4P124

最適化振動座標に基づく分子振動理論の開発と応用

（理研・杉田理論分子科学）○八木清

Vibrational Structure Theory based on Optimized Coordinates

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

[序] 振動状態計算を効率的に実行する上で, 分子を記述する座標系の選択は極めて重要である．従来，振動状態計算には基準座標が広く用いられてきた．しかし，分子が大きく，複雑になると，基準座標は不自然な空間的拡がりを持ち，これが様々な問題を引き起こす．近年，我々は VSCF（vibrational self-consistent field）エネルギーを最小化することで振動座標を変分的に最適化する新しい方法，oc-VSCF（optimized coordinates VSCF）法を提案した[1]．最適化座標では，座標間の非調和結合が基準座標よりも小さくなるため，最適化座標を用いた振動状態計算はコストが大幅に削減される．これまでに，最適化座標に基づく VCI 法[1]と VQDPT 法[2]を開発した．本発表では，さらに Vibrational Coupled Cluster （VCC）法への拡張[3]を示す.

[oc-VSCF] この方法では，全波動関数を 1 座標関数の直積の形で表す,

$$\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}}(\tilde{\mathbf{Q}}) = \prod_{i=1}^{f} \phi_{n_i}^{(i)}(\tilde{Q}_i). \tag{1}$$

1 座標関数に対する変分的な最適解は VSCF 方程式,

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

で与えられ，そのエネルギーは,

$$E_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} = \left\langle \Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} \middle| \hat{H} \middle| \Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}} \right\rangle, \tag{3}$$

である．但し f は自由度の数，V はポテンシャルエネルギー曲面である．従来の VSCF 法では 1 座標関数 $\{\phi_{n_i}^{(i)}\}$ のみを最適化していたが，oc-VSCF 法では，さらに座標の変換行列 **U**,

$$\tilde{Q}_i = \sum_{s=1}^{f} U_{si} Q_s, \tag{4}$$

を変分パラメータに加え，これを変分的に最適化する．ここで，Q は参照とする任意の直交座標である（実際の計算には基準座標を用いる）.

oc-VSCF 法では，相互作用のない分子系に対し，座標は各分子に局在化する，という重要な性質を持つ．これは，相互作用のない系では，式(1)の振動波動関数は波動関

数が各分子に分割される局在化座標が最適となるためである．この性質は非局在化する傾向が強い基準座標とは対照的であり，次項で示すように，最適化座標が VCC 法と極めて相性が良いことの論拠である．

[oc-VCC] VCC 法では波動関数は次の形で表される，

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VCC}[n]}\right\rangle = \exp(T)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}}\right\rangle = \exp(T_1 + T_2 + \cdots T_n)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}}\right\rangle, \tag{5}$$

但し，T_m は m モード励起演算子である．さらなる詳細と一般解法は文献[4]に譲る．

VCC 法の特徴の一つはサイズに対し無矛盾となることである．例えば，相互作用のない A 分子と B 分子がある時，VCC 波動関数は，

$$\left|\Psi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VCC}}\right\rangle = \exp(T)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF}}\right\rangle = \exp(T_A)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF\text{-}A}}\right\rangle \exp(T_B)\left|\Phi_{\mathbf{n}}^{\mathrm{VSCF\text{-}B}}\right\rangle, \tag{6}$$

のように A 分子と B 分子の波動関数の直積となり，全エネルギーは正しく各分子のエネルギーの和となる．尚，VCI 法はこの性質を満たさない．

この性質は VCC 法が提案された当初から主張されてきたが，実はこの議論には穴があった．式(6)の分割形となるには，振動座標が各分子に局在化しなければならないが，実際の計算で用いられる基準座標がそうなる保障はないのである．これに対し，前述のように，最適化座標は相互作用のない分子系に対し，各分子に局在化した座標を与える．従って，最適化座標に基づく VCC（oc-VCC）法は，相互作用のない分子系に対し非常に良い記述となり，更に，分子間に弱い相互作用が働く場合でも，その優位性が期待される．

[応用計算：水 6 量体] 開発した方法を水 6 量体に応用した．水 6 量体の基準座標は 2, 3 個の水分子に渡り非局在化した振動モードが見られたが，oc-VSCF 計算により得られた最適化座標は，全ての分子内モード（OH 伸縮と HOH 変角）が各水分子に局在化した．これらの座標を用いた VCI 計算, VCC 計算の結果を図に示す．最適化座標を用いることで，特に VCC 法は約 2 桁も精度が向上した．

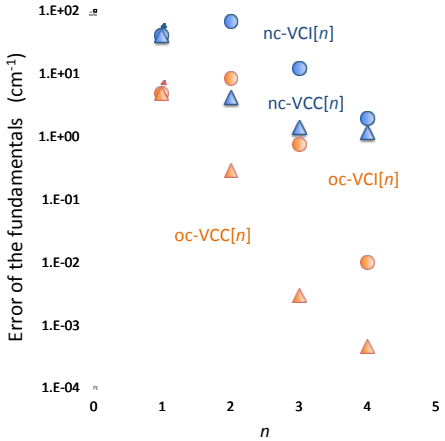

図. 異なる計算法による水 6 量体の基本振動数の絶対平均誤差．青：基準座標（nc）に基づく VCI 計算（◯）と VCC 計算（△）．橙：最適化座標（oc）に基づく VCI 計算（◯）と VCC 計算（△）．

[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, 2E02.
2. K. Yagi and H. Otaki, J. Chem. Phys. **140**, 084113 (2014); 分子科学討論会2013, 3P114.
3. B. Thomsen, K. Yagi, and O. Christiansen, J. Chem. Phys. **140**, 154102 (2014).
4. O. Christiansen, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 6672-6687 (2012).