

CSBI calculator マニュアル

2023.10.17 ver.1.0.0

Toru Sasaki (*Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan*)

目次

1. プログラムの概要
2. ダウンロードおよび起動
3. 入力例
4. 結果の見方
5. その他
 - i. ポテンシャルの関数形

1. プログラムの概要

これは小分子ーベンゼン系をはじめとする小分子ー扁平大分子系について、時間非依存 Schrödinger 方程式を解くことで分子間振動固有状態を計算するプログラムです。解析的なポテンシャル関数には Coupled-stretch-bend-internal-rotation (CSBI)モデルポテンシャルを用います。必要となる情報は以下の通りです。

- ・ 小分子の対称性、質量数および回転定数
 - ・ 大分子の質量数および回転定数
 - ・ 平衡分子間距離
 - ・ CSBI ポテンシャル関数(5. その他参照)に対応するポテンシャルパラメータの値
- これらの情報を用いて、エネルギー固有値、エネルギー固有ベクトルを計算します。

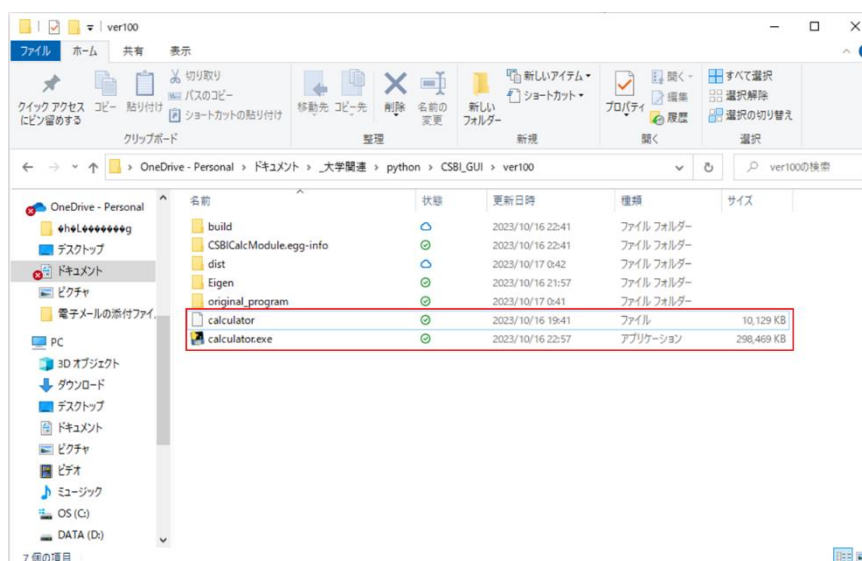
2. ダウンロードおよび起動

Windows

フォルダ中にある calculation.exe をダブルクリックするとプログラムが起動します。

Linux

calculator ファイルのあるフォルダの階層で `./calculator` を実行するとプログラムが起動します。



3. 入力例

ベンゼン-メタンを例にして説明します。図で入力されているポテンシャルパラメータはCCSD(T)計算へのフィットによって決定されたものです。用いた値はTab.参照。

1. 小分子の対称性を選択します。対称性に対応して回転定数 A , B , C のうち入力できるものが制限されます。

Coupled-Stretch-Bend-Internal-Rotation Model Calculator

Molecular Parameter | Matrix size and Potential parameter | Results

Molecular Parameter

Symmetry of Small Molecule

K
Dinfhd
Dinfhv
C2v
C3v_prolate
C3v_oblate
Td

cm-1
cm-1
cm-1

Large Molecule

Rotational Constants

B = cm-1
C = cm-1

Molecular Mass

m = Da

Molecular Complex

Intermolecular Distance

Re = Å

He: K
H2O: C_{2v}
H2: D_{∞d}
NH3: C_{3v}
HF: C_{∞v}
CH4: T_d

2. 回転定数, 質量数, 平衡分子間距離を入力します。入力単位は cm^{-1} と Å です。

Coupled-Stretch-Bend-Internal-Rotation Model Calculator

Molecular Parameter | Matrix size and Potential parameter | Results

Molecular Parameter

Symmetry of Small Molecule

Td

Small Molecule

Rotational Constants

A = cm-1
B = cm-1
C = cm-1

Molecular Mass

m = Da

Large Molecule

Rotational Constants

B = cm-1
C = cm-1

Molecular Mass

m = Da

Molecular Complex

Intermolecular Distance

Re = Å

H2O
H2
CH4
Re

3. 計算する Hamiltonian 行列の次元を決定します。次元が大きいほど厳密な値が得られますが計算コストが大きくなります。ベンゼン-メタンの場合は以下の値を使いました。

$$n_{0, \max} = 8, \quad n_{+, \max} = n_{-, \max} = 6, \quad j_{\max} = 7$$

m はこのモデル系でのよい量子数です。 j_{\max} より小さい正の値を入力してください。このプログラムでは1度の計算で1つの m のみについて計算します。複数の m についてのデータが欲しいときは複数回計算してください。ベンゼン-メタン系の場合は $m=0, 1, 2$ を計算しました。

4. 出力される固有ベクトルについての制限を入力します。何も入力しない、あるいは float 以外の文字が入力された場合はデフォルトで読み込まれます。
- Cutoff energy は基底状態からどこまで高いエネルギー準位まで表示するかを決めるパラメータです。デフォルト値は 100 cm⁻¹ です。
 - Cutoff coefficient はどこまで小さい固有ベクトルの係数を表示するかを決めるパラメータです。スペクトル計算などで固有ベクトルの全ての係数が必要になる場合は -1 を入力してください。実際に txt ファイルの中身を見て考察したい場合などは 0.1 など、0~1 までの値を入力してください。デフォルト値は -1 です。

5. ポテンシャルパラメータの展開項の項数を選択します。この入力によって右側の入力可能なボックスが変化します。

Coupled-Stretch-Bend-Internal-Rotation Model Calculator

Mat. size and Pot. param.

Matrix Size

$n_0 =$ 8
 $n_+ = n_- =$ 6
 $j =$ 7
 $m =$ 0

Eigen Vector Output

cutoff energy/cm-1: 100
 cutoff coefficient value: 0.1

Potential Expansion number

L.B. Internal rotation: 4
 m_{cpl} , Angular momentum coupling: 1
 R^n , R dependence of Angular term: 6

Potential Parameter

Stretch-Bend Parameter

$k_{zz} =$ 622.44 $\alpha =$ 1.4440 $k_{xx} =$ 145.14 $k_{yy} =$ -183.70

Internal rotation Parameter

k	1	2	2	3	3	3	4
L.B	0	0	0	2	0	2	0
0							
R							
R ^{1/2}							
Rho ^{1/2}							

Angular momentum Parameter

L.B	1	2	2	3	3	3	4
k	0	0	0	2	2	2	0
m_{cpl}	1	1	2	1	2	1	2
R0							
R-6							
R-8							
R-10							

入力可能領域が決まる

6. ポテンシャルパラメータを入力します。図では量子化学計算へのフィットから求められた値を入力していますが、任意の float 値を入力することができます。入力しなかった場合はゼロとして読み取ります。入力単位は cm^{-1} と \AA の組み合わせ単位です。

Coupled-Stretch-Bend-Internal-Rotation Model Calculator

Mat. size and Pot. param.

Matrix Size

$n_0 =$ 8
 $n_+ = n_- =$ 6
 $j =$ 7
 $m =$ 0

Eigen Vector Output

cutoff energy/cm-1: 100
 cutoff coefficient value: 0.1

Potential Expansion number

L.B. Internal rotation: 4
 m_{cpl} , Angular momentum coupling: 1
 R^n , R dependence of Angular term: 6

Potential Parameter

Stretch-Bend Parameter

$k_{zz} =$ 622.44 $\alpha =$ 1.4440 $k_{xx} =$ 145.14 $k_{yy} =$ -183.70

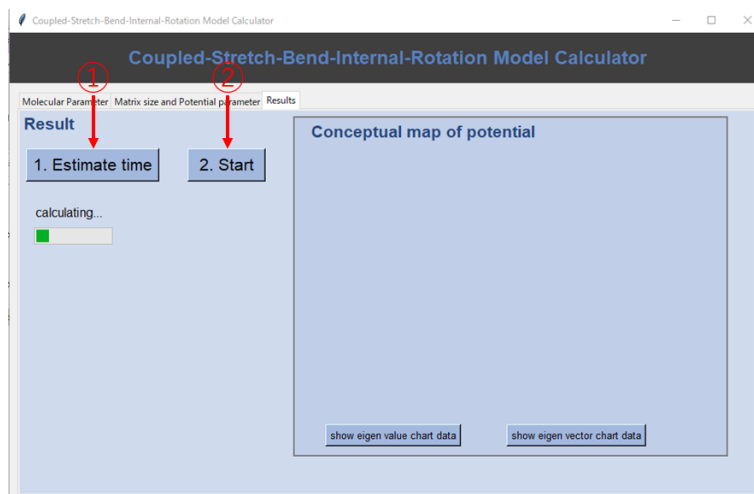
Internal rotation Parameter

k	1	2	2	3	3	3	4
L.B	0	0	0	2	0	2	0
0							
R							
R ^{1/2}							
Rho ^{1/2}							

Angular momentum Parameter

L.B	1	2	2	3	3	3	4
k	0	0	0	2	2	2	0
m_{cpl}	1	1	2	1	2	1	2
R0							
R-6							
R-8							
R-10							

7. 計算を開始します。まず 1. Estimate time を押し、次に 2. Start を押します。Estimate time を押すと、入力したパラメータ情報から得られるポテンシャル形状の情報と予想される計算時間が表示されます。Start を押すと対角化計算が開始されます。Estimate time を押しても計算が始まるわけではないですがタイマーはスタートするのはバグ仕様です。対角化計算中にタイマーが停止するのはバグ仕様です。



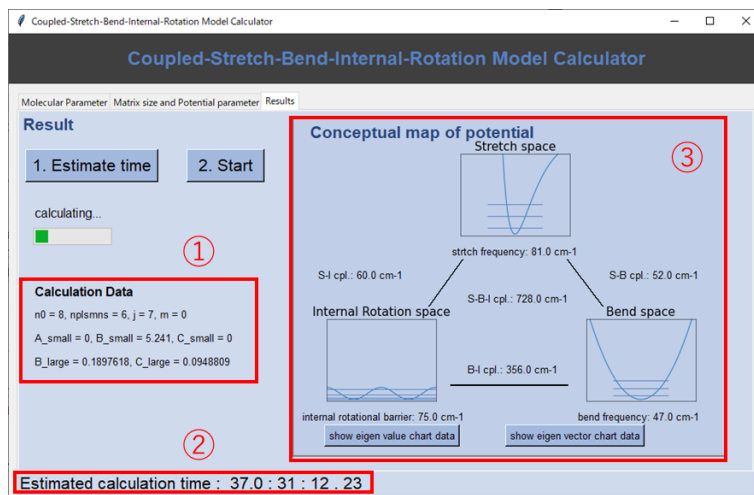
Tab. 例に用いた値の一覧

小分子の分子パラメータ		展開項数	
対称性	T_d	L_B	4
回転定数 B	5.241	m_{cpl}	1
質量数 m	16	R^n	6
大分子の分子パラメータ		ポテンシャルパラメータ	
回転定数 B	0.1897618	k_{zz}	622.44
回転定数 C	0.0948809	a	1.4440
質量数 m	78	k_{xx}	145.14
錯体のパラメータ		k_{xxz}	-183.70
分子間距離		V_{02}^3	-50.113
行列サイズ		$\partial_R V_{02}^3$	-191.57
$n_{0, \text{max}}$	8	$\partial_R^2 V_{02}^3$	322.19
$n_{+, \text{max}}, n_{-, \text{max}}$	6	$\partial_\rho^2 V_{02}^3$	42.15
j_{max}	7	V_{00}^4	2.8980
m	0	$\partial_R V_{00}^4$	11.360
固有ベクトル条件		$\partial_R^2 V_{00}^4$	0
Energy cutoff	100	$\partial_\rho^2 V_{00}^4$	-1.0367
Coeff. Cutoff	-1	V_{12}^3	477.34
		$V_{12}^3 R^{-6}$	-2173120

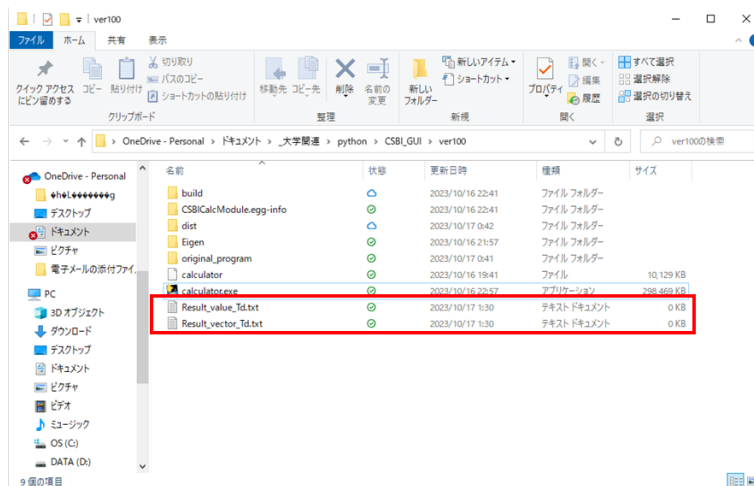
3. 結果の見方

Estimate time を押すと、入力したパラメータに基づいて①～③が表示されます。

- ① 計算に用いたパラメータです。
- ② $n_{0,\max}$, $n_{+, \max}$, $n_{-, \max}$, j_{\max} の値に基づいて、計算時間が予測されます。パラメータの値や PC 環境に大きく依存するため参考までに使ってください。
- ③ ポテンシャルパラメータから得られる分子運動の関係性です。stretch(伸縮運動), bend(変角運動), internal rotation(内部回転運動)の 3 つの運動についてそれらの特徴づける振動周波数および内部回転障壁が表示されます。さらに、それらの運動間のおおよそのカップリングの大きさも表示されます。表示される stretch の Morse ポテンシャルおよび bend の調和ポテンシャルは入力したパラメータから計算されたリアルな関数形です。Internal rotation space は回転定数から計算される自由回転エネルギー準位と障壁を表す cos 関数を示しています。



最も重要な結果である固有値と固有ベクトルは、txt ファイルとして exe ファイルと同じフォルダに保存されます。



Result value.txt

入力したパラメータと計算された固有値の一覧が出力されます。



Result vector.txt

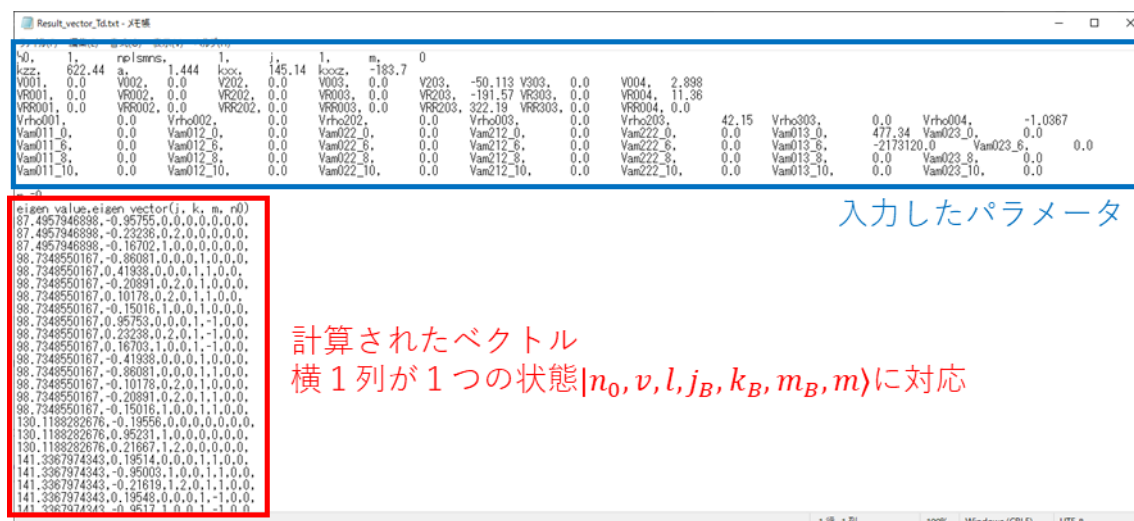
入力したパラメータと計算された固有ベクトルの一覧が出力されます。

下の 2 次元の表は横 1 列が固有ベクトルの 1 成分を表しており，同じ固有値の横列のベクトルを足し合わせたものが 1 つの固有ベクトルです，

それぞれの縦列は

固有値, 係数, ベクトルの成分($n_0, v, l, j_B, k_B, m_B, m$)

に対応しています. n_0 は 1 次元 stretch 振動の量子数, v, l は 2 次元 bend 振動の量子数, j_B , k_B , m_B は内部回転の量子数, m はよい量子数 $l+m_B$ を表しています.



5. その他

i. ポテンシャルの関数形

プラクティカルな問題として、ポテンシャルパラメータを決定するには、量子化学計算によるエネルギー点に対して解析関数をフィットする必要があります。そのためのために、プログラム中で定義されているポテンシャルを示します。

$C_{l,m}(\theta, \phi)$ は renormalized spherical harmonics です。

$$\begin{aligned}
 V(R, \rho, \omega_B) = & k_{zz}(1 - e^{-a(R-R_e)})^2 + k_{xx}\rho^2 + k_{xxz}\rho^2(1 - e^{-a(R-R_e)}) \\
 & + \sum_{L_B=1} \sum_{0 < K_B < L_B} V_{K_B}^{L_B} T_{0,K_B}^{L_B} \\
 & + \sum_{L_B=1} \sum_{0 < K_B < L_B} \partial_R V_{K_B}^{L_B} T_{0,K_B}^{L_B}(\omega_B)(R - R_e) \\
 & + \sum_{L_B=1} \sum_{0 < K_B < L_B} \partial_R^2 V_{K_B}^{L_B} T_{0,K_B}^{L_B}(\omega_B)(R - R_e)^2 \\
 & + \sum_{L_B=1} \sum_{0 < K_B < L_B} \partial_\rho^2 V_{K_B}^{L_B} T_{0,K_B}^{L_B}(\omega_B)\rho^2 \\
 & + \sum_{n=0,6,8,10} \sum_{L_B=1} \sum_{0 < K_B < L_B} V_{1,K_B}^{L_B} {}^{(n)} \left[T_{1,K_B}^{L_B}(\omega_B) C_{1,-1}\left(\arcsin \frac{\rho}{R}, 0\right) - T_{-1,K_B}^{L_B}(\omega_B) C_{1,1}\left(\arcsin \frac{\rho}{R}, 0\right) \right] R^{-n}
 \end{aligned}$$

ただし、 $T_{m,k}^j(\omega_B)$ は分子の対称性を考慮した回転行列の線形結合として定義しています。

$$\begin{aligned}
 T_{m,k}^j(\omega_B) &:= D_{m,k}^j(\omega_B) && \text{only even } k, \text{ for } D_{\infty d} \\
 T_{m,k}^j(\omega_B) &:= D_{m,k}^j(\omega_B) && \text{for } C_{\infty v} \\
 T_{m,k}^j(\omega_B) &:= D_{m,k}^j(\omega_B) - (-1)^k D_{m,-k}^j(\omega_B) && \text{only even } k, \text{ for } C_{2v} \\
 T_{m,k}^j(\omega_B) &:= \left[1 + 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{3}\right) \right] \{ D_{m,k}^j(\omega_B) - (-1)^k D_{m,-k}^j(\omega_B) \} && \text{only } k = 0, 3, 6, \dots, \text{ for } C_{3v} \\
 T_{m,2}^3(\omega_B) &:= D_{m,2}^3(\omega_B) - D_{m,-2}^3(\omega_B) && \text{for } T_d \\
 T_{m,0}^4(\omega_B) &:= \sqrt{14} D_{m,0}^4(\omega_B) - \sqrt{5} \{ D_{m,4}^4(\omega_B) + D_{m,-4}^4(\omega_B) \}
 \end{aligned}$$