテンシャルエネルギー面の計算を行い、他の方法による計算結果と比較して検討する。

第2章 三原子反応系

§1 三原子系のエネルギー式

1931 年 Slater¹⁾ は valence bond 法に基づいて、三電子-三原子、四電子-四原子系のポテンシャルエネルギー (E) 式を次のように与えた。

$$E = (1/C_1)[-C_2 - (C_2^2 - C_1 C_3)^{1/2}] \quad (1)$$

係数 C_1 , C_2 , C_3 は、

$$\begin{aligned} C_1 &= \langle I | I \rangle \langle II | II \rangle - \langle I | II \rangle^2 \\ C_2 &= \langle I | \mathcal{H} | II \rangle \langle I | II \rangle - \frac{1}{2} [\langle I | \mathcal{H} | I \rangle \\ &\quad \times \langle II | II \rangle + \langle II | \mathcal{H} | II \rangle \langle I | I \rangle] \\ C_3 &= \langle I | \mathcal{H} | II \rangle \langle II | \mathcal{H} | II \rangle - \langle I | \mathcal{H} | II \rangle^2 \end{aligned} \quad (2)$$

である。

3 電子系の場合には、(2) 式のマトリックス要素は、

$$\langle I | \mathcal{H} | I \rangle = 4Q + 4a'_1 - 2a'_2 - 2a'_3 - 4r$$

昭和 63 年 10 月 31 日受理

* 一般教育助教授