

4P122

残差切除法による Coupled Perturbed 方程式の解法 (東大生研¹, ASI 総研²) ○阿部 敏彦¹, 関根 義人², 佐藤 文俊¹

【はじめに】

楕円型偏微分方程式の数値解法として優れた収束性を有す残差切除法を、Coupled Perturbed (CP)方程式の解法に適用した。本方法は、CP 方程式の解法においても優れた収束性を示し、小さい分子については Pople 法と同等な性能を示した。分子のサイズが大きくなるにつれて、収束到達までのステップ数が増えるが、Pople 法と同等か、もしくは勝る結果を与えた。分子サイズが大きな系では、残差切除法の特徴から、特に収束性において本方法が有利となる可能性が示された。

【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[1]。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。

残差切除法による計算の手順は次のようになる[2]。

- (1) 初期値 \mathbf{U}^0 を与える。
- (2) 残差 $\mathbf{r}^m = \mathbf{b} - \mathbf{H}\mathbf{U}^m$ を求める。
- (3) $\mathbf{H}\boldsymbol{\phi} = \mathbf{r}^m$ を、内部ソルバによる最小単位の反復で暫定近似解 $\boldsymbol{\Psi}^m$ を求める。
- (4) 合成摂動量による近似解 $\boldsymbol{\phi}^m = \alpha_1\boldsymbol{\Psi}^m + \sum_{l=2}^L\alpha_l\boldsymbol{\phi}^{m-l+1}$ の残差最小化係数 α_l ($l = 1, 2, \dots, L$) を計算する。
- (5) $\boldsymbol{\phi}^m$ から新しい近似解 $\mathbf{U}^{m+1} = \mathbf{U}^m + \boldsymbol{\phi}^m$ を得る。

(2)から(5)の手順を繰り返すことにより、残差を減少させていく。この残差切除法を CP 方程式へ適用するにあたり、本研究では(3)において暫定近似解を求める代わりに、

$$\boldsymbol{\Psi}^m = (\mathbf{1} - \mathbf{H})\boldsymbol{\phi}^{m-1} + \mathbf{U}^m \quad (3)$$

とした。

【実験結果および考察】

残差切除法と Pople 法[3]について、Hartree-Fock 法による GIAO 法に基づく NMR 遮蔽テンソル計算で用いる CPHF 方程式の繰り返し解法[4]の収束計算実験を行った。残差切除法では $L = 5$ と $L = 10$ の 2 種類の値の結果を示した。比較のため、単純な繰り返し計算で解いた simple damping 法も一部実行した。テスト用分子として水分子、窒素分子、ペプチド鎖を用いた。ペプチド鎖は高度好熱性細菌の putative acylphosphatase の全体の 87 残基から、32~37 残基目を 6 残基ペプチド鎖、1~28 残基目を 28 残基ペプチド鎖としてそれぞれ切り出した構造を参考に初

期構造を作成した。基底関数は 28 残基ペプチド鎖には 6-31G を、それ以外の分子には 6-31G*を用いた。以下に 6 残基ペプチド鎖と 28 残基ペプチド鎖での結果を示す。

残差切除法の収束性能が Pople 法を顕著に上回っている。これは、Pople 法では、繰り返しベクトル集合の強い線形従属性のため、直交化の精度が保てずに、収束が停滞したためである。また、6 残基よりも分子サイズが大きい 28 残基の場合は、この問題はより顕著に表れており、そのため到達可能な最小の残差ノルムは一桁以上大きくなっている。

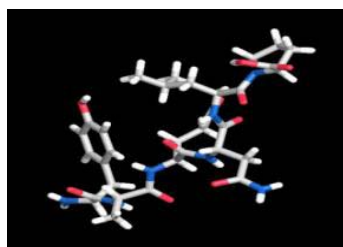
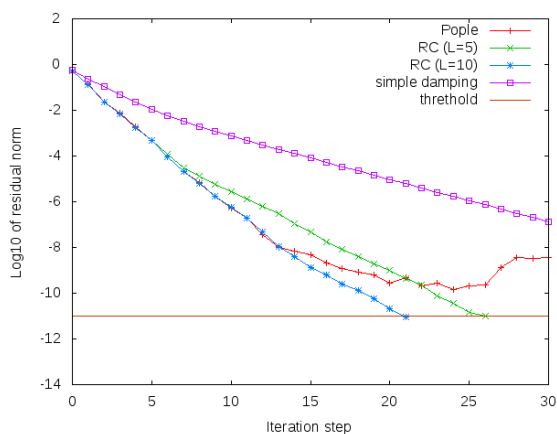


図 1. 6 残基ペプチド鎖計算における、Pople 法、残差切除法(L=5, L=10)、simple damping 法の各手法による残差ノルムの収束過程。繰り返しステップ数(横軸)に対する残差ノルムの 10 の対数(縦軸)を示す。右図は分子構造。

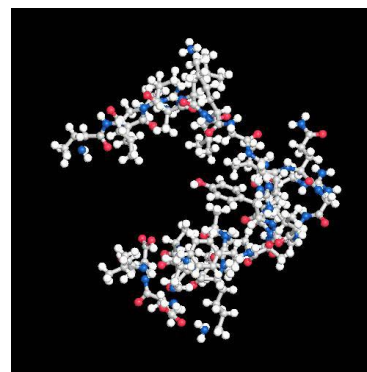
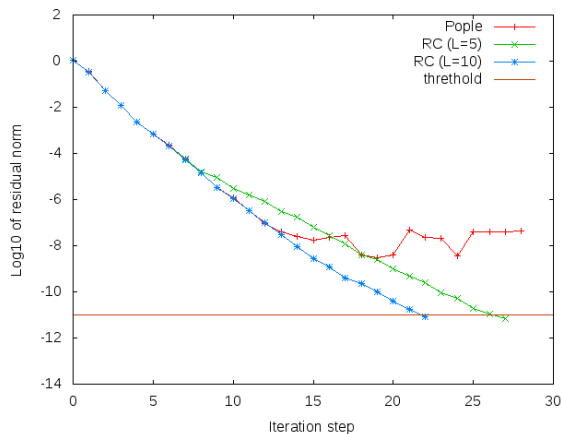


図 2. 28 残基ペプチド鎖計算における、Pople 法、残差切除法(L=5, L=10)の各手法による残差ノルムの収束過程。キャプションは図 1 と同様である。右図は分子構造。

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。計算には、東京大学情報基盤センターの計算機を使わせて頂いた。

参考文献

- [1] M. A. Freitag, B. Hillman and A. Agrawal, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1197, 2004.
- [2] A. Tamura, K. Kikuchi and T. Takahashi, *J. Comp. Phys.*, **137**, 247, 1997.
- [3] Pople, Raghavachari, Schlegel and Binkley, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225, 1979
- [4] R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **27**, 789, 1974.