

Dual-level 密度汎関数理論に対するエネルギー微分法の開発

(早大理工, 東大院工*) ○ 佐藤健, 中嶋隆人*, 中井浩巳, 平尾公彦*

密度汎関数理論 (DFT) は, 現在最もよく用いられている分子理論である. 適度な計算コストで大規模分子系の電子状態計算が可能であり, 多くの場合, “コスト/精度” 比の小さい優れたパフォーマンスを示す. DFT の長所の一つは, 外部パラメータに関するエネルギー微分計算の容易さである. 電子相関を考慮した分子物性を, Hartree-Fock 法と同等の簡便さで求めることができる.

Dual-level 密度汎関数法 (DL-DFT)[1] は, Kohn-Sham 法に基づく DFT 計算の高速化手法である. DFT 計算で得られる基底状態電子密度が, 基底関数の質や交換相関汎関数の違いに対して鋭敏でないという洞察に基づき, 大きな基底関数とコストの高い汎関数: 高レベル (HL) セット での SCF 計算を省き, 精度を落とさずに計算コストを削減する. エネルギー計算に用いる参照密度行列は, HL セットよりも 小さな基底関数とコストの小さい汎関数: 低レベル (LL) セット を用いて決定する.

本研究の主題は, DL-DFT に対する解析的エネルギー微分法を確立し, 大規模な構造最適化計算や物性値計算を, 精度を落とさず効率的に行える手法を開発することである. これまでに, 一次の解析的微分法を実装し, 効率的に HL セットの SCF 計算の結果を再現できることを示してきた.[2] 本発表では, 二次の解析的エネルギー微分法の導出/実装と応用計算に重点をおく. 本要旨では, DL-DFT とそのエネルギー微分法の概要を説明し, 当日の発表に供する.

[1] DL-DFT

以下の説明において, P, Q, \dots および p, q, \dots で LL および HL 基底をラベルする. ここで, LL 基底が HL 基底の部分空間を張ること (例えば 6-31G:6-31G** のように, 表式から明白な対応) を仮定する. 添え字 $I, J, \dots/A, B, \dots$ および $i, j, \dots/a, b, \dots$ は LL および HL セットにおける占有/仮想分子軌道を表すものとする. $F, h, S, C, D, \epsilon, W$ の定義は参考文献 [1] の通りである. これらについて右肩の L と H で LL および HL を指定する. 簡単のため軌道は実とし, 閉殻系における表式を示す.

まず, LL セットを用いた SCF 計算によって, 参照密度行列 D^L を求める.

$$F^L(D^L)C^L = S^L C^L \epsilon^L, \quad D_{PQ}^L = C_{pI}^L C_{qI}^L. \quad (1)$$

次に, D^L における HL セットの全エネルギー $E^H(D^L)$ および Fock 行列 $F^H(D^L)$ を計算する. 得られた Fock 行列を一度だけ対角化し,

$$F^H(D^L)C^H = S^H C^H \epsilon^H, \quad D_{pq}^H = C_{pi}^H C_{qi}^H, \quad (2)$$

補正密度 $\Delta D = D^H - D^L$ を得る. 以上を用いて, DL-DFT の全エネルギーは次式で定義される.

$$E_{DL} \equiv E^H(D^L) + 2\Delta D_{pq} F_{pq}^H(D^L). \quad (3)$$

[2] DL-DFT Gradient

外部パラメータ x に関する, 全エネルギーの一次微分表式は次式で与えられる.

$$E_{DL}^x = E^{H(x)} - W_{pq} S_{pq}^{H(x)} + 2\Delta D_{pq} F_{pq}^{H(x)} + 2\Delta D_{pq} F_{pq}^{H[x]}, \quad (4)$$

ここで, (x) は外部パラメータにあらわに依存する部分の微分を, $[x]$ は密度行列 (分子軌道係数) の微分を含む項を示している. 上式の最初の二項は, SCF 計算の場合と同じ表式である. 第三項は, 密

度行列要素を修正して第一項とともに求めることができる。最後の項は次のように変形できる。

$$\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}[x]} = -\mathbf{L}_{IJ} \mathbf{S}_{IJ}^{\text{L}(x)} + \mathbf{L}_{AI} \mathbf{U}_{AI}^{\text{L}x}, \quad \mathbf{L}_{PQ} = \Delta \mathbf{D}_{pq} \left(\frac{\partial \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}}}{\partial \mathbf{D}_{PQ}^{\text{L}}} + \frac{\partial \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}}}{\partial \mathbf{D}_{QP}^{\text{L}}} \right). \quad (5)$$

軌道応答行列 $\mathbf{U}^{\text{L}x}$ が現れるが、全てのパラメータ x (例えば全ての原子核座標) が同型で関与するので、一次の応答方程式を解く必要はなく、LL セットで Z-vector の方法 [3] を用いて容易に評価できる。

[3] DL-DFT Hessian

外部パラメータ x, y に関する、全エネルギーの二次微分表式は次式で与えられる。

$$E_{\text{DL}}^{\text{xy}} = E^{\text{H}(xy)} + 2\mathbf{D}_{pq}^{\text{Hy}} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}(x)} - \mathbf{W}_{pq}^y \mathbf{S}_{pq}^{\text{H}(x)} - \mathbf{W}_{pq} \mathbf{S}_{pq}^{\text{H}(xy)} + 2\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}(xy)} \\ + 2(\mathbf{D}_{pq}^{\text{Hy}} - \mathbf{D}_{pq}^{\text{Ly}}) \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}[x]} + 2\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}(x)[y]} + 2\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}(y)[x]} + 2\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}[xy]}, \quad (6)$$

上式の最初の四項は、SCF 計算の場合と同じである。第五項は、密度行列要素を修正して第一項とともに求めることができる。最後の項は次のように変形できる。

$$\Delta \mathbf{D}_{pq} \mathbf{F}_{pq}^{\text{H}[xy]} = -\mathbf{L}_{IJ} \mathbf{S}_{IJ}^{\text{L}(xy)} + \mathbf{L}_{AI} \mathbf{U}_{AI}^{\text{L}xy} + (\mathbf{U}^{\text{L}x} \text{ および } \mathbf{U}^{\text{L}y} \text{ からなる項}). \quad (7)$$

軌道応答行列 $\mathbf{U}^{\text{L}xy}$ が現れるが、全てのパラメータ対 xy (例えば全てのユニークな原子核座標対) が同型で関与するので、二次の応答方程式を解く必要はなく、LL セットで Z-vector の方法を用いて容易に評価できる。

上記以外の項 (および SCF 計算と共通の第二, 三項) を求めるためには、LL セットと HL セットに対応する応答行列 $\mathbf{U}^{\text{L}x}$ および $\mathbf{U}^{\text{H}x}$ が必要であり、一次の応答方程式を解かねばならない。しかし、HL セットで SCF を行っていないため、(式 [2]) 対応する応答方程式はカップルしていない。すなわち、

$$(\epsilon_I^{\text{L}} - \epsilon_A^{\text{L}}) \mathbf{U}_{AI}^{\text{L}x} - \mathbf{A}_{AI,BJ}^{\text{L}} \mathbf{U}_{BJ}^{\text{L}x} = \mathbf{B}_{AI}^{\text{L}(x)}, \quad (8)$$

$$(\epsilon_i^{\text{H}} - \epsilon_a^{\text{H}}) \mathbf{U}_{ai}^{\text{H}x} - \mathbf{A}_{ai,BJ}^{\text{H}} \mathbf{U}_{BJ}^{\text{L}x} = \mathbf{B}_{ai}^{\text{H}(x)}. \quad (9)$$

$\mathbf{A}, \mathbf{B}^{(x)}$ は参考文献 [4] で定義されている。式 [8] によって LL セットの応答方程式が解ければ、 $\mathbf{U}^{\text{L}x}$ を用いて、繰り返し解法を行うことなく HL の応答行列 $\mathbf{U}^{\text{H}x}$ が求まる。

$$\mathbf{U}_{ai}^{\text{H}x} = (\epsilon_i^{\text{H}} - \epsilon_a^{\text{H}})^{-1} (\mathbf{A}_{ai,BJ}^{\text{H}} \mathbf{U}_{BJ}^{\text{L}x} + \mathbf{B}_{ai}^{\text{H}(x)}). \quad (10)$$

DFT による Hessian 計算において、計算時間、メモリ使用量の両面で最大のボトルネックは応答方程式の繰り返し解法である。このステップを LL セットで行えるので、大幅な効率化が可能である。

参考文献

- [1] T. Nakajima and K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **124**, 184108 (2006).
- [2] 佐藤健, 中嶋隆人, 中井浩巳, 平尾公彦, 第 11 回理論化学討論会, **2A2a** (2008).
- [3] N. C. Handy and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- [4] B. G. Johnson and M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **100**, 7429 (1994).