

Title	Discrete Variational $X\alpha$ 法によるクラスター分子軌道計算プログラムの利用手引
Author(s)	那須, 三郎; 足立, 裕彦
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 74 P.85-P.92
Issue Date	1989-08
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/65845">http://hdl.handle.net/11094/65845</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

# Discrete Variational $X\alpha$ 法によるクラスター 分子軌道計算プログラムの利用手引

大阪大学基礎工学部 那 須 三 郎  
兵庫教育大 足 立 裕 彦

## § 1. はじめに

分子軌道法は主として有機化合物の構造や反応性の諸問題を解決するための手段として発展しているが、分子軌道理論の枠内でも厳密な解を求めることは難しく、実際の計算では、それぞれの問題に応じて、いろいろの近似や単純化を行っている。

分子軌道計算には、一電子理論そのものを単純化したLCAO法 (Hückel法など)、自己無撞着性を取入れ近似を高めた半経験的SCFMO法 (ZDO、CNDO、NDDO、INDO、MINDOなど)、さらに厳密な分子軌道計算を行うab initio MO法、またSlaterによって提案された電子模型に基づく $X\alpha$ 法がある。大型計算機の発達に伴って、厳密な計算が可能となり、小さな分子ではab initio Hartree-Fock SCF MO法による厳密な解を求めることが可能になってきたが、比較的大きなクラスター、特に遷移金属元素を含む巨大クラスターのMO計算はその膨大な計算量の為、今の所、かなり困難であると言える。一方、Slaterによって提案された $X\alpha$ 分子軌道法は一電子理論によるセルフコンシステント場の方法の枠内ではあるが、電子間相互作用をかなり正確に扱う一方、計算時間はab initio MO法に比較して2桁も3桁も短くてすみ、巨大クラスターのMO計算に適している。

本稿は、 $X\alpha$ 法の内、Ellis、足立によって基本開発されたDiscrete Variational  $X\alpha$ 法によるMO計算プログラムSCATの利用方法を述べることを目的としている。

## § 2. DV- $X\alpha$ 法について

$X\alpha$ 法電子模型に基づいた分子軌道計算にはJohnson SlaterによるMultiple Scattering (MS)  $X\alpha$ 法 (Scattered Wave (SW)  $X\alpha$ 法とも言う) とEllis、足立によるDiscrete Variational (DV)  $X\alpha$ 法とがあり、広く利用されている<sup>1)</sup>。MS- $X\alpha$ 法は $X\alpha$ ポテンシャルの近似に加えて、多重散乱波を扱い、その方法に特有のmuffin-tinポテンシャルの近似を用いるので、クラスター分子全体の形が球形から大きくずれる場合には問題が生じる。一方、DV- $X\alpha$ 法はJohnsonのMS- $X\alpha$ 法より数年遅れて、D. E. Ellisが結晶のバンド構造計算に適用し、その後Ellis、足立らによって分子軌道計算に適用された。この方法は $X\alpha$ ポテンシャルを用いることに加えて、波動関数は普通LCAOを用いるが、原子積分の計算に独得の手法を使い、MS- $X\alpha$ 法とは違った長所があり、種々の

問題に有効であることが確かめられている<sup>2)</sup>。

### § 3. DV-X $\alpha$ 法のプログラムSCATについて

DV-X $\alpha$ 法によるクラスター分子軌道計算プログラムはSCATの名前でファイル保存されている。このプログラムはさらに9から11のプログラム・グループ・ファイルで別個に保存され、それらグループ内のサブプログラム数の合計は現在の所87である。

プログラムの構成は以下の順になっている。

- (1) 与えられた電子配置から、各原子での電荷密度を求めるため、各原子についてのSCF計算を行う。
- (2) 分子に対する計算用にnon-muffin-tin分子ポテンシャルを構築する。
- (3) 数値解を用いた基底関数を作るために、各原子周りの分子ポテンシャルを球状に近似することによってsingle siteポテンシャルを構築する。
- (4) DVサンプル点、および基底関数と動径成分を作る。
- (5) 数値解で得られた基底関数と分子ポテンシャルを用いて、Overlapおよび、Hamiltonian matrixを計算する。
- (6) 永年方程式を解き、固有値と固有ベクトルを求める。
- (7) 得られた分子の電荷密度からMullikenのPopulation analysisを行い、各原子軌道占有数を算定する。得られた占有数を次のiterationの為の電子配置とする。

Inputデータとして必要な事項は

- (1) クラスター内、各原子の座標。
- (2) クラスター内、各原子の初期電子配置。
- (3) 電荷密度の初期値、ファイル27 (F27) に与える。あるいは、各原子当り0を与えておく。
- (4) 対称軌道をファイル25 (F25) に与えておく。

Iterationを継続する場合の操作

- (1) 計算結果、得られた電荷密度はファイル17 (F17) に書き込まれるので、F27にresaveし次回の計算に使用する。
- (2) 計算結果の電子配置等Inputデータはファイル26 (F26) に書き込まれるので、F05にre-saveする。

バッチ処理用のコントロールカードを以下に示す。

FILE NAME : X60356/CO/JCLO

```
0010¥:JOB:X60356;A¥,A,RMT,V,,JPA4
0020¥:SETUP:FRT77
0030¥:FRT77:NWARN,OPT=0
0040¥:FILE:P*,NULL
0050¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/MAIN
0060¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/MNSPIN
0070¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBRA
0080¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR1
0090¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR2
0100¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR3
0110¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR4
0120¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR5
0130¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR6
0140¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/SUBR7
0150¥:SELECTA:LIBSOURCE/APPLIC/DVSCAT/MNSTOR
0160¥:GO:FRT77
0170¥:LIMITS:5,,,20000
0180¥:PRMFL:05,R,L,X60356/CO/F05
0190¥:FILE:07,,,4L
0200¥:PRMFL:09,W,L,X60356/CO/F09
0210¥:FILE:15,,,120L
0220¥:PRMFL:17,W,L,X60356/CO/F17
0230¥:PRMFL:25,R,L,X60356/CO/C8V3
0240¥:PRMFL:26,W,L,X60356/CO/F26
0250¥:PRMFL:27,R,L,X60356/CO/F27
0260¥:PRMFL:36,W,L,X60356/CO/F36
0270¥:FILE:32,,,10L
0280¥:FILE:37,,,10L
0290¥:PRMFL:39,W,L,X60356/CO/F39
0300¥:ENDJOB
```

- ここでF05 : Inputデータファイル
- F25 : 対称軌道の入力ファイル
  - F27 : 電荷密度入力ファイル
  - F09 : 固有関数の出力ファイル
  - F17 : 電荷密度出力ファイル
  - F26 : 次回iteration用Inputデータファイル (出力)
  - F36 : 軌道占有数出力ファイル
  - F39 : ポテンシャル、電荷密度、基底関数、固有関数等の出力ファイル

Workファイルとして、07、15、32、37を使用している。

#### § 4. CO (一酸化炭素) の計算用InputデータF05の作り方

InputデータF05作成用プログラムDVDATAのリストと実行例をCO (一酸化炭素) を例として示す。DVDATAはTSSあるいはPC98等パソコンで実行するが、原子軌道のデータファイル/DV/NONRELを必要とする。

CO分子は炭素原子核位置を原点(0, 0, 0)とし炭素原子核と酸素原子核を結ぶ軸をZ軸とする。従って酸素原子核座標は原子単位で(0, 0, 2.135)である。又、原子の種類としての番号を酸素を1、炭素を2とする。

DVDATAの実行順にKey Inputを記す。

- 1) 1. Nonspin計算 = 1、Spinを入れた計算 = 2。
- 2) 2、2、6、2、2、0. クラスター内原子数 = 2、クラスター内原子の種類数 = 2、軌道の総数 = 6、原子種類の総数 = 2、原子総数 = 2、静電ポテンシャルを加える時 = 1、加えない時 = 0
- 3) 1、8.0 原子の種類番号 = 1 (従って、酸素を示す)。原子番号 = 8.0 (酸素)
- 4) 2、6.0 原子の種類番号 = 2 (従って、炭素を示す)。原子番号 = 6.0 (炭素)
- 5) 14.0 電子の総数 = 14.0 (酸素 8 + 炭素 6)
- 6) 3 Symmetry blockの数 = 3
- 7) 1、1、1 計算するblock = 1、計算から除くblock = 0
- 8) 1、2、0 縮退パラメータ、2重縮退 = 2、0  
3重縮退 = 3、0、0
- 9) 0.、0.、2.135 1番の原子位置 (原子単位)
- 10) 0.、0.、0. 2番の原子位置 (原子単位)

### プログラムDVDATAのリスト

```
FILE NAME : A63169/DV/DVDATA0 DATE
0010C*****
0020C***** THIS PROGRAM DVDATA CAN CREATE THE INPUT FILE F05 FOR *****
0030C***** DV-X ALPHA CLUSTER CALCULATION *****
0040C***** NEED INPUT FILE +NONREL+ 03 *****
0050C***** OUTPUT FILE 07 *****
0060C***** PLEASE TRY BY TSS *****
0070C***** ORIGINALY PROGRAMED BY H.ADACHI *****
0080C***** MODIFIED BY S.NASU ,FEB. 1989 *****
0090C*****
0100 IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
0110 CHARACTER ANAME (10) 4
0120 DIMENSION NEQ (50), Z (50), XN (20, 10), XL (20, 10), XE (20, 10),
0130 & XZ (20, 10), KCORE (20), ISYML (21), JSYML (21), IAT (10), JJ (10)
0140 & ,RR (10), TIC (50)
0150 DATA RR/1.0,2.0,2.0,2.5,2.5,3.0,3.0,3.0,3.0,3.0/
0160 OPEN (UNIT=07, FILE='F05', STATUS='OLD', ACCESS='SEQUENTIAL')
0170 OPEN (UNIT=03, FILE='/DV/NONREL', STATUS='OLD', ACCESS='SEQUENTIAL')
0180 IOU=07
0190 IOU=06
0200 INPUT=03
0210 NCYCLE=10
0220 NTABPT=300
0230 NMAXK=2000
0240 NNST=0
0250 LT=999
0260 WRITE (6,5001)
0270 READ (5,*) ISN
0280 KSP=0
0290 REMV=0.0
0300 RD=3.5
0310 VD=-0.5
0320 IDOA=0
0330 TOLM=0.1D-05
0340 JPRT=-3
0350 WRITE (1OUT,101) IOU
0360 WRITE (1OUT,201) RD,VD, IDOA
0370 WRITE (1OUT,202) NCYCLE,NTABPT,NMAXK,NNST,NNST,NNST,NNST,JPRT,
0380 & NNST,TOLM
0390 WRITE (6,301)
```

```

0400 READ(5,*) NAT,NDAT,NCORE,NATOMS,NTYPES,MQ
0410 WRITE(10UT,101) NAT,NDAT,NCORE,NATOMS,NTYPES,MQ
0420 DO 10 I=1,NAT
0430 WRITE(6,302) I
0440 READ(5,*) NEQ(I),Z(I)
0450 10 CONTINUE
0460 WRITE(10UT,102) (NEQ(I),Z(I),I=1,NAT)
0470 WRITE(6,303)
0480 READ(5,*) TL
0490 IF(ISN.EQ.1) WRITE(10UT,205) TL,KSP,KSP,REMV,KSP,KSP,REMV,
0500 & KSP,KSP,REMV
0510 IF(ISN.EQ.2) WRITE(10UT,206) TL,KSP,KSP,KSP,REMV,KSP,KSP,KSP,REMV,
0520 & KSP,KSP,KSP,REMV
0530 KC=0
0540 DO 20 ND=1,NTYPES
0550 IAT(ND)=1
0560 DO 15 NA=1,NATOMS
0570 IF(NEQ(NA).EQ.ND) GO TO 16
0580 15 CONTINUE
0590 GO TO 100
0600 16 IZ=Z(NA)
0610 EXA=0.700
0620 REWIND INPUT
0630 DO 18 I=1,IZ
0640 READ(INPUT,501) (ANAME(K),K=1,10)
0650 READ(INPUT,101) LOCO,N,J
0660 READ(INPUT,209) ZN,XA,RN,H,XION
0670 DO 17 II=1,J
0680 READ(INPUT,504) XN(II,ND),XL(II,ND),XE(II,ND),XZ(II,ND)
0690 KCORE(J)=0
0700 IF(ND.GT.NDAT) KCORE(J)=1
0710 17 CONTINUE
0720 READ(INPUT,101) IB
0730 18 CONTINUE
0740 JJ(ND)=J
0750 WRITE(10UT,501) (ANAME(K),K=1,10)
0760 WRITE(10UT,101) ND,N,J
0770 WRITE(10UT,209) ZN,EXA,RN,H,XION
0780 DO 19 II=1,J
0790 IF(ISN.EQ.2) GO TO 12
0800 WRITE(10UT,504) XN(II,ND),XL(II,ND),XE(II,ND),XZ(II,ND)
0810 GO TO 19
0820 12 CONTINUE
0830 XZ(II,ND)=XZ(II,ND)/2.000
0840 WRITE(10UT,504) XN(II,ND),XL(II,ND),XE(II,ND),XZ(II,ND),
0850 & XZ(II,ND)
0860 19 CONTINUE
0870 WRITE(10UT,505) (KCORE(K),K=1,J)
0880 20 CONTINUE
0890 WRITE(6,304)
0900 READ(5,*) NSYM
0910 WRITE(6,305)
0920 READ(5,*) (ISYML(I),I=1,NSYM)
0930 WRITE(6,306)
0940 READ(5,*) (JSYML(I),I=1,NSYM)
0950 WRITE(10UT,207) NSYM
0960 WRITE(10UT,207) (ISYML(I),I=1,NSYM)
0970 WRITE(10UT,207) (JSYML(I),I=1,NSYM)
0980 DO 30 IA=1,NATOMS
0990 WRITE(6,307) IA
1000 READ(5,*) XV,YV,ZV
1010 30 WRITE(10UT,105) XV,YV,ZV,NEQ(IA)
1020 WRITE(10UT,105) EXA
1030 VI=0.0
1040 WRITE(10UT,105) VI,VI,VI
1050 TICK=0.0
1060 DO 35 IA=1,NAT
1070 ZZ=Z(IA)/10.0+1.0
1080 ZZ=DSQRT(ZZ)
1090 TIC(IA)=ZZ
1100 TICK=TICK+ZZ
1110 35 CONTINUE
1120 ALF=1.0
1130 TT=0.0
1140 DO 40 IA=1,NAT
1150 IZ=Z(IA)/10.0+1.0
1160 RO=RR(IZ)
1170 TT=TT+TIC(IA)/TICK
1180 WRITE(10UT,105) TT,ALF,RO
1190 40 CONTINUE
1200 NCL=100
1210 WRITE(10UT,101) (IAT(I),I=1,NTYPES)
1220 DO 50 ND=1,NDAT
1230 WRITE(10UT,101) JJ(ND),NCL
1240 WRITE(10UT,209) REMV,RD,VD,REMV,REMV

```

```

1250      J=JJ(ND)
1260      DO 45 I1=1,J
1270      IF (ISN.EQ.1)
1280      & WRITE (IOUT,504) XN(I1,ND),XL(I1,ND),XE(I1,ND),XZ(I1,ND)
1290      IF (ISN.EQ.2)
1300      & WRITE (IOUT,504) XN(I1,ND),XL(I1,ND),XE(I1,ND),XZ(I1,ND),
1310      & XZ(I1,ND)
1320      45 CONTINUE
1330      50 CONTINUE
1340      WRITE (IOUT,212)
1350      QMOL=0.3
1360      WRITE (IOUT,213) NMAXK,QMOL
1370      NW=2
1380      WRITE (IOUT,101) NW,NW,NW,NW
1390      WRITE (IOUT,215)
1400      WRITE (IOUT,213) NMAXK,QMOL
1410      WRITE (IOUT,101) NW,NW,NW,NW
1420      CLOSE (UNIT=07,STATUS='KEEP')
1430      CLOSE (UNIT=03,STATUS='KEEP')
1440      STOP
1450      100 WRITE (6,308)
1460      STOP
1470      101 FORMAT (16I5)
1480      102 FORMAT (8(15,F5.1))
1490C 103 FORMAT (F10.5)
1500      105 FORMAT (3D20.10,15)
1510      201 FORMAT (' MOLECULAR CALCULATION OF ***** ',5X,2F10.5,15)
1520      202 FORMAT (' SCFSQGRN ',9I5,D20.10)
1530      205 FORMAT (F10.5,3(2I5,F10.5))
1540      206 FORMAT (F10.5,3(3I3,F10.5))
1550      207 FORMAT (10I5)
1560      209 FORMAT (8F10.5)
1570      212 FORMAT (' SCCS')
1580      213 FORMAT (15,5F12.7)
1590      215 FORMAT (' AAAASCCS')
1600      301 FORMAT (' KEY IN NAT,NDAT,NCORE,NTYPES,NATOMS,MQ')
1610      302 FORMAT (' KEY IN NEQ(15),Z(F5.1) FOR ',13,' TH ATOM')
1620      303 FORMAT (' KEY IN TL')
1630      304 FORMAT (' KEY IN NSYM')
1640      305 FORMAT (' KEY IN ISYML(1),I=1,NSYM')
1650      306 FORMAT (' KEY IN JSYML(1),I=1,NSYM')
1660      307 FORMAT (' KEY IN ATOM POSITION X,Y,Z FOR ',13,' TH ATOM')
1670      308 FORMAT (' INPUT ERROR!!!')
1680      5001 FORMAT (' KEY IN ISPIN=1(FOR NONSPIN) OR =2(FOR SPIN)')
1690      501 FORMAT (10A4)
1700      504 FORMAT (2F5.1,5X,F12.6,2F12.5)
1710      505 FORMAT (1H ,50I1)
1720      END

```

## § 5. CO分子についての計算結果

プログラムDVDATAを実行してInputデータファイルF05を作成し、§ 3に示したコントロールカードを用いて行ったCO分子のDV-X $\alpha$ クラスター計算結果を以下に示す。中性原子を初期電子配置として分子軌道計算を行い、Mullikenのpopulation analysisの結果、7回のiterationで電子配置の差は $10^{-4}$ 以下になり収束している。得られた軌道占有数と、その時の分子軌道固有値を以下に示す。これらは、OutputファイルF06あるいはF08（実行時の指定に従う）に記述されている。

TOTAL POPULATION FOR 7TH ITERATION					
M	LO	KIDO	SHOKICHI	SHUCHI	
1	1	100	2.00051	2.00051	2.00051
2	1	200	1.80440	1.80425	1.80425
3	1	210	4.29295	4.29310	4.29310
4	2	100	2.00077	2.00077	2.00077
5	2	200	1.60035	1.60006	1.60006
6	2	210	2.30102	2.30131	2.30131

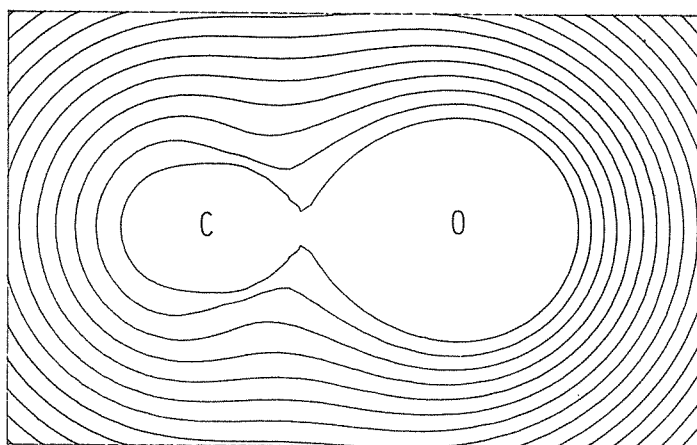
ここで、LOは原子種類番号を示し、1 = 酸素、2 = 炭素を示す。

\*\*\* M.O. EIGENVALUE

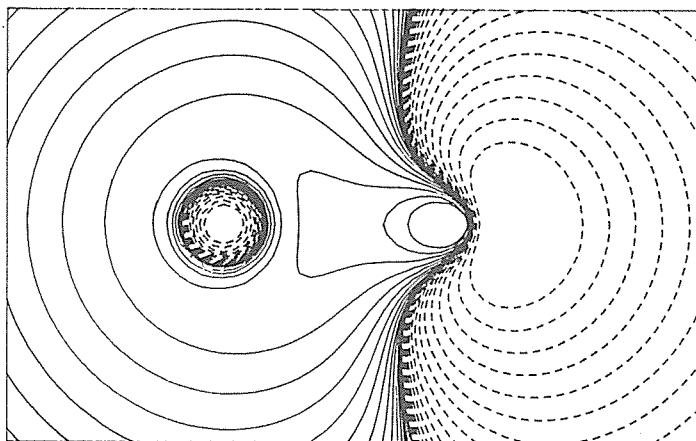
		(RY)	(HR)	(EV)	
1	1 SIG	-37.42393	-18.71196	-509.09755	2.00000
2	2 SIG	-19.97450	-9.98725	-271.72364	2.00000
3	3 SIG	-2.10117	-1.05059	-28.58337	2.00000
4	4 SIG	-0.97211	-0.48605	-13.22409	2.00000
5	1 PAI	-0.81651	-0.40826	-11.10743	4.00000
7	5 SIG	-0.67331	-0.33666	-9.15946	2.00000
8	2 PAI	-0.12373	-0.06187	-1.68320	0.00000
10	6 SIG	1.04552	0.52276	14.22270	0.00000

勿論、OUTPUTファイルにはInputデータの詳細、得られた分子内ポテンシャル、全電荷密度分布、基底関数、Mulliken population analysisの詳細などがOUTPUTされている。

これらの内、分子内全電荷密度分布、最高被占軌道 (HOMO) である  $5\sigma$  分子軌道と最低空軌道 (LUMO) である  $2\pi$  分子軌道の等高線を以下に示す。これらは、OUTPUTファイルF39を用い現在開発中のグラフィックス用プログラムを用いた。

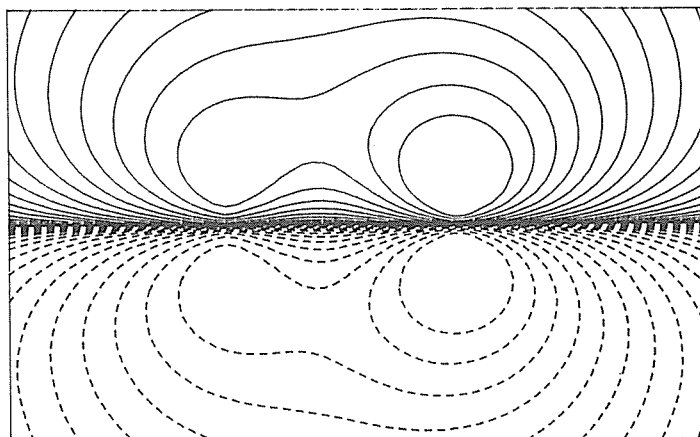


Total charge distribution of CO.



$5\sigma$  Molecular orbital





2 $\pi$  Molecular orbital

## § 6. おわりに

巨大クラスターのMO計算に適している、Discrete Variational (DV) X $\alpha$ 法による分子軌道計算プログラムの利用方法について述べた。特に、このプログラムはInputデータファイル作製用プログラムを有し、プログラム内容を変更すること無しに、あらゆるクラスターについて計算することができる。一酸化炭素 (CO) 分子についてのInputファイルの作製、計算結果を例として示した。全てのファイルは大型計算機センター・ライブラリ-LIBSOURCE/APPLIC/DVSCATに保存されているので参照されたい。

## 文 献

- 1). J.C.Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol.4, The self-consistent field for molecules and solids. (1974, McGraw-Hill, New York).
- 2). H.Adachi, M.Tsukada and C.Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1978) 875.  
 D.E.Ellis, and G.S.Painter, Phys. Rev., B2 (1970) 2887.  
 A.Rosen, D.E.Ellis, H.Adachi and F.W.Averill, J. Chem. Phys., 65 (1976) 3629.  
 H.Adachi and S.Imoto, Trans. JIM, 18 (1977) 376.  
 T.Tanabe, H.Adachi and S.Imoto, Japan J. Appl. Phys., 17 (1978) 49.  
 S.Nasu, H.Adachi and F.E.Fujita, J. Phys. Soc. Jpn., 52 (1983) 3300.  
 H.Morinaga, N.Yukawa, H.Adachi and T.Mura, J. Phys. F:Met. Phys., 17 (1987) 2147.