

1P105

核磁気遮蔽テンソル計算のための残差最小化法による GIAO-CPHF 方程式の解法

(東大生研) ○阿部 敏彦, 平野 敏行, 谷村 景貴, 佐藤 文俊

【はじめに】

核磁気遮蔽テンソルの計算における coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF)方程式を安定に解くための、新たな方法を提案する。広く用いられている DIIS 法は、CPHF 方程式を繰り返し計算の部分空間に写像して解く方法である[1]。これに対し、提案する計算法では、全軌道空間で定義される CPHF 方程式の残差を最小化するように、繰り返し部分空間における残差最小化[2]により解を求める。一般的な残差最小化法 (例えば[3]) に対して、提案法は良い収束性を示した。

【方法】

GIAO 法に基づく原子軌道に関する CPHF 方程式は、占有軌道と空軌道への写像表現として、

$$\mathbf{P}^{(1,0)} = -\frac{1}{2}\mathbf{P}^{(0)}\mathbf{S}^{(1,0)}\mathbf{P}^{(0)} + 2\sum_K^{occ}\sum_L^{vac}\frac{\mathbf{c}_K^+(\mathbf{F}^{(1,0)}-\epsilon_K\mathbf{S}^{(1,0)})\mathbf{c}_L}{\epsilon_K-\epsilon_L}\times(\mathbf{c}_K\mathbf{c}_L^+-\mathbf{c}_L\mathbf{c}_K^+) \quad (1)$$

と表される[4]。ここで \mathbf{c} と $\mathbf{P}^{(0)}$ はそれぞれ Hartree-Fock (HF)方程式を満たす LCAO 係数と電子密度行列である。また、 $\mathbf{P}^{(1,0)}$, $\mathbf{F}^{(1,0)}$, $\mathbf{S}^{(1,0)}$ はそれぞれ外部磁場に関する 1 次の摂動密度行列、摂動 Fock 行列および摂動重なり行列である。CPHF 方程式を解いて $\mathbf{P}^{(1,0)}$ を得る。 $\mathbf{F}^{(1,0)}$ は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ に依存しており、その係数をすべて展開すると、CPHF 方程式は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ を未知数とする線形方程式となり、

$$\mathbf{H}\mathbf{u} = \mathbf{b} \quad (2)$$

と表せる。ここで \mathbf{u} は $\mathbf{P}^{(1,0)}$ の要素を並べてベクトルとして表現したものである。 \mathbf{H} は行列要素数が軌道数の 4 乗となるスーパーマトリクスであり、通常式(2)は繰り返し計算で解かれる。

提案法では、繰り返し部分空間を張るベクトルの線形結合 $\sum_{l=1}^L k_l \mathbf{u}_l$ を用いて残差の 2 乗ノルム

$$\|\mathbf{R}\|^2 = \|\mathbf{b} - \mathbf{H}\mathbf{u}\|^2 = \sum_{l,m=1}^L k_l k_m (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) + \sum_{l=1}^L k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) \cdot \mathbf{b} + \|\mathbf{b}\|^2 \quad (3)$$

を最小化することにより、解を求める。すなわち

$$\frac{\partial \|\mathbf{R}\|^2}{\partial k_m} = \sum_{l=1}^L 2k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) - 2(\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (4)$$

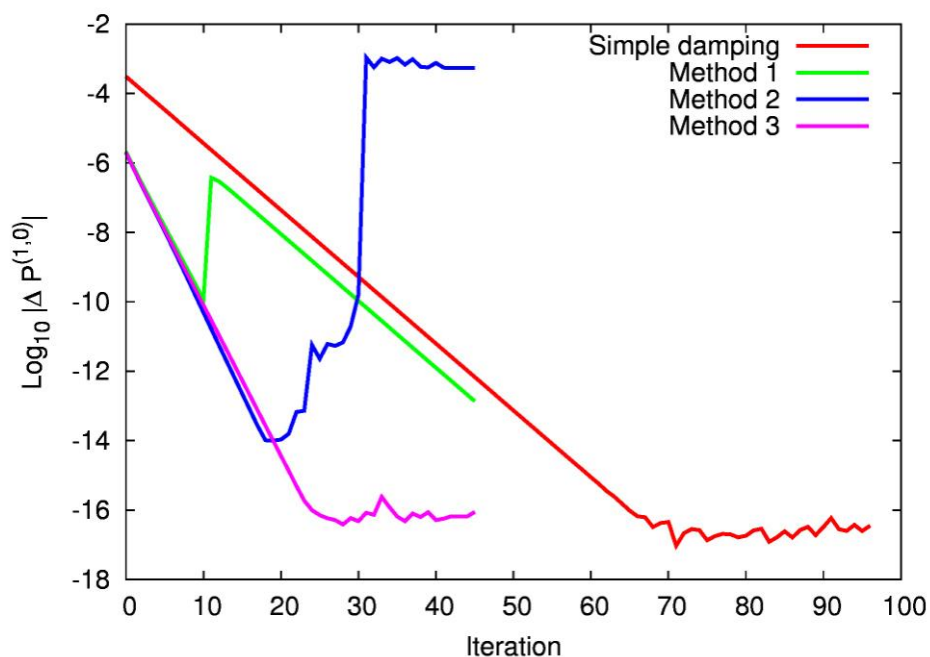
となる。従って

$$\sum_{l=1}^L k_l (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot (\mathbf{H}\mathbf{u}_l) = (\mathbf{H}\mathbf{u}_m) \cdot \mathbf{b} \quad (5)$$

の L 次の線形方程式を解くことになる。ここでは繰り返し部分空間の次数 L については 3 から 5 程度を検討した。

【実験結果および考察】

図は、窒素分子の計算結果を、繰り返し計算ごとに $\mathbf{P}^{(1,0)}$ の変化量のノルムをプロットしたものである。試した収束法は、単純なダンピング、単純な残差最小化 (Method 1)、ダンピング係数を調節した残差最小化 (Method 2)、Method 2+正規化 (Method 3)である。ちなみに Method 1 は、一般的な残差最小化法[2]に相当する。単純なダンピング法と Method 3 は良い収束を示しており、解も収束の閾値内で一致した。Method 3 は収束が早い上に、原理的に残差が増加することはないので、単純なダンピングや、単純なダンピングにより十分に収束に近づいた後に適用が可能な DIIS 法[5]では安定な摂動密度行列が得られない場合でも、Method 3により発散を抑えることができる可能性があると考えられる。



- 単純なダンピング (Simple Danmping)
- 単純な残差最小化 (Method 1)
- ダンピング係数を調節した残差最小化 (Method 2)
- Method 2+正規化 (Method 3)

本研究は「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」により行われた。

参考文献

- [1] P. Pulay, *Adv. Chemical Phys., Ab initio methods in quantum chemistry part 2.*, **69**, 241, 1987.
- [2] A. Tamura, K. Kikuchi and T. Takahashi, *J. Comp. Phys.*, **137**, 247, 1997.
- [3] Y. Saad and M.H. Schultz, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, **7**, 856, 1986.
- [4] M. A. Freitag, B. Hillman and A. Agrawal, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1197, 2004.
- [5] V. Weber and C. Daul, *Chem. Phys. Lett.*, **370(1-2)**, 99, 2003.