

演 題	FVMO 法による分子構造・電子状態の同時最適化手法の開発	
発 表 者 (所 属)	大塚 輝人 (産業安全研), ○香川 浩 (日本医大), 立川 仁典 (横浜市大院), 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, Newton-Raphson 法	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	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 計算速度の向上, 分子動力学への応用 Hellmann-Feynman 定理や virial 定理の成立	
環 境	適 応 機 種 名	Windows または Linux が動くパソコン
	O S 名	Windows, Linux
	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

通常分子軌道法では、電子の波動関数(分子軌道)を、原子や小さな分子の基底状態を基に決められた基底関数の線形結合で表す。その係数(LCAO 係数)は変分パラメータとして変分法により決定する。その際、分子の種類や電子状態によって、その基底関数の記述が不十分であると考えられる場合は、さらに補助的な関数を追加して近似を高めていく方法がとられる。しかしながら、追加する関数の決定は経験的で試行錯誤を必要とするかもしれない。我々は、基底関数の決定法として、より任意性の少ない非経験的な方法が望ましいと考える。

一方近年、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できるようになりつつある。それにとともに、理論的な計算手法においても、波動関数をできるだけ柔軟で動的な変化に対応できるように記述する方法を開発しておく必要があると考える。

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、核座標, MO 係数, GTF 型基底関数の指数(軌道指数)と中心(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分子軌道法を開発し、そのプログラム(プログラム名

GAMERA)を作成した。以下、本報告中では、この方法を **FVMO (Full Variational Molecular Orbital)** 法と呼ぶ。

FVMO 法は Schrödinger 方程式中に含まれる物理定数以外をすべて変分パラメータとして扱うため、大きな柔軟性を有しているのは明白である。従来の方法に比べ、FVMO 法の利点としては、①変分空間の拡大による電子エネルギー値の精度の向上、②波動関数の柔軟性の向上により、動的な変化にも対応できる（例えば、双極子モーメント・分極率などの物性値の改良など）、③基底関数系の自動決定化、すなわち計算方法の非経験性の向上、④断熱近似の下での重要な2つの定理（Hellmann-Feynman 定理と virial 定理）の成立、などがある。

①については、変分空間の拡大は変分原理をよりどころとする理論開発の通常手段であり、量子化学の応用計算と実験事実との照合から、その有効性は証明されていると言える。②については、軌道中心について、Helgaker and Almlöf の報告などがあり、彼らの結論としては、軌道中心を変分計算に含めることによって、双極子モーメント、分極率などの物理量をよく再現できるとしている。同様の結論は、LCAO 係数と軌道指数、軌道中心の3つを同時に最適化した我々の研究でも示された。③については、その非経験性から理論の適用範囲は電子系のみとは限らず、適当な基底関数が決定されていない量子力学的粒子へも利用できることが期待され、我々は、陽電子や原子核について適用し報告している。④において、Hellmann-Feynman 定理が成立するのは、通常分子軌道法とは異なり、原子核の位置と基底関数の中心を独立に扱うためであるが、これに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。また、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1つの基準としてよく用いられている。一方、平衡構造からずれた場合は通常分子軌道法では、一般にそ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されていない。FVMO 法では、軌道指数の変分が常に実行されるため、この場合でも virial 定理の成立が保証される。

我々は次のような時間依存の Newton-Raphson 方程式を導出した。

$$\begin{cases} M_{\mu} \ddot{R}_{\mu} = - \left(\frac{\partial \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_{\mu}} \right)_0 - \sum_{\mu'} \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_{\mu'} \partial R_{\mu}} \right)_0 \Delta R_{\mu'} - \sum_j \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial R_{\mu} \partial x_j} \right)_0 x_j \\ i\hbar \sum_j \left(\left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} \middle| \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} \right\rangle \right) \dot{x}_j \\ = - \left(\frac{\partial \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i} \right)_0 - \sum_{\mu} \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i \partial R_{\mu}} \right)_0 \Delta R_{\mu} - \sum_j \left(\frac{\partial^2 \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_j \end{cases}$$

本発表では、上式を分子構造と電子状態の同時最適化の問題に適用する。なお、数値計算における最適化の過程を同時発表のデモンストレーションにおいて提示する予定である。