

2E02

非調和ポテンシャルに対する振動座標の最適化

(イリノイ大学化学科) 八木清, 平田聡

Optimal vibrational coordinates for anharmonic potential

(University of Illinois at Urbana-Champaign) Kiyoshi Yagi and So Hirata

[序] 非調和振動状態計算は、厳密解を与える Full CI 計算を除き、座標系の取り方に依存する。現在、座標系には基準座標が最もよく用いられるが、基準座標が必ずしも厳密解への速やかな収束を与えない。基準座標は 2 次のモード間カップリングを消すが、非調和カップリングを小さくする保証はないからである。例えば、非局在化した基準座標より局在化座標の方が X-H 伸縮振動モード ($X = O, N, C$) の振動状態を良く記述できることが昔から知られている[1,2]。しかし、任意の系に対し最適な振動座標を求める方法はこれまでになかった。

本研究において、我々は vibrational SCF (VSCF) エネルギーを座標変換に対して最小化することで振動座標を求める新しい方法を開発した。この方法では、調和ポテンシャルにより相互作用する振動子に対して基準座標が得られ、一方、相互作用のない非調和振動子 (2 原子分子) の集合に対して各振動子に局在化した振動座標が得られる。すなわち、本方法は 2 つの極限において厳密解が容易に得られる座標系を与える。従って、一般の分子系でも良い座標系が得られることが期待できる。得られた座標を用いて vibrational CI (VCI) 計算を実施し、従来の基準座標に基づく計算よりも速やかに厳密解へと収束することを示す。

[方法] 振動回転相互作用を無視すると、振動ハミルトニアンは基準座標 \mathbf{Q} により以下の式で与えられる、

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + V(\mathbf{Q}), \quad (1)$$

但し f は自由度の数、 $V(\mathbf{Q})$ は Born-Oppenheimer ポテンシャルエネルギー曲面であり、平衡点の周りでのテイラー展開で表す。基準座標を変換し、新しい座標系を定義する、

$$\tilde{Q}_i = \sum_{s=1}^f U_{si} Q_s, \quad (2)$$

但し \mathbf{U} は直交行列である。得られた $\tilde{\mathbf{Q}}$ に対し、全波動関数を 1 座標関数の直積の形で表し、

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^f \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i), \quad (3)$$

変換行列と 1 座標関数を同時に最適化する。1 座標関数と VSCF エネルギーは、

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{Q}_i^2} + \left\langle \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \middle| V \middle| \prod_{j \neq i}^f \phi_{n_j}^{(j)} \right\rangle \right] \phi_{n_i}^{(i)} = \varepsilon_{n_i}^{(i)} \phi_{n_i}^{(i)}, \quad (4)$$

$$E_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} = \langle \Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} | \hat{H} | \Psi_{\mathbf{n}}^{\text{VSCF}} \rangle, \quad (5)$$

により与えられる。VSCF エネルギーは座標に依存するため、これを座標変換に対して最小化することで座標を最適化できる。変換行列に対するエネルギーの最小化は Jacobi sweep アルゴリズムにより数値的に実行できる。アルゴリズムの詳細は当日発表する。

得られた座標を用いて、振動状態計算を実行する。VSCF はあくまで平均場レベルであり、分光学的精度を得るには相関理論へ進む必要がある。本研究では VCI 計算を実行し、基準座標と最適化座標の比較を行った。以下では最適化座標に基づく VCI を oc-VCI と表記する。

[結果] 開発した方法を水 2 量体の分子内振動モードへ適用した。ポテンシャルエネルギー曲面は MP2/cc-pVDZ レベルで 4 次テイラー展開ポテンシャル関数を生成し、振動状態計算に用いた。図 1 に水素結合ドナー水分子の OH 伸縮振動モードを示す。基準座標は水分子の対称・逆対称伸縮振動となる。また、対称伸縮振動はアクセプター水分子が 5%ほど混ざり、非局在化している。一方、最適化座標はドナー水分子の OH 結合へ局在化する。これは OH 伸縮振動の強い非調和性を反映している。

表 1 に VCI 計算の結果を示す。VCI-(n) は量子数を n 個まで励起を許した VCI 計算である。基準座標と最適化座標による VCI-(8) は 0.1 cm^{-1} の精度で一致し、従って、benchmark 計算となる。表 1 から明らかなように、基準座標を用いた VCI-(1) は VCI-(8) と比較し大きな誤差を生じている。特に、OH 逆対称伸縮振動は誤差が大きく、 ν_5 と ν_6 の誤差はそれぞれ 54.0, 115.0 cm^{-1} である。一方、最適化座標を用いた oc-VCI-(1) は精度が格段に改善し、絶対平均誤差は 37.5 から 4.6 cm^{-1} まで減少した。oc-VCI-(1) の CI 次元は系の大きさに対して線形であるため、大規模な分子系に対して非常に有効な方法である。

[結論] 振動状態計算において、座標系をどのように選べば良いか、という古くからの大きな問題を解決した。VSCF エネルギーを最小化することで、座標は適切に局所化する。詳細は当日発表するが、座標が局所化することにより、ポテンシャルエネルギー曲面はコンパクトな形へ変換され、VSCF 波動関数が VCI 計算の良い出発点となる。そのため、座標を最適化することで、相関レベルの振動状態計算は厳密解へより速い収束を示す。座標を最適化することで、振動状態計算の適用範囲が大きく広がる。

[参考文献]

1. M. S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
2. B. R. Henry, *Acc. Chem. Res.* **10**, 207 (1977).

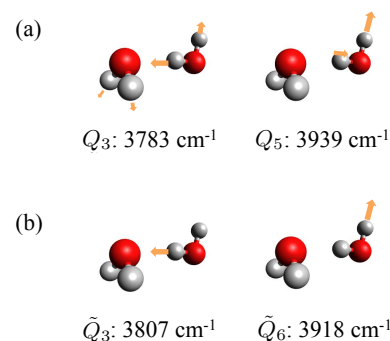


図 1. 水 2 量体の水素結合ドナー水分子の OH 伸縮振動モードと調和振動数。
(a) 基準座標と (b) 最適化座標。

表 1. VCI-(1), oc-VCI-(1), および VCI-(8) による水 2 量体の分子内振動モードに対する基本振動数 (cm^{-1})。括弧内に VCI-(8) からの誤差, MAD に絶対平均誤差を示す。

	VCI-(1)		oc-VCI-(1)		VCI-(8)
ν_1	1603.3	(6.6)	1602.3	(5.6)	1596.7
ν_2	1645.5	(5.7)	1644.6	(4.8)	1639.8
ν_3	3640.4	(21.1)	3621.7	(2.4)	3619.3
ν_4	3715.6	(22.7)	3695.1	(2.1)	3692.9
ν_5	3836.8	(54.0)	3788.4	(5.6)	3782.8
ν_6	3909.6	(115.0)	3801.5	(6.9)	3794.6
MAD	37.5		4.6		