

3P114

最適化振動座標に基づく振動擬縮退摂動論

(理研・杉田理論分子科学) ○八木清, 大滝大樹

Vibrational Quasi-degenerate Perturbation Theory with
Optimized Vibrational Coordinates

(RIKEN, Theoretical Molecular Science Lab.) ○ Kiyoshi Yagi, Hiroki Otaki

[序] 近年, 我々は振動座標を変分的に最適化する一般的な方法を提案した[1]. 最適化座標では, 基準座標よりも非調和ポテンシャルの座標間結合が小さいため, これを用いた振動状態計算は効率的である. これまでに, 最適化座標に基づく振動 CI 計算は CI 展開が速く収束することを示した[1]. 一方, 大きい分子に対する応用を目指すには, 振動 CI 法よりも計算コストが低い振動擬縮退摂動 (VQDPT) 法が有望である. 本研究では, 最適化座標に基づく VQDPT 法を開発し, 従来の基準座標に基づく VQDPT 法と比較しパフォーマンスが向上することを示す.

[方法] VQDPT 法は振動 SCF (VSCF) 解を出発点とし, 摂動的に振動モード間の相関効果を取り込む方法である[2]. VQDPT 法では, エネルギー的に擬縮退している配置により構成される P 空間と, その補空間である Q 空間に配置空間を分割する. P/Q 空間を構成する VSCF 配置をそれぞれ \mathbf{p}/\mathbf{q} とすると, 2 次の有効ハミルトニアンは以下のように与えられる,

$$\left(H_{\text{eff}}^{(2)}\right)_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{p}' \rangle + \sum_{\mathbf{q} \in Q} \left(\frac{1}{E_{\mathbf{p}}^{(0)} - E_{\mathbf{q}}^{(0)}} + \frac{1}{E_{\mathbf{p}'}^{(0)} - E_{\mathbf{q}}^{(0)}} \right) \frac{\langle \mathbf{p} | \hat{H} | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | \hat{H} | \mathbf{p}' \rangle}{2}, \quad (1)$$

ここで, \hat{H} は振動ハミルトニアン, $E_{\mathbf{p}}^{(0)}$ は配置 \mathbf{p} に対するゼロ次エネルギーである. 有効ハミルトニアン行列を対角化することで, VQDPT2 エネルギーが得られる.

VQDPT2 計算を有効に実行するためには, P 空間を適切に設計することが肝要である. 我々のアルゴリズムでは, VSCF 配置間の量子数差,

$$\lambda_{mn} = \sum_s |m_s - n_s|, \quad (2)$$

が配置間の相互作用の強さを表すことに着目し, 求めようとするターゲット配置 \mathbf{t} に対し,

$$A(\mathbf{t}, k) = \{ \mathbf{t}' | 1 \leq \lambda_{\mathbf{t}\mathbf{t}'} \leq k \}, \quad (3)$$

と定義される空間から擬縮退配置を選択する.

VQDPT2 法は基音の励起エネルギー計算に最も頻繁に用いられるが, 従来の方法では基音ごとに状態選択的に励起エネルギーが計算される. 状態選択的な方法は, 複数

の基音の VSCF 配置が強く混ざる場合に解が曖昧になるが、そのような状況は 2 次の結合項がゼロである基準座標ではほぼ起こらないため、これまで問題にならなかった。しかし、最適化座標では、2 次の結合項がゼロでないため、基音の VSCF 配置が強く混ざるケースが頻繁に起こる。例えば、水分子の最適化座標は 2 つのローカル OH 伸縮座標になるが、基音はそれらが強く混ざることで対称・逆対称伸縮振動状態を構成する。

そこで、本研究では以下のように P 空間構築のアルゴリズムを改良した。まず、各ターゲット配置 \mathbf{t}_i から従来のように P 空間 (P_i とする) を構築する。次に、 P_i が \mathbf{t}_i 以外のターゲット配置を含むかどうかを調べ、以下の条件

$$\mathbf{t}_j \in P_i \vee \mathbf{t}_i \in P_j, \quad (4)$$

を満たすならば P 空間を融合する、

$$P_{ij} = P_i \cup P_j. \quad (5)$$

この操作を繰り返し、元となる P_i に対する全てのターゲット配置を含み、それ以外のターゲット配置が含まれなくなるまで P 空間を拡張する、

$$P_{ij \dots k} = P_i \cup P_j \dots \cup P_k, \quad (6)$$

$$\mathbf{t}_i, \mathbf{t}_j, \dots, \mathbf{t}_k \in P_{ij \dots k}. \quad (7)$$

[結果] 開発した方法をエチレンと 1,3 ブタジエンに対し適用した。ポテンシャルには 4 次テイラー展開ポテンシャルを用いた。結果は右図に示す。最適化座標 (oc) に基づく VQDPT2 計算は、特に非調和性が大きい CH 伸縮振動に対し、基準座標 (nc) に基づく VQDPT2 計算よりも精度が改善されている。また、nc では 2, 3, 4MR 計算による収束が悪いが、oc ではスムーズな収束が得られた。

さらに、高精度なポテンシャルを用いることで、エチレンと 1,3 ブタジエンに対し、基本振動数を実験値と比較しそれぞれ絶対平均誤差 7.8, 7.2 cm^{-1} で求めることが出来た。

[参考文献]

1. K. Yagi, M. Keçeli, and S. Hirata, J. Chem. Phys. **137**, 204118 (2012); 分子科学討論会 2012, 講演 2E02.
2. K. Yagi, S. Hirata, and K. Hirao, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 1781 (2008).

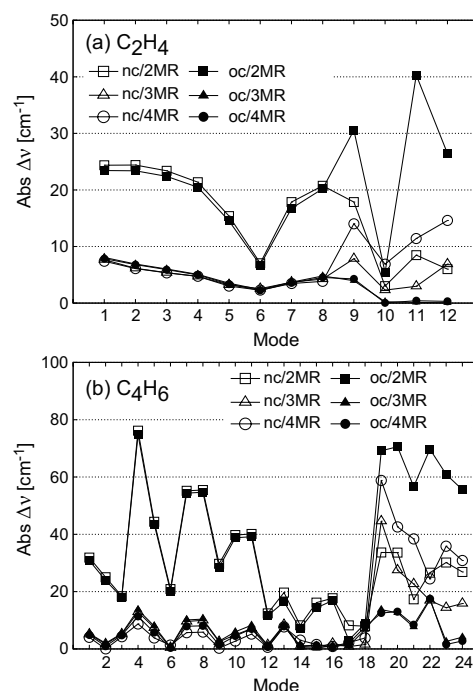


図. 基準座標(nc)および最適化座標(oc)に基づく VQDPT2 計算による C₂H₄ と C₄H₆ の基本振動数の VCI 計算からの絶対誤差. ポテンシャルは、4 次テイラー展開ポテンシャルの n 体項までを考慮した (n MR).