

(北教大鋤路) 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様になってきて、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様になってきた。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つつある。RHF 計算収束法を中心に報告する。

2 【RHF 計算収束法】

指数関数型直交行列 $\exp \mathbf{A}_s$ により現在の規格直交軌道 ϕ_{s-1} を改良軌道 ϕ_s へ変換する;

$$\begin{aligned} \phi_s &= \phi_{s-1} \exp \mathbf{A}_s, \\ \exp \mathbf{A}_s &= \mathbf{1} + \mathbf{A}_s + \frac{1}{2} \mathbf{A}_s^2 + \dots, \\ \mathbf{A}_s &= \begin{pmatrix} 0 & -\mathbf{x}_s^T \\ \mathbf{x}_s & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1)$$

回転角列ベクトル \mathbf{x}_s に関するエネルギーの一次微分は Fock 行列の非対角ブロックと密接に関連していて、例えば、閉殻系 RHF の場合、

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_s} = 4\mathbf{F}_{\text{空, 占}} + O(\mathbf{x}_s) \quad (2)$$

になる。[1,2] このため、 $\mathbf{x}_s = \mathbf{0}$ での一次微分 \mathbf{g}_s は

$$\mathbf{g}_s \equiv \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}_s} \right|_{\mathbf{x}_s=\mathbf{0}} = 4\mathbf{F}_{\text{空, 占}} \quad (3)$$

となつて厳密に計算できることになる。

一方、エネルギー E が未知の点 \mathbf{x}_0 の近傍において \mathbf{x} の二次関数になっている時の一般型は

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)^T \mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0). \quad (4)$$

\mathbf{x} に関する一次微分 \mathbf{g} が

$$\mathbf{g} \equiv \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{B}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \quad (5)$$

になるから極値点 \mathbf{x}_0 は

$$\mathbf{x}_0 = \mathbf{x} - \mathbf{B}^{-1}\mathbf{g} \quad (6)$$

となり、2点 \mathbf{x}' と \mathbf{x}'' での一次微分 \mathbf{g}' と \mathbf{g}'' には次の関係が成立する

$$(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') = \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{g}'' - \mathbf{g}'). \quad (7)$$

これらの関係式 (6) と (7) を SCF 法で使用するパラメータで表記すると

$$\mathbf{x}_{s+1} = -\mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1}\mathbf{g}_s, \quad (8)$$

と

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1}(\mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}) \quad (9)$$

になる。(9) 式は近似 Hessian 行列 \mathbf{B}_{s-1}^{-1} を改良して \mathbf{B}_s^{-1} を得るために使用し、(8) 式は新たに得られた \mathbf{B}_s^{-1} を使用して新規の回転角 \mathbf{x}_{s+1} を計算するために使用する。つまり、 χ_s を

$$\chi_s \equiv \mathbf{B}_{s-1}^{-1}(\mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}) \quad (10)$$

と定義すると、 \mathbf{B}_{s-1}^{-1} が $\mathbf{B}_{\text{厳密}}^{-1}$ とわずかに異なるので χ_s は \mathbf{x}_s とわずかに異なるが、これらのパラメータを使って \mathbf{B}_{s-1}^{-1} に補正項を加えて新規の \mathbf{B}_s^{-1} を得る。

$$\mathbf{B}_s^{-1} = \mathbf{B}_{s-1}^{-1} + P_s \mathbf{x}_s \mathbf{x}_s^T + Q_s (\mathbf{x}_s \mathbf{x}_s^T + \chi_s \chi_s^T) \quad (11)$$

ここで、定数 P_s と Q_s は次式が成立するように決め、

$$\mathbf{x}_s = \mathbf{B}_s^{-1}(\mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}) \quad (12)$$

次のようになる

$$\begin{aligned} P_s &= \frac{1}{\mathbf{x}_s^T \Delta_s} \left(1 + \frac{\chi_s^T \Delta_s}{\mathbf{x}_s^T \Delta_s} \right), \\ Q_s &= -\frac{1}{\mathbf{x}_s^T \Delta_s}, \\ \Delta_s &\equiv \mathbf{g}_s - \mathbf{g}_{s-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

こうして得た \mathbf{B}_s^{-1} を用いて新規の \mathbf{x}_{s+1} を計算する。

$$\mathbf{x}_{s+1} = -\mathbf{B}_s^{-1}\mathbf{g}_s. \quad (14)$$

ここに記した RHF 収束法は、途中の定義が多少異なるが、擬二次法である Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 法に相当する。[3,4]

3 【Hessian 改良法】

\mathbf{B}_s^{-1} は (11) 式により再帰的に表現されているので χ_s [(10) 式] や \mathbf{x}_{s+1} [(14) 式] を次式で計算することができる。

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{s+1} &= -\mathbf{B}_0^{-1}\mathbf{g}_s \\ &\quad - \sum_{j=1}^s [P_j \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T \mathbf{g}_s + Q_j (\mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T \mathbf{g}_s + \chi_j \chi_j^T \mathbf{g}_s)], \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \chi_s &= \mathbf{B}_0^{-1}\Delta_s \\ &\quad + \sum_{j=1}^{s-1} [P_j \mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T \Delta_s + Q_j (\mathbf{x}_j \mathbf{x}_j^T \Delta_s + \chi_j \chi_j^T \Delta_s)]. \end{aligned} \quad (16)$$

この等式から分かるように、定数 P_j 、 Q_j と列ベクトル \mathbf{x}_j 、 χ_j 、および、先頭の \mathbf{B}_0^{-1} (例えば対角行列に選ぶ) だけを保持していれば SCF 計算が可能であり、 N^4 オーダーの要素数を持つ \mathbf{B}_s^{-1} そのものを保持しなくてもよい。また、 N^4 オーダーの要素数を扱う行列計算を行う必要がない。

これは Almlöf らの方法に相当するが、彼らの方法では 2 定数 P_j 、 Q_j の代わりに 1 つの列ベクトル Δ_j を用

いた3列ベクトル x_j , χ_j , および Δ_j (さらに、先頭の B_0^{-1}) を保持する方法になっていて、我々の方法よりもデータ保存領域を1.5倍必要とする。[5,6]

MO 回転行列 $\exp A_s$ を作る時、(1) 式で表現されている無限級数のまま計算していくのではなく、次式のように第二項で打ち切り Schmidt 直交化により規格直交性を回復したものを使用する。[6]

$$\exp A_s = (1 + A_s)_{\text{Schmidt 直交化}} \quad (17)$$

4 【SCF 収束手順】

SCF 繰り返し計算を図にすると図1になる。

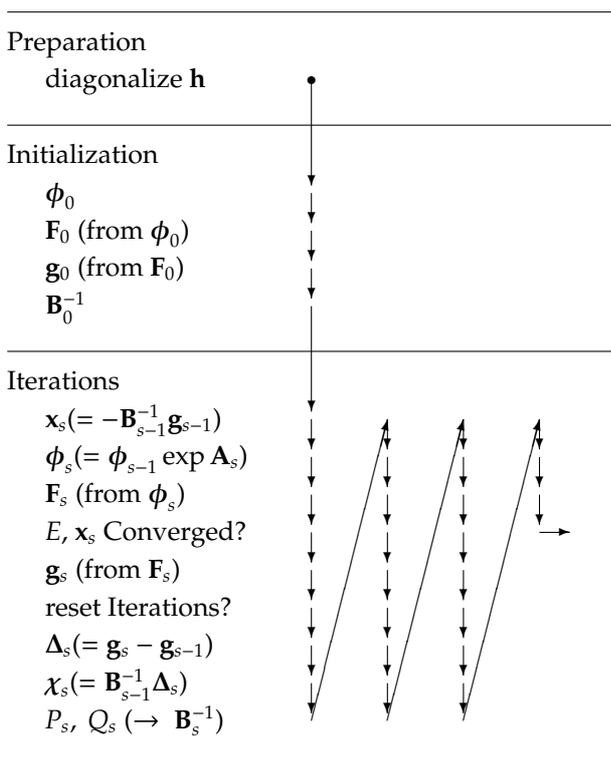


図1: SCF 繰り返し手順

5 【RHF-program QuCCIE】

ここに記した方法を取入れた高精度 RHF 計算プログラム QuCCIE(Quantum Chemistry Calculation Integrated Engine) を開発した。ヘシアン改良法として DFP 式を用いた時と BFGS 式を用いた時の SCF 繰り返し回数を図2に描いた。DFP 式と BFGS 式のいずれか一方が優れているという結果は得られなかった。また、Fe 原子については SCF 計算の収束状況を図3に描いた。この図からも一方が他方よりも特に優れているという結果は得られなかった。

6 【参考文献】

1. C. C. J. Roothaan and P. S. Bagus, "Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion

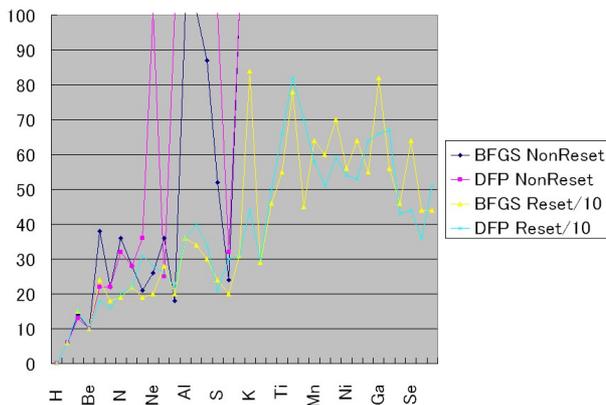


図2: SCF 計算の収束回数。He 原子から Kr 原子の RHF 計算 (鮮明な図は当日発表する)。

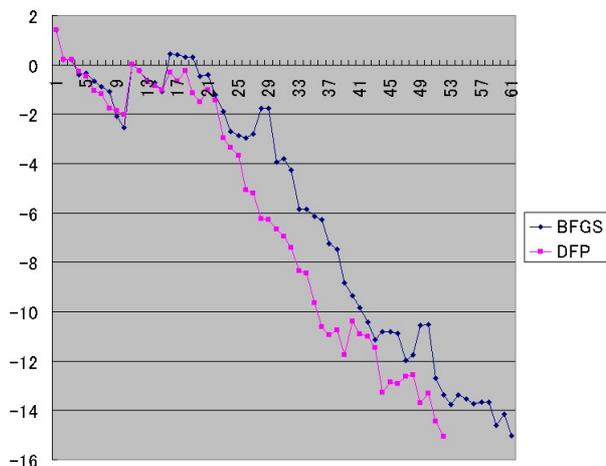


図3: SCF 計算の収束状況。Fe 原子の SCF 計算における回転角行列 x_s の大きさ ($\equiv \sqrt{|x_s|}$) をプロットしたものである (鮮明な図は当日発表する)。

Method", *Methods in Computational Physics*, Vol. II, Academic Press (1963).

2. G. L. Malli and J. P. Olive, "Vector Coupling Coefficients for Atomic Self-Consistent Field Calculations", Doctor thesis, University of Chicago.
3. R. Fletcher, *Practical methods of optimization* 2nd ed., Wiley, 1987.
4. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C++* 2nd ed., Cambridge Univ. Press, 2002.
5. T. H. Fischer, and J. E. Almlof, "General Methods for Geometry and Wave Function Optimization", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, 1992, p. 9768.
6. G. Chaban, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, "Approximate second order method for orbital optimization of SCF and MCSCF wavefunctions", *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 97, 1997, pp. 88-95.