

## 1P107

二重指数関数型公式による2原子分子の電子密度の数値積分

(三重大院工) 三谷 昌輝・吉岡 泰規

Numerical Integration of Diatomic Molecular Electron Density with  
Double Exponential Formula

(Mie Univ.) Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】密度汎関数計算では交換・相関エネルギーをエネルギー汎関数の数値積分で求めるため、計算結果は数値積分の精度に依存する。通常、多中心の分子積分は1中心の原子積分の和に分解され、原子積分は原子核を中心とする極座標を用いて動径変数  $r$  と角度変数  $(\theta, \phi)$  に分離し、動径積分と角度積分を数値積分により近似計算する。これまでに、数値積分を行うための種々の積分グリッドが提案されているが、標準的な積分グリッドに対して幾つかの問題点も報告されている。本研究では、動径関数の数値積分に対して二重指数関数型公式を適用し、その有効性を検証した。

【方法】これまでの研究では、動径関数の数値積分に対して、主に(1)式の第2種 Gauss-Chebyshev 公式や(2)式の Euler-Maclaurin 公式が用いられている。これらの求積公式を動径積分に適用する際に、マッピング変換  $r = \alpha t(x)$  により動径変数  $r$  を求積変数  $x$  に変数変換するが、この変換には任意のパラメータ  $\alpha$  が含まれる。マッピングパラメータ  $\alpha$  を変化させることによりグリッド点の分布が変化するため、積分結果はグリッド点の数と  $\alpha$  の値に依存する。

$$\int_{-1}^1 (1-x^2)^{1/2} f(x) dx \approx \frac{\pi}{n+1} \sum_{i=1}^n \sin^2\left(\frac{i\pi}{n+1}\right) f(x_i) \quad (1)$$

$$\int_0^1 f(x) dx \approx \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^n f(x_i) \quad (2)$$

積分グリッドは、用いる求積公式とマッピング変換により定まる。代表的な動径グリッドとして、(1)式の求積公式と(3)式の変数変換を組合せた(4)式の TA グリッド[1]や(2)式の求積公式と(5)式の変数変換を組合せた(6)式の MK グリッド[2]が提案されている。

$$t(x) = -\frac{(1+x)^{0.6}}{\ln 2} \ln\left(\frac{1-x}{2}\right) \quad (3)$$

$$\int_0^\infty F(r) r^2 dr \approx \left(\frac{\alpha}{\ln 2}\right)^3 \frac{\pi}{n+1} \sum_{i=1}^n (1+x_i)^{1.8} \left\{ \frac{(1+x_i)^{1/2}}{(1-x_i)^{1/2}} \ln^2\left(\frac{1-x_i}{2}\right) - 0.6 \frac{(1-x_i)^{1/2}}{(1+x_i)^{1/2}} \ln^3\left(\frac{1-x_i}{2}\right) \right\} F(r_i) \quad (4)$$

$$t(x) = -\ln(1-x^3) \quad (5)$$

$$\int_0^\infty F(r) r^2 dr \approx 3\alpha^3 \frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2 \ln^2(1-x_i^3)}{1-x_i^3} F(r_i) \quad (6)$$

一方、効率的な数値積分法として、二重指数関数型(DE)公式[3]が提案されている。DE積分法では、(7)式のように  $y = t(x)$  により任意区間  $[a, b]$  の積分を無限区間  $[-\infty, \infty]$  の積分に変数変換し、求積公式として等幅  $h$  の台形公式を適用する。DE公式では、積分区間の両端に向かって、被積分関数が二重指数関数的に減衰するような変数変換を行う。

$$\int_a^b f(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} f(t(x)) \frac{dt(x)}{dx} dx \approx h \sum_{i=-\infty}^{\infty} t'(x_i) f(t(x_i)) \quad (7)$$

半無限区間  $[0, \infty]$  の積分に対する変換関数として3種類の変換が提案されているが、本研究ではマッピングパラメータ  $\alpha$  を導入した(8)-(10)式の形式で適用した。

$$t(x) = \exp(\alpha \sinh x) \quad (8)$$

$$t(x) = \exp(\alpha x - \exp(-x)) \quad (9)$$

$$t(x) = \ln(\exp(\alpha \sinh x) + 1) \quad (10)$$

(7)式の求積公式と(8)-(10)式の各変数変換を組合せると、(11)-(13)式の各動径グリッド(DE1, DE2, DE3 グリッド)が得られる。

$$\int_0^\infty F(r)r^2 dr \approx h \sum_{i=-\infty}^\infty \alpha \exp(3\alpha \sinh x_i) \cosh x_i F(r_i) \quad (11)$$

$$\int_0^\infty F(r)r^2 dr \approx h \sum_{i=-\infty}^\infty \exp(3\alpha x_i - 3\exp(-x_i)) (\alpha + \exp(-x_i)) F(r_i) \quad (12)$$

$$\int_0^\infty F(r)r^2 dr \approx h \sum_{i=-\infty}^\infty \ln^2(\exp(\alpha \sinh x_i) + 1) \frac{\exp(\alpha \sinh x_i) \alpha \cosh x_i}{\exp(\alpha \sinh x_i) + 1} F(r_i) \quad (13)$$

【計算】正確な積分結果が全電子数となることが分っているため、被積分関数として電子密度を用いた。希ガスを除く第1周期から第4周期までの原子から成る中性の2原子分子種に対して、TA, MK, DE1, DE2, DE3の各動径グリッドを適用した数値積分を実行し、積分結果の収束性と精度について性能比較を行った。本研究では、等核2原子分子A<sub>2</sub>及び水素化物AHと酸化物AO (A = H, Li-F, Na-Cl, K-Br)を検討した。

基底関数は、H, Li-F, Na-Cl, K, Ca, Ga-Brに対してPopleの6-31G\*\*基底を適用し、Sc-Znに対してAhlrichsのSVP基底を適用した。分子軌道は、Gaussian09のM06-DFT計算による構造最適化の結果を用いた。分子積分は、Beckeのファジーセル法により原子積分の和へ分解した。(11)-(13)式のDE公式における無限和は、適当な範囲に分布したグリッド点に対応する有限和で近似した。角度積分に対する数値積分近似に起因する誤差を最小にするため、角度グリッドはグリッド点の数が1202のLebedevグリッドを採用した。

動径グリッドのグリッド点の数は30から200まで10ずつ変化させ、積分結果の収束性を確認した。積分精度は、Accuracy = -log(|Approx/Exact-1|)の指標を用いて検証した。ここで、Approxは数値積分の値を表しており、Exactは正確な値(全電子数)を表している。なお、積分精度の上限(machine precision)は、倍精度のFortran90を用いてAccuracy = 15.7である。

【結果】グリッド点の数がn = 50, 100, 150, 200の動径グリッドを用いた場合について、A<sub>2</sub>, AH, AOの各分子種に対するAccuracyの平均値を表に示す。n = 50ではTAグリッド及びMKグリッドがDEグリッドよりも精度のよい結果を与えるが、正確な値への収束はDEグリッドがTAグリッド及びMKグリッドよりも優れている。TAグリッドとMKグリッドで平均Accuracyの収束が遅いのは、金属化合物に対する収束が非常に悪いためである。結果の詳細は、発表当日に報告する。

表. 各動径グリッドによる2原子分子種の電子密度の数値積分に対する積分精度の平均値

n	TA			MK			DE1			DE2			DE3		
	A <sub>2</sub>	AH	AO	A <sub>2</sub>	AH	AO	A <sub>2</sub>	AH	AO	A <sub>2</sub>	AH	AO	A <sub>2</sub>	AH	AO
50	8.0	7.8	7.8	8.7	8.6	8.6	7.3	7.7	7.7	6.7	6.7	6.6	6.6	6.7	6.8
100	13.0	11.9	12.5	12.8	12.5	12.6	12.6	13.4	13.5	13.0	13.1	12.9	12.0	12.0	12.0
150	15.1	13.2	14.0	14.3	14.1	14.1	15.2	15.3	15.4	15.4	15.4	15.4	15.2	15.2	15.3
200	15.4	13.8	14.6	14.8	14.5	14.7	15.5	15.4	15.4	15.3	15.3	15.4	15.4	15.3	15.4

[1] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **102**, 346-354 (1995).

[2] M. E. Mura, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9848-9858 (1996).

[3] H. Takahashi, M. Mori, *Publ. RIMS, Kyoto Univ.*, **9**, 721-741 (1974).