

(北教大鋤路) 小原 繁

1 【序】

近年のコンピュータの発達に伴ない分子軌道計算が大型分子系へ適用できる様になってきて、比較的小型の酵素について分子軌道計算が行われ報告される様になってきた。大型分子系の分子間相互作用を量子化学計算を用いて研究していく上で発生すると懸念される問題点として、過度の BSSE(Basis Set Superposition Error) の発生、これを改善するためにより豊富な基底関数系を使用するとこんどは基底関数系の線形従属性の上昇、および、膨大な棄却電子反発積分の累積による過度な引力、などがある。これらを解決する基本的な方策の一つはより高い精度で分子間相互作用の量子化学計算を行うことであり、そのためには、高精度で原子の量子化学計算を行っておくことが必要である。

本研究室では種々の数学関数と誤差関数を高精度で計算するライブラリを開発してきた。これらを組み合わせ高 RHF 計算プログラムを開発している。He から Rn について高い精度で RHF 収束を得るための収束法について報告する。

2 【RHF 収束法】

指数関数型直交行列 $\exp \mathbf{A}_s$ を用いることにより現在の規格直交軌道 ϕ_{s-1} を改良軌道 ϕ_s へ変換する；

$$\begin{aligned} \phi_s &= \phi_{s-1} \exp \mathbf{A}_s, \\ \exp \mathbf{A}_s &= \mathbf{1} + \mathbf{A}_s + \frac{1}{2} \mathbf{A}_s^2 + \dots, \\ \mathbf{A}_s &= \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{x}_s^T \\ \mathbf{x}_s & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1)$$

回転角列ベクトル \mathbf{x}_s に関するエネルギーの一次微分は Fock 行列の非対角ブロックと密接に関連していて、例えば、閉殻系 RHF の場合は次式になる。[1,2]

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_s} = 4\mathbf{F}_{\text{空, 占}} + O(\mathbf{x}_s) \quad (2)$$

このため、 $\mathbf{x}_s = 0$ での一次微分 \mathbf{g}_s は

$$\mathbf{g}_s \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_s} \right|_{\mathbf{x}_s=0} = 4\mathbf{F}_{\text{空, 占}} \quad (3)$$

と計算できて厳密な値を求めることができる。

一方、エネルギー E が未知の点 \mathbf{x}_0 の近傍において \mathbf{x} の二次関数になっている時の一般型が次式になることから

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^T \mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0). \quad (4)$$

\mathbf{x} に関する一次微分 \mathbf{g} が

$$\mathbf{g} \equiv \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (5)$$

になり、これから極値点 \mathbf{x}_0 は次式になって、

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{x} - \mathbf{B}^{-1} \mathbf{g} \quad (6)$$

\mathbf{x}' と \mathbf{x}'' での一次微分 \mathbf{g}' と \mathbf{g}'' には次式が成立する

$$(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{g}'' - \mathbf{g}'). \quad (7)$$

これらの関係式 (6) と (7) を SCF 法で使用するパラメータで表記すると

$$\mathbf{x}_{s+1} = -\mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1} \mathbf{g}_s, \quad (8)$$

と

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1}(\mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}) \quad (9)$$

になる。(9) 式は近似 Hessian 行列 \mathbf{B}_{s-1}^{-1} を改良して \mathbf{B}_s^{-1} を得るために使用し、(8) 式は新たに得られた改良近似 Hessian 行列 \mathbf{B}_s^{-1} を使用して新規の回転角 \mathbf{x}_{s+1} を計算するために使用する。つまり、 χ_s を

$$\chi_s \equiv \mathbf{B}_{s-1}^{-1}(\mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}) \quad (10)$$

と定義すると、 \mathbf{B}_{s-1}^{-1} が $\mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1}$ とわずかに異なるので χ_s は \mathbf{x}_s とわずかに異なるが、これらのパラメータを使って \mathbf{B}_{s-1}^{-1} に補正項を加えて新規の \mathbf{B}_s^{-1} を得る。補正項を加える方法に 2 通りある。

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{s(\text{BFGS})}^{-1} &= \mathbf{B}_{s-1(\text{BFGS})}^{-1} + P_s \mathbf{x}_s \mathbf{x}_s^T + Q_s (\mathbf{x}_s \chi_s^T + \chi_s \mathbf{x}_s^T), \\ \mathbf{B}_{s(\text{DFP})}^{-1} &= \mathbf{B}_{s-1(\text{DFP})}^{-1} + U_s \mathbf{x}_s \mathbf{x}_s^T + V_s \chi_s \chi_s^T, \end{aligned} \quad (11)$$

定数 P_s 、 Q_s 、 U_s 、 V_s は次式が成立するように決め、

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{B}_{s(\Gamma)}^{-1} \Delta_s, \quad \text{ただし、} \Delta_s \equiv \mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}, \Gamma = \text{BFGS or DFP} \quad (12)$$

これらの定数は次のようになる

$$\begin{aligned} Q_s &= -\frac{1}{\mathbf{x}_s^T \Delta_s}, \quad P_s = Q_s^2 (\mathbf{x}_s^T + \chi_s^T) \Delta_s, \\ U_s &= \frac{1}{\mathbf{x}_s^T \Delta_s}, \quad V_s = -\frac{1}{\chi_s^T \Delta_s}. \end{aligned} \quad (13)$$

こうして得た $\mathbf{B}_{s(\Gamma)}^{-1}$ を用いて新規の \mathbf{x}_{s+1} を計算する。

$$\mathbf{x}_{s+1} = -\mathbf{B}_{s(\Gamma)}^{-1} \mathbf{g}_s. \quad \text{ただし、} \Gamma = \text{BFGS or DFP} \quad (14)$$

ここに記した RHF 収束法は、途中の定義が多少異なるが、擬二次法である Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法と Devidon-Fletcher-Powell (DFP) 法に相当する。[3,4]

3 【二次微分行列改良法】

$\mathbf{B}_{s(\Gamma)}^{-1}$ は (11) 式により再帰的に表現されているので χ_s [(10) 式] や \mathbf{x}_{s+1} [(14) 式] を次式で計算できる。

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{s+1} &= -\mathbf{B}_0^{-1} \mathbf{g}_s - \sum_{j=1}^s [P_j \mathbf{x}_j (\mathbf{x}_j^T \mathbf{g}_s) + Q_j \{\mathbf{x}_j (\chi_j^T \mathbf{g}_s) + \chi_j (\mathbf{x}_j^T \mathbf{g}_s)\}], \\ \chi_s &= \mathbf{B}_0^{-1} \Delta_s + \sum_{j=1}^{s-1} [P_j \mathbf{x}_j (\mathbf{x}_j^T \Delta_s) + Q_j \{\mathbf{x}_j (\chi_j^T \Delta_s) + \chi_j (\mathbf{x}_j^T \Delta_s)\}]. \end{aligned} \quad (15)$$

$$\mathbf{x}_{s+1} = \mathbf{B}_0^{-1} \mathbf{g}_s + \sum_{j=1}^{s-1} [U_j \mathbf{x}_j (\mathbf{x}_j^T \mathbf{g}_s) + V_j \chi_j (\chi_j^T \mathbf{g}_s)], \quad (16)$$

$$\chi_s = \mathbf{B}_0^{-1} \Delta_s + \sum_{j=1}^{s-1} [U_j \mathbf{x}_j (\mathbf{x}_j^T \Delta_s) + V_j \chi_j (\chi_j^T \Delta_s)].$$

ここで初期行列 \mathbf{B}_0^{-1} としては、厳密な二次微分行列の対角要素のみを Fock 行列要素から計算できる項を使って計算する。したがって、計算自身は簡単に行うこと

ができ、また、BFGS 法と DFP 法に共通な初期行列になる。

上記の等式から分かるように、定数 P_j , Q_j , U_j , V_j と列ベクトル x_j , χ_j , および、先頭の B_0^{-1} だけを保持していれば SCF 計算が可能であり、 N^4 オーダーの要素数を持つ $B_{s(\Gamma)}^{-1}$ そのものを保持しなくてもよい。また、 N^4 オーダーの要素数を扱う行列計算を行う必要がない。

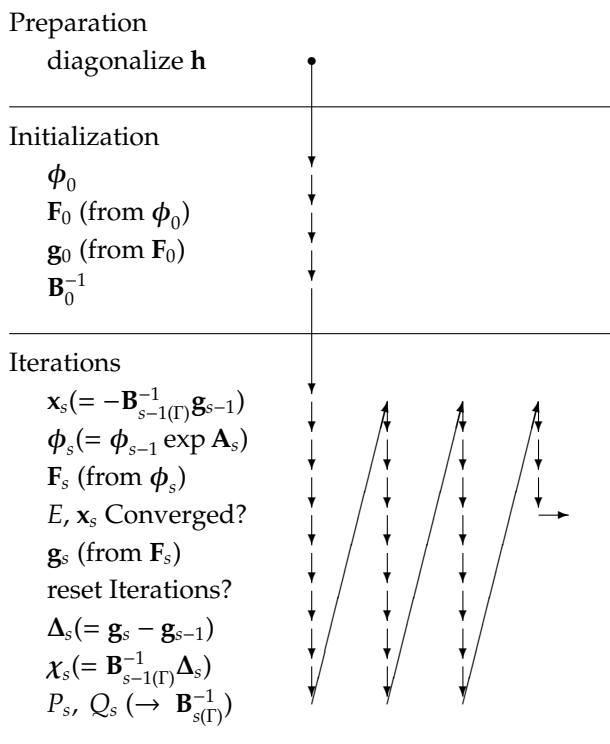
これは Almlöf らの方法に相当するが、彼らの方法では 2 定数 P_j , Q_j の代わりに 1 つの列ベクトル Δ_j を用いた 3 列ベクトル x_j , χ_j , および、 Δ_j (さらに、先頭の B_0^{-1}) を保持する方法になっていて、我々の方法よりもデータ保存領域を 1.5 倍必要とする。[5,6]

MO 回転行列 $\exp A_s$ を作る時、(1) 式で表現されている無限級数のまま計算していくのではなく、次式のように第二項で打ち切り Schmidt 直交化により規格直交性を回復したものを使用する。[6]

$$\exp A_s = (1 + A_s)_{\text{Schmidt 直交化}} \quad (17)$$

4 【SCF 手順】

SCF 繰り返し手順を下図に示す。



5 【SCF 繰り返し回数】

ここに記した方法を取入れた高精度 RHF 計算プログラム QuCCIE(Quantum Chemistry Calculation Integrated Engine) を開発した。Huzinaga MINI-3 [7] の原始ガウス関数を基底関数に He(AN=2) から Rn(AN=86) までの原子の基底状態などの 89 状態について RHF 計算を 8 倍精度 (10 進 75 桁相当) で行った。回転行列 x_s の最大要素が 10^{-30} 未満になった時に収束と判定した。

擬二次法で二次微分行列を改良していることが効を奏するものと期待したが、BFGS 法では Al で DFP 法では F で繰り返し 300 回になっても収束しなかった (下

表の $N = \infty$)。これらは二次微分行列改良法自身に問題があることを示唆している。逆に、二次微分行列改良を行わない計算を試した [つまり、(14) 式の $B_{s(\Gamma)}^{-1}$ として常に初期行列 B_0^{-1} を用いること]。多少改善されたが Ga で繰り返し 300 回になっても収束しなかった (下表の $N = 1$)。

これらの中間の方法として、 N 回までは二次微分行列改良を行いつつ回転角行列 x_s を計算するが N 回になったら二次微分行列を初期化し直して回転角行列を計算することにした。

$N = 20$ の場合、BFGS 法では Ga と Bi で繰り返し 300 回になっても収束しなかったが、残りの原子は 300 回以内で収束した。DFP 法では総ての原子で 300 回以内に収束した。

$N = 10$, $N = 5$ と $N = 2$ の場合は、BFGS 法と DFP 法のいずれも総ての原子で 300 回以内に収束した。これらの N 値と平均繰り返し回数や回数の標準偏差を下表に掲げる。DFP 法で二次微分行列を改良し 2 回毎に二次微分行列を初期化し直す方法を用いると He から Rn について収束までの平均繰り返し回数が 46.1 回となり、また、繰り返し回数のばら付き (つまり標準偏差) も最少になって効率的であることがわかる。

N	方法	平均繰り返し回数	標準偏差	未収束数
∞	BFGS	246.5	97.2	63
∞	DFP	272.5	80.6	74
20	BFGS	134.2	62.2	2
20	DFP	144.2	56.6	0
10	BFGS	90.6	34.2	0
10	DFP	88.9	28.5	0
5	BFGS	65.9	24.6	0
5	DFP	63.6	18.7	0
2	BFGS	47.2	12.6	0
2	DFP	46.1	12.2	0
1		107.8	98.9	17

注: 未収束の繰り返し回数は 301 回として算定。

6 【参考文献】

- C. C. J. Roothaan and P. S. Bagus, "Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method", *Methods in Computational Physics*, Vol. II, Academic Press (1963).
- G. L. Malli and J. P. Olive, "Vector Coupling Coefficients for Atomic Self-Consistent Field Calculations", Doctor thesis, University of Chicago.
- R. Fletcher, *Practical methods of optimization* 2nd ed., Wiley, 1987.
- W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C++* 2nd ed., Cambridge Univ. Press, 2002.
- T. H. Fischer, and J. E. Almlöf, "General Methods for Geometry and Wave Function Optimization", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, 1992, p. 9768.
- G. Chaban, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, "Approximate second order method for orbital optimization of SCF and MCSCF wavefunctions", *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 97, 1997, pp. 88-95.
- S. Huzinaga, and co-workers, *Gaussian basis sets for molecular calculations*, Elsevier, 1984.