

演 題	FVMO 法を用いた仮想的数理シミュレーション	
発 表 者 (所 属)	香川 浩 (日本医大), ○川内 進 (東工大), 田村 祐介 (日本 SGI), 森 和英 (WCSC), 鈴木 一成 (高千穂大)	
連 絡 先	〒211-0063 川崎市中原区小杉町 2-297-2 日本医科大学・新丸子校舎・物理学教室 香川 浩 TEL: 044-733-3394 FAX: 044-722-1231 E-mail: kagawa@nms.ac.jp	
キーワード	量子化学, 基底関数, 最適化, FVMO 法, シミュレーション	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 等	柔軟で動的な変化に対応できる波動関数の記述法の開発 分子の電子波動関数と分子構造の研究 分子物性に関する物理量の予測 Hellmann-Feynman 定理や virial 定理の成立	
環 境	適 応 機 種 名	Windows が動くパソコン
	O S 名	Windows
	ソ ー ス 言 語	Fortran 77
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に ○ を つ け て く だ さ い)	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス, 出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他 ○未定	具 体 的 方 法

近年, レーザー技術の発達により, 超短時間 (ピコ秒からフェムト秒) の時間スケールでの種々の測定が可能になり, 原子分子内のきわめて速い運動を見ることが夢ではなくなりつつある。それにともない, 理論的な計算手法においても, 波動関数の記述法について, できるだけ柔軟で動的な変化に対応できる方法を開発しておく必要があると思われる。

我々は非経験的分子軌道法の時間を含めた動的な拡張を目的に手法の開発を進めているが, その準備段階として, GTF を基底関数として用いた分子軌道法に対して, 核座標, MO 係数, 軌道指数, 軌道中心のすべてを 変分パラメータとして同時最適化が可能な方法 (FVMO 法) を開発し, そのプログラム (プログラム名 GAMERA) を作成した。今回の報告では, GAMERA による基底関数系の作成や比較的簡単な分子種について, 上述の変分パラメータの組み合わせの違いによるさまざまな最適化計算を試み, 変分効果についてのデモンストレーションを行う。

以下に, FVMO 法の主な理論的特徴と基底関数の柔軟性に関する概念図を示す。

☆FVMO 法の理論的特徴

(1) 通常の分子軌道法と異なり，原子核の位置と基底関数の中心を独立に扱うため，Hellmann-Feynman 定理が成立する。これより，核と電子状態の同時最適化が可能となり，動力学的な拡張において有効であることが予想される。

(2) BO 流の断熱近似のもとでは，平衡構造で，virial 定理

($2T + V = 0$) が成立する。これは，非経験的理論計算における近似解の信頼度を評価する一つの指針としてよく用いられている。一方，この定理は平衡構造からずれた場合は次式で与えられる。

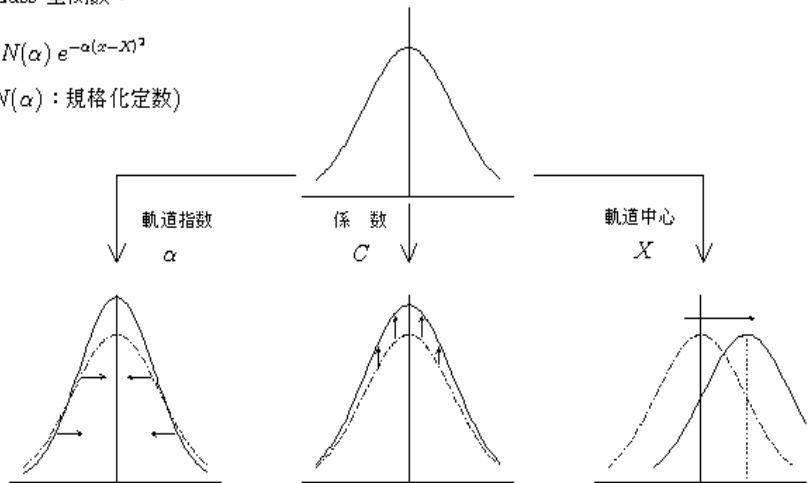
$$2T + V + \sum_{\mu} R_{\mu} \frac{\partial E}{\partial R_{\mu}} = 0$$

通常の分子軌道法では，一般に，平衡点から大きくずれた構造に対して，上式の成立は保証されず，かつその成立の吟味についてはほとんどなされていない。一方，FVMO 法では，軌道指数の変分が常に実行されるため，上式の成立が期待される。

Gauss 型関数：

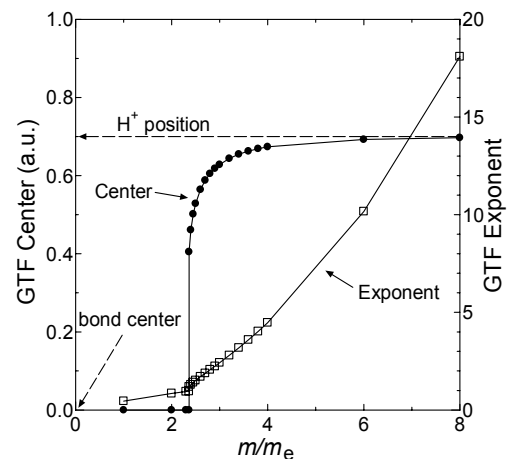
$$C N(\alpha) e^{-\alpha(x-X)^2}$$

($N(\alpha)$: 規格化定数)



デモンストレーションの内容について

1. 原子ごとの基底関数の最適化
2. 分子形成下での基底関数の最適化 (改善)
3. Floating 効果について H_2 や, H_2O , LiH . 主に双極子モーメント値の改善を見る。
4. 電子の質量を変えたり, 外部電場を加えることによる仮想的数値シミュレーションを試みる。
5. その他, 非線型最適化アルゴリズムの改良についてのデモンストレーションも予定している。



仮想電子質量 m と実質量 m_e の比に依存する H_2^+ 系の GTF 中心と指数.

参考文献

1. Tachikawa, M., Taneda, K., Mori, K. Simultaneous Optimization of GTF Exponents and Their Centers with Fully Variational Treatment of Hartree-Fock Molecular Orbital Calculation. *Int. J. Quant. Chem.* **75** (1999) 497-510.
2. Kagawa, H., Kawauchi, S., Tamura, Y., Suzuki, K. Simulations to Demonstrate Flexibility of Full Variational Molecular Orbital Method by Fictitious Change in the Electron Mass. *JCPE Journal* **13** (2001) 235-240.