

原子ゲージ軌道(GIAO)に対する分子積分

(その2) 複素指数の不完全ガンマ関数

東京理科大学 石田和弘

「緒言」

原子ゲージ軌道(GIAO)はこれまで主として NMR スペクトルの化学シフトの計算に用いられていて、従来は波動関数を外部静磁場に対して摂動展開することにより GIAO に対する分子積分の計算を巧妙に避けてきている。しかし近年相対論的計算手法の発展が目覚しく例えば Dirac-Hartree-Fock 法やそれに基づく Post SCF の諸法などの変分計算が広く行われるようになっていてこれらの変分計算手法において GIAO を用いる場合には GIAO に対する分子積分が必要になる。著者は GIAO に対する 14 種類の分子積分公式を報告した [1, 2] がこの 14 種類は(1)重なり積分(2)運動エネルギー積分(3)核引力積分(4)角運動量積分(5)四極子能率積分(6)電磁場積分(7)第一種電磁場勾配積分(8)第二種電磁場勾配積分(9)双極子-電磁場積分の 9 種類の一電子積分および(10)電子反撥積分(11)軌道-軌道相互作用積分(12)スピン-軌道相互作用積分(13)スピン-スピン相互作用積分(14)接触相互作用積分の 5 種類の二電子積分である。このうち(1)と(4)を除く 12 種類の積分公式は本研究により初めて積分公式を導出したものである。そしてこれらのうち(3),(6)-(13)の 9 種類の積分公式中に次式で定義される分子不完全ガンマ関数 $F_m(z)$

$$F_m(z) = \int_0^1 t^{2m} \exp(-zt^2) dt \quad (1)$$

が現れたが、通常の分子積分公式と異なるのは引数 z が複素数になることである。今回はこの複素指数の不完全ガンマ関数の高速高精度計算アルゴリズムを開発したので報告する。

「予備的考察」

不完全ガンマ関数は次式の如く合流型超幾何関数を用いて表される。

$$F_m(z) = \frac{1}{2m+1} {}_1F_1\left(m + \frac{1}{2}; m + \frac{3}{2}; -z\right) \quad (2a)$$

$$= \frac{1}{2m+1} \exp(-z) {}_1F_1\left(1; m + \frac{3}{2}; z\right) \quad (2b)$$

従って Taylor 展開は次式となる。

$$F_m(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-z)^n}{n!(2m+2n+1)} \quad (3)$$

また $|z|$ が大きいときの漸近展開は次式となる。

$$F_m(z) = \frac{\Gamma(m+1/2)}{2z^{m+1/2}} - \frac{\exp(-z)}{2z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(m+1/2)}{\Gamma(m-n+1/2)z^n} \quad (4)$$

またよく知られた漸化式

$$(2m+1)F_m(z) = 2zF_{m+1}(z) + \exp(-z) \quad (5)$$

はもちろん z が複素数で成立する。さて複素指数の $F_m(z)$ の計算アルゴリズムは Čársky と Polášek により報告 [3] されているが、彼等のアルゴリズムは数値実験の結果、精度が低くまた高速でもないことが分かったので全く新しいアルゴリズムを開発する必要がある。また $\text{Re}[z] < 0$ のときには彼等と同様に $F_m(z)$ ではなく $\exp(z)F_m(z)$ のアルゴリズムを開発する。なぜなら $\text{Re}[z] < 0$ のときには $F_m(z)$ は $z = -(x+iy)$ ($x > 0$) とすると x が大きいとき $\exp(x)$ 程度に発散するからである。そこで $\text{Re}[z] < 0$ のときには次式で定義される $G_m(x+iy)$ ($x > 0$) のアルゴリズムを開発する。

$$G_m(x+iy) = \exp[-(x+iy)]F_m[-(x+iy)] \quad (6a)$$

$$= \int_0^1 t^{2m} \exp[-(x+iy)(1-t^2)] dt \quad (6b)$$

「数値実験結果」

さて数値実験の結果得られたことを次に列挙する。

- (a) $\text{Re}[z] \geq 0$ の場合には(2a)式を用いて $\text{Re}[z] < 0$ のときには(2b)式を用いるのが良い。
- (b) (3)式の Taylor 展開は $|z| > 15$ 程度で数値的に不安定となりほとんど実用にはならない。
- (c) (4)式の漸近展開式は $|z| > 40$ 程度で数値的に極めて安定となるので $|z|$ が大きいとき実用的である。
- (d) (5)式の漸化式は Čársky Polášek のアルゴリズムでは用いられているが数値的に不安定で、特に $|y|$ が大きい場合など全く実用にならない。

この結果得られたアルゴリズムは当日報告する。

[1] K. Ishida, J. Chem. Phys., **118**, 4819 (2003)

[2] K. Ishida, J. Comput. Chem., (in press); 理論化学討論会 (1009A) 2003 年 5 月

[3] P. Čársky and M. Polášek, J. Comput. Phys., **143**, 266 (1998)