修 士 学 位 論 文

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

指導教授　　波田　雅彦　教授

平成２８年　１月　７日　　提出

首都大学東京大学院

理工学研究科　分子物質化学　　専攻

学修番号　14880337

氏　名　岩瀬　響

M-18

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

理論・計算化学研究室　　岩瀬　響

【序論】 分子の振動回転スペクトルは分子構造や反応機構の重要な情報であり、化学の広い分野で活用されている。これを理論的に解析・予測する為には非調和性や多自由度を考慮した高精度な理論が必要である。近年、分子軌道法と類似した理論的枠組みを持つ VSCF-CI 法が非調和振動解析に広く用いられている。VSCF 法は振動モードを分割し、全波動関数を単モード波動関数の Hartree 積で近似する為振動自由度の増加に強いという利点を持つ。しかし、現代分子科学で重要な反転や内部回転に沿った多極小ポテンシャル曲面（PES）を扱う場合、振動モード間の結合が強く、VSCF 法で一般に用いられる基準座標を利用したモード分割では近似が出来ない。本研究では、従来の基準座標ではなく VSCF 計算に適切な曲線座標を得る方法を考案した。また、この曲線座標を用いて VSCF-CI 計算を行うプログラムを作成し、傘反転に二極小ポテンシャルを持つ NH_3 分子の応用計算を行った。

【理論】 VSCF 法では、一般にポテンシャル関数の一階微分係数が零である点を原点に取り、原点における調和振動子近似で得られる基準座標 Q_k を用いて振動の波動関数を単モード波動関数の Hartree 積で表す。

$$|\Phi_{vib}\rangle \cong |\Phi_{VSCF}\rangle = \prod_{k=1}^{f} |\Phi_{k(Q_k)}\rangle \qquad (1)$$

ただし、f とは振動自由度数である。単モード波動関数は基底関数展開される。本研究では位置演算子の固有関数である DVR を用いた。

$$|\Phi_{k(Q_k)}\rangle = \sum_{i=1}^{n} c_i |Q_{k,i}\rangle \qquad (2)$$

$$\langle Q_{k,i}|\widehat{Q_k}|Q_{k,j}\rangle = \delta_{ij} Q_{k,i} \qquad (3)$$

VSCF 法では平均場近似を用い、有効ハミルトニアン行列の対角化を繰り返す事で単モード波動関数を得る。計算量は振動自由度の線形に比例し、大きい分子に対しても適用出来るという利点を持つ。VSCF-CI 法では、VSCF 波動関数の各状態の線形結合で全振動波動関数を表現し、結合係数を変分的に決定する。

分子のポテンシャル関数は(5)式のように有限次のテイラー展開で近似する。基準座標はポテンシャル関数の二次の振動モード結合はゼロであるように定められるが、三次以上のモード結合は存在し、これが大きい場合 VSCF の(1)式による近似が成立しない。

$$V(Q_1, \ldots, Q_f) = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f} V_{kk} {Q_k}^2 + \frac{1}{6}\sum_{k,l,m=1}^{f} V_{klm} Q_k Q_l Q_m + \cdots \qquad (4)$$

本研究では、基準座標ではなく(5)から(8)式で定義される曲線座標 S_k を利用して振動モード結合を小さくし、VSCF 法の精度を向上させた。この曲線座標の座標軸は原点で基準座標に一致するが、原点近傍でポテンシャル関数のヘッセ行列の固有ベクトルに平行であるという点で基準座標と異なる。また、(8)式により体積要素の変化が原点近傍で最小になる。座標の変換を行うのみなので、VSCF-CI 法にも直ちに利用する事が出来る。

$$Q_k = S_k + \frac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{f} Z_{lm}^{k} S_l S_m \qquad (5)$$

$$Z_{lm}^{k} = 0 \ (k \neq l \ and \ l \neq m \ and \ m \neq k) \qquad (6)$$

$$Z_{ll}^{k} = -Z_{lk}^{l} = \begin{cases} \dfrac{V_{kkl}}{V_{kk} - V_{ll}} \ (V_{kk} \neq V_{ll}) \\ 0 \ (V_{kk} = V_{ll}) \end{cases} \quad (k \neq l) \qquad (7)$$

$$Z_{kk}^{k} = \sum_{l \neq k}^{f} Z_{ll}^{k} \qquad (8)$$

【結果】図 1 に NH_3 分子の PES と VSCF、VCI の波動関数を示した。図 1 上段の左から、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、下段の左から、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 波動関数である。座標の原点は傘反転の遷移状態に取った。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。ハミルトニアンには Watson の振動ハミルトニアンを用いた。NH_3 分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標におけるこれらの極小と遷移状態を結ぶ PES の谷線は傘反転と NH 伸縮平面上で大きく曲がっている。これは傘反転と NH 伸縮には大きいモード結合があることを示している。振動波動関数はこの谷線近傍で大きい値を持つと言えるが、VSCF 波動関数は座標軸に沿った関数しか表すことが出来ない。VCI 波動関数を見ると、谷線に沿って歪むことが分かる。一方、曲線座標における傘反転の軸は PES の谷線に近く、二つの極小点はほとんどS_2軸上にある。この為全波動関数の歪みは基準座標に比べて小さくなり、VSCF 波動関数でも良い近似となる。

表 1 に NH_3 分子の基準座標と曲線座標を用いた非調和振動解析結果を示した。従来の基準座標を用いた場合、強いモード結合により VSCF の振動数は傘反転で 50%以上の大きい誤差を生じる。本研究の曲線座標を用いる事で、誤差は 10%以内に収まった。他のモードの振動数は VSCF レベルでも 3%以内であり、曲線座標の有用性を示している。

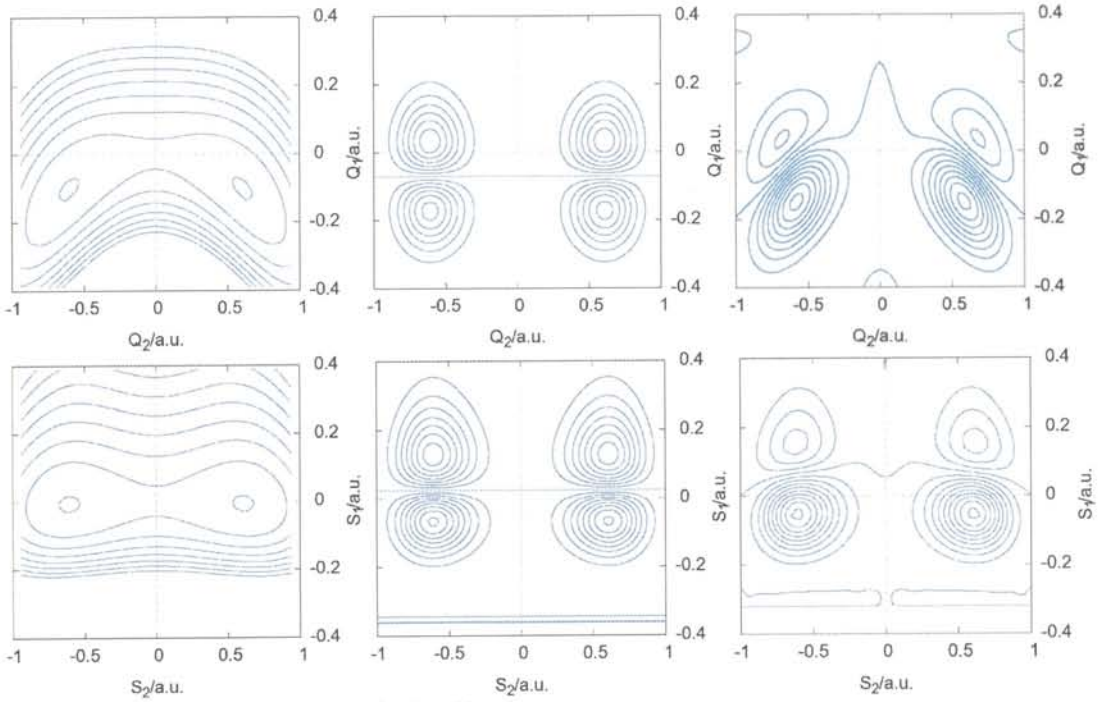


図 1　NH_3 分子の PES と振動波動関数

		実験	基準座標		曲線座標			
			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	58.1%	994.55	6.66%	961.11	3.08%
	v_2^-	968.12	1475.18	52.4%	1017.30	5.08%	985.29	1.77%
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1.32%	1649.04	1.40%	1624.04	-0.14%
	v_4^-	1627.37	1647.76	1.25%	1649.49	1.36%	1626.46	-0.06%
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	-3.86%	3371.16	1.05%	3337.29	0.04%
	v_1^-	3337.11	3207.36	-3.89%	3371.61	1.03%	3338.91	0.05%
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3.24%	3526.71	2.41%	3443.29	-0.01%
	v_3^-	3443.99	3555.15	3.23%	3527.16	2.41%	3444.52	0.02%

表 1.　NH_3 分子の振動数(cm^{-1})

目次

1 序論 2
2 理論 3
2-1 VSCF 法 3
2-2 曲線座標 4
2-2-1 ヘッセ行列の固有ベクトル 4
2-2-2 曲線座標の媒介変数表示 5
2-2-3 運動エネルギー演算子 6
2-2-4 体積要素 7
2-3 赤外スペクトル 8
3 プログラム 9
3-1 振動解析プログラムの概要 9
4 応用結果 11
4-1 アンモニア分子 11
4-1-1 ポテンシャル関数 11
4-1-2 アンモニア分子の基準座標と曲線座標 12
4-1-3 振動解析結果 14
4-1-4 赤外スペクトルシミュレーション 16
5 結論 17
6 参考文献 18
7 謝辞 19

１序論

分子の振動回転は分子構造や反応機構の重要な情報であり、化学の広い分野で活用されている。これらを理論的に解析・予測する為には、非調和性や多自由度を考慮した高精度な理論が必要である。近年、分子軌道法と類似した理論的枠組みを持つ VSCF [1] [2]法及び VSCF-CI [2] [3]法が非調和振動解析に広く用いられている。VSCF 法は振動モードを分割し、全波動関数を単モード波動関数の Hartree 積で近似する為振動自由度の増加に強いという利点を持つ。しかし、現代分子科学で重要な反転や内部回転に沿った多極小ポテンシャル曲面（PES）を扱う場合、振動モード間の結合が強く、VSCF 法で一般に用いられる基準座標を利用したモード分割では良い近似にならない。

基準座標に代わる変数を取る事で振動解析の精度が大きく変わる事は指摘されている [4]。内部座標やローカルモードを利用した方法も報告されている [5] [6]が、これらは適用可能な分子が限られてしまう。どの様な座標系が適切であるか、万能な座標系があるのかは明らかでない。また、モード結合は多様な為、一般論を展開する事はそれ自体が難しい。

本研究では、従来の基準座標ではなく VSCF 計算に適切な曲線座標を用いる事でこの問題を解決した。この曲線座標のとり方をポテンシャル関数の偏微分係数から決定する方法を開発し、一般的に利用可能にした。また、Fortran2000 により曲線座標を用いた VSCF-CI 計算及び振動回転スペクトルのシミュレーションを行うオブジェクト指向プログラムを開発した。

2理論

2-1 VSCF 法

VSCF 法では、振動の全波動関数Φ_{vib}を振動自由度数f個の単モード波動関数の Hartree 積で近似する。

$$|\Phi_{vib}\rangle \cong |\Phi_{VSCF}\rangle = \prod_{k=1}^{f} |\Phi_{k(Q_k)}\rangle \qquad (1)$$

振動の座標は一般に基準座標Q_kを用いる。分子のある構造（一般にはポテンシャル関数の一階偏微分係数が全てゼロである構造）を原点に取り、原点における分子のポテンシャル関数のヘッセ行列の固有ベクトルのうち、並進と回転以外の固有ベクトルを基準座標と定める。ヘッセ行列は(2)式で定められる。

$$H_{kl} = \frac{\partial^2 V}{\partial \rho_k \partial \rho_l}, \qquad \boldsymbol{\rho} = \left\{\sqrt{m_1}\Delta x_1, \sqrt{m_1}\Delta y_1, \sqrt{m_1}\Delta z_1, \dots, \sqrt{m_N}\Delta z_N\right\}, \qquad \Delta x_i = x_i - x_i^{(0)} \qquad (2),(3),(4)$$

ただし、Nとは原子数、x_iとはi番目の原子のx軸方向の位置、$x_i^{(0)}$とは原点におけるi番目の原子のx軸方向の位置である。振動と回転の相互作用を無視すると、VSCF 法で解くべき Schrödinger 方程式は次のようになる。

$$\left(-\frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f}\frac{\partial^2}{\partial {Q_k}^2} + V_{(Q_1,\dots,Q_f)}\right)\prod_{k=1}^{f}|\Phi_{k(Q_k)}\rangle = E\prod_{k=1}^{f}|\Phi_{k(Q_k)}\rangle \qquad (5)$$

ただし、$V_{(Q_1,\dots,Q_f)}$とはポテンシャル関数。今、あるモードQ_rに注目し、各単モード波動関数は規格化されているとして(5)式の両辺に$\prod_{k\neq r}^{f}\langle\Phi_{k(Q_k)}|$を乗じると次のようになる。

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial {Q_r}^2} + V_{eff(Q_r)}\right)|\Phi_{r(Q_r)}\rangle = \left(E - \sum_{k\neq r}^{f} KE_k\right)|\Phi_{r(Q_r)}\rangle, \qquad V_{eff(Q_r)} = \left(\prod_{k\neq r}^{f}\langle\Phi_{k(Q_k)}|\right)V_{(Q_1,\dots,Q_f)}\left(\prod_{k\neq r}^{f}|\Phi_{k(Q_k)}\rangle\right), \qquad KE_k = \left\langle\Phi_{k(Q_k)}\left|-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial {Q_k}^2}\right|\Phi_{k(Q_k)}\right\rangle \qquad (6),(7),(8)$$

KE_kは定数である。従って、式(6)の左辺の演算子である有効ハミルトニアンに対する一変数の固有値問題を解けばよい。この固有関数を得る計算を全てのモードで繰り返し、固有値が収束したところで全波動関数の近似解とする。この為、VSCF 計算量はfのオーダーである。この為、振動自由度の増加に強いという特徴を持つ。

2-2曲線座標

ポテンシャル関数$V_{(Q_1,\ldots,Q_f)}$の振動モード結合が大きい場合、全波動関数がモード分割されるという VSCF 法では良い近似にならない。そこで、本研究では基準座標ではなく基準座標を非線形変換した曲線座標を利用して振動モード結合を小さくする方法を考案した。

2-2-1ヘッセ行列の固有ベクトル

基準座標は、原点においてポテンシャル関数が次のようにテイラー展開出来るように定義されている。

$$V_{(Q_1,\ldots,Q_f)} = V_0 + \sum_{k=1}^{f} V_k Q_k + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{f} V_{kk} {Q_k}^2 + \frac{1}{6}\sum_{k,l,m=1}^{f} V_{klm} Q_k Q_l Q_m + \cdots \quad (9)$$

一般には$V_k = 0$であるように原点を取る。三次の項が無視できるような原点近傍においてはモード分割されている。三次の項が無視できないような点において、基準座標におけるポテンシャル関数のヘッセ行列は次のように書ける。

$$\mathrm{H} = \left\{\frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l}\right\} = \mathrm{H}^{(0)} + \sum_{m=1}^{f} \mathrm{H}_m^{(1)} Q_m + \cdots, \qquad \mathrm{H}^{(0)} = \mathrm{diag}(V_{kk}),$$

$$\left(\mathrm{H}_m^{(1)}\right)_{kl} = V_{klm} \quad (10),(11),(12)$$

故に、交差項の係数V_{klm}がゼロでない場合ヘッセ行列の非対角要素がゼロでなくなり、固有ベクトルの向きが変わる。

原点以外の点でも、その点におけるヘッセ行列の固有ベクトルを振動の座標軸に取れば、その点近傍において振動モードは分割される。そこで本研究では、原点でQ_k軸に一致し原点以外ではヘッセ行列の固有ベクトルに平行な座標軸を持つような座標系S_kで振動モードを分割する。

式(10)で定義されるヘッセ行列の固有ベクトルに平行なベクトル、つまり座標系S_kの基底ベクトルを求める。このベクトルを並べた行列をUとする。ポテンシャル関数が実関数であるので、行列Uはヘッセ行列を次のように対角行列に変換する。

$$\mathrm{U}^T\mathrm{H}\mathrm{U} = \mathrm{diag}(\lambda_1, \ldots, \lambda_f) \quad (13)$$

ヘッセ行列は式(10)のように原点近傍でテイラー展開できるのだから、行列Uも同様にテイラー展開可能である。原点においてS_kの座標軸は基準座標と一致するので、このテイラー展開は次のようになる。

$$\mathrm{U} = \mathrm{E} + \sum_{k=1}^{f} \mathrm{U}_k^{(1)} Q_k + \cdots \quad (14)$$

S_kの座標軸は直交するという条件から、次の様な関係が必要である。

$$\mathrm{U}^{\dagger}\mathrm{U} = \mathrm{E} + \sum_{k=1}^{f}\left(\left(\mathrm{U}_k^{(1)}\right)^T + \mathrm{U}_k^{(1)}\right)Q_k + \cdots \rightarrow \left(\mathrm{U}_k^{(1)}\right)_{lm} = -\left(\mathrm{U}_k^{(1)}\right)_{ml} \quad (l \neq m) \tag{15}$$

式(13)の左辺に式(10),(14)を代入すると次のようになる。

$$\mathrm{U}^{\dagger}\mathrm{H}\mathrm{U} = \mathrm{H}^{(0)} + \sum_{m=1}^{f}\left(\mathrm{H}_m^{(1)} + \mathrm{H}^{(0)}\mathrm{U}_m^{(1)} + \left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)^T\mathrm{H}^{(0)}\right)Q_m + \cdots \tag{16}$$

すると、式(16)の行列が対角である為に次の関係を得る。

$$\begin{aligned}&\left(\mathrm{H}_m^{(1)}\right)_{kl} + \left(\mathrm{H}^{(0)}\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl} + \left(\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)^T\mathrm{H}^{(0)}\right)_{kl} = 0 \quad (k \neq l)\\ &\rightarrow V_{klm} + V_{kk}\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl} + \left(\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)^T\right)_{kl}V_{ll} = 0 \quad (k \neq l)\\ &\rightarrow \left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl}(V_{ll} - V_{kk}) = V_{klm} \quad (k \neq l)\end{aligned} \tag{17}$$

縮重モードk, lについては式(17)を満たす事が出来ないので$\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl} = 0$とする。それ以外の場合基底ベクトルの成分の一部は次のように決定できる。

$$\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl} = \begin{cases}\dfrac{V_{klm}}{V_{ll} - V_{kk}} & (k \neq l \ and \ V_{kk} \neq V_{ll})\\ 0 & (k \neq l \ and \ V_{kk} = V_{ll})\end{cases} \tag{18}$$

行列$\mathrm{U}_m^{(1)}$の対角成分以外は、これで全て得られた。対角成分についてはこの時点で決定できない為、後に別の方法を用いて決定する。

2-2-2 曲線座標の媒介変数表示

座標系S_kの、座標系Q_lにおける基底ベクトルは次のように表すこともできる。

$$\mathrm{U} = \left\{\frac{\partial S_k}{\partial Q_l}\right\} \tag{19}$$

そこで、S_kを基準座標原点近傍でテイラー展開する。原点において基準座標に一致する事から次のようになる。

$$S_k = Q_k + \frac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{f} Z_{lm}^k Q_l Q_m + \cdots, \qquad Z_{lm}^k = Z_{ml}^k \tag{20),(21}$$

式(20)を式(19)に用いると、次の関係式が得られる。

$$\mathrm{U}=\left\{\frac{\partial S_k}{\partial Q_l}\right\}=\mathrm{E}+\sum_{m=1}^{f}\{Z_{lm}^{k}\}Q_m+\cdots\rightarrow Z_{lm}^{k}=\left(\mathrm{U}_m^{(1)}\right)_{kl} \quad (22)$$

すると、座標軸の直交を定める式(15)から次が分かる。

$$Z_{lm}^{k}=-Z_{km}^{l}\ (k\neq l) \quad (23)$$

この時、k,l,m全てが異なる場合を考えると、式(21)より次を得る。

$$Z_{lm}^{k}=-Z_{km}^{l}=-Z_{mk}^{l}=Z_{lk}^{m}=Z_{kl}^{m}=-Z_{ml}^{k}$$
$$\rightarrow Z_{lm}^{k}=0\ (k\neq l\ and\ l\neq m\ and\ m\neq k) \quad (24)$$

k,l,mのうち一組が等しい時、式(18)より次を得る。

$$Z_{ll}^{k}=-Z_{kl}^{l}=\begin{cases}\dfrac{V_{kll}}{V_{ll}-V_{kk}}\ (k\neq l\ and\ V_{kk}\neq V_{ll})\\ 0\ (k\neq l\ and\ V_{kk}=V_{ll})\end{cases} \quad (25)$$

2-2-3 運動エネルギー演算子

座標系を変換すると、運動エネルギー演算子も変換される。運動エネルギー演算子の変換は厳密に行わなければならない為、基準座標の媒介変数表示は厳密に決定する必要がある。式(20)を二次の展開で打ち切る事も出来るが、この表式は都合が悪い。これは、基準座標Q_kで表された関数をS_kで表す事が難しいからである。そこで、式(20)の逆変換の展開を二次で打ち切った媒介変数表示で表される曲線座標を用いる。

$$Q_k=S_k-\frac{1}{2}\sum_{l,m=1}^{f}Z_{lm}^{k}S_lS_m \quad (26)$$

基準座標における運動エネルギー演算子は、一般に次のように書ける。

$$\hat{T}=-\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f}\frac{\partial}{\partial Q_k}G_{kl(Q_1,\ldots,Q_f)}\frac{\partial}{\partial Q_l} \quad (27)$$

ただし、Gとは計量テンソルで、振動と回転の相互作用を無視する場合は単位行列である。振動回転相互作用を含めたWatsonのハミルトニアン[7]の場合、計量テンソルは基準座標の関数である。Watsonのハミルトニアンに本手法を適用する為に、(26)式を曲線座標に変換する。偏微分の連鎖則により、

$$\frac{\partial}{\partial Q_k}=\sum_{l=1}^{f}\frac{\partial S_l}{\partial Q_k}\frac{\partial}{\partial Q_l} \quad (28)$$

であるが、(27)式が演算子であることに注意すると次の式を得る。

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f}\frac{\partial}{\partial S_k}\left(\sum_{m,n=1}^{f}\frac{\partial S_k}{\partial Q_m}G_{kl}\frac{\partial S_l}{\partial Q_n}\right)\frac{\partial}{\partial S_l}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f}\frac{\partial}{\partial S_k}(\mathrm{U}^T\mathrm{GU})_{kl}\frac{\partial}{\partial S_l} \qquad (29)$$

Uの厳密な表式を得る為には、Uの逆行列を利用する。

$$\mathrm{U}^{-1} = \left\{\frac{\partial Q_k}{\partial S_l}\right\} = \mathrm{E} - \sum_{m=1}^{f}\{Z_{lm}^k\}S_m = \mathrm{E} - \sum_{m=1}^{f}\mathrm{U}_m^{(1)}S_m \equiv \mathrm{E} - \mathrm{U}^{(1)}$$

$$\rightarrow \mathrm{U} = \left(\mathrm{E} - \mathrm{U}^{(1)}\right)^{-1} = \mathrm{E} + \sum_{r=1}^{\infty}\left(\mathrm{U}^{(1)}\right)^r \qquad (30)$$

式(30)を用いれば、運動エネルギー演算子の変換に必要な行列$\mathrm{U}^T\mathrm{GU}$を得る事が出来る。

2-2-4 体積要素

座標系を変えると、体積要素も変化する。この為、基準座標における規格化条件に対して、曲線座標における規格化条件は次のようになる。

$$\int \Phi^*\Phi dQ_1,\ldots,dQ_f = \int \Phi^*\Phi|\mathrm{U}^{-1}|dS_1,\ldots,dS_f = 1 \qquad (31)$$

この行列式|U|を含んだ積分の厳密な計算は困難である。そこで、全波動関数を次の式で表されるΦ_Sに取り直す。

$$\Phi_S = |\mathrm{U}|^{-\frac{1}{2}}\Phi \qquad (32)$$

すると、波動関数Φ_Sに対しては基準座標と同じ規格化条件が得られる。この時、ハミルトニアンが次のように変換されることが知られている [8]。

$$\hat{H} = \hat{T} + V + \sum_{k,l=1}^{f}\left\{\frac{1}{8}\frac{\partial \ln|\mathrm{U}|}{\partial S_k}(\mathrm{U}^T\mathrm{GU})_{kl}\frac{\partial \ln|\mathrm{U}|}{\partial S_l} - \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial S_k}\left((\mathrm{U}^T\mathrm{GU})_{kl}\frac{\partial \ln|\mathrm{U}|}{\partial S_l}\right)\right\} \qquad (33)$$

すると、体積要素|U|が基準座標と比べて大きく異なると、この演算子の影響が大きくなる。そこで、原点近傍で|U|の変化を最小にする為に次を定める。

$$\left.\frac{\partial|\mathrm{U}|}{\partial S_k}\right|_0 = |\mathrm{U}|\mathrm{tr}\left(\mathrm{U}^{-1}\frac{\partial|\mathrm{U}|}{\partial S_k}\right)\Big|_0 = \mathrm{tr}\left(\mathrm{U}_k^{(1)}\right) = 0 \rightarrow Z_{kk}^k = -\sum_{l\neq k}^{f}Z_{lk}^l \qquad (34)$$

これにより、座標変換の媒介変数表示が決定できる。

2-3 赤外スペクトル

分子の振動と回転の波動関数Ψ_{jkv}を用いると、その分子が$\Psi_{j'k'v'}$へ遷移する時のモル吸光係数$\varepsilon(\omega)$は電気双極子近似すると次のように書ける。

$$\varepsilon(\omega) \cong \frac{\omega_{j'k'v',jkv} N_A \left|\langle \Psi_{j'k'v'} | \boldsymbol{\mu} | \Psi_{jkv} \rangle\right|^2}{3\epsilon_0 \hbar} \frac{\gamma_{coll}}{\left(\omega - \omega_{j'k'v',jkv}\right) + {\gamma_{coll}}^2} \tag{35}$$

ただし、$\omega_{j'k'v',jkv}$とは各状態のエネルギーの差$E_{jkv} - E_{j'k'v'}$と同じエネルギーを持つ光の角周波数。また、γ_{coll}とはスペクトルの衝突幅で、分子の大きさ、質量及び気体の圧力に依存する。また、$\boldsymbol{\mu}$とは分子の電気双極子モーメント。N_Aはアボガドロ定数、ϵ_0は真空の誘電率、$\hbar$はディラック定数。この分子のみから成る気体の赤外スペクトルをシミュレーションするには、各状態の精密な波動関数Ψ_{jkv}と、状態間の電気双極子モーメントの変化$\langle \Psi_{j'k'v'} | \boldsymbol{\mu} | \Psi_{jkv} \rangle$を計算する必要がある。

波動関数Ψ_{jkv}を計算する時にも、本研究の曲線座標は利点を持つ。基準座標における振動と回転のハミルトニアンは、Watsonのハミルトニアン [7]としてよく知られている。

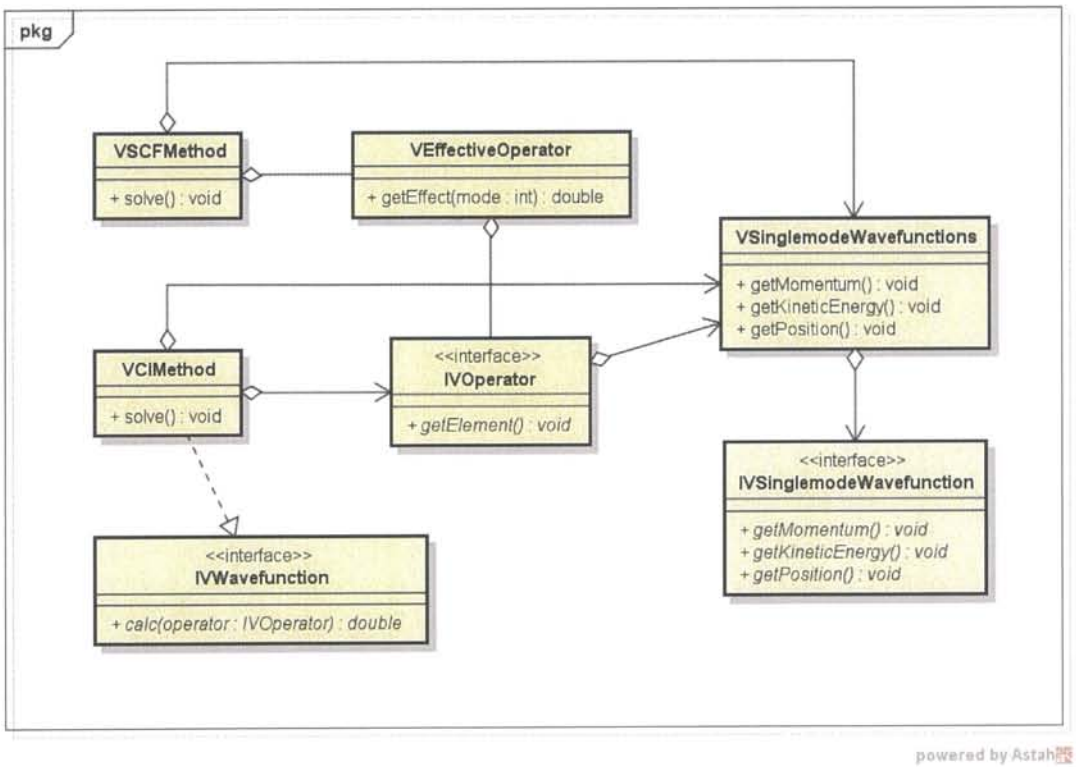
$$\begin{aligned} \hat{H} = &-\frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f} \frac{\partial}{\partial Q_k} G_{kl} \frac{\partial}{\partial Q_l} + V - \frac{1}{8}\mathrm{tr}(\mu) + \frac{1}{2}\sum_{a,b=x,y,z} \hat{J}_a \mu_{ab} \hat{J}_b \\ &+ \frac{1}{2}\sum_{a=x,y,z}\sum_{k=1}^{f} \left(\hat{J}_a G_{ak} \frac{\partial}{i\partial Q_k} + \frac{\partial}{i\partial Q_k} G_{ka} \hat{J}_a \right) \end{aligned} \tag{36}$$

ただし、μ_{ab}とは慣性モーメントの逆行列で、計量テンソルと同じである。G_{ak}は計量テンソルの振動と回転の要素である。慣性モーメントの基準座標におけるテイラー展開は既に知られており、これを曲線座標に変換する事は式(26)を用いれば容易である。基準座標における運動量演算子$\frac{\partial}{i\partial Q_k}$についても、運動エネルギー演算子を変換した時と同様に変換する事が出来る。このように、本研究の曲線座標を利用する事で精密な振動回転のハミルトニアンも直ちに用意することが出来る。

3 プログラム

3-1 振動解析プログラムの概要

本研究で開発したプログラムの主なクラス図は次のようである。



VSingleModeWaveFunction クラスは、VSCF 波動関数(単モード波動関数の Hartree 積)のクラスである。単モード波動関数をモード数だけ保有し、運動エネルギー演算子や位置演算子の期待値を計算する。

IVSingleModeWaveFunctions インターフェースは、基底関数展開された単モード波動関数のインターフェースである。DVR や調和振動子基底等、このインターフェースを実装する事で基底関数展開の方法は容易に拡張可能になっている。

VSCFMethod クラスは VSCF 法の解を求めるクラスである。VSingleModeWaveFunction のインスタンスを保有し、SCF サイクルで Schrödinger 方程式を解く度に単モード波動関数の基底関数展開係数を更新する。

IVOperator インターフェースは、演算子のインターフェースである。VSCF 波動関数から運動量演算子や位置演算子の行列を取得し、組み合わせて運動エネルギー演算子やポテンシャル関数の演算子を作る。ポテンシャル関数、運動エネルギー演算子はこのインターフェースを実装している。それ以外のユーザーが定義した新しい演算子も、このインターフェースを実装すれば利用できる為、容易に拡張可能にしている。

VEffectiveOperator クラスは、VSCF サイクルを行う際の有効ハミルトニアンを計算するクラスである。振動モードを指定すると、そのモードの有効ハミルトニアン行列を返す。

VCIMethod クラスは、VCI 波動関数のクラスである。VCI 法におけるハミルトニアン行列の対角化も行う。このクラスは IVWavefunction インターフェースを実装している。このインターフェースは、IVOperator を受け取りその演算子の行列形式を返す手続きを持っている。これを利用して電気双極子モーメントの積分値等を得て赤外スペクトルシミュレーションを行う事が出来る。また、IVWavefunction インターフェースを実装する事で CI 以外の高精度な振動波動関数を容易に実装、組み込むことが出来る。

4応用結果

4-1アンモニア分子

アンモニア分子は、傘反転に二極小を持つ分子である。傘反転の遷移状態を原点に基準座標を作る事で、二極小ポテンシャル曲面を考慮した振動解析を可能にした。しかし、この基準座標系では傘反転と NH 伸縮の振動モード結合が非常に強いことが分かっており、従来の VSCF 法では振動数が実験とほとんど一致しない。

4-1-1ポテンシャル関数

精密な振動解析を行う為に、対称性を利用して精密なポテンシャル関数の作成を行った。ポテンシャル関数は有限次多項式に最小二乗フィットした。

傘反転の遷移状態（D3h）を原点に基準座標を作ると、振動モードの対称性は、NH 伸縮$Q_1(\mathrm{A}_1')$、傘反転$Q_2(\mathrm{A}_2'')$、縮重伸縮$Q_{3a}, Q_{3b}(\mathrm{E}')$、縮重変角$Q_{4a}, Q_{4b}(\mathrm{E}')$である。ただし、$Q_{3a}, Q_{4a}$はある$\sigma_v$に対して対称なモードとする。対称操作$C_3$は縮重モード軸を 120° 回転させるので、これを簡潔に記述する為まず縮重モードは次のように極座標表示する。

$$\begin{cases} r_3\cos\theta_3 = Q_{3a} \\ r_3\sin\theta_3 = Q_{3b} \end{cases}, \quad \begin{cases} r_4\cos\theta_4 = Q_{4a} \\ r_4\sin\theta_4 = Q_{4b} \end{cases} \tag{37), (38}$$

ポテンシャル関数$V(\mathrm{A}_1')$を基準座標原点においてテイラー展開して式(37),(38)を用いると、ポテンシャル関数は次の式のようにフーリエ級数展開できる。

$$\begin{aligned} &V(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4) \\ &\quad = \sum_{k,l,m,n=0}^{\infty} \sum_{o,p=-\infty}^{\infty} {Q_1}^k {Q_2}^l {r_3}^{2m+o} {r_4}^{2n+p} \{a_{klmnop}\cos(o\theta_3 + p\theta_4) \\ &\quad + b_{klmnop}\sin(o\theta_3 + p\theta_4)\} \end{aligned} \tag{39}$$

各対称操作は振動モードを次の例のように変化させるが、ポテンシャル関数はこれに対し不変である。

$$\begin{aligned} &\mathrm{C}_3 V(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4) = V\left(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3 + \frac{2}{3}\pi, r_4, \theta_4 + \frac{2}{3}\pi\right), \\ &\mathrm{C}_2' V(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4) = V(Q_1, -Q_2, r_3, -\theta_3, r_4, -\theta_4), \\ &\sigma_h V(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4) = V(Q_1, -Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4), \\ &\sigma_v V(Q_1, Q_2, r_3, \theta_3, r_4, \theta_4) = V(Q_1, Q_2, r_3, -\theta_3, r_4, -\theta_4) \end{aligned} \tag{40), (41), (42), (43}$$

従って、係数a_{klmnop}, b_{klmnop}の一部は対称性から零と決まる。

$$\begin{aligned} &b_{klmnop} = 0, \\ &a_{klmnop} = 0 \ (if\ l = 2i+1, i \in \mathbb{Z}), \\ &a_{klmnop} = 0 \ (if\ o+p = 3i \pm 1, i \in \mathbb{Z}) \end{aligned} \tag{44), (45), (46}$$

ここから、一部のテイラー展開係数はゼロに決まる。更に、明らかにゼロではないテイラー

展開係数についても、対称性から制限がかかる。例えば、縮重モードに関する三階微分係数は次の様な関係をもつ。

$$\left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_{3a}\partial {Q_{3b}}^2}\right|_0 = -\left.\frac{\partial^3 V}{\partial {Q_{3a}}^3}\right|_0, \quad (47),$$

$$\left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_{3a}\partial {Q_{4a}}^2}\right|_0 = -\left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_{3a}\partial {Q_{4b}}^2}\right|_0 = -\left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_{3b}\partial Q_{4a}\partial Q_{4b}}\right|_0, \quad (48),$$

$$\left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_1\partial Q_{3a}\partial Q_{4a}}\right|_0 = \left.\frac{\partial^3 V}{\partial Q_1\partial Q_{3b}\partial Q_{4b}}\right|_0 \quad (49)$$

これにより、多項式フィットに必要な係数を大幅に減らす事が出来る。

4-1-2アンモニア分子の基準座標と曲線座標

NH_3 分子は傘反転に二つの極小を持つ。CCSD(T)/aug-cc-pvtz で構造最適化すると、安定状態の構造と遷移状態の構造は次の図 1 のようになる。

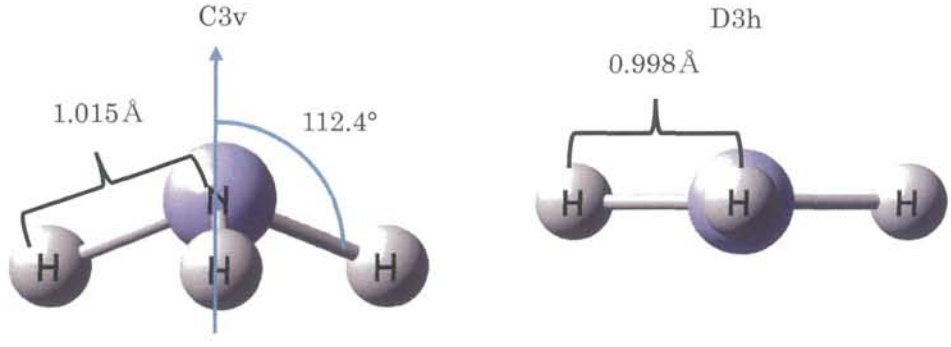


図 1.　CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算したアンモニア分子の(左)安定状態の構造と(右)遷移状態の構造

NH 結合長は遷移状態と安定構造でほとんど変化しない。この為、直感的には傘反転の変数として分子軸と NH 結合の成す角や NH 結合長を取れば良い事が分かる。実際にそのような変数を用いる事で高精度な振動解析を行う事が出来ると分かっているが [5] [6]、本研究の曲線座標はこれを経験的でなくポテンシャル関数から理論的に得る事が出来る。

遷移状態を原点に取った時の傘反転の基準座標Q_2及び NH 伸縮の基準座標Q_1の表す運動は、図 2 のようになる。基準座標は原子の直線的な運動を記述しており、傘反転の基準座標だけを変位させても安定構造にならない。また、傘反転が変位した先でも NH 伸縮の変位ベクトルは元の平面構造と平行な向きであり、NH 伸縮を表現できていないことが分かる。

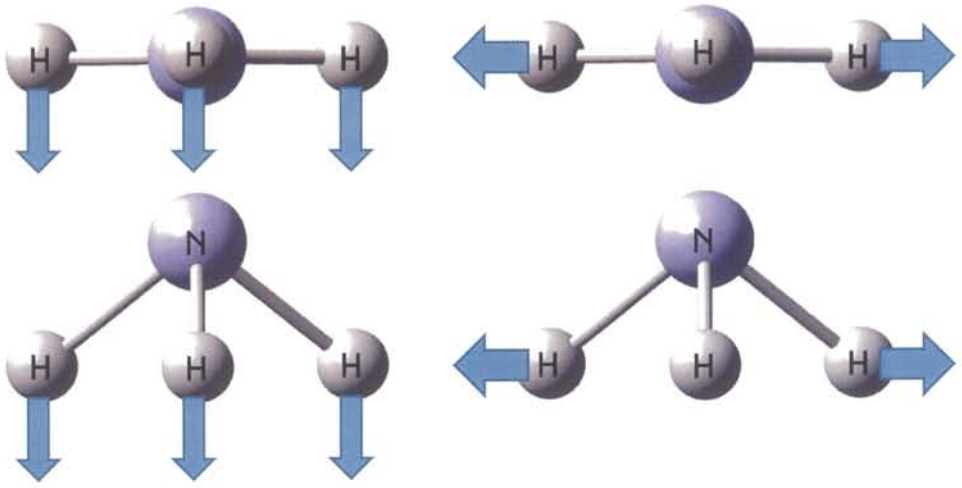


図 3.　CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算したアンモニア分子の（左）傘反転の基準座標が表す運動と（右）NH 伸縮の基準座標が表す運動

アンモニア分子の本研究の手法による曲線座標は、傘反転S_2と NH 伸縮S_1の二モードだけを見ると、次の式のようにパラメータ表示された。

$S_1 = Q_1 + 0.19 \times {Q_2}^2, \quad S_2 = Q_2 - 0.37 \times Q_1 Q_2$	(50),(51)

係数の単位は$\text{a.m.u.}^{-\frac{1}{2}}\,\text{Å}^{-1}$。この時、全微分は次のように表される。

$dS_1 = dQ_1 + 0.37 \times Q_2 dQ_2, \quad dS_2 = (1 - 0.37 \times Q_1) dQ_2 - 0.37 \times Q_2 dQ_1$	(52),(53)

すると、NH 伸縮の曲線座標が表す微小な運動dS_1は基準座標原点において基準座標の微小運動dQ_1と一致するが、傘反転Q_2方向に動くと傘反転の基準座標の微小運動dQ_2が混ざる。また、傘反転dS_2は傘反転Q_2方向に動くと伸縮の基準座標の微小運動dQ_1が混ざる。これらを図示すると、図 4 のようになる。これら運動は、直感的な傘反転と NH 伸縮の運動とも一致している。

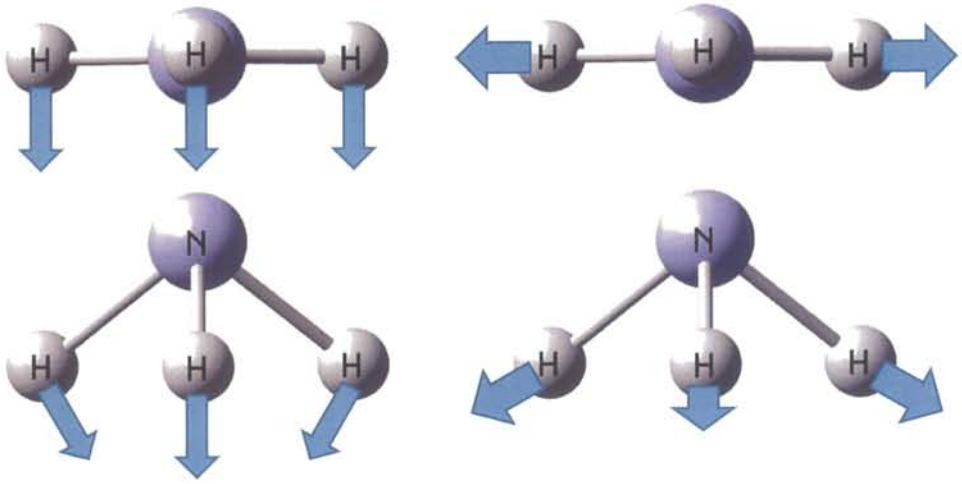


図 4.　CCSD(T)/aug-cc-pvtz で計算したアンモニア分子の（左）傘反転の曲線座標が表す運動と（右）NH 伸縮の曲線座標が表す運動

4-1-3 振動解析結果

図 5 に NH_3 分子の基準座標及び曲線座標における PES 及び VSCF と VSCF-CI の波動関数を示した。ハミルトニアンには Watson の振動ハミルトニアン [7]を用いた。VSCF 関数の単モード波動関数は DVR [9] [10] [11]を利用して基底関数展開した。座標の原点は傘反転の遷移状態に取った。基準座標におけるこれらの極小と遷移状態を結ぶ PES の谷線は傘反転と NH 伸縮平面上で大きく曲がっている。この為、傘反転と NH 伸縮には大きいモード結合があり、VSCF-CI 波動関数は PES の谷線に沿って歪む。VSCF 波動関数ではこの歪みを表現出来ない。

基準座標における NH 伸縮の第一励起状態の VSCF-CI 波動関数$\left|\Phi_{CI,Q}^{\nu_1^+}\right\rangle$は、次の式のように VSCF 波動関数の線形結合で表される。また、NH 伸縮の第一励起状態は縮重変角の二倍音と擬縮退している為、CI 波動関数に多く含まれる。ただし、ν_1^+の右上の添え字は傘反転の波動関数の対称性を表す。+は対称、-は反対称である事を示す。

$\left\|\Phi_{CI,Q}^{\nu_1^+}\right\rangle = 61\%\|\nu_1^+\rangle + 10\%(\|2\nu_{4a}^+\rangle + \|2\nu_{4b}^+\rangle) + 8\%\|\nu_2^+\rangle + \cdots$	(54)

一方、曲線座標における傘反転の軸は PES の谷線に近く、二つの極小点はほとんどS_2軸上にある。この為、VCI 波動関数の歪みは基準座標に比べて小さくなり、VSCF 波動関数でも良い近似となる。実際、曲線座標における VSCF-CI 波動関数$\left|\Phi_{CI,S}^{\nu_1^+}\right\rangle$は次のようになる。

$$\left|\Phi_{CI,S}^{v_1^+}\right\rangle = 79\%|v_1^+\rangle + 9\%(|2v_{4a}^+\rangle + |2v_{4b}^+\rangle) + \cdots + 0\%|v_2^+\rangle + \cdots \quad (55)$$

基準座標では 8%程含まれていた傘反転の基本振動の波動関数はほとんど含まれておらず、確かにモード結合が小さくなった。

表 1 に NH_3 分子の基準座標と曲線座標を用いた非調和振動解析結果を示した。従来の基準座標を用いた場合、強いモード結合により VSCF の振動数は傘反転で 50%以上の大きい誤差を生じる。本研究の曲線座標を用いる事で、誤差は 10%以内に収まった。他のモードの振動数は VSCF レベルでも 3%以内であり、曲線座標の有用性を示している。

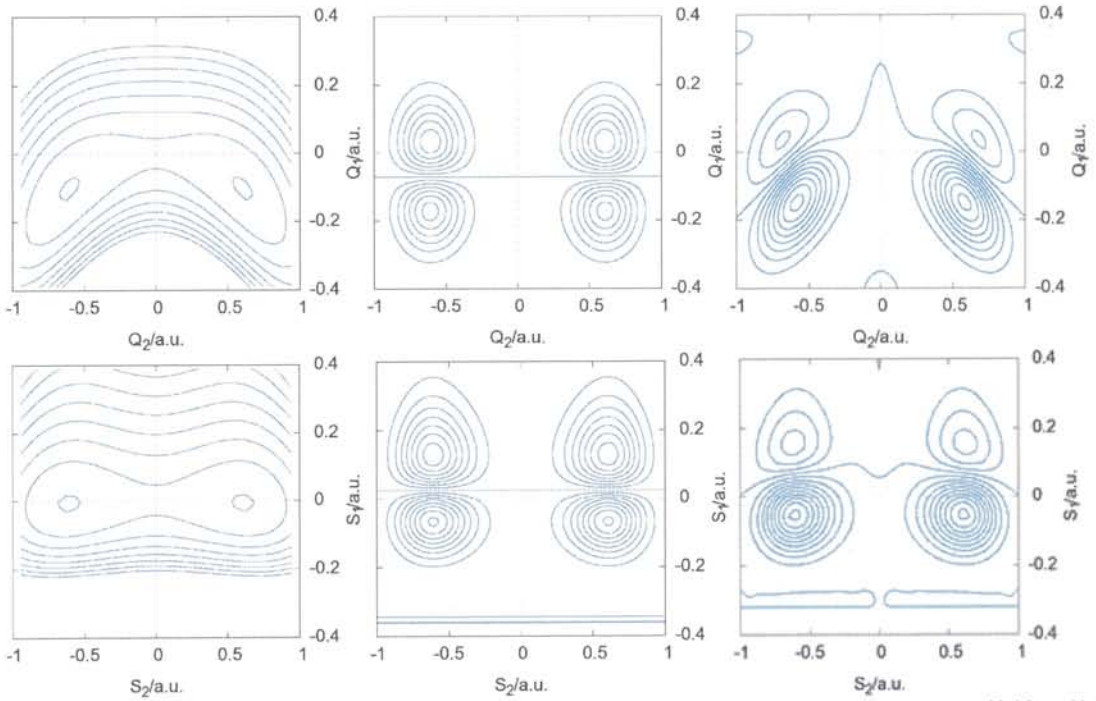


図 5. （上）左から、基準座標における NH 伸縮Q_1と傘反転Q_2の面上の PES 及び伸縮の基音振動の VSCF、VCI 波動関数。（下）左から、曲線座標における NH 伸縮S_1と傘反転S_2の面上の PES 及び伸縮の基音振動の VSCF、VCI 波動関数。

		実験	基準座標		曲線座標			
			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	58.1%	994.55	6.66%	961.11	3.08%
	v_2^-	968.12	1475.18	52.4%	1017.30	5.08%	985.29	1.77%
縮重変角	v_4^+	1626.28	1647.74	1.32%	1649.04	1.40%	1624.04	-0.14%
	v_4^-	1627.37	1647.76	1.25%	1649.49	1.36%	1626.46	-0.06%
伸縮	v_1^+	3336.08	3207.34	-3.86%	3371.16	1.05%	3337.29	0.04%
	v_1^-	3337.11	3207.36	-3.89%	3371.61	1.03%	3338.91	0.05%
縮重伸縮	v_3^+	3443.68	3555.13	3.24%	3526.71	2.41%	3443.29	-0.01%
	v_3^-	3443.99	3555.15	3.23%	3527.16	2.41%	3444.52	0.02%

表 1. NH_3 分子の振動数(cm^{-1})

4-1-4 赤外スペクトルシミュレーション

ハミルトニアンには Watson のハミルトニアンを用い、振動の VCI 波動関数と剛体回転子近似における回転の波動関数の Hartree 積の線形結合で全波動関数を表し、結合係数を変分的に決定した。

図 2 に NH3 分子の赤外スペクトル及びシミュレーションを示した。傘反転のピークの分裂を再現する事が出来た。振動回転相互作用を取り入れる事により、この傘反転$\nu_2^{\pm}$の吸収バンドの形状を再現する事が出来た。

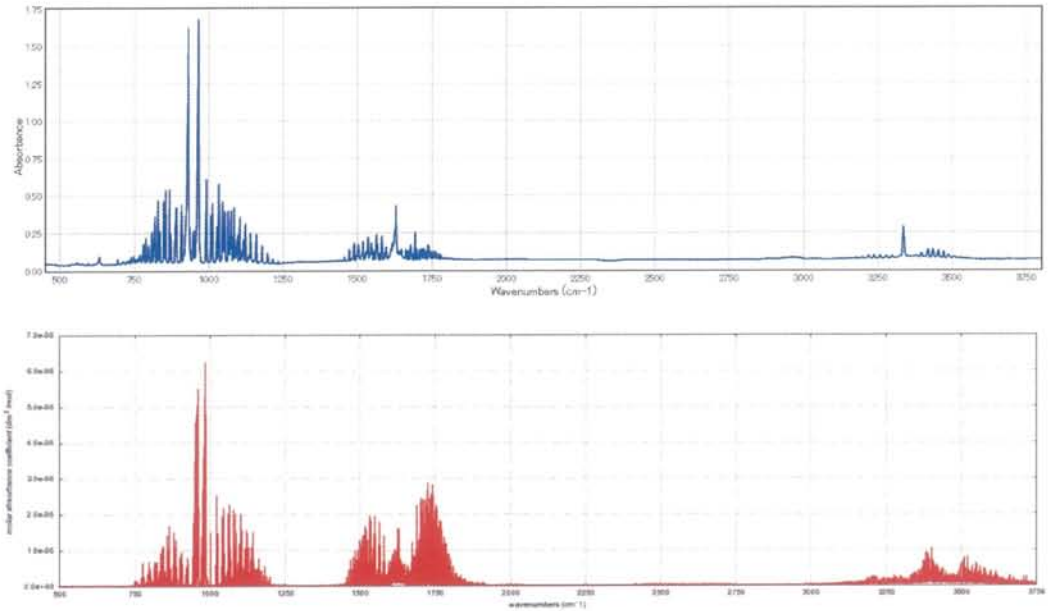


図 2. NH_3 の IR スペクトル。（上）実験 [12]（下）本研究。

５結論

座標軸がポテンシャル関数のヘッセ行列の固有ベクトルと平行であるような曲線座標を用いる事で、VSCF 法の精度を向上させた。

曲線座標を利用した非調和振動解析を行い、赤外スペクトルをシミュレーションするプログラムを開発した。

従来の基準座標と開発した曲線座標を用いて、二極小ポテンシャルを持つアンモニア分子の VSCF-CI 計算を行った。曲線座標を利用する事でアンモニア分子の振動数は VSCF レベルで実験とよく一致する事を示した。計算した VCI 波動関数を利用して振動回転の CI 波動関数を計算し、赤外スペクトルシミュレーションを行った。

6参考文献

[1] J. M. Bowman, "Self-consistent field energies and wavefunctions for coupled oscillators," J. Chem. Phys. 68, 608, 1978.

[2] Philip R. Bunker and Per Jensen, MOLECULAR SYMMETRY AND SPECTROSCOPY, ARC.CNRC.

[3] F. L. Tobin , J. M. Bowman, "An SCF-state interaction method for coupled oscillator systems," Chem. Phys. 47, 151 (1980).

[4] K. Yagi, M. Keceli , S. Hirata, "Direct vibrational self-consistent field method: Applications to H2O and H2CO," J. Chem. Phys. 137, 204118, 2012.

[5] N. C. Handy, S. Carter , S. M. Colwell, "The vibrational energy levels of ammonia," Mol. Phys. 96(4), 477, 1999.

[6] T. Rajamäki, A. M. , L. H. , "Vibrational energy levels for symmetric and asymmetric isotopomers of ammonia with an exact kinetic energy operator and new potential energy surfaces," J. Chem. Phys. 118 (14), 6358, 2003.

[7] J. K. G. Watson, "Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian," Mol. Phys. 15(5), 479, 1968.

[8] B. Podolsky, "Quantum-mechanically correct form of hamiltonian function for conservative systems," Phys. Rev. 32, 812, 1928.

[9] A. S. Dickinson , P. R. Certain, J. Chem. Phys. 49, 4209, 1968.

[10] D. O. Harris, G. G. Engerholm , W. D. Gwinn, J. Chem. Phys. 43, 1515, 1965.

[11] R. Meyer, J. Chem. Phys. 52, 2053, 1970.

[12] NIST, [オンライン]. Available: http://webbook.nist.gov/chemistry/.

7 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くのご指導・ご助言を下さいました指導教官である波田雅彦教授及び放送大学の橋本健朗教授、様々な場面でお世話になりました阿部穣里助教をはじめとする理論・計算化学研究室の方々に感謝致します。