

曲線座標系を利用した VSCF-CI 計算

○岩瀬 響¹, 橋本 健朗²¹首都大学東京 理工学研究科, ²放送大学 文化科学研究科

iwase-hibiki@ed.tmu.ac.jp

【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系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など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。基準座標系を曲線座標系に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF-CI を精密化する方法を開発した。

【方法】基準座標系は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, \dots, Q_f)$ のヘッセ行列 \mathbf{H} が原点において対角であるような直交座標として定義される。

$$H_{kl}|_0 = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} + \sum_{m=1}^f \Gamma_{kl}^m \frac{\partial V}{\partial Q_m} \right) \Big|_0 = V_{kk} \delta_{kl} \quad (1)$$

ここで、 Q_k は振動の基準座標、 f は振動の自由度、 Γ_{kl}^m とはクリストッフェル記号である。本研究では、 Q_k の一次の寄与が無視できないような原点近傍で、直交座標であり \mathbf{H} が対角になるような曲線座標 S_k への変換が(2),(3)式で表される事を明らかにした。また、(4)式のように定める事で、体積要素の計算を簡単にした。曲線座標 S_k は基準座標よりポテンシャル関数のモード結合が小さくなるので、モード分割近似の精度が向上する。

$$Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^f Z_{ll}^k S_l^2 - \sum_{l=1}^f Z_{kk}^l S_k S_l \quad (2) \quad Z_{ll}^k = \begin{cases} 0 & (V_{kk} = V_{ll}) \\ \frac{V_{kll}}{V_{kk} - V_{ll}} & (else) \end{cases}, Z_{kk}^k = \sum_{l \neq k} Z_{ll}^k \quad (3), (4)$$

【結果】NH₃ 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面を図 1 に、曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF-CI 計算の結果を表 1 に示した。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を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態に取った。

表 1. NH₃ 分子の振動数(cm⁻¹)

	実験	基準座標		曲線座標	
		VSCF	VSCF	VSCF	VCI
トンネル分裂	0.793	0.020	0.451	0.642	
傘反転	v_2^+	932.43	1473.84	994.55	961.11
	v_2^-	968.12	1475.18	1017.30	985.29
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1649.04	1624.04
	v_4^-	1627.37	1647.76	1649.49	1626.46
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	3371.16	3337.29
	v_1^-	3337.11	3207.36	3371.61	3338.91
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3526.71	3443.29
	v_3^-	3443.99	3555.15	3527.16	3444.52

基準座標系ではポテンシャルボトムが傘反転の軸上に無い為伸縮と強く結合する。曲線座標系は軸上に極小があるように取られ、モード結合が小さくなる。振動数も VSCF レベルで既に大幅に改良され、曲線座標の有効性を示している。

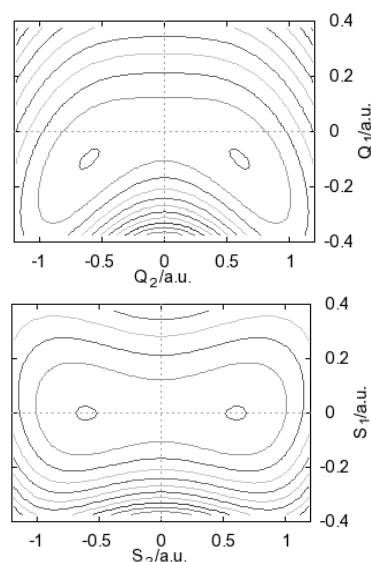


図 1. NH₃ 分子の傘反転及び伸縮のポテンシャル曲面。(上)基準座標、(下)曲線座標(本研究)ただし、 S_1, Q_1 は伸縮、 S_2, Q_2 は傘反転を表す。