

Sapporo 基底関数：第 6 周期 s, p, d ブロック原子の内殻電子相関を考慮した基底関数の開発

(北大院理¹, 苫駒大², 室工大院工³)

野呂武司¹, 関谷雅弘², 古賀俊勝³

Sapporo basis set : Relativistic basis sets with core-valence correlation effects for the 6-th period s, p, and d-block atoms

(Hokkaido Univ.¹, Tomakomai Komazawa Univ.², Muroran Institute Tech.³)

Takeshi Noro¹, Masahiro Sekiya², Toshikatsu Koga³

[序] Sapporo 基底関数は、コンパクトでありながら高精度なセグメント型縮約 Gauss 型基底関数である。これまでに第 1-5 周期の H-Xe と第 6 周期の f ブロック原子 La-Lu のについて開発を完了し公開している。本研究では、第 6 周期の s, p, d ブロックの 17 原子 Cs, Ba, Hf-Rn の基底関数の開発を行なった。

[開発] これまでに開発した他の原子と同様に DZP, TZP, QZP の基底関数を作成した。各基底関数の CGTF の個数は各原子の電子相関を考慮する内殻 O 殻 (主量子数 $n = 5$) と原子価殻 P 殻 ($n = 6$) に対して correlation consistent 基底の考え方に沿って決め、その総和とした。ただし、QZP では (s, p, d, f) に対して 1 個ずつ個数を減らした。このようにして決めた基底関数の個数を表 1 に示した。表中の縮約パターンは、各 CGTF 関数の項数を表し、冪乗は繰り返しを意味す

表 1: CGTF のサイズと縮約項数

原子	基底	サイズ及び縮約パターン
s ブロック	DZP	[8s6p3d]{943 ² 21 ³ /84321 ² /742}
	TZP	[10s8p5d1f]{943 ² 21 ⁵ /8431 ⁵ /741 ³ /1}
	QZP	[11s9p6d2f1g]{943 ² 21 ⁶ /8421 ⁶ /741 ⁴ /1 ² /1}
p ブロック	DZP	[8s6p3d2f]{943 ² 21 ³ /84321 ² /742/73}
	TZP	[10s9p7d4f1g]{943 ² 2121 ³ /8431 ⁶ /731 ⁵ /7321/2}
	QZP	[11s10p8d5f3g1h]{943 ² 2121 ⁴ /8431 ⁷ /731 ⁶ /721 ³ /21 ² /1}
d ブロック	DZP	[8s6p3d2f]{943 ² 21 ³ /84321 ² /742/73}
	TZP	[10s8p6d3f1g]{943 ² 1 ⁶ /8431 ⁵ /741 ⁴ /721/2}
	QZP	[11s9p8d4f2g1h]{943 ² 1 ⁷ /8431 ⁶ /741 ⁶ /71 ³ /21/2}

る。例えば 1³ は 111 を意味する。この縮約パターンは、各ブロックの代表的の原子に対しテス

トを繰り返して決定した。主量子数が 5 以上の殻で数個の CGTF は 2 項の展開を持つが他のほとんどの関数は原始 GTF 関数であり、非常にコンパクトな基底関数である。基底関数は以下の手順にしたがって作成した。

1. 藤永等による Well Tempered Set を拡張した原始ガウス型基底関数を使って理想的な原子自然軌道 (ANO) を作る。
2. 3 次の Douglas-Kroll 近似によって相対論を考慮した minimal 型の HF 基底関数を作成する。
3. minimal 型の HF 基底関数の電子相関を考慮する殻の軌道を分割し、既が開発した内殻と原子価電子用の相関関数を加える。上記に述べた基底関数の個数よりも関数の個数が足りない場合は、適当な原始ガウス関数を加え、ステップ 1 で求めた理想的な ANO を最も良く再現するように分割した関数、加えた相関基底関数と原始ガウス関数を最適化する。

作成された基底関数の軌道指数が、線形従属性も少なく、核電荷の変化に対して (原子番号の隣合う原子間で) なめらかに変化することを確認した。

[原子計算の結果] 開発した基底関数を用いて各原子の基底状態について CI 計算を行ない、得られた相関エネルギーと ANO による相関エネルギーの比較を行なった。表 2 に TZP 基底を用いた Ba、Po、Os の計算結果を示した。表中の E_{corr} は相関エネルギー、(%) は ANO による相関エネルギーに対する再現率を表わす。

表 2: 相関エネルギー (hartree)

atom	basis set	$E_{\text{corr}}(\text{au})$	%
Ba	DZP	-0.13375	94.76
	TZP	-0.19684	98.01
	QZP	-0.21849	96.89
Po	DZP	-0.39310	96.99
	TZP	-0.58720	100.51
	QZP	-0.65739	99.20
Os	DZP	-0.29556	92.40
	TZP	-0.41563	97.86
	QZP	-0.46184	99.09

全般的に良好な結果を示している。DZP における再現率は 92-95% であるが、TZP と QZP では ANO の 98% 以上の電子相関エネルギーを与えている。表にのせなかった他の 14 個の原子についても同様の結果を得た。分子系への応用計算の結果については当日会場で発表する。

結晶の量子多体理論

(イリノイ大学アーバナ・シャンペン校) 平田 聡

Quantum Many-Body Theories for Crystals

(University of Illinois at Urbana-Champaign) So Hirata

Three of more of the following topics will be covered in my talk:

(1) **Thermodynamic limit.** Why is energy extensive and is application of thermodynamics to chemistry valid? It has taken 40 years for the finest mathematicians to complete the proof of the extensivity of energy or, equivalently, the existence of thermodynamic (infinite-volume) limit of energy density. I will offer an alternative, more accessible explanation (if not a rigorous proof) of the extensivity of energy for electrically neutral, metallic and nonmetallic crystals by establishing the same for its individual energy components.

(2) **Size-consistency theorems.** On the basis of the findings described in (1), I will present the design guidelines of size-consistent electronic and vibrational many-body methods. They are as follows: The significance of the distinct use of the intermediate and standard normalization for extensive and intensive operator amplitudes, respectively; The extensive and intensive diagram theorems, which serve as the unambiguous diagrammatic-topological criteria for determining size consistency; The extensive-intensive operator consistency theorem, which stipulates the balance between the extensive and intensive operators. Charge-consistent redefinitions of integrals are also given on this basis. (With Dr. Yu-ya Ohnishi.)

(3) **Size-extensive vibrational self-consistent field method.** I will introduce diagrammatically size-extensive vibrational self-consistent field (XVSCF) methods. XVSCF requires only even-order force constants of certain types for anharmonic frequencies and additionally odd-order force constants of some types when zero-point averaged geometries are desired. Its mean-field potential felt by each mode is shown to be quadratic, rendering the effective one-mode Schrödinger equations be solved analytically without a basis set expansion or matrix diagonalization. XVSCF is many orders of magnitude faster than VSCF, while the latter is shown to reduce to the former in the bulk limit. (With Dr. Murat Keçeli and Matthew Hermes.)

(4) **Vibrational second-order Dyson methods.** I will introduce diagrammatic vibrational second-order perturbation methods based on XVSCF references, namely, the Møller–Plesset partitioning of the Hamiltonian. I will show that the diagonal Dyson self-energies in the second order perturbation theory are accurate estimates of the anharmonic vibrational corrections to XVSCF zero-point energies and transition frequencies. The results obtained from self-consistent solutions of the Dyson equation resist divergence in the presence of strong Fermi resonance, which is typical of state-to-state applications of vibrational perturbation theory. A set of diagrammatic rules for the vibrational diagrams will be proposed. (With Matthew Hermes.)

(5) **Finite-temperature many-body perturbation theory.** Kohn and Luttinger showed that the conventional finite-temperature extension of many-body perturbation theory had the incorrect zero-temperature limit in metals and, on this basis, argued that the theory was incorrect. I will show that this inconsistency arises from the non-inclusion of temperature effects in the energies of the zeroth-order eigenstates of perturbation theory, which causes not only the Kohn–Luttinger conundrum but also another inconsistency, namely, different rates of divergence of correlation energy in metals between the zero- and nonzero-temperature formalisms. I will propose a new, renormalized many-body perturbation theory, which is shown to have the correct zero-temperature limit and the same rate of divergence in metals as the well-established zero-temperature counterpart and is, therefore, argued to be the correct theory. With this theory implemented for one-dimensional crystals, I will address Peierls' transitions in polyynes and polyacetylenes. (With Dr. Xiao He.)

(6) **Predictive calculations for molecular crystals.** I will present the applications of embedded-fragment, linear-scaling, electron-correlation methods to the electronic and (anharmonic) vibrational structures of solid hydrogen fluoride under pressure, solid carbon dioxide under pressure, and proton-disordered, hexagonal phase of ice (phase Ih). I will address the crystal structures of these crystals, their pressure dependence and solid-to-solid phase transition, the assignments of infrared and Raman bands and their crystal-field splitting, phonon dispersion and density of states, the interpretation of inelastic neutron scattering, and the pressure dependence of Fermi doublets in carbon dioxide as a spectroscopic geo-barometer. (With Olaseni Sode, Dr. Xiao He, and Dr. Sotiris Xantheas.)

These studies have been financially supported by the U.S. National Science Foundation, U.S. Department of Energy, Camille & Henry Dreyfus Foundation, Inc., Research Corporation for Science Advancement, and University of Illinois.

完全内部縮約表現に基づく多参照配置間相互作用法の開発：密度行列繰り込み群を用いたアプローチ

(立教大院理¹, 分子研²) ○齋藤雅明^{1,2}, 倉重 佑輝², 柳井 毅²

Development of the full internally-contracted MRCI method: Joint approach with DMRG algorithm

(Rikkyo Univ.¹, IMS²) Masaaki Saitow^{1,2}, Yuki Kurashige² and Takeshi Yanai²

[序]

多参照配置間相互作用 (MRCI) 法は、静的・動的相関をバランス良く記述可能な電子状態理論であり、基底状態のみならず励起状態へも精度良く展開可能な最も信頼性の高いアプローチの一つとして知られている。CI 法としての性質から、大きさに関する無矛盾性は欠くものの、摂動展開に基づくアプローチ (CASPT2 等) の弱点である intruder state の存在化であっても数値的に安定である。本来、MRCI 法は露に行列式型波動関数を用いる非縮約表現に基づく定式化を用いて導出された¹。非縮約型 MRCI 法は、ユニタリー群 (GUGA) や対称群 (SGA) を用いて結合係数を決定する高速計算法と併せて 1970 年代より活発に用いられているが、展開空間の次元が容易に長大となる為に、適用可能な系のサイズは限られる。非縮約型の定式化では無く、内部縮約表現を導入する事で、遥かにコンパクトなハミルトニアン行列を得る事は可能である。しかしながらこの場合には、セミインターナル励起に関する対角ブロックの評価に 5 体の縮約密度行列 (RDM) が不可避となる為、多くの場合に非縮約型 MRCI と比して優越しない²。そこで今現在、最も高速且つ適用可能性の高い MRCI 法として知られている部分内部縮約型 (PIC-MRCI)³ では、セミインターナル励起のみを非縮約表現で取り扱い、それ以外の励起ブロックには内部縮約表現を導入する事で 5-RDM の評価を回避する。ただ、内部縮約表現での RDM の算出に用いられる活性空間内での完全配置間相互作用 (FCI) 法のコストが分子系のサイズに対して指数関数的にスケールされる故に、適用範囲は高々 15 電子程度で活性空間を特徴付ける事が可能な小・中分子に限られる。

そこで我々は 5-RDM を必要とせず、且つ非縮約表現も用いない、完全内部縮約型 (FIC-)MRCI 法を導出した。ハミルトン演算子と励起演算子との交換子を經由してハミルトニアン行列要素を導出する事で 5-RDM を数学的に厳密に消去可能である事により、このアプローチは実現された。また RDM の算出には一般的な FCI 法では無く、実効的に FCI ハミルトニアンの固有値・固有ベクトルを求める最適化アルゴリズムの一種である、密度行列繰り込み群 (DMRG)^{4,5} 法を用い、計算量の爆発的な増加を回避する。結果として得られる DMRG-MRCI 法は、従来の MRCI 法のボトルネックから解放され、大規模な系にも展開可能なスケラビリティを持つと期待される。

[理論]

FIC-MRCI の ansatz は

$$|\Psi\rangle = \left(1 + \sum_{aa'ee'} E_{aa'}^{ee'} T_{aa'}^{ee'} \right) |\Psi_0\rangle$$

と与えられる。ここで E は励起演算子であり、 T は励起振幅を表す。また Ψ_0 は参照となる CAS-SCF 或は DMRG-SCF 波動関数である。インデックス a, e はそれぞれ、 $\{\mathbf{a}\} = \{\mathbf{core}\} \oplus \{\mathbf{act}\}$ 、 $\{\mathbf{e}\} = \{\mathbf{act}\} \oplus \{\mathbf{virt}\}$ と表される。励起演算子の非直交性の為に、FIC-MRCI 方程式は一般固有値方程式となる。block-Davidson 法の各ステップにおいては、試行励起振幅、 σ -ベクトル及び残渣ベクトルを必要に応じて直交・非直交表現に変換し、並列化用 API である Global Array (GA) Toolkit を利用して各ノード上で分散管理する。計算量を支配する σ -ベクトルの算出コストは活性軌道数、仮想軌道数をそれぞれ o, v とし、最大で $O(o^6 v^2)$ または $O(o^8 v)$ である。 σ -方程式の導出及び実装は全て、我々が新規に開発したオブジェクト指向テンソル生成ライブラリ Femto を用いて行った。これはスピン非依存ユニタリー群生成子を用いて、多体方程式の自動導出及び自動実装を行うツールであり、テンソル項は中間体へと分割された後、GA に基

づく並列化スキームに従い計算コードへと変換される。次に実際に導出された σ -方程式の一部を示す。

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik}^{ac} \leftarrow & +2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} h_{c_1}^{c_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} h_{c_1}^{c_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} h_{o_4}^{o_1} + D_{iko_1}^{o_2o_3o_4} T_{o_3o_2}^{ca} h_{o_1}^{o_4} \\
& + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} h_c^{v_1} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} h_a^{v_1} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} h_c^{v_1} + D_{ik}^{o_1o_2} T_{o_2o_1}^{cv_1} h_a^{v_1} \\
& + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} V_{c_2c_1}^{c_2c_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{ac} V_{c_2c_1}^{c_1c_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} V_{c_2c_1}^{c_2c_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{ca} V_{c_2c_1}^{c_1c_1} \\
& + 2D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} V_{c_1o_4}^{c_1o_1} + 2D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{ca} V_{c_1o_4}^{c_1o_1} - D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{ac} V_{c_1c_1}^{o_4o_1} - D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{ca} V_{c_1c_1}^{o_4o_1} \\
& + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} V_{c_1c}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} V_{c_1a}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} V_{c_1c}^{c_1v_1} + 2D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{cv_1} V_{c_1a}^{c_1v_1} \\
& - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1a} V_{c_1c_1}^{cv_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_1c} V_{c_1c_1}^{av_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{av_1} V_{c_1c_1}^{cv_1} - D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_1o_2}^{cv_1} V_{c_1c_1}^{av_1} \\
& + 0.5D_{iko_6o_5}^{o_4o_3o_2o_1} T_{o_4o_3}^{ac} V_{o_6o_5}^{o_2o_1} + 0.5D_{iko_1o_2}^{o_3o_4o_5o_6} T_{o_4o_3}^{ca} V_{o_1o_2}^{o_5o_6} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{v_1a} V_{o_4c}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{v_1c} V_{o_4a}^{o_1v_1} \\
& + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_2}^{av_1} V_{o_4c}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_2o_3}^{cv_1} V_{o_4a}^{o_1v_1} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_1o_3}^{v_1a} V_{o_4o_2}^{v_1c} + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_1o_2}^{v_1c} V_{o_4o_3}^{v_1a} \\
& + D_{iko_4}^{o_3o_2o_1} T_{o_3o_1}^{av_1} V_{o_4o_2}^{v_1c} + D_{iko_1}^{o_2o_3o_4} T_{o_3o_4}^{cv_1} V_{o_1o_2}^{v_1a} + D_{ik}^{o_2o_1} T_{o_2o_1}^{v_2v_1} V_{ac}^{v_2v_1} + D_{ik}^{o_1o_2} T_{o_2o_1}^{v_1v_2} V_{ac}^{v_2v_1}
\end{aligned}$$

ここで $c_i \in \{\text{core}\}$, $o_i, i, k \in \{\text{occ.}\}$ 及び $v_i, a, c \in \{\text{virt.}\}$ であり, テンソル D , h , V はそれぞれ RDM 及び 1, 2 電子積分を表す。

[結果]

Fig.1 に FIC-MRCI と PIC-MRCI とのベンチマークとして, N_2 の解離曲線を示す。PIC-MRCI と FIC-MRCI とはほぼ同一の挙動を示す事が分る。セミインターナル励起を内部縮約表現で扱う為に, FIC-MRCI では僅かに変分空間が狭くなる。その為, FIC-MRCI では $\sim 1\text{mEh}$ 程度エネルギーが高く見積られる傾向がある。

DMRG と組み合わせた, より大きな活性空間を伴う計算は当日, 会場にて報告する予定である。

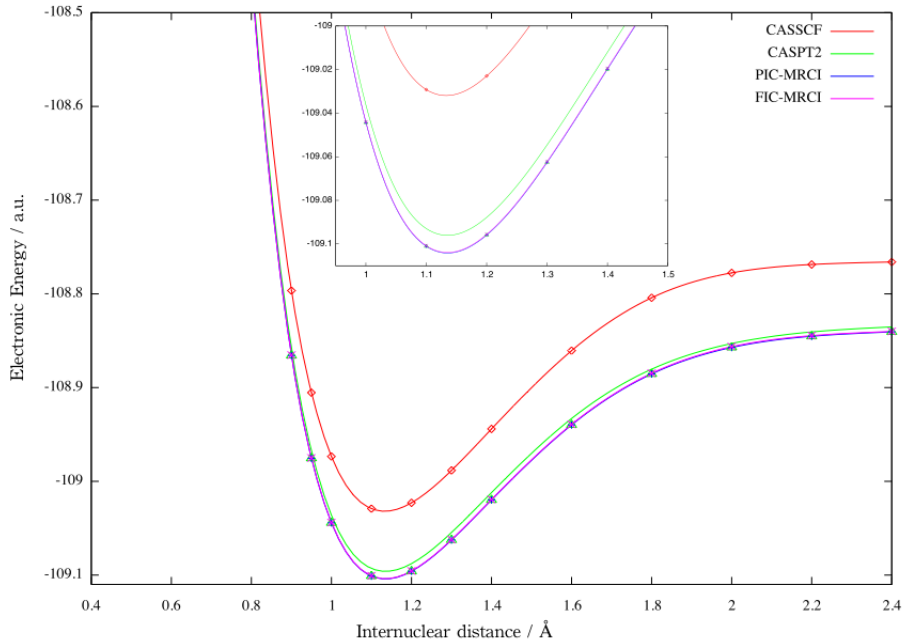


Fig. 1: Dissociation curve for N_2 molecule calculated with 6-31G* basis set.

[文献]

- ¹ K. J. Bunker and S. D. Peyerimhoff, *Theor. Chim. Acta.*, **35**, 33 (1974).
- ² H.-J. Werner and E.-A. Reisch, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3144 (1982).
- ³ H.-J. Werner and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- ⁴ G.K.-L. Chan and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4462 (2002).
- ⁵ Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, **130**, 234114 (2009).

1E14

密度行列繰り込み群を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用

(分子科学研究所) 倉重佑輝, 柳井毅

A multiconfigurational wavefunction theory based on density matrix renormalization group

(Inst. Mol. Sci.) Yuki Kurashige, Takeshi Yanai

序: 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法を基礎とする多配置電子状態理論の開発と応用を行った。多配置理論とは、複数の電子配置の重ね合わせにより記述された波動関数を扱う理論であり、単一の電子配置では記述することの難しい静的電子相関の強い電子状態、すなわち電子同士が強く相関し Hartree-Fock 法や密度汎関数法などの一電子理論では正確性・信頼性を担保する事が困難な、複雑な電子状態を扱うための理論である。特に金属錯体や π 共役系分子のように価電子帯の軌道エネルギーが近接する分子系ではしばしば静的電子相関が重要となることから、これらの分子系に対する高精度計算法として多配置理論は広く用いられている。しかし、従来の多配置理論は活性軌道空間内の直接対角化を必要とするため中心金属イオンの数 (π 共役系の場合は π 軌道の数) に対し計算量が指数関数的に増大し、適用範囲が非常に限られていた。我々は此の指数関数的増大の問題を、DMRG 法を用いて広大な活性軌道空間を下式のようなコンパクトな行列積表現 (MPS 波動関数) への情報圧縮を行うことにより解決し、より大規模な多配置電子状態系への高精度な計算を実現してきた。今回は DMRG 法を基礎とする多配置電子状態理論の最近の進展や其れを用いた応用研究について発表する。

$$|\Psi^{\text{MPS}}\rangle = A_{i_1}^{n_1} A_{i_1 i_2}^{n_2} \dots A_{i_{k-2} i_{k-1}}^{n_{k-1}} A_{i_{k-1}}^{n_k} |\psi^{n_1} \psi^{n_2} \dots \psi^{n_k}\rangle$$

光合成系 II 酸素発生中心への応用: 光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクル (Fig.1) と呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「 $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 (\rightarrow S_0)$ 」に沿って起こるとされており、反応中心の Mn_4Ca クラスタは各ステップで Mn 酸化数を変化させ、最終的に水を分解するのに必要な電位を蓄えると予測される。ゆえに各ステップにおける Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり、XANES, XES や EPR, ENDOR などの分光実験と他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきたが、複数の同種金属が存在する事によりスペクトルが複雑になりその同定には曖昧さが残る。よって多配置理論を用いた量子化学計算により任意の構造における Mn イオンの個々の酸化状態の決定を行う。また、2011 年に光合成系 II の X 線結晶解析が 1.9 \AA の高分解能で達成されたことにより、酸素発生中心における水分解反応機構の解明は急速な進展を見せている。しかし、X 線回折により得られた構造 (XRD 構造) は EXAFS から予測された構造とは結合長など大きく異なる部分があり、密度汎関数理論から予測された構造 (QM/MM 構造) が後者を支持した事や、以前から Mn_4Ca クラスタの X 線回折測定では X 線照射ダメージにより Mn が 2 価へと還元され構造歪みを伴う可能性が指摘されていたことから、

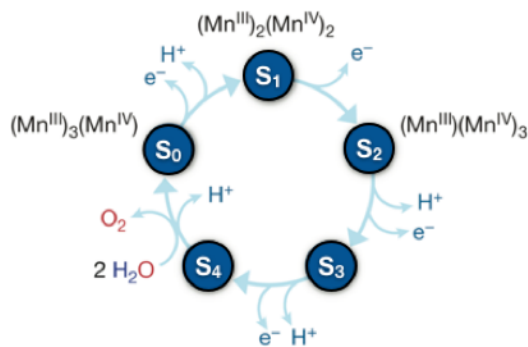


Fig.1 水分解反応サイクル (Kok cycle)

その構造の妥当性は未だ議論となっている. 以上の背景から, 本研究ではマンガンの 3d 軌道と架橋酸素の 2p 軌道の計 35 軌道からなる活性軌道空間内の多配置効果を考慮した DMRG-CASSCF 法により Mn₄Ca クラスターの高精度な波動関数を計算し個々の Mn の酸化状態の解析を行った. また分光実験により同定され, 現時点で正しいとされる S₁ 中間状態の酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現するか否かを指標とした構造の妥当性の検討を行った. 解析の結果, QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現したのに対し, XRD 構造においては O_{9,10} から Mn_{4,5} への電荷移動状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4III} Mn^{5II}) が基底状態となった. 励起状態計算をあわせて行った結果, この電荷移動状態は QM/MM 構造において基底状態より約 30kcal/mol 高いエネルギーを持つ励起状態として存在することが確認され, 参照となる (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) とは明らかに異なる電子状態である事が示された.

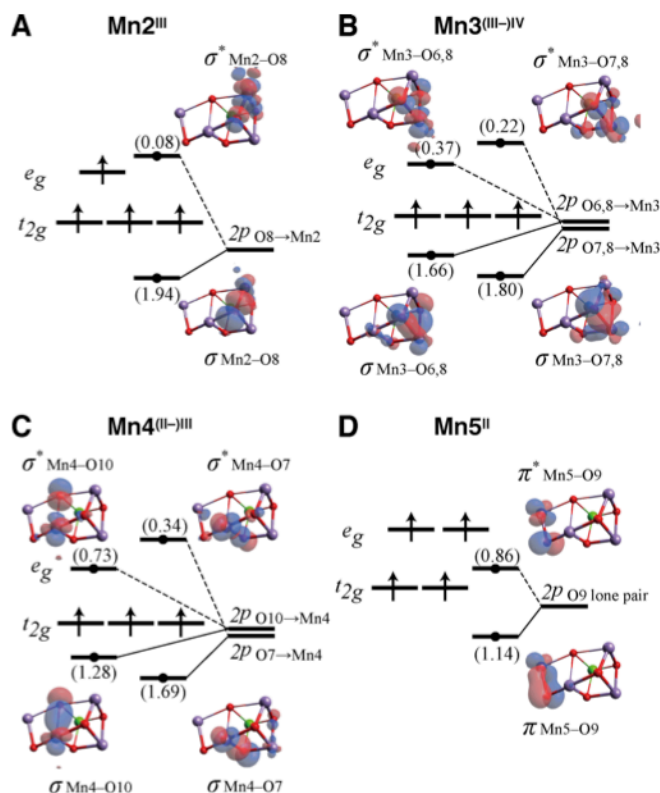
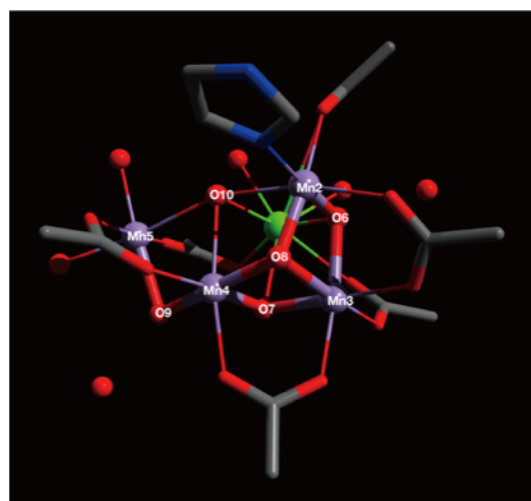


Fig2. 各 Mn の分子軌道ダイアグラム(XRD 構造). 3d 軌道の分裂に寄与する架橋酸素 2p 軌道を共に示した. 電子占有数は矢印または括弧内に示した

DMRG-CASPT2 法の局在化基底への拡張: DMRG-CASSCF 法で考慮した静的電子相関に加え, 定量的な結果を得るには更に電子衝突に由来する動的電子相関を考慮する必要がある. ゆえに我々は MPS 波動関数を参照関数とした多参照二次摂動法 (DMRG-CASPT2 法) の開発を行い, 量子化学計算の最も困難な問題の一つである Cr₂ の解離曲線に対し適用し現時点で最も高い精度の結果を得た (昨年分子科学討論会にて報告). しかし, その定式化においては Fock 行列の対角性, つまり正準軌道を MPS 波動関数の一電子関数として用いることを前提としており, 例えば局在化軌道を用いた MPS 波動関数へはそのままの形式で適用することは出来ない (詳細は論文参照). 空間的な広がりを持つ多核金属錯体や π 共役系分子の DMRG 計算を効率的に行うために局在化軌道の使用は必要不可欠であり, 今回我々はキュムラント展開を利用した DMRG-CASPT2 法の局在化基底への拡張を行った.

Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys, **130** (2009) 234114.

Y. Kurashige and T. Yanai, J. Chem. Phys, **135** (2011) 094104.

Tree Tensor Network States に基づく 新規 DMRG アルゴリズムの開発とその応用

(プリンストン大学) 中谷 直輝、Garnet K.-L. Chan

Tree Tensor Network States Algorithm for Quantum Chemistry: D-dimensional Generalization of DMRG

(Princeton University) Naoki Nakatani, and Garnet K.-L. Chan

【諸言】強相関系の電子・スピン状態を効率よく記述するために、密度行列繰り込み群 (DMRG) をはじめとした種々の数値繰り込み群による計算手法が提案され注目されている。特に DMRG は固体物理の分野を中心に幅広い応用研究が行われており、近年、分子系への応用がなされたことで量子化学の分野でも注目されるようになってきた[1]。

DMRG はその性質上、1 次元的な構造を持つ分子において非常に有効な計算手法となる。例えばレチナールやカロテノイドなどのポリエン類では、比較的小さな繰り込み次元を用いても非常に高精度の計算が可能である。しかしながら、金属錯体などの複雑な分子系では、高精度の計算を行うためには繰り込みの次元が大きくなり、それにしただがって計算コストも大きくなる。

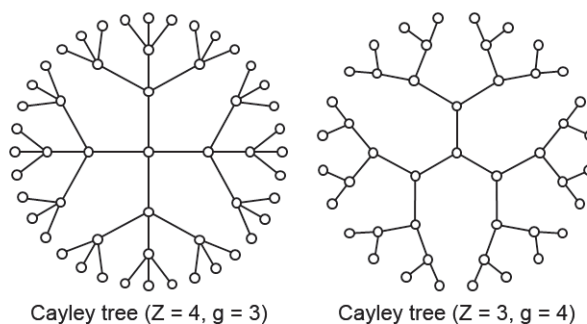


Fig. 1 Typical open tree lattice

DMRG の繰り込みの次元は、一般的に 1 次元格子上的の遠い距離にあるサイト同士が強く相互作用していると大きくなる傾向がある。そこで、1 次元格子を Fig. 1 に示すような木構造グラフで置き換えることでサイト同士の有効距離を小さくし、繰り込みの次元を小さくすることが考えられる。これは DMRG アルゴリズムの多次元化に相当し、その波動関数は Tree Tensor Network States (TTNS) と呼ばれる表現で与えられる[2]。

TTNS は固体や表面のモデル系として導入され、これまでに Heisenberg モデルや Hubbard モデルに基づく計算が行われているが、分子系への応用例はほとんど報告されていない。そこで本研究では分子系への応用を目的として、TTNS に基づいた新規 DMRG アルゴリズムの開発を行い、従来の 1 次元 DMRG との比較を行った。

【理論】DMRG 波動関数は行列式状態 (MPS) による表現を用いて次式 (1) で与えられる。

$$\left| \Psi_{\text{DMRG}} \right\rangle = \sum_{\sigma_1 \cdots \sigma_k} L^{\sigma_1} \cdots L^{\sigma_{i-1}} \psi^{\sigma_i} R^{\sigma_{i+1}} \cdots R^{\sigma_k} \left| \sigma_1 \cdots \sigma_k \right\rangle \quad (1)$$

ここで、 L , R は格子の左側および右側からの繰り込み行列であり、 ψ は i 番目のサイトにおける波動関数である。MPS では、波動関数のある 1 つの展開係数は各サイトに独立な k 個の行列の積によって与えられる。TTNS は

式(1)中に現れる行列をテンソルによって置き換えたものであり、テンソル同士の結合様式によってネットワークが形成される。この時、特に閉路のないネットワークをとると木構造が形成され、TTNS となる。この制約は波動関数の規格化条件を簡単化するために重要な性質を与え、1次元 DMRG の性質の多くを多次元へと容易に拡張することができる点で優れている。

TTNS では、MPS と比較してより小さい繰り込み次元 M を用いて計算を行うことが可能となる一方、計算のスケーリングは $O(M^2k^2)$ から $O(M^{2+1}k^2)$ へと増加する。したがって、計算コストの大小関係は系に強く依存すると考えられる。本研究では開発したプログラムを基に、この点について議論を行った。

【計算】まず TTNS がより有効に機能すると考えられる dendrimer 分子を取り上げ、そのパフォーマンスを比較した。スチルベン型 dendrimer は特徴的な励起エネルギー移動現象を示すことから光学材料や光触媒として期待される興味深い分子であるが、ここでは基底状態のエネルギーのみに着目して計算を行った。

以下の Fig. 2 にスチルベン型 dendrimer $C_{46}H_{36}$ の CASCI(46e, 46o) の計算結果を示す。活性空間には価電子帯の全ての π 軌道を含めた。Fig. 2A は計算誤差の M に対する収束性を示しており、TTNS では MPS より小さい M を用いて同じエネルギー精度を達成できていることが分かる。また Fig. 2B は計算誤差を CPU 時間に対してプロットしたものであり、TTNS ではより少ないコストで精度の高い計算が行えることが分かる。これらの結果は少なくとも木構造を持つ系においては TTNS が効率的なアルゴリズムを与えることを示すものである。当日の講演では、より一般的な分子系についても比較を行うことで TTNS のパフォーマンスについて考察を行う予定である。

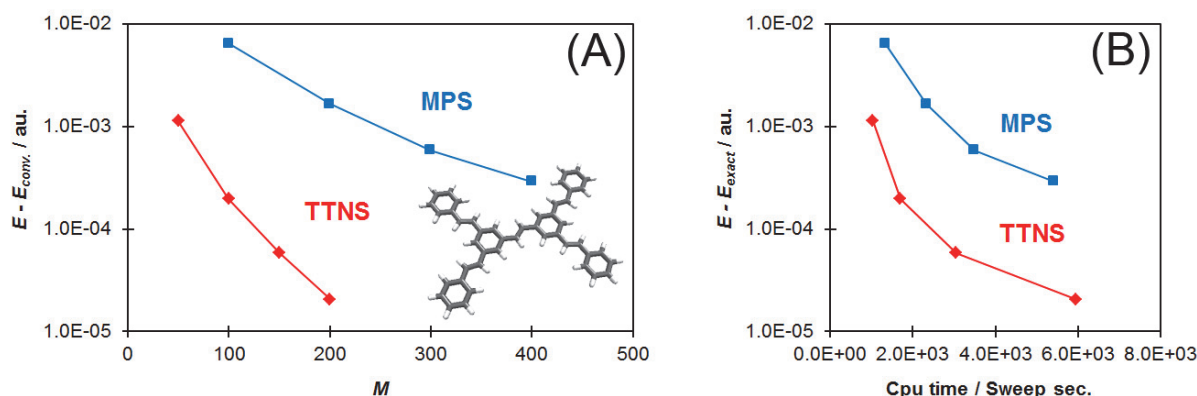


Fig. 2 Energy convergences toward M (A) and computational cost (B) in comparison between MPS and TTNS on the stilbenoid dendrimer ($C_{46}H_{36}$)

[1] Chan, G. K.-L.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4462-4476.

[2] Murg, V.; Verstraete, F.; Legeza, O.; Noack, M. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205105

構造最適化 Elongation 法の開発と局所振動解析

(九大院・総理工¹, SCNU², JST-CREST³)

○青木百合子^{1,3}, Liu Kai¹, Yan Yun-an¹, 折本 裕一¹, Feng Long Gu^{2,3}

Development of elongation optimization method and local vibrational analysis

(Kyushu Univ.¹, SCNU², JST-CREST³) Yuriko Aoki^{1,3}, Liu Kai¹, Yan Yun-an¹, Yuuichi Orimoto¹, Feng Long Gu^{2,3}

【序】量子化学計算は飛躍的に発展を遂げたものの、未だ生体高分子や固体などの巨大系に対しての高精度かつ高速計算は依然として困難である。現在までに我々は、局在化と相互作用を繰り返しながら高分子の重合反応を計算機上で実現することにより、効率的に電子状態を合成するための新規な方法を開発してきた。近年、一次元系を仮定したこのElongation (ELG) 法を、超高精度で二次元・三次元系に適用可能となるように発展させ、高速かつ厳密にバルク系の電子状態をも計算できる 3D-Elongation (3D-ELG) 法に展開した。大規模系における化学反応を扱う際に、例えば化学反応部位が局所的現象であっても、従来法によると全系の構造最適化や振動解析が必要であり、系の増大とともに扱いが困難となってくる。そこで今回、本方法に効率的局所構造最適化法 (ELG-OPT法) を組み込んだ結果、構造最適化等が高効率で可能になっただけでなく、従来法では到達し得ない安定構造に到達できる可能性が示唆され、さらに局所振動解析法 (ELG-VIB法) を組み込むことにより効率的な反応部位の振動解析が可能となった。例えば非線形光学特性を算出するには、全エネルギーの電場に対する高次微分が必要になり、例え 10^{-6} a. u. 程度の小さな誤差でも、特に γ 値においては 10~20% の誤差を生む。同様な状況が、全エネルギーの座標に対する二次微分を要する振動解析にも当てはまり、僅かなエネルギー誤差も振動数への大きな誤差へとつながる。よって特に遷移状態探索を局所的にかつ全系を扱ったときと同じ精度で実行するには、全系の性質を取り込んだ上での反応部分の正確な振動構造を抽出するノウハウが必要となる。本研究では、高分子反応における触媒活性の解析に用いることを目指し、まずElongation法による局所構造最適化法の組込を行ない、さらに局所振動解析が可能となるように発展させるとともに、効率的な局所遷移状態探索に拡張することを目的とする。

【方法】本方法では、系の伸長の過程で、反応スポットにおいて攻撃分子 (M) との相互作用が必要な領域をActive領域とし、予めそこに局在化しておいた領域局在化軌道 (RLMO) のみがMと相互作用し、それ以外の領域をFrozen領域として、そこに局在化している凍結領域局在化軌道 (Frozen RLMO) を保存していく。さらに、Active RLMO基底のFock行列に影響を及ぼさないAO基底Fock行列について、寄与しないことが分かっている二電子積分の計算を最初から回避し、反応部の影響を受けない構造パラメータを固定することによって勾配の計算を高速化した (Cutoff-ELG-OPT法)。ここで、全系計算におけるエネルギー勾配の各項において、電子密度はELG法で得られたものは従来法と同じであるのでそのまま利用できるが、重なり積分の勾配の係数に現れる軌道エネルギーの項は、ELG法では非対角行列となることが従来のエネルギー勾配との異なる点である。

一方、遷移状態探索は化学反応解析において重要であるが、大規模系の場合は全系に対する振動解析は現実的ではない。しかし反応部分のみの力の定数 (Hessian) 行列が正確に分かれれば反応に関わる遷移状態探索は可能である。ただし反応中心の部分 Hessian 内で遷移状態を探索したので

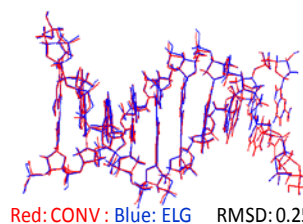
は、そこだけくり抜いて計算したクラスター計算と同じである。ELG 法では、反応に関与しない部分の Hessian を計算することなく、その部分の影響も含んでいる Active 領域 (B+M) に対する Hessian を計算するため、Frozen と Active の境界領域の Hessian も正しく表すことができる (ELG-VIB 法)。本方法では、系全体の電子密度行列を、Active 領域と Frozen 領域からの寄与に分類できるので、Active 領域のみの有効 Hamiltonian から部分 Hessian 行列が得られるが、この際、Active 領域と Frozen 領域間の相互作用は多重極展開によって見積もる。

$$E^{(eff)} = V_{BM,BM}^{(nuc)} + \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{(BM)} \tilde{H}_{\mu\nu}^{(BM)} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu}^{(BM)} D_{\rho\sigma}^{(BM)} (\mu\nu || \rho\sigma) + V_{A,BM}^{(nuc)} + V_{A,BM}^{(e-nuc)}$$

$$\tilde{H}_{\mu\nu}^{(BM)} = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{(A)} (\mu\nu || \rho\sigma) + H_{\mu\nu}^{(BM)}$$

これにより、反応に関与しない部分の Hessian を計算することなく、その影響下で反応部分の Hessian を正しく計算し、小行列の対角化を経て効率よく局所振動モードを得ることができる。

【結果】Elongation-構造最適化 (ELG-OPT) 法を適用したところ、ほぼ正確に従来の構造最適化 (CONV-OPT) 法を再現するか、あるいはより安定な構造を見出すケースがあることが分かった。ELG-OPT 法によって得られた最適構造が CONV-OPT 法による結果と一致する場合は、全エネルギー誤差は $\sim 10^{-8}$ a. u. /atom を達成しているが、図 1 の DNA の例のように、ELG-OPT 法によって到達し得た最適構造の方が安定な場合がある ($\sim -8 \times 10^{-4}$ a. u. /atom 安定)。その構造での CONV 法 (図 1 表中「CONV single_point」) とは完全に一致しているため ($\sim 10^{-8}$ a. u. /atom)、マイナスの差は ELG 法から派生したものではなく、従来法が準安定構造で最適化を停止したことからくる。これは、同じ初期構造から最適化を行なった場合に、従来法に比べて ELG-OPT 法ではよりグローバルな安定構造探索が可能であることを示唆しており、従来法では到達し得ない安定構造を見出すケースと考えられる。その理由としては、全系をまともに最適化する従来法では初期構造に強く依存し、一旦 Local minimum に落ち込む確率が高いのに対して、ELG-OPT 法では、各部分空間で形状記憶をしながら逐次的最適化を行うため、全系の最適化が容易になることが考えられる。



Total energy by ELG-OPT (a.u.)	Diff. (a.u./atom)
-27293.8266632312	-8.10E-04 ELG-OPT法が安定
CONV single_point	
-27293.8266884810	3.85E-08

図 1 DNA の ELG-OPT および CONV-OPT による構造最適化

次に、ELG-VIB 法によって得られた振動モードの比較を 3 つの系に対して図 2 に示す。局所 Hessian 作成に要する演算時間は従来法に比べて相当高速化されていることは確認済みである。いずれも反応末端部に起因したモードであるが、水分子鎖では 10cm^{-1} 、化学結合系では数 cm^{-1} 以内で一致している。しかし、これらは最適構造での比較ではない。上記最適化法と組み合わせることにより、エネルギー極値での振動モード解析を行う予定である。

直線状水分子鎖					
	A	B	M	M	M
ELG (cm^{-1})	4375.06	4377.99	4380.31	4385.82	4388.42
CONV (cm^{-1})	4387.10	4387.33	4390.31	4391.18	4398.05

直線状ポリグリシン (-CO-N-C) ₂₀					
	A	B	M	M	M
ELG (cm^{-1})	4054.98	4055.27	4055.62	4056.32	4057.51
CONV (cm^{-1})	4058.98	4060.24	4058.21	4058.85	4060.86

ポリアラニン、Random β -sheet (N=16)					
	A	B	M	M	M
ELG (cm^{-1})	4244.26	4238.76	4211.43	4115.47	4096.07
CONV (cm^{-1})	4243.53	4237.18	4210.36	4114.40	4094.73

図 2 水分子鎖、ポリグリシン、ポリアラニンの ELG-VIB 法による振動モードの比較

Orbital-free 密度汎関数理論における運動エネルギー汎関数に関する研究(2):
分子系における数値検証

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³) 今村 穰¹, 中井 浩巳^{1,2,3}

Kinetic energy functional in orbital-free density functional theory (2):

Assessment on molecular systems

(Waseda Univ.¹, Waseda Univ. RISE², JST-CREST³)

Yutaka Imamura¹ and Hiromi Nakai^{1,2,3}

【緒言】

Hohenberg と Kohn らにより提唱された密度汎関数理論(DFT)[1]は、エネルギーが電子密度のみで表現できることを保証している。しかし、現在最も用いられる Kohn-Sham (KS) DFT [2]では相互作用しない軌道を用いて運動エネルギーが表現されており、実質的に Hartree-Fock (HF)法と同等の計算コストとなっている。以前我々は、DFT の基本概念に立ち戻り、電子密度のみを用いる Orbital-free DFT (OFDFT)に関して、原子の場合の数値検証・理論的考察を行った[3]。本研究では、更に分子系における OFDFT における運動エネルギー(KE)汎関数の振る舞いに関して数値検証を行う。

【OFDFT における運動エネルギー】

DFT の全エネルギーは次式のように書かれる。

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{\text{CL}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1)$$

クーロン相互作用 $E_{\text{CL}}[\rho]$ や外部ポテンシャル $v(\mathbf{r})$ の相互作用に関しては厳密なエネルギー表現が得られているが、 $T[\rho]$ および $E_{\text{XC}}[\rho]$ の厳密な形は知られていない。Kohn と Sham により導入された相互作用しない軌道 ϕ_i を用いると、運動エネルギーは以下のように表現される。

$$T_s[\rho] = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r})(-1/2)\nabla^2\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2)$$

OFDFT においては、相互作用しない KE を電子密度のみで表現する。以下に代表的な 3 つの KE を示す。

一様電子ガスの場合に厳密となる Thomas-Fermi 運動エネルギー(TFKE)[4]は、以下のよう書かれる。

$$T_{\text{TF}}[\rho] = C_{\text{TF}} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad C_{\text{TF}} = 3/10(3\pi^2)^{2/3} \quad (3)$$

ここで、 ρ は、電子密度である。TFKE に対する補正として提案された von Weizäcker (vW) KE[5]は、電子密度の勾配を含んでおり、以下のように表現される。

$$T_{\text{vW}}(\rho) = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (4)$$

vWKE は、1 つの軌道に関わる系および電子密度変化が極大の極限で厳密となる。さらに、TFKE と vWKE を組み合わせた以下の KE も報告されている。

$$T_{\text{TFvW}}(\rho) = T_{\text{TF}}(\rho) + \lambda T_{\text{vW}}(\rho) \quad (5)$$

代表的な λ として、1/9, 1/5, 1 がある。さらに、vW 項の寄与を含む以下の DePristo-Kress (DK) KE[6]も提案されている。

$$T_{\text{DK}}[\rho] = \int t_{\text{TF}}(\mathbf{r}) F_{\text{DK}}(s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}$$

$$F_{\text{DK}}[s(\mathbf{r})] = \frac{9b_3x^4 + a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x^1 + 1}{b_3x^3 + b_2x^2 + b_1x^1 + 1} \quad \chi = \frac{(s(\mathbf{r}))^2}{72C_{\text{TF}}} \quad (6)$$

DKKE は、(i)電子密度勾配の大きな極限において vW 汎関数を再現、(ii)電子密度勾配の小さな極限において電子密度勾配($l=1/9$)を再現、という 2 つの物理的条件を満たす。

【OFDFT の検証：水素分子】

KE の振る舞いをより深く理解するため、TFKE、TF+ $\lambda vWKE$ ($\lambda=1/9, 1/5, 1$)、DKKE を水素分子の場合に検討を行なった。基底関数としてスレーター関数を用いた。Exponent として、2.0 (水素原子の場合厳密) および 1.4 を用いた。核-電子間引力・電子間反発エネルギーは、解析積分を用いて評価し、運動エネルギー・Dirac-Slater 交換汎関数は、数値積分を行なった。電子相関の寄与は今回考慮していない。電子密度の最適化は、Mathematica を用いた。水素分子の結合距離は、1.4 a.u.とした。

表 1 に TFKE、TF+ $\lambda vWKE$ ($\lambda=1/9, 1/5, 1$)、DKKE で得られた結果を示した。比較のため HF 法の基底関数 cc-pV6Z で得られた結果(\sim HF 極限值)も示した。括弧内は、HF 極限值からのずれを表す。全エネルギーを見ると、TFKE がもっとも HF 極限值に近い値を与えることがわかる。vW 項の寄与を考慮すると、全エネルギーが大きくなり、HF 極限值からずれていく傾向を示す。DKKE も、他の KE 同様に全エネルギーを過大評価した。次に、結合エネルギーを見積もった。すべての KE が、過小評価する傾向を示した。TFKE、DKKE では、それぞれ 33.28, 43.63 kcal/mol ほど過小評価することがわかる。TF+ $\lambda vWKE$ の中では、TF+(1/5)vWKE が、もっとも少ない誤差を与える。最後に、電子密度の分布を検討する。表 1 に電子密度の(一つの)水素原子の展開係数を載せた。TF+vWKE を除きすべての場合、2.0 の Exponent の展開係数が、1 となった。これは、水素分子にもかかわらず、水素原子の電子密度と同じであることを示し、化学結合の生成による軌道の拡がり表現できないことがわかる。これまでも指摘されていた、OFDFT の KE は化学結合を基本的に記述が出来ないという報告と矛盾しない。一方、TF+vWKE の場合は、2.0 の Exponent が 0 となり、1.4 の Exponent の展開係数が 1 となった。vW 項の寄与は、電子密度を非局在化させる効果があると思われるが、全エネルギー、結合エネルギーの振る舞いを含めて、物理的に妥当な描像を与えることに成功していない。当日の発表では、以上の数値検証を踏まえた新しい運動エネルギーの開発の内容も含めて議論したい。

Table1 Total and bonding energies and coefficients of electron density

KE	Total Energy	Bonding Energy		Coefficient of ζ for H	
	(au)	(kcal/mol)		2.0	1.4
TF	-1.090 (0.043)	50.58	(-33.28)	1.00	0.00
TF+(1/9)vW	-0.994 (0.139)	69.70	(-14.15)	1.00	0.00
TF+(1/5)vW	-0.918 (0.216)	78.10	(-5.75)	1.00	0.00
TF+vW	-0.423 (0.710)	16.15	(-67.70)	0.00	1.00
DK	-0.993 (0.140)	40.22	(-43.63)	1.00	0.00
HF limit	-1.134	83.85			

【Reference】

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [3] 今村穰, 中井浩巳, 第 15 回理論化学討論会(仙台), 1E05 (2012).
- [4] L.H. Thomas, Proc. Cambridge, Phil. Soc. 23 (1927) 542; E. Fermi, Rend. Accad. Lincei 6 (1927) 602; E. Fermi, Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [5] C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. 96 (1935) 431.
- [6] A.E. Depristo, J.D. Kress, Phys. Rev. A 35 (1987) 438.

非局所励起状態に対する分割統治(DC)型線形スケーリング法の開発

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³)中井 浩巳^{1,2,3}, 吉川 武司¹, 野中 佑太郎¹Development of divide-and-conquer based linear-scaling method
for non-local excited states(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹, RISE, Waseda Univ.², CREST, JST Agency³)Hiromi Nakai^{1,2,3}, Takeshi Yoshikawa¹, Yutaro Nonaka¹

【緒言】

通常の量子化学計算は、系が大きくなるにしたがって計算コストが飛躍的に増大し、計算が困難となる。この問題を克服するために、分割統治(DC)法(1991年、Yang)、エロンゲーション(ELG)法(1991年、今村、青木)、分子仕立(MT)法(1994年、Gadre)、フラグメント分子軌道(FMO)法(1999年、北浦)などの分割型計算理論が開発されてきた。我々のグループでも、DC法とエネルギー密度解析(EDA)を組み合わせることにより、MP2,CCSD,CCSD(T)などの電子相関計算の線形スケーリングを達成してきた。一方、励起状態計算に対する線形スケーリング法は発展途上であり、分割型計算理論の拡張が報告されているが、(A)部分系内の局所励起しか取り扱えない、(B)結合の切断に伴う非物理的な励起状態が現れるなどの欠点がある。そこで本研究では、非局所励起を取り扱うための線形スケーリング法の開発を検討する。

【理論】

[1] DC-TDHF

ここでは、最も簡単な励起状態計算である時間依存ハートリー・フォック(TDHF)について示すが、時間依存密度汎関数理論(TDDFT)への拡張は容易である。TDHF計算は、線形応答より導かれた固有値問題を解く場合が一般的である。DC法では、部分系 s ごとに次式を解く。

$$\begin{bmatrix} A^s & B^s \\ B^{s*} & A^{s*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X^s \\ Y^s \end{bmatrix} = \omega^s \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X^s \\ Y^s \end{bmatrix} \quad (1)$$

[2] DC-TDCPHF

周波数依存分極率は、外部振動場に対する応答であり、次の結合摂動(CP)方程式、TDCPHFを自己無撞着場(SCF)的に解くことにより求められる。そして、励起エネルギーは周波数分極率が発散する極として求められる。DC法を適用すると、次のDC-TDCPHF方程式が得られる。

$$\mathbf{F}^{(\pm),s} \mathbf{C}^{(0),s} + \mathbf{F}^{(0),s} \mathbf{C}^{(\pm),s} \pm \omega \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(\pm),s} = \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(\pm),s} \mathbf{E}^{(0),s} + \mathbf{S}^s \mathbf{C}^{(0),s} \mathbf{E}^{(\pm),s} \quad (2)$$

ここで、 $\mathbf{F}, \mathbf{C}, \mathbf{S}, \mathbf{E}$ はそれぞれフォック行列、MO係数行列、重なり行列、軌道エネルギーであり、添え字(0),(±)はそれぞれ無摂動および1次摂動を表す。全摂動密度行列 $\mathbf{P}^{(\pm)}$ は、部分系の密度行列に分割行列 \mathbf{p}^s を作用させて求める。

$$\mathbf{P}^{(\pm)} = \sum_s \mathbf{p}^s \left[\mathbf{C}^{(\pm),s\dagger} \mathbf{n}^s \mathbf{C}^{(0),s} + \mathbf{C}^{(0),s\dagger} \mathbf{n}^s \mathbf{C}^{(\mp),s} \right] \quad (3)$$

周波数依存分極率は、MO表示の遷移双極子モーメント \mathbf{D} を用いて次式から求められる

$$\alpha(\omega) = \text{Tr} \left[\mathbf{P}^{(\pm)} \mathbf{D} \right] \quad (4)$$

[3] DC-RPA

TDCPHF 方程式と等価な結果を与える表式として、乱雑位相近似(RPA)型の表式が知られている。これに DC を適用すると、部分系に対する結合行列 $U^{(+),s}$ (ただし、 $C^{(\pm),s} = C^{(0),s}U^{(\pm),s}$, $U^{(\pm),s} + U^{(\mp),s\dagger} = 0$) に対する 1 次方程式となる。

$$\left[\omega^2 I^s - (A^s - B^s)(A^s + B^s) \right] U^{(+),s} = 2(A^s - B^s)D^s \quad (5)$$

ここで、 D^s は部分系の MO を用いた遷移双極子モーメントであり、 A^s, B^s は(1)式と等しい。

[4] DC-GF

外部振動場ごとに RPA 方程式を解く代わりに、グリーン関数を用いて書き換えられる。グリーン関数は無摂動状態((1)式と等価)の固有値・固有ベクトルを用いて表すことができる。DC 法を適用するとグリーン関数 $G^{(+),s}$ および結合行列 $U^{(+),s}$ は次式のように計算される。

$$G^{(+),s} \equiv \left[\omega^2 I^s - (A^s - B^s)(A^s + B^s) \right]^{-1} = L^s \left[\omega^2 I^s - \lambda^s \right]^{-1} L^{s\dagger} \quad (6)$$

$$U^{(+),s} = 2G^{(+),s}(A^s - B^s)D^s \quad (7)$$

ここで、 λ^s, L^s は $(A^s - B^s)(A^s + B^s)$ の固有値・固有ベクトルである。

【結果と考察】

表 1 は、置換ポリエチレン($(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ (図 1)) に対して、TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, DC-TDCPHF 計算により求めた励起エネルギーを示している。DC 法は図 1 のように 4 個の部分系に分割し、バッファ領域として隣接 1 ユニットを考慮した。基底関数は 6-31G** である。いずれの方法でも、TDHF 計算の結果を比較的良く再現している。しかし、DC-TDHF 計算では $3^1A'$ 状態の振動子強度をかなり過大評価している。非物理的な状態は、DC-TDHF 計算では多数現れたが、DC-TDCPHF 計算では現れなかった。

次に、フッ化水素クラスター($(HF)_n$) に対する各手法の計算時間を図 2 に示す。DC 法は HF モノマーを部分系とし、バッファ領域として隣接 1 ユニットを考慮した。基底関数は 6-31G である。従来法および DC 法に対する TDCPHF, GF 計算では、振動電場 50 個に対する計算時間である。いずれの方法も従来法に比べ DC 法により計算時間が短くなっている。特に、DC-GF 法は非物理状態なども問題も解決され、同時にかなりの高速化も達成されていることがわかる。

Table 1. Excitation energies (eV) of $(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ calculated by TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, and DC-TDCPHF methods.

State	Main Configuration	TDHF	DC-TDHF	TDCPHF	DC-TDCPHF
$1^1A''$	$n(O) - \pi^*(C=O)$	6.34 (0.001)	6.31 (0.004)	6.35	6.35
$2^1A'$	$n(N) - \sigma^*(N-H)$	8.93 (0.009)	9.09 (0.009)	8.84	8.84
$3^1A'$	$\pi(C=O) - \pi^*(C=O)$	9.28 (0.209)	9.11 (1.29)	9.25	9.25
$2^1A''$	$\sigma(C=O) - \pi^*(C=O)$	10.04 (0.005)	10.05 (0.074)	10.02	10.02

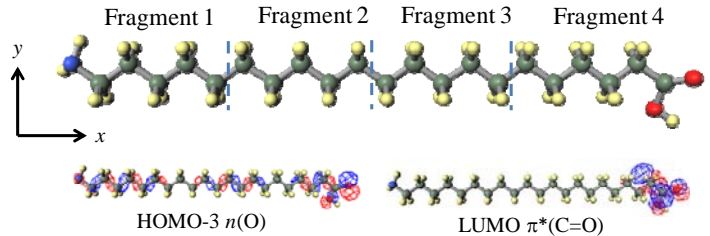


Figure 1. Fragments of $(H_2N)C_{20}H_{40}(COOH)$ and MOs related with the first excited state.

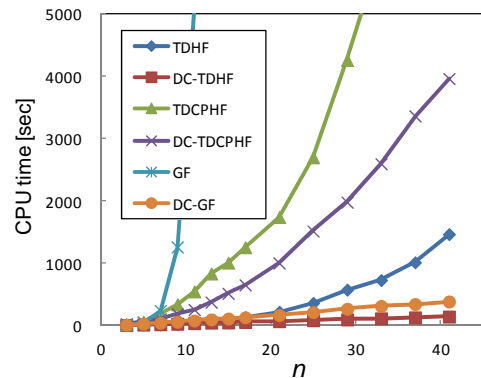


Figure 2. CPU times of TDHF, DC-TDHF, TDCPHF, DC-TDCPHF, GF and DC-GF of $(HF)_n$ clusters.

量子化学文献データベースの学術的評価

(京大・福井センター¹, お茶大・院人間文化², 大阪市大・院理学³, 産総研・ナノシステム⁴, 名古屋大・院情報科学⁵, 首都大東京・院理工⁶, 千葉工大・工⁷, 岐阜大・地域科学⁸, 横浜市大・院国際⁹, 計算化学振興財団¹⁰, 大阪大・院基礎工¹¹)
 山邊信一¹, 細矢治夫², 松下叔夫³, 長嶋雲兵⁴, 鷹野景子², 古賀伸明⁵, 波田雅彦⁶, 松澤秀則⁷, 橋本健朗⁶, 和佐田裕昭⁸, 立川仁典⁹, 西川武志¹⁰, 重田育照¹¹, 森寛敏²

Academic Evaluation of Quantum Chemistry Literature Data Base

(¹Kyoto Univ., ²Ochanomizu Univ., ³Osaka City Univ., ⁴AIST, ⁵Nagoya Univ., ⁶Tokyo Metropolitan Univ., ⁷Chiba Institute of Technology, ⁸Gifu Univ., ⁹Yokohama City Univ., ¹⁰FOCUS, ¹¹Osaka Univ.)
¹S. Yamabe, ²H. Hosoya, ³T. Matsushita, ⁴U. Nagashima, ²K. Takano, ⁵N. Koga, ⁶M. Hada, ⁷H. Matsuzawa, ⁶K. Hashimoto, ⁸H. Wasada, ⁹M. Tachikawa, ¹⁰T. Nishikawa, ¹¹Y. Shigeta, ²H. Mori

§1. はじめに

標題のデータベースは、quantum chemistry literature data base を略して QCLDB と称されて来た。これは、1975 年の北海道大学の 大野公男 教授の呼びかけが契機となり、現在まで国内の量子化学研究会のメンバーが構築・運用を継続して来た。QCLDB のシステムの構成や、データ収集・検索方法については、過去に一度、分子構造総合討論会で発表した。この時期以降、量子化学には、理論化学・計算化学としてめざましい発展があった。同時にインターネット時代となり各学術雑誌の電子化及び商用データベースの普及があり、情報検索には不自由の無い環境が実現したと言える。この環境下で、改めて QCLDB のたどってきた経緯と実績を総括し、その役割・意義を吟味・自己評価し、次世代への継承・発展を期したい。

§2. QCLDB の経過と QCLDB II の発足

1978 年から、所謂 *ab initio* 計算を含む文献を、国際的な主要雑誌から決められた手順で QCLDB のデータとして抄録する作業が開始された。収集項目が指定され、電子データとして収集され、査読により、データの質を保障する体制が取られた。この体制は現在も変わらず、収集・査読が QCLDB での中心作業となっている。

2004 年 4 月より、web 版の QCLDB II を公開した。QCLDB II には、単にインターネット時代への対応及び激増する該当文献への措置の意味だけでなく、化学の学術データベースの性格の明確化の意図があった。その性格を「理念」として、以下の (1), (2) に掲げた。

- (1) データ収集・査読が研究活動の基礎としての文献調査の意義を持つ。収集査読が研究活動であることと、QCLDB II の検索利用両立を図る。このため、前者の支障・負担となる恐れのある後者側の利便性の追及には必ずしも応じない。
- (2) QCLDB II は化学及びその関連分野の雑誌を対象としたデータで構成されること。原子・分子・分子集団・錯体等を通じ、物質の個性が見える研究成果を収集対象とする。関連分野の雑誌を対象とするか否かは研究会が判断する。対象雑誌を *core journals* として、収集・査読体制をとり、該当データを選出する。

また、収集項目は、QCLDB I からの改訂として、(3) に挙げた 9 個とした。改訂には、文献情報の補充と同時に、理念 (1) の文献調査での負担軽減の意図があった。

(3) QCLDB II での収集項目

I Author(s), II Title, III Journal (6 桁 coden), vol, number, page range, year, IV Molecular formula(e), V Compound name(s), VI Method(s), VII Basis set(s), VIII Properties (onel や reac 等の 4 桁指定の 14 個の keywords), IX Comments

QCLDB I 運用末期には、生物化学の巨大分子での反応や触媒化学の表面吸着等をモデル化した計算が増加し、一体どの範囲が *ab initio* 計算対象なのか判断困難な事態が頻発した。これは項目 IV 分子式欄入力の困難につながり、収集・査読の大きな負担となった。このため、個性が見えない反応系では、この欄での一部入力省略可とし、新たに、中かっこ { } を用いての IUPAC 命名法及び慣用名以外の物質の構造を表す自由な用語入力欄を項目 V に設けた。(これらの用語は、検索側にヒットし易いとの条件が付く)。IX コメント欄が、最重要項目である点は、QCLDB I 及び QCLDB II を通じて変わらない。この欄では、著者視点の密度高い情報入力を求めている。

(4) 収集・査読から公開まで

(2) での core journals に対し、収集・査読者が割り当てられて、半年単位で、QCLDB II データが集められる。それらに対して、研究会メンバーがデータ全体を通して、誤入力の有無、コメント欄の過不足等を吟味・修正を行う。これらの作業を経たデータが以下の §3 での web サイトで順次公開されて行く。

§3. 検索システム

収集された QCLDB II のデータへの検索機能強化のため、新しい検索システムを作成中である。これについては当日説明する。

§4. 現状での成果と課題

- (1) 収集に関わる若手研究者の文献調査の促進と査読者側からの指導・アドバイスの体制は、曲がりなりにも理念 (1) を具体化している。
- (2) 理念 (2) に従い、収集されるデータの網羅性は無くなって来ている。だが、集められるデータの質は維持されている。母集団のデータ量がコンパクトであるため、他のデータベースでの欲しい情報の絞り込み作業は必要なく検索可能である。また、ヒットしたデータには著者目線の情報が記述されている。併用すべきデータベースの一角として、QCLDB II の意義は変わらないと考えられる。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金（研究成果公開促進費）データベース（研究成果データベース）（課題番号 247003）の支援を受けると共に、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所との共同事業として実施している。