

VSCF 波動関数のモード分割近似精度を向上させる曲線座標の開発

(首都大学東京理工学研究科¹, 放送大学²) ○岩瀬響¹, 橋本健朗^{1,2}

Developing curvilinear coordinates for VSCF wave function

(Tokyo Metropolitan University¹, The Open University of Japan²) ○Hibiki Iwase¹, Kenro Hashimoto^{1,2}

【Abstract】 A curvilinear coordinate system for vibrational self-consistent field (VSCF) method is developed. Its application to an ammonia molecule, whose umbrella and NH stretching modes are strongly coupled, is reported. Our calculated tunnel splitting was 0.43 cm^{-1} , in good agreement with the experimental value 0.79 cm^{-1} . The corresponding value by the usual VSCF by the normal coordinate was 0.02 cm^{-1} .

【序】近年、VSCF 法[1], VSCF-CI[2] 及び VQDPT2 法[3]が非調和振動解析に広く用いられている。VSCF 法では振動の全波動関数を単モード波動関数の単一の Hartree 積で近似する。振動の変数には一般に基準座標が選ばれるが、基準座標空間で振動モードが強く結合する分子ではモード分割が十分に行えない。この為、CI 計算では多くの配置関数を取らなければ精密な振動数や IR 強度の計算は困難である。また、VSCF が良い近似である事を前提にしている為 QDPT2 では精度が不足する。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 波動関数を精密化する方法を開発した。

【方法】 N 原子分子の基準座標 Q_k は、原子の質量荷重座標 $\{\rho_1, \dots, \rho_{3N}\} = \{\sqrt{m_1}x_1, \dots, \sqrt{m_N}z_N\}$ の直交な線形変換で表され、分子振動のポテンシャル関数 $V(\rho_1, \dots, \rho_{3N})$ が基準座標原点で二次まで交差項を持たないと定義される。この条件は、基準座標のヤコビ行列がポテンシャル関数のヘッセ行列を原点で対角化する事と等しいと知られている。一般に座標原点は分子の安定構造にとる。

$$\rho_k = \sum_{l=1}^{3N-6} L_{kl} Q_l, \quad \left. \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial Q_k} \right) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right) \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial Q_l} \right) \right|_0 = \text{diag}. \quad (1), (2)$$

本研究では、このヘッセ行列の対角化が原点以外でも成されるような直交曲線座標 S_k を用いた VSCF 法を開発した。一般の次元において直交曲線座標を見つけることはそれ自体が困難である。本研究では曲線座標のヤコビ行列の表式を(3)のように仮定し、基準座標の曲線座標によるテイラー展開 $Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l,m=1}^{3N-6} Z_{lm}^k S_l S_m + \dots$ との関連を明らかにする事でこの困難を克服した。

$$\left(\frac{\partial Q_k}{\partial S_l} \right) = \exp \left(- \sum_{i=1}^{3N-6} X_i S_i + \dots \right) \exp \left(\sum_{i=1}^{3N-6} D_i S_i + \dots \right), X_i = -X_i^T, D_i = \text{diag}. \quad (3), (4), (5)$$

(2)式により基準座標原点ではヘッセ行列が対角である事に着目して、基準座標を無摂動系に取りヘッセ行列を曲線座標において摂動論的に対角化する方法を開発した。振動のハミルトニアンは曲線座標のテイラー展開を元に変換する。この展開は無限次まで計算可能であるが、実際の数値計算においては有限次で打ち切る。

【結果】 図 1 に NH_3 分子の基準座標とテイラー展開を二次で打ち切った曲線座標における傘反転及び対称伸縮の二次元ポテンシャル曲面(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た。振動のハミルトニアンには Watson ハミルトニアン[4]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。VSCF の単モード波動関数には 2 極小を扱えるように座標軸のグリッド点上に局在化した基底を用いる DVR[5]を採用した。

NH_3 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、

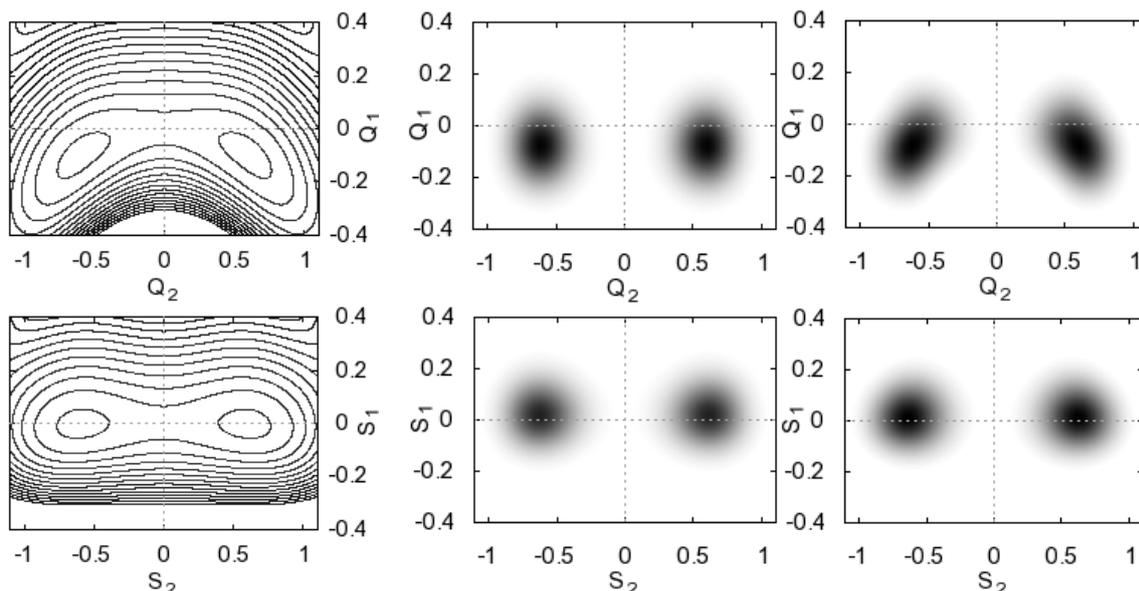


Fig 1. The potential energy surface and VSCF, VSCF-CI wavefunctions of NH_3 on NH stretching Q_1 (vertical axis) and umbrella motion Q_2 (horizontal axis), by normal coordinate (top), and curvilinear coordinate (bottom).

VSCF-CI 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、曲線座標における二つの極小点はほとんど傘反転軸上に乗る。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。基準座標における基底状態の VSCF-CI 波動関数に含まれる VSCF の基底状態は 95% であるが、曲線座標においては VSCF の基底配置で VSCF-CI の基底状態の 99% が表される。

NH_3 分子の基準座標系と曲線座標系を用いた振動数の計算結果を表 1 に示した。NH 伸縮 S_1 と縮重伸縮モード S_3 は振動数が近い為擬縮重しているとみなし、これらの二モード平面は基準座標のままとした。基準座標を用いた結果では傘反転の振動数が実験と大きく異なっている。このため VSCF 波動関数の精度が低く、VQDPT2 を用いても振動数が改善されなかった。一方、曲線座標では VSCF レベルでも基準座標における CI 計算と同様の精度で振動数を得られた。特に傘反転の倍音においては振動数が著しく改善され、曲線座標を用いれば高次倍音でも SCF レベルで精度よく計算可能である事を示した。同様に結合音に対しても振動数が改善される事が分かった。また、曲線座標を用いることで VQDPT2 の振動数が著しく改善され、摂動論を用いた計算でも CI レベルの振動数を得る事が出来た。2 次の曲線座標における VSCF 計算では縮重モードの振動数は基準座標より CI の振動数との一致が悪いが、展開次数を大きくすることで改善された。

	実験	基準座標			2次曲線座標		3次曲線座標	
		VSCF	VQDPT2	VSCF-CI	VSCF	VQDPT2	VSCF	
トンネル分裂	0.79	0.02	10.97	0.51	0.43	0.63	0.28	
傘反転	v_2^+	932	1474	394	991	1017	989	992
	v_2^-	968	1485	924	1015	1038	1012	1006
	$2v_2^+$	1597	2792	1093	1724	1767	1706	1766
	$2v_2^-$	1882	2837	1791	1961	2002	1944	1931
縮重変角	v_4^+	1626	1648	1670	1627	1653	1622	1622
伸縮	v_1^+	3336	3207	3087	3312	3364	3321	3321
縮重伸縮	v_3^+	3444	3555	3236	3477	3593	3476	3474
結合音	$(v_1v_2)^+$	4295	4681	4399	4324	4381	4275	4313

Table 1. The calculated frequencies of NH_3 (cm^{-1})

【参考文献】[1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, J. Chem. Phys. **107**(24), 22 (1997) [2]J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, J. Phys. Chem. **83**(8), 1979 [3]K. Yagi, H. Otaki, J. Chem. Phys. **140**, 2014 [4]James K. G. Watson, Mol. Phys. **15**(5), 479 (1968)[5]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. **43**, 1515 (1965)