

## 強い振動モード結合がある系における VSCF-CI 計算手法

(首都大学東京 理工学研究科<sup>1</sup>, 放送大学<sup>2</sup>) ○岩瀬 響<sup>1</sup>, 橋本 健朗<sup>1,2</sup>

## VSCF-CI calculations of strongly coupled systems

(Tokyo Metropolitan University<sup>1</sup>, The Open University of Japan<sup>2</sup>) ○HibikiIwase<sup>1</sup>, Kenro Hashimoto<sup>1,2</sup>

**【序】**近年、VSCF[1]、VSCF-CI[2]及びVQDPT2法[3]が非調和振動解析に広く用いられている。これら方法では一般に基準座標を利用して振動モードを分割する。しかし、基準座標系において振動モードが強く結合する分子では、モード分割が十分に行えない。この為、CI計算では多くの配置関数を取らなければ精密な振動数やIR強度の計算は困難である。また、VSCFが良い近似である事を前提としている為QDPT2では精度が不足する。本研究では、基準座標を曲線座標に変換する事でモード結合を小さくし、VSCF波動関数を精密化する方法を開発した。

**【方法】**基準座標 $Q_k$ は、分子振動のポテンシャル関数 $V(Q_1, \dots, Q_f)$ のヘッセ行列 $H(V)$ が基準座標原点において対角であるように定義される。また、一般に基準座標原点におけるポテンシャル関数の勾配がゼロであるように定める。

$$H_{kl}(V)|_0 = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial Q_k \partial Q_l} + \sum_{m=1}^f \Gamma_{kl}^m \frac{\partial V}{\partial Q_m} \right) \Big|_0 = V_{kk} \delta_{kl} \quad (1)$$

ここで、 $f$ は振動自由度数、 $\Gamma_{kl}^m$ とはクリストッフエル記号、 $V_{kk}$ はポテンシャル関数の原点における振動モード $Q_k$ の二階偏微分係数である。本研究では、(2)式のように、基準座標の二次媒介変数表示される曲線座標 $S_k$ を導入する。この曲線座標を $S_k$ の一次が無視できない原点近傍で直交座標であり、ヘッセ行列 $H(V)$ を対角化するように定義すると、媒介変数表示のパラメータ $Z_{lm}^k$ は(3)式で表される。この曲線座標 $S_k$ は基準座標よりポテンシャル関数のモード結合が小さくなるので、モード分割近似の精度が向上する。また、パラメータ $Z_{kk}^k$ を(4)のように定める事で、Podolsky trick[4]を用いる際の擬ポテンシャル項が部分的に簡単になる。

$$Q_k = S_k + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^f Z_{ll}^k S_l^2 - \sum_{l=1}^f Z_{kk}^l S_k S_l \quad (2)$$

$$Z_{ll}^k = \begin{cases} 0 & (V_{kk} = V_{ll}) \\ \frac{V_{kll}}{V_{kk} - V_{ll}} & (else) \end{cases}, Z_{kk}^k = \sum_{l \neq k}^f Z_{ll}^k \quad (3), (4)$$

**【結果】**図1に $H_3O^+$ 分子の座標変換前後のポテンシャル曲面(PES)及びVSCFとVCIの波動関数を示した。ポテンシャル関数はCCSD(T)/aug-cc-pvqzで計算して七次多項式に最小二乗フィットした。振動のハミルトニアンにはWatsonハミルトニアン[5]を用いた。座標原点は傘反転振動の遷移状態とした。OH伸縮 $S_1$ と縮重伸縮モード $S_3$ は擬縮重しているとみなし、 $Z_{11}^3 = Z_{33}^1 = 0$ とした。VSCFの単モード波動関数はDVR[6]を用いた。

$H_3O^+$ 分子は傘反転に二つの極小を持ち、基準座標系においてはこの二つの極小を結ぶPESの谷線は $Q_1, Q_2$ 面上で大きく曲がっている。この為にOH伸縮と傘反転に大きいモード結合があり、VSCF-CI波動関数はVSCF波動関数に比べ谷線に沿って大きく歪む。一方、曲線座標における傘反転の軸 $S_2$ は基準座標におけるPESの谷線に近づき、二つの極小点がほとんど $S_2$ 軸上に乗る。この為VCI波動関数の歪みは小さくなり、VSCFでも良い近似となる。基準座標における基底状態のVSCF-CI波動関数に含まれるVSCFの基底状態は95%であるが、曲線座標においてはVSCFの基底状態で99%VSCF-CIの基底状態が表される。

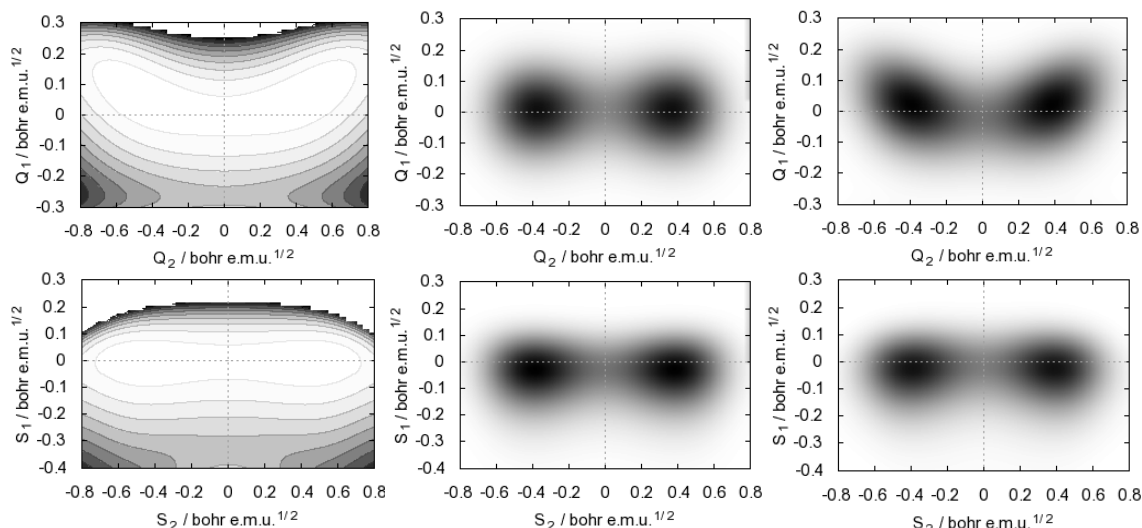


図1. (上) 左から、基準座標における OH 伸縮 $Q_1$ と傘反転 $Q_2$ の面上の PES 及び基底状態の VSCF、VSCF-CI 波動関数。(下) 左から、曲線座標における OH 伸縮 $S_1$ と傘反転 $S_2$ の面上の PES 及び伸縮の基底状態の VSCF、VSCF-CI 波動関数。

$H_3O^+$ 分子の曲線座標系と基準座標系を用いた VSCF 及び VCI の振動数の計算結果を表 1 に示した。基準座標を用いると VSCF 波動関数の精度が悪い為、VQDPT2 で計算した傘反転のトンネル分裂幅が VSCF よりも悪くなった。一方、曲線座標では VSCF 波動関数の精度が向上し、VQDPT2 の振動数が著しく改善された。傘反転のトンネル分裂幅は実験と非常に良く一致した。他の基音や倍音振動数の誤差の原因は、ポテンシャル関数を有限次多項式にフィットしている為と考えられる。

	実験	基準座標			曲線座標			
		VSCF	VQDPT2	VSCF-CI	VSCF	VQDPT2	VSCF-CI	
トンネル分裂	56	69	83	62	68	61	60	
傘反転	$v_2^+$	526	737	623	595	613	598	598
	$v_2^-$	954	1206	1076	1006	1042	1002	999
縮重変角	$v_4^+$	1626	1615	1612	1592	1608	1592	1590
伸縮	$v_1^+$	3390	3522	3485	3436	3601	3464	3439
	$v_1^-$	3491	3591	3561	3485	3669	3519	3474
縮重伸縮	$v_3^+$	3519	3741	3513	3547	3766	3574	3556

表 1.  $H_3O^+$ 分子の振動数( $cm^{-1}$ )

$H_3O^+$ 分子の伸縮の吸収スペクトルを図 2 に示した。シミュレーションには曲線座標の VSCF-CI 波動関数を利用した。振動回転のコリオリ結合は無視した。スペクトルの形状は実験とよく一致した。吸収の相対強度のずれは、コリオリ結合を無視した事や電気双極子モーメントの精度の悪さによると考えられる。当日は、スペクトルの帰属及び大域的な IR スペクトルシミュレーション結果も報告する。

【参考文献】 [1]Stuart Carter, Susan J. Culik, Joel M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **107**(24), 22 (1997) [2]J. M. Bowman, K. Christoffel, F. Tobin, *J. Phys. Chem.* **83**(8), 1979 [3]K. Yagi, H. Otaki, *J. Chem. Phys.* **140**, 2014 [4]B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812(1928) [5]James K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**(5), 479 (1968) [6]D. O. Harris, G. G. Engerholm, and W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **43**, 1515 (1965) [7]M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 554(1983)

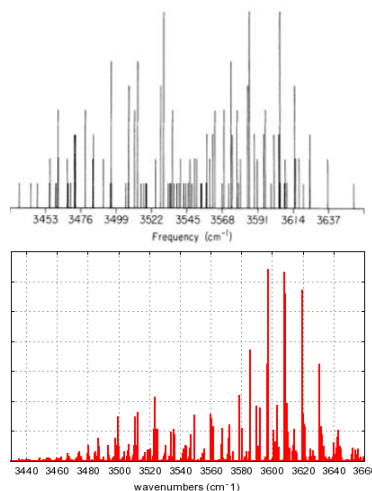


図2.  $H_3O^+$ 分子の IR スペクトル。(上) 実験[7]及び(下) シミュレーション。