

非直交分子軌道法

(九大院理) ○渡邊祥弘, 松岡修, 中野晴之

Nonorthogonal molecular orbital method

(Kyushu univ.) ○Yoshihiro Watanabe, Osamu Matsuoka, Haruyuki Nakano

【序】大規模系の量子化学計算を実現する手段として、系をいくつかの小さな系に分割する考え（分割法）のもとに、さまざまな手法が開発されている。

また現在多く用いられている分子軌道計算の手法では、各々の分子軌道が互いに直交している軌道が用いられている。この直交条件は、大きな系の分割計算を困難にしているひとつの原因である。一方、この直交条件がない非直交分子軌道を用いた手法では大きな系の計算はより容易であると思われる。

Adams¹とGilbert²は非直交分子軌道を用いた局在化分子軌道の直接計算法（Adams–Gilbert法）を提案した。この方法は分割法のひとつとしても採用できて、分割した系（subsystems; SSs）間の分子軌道の直交性が不要な、かつ、全系のSCF法に対して厳密に一致する点で優れているが、それぞれのSSに大きな基底関数を張る必要がある。松岡³は、厳密さを保持したまま、それぞれのSSの基底関数を小さくできる方法、modified Adams–Gilbert（MAG）法を提案した。しかしながら、この方法は、他の非直交分子軌道を用いた分割法と同じく、解の収束が遅い、または、収束しないなどの問題がある。

本研究⁴では、MAG法を洗練し、収束問題の解決策を見い出す事に成功した。特に仮想分子軌道エネルギーをシフトさせた効果が大きかった。いくつかのテスト計算から大きな系の分子軌道計算に対して強力な手法である事を報告する。

【手法】閉殻系波動関数を1つのスレーター行列式

$$\Phi = \det|\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\cdots\phi_N\alpha(2N-1)\phi_N\beta(2N)|$$

で表す。個々の分子軌道は規格化されているが、 $\langle\phi_i|\phi_j\rangle \equiv S_{ij} \neq 0 (i \neq j)$ と非直交である。従来のHartree–Fock–Roothaan法同様に全エネルギーの変分から、分割した系それぞれ(SS_{*I*})の永年方程式を導くと、

$$G_I|\phi_{Ii}\rangle = w_{Ii}|\phi_{Ii}\rangle$$

$$G_I = \rho_I W_I \rho_I + sX + (1 - \rho_I) V_I (1 - \rho_I)$$

を得た。ここではXやsはパラメーターで、Xには以下の2種類を適用した。

$$X = F - \rho F \rho (\equiv X1)$$

$$X = 2F - (\rho F + F \rho) (\equiv X2)$$

以前のMAG法は、 $X = X1, s = 1$ に対応している。

解の収束性の問題解決に効果的であった仮想分子軌道のエネルギーシフトは、仮想分子軌道シフト演算子 (V_I) に正定数 v_I を加算する。

現在、SSの独立性からSSのSCF部分をオブジェクト化した計算プログラムを開発している。各SSで共有するデータは、占有分子軌道のみとなる。これは近年の安価に多ノード化で処理能力を向上している計算機環境に適している。また、現時点では1回のSCF計算がそれぞれのSSで同期しているが、非同期化で全体のSCF収束速度の向上を試みる。

【結果】ここでは、Glycylglycine と $C_{12}H_{14}$ のテスト計算を示す。(用いた分子構造や基底関数, 収束条件については省略⁴⁾ それぞれの系では、図に示す様に点線の部分で分割した。表には全系HFR法の結果との比較を示す。全エネルギー再現性の高さや収束性の改善が見られた。

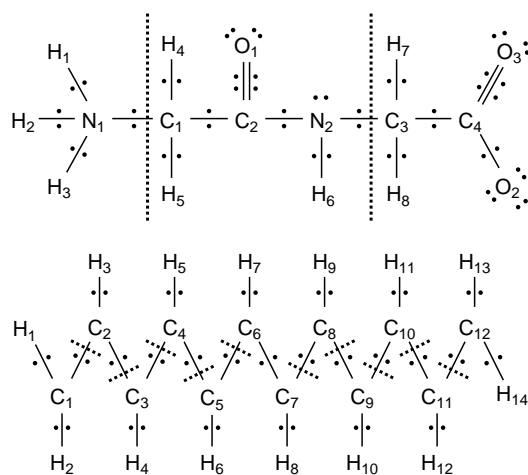


図. Glycylglycine and $C_{12}H_{14}$

表. 全エネルギーと収束回数

HFR/MAG	Total energy [au]	ΔE [mHartree]	# of iterations
Glycylglycine (general contraction bases)			
HFR	-488.599807		55
MAG	-488.599472	0.335	21+22
$C_{12}H_{14}$ (general contraction bases)			
HFR	-461.204872		62
MAG	-461.204815	0.057	24+20

当日は他の系についての結果も報告する。また、開発中の複数ノード用計算プログラムについても、報告する予定である。

¹ W. H. Adams, J. Chem. Phys. **34**, 89 (1961).

² T. L. Gilbert, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, 405 (1964).

³ O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **66**, 1245 (1977).

⁴ Y. Watanabe and O. Matsuoka, J. Chem. Phys. **140**, 204111 (2014).