

原子および分子の電子構造計算における直接搜索法

電通大^{*}, 東大・理 松岡修^{*}, 半田勇, 大保信夫,
後藤英一, 国井利泰

§ 1. はじめに

関数の極小化を行うためのいくつかの直接搜索法と名づけられる方法のうちで、原子・分子の電子構造計算においては、主として、2種類の方法が用いられてきたように思われる。

ひとつはRoothaan¹⁾らにより用いられた「腕力」による方法である。この方法は、関数の中に含まれるパラメーターひとつづつについて関数を極小化させていく素朴な方法であるが、これにより数千の原子²⁾や2原子分子³⁾のHartree-Fock解が求められている。もうひとつはHookeとJeeves⁴⁾により考案されたパターン搜索法である。この方法においても、パラメーターをひとつづつ順次に変化させていくが変化の途中で極小化の方向が判らな場合にはその方向に搜索点を外挿させていく。この方法は、分子の波動関数を求めるための一中心展開法に多く用いられてきた⁵⁾。

しかしながら、これらの方法には、関数を極小化するため

に関数を多数回計算しなければならぬという欠点もある。

Chandler⁶⁾は、これらの2方法の利点を結びつけ、関数の計算回数がより少ないと思われる方法を考案した。

われわれは、このChandlerの方法を3種類の計算に適用し、有効であることが判ったのでその結果について報告する。

§ 2. Chandlerの方法

「谷」の方向は巡回緩和 (cyclic relaxation) により決定する。ひとつのパラメーターを関数とそのパラメーターについて極小化されるまで変化させる。次に同じ操作を他のパラメーターについても行う。これらの変化過程において関数が減少していくことが判った際には、変化させるパラメーターのステップの長さを増す。極小点をかこむる点について放物線による内挿を行い、変化させたパラメーターについての極小点を決定する。

はじめにすべてのパラメーターについて巡回緩和を2回行う。それ以後の巡回緩和の後では、前2回での変化の方向とその回での変化の方向を較べ、この2方向がだいたい直線上にある場合には、最後の変化の方向に搜索点を外挿する。ここでもステップの長さを2倍にし、放物線による内挿を行う。巡回緩和を行っても旧と変化ない場合にはステップの長さを減らす。ステップの長さが与えられた閾値以下になったとき計算を止める。

簡単な関数についての適用例を表に示す。すべての変数について、ステップの長さが 1.0×10^{-6} 以下になった時、収束しているとみなしている。

関数	(1)	(2)
出発点*	(2.0, 2.5)	(2.0, 3.2, -2.5, -4.0)
初期ステップの長さ	(0.6, 0.7)	(0.6, 0.4, 0.7, 0.8)
収束点	(1.0 ₁₄ , 1.0 ₁₄)	(-0.001705, 0.000173, -0.001323, -0.001323)
収束点での関数値	3.01235×10^{-14}	6.30567×10^{-11}
関数の計算回数	265	607

$$(1) 100(x_2 - x_1^2)^2 + (1 - x_1)^2$$

$$(2) (x_1 + 10x_2)^2 + 5(x_3 - x_4)^2 + (x_2 - 2x_3)^4 + 10(x_1 - x_4)^4$$

* 例えば $(x_1, x_2) = (2.0, 2.5)$

§3. 原子・分子の電子構造計算への適用例

§3.1. クォーク分子の波動関数

H^- イオンまたはHe原子に $+1/3e$ または $+2/3e$ の電荷を有するクォーク (Qと表わす) が結合した「仮想」分子の平衡核間距離と全エネルギーを次のように計算した。

波動関数は,

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i=1}^4 c_i \{ \phi_{ia}(1) \phi_{ib}(2) + \phi_{ib}(1) \phi_{ia}(2) \}$$

と表わし, 系のエネルギー期待値 $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ (\mathcal{H} は系のハミルトニアン) を最小ならしめるように, 係数 c_i と

$$\phi_{ia} = 4(2\pi)^{-1/4} \alpha_a^{3/4} \exp(-\alpha_a |R - R_a|^2)$$

などに表われるパラメータ α_a と位置 R_a をきめた。 c_i は固有値

問題を解くことにより, α と R は Chandler の方法により決定した。波動関数は 4 項から成るので 16 個の非線型パラメータを含んでいる。求められた平衡核間距離, 全エネルギーおよびそれらを計算するために要したエネルギー-期待値の計算回数を表に示す。初期のステップの長さは出発値の 70% で, 各

分子	結合間距離	エネルギー	計算
H-Q(1/3)	1.75 a.u.	-0.635663 _{a.u.}	1066
H-Q(2/3)	1.56	-0.835668	1182
He-Q(1/3)	2.21	-2.865716	1573
He-Q(2/3)	1.75	-2.876221	1061

パラメータの精度は 0.001 である。エネルギー値は表にあげた計算回数の 1/2 ほどで小数点以下 5 桁まで収束している。

例えば, H-Q(2/3) の出発点と収束点は表のようである。

i	a, b	出発点		収束点	
		α	R	α	R
1	a	0.9	0.1	0.24024	-0.24351
	b	0.7	1.5	0.96867	1.47347
2	a	0.3	0.3	0.08250	0.59891
	b	0.2	1.0	0.26362	0.57260
3	a	1.0	0.15	0.92940	0.00891
	b	0.2	1.0	0.16513	1.09013
4	a	5.0	0.01	5.68065	0.01646
	b	0.2	0.7	0.17095	0.66966

§3.2. スレーター型関数のガウス型関数による展開

ガウス型関数(GTF)を使うと分子積分の計算が簡単になるので、スレーター型関数(STF)をGTFで展開し、その展開を使い STF による分子積分を求める方法が Oohata, Taketa および Huzinaga⁷⁾により提唱された。その方法は STF を GTF により最小 2 乗法的に展開するもので、すなわち

$$\int_0^{\infty} |R_n^S(\xi; r) - \sum_{i=1}^N c_i R_n^G(\alpha_i; r)|^2 r^2 dr$$

を最小ならしめるよう、展開係数 c_i と非線型パラメータ α_i を決める。 c_i は連立 1 次方程式を解き、 α_i は Powell⁸⁾の方法により決定する。ただし上式において

$$R_n^S(\xi; r) = [(2n)!]^{-1/2} (2\xi)^{n+1/2} r^{n-1} \exp(-\xi r)$$

$$R_n^G(\alpha; r) = 2^{n+1} [(2n-1)!!]^{-1/2} (2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/4}$$

$$\times r^{n-1} \exp(-\alpha r^2)$$

われわれは、4p, 4d および 4f の STF を 4, 6, 8 項の GTF により展開することを試みたが、その際、非線型パラメータ α の決定には Chandler の方法を用いた。定められた展開の最小 2 乗偏差とその計算回数を表に示す。初期のステップの長さは各パラメータの 10% で、各パラメータのステップの長さが 0.001 以下になれば、ふとき計算を止めた。Powell の方法では最適な α を求めることができなかった。最小 2 乗偏差の値は表に示された計算回数のおよそ 2/3 ほどで有効数字 3 桁まで一致する。

STF	GTF	項数	最小2乗偏差	計算回数
4p	2p	4	5.47395×10^{-6}	490
		6	1.38997×10^{-8}	2346
		8	1.13253×10^{-9}	2880
4d	3d	4	5.76606×10^{-6}	366
		6	1.09545×10^{-7}	1302
		8	2.20342×10^{-9}	9447
4f	4f	4	1.65116×10^{-5}	359
		6	1.76003×10^{-7}	2086
		8	1.75826×10^{-8}	1546

パラメーターの変化させるステップの長さにより収束の様子が異なる。この例を4f-STFのGTFによる6項展開について示す。

出発点	収束点*	収束点**
0.05	0.03483	0.03394
0.1	0.06370	0.11300
0.3	0.11776	0.06158
0.6	0.50265	0.22008
1.5	1.36351	0.47826
6.0	0.23062	1.29623
2乗偏差	1.7600×10^{-7}	1.8409×10^{-7}
計算回数	2086	692
計算時間***	88秒	30秒

* ステップの長さは出発値の10%。

** ステップの長さは出発値の50%。

*** HITAC-5020Eによる

§3.3. 原子のHartree-Fock解

原子のHartree-Fock軌道関数の軌道部分をSTFを用いてつぎのように解析的に表現する:

$$\varphi_{\alpha}(r) = \sum_i c_i R_i(\xi_i; r)$$

このSTF R_i 中の非線型パラメータ ξ_i は、従来、「腕力」による方法¹⁾により系のエネルギーを最小にするよう決められてきた。われわれは、これにChandlerの方法を用いて試した。系のエネルギーの計算回数は、例えば、窒素の5s状態については130回である。ただしs軌道については5個のSTF、p軌道については3個のSTFを用いている。

§4. おわりに

われわれがこのChandlerの方法を用いて気づいたこの方法の欠点ないしは改良すべき点は

1. パラメータの出発値により収束点が異なる場合があること。つまり絶対的な極小点を捜さずに局所的極小点を捜してしまうこと。
 2. 初期のステップの大きさにより関数の計算回数が大きく変わること。
 3. 収束の判定条件としてステップの大きさだけでなく関数値の減少割合も考慮にいれた方がよい。
- などがあげられるが

1. 関数値が連続的に減少していくこと⁶⁾。
2. 極小点が無限遠にない限り, 搜索は発散しないこと⁶⁾。
3. 長い谷がある場合にこの方法は有効であること。

などの長所もある。われわれはこの方法をかなり不注意に用いたので, 注意深く用いれば関数の計算回数を $\frac{2}{3}$ にあげた例では $\frac{2}{3}$ 程度に減らすことができるように思える。

参考文献

- 1) C.C.J. Roothaan and P.S. Bagus : *Methods in Computational Physics*, ed. B.Alder et al. (Academic Press, New York, 1963) vol.2.
- 2) 例えは, E. Clementi : *IBM J. Res. Develop. Suppl.* 9, 2 (1965)
- 3) 例えは, W.M. Huo : *J. Chem. Phys.* 43, 624 (1965)
- 4) R. Hooke and T.A. Jeeves : *J. Assoc. Comp. Mach.* 8, 212 (1961)
- 5) 例えは, H.W. Joy and G.S. Handler : *J. Chem. Phys.* 42, 3047 (1965)
- 6) J.P. Chandler : *Program Manual for "STEPIT"* (Quantum Chemistry Program Exchange, Dept. of Chemistry, Indiana University, 1965)
- 7) K. Oohata, H. Taketa and S. Huzinaga : *J. Phys. Soc. Japan* 21, 2306 (1966)
- 8) M.J.D. Powell : *Computer J.* 7, 155 (1964)