

## TRF-NOMO/GCM 法の開発と応用

(早大理工<sup>1</sup>, 東大院理<sup>2</sup>) 西澤宏晃<sup>1</sup>, 袖山慶太郎<sup>2</sup>, 中井浩巳<sup>1</sup>

## 【緒言】

当研究室では、電子と原子核の波動関数を同時に決定することのできる *ab initio* nuclear orbital plus molecular orbital (NOMO) 法 [1–5] の開発を行ってきた。*Ab initio* NOMO 法では、原子核の基底関数を Gauss 関数で表現しているため、並進・回転を記述することが困難であった。そこで、その両方を分離する translation- and rotation-free (TRF)-NOMO 法の開発を行い、精度の向上に成功した [5]。

1998 年に重田ら [6] は、多体効果を取り込むことを目的として generator coordinate method(GCM) を non-BO 理論に適用し、水分子の振動励起状態に適用した。GCM では基底関数中心を複数配置し、それらの相互作用を考慮した解を得ることができる。昨年の分子構造総合討論会では GCM を TRF-NOMO 法に適用した TRF-NOMO/GCM 法により、マロンアルデヒド分子のプロトン・トンネリングを表現することを報告した。しかし、回転の寄与を対角項のみから取り除くなどいくつかの近似を導入しており、計算精度上の問題が指摘されていた。そこで、本研究では理論的に厳密な取り扱いを目指し、精度の向上を図った。

## 【理論】

NOMO/GCM の波動関数  $\Psi$  は、ある配置  $\alpha$  に対する NOMO 波動関数  $\Phi(\alpha)$  の線形結合

$$\Psi^{\text{GCM}} = \sum_{\alpha} C(\alpha)\Phi(\alpha) \quad (1)$$

で表される。ここで、展開係数  $C(\alpha)$  は変分条件により決定される。

昨年の分子構造総合討論会では、回転は Fig. 1(a) のように対角項のみ考慮されており、その演算子は

$$T_R^{\text{GCM}} = \sum_r \sum_{\alpha} C(\alpha)^2 \frac{(L_{\alpha,r})^2}{2I_{\alpha,r}} \quad (2)$$

のようになる。 $I_{\alpha,r}$ ,  $L_{\alpha,r}$  はそれぞれ構造  $\alpha$  の慣性モーメントと角運動量演算子である。しかし本来は、Fig. 1(b) のように非対角項まで考慮する必要がある。また慣性モーメントは各構造の値でなく、GCM 波動関数 (1) で表される平均構造に対する値を用いなければならない。すなわち、原子 A の平均位置  $x_{\text{GCM},A}^0 = (x_{\text{GCM},A}^0, y_{\text{GCM},A}^0, z_{\text{GCM},A}^0)$  は以下のように求める必要がある。

$$\begin{aligned} x_{\text{GCM},A}^0 &= \langle \Psi^{\text{GCM}} | \hat{x}_A | \Psi^{\text{GCM}} \rangle \\ &= \sum_{\alpha,\beta} C(\alpha)C(\beta) \langle \Phi(\alpha) | \hat{x}_A | \Phi(\beta) \rangle \end{aligned} \quad (3)$$

さらに、慣性モーメントと角運動量演算子は次のように表される。

$$I_x^{\text{GCM}} = \sum_A m_A \left( (y_{\text{GCM},A}^0)^2 + (z_{\text{GCM},A}^0)^2 \right) \quad (4)$$

$$\hat{L}_{x,A}^{\text{GCM}} = -i \left( y_{\text{GCM},A}^0 \frac{\partial}{\partial z} - z_{\text{GCM},A}^0 \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5)$$

ここで、 $m_A$  は原子 A の質量である。これらを用いて、回転運動のハミルトニアン（ゼロ次近似）は

$$\hat{T}_R^{\text{GCM}} = \sum_r \frac{1}{2I_r^{\text{GCM}}} \left( \sum_A (\hat{L}_{r,A}^{\text{GCM}})^2 + 2 \sum_{A<B} \hat{L}_{r,A}^{\text{GCM}} \cdot \hat{L}_{r,B}^{\text{GCM}} \right) \quad (6)$$

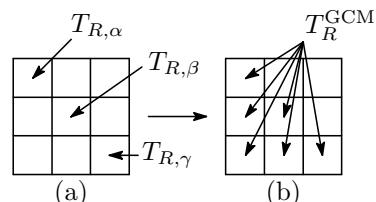


Fig. 1. GCM Hamiltonian

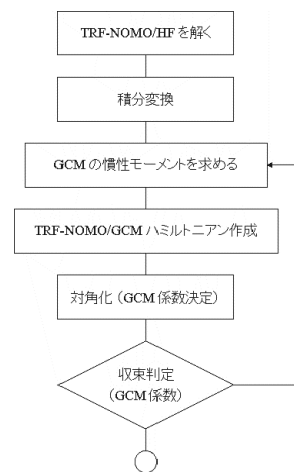


Fig. 2. Procedure of GCM calculation.

となる。GCMにおける慣性モーメントと角運動量演算子はGCM係数 $C(\alpha)$ に依存しているため、Fig. 2に示すような手続きで $C(\alpha)$ は反復的に求めなければならない。

### 【結果と考察】

フッ化水素 (FH) 分子に対して、TRF-NOMO/HF 波動関数を参照とする TRF-NOMO/GCM 計算を適用した。計算には、TRF-NOMO/HF によって最適化計算を行った構造を平衡構造とし、原子間距離を  $-0.42 \text{ \AA}$  から  $0.42 \text{ \AA}$  まで  $0.03 \text{ \AA}$  おきに伸縮させた 29 構造を用いた。電子の基底関数は cc-pVTZ、核の基底関数は primitive 5s5p5d である。GCM 計算に用いた構造数と全エネルギーとの関係を Fig. 3 に示す。下から順に基底・第 1 励起・第 2 励起状態である。この結果から、GCM 計算に用いる構造数を増加させていくと、全エネルギーが減少し収束していくことがわかる。さらに基底状態だけでなく、励起状態も同じ振る舞いをしていることがわかる。Table 1 には各構造数における全エネルギーと、従来開発されている TRC-NOMO/CIS の結果を示してある。括弧の中には励起エネルギーを  $\text{cm}^{-1}$  単位で示しており、これは振動励起エネルギーである。また、MO/HF としては調和振動子近似

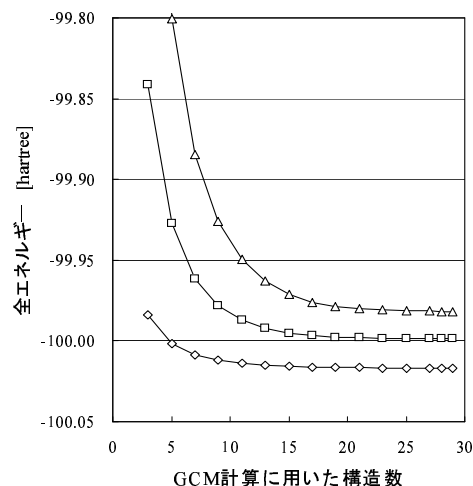


Fig. 3. Coordinate dependence of total energy of FH.

により見積もった振動数と、倍音としてこれを 2 倍したものを示している。構造数を増加させることで振動励起エネルギーも収束していることがわかる。TRF-NOMO/GCM で得られた振動数と実験値とを比較すると、非調和性も考慮され第 1 励起、第 2 励起状態ともにより一致を示している。また、TRC-NOMO/CIS と比べても少ない配置数で精度よく振動数が得られている。

Table 1. Total energy of FH molecule obtained by TRC-NOMO/HF, TRC-NOMO/CIS, and TRF-NOMO/GCM [in hartree].

	Configuration	Ground	1st.Excited	[ $\text{cm}^{-1}$ ]	2nd.Excited	[ $\text{cm}^{-1}$ ]
TRC-NOMO/HF	1	-99.023178	-	-	-	-
TRC-NOMO/CIS	323	-	-98.999440	(5209.8)	-98.981256	(9200.8)
TRF-NOMO/HF	1	-99.934046	-	-	-	-
TRF-NOMO/GCM	11	-100.013794	-99.987096	(5859.5)	-99.949459	(14119.8)
	17	-100.016130	-99.996769	(4249.2)	-99.975982	(8811.6)
	23	-100.016614	-99.998219	(4037.4)	-99.980977	(7821.6)
	29	-100.016647	-99.998322	(4022.0)	-99.981628	(7685.8)
MO/HF				(4138.3)		(8276.6)
Exptl.				(3958.5)		(7737.4)

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, Chem. Phys. Lett., 290 (1998) 437.
- [2] H. Nakai, Int. J. Quantum Chem., 86 (2002) 511.
- [3] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, Chem. Phys. Lett., 345 (2001) 118.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, J. Chem. Phys., 118 (2003) 1119.
- [5] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, J. Chem. Phys., 122 (2005) 164101.
- [6] Y. Shigeta, Y. Ozaki, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, Int. J. Quantum Chem., 69 (1998) 629.