

非直交基底による多電子状態計算手法の開発

(大阪大学 大学院工学研究科 *、大阪大学 工学部 **)

○佐々木 晃*、三長 裕**、広瀬 喜久治*、後藤 英和*

【はじめに】

非直交基底を用いて多電子系の基底状態を高精度かつ高効率に求める手法のコード作成を行い、簡単な元素や分子に適用し性能を評価した[1-3]。基底状態の波動関数を非直交 Slater 行列式の線形結合で表わす本手法は、共鳴ハートリーフォック (res-HF: Resonating Hartree Fock) 法 [4] の考え方に基づいており、直交基底による全ての励起配置を用いる配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法よりも少ない数の Slater 行列式で基底状態を表現できることが指摘されている[5-7]。今回、1 電子波動関数に線形独立な修正関数を加え、その重み係数を変分原理により最適化することで非直交な 1 電子波動関数系を生成する方法を提案した。収束性および基底状態に必要な Slater 行列式の数に着目し、性能評価を行った。

【計算手法の概要】

N 電子系の波動関数を L 個の Slater 行列式の線形結合で表わし、さらに 1 電子波動関数の空間部分を N_{base} 個のガウス基底関数 $\chi_s(\mathbf{r})$ の線形結合で表わす。ここで、1 電子波動関数を基底状態へ向かって更新するための修正関数

$$\xi_{\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{N_{base}} G_{\mu,s} \chi_s(\mathbf{r}) \quad (1)$$

を N_C 個導入し、次のように A 番目の Slater 行列式の i 番目の 1 電子波動関数 $\phi_i^A(\mathbf{r})$ を修正する。

$$\phi_i^{A(new)}(\mathbf{r}) = C_i \phi_i^{A(old)}(\mathbf{r}) + \sum_{\mu=1}^{N_C} C_{L+\mu} \xi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

このとき、 N 電子波動関数は $L + N_C$ 個の Slater 行列式の線形結合で表わされ、全エネルギーに変分原理を適用して得られる一般化固有値方程式により係数 C_i を求めることができる。この修正を全ての Slater 行列式の全ての 1 電子波動関数について行うことで 1 回の更新作業が終了する。この更新を繰り返すことで互いに非直交な 1 電子波動関数系が形成される。実際の計算では、Hartree-Fock (HF) 方程式の解を初期波動関数として採用している。

【計算結果例】

ガウス基底セットを 6-31G* としたときの炭素原子の計算例を図 1 に示す。厳密解を与える full CI (Configuration Interaction) 法の 1/2000 分の数(100 個以下)の Slater 行列式で、誤差 0.003% の基底エネルギーが得られた。今回提案した方法で作成された非直交基底が、効率よく電子励起配置を取り込んでいるものと思われる。種々の原子に対して基底エネルギーを得るために必要な Slater 行列式の数を図 2 に示した。Full CI 法では原子番号の増加とともに Slater 行列式の数が爆発的に増大するが、本手法では激しい増加は見られないことがわかる。図 3 は

簡単な2原子分子についての結果を示しており、図2と同様穏やかな増加傾向を示している。次に、1電子波動関数の更新プロセスにおけるパラメーターである修正関数の数 N_c と全エネルギーの収束性との関係について検討した。Be原子の基底状態を求めた結果を図4に示す。修正関数の数 N_c が多いほど探索空間の次元が大きくなるため、基底状態への収束性が向上することがわかる。

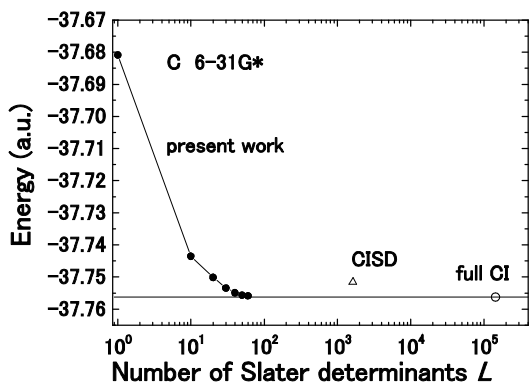


図1. C原子におけるSlater行列式の数とエネルギーとの関係 ガウス基底セット:6-31G*
修正関数の数 $N_c=8$

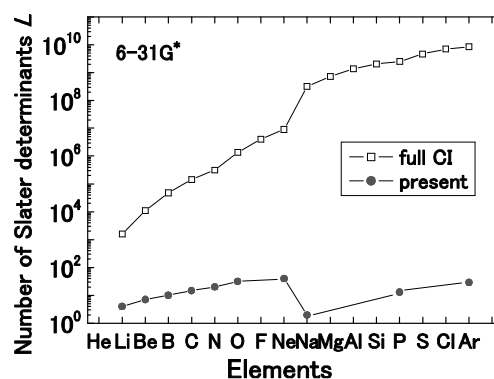


図2. 各種原子における基底状態に必要なSlater行列式の数

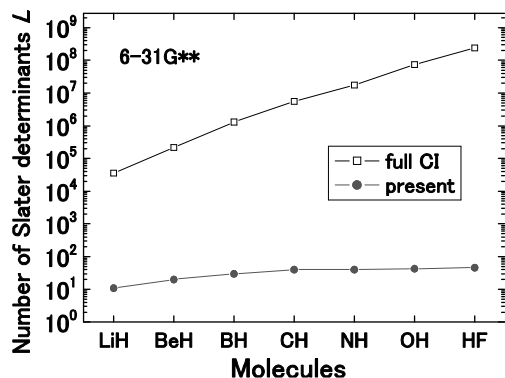


図3. 各種分子における基底状態に必要なSlater行列式の数

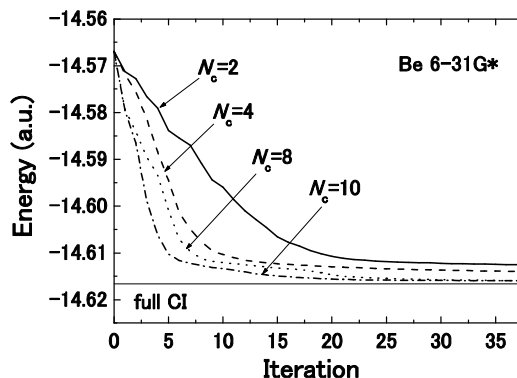


図4. Be原子における更新回数とエネルギーとの関係

【おわりに】

提案した非直交基底の生成方法の有効性が実証できたが、本手法は繰り返し計算が必要であり、計算時間については実用的なレベルにまで至っていない。今後さらに短時間で基底状態に到達するための工夫が必要である。

【参考文献】

[1] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064231 (2009)
 [2] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. **6**, 2576 (2009)
 [3] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 2997 (2011)
 [4] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. **80**, 417 (1988)
 [5] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. **70**, 2287 (2001)
 [6] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., **89**, 176803 (2002)
 [7] 渡辺真仁、水崎高浩、今田正俊、固体物理、**39**, 1 (2004)