

曲線座標を利用した二極小ポテンシャルを持つ分子の VSCF-CI 計算

(首都大学東京 理工学研究科) ○岩瀬 響, 橋本 健朗

VSCF-CI calculation of double well systems using the curvilinear coordinate

(Tokyo metropolitan Univ.) ○Hibiki Iwase, Kenro Hashimoto

【序】近年、VSCF-CI 法が非調和振動解析に広く用いられている。この方法では一般に基準座標を利用して振動モードを分割する。しかし、多極小ポテンシャルを持つ分子ではポテンシャル関数の振動モード間の結合が強く、精密な振動解析は困難である。本研究では、基準座標を曲線座標に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標 Q_k は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, \dots, Q_f)$ の二次交差項がゼロであるように定義される。また、一般に V の原点における一階微分係数がゼロになるように定める。

$$V(Q_1, \dots, Q_f) = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f V_{kk} Q_k^2 + \frac{1}{6} \sum_{k,l,m=1}^f V_{klm} Q_k Q_l Q_m + \dots \quad (1)$$

f は振動自由度数、 V_{kk} 及び V_{klm} はポテンシャル関数の原点における二階、三階微分係数である。非調和項 V_{klm} が振動モード間の結合を表す。振動の Schrödinger 方程式は振動角運動量を無視すると式(2)のように表され、VSCF 法ではその解を単モード関数の積、式(3)で近似する[1]。

$$\left(\frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^f \frac{\partial}{\partial Q_k} g^{kl} \frac{\partial}{\partial Q_l} + V \right) \Phi_{vib} = E \Phi_{vib} \quad (2) \quad \Phi_{VSCF} = \prod_{k=1}^f \phi_k(Q_k) \quad (3)$$

式(2)の g^{kl} は計量テンソルで、基準座標においては単位行列である。ポテンシャル関数の三次交差項が存在する場合、VSCF の近似精度が悪くなる。そこで、本研究では式(4)で表される曲線座標 S_k を用いて振動モード間の結合が小さくなるような座標系を求めた。

$$Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^f Z_{lm}^k S_l S_m, \quad Z_{lm}^k = 0 \quad (k \neq l \cap l \neq m \cap m \neq k) \quad (4)$$

この曲線座標系 S_k の計量テンソルは、 S_k の一次式で近似すると対角行列になる。計量テンソルが対角行列である座標系において、ポテンシャル関数が(5)式のように表されると変数分離可能である場合がある。座標系 S_k において、(5)式が一次で成立する為には(6)式が必要であると分かった。

$$V = \sum_{k=1}^f g^{kk} V_k(S_k) \quad (5) \quad Z_{ll}^k = -Z_{lk}^l = \frac{V_{kll}}{V_{ll} - V_{kk}} \quad (k \neq l) \quad (6) \quad Z_{kk}^k = \sum_{l \neq k}^f Z_{ll}^k \quad (7)$$

ここで、調和振動数 V_{kk}, V_{ll} が縮重、擬縮重している場合は $Z_{ll}^k = 0$ とする。係数 Z_{kk}^k は式(5)の成立とは関係しない。そこで式(7)のように定め、曲線座標系 S_k への変換のヤコビアンの一階微分係数をゼロにした。

【結果】図 1 に NH_3 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面(PES)及び VSCF と VCI の波動関数を示した。ポテンシャル関数は CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算して多項式に最小二乗フィットし、Watson の振動ハミルトニアン[2]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。NH 伸縮 S_1 と縮重伸縮モード S_3 は擬縮重しているとみなし、 $Z_{33}^1 = Z_{11}^3 = 0$ とした。VSCF の単モード波動関数は DVR[3]を用いた。

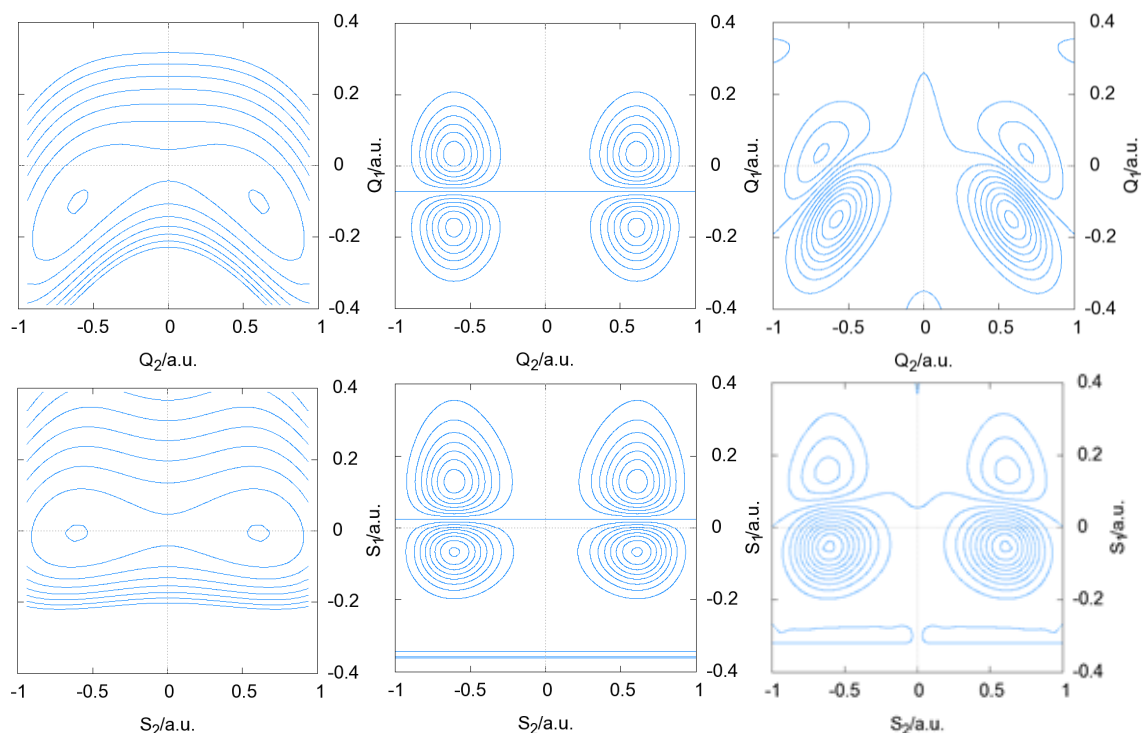


図 1. (上) 左から、基準座標における NH 伸縮 Q_1 と傘反転 Q_2 の面上の PES 及び伸縮の基音振動の VSCF、VCI 波動関数。(下) 左から、曲線座標における NH 伸縮 S_1 と傘反転 S_2 の面上の PES 及び伸縮の基音振動の VSCF、VCI 波動関数。

NH₃ 分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標系においてはこの二つの極小を結ぶ PES の谷線は Q_1, Q_2 面上で大きく曲がっている。この為に NH 伸縮と傘反転に大きいモード結合があり、VCI 波動関数は VSCF 波動関数に比べ谷線に沿って大きく歪む。一方、曲線座標における傘反転の軸 S_2 は基準座標における PES の谷線に近く、二つの極小点がほとんど S_2 軸上に乗る。この為 VCI 波動関数の歪みは小さくなり、VSCF でも良い近似となる。

NH₃ 分子の曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF 及び VCI の振動数の計算結果を表 1 に示した。基準座標を用いると VSCF の傘反転の振動数は 50%以上の非常に大きい誤差を生じる。曲線座標を用いる事で著しく改善し、誤差は 10%以内に収まった。他のモードの基音振動数は VSCF レベルでも誤差およそ 3%以内であり、曲線座標系の有用性を示している。

		実験	基準座標			曲線座標			
			VSCF			VSCF		VCI	
トンネル分裂		0.793	0.020		0.468		0.567		
傘反転	v_2^+	932.43	1473.84	58.1%	997.98	7.03%	964.29	3.42%	
	v_2^-	968.12	1475.18	52.4%	1021.59	5.52%	990.34	2.29%	
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1.32%	1652.01	1.58%	1630.27	0.25%	
	v_4^-	1627.37	1647.76	1.25%	1652.48	1.54%	1631.16	0.23%	
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	-3.86%	3388.39	1.57%	3339.72	0.11%	
	v_1^-	3337.11	3207.36	-3.89%	3388.86	1.55%	3340.96	0.12%	
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3.24%	3547.02	3.00%	3454.12	0.30%	
	v_3^-	3443.99	3555.15	3.23%	3547.49	3.01%	3457.01	0.38%	

表 1. NH₃ 分子の振動数(cm^{-1})

【参考文献】

- [1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. **107**(24), 22 (1997)
- [2]James K. G. Watson, Mol. Phys. **15**(5), 479 (1968)
- [3]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **43**, 1515 (1965)