

## 1E02

コレスキー分解を用いたグリッドフリー密度汎関数計算の研究  
(東大生研\*, 東大院工\*\*) ○平野敏行\*, 樋口恒\*\*, 佐藤 文俊\*

Study of grid-free density functional calculation using Cholesky decomposition  
(Institute of Industrial Science, the University of Tokyo\*,  
School of Engineering, the University of Tokyo\*\*)

○Toshiyuki HIRANO\*, Hisashi HIGUCHI\*\*, Fumitoshi Sato\*

### 【緒言】

我々は逆行列計算を行わない独自のコレスキー分解(CD)法により、分散メモリ型並列計算機でも安定かつ高速に計算可能な、クーロン・交換項積分計算法を開発した[1]。本研究では、この計算法と相性の良い、密度汎関数(DF)法に基づく新たな高精度大規模カノニカル分子軌道計算法を提案する。DF法における交換相関項計算では、交換相関汎関数の複雑さから、グリッドを用いた数値計算が広く採用されている。しかし、数値計算による数値不安定性は避けられず、また、大規模分子の計算を分散メモリ型超並列計算機で実行する場合には、巨大密度行列を用いた全グリッド上の密度・密度勾配を計算するタスクの均一化が極めて困難となる。そこで、交換相関項計算にグリッドフリー法[2]を適用することで、高速かつ解析的に交換相関項を求めることを目的とした。なお、これまでのグリッドフリー法の計算精度は決して満足のいくものではなかった。本研究では、まず計算精度が良くない原因を突き止め、改善法を提案し、さらにCD法を用いることにより、高速かつ計算精度が制御できる交換相関項計算法を開発することに成功した。

### 【方法】

解析的に交換相関項を求めるグリッドフリー法において、交換相関項 $\mathbf{M}[f(\rho)]$ は密度の行列表現 $\mathbf{M}[\rho]$ を用いて以下のように求められる。

$$\mathbf{M}[\rho]_{pq} = \sum_{rs} P_{rs} \langle pqrs \rangle \quad (1)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{M}[\rho] \mathbf{V} \quad (2)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[\rho] = \mathbf{U} \lambda \mathbf{U}^\dagger \quad (3)$$

$$\tilde{\mathbf{M}}[f(\rho)] = \mathbf{U} f(\lambda) \mathbf{U}^\dagger \quad (4)$$

$$\mathbf{M}[f(\rho)] = \mathbf{S} \mathbf{V} \mathbf{U} f(\lambda) (\mathbf{S} \mathbf{V} \mathbf{U})^\dagger \quad (5)$$

ここで、 $\mathbf{P}$ は密度行列、 $\langle pqrs \rangle$ は4中心重なり積分、 $\mathbf{V}$ は直交化行列、 $\mathbf{S}$ は重なり積分行列、 $\langle pqrs \rangle$ は4中心重なり積分である。この計算法を詳細に検討した結果、(1)式では $\mathbf{M}[\rho]$ の質がLCAO展開に用いる基底関数依存となるため、グリッドフリー法の計算精度に影響を与えていることを明らかにした。

そこで本研究では、密度の行列表現 $\mathbf{M}[\rho]$ に専用の基底関数セットを用い、重なり積分行列 $\mathbf{S}$ の代わりに $\mathbf{S}'_{p\alpha} = \langle p\alpha \rangle$ を導入することでこの問題を解決した。すなわち、(1)と(5)式をそれぞれ以下の2式に置き換えることで、LCAO展開に用いる基底関数セットよりもリッチな基底関数セットを交換相関計算に用いることができる。

$$\mathbf{M}[\rho]_{\alpha\beta} = \sum_{rs} P_{rs} \langle \alpha\beta rs \rangle \quad (6)$$

$$\mathbf{M}[f(\rho)] = \mathbf{S}'\mathbf{V}\mathbf{U}f(\lambda)(\mathbf{S}'\mathbf{V}\mathbf{U})^\dagger \quad (7)$$

次に、(1)式も(6)式も4中心重なり積分は、基底関数の総数に対して4乗のサイズ依存性を持つため、大規模分子ではボトルネックとなる。既報の方法[2]では、(1)式の加速にRI法を利用していたが、計算精度を制御することが難しい。本研究では、2電子反発積分でも利用しているCD法を適用することで、計算精度を制御しつつ計算効率の向上を目指した。以下に示すCDAM法[3]とピボットCD法[4]に基づくCD法を用いることでコレスキーベクトルのサイズを縮小し、計算コストを削減した。

$$V_{\alpha r, \beta s} = \langle \alpha r \beta s \rangle \approx \sum_I L_{I, \alpha r} L_{I, \beta s} \quad (8)$$

$$\mathbf{M}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \alpha r \beta s \rangle \approx \sum_I \sum_i X_{I, \alpha i} X_{I, \beta i} \quad (9)$$

$$X_I = \sum_r Q_{ri} L_{I, \alpha r} \quad (10)$$

$$P_{pq} = \sum_J Q_{pJ} Q_{qJ} \quad (11)$$

本研究で提案したグリッドフリー方法は、我々のCD法に基づくクーロン・交換項計算法[1]と本質的に同じであり、SCF繰り返し計算前にコレスキーベクトル $L$ を求めることで、密度の表現行列 $\mathbf{M}[\rho]$ がシンプルな行列演算のみで得られるといった性質も共有できる。これらの計算法を組み合わせることで、DF計算全体に大きな利点が生まれる。すなわち、SCF計算中に4中心重なり積分計算を求める必要が一切無い。え、クーロン項、Fock交換項、ならびにDF法の交換相関項 $\mathbf{M}[f(\rho)]$ の計算((2)~(4), (7)式)は、ScaLAPACKライブラリ[5]を利用できる。行列の疎性を仮定した近似を用いることなく、巨大分子のDF法に基づく標準的なカノニカル分子軌道計算が、分散メモリ型超並列計算機システムであっても最適に実行できるということである。

本方法をProteinDFに実装し、いくつかのテスト計算を行った。講演では、本方法の性能ならびに計算例を紹介する。

#### 【参考文献】

- [1] 平野敏行, 佐藤文俊, 第6回分子科学討論会 2012, 東京, 4P096
- [2] Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 397 (1993).
- [3] Y. Okiyama, T. Nakano, K. Yamashita, Y. Mochizuki, N. Taguchi, S. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 84 (2010).
- [4] H. Harbrecht, M. Peters, R. Schneider, *Appl. Num. Math.*, **62**, 428 (2012).
- [5] <http://www.netlib.org/scalapack/>