

## DIIS 法により高速化した反対称化強直交ジェミナル積(APSG)法の実装

○樽見望都<sup>1</sup>、小林正人<sup>1,2</sup>、中井浩巳<sup>1,3,4</sup><sup>1</sup> 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)<sup>2</sup> 分子科学研究所理論・計算分子科学研究領域 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)<sup>3</sup> 早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)<sup>4</sup> JST-CREST (〒102-0075 東京都千代田区三番町 5)

【緒言】反対称化強直交ジェミナル積(APSG)法<sup>[1]</sup>は、電子対の波動関数であるジェミナルの反対称化積として全電子波動関数を記述する方法であり、静的電子相関を効率良く取り込める計算手法である。しかし、既存の APSG 法はそのままの表式では開殻系へ適用できず、収束性に問題があった。そこで、開殻系へも適用可能な表式に拡張した APSG 法を量子化学計算プログラム GAMESS へと実装し、DIIS 法を導入することで収束性を改善して、計算時間の短縮を図った。

【理論】APSG 波動関数はジェミナル $\psi$ の反対称化積として表されるが、開殻部分を一電子軌道 $\phi$ で記述する表式を用いることで、開殻系での計算を可能にした。

$$\Phi_{\text{APSG}} = \hat{A} \left[ \psi^1(x_1, x_2) \psi^2(x_3, x_4) \cdots \psi^{N_c/2}(x_{N_c-1}, x_{N_c}) \phi_1(x_{N_c+1}) \cdots \phi_{N_o}(x_{N_c+N_o}) \right] \quad (1)$$

ここで $\hat{A}$ は反対称化演算子、 $N_c$ 、 $N_o$ はそれぞれ閉殻部分と開殻部分の電子数を表す。ジェミナル $\psi$ は自然軌道 $\phi$ で展開され、一重項スピン関数 $^1\mathcal{G}(1,2)$ を用いて次のように表される。

$$\psi^I = \sum_{m \in I} C_m^I \phi_m(r_1) \phi_m(r_2) ^1\mathcal{G}(1,2) \quad (2)$$

係数行列 $\mathbf{C}$ はジェミナルごとの local Schrödinger 方程式により決定される。また、自然軌道 $\phi$ は規格直交化された軌道 $\phi$ のユニタリー変換 $\phi_m = \sum_n T_{mn} \phi_n$ で表されるとする。係数行列 $\mathbf{T}$ は軌道

勾配 $\mathbf{g}$ が $\mathbf{0}$ となるように Newton-Raphson 法などを用いて最適化される。これら係数行列 $\mathbf{C}$ と $\mathbf{T}$ は互いに依存しているため、交互に繰り返し解く必要がある。今回、 $\mathbf{T}$ の最適化の過程に DIIS 法を導入することで収束性の改善を図った。

$$\mathbf{T}^{n, \text{DIIS}} = \sum_i^n c_i \mathbf{T}^i \quad (3)$$

結合定数 $c_i$ を決めるための誤差ベクトル $\mathbf{e}^i$ として次の二つを用いている。

$$\text{Type U: } \mathbf{e}^i = \mathbf{U}^i - \mathbf{1} \quad \text{Type G: } \mathbf{e}^i = \mathbf{g}^i \quad (4)$$

ここで $\mathbf{U}^i$ は $\mathbf{T}^{i+1} = \mathbf{U}^i \mathbf{T}^i$ となるユニタリー行列である。

【結果】表 1 に各種分子の APSG 計算に要した $\mathbf{T}$ の更新回数を示す。括弧内は DIIS 法を用いない場合との比である。数値のない部分は DIIS 法を用いない場合と異なる収束解が得られた場合を示す。

Type U では分子によって収束回数が増えることがあるだけでなく、正しいエネルギーに収束しない場合もあった。Type G を用いることで、30%~50%程度に収束回数を減らすことに成功した。

[1] W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **40**, 3640 (1964).

Table 1. Number of cycles for  $\mathbf{T}$  update in APSG calculations (6-311G\*\*).

Molecule	w/o DIIS	w/ DIIS	
		Type U	Type G
LiH	185	63 (34.1%)	51 (27.6%)
OH	252	48 (19.0%)	136 (54.0%)
HF	168	51 (30.4%)	49 (29.2%)
H <sub>2</sub> O	330	236 (71.5%)	162 (49.1%)
NH <sub>3</sub>	207	— <sup>a)</sup>	109 (52.7%)
CH <sub>4</sub>	74	40 (54.1%)	37 (50.0%)
CN	1146	1745(152.3%)	508 (44.3%)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1016	— <sup>a)</sup>	516 (50.8%)

<sup>a)</sup> Converged energy is 0.01 mHartree or higher than the w/o DIIS result.