

相対論を考慮したCoupled Perturbed方程式への 残差切除法の適用

首都大院理工

○宮本優弥, 波田雅彦

Applying the Residual Cutting Method to Coupled Perturbed Equations in Relativistic Quantum-Chemical Calculations

○Masaya Miyamoto, Masahiko Hada

Department of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan Univ., Japan

【Abstract】

Coupled perturbed (CP) equations are solved in NMR chemical shift calculations. The residual cutting (RC) method showed good convergence in non-relativistic NMR chemical shift calculations. We apply the RC method to relativistic NMR chemical shift calculations of C_2H_3X ($X=Cl, Br, I$) molecules and investigate dependence of convergence on relativistic levels of Hamiltonian and basis sets. This method showed good convergence compared with successive substitution (SS) method and conjugate gradient (CG) method. Iteration number of RC method didn't depend seriously on these conditions. Meanwhile, many iteration steps were required as basis sets became large for CG method and SS method didn't reach convergence in any condition.

【はじめに】

NMR 化学シフト計算では、外部静磁場下における Coupled Perturbed (CP) 方程式を解くのが一般的である[1]。阿部らは非相対論計算において、CP 方程式に残差切除 (RC) 法を適用し、優れた収束性を示すことを報告した[2]。一方で、相対論項の一つであるスピン-軌道相互作用を考慮するために自由度を拡張した Generalized HF 法の収束解を得ることは極めて困難である。我々は Generalized HF 法の CP 方程式に残差切除法を適用して、収束性に対する基底関数依存性を検証した。

【理論と計算方法】

外部静磁場に 1 次の Hartree-Fock Roothaan 方程式から CPHF 方程式が得られる[1]。

$$U_{aj}^{(1)} = -\frac{H_{aj}^{(1)} - O_{aj}^{(1)} \epsilon_j^{(0)}}{\epsilon_a^{(0)} - \epsilon_j^{(0)}} \quad (1)$$

$$C^{(1)} = C^{(0)}U^{(1)}, \quad H^{(1)} \equiv C^{(0)\dagger}F^{(1)}C^{(0)}, \quad O^{(1)} \equiv C^{(0)\dagger}S^{(1)}C^{(0)}$$

ここで、 $F^{(1)}, C^{(1)}, S^{(1)}, U^{(1)}$ はそれぞれ 1 次のフォック行列、MO 係数行列、重なり行列、変換行列である。また、 $C^{(0)}, \epsilon^{(0)}$ は 0 次の MO 係数行列と軌道エネルギーである。 $H^{(1)}$ は $U^{(1)}$ に依存しているため、逐次代入 (SS) 法では、単純な繰り返し法で解かれる。

一方で、共役勾配 (CG) 法や RC 法では CPHF 方程式が $U_{aj}^{(1)}$ の連立一次方程式であることを用いる。

$$Au = b \quad (2)$$

ここで、 u は $U_{aj}^{(1)}$ を縦に並べたスーパーベクトルである。

残差切除法による手順を以下に示す。

1. 初期化

A) initial guess u^0 を与える。

B) 近似解 u^0 に対する残差を

$$r^0 \equiv b - Au^0 \quad (3)$$

で定義し、式(2)の解 u を近似解 u^0 と摂動 ϕ^0 で表す。

$$u = u^0 + \phi^0 \quad (4)$$

以上の式から残差方程式を得る。

$$A\phi^0 = r^0 \quad (5)$$

2. k 回目の反復

A) k 回目の反復における残差方程式

$$A\phi^k = r^k \quad (6)$$

に対して式(1)を用いて暫定近似解 Ψ^k を求める。

B) k 回目の反復における摂動 ϕ^k を直近 L 回の ϕ の線形結合で表す。

$$\phi^k = \alpha_1 \Psi^k + \sum_{l=2}^L \alpha_l \phi^{k-l+1} \quad (7)$$

ただし、 α_l は r^{k+1} の L2 ノルムが最小になるように決定する。

$$\frac{\partial |r^{k+1}|^2}{\partial \alpha_l} = 0 \quad (8)$$

計算対象には SS 法での収束性が悪い C_2H_3X ($X=Cl, Br, I$) を採用した。収束メソッドとして、SS 法、CG 法、RC 法を用いた。ハミルトニアンと基底関数の変化による収束性への影響を検証するため、ハミルトニアンには非相対論、Spin-free DK2、Spin-dependent DK2 を使い、基底関数には 6-311G**, SapporoTZP-DKH3、非縮約 DyalTZP を用いた。また、摂動 ϕ^k は直近 5 回の線形結合を用いて計算した。

【結果・考察】

Fig. 1 に C_2H_3I を対象にした CPHF 方程式の収束過程を示す。ハミルトニアンには Spin-dependent DK2、基底関数には 6-311G** を用いた。RC 法は CG 法と比べて収束が速く、相対論計算においても RC 法の有用性が示せた。

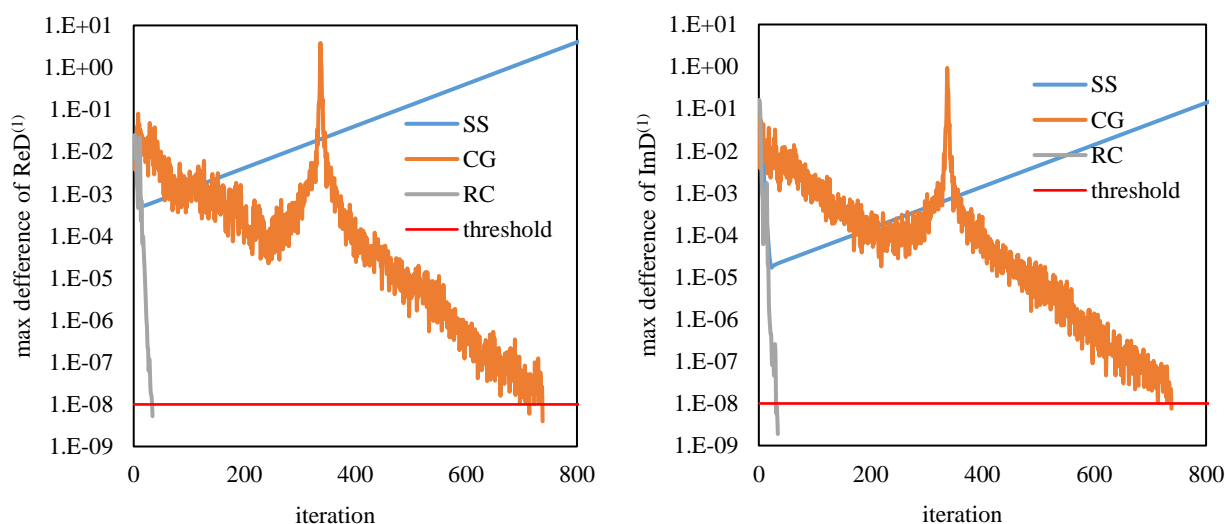


Fig. 1 Convergence of real part (left) and imaginary part (right) of 1st order density matrix using SS, CG and RC methods in C_2H_3I Spin-dependent DK2 6-311G**

【参考文献】

- [1] J. Gauss *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993).
 [2] T. Abe, Y. Sekine, F. Sato *Chem. Phys. Lett.* **557**, 176 (2013).