

非直交基底による実質的に厳密な基底状態計算アルゴリズムの開発

(大阪大学 大学院工学研究科*, 大阪大学 工学部 **)

○沖村 彰彦*, 桑原 正揮**, 広瀬 喜久治*, 後藤 英和*

Essentially exact ground-state calculations by superpositions of nonorthogonal Slater determinants

(Graduate School of Osaka University*, Osaka University**)

○Akihiko Okimura*, Masaki Kuwahara**, Kikuji Hirose* and Hidekazu Goto*

【はじめに】

非直交スレーター行列式 (SD) を基底として用いると、完全配置間相互作用 (FCI: Full Configuration Interaction) 法に比べて非常に少ない SD 数で基底状態を表現できることが指摘されている [1-4]。本研究では、非直交 SD の基底セットを効率的に作成しながら、初期波動関数を厳密解に収束させてゆく方法の開発を行っている[5-10]。これまでの研究では、乱数で生成した線形独立な複数の修正関数を 1 電子波動関数に加え、その重み係数を変分原理により決定する操作を繰り返すという方法を提案し、計算コードの作成と改良を行ってきた。滑らかに厳密解に収束すること、系の大きさに対するスレーター行列式数の増加率が緩やかであるなどの特徴が明らかになっている。今回、修正関数として Hartree-Fock (HF) 解の 1 電子軌道やガウシアン基底関数を用いる方法を提案し、プログラムの改良を行った結果、収束性能に改善がみられた。また、これまで 1s 軌道 Frozen Core (FC) による full CI (FCFCI) の計算が行われていた C_2 分子の解離曲線[11]の計算を行った結果、原子間距離の大きな領域において FCFCI の計算結果を修正することができた。

【修正関数と収束性能との関係】

図 1 に計算の流れと主な計算コストを示す。初期波動関数は、HF 解を用いた。1 電子波動関数の修正関数として、HF 解とガウス基底関数の 2 種類を試みた。図 2 は、 H_2 分子と C_2 分子について収束特性を比較した結果である。乱数を用いない方法の収束性能が優れており、具体的な電子軌道に近い修正関数を用いた方が速やかに基底状態に到達できることがわかった。ただし、修正関数の数 N_c が大きくなると、生成方法による収束性能の差は小さくなってゆく傾向にあった。

【 C_2 分子のポテンシャル曲線】

計算速度の改善により、FCI 計算が不可能であったシステムに対する実質的厳密計算を、

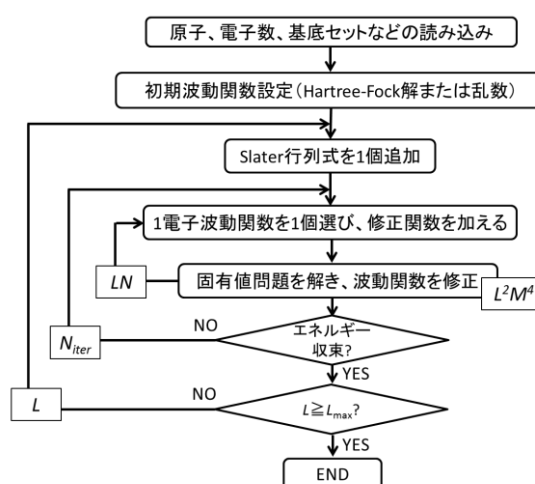
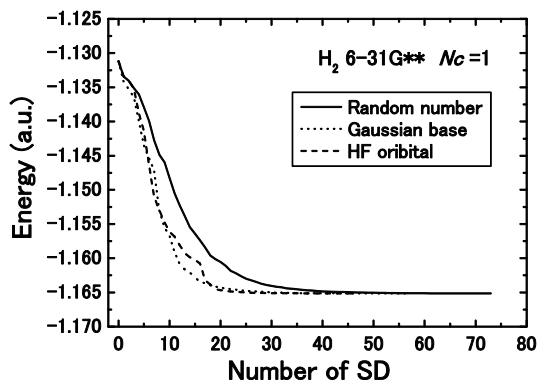
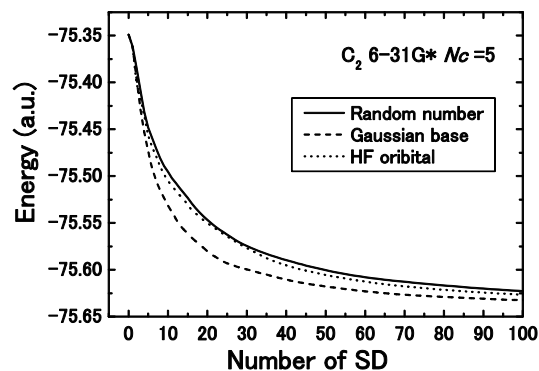


図 1 計算の流れと計算コスト



(a) H₂分子



(b) C₂分子

図2 修正関数による収束性の違い

スーパーコンピューターを用いることなく実行することが可能になった。図3は、6-31G*基底セットによる、C₂分子のポテンシャルエネルギー曲線の計算結果である。1s軌道FCでの計算結果[11]も同時に示した。原子間距離1.5-2.0Åあたりの領域においては、FCFCIの結果を修正する値が得られており、本計算手法の有効性が示されている。この他にも、ベンゼン分子など、これまでFCI計算が不可能であったシステムの基底状態計算が可能となった。

【おわりに】

今後、さらなるアルゴリズムとコードの改良を行うことで、周期境界条件の設定による固体や表面の電子状態計算、および多体・多成分系への適用が可能となるものと考えている。さらには、多体波動関数の実質的に厳密な時間発展計算手法へと発展させることも試みる。

【参考文献】

- [1] H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 80, 417 (1988)
- [2] N. Tomita, S. Ten-no and Y. Tanimura, Chem. Phys. Lett., 263, 687 (1996)
- [3] Y. Noda and M. Imada, Phys. Rev. Lett., 89, 176803 (2002)
- [4] T. Kashima and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 70, 2287 (2001)
- [5] H. Goto and K. Hirose, J. Phys.: Condens. Matter 21, 064231 (2009)
- [6] H. Goto, T. Yamashiki, S. Saito and K. Hirose, J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 2576 (2009)
- [7] H. Goto and K. Hirose, J. Nanosci. Nanotechnol. 11, 2997 (2011)
- [8] A. Sasaki, M. Kojo, K. Hirose and H. Goto, J. Phys.: Condens. Matter 23, 434001 (2011)
- [9] A. Sasaki, K. Hirose and H. Goto, Curr. Appl. Phys., 12, S96-S99 (2012)
- [10] H. Goto, M. Kojo, A. Sasaki and K. Hirose, Nanoscale Research Letters, 8:200 (2013)
- [11] M.L.Abrams and C.D.Sherrill, J.Chem.Phys.,121,15(2004)

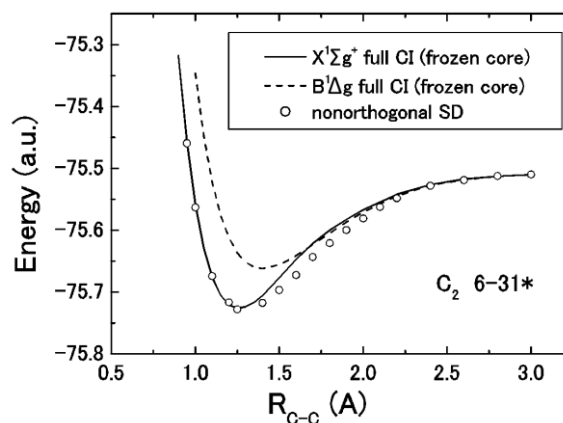


図3 C₂分子のポテンシャル曲線