

平面波補助基底を用いた Pseudospectral 法の高速化

(東大院・工) 芳木保広, 倉重佑輝, 中嶋隆人, 平尾公彦

【序】近年, 化学の様々な分野で, バイオマテリアルやナノマテリアルについての研究が注目を集めるようになってきている. そのため, 理論化学の分野でも, バイオ・ナノマテリアルのような大規模分子の電子状態を計算する事が求められてきている. 密度汎関数理論 (DFT) は, 低い計算コストながらも妥当な結果を得られる方法である. したがって現在では, 大規模分子を取り扱う際には DFT を用いるのが主流になっている. しかしながら, そのような系を取り扱う際には DFT にも, いくつかの問題が存在する. その 1 つが, DFT においてボトルネックとなっている, 2 電子積分項 (クーロン積分項) の計算コストである.

$$J_{pq} = \sum_{rs} D_{rs} \iint G_{pq}(\mathbf{1}) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} G_{rs}(\mathbf{2}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1)$$

D_{rs} : 密度行列要素, $G_{pq}(\mathbf{1}) = \phi_p(\mathbf{1})\phi_q^*(\mathbf{1})$, $\phi_p(\mathbf{1})$: 電子 1 の座標に関する基底関数 p

この項を解析的に計算しようとする, 基底関数の数の 4 乗に比例して, 計算コストが増えていき ($O(N^4)$: N は基底関数の数), 計算はかなり困難になってしまう. この問題を解決する方法はいくつか考案されているが, その中の 1 つに Pseudospectral (PS) 法¹⁾ がある. PS法は, 2 電子積分を, 一方の電子座標について解析的に解き, 他方の電子座標については, グリッドを用いて求積的に計算する方法である. PS法の具体的な表式は,

$$J_{pq} \cong \sum_g w_g A_{pq}(g) \left(\sum_{rs} D_{rs} G_{rs}(g) \right) = \sum_g w_g G_{pq}(g) \left(\sum_{rs} D_{rs} A_{rs}(g) \right) \quad (2)$$

$$w_g: \text{グリッドの重み}, A_{pq}(g) = \int \frac{G_{pq}(g)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_g|} d\mathbf{r}_1$$

である. この方法では, 1 電子解析積分を計算する部分がボトルネックになるので, 基底関数の数の 2 乗とグリッドの数に比例して計算コストが増える ($O(N_g N^2)$: N_g はグリッドの総数). すなわち, $N_g < N^2$ であるような系においては, PS法を用いて, 計算コストを低減することが可能となる.

【理論】我々の研究は, PS法の欠点を補い, 有用性を向上させることを目的としている. PS法の欠点は次の 2 点である.

- (i) 基底関数の重なりが大きな場合, 精度を維持するのに多くのグリッドを要する
- (ii) 大きく広がった基底関数は, エネルギーへの寄与が小さいにもかかわらず, 多くのグリッドを要する

(i) については, この部分には PS法を用いず, 解析的に計算する方法が考えられ, 我々もその方法を採用した. (ii) に対する改善策として, 我々は平面波補助基底を用いる方法 (Gaussian and Augmented Plane-wave (GAP) 法) を適用した. 具体的には, 平面波補助基底を用いるか否かについては, 本研究室で開発された adaptive density partitioning technique (ADPT)²⁾ を使用し, 式(3)のように PS表現を書き下した.

$$J_{pq} \cong \sum_g w_g A_{pq}^{core}(g) \left(\sum_{rs} D_{rs} G_{rs}^{smooth}(g) \right) + \sum_g w_g G_{pq}(g) \left(\sum_{rs} D_{rs} A_{pq}^{core}(g) \right) \quad (3)$$

ADPT を用いると、全てのガウス積は core と smooth に分けられ、core を含むクーロン項は、平面波補助基底を用いると逆に計算コストがかかってしまうので、この部分は式(3)を用いて計算する。式(3)から分かるように、必要な 1 電子解析積分 $A_{pq}(g)$ は、core のみである。ADPT を用いることで core の割合を全体の 1 割以下に抑えることができるので、ボトルネックである 1 電子解析積分 $A_{pq}(g)$ を計算するコストも、PS 法単体の場合の 1 割以下にでき、結果として 10 倍以上の高速化が望める。式(3)を実際に計算する際、4 つの基底関数が全て 1~3 原子に属する場合 (1~3 中心積分) は解析的に取り扱うため、その部分を取り除く操作が必要であるが、ボトルネックに比べてほとんど計算コストを要しないので、問題にはならない。この方法を PS-GAP 法と呼ぶ。

【結果】我々は PS-GAP 法を、本研究室で開発中のプログラムパッケージ NTChem に実装した。以下の結果は全て、NTChem で計算されたものである。計算手法は BLYP、基底関数には SVP を用いた。対象分子はポリアラニン(10~60 量体)を用いた。PS 法・PS-GAP 法は、Pruned グリッドを用い、Medium (50 × 194)・Coarse (35 × 110) の 2 種についてスケーリングを調べた。図 1 がその結果である。

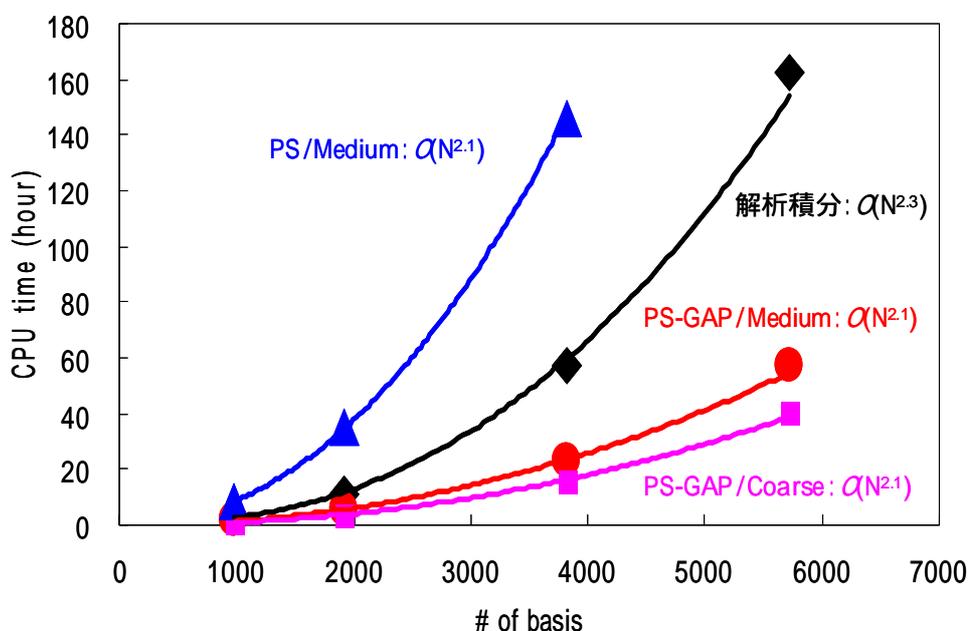


図 1 クーロン行列要素生成に要する時間

Mediumグリッドについて見ると、PS-GAP法では、PS法単体に対して約 6 倍の高速化が実現されているのが分かる。1~3 中心積分を解析積分で計算する精度補正により、Coarseグリッドでも十分精度が維持できるようになった。具体的には、iteration1 回目のtotal energyの誤差が、解析積分のtotal energyに対して 10^{-7} 以下であった。計算コストのオーダーについては、PS-GAP法はPS法同様 2.1 乗であるので、PS法の利点を殺さずに、さらなる高速化が実現されている。以上のように、我々はPS法を、大規模分子に適用できるよう高速化した方法を開発した。

Reference

- 1) R. A. Friesner, *Chem. Phys. Lett.*, **116**, 39 (1985)
- 2) Y. Kurashige, T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 241 (2005)