

(北教大釧路) 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ようになってきて、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ようになってきた。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 までの 89 状態に対して擬 2 次収束法による収束の様子を閾値 10^{-30} を用いて調べて昨年報告した。擬 2 次収束法は実質的に「1 次収束」であった。より安定で高速な収束を目指して真 2 次収束法の取り込みを進行している。これについて報告する。

2 【最適軌道の決定方程式】

m 電子系の電子の波動関数 Ψ を構成している分子軌道の空間部分 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m$ をエネルギー期待値 E

$$E = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (1)$$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2m} h_i + \sum_{i>j}^{2m} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2)$$

が最低になるように決定する(ただし、 $\{\phi_i\}$ は規格直交関数系という制限がある)。もし ϕ_i を予め用意した規格直交関数系 $\{\phi_{0i}\}$ の線形結合

$$\phi_i = \sum_p \phi_{0p} U_{pi} \Rightarrow \phi = \phi_0 U \quad (3)$$

で表現したならば、 ϕ_i の決定は係数 U_{pi} の決定に帰着する。 $\{\phi_i\}$ が規格直交関数系という制限があるので U はユニタリ行列になる。したがって U は次のようにも表現できる:

$$U = \exp G \equiv 1 + G + \frac{G^2}{2} + \dots + \frac{G^n}{n!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G^n}{n!} \quad (4)$$

ただし U がユニタリ行列になるために G に次の制限が付く:

$$G^\dagger = -G \quad (5)$$

もし G が実行列ならばこの制限は

$$G^T = -G \quad (6)$$

になる。いずれにしても U を決定するには G を決定すればよい。

既知の(初期)分子軌道 ϕ_0 があって

$$\phi_0 \equiv (\phi_{01} \phi_{02} \dots \phi_{0m}) \quad (7)$$

未知の収束分子軌道 ϕ

$$\phi \equiv (\phi_1 \phi_2 \dots \phi_n) \quad (8)$$

を求めたいとする。これらの分子軌道はいずれも規格直交関数系なので両者をつなぐ反エルミート行列 G が存在するはずである

$$\phi = \phi_0 \exp G \quad (\text{ただし } G^\dagger = -G) \quad (9)$$

一方、求めたい収束分子軌道 ϕ というのは、 ϕ を $\phi + \Delta\phi$ に変化させたときにエネルギー期待値の一次の変化が恒等的に零になるような ϕ のことである。言い替えると、 ϕ_0 と G を用いたエネルギー期待値の表式 $E(G; \phi_0)$ において、 G を $G + \Delta$ に置き換えて Δ のベキ展開をしたとき、 Δ に関する一次の項が Δ に依らずに恒等的に零になるように G を決定するということになる。数式で表現すると $E(G; \phi_0)$ のベキ展開

$$E(G + \Delta; \phi_0) = E^{(0)}(G; \phi_0) + E^{(1)}(G; \phi_0) : \Delta + E^{(2)}(G; \phi_0) : \Delta : \Delta + \dots \quad (10)$$

において一次の項の係数行列 $E^{(1)}$ が

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = 0 \quad (11)$$

となる G を決定することであり、この (11) 式が G の決定方程式である。この方程式を解いて得られた G を (9) 式右辺に代入して ϕ を求めると目的の収束分子軌道を得たことになる。

通常、「RHF 関数は繰り返し法で求める」と言われるが (11) 式を解いて G が得られる限り繰り返し計算をする必要がない。ただし (11) 式を直接解いて G を求める方法がない。このため次節に記すように実際には繰り返し

返し法を用いることになる。ここで注意してほしいことは、実際上の手法として繰り返し法を用いるのであって原理的に繰り返し法になってしまう訳ではないことである。

また、 Ψ や E のあらわな表式に依存していないことに注意してほしい。(11) 式は分子軌道を最適化する総ての計算法に使用できる基本式になっている。

3 【決定方程式の解法】

G の決定方程式である (11) 式を直接に解く方法がないので通常は下記の手順で解くことになる。

この方程式の左辺を G に関してベキ展開する

$$E^{(1)}(G; \phi_0) = E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) : G + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G : G + \dots = 0 \quad (12)$$

もちろん、このベキ展開が収束することを仮定している。この (12) 式は G に関する非線形連立方程式であり、通常、これを直接解く方法がない。そこで $\exp G$ が単位行列に近い (あるいは近いと期待できる) 場合を想定する;

$$\exp G \approx 1 \quad \text{or} \quad G \approx 0. \quad (13)$$

この場合ならば G の二次以上の項を無視することができるので (12) 式は次の線形方程式に変形される

$$\boxed{E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) : G' = 0}. \quad (14)$$

この方程式を解いて得られた G' は (12) 式の G に近いものになるから、(9) 式に G' を代入して得た分子軌道 $\phi_0 \exp G'$ は、より収束軌道に近いものになるはずである。そこでこの軌道を新たな ϕ_0 として

$$\boxed{\phi_0 \leftarrow \phi_0 \exp G'} \quad (15)$$

(11) 式、あるいは、(12) 式が成立するまで、言い替えると

$$\boxed{G' = 0} \quad (16)$$

になるまで繰り返しせばよい。つまり、既知の初期分子軌道 ϕ_0 から開始して

$$(14) \text{ 式} \rightarrow (15) \text{ 式} \rightarrow (14) \text{ 式} \rightarrow (15) \text{ 式} \rightarrow \dots \quad (17)$$

の手順で収束分子軌道 ϕ を求めればよいことになる。

4 【オーダー解析】

上記手順で収束軌道を得る方法が二次収束性を持つことをこの節で示す。

ある分子軌道 ϕ_0 を使って (14) 式を解き、

$$E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) : G'_0 = 0, \quad (18)$$

得られた行列 G'_0 により新たに得た分子軌道を ϕ_1 とする

$$\phi_1 \equiv \phi_0 \exp G'_0. \quad (19)$$

一方、収束分子軌道 ϕ がこれらの分子軌道 ϕ_0, ϕ_1 と行列 G_0, G_1 により次のように表現できるとする:

$$\phi = \phi_0 \exp G_0 = \phi_1 \exp G_1. \quad (20)$$

さて、 ϕ_1 と G_1 を使用したときのエネルギー期待値 $E(G_1; \phi_1)$ の中の一次項 $E^{(1)}(G_1; \phi_1)$ を G_1 に関するベキで展開すると

$$E^{(1)}(G_1; \phi_1) = E^{(1)}(0; \phi_1) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) : G_1 + \dots \quad (21)$$

になる。上式右辺第一項は (19) 式によって $E^{(1)}(G'_0; \phi_0)$ に等しい

$$E^{(1)}(0; \phi_1) = E^{(1)}(0; \phi_0 \exp G'_0) = E^{(1)}(G'_0; \phi_0). \quad (22)$$

この $E^{(1)}(G'_0; \phi_0)$ を G'_0 に関してベキ展開すると

$$E^{(1)}(G_1; \phi_1) = \left\{ E^{(1)}(0; \phi_0) + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_0) : G'_0 + \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G'_0 : G'_0 + \dots \right\} + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) : G_1 + \dots \quad (23)$$

になるが、 G'_0 は (18) 式を満足しているので {} 内の初めの二項が零になる

$$E^{(1)}(G_1; \phi_1) = \left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G'_0 : G'_0 + \dots \right\} + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) : G_1 + \dots \quad (25)$$

したがって G_1 の近似解 G'_1 を求める方程式は

$$\left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G'_0 : G'_0 + \dots \right\} + \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) : G'_1 = 0 \quad (26)$$

になり、 G'_1 は

$$G'_1 = - \left\{ \mathcal{E}^{(1)}(\phi_1) \right\}^{-1} \left\{ \mathcal{E}^{(2)}(\phi_0) : G'_0 : G'_0 + \dots \right\} \quad (27)$$

になって G'_0 に関して二次のオーダーになる (二次収束性) ことが判かる。

(16) 式に基づく収束方法は収束分子軌道 ϕ を次式により計算することに対応する

$$\phi = \phi_0 \left(\exp G'_0 \right) \left(\exp G'_1 \right) \dots \left(\exp G'_n \right) \left(\exp G'_{n+1} \right) \dots \quad (28)$$

G'_{n+1} が G'_n に関する二次のオーダーの大きさなので n の増加により急速に零に近づき n の小さな値で ϕ を決定できることになる。

5 【連立一次方程式の解法】

残る問題は連立一次方程式 (14) 式を解くことである。この方程式は通常大次元になるので工夫が必要になる。 G を近似する 10 個程度の列ベクトルを用意して、これの一次結合として G を表現しておく と解くべき連立一次方程式の次数が 10 程度になり、容易に解くことができることになる。詳細は当日報告する。