

漸近展開法による二電子積分の高速計算

(イリノイ大学アーバナ・シャンペーン校¹、JST-CREST²)○山田朋範^{1,2}、Ryan Brewster¹、平田聡^{1,2}

Asymptotic expansion for fast computation of two-electron integral

(University of Illinois at Urbana-Champaign¹, JST-CREST^{1,2})○Tomonori Yamada^{1,2}, Ryan Brewster¹, So Hirata^{1,2}

【序】二電子積分の計算はハートリー・フォック（HF）法において最もコストのかかる箇所である。特に大規模分子や周期系（固体）の計算において二電子積分はその計算時間、およびデータを保存するディスク容量の両面において大きなボトルネックとなる。30年以上前からそのコストを少なくするための多くの研究がなされてきた[1,2]。我々は本研究で二電子積分の新しい近似法、漸近展開法を提案する。この近似法は二つの電子が互いに離れているほど精度が良く、大規模系の計算コストを大幅に削減する。本発表ではこれを用いて1次元、および2次元周期系のエネルギーをHF法により計算した例を紹介する。

【方法】以下では1次元周期系の二電子積分に漸近展開法を適用した場合の説明をする。1次元周期系の原子基底二電子積分は

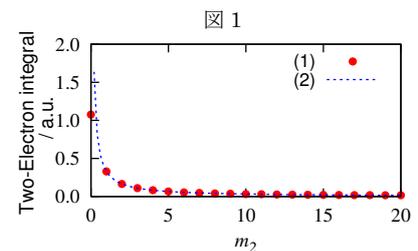
$$(\mu(0)\nu(m_1)|\kappa(m_2)\lambda(m_3)) = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)\chi_\nu(\mathbf{r}_1 - m_1\mathbf{a})\chi_\kappa^*(\mathbf{r}_2 - m_2\mathbf{a})\chi_\lambda(\mathbf{r}_2 - m_3\mathbf{a})}{r_{12}} \quad (1)$$

と書ける。ここで $\chi_\nu(\mathbf{r}_1 - m_1\mathbf{a})$ は m_1 番目の単位格子に属する ν 番目の基底関数であり、 \mathbf{a} は格子ベクトルを表す。式（1）に漸近展開法を適用すると

$$(\mu(0)\nu(m_1)|\kappa(m_2)\lambda(m_3)) \approx \frac{S_{\nu(m_1)}^{\mu(0)} S_{\lambda(m_3)}^{\kappa(m_2)}}{\left| \frac{\mathbf{r}_{\mu(0)} + \mathbf{r}_{\nu(m_1)}}{2} - \frac{\mathbf{r}_{\kappa(m_2)} + \mathbf{r}_{\lambda(m_3)}}{2} \right|} \quad (2)$$

となる。ここで $S_{\nu(m_1)}^{\mu(0)}$ は重なり積分、 $\mathbf{r}_{\nu(m_1)}$ は $\chi_\nu(\mathbf{r}_1 - m_1\mathbf{a})$ の中心座標である。式（2）の右辺は、式（1）の右辺を多極子展開し、第一項目のみを考慮した式である。またこれは、仮想的な二つの電荷、 $S_{\nu(m_1)}^{\mu(0)}$ と $S_{\lambda(m_3)}^{\kappa(m_2)}$ 、の間のクーロン相互作用とも解釈できる。本手法は、既に開発されている多極子展開に基づいた手法[1,2]と似ているが以下の点で異なる。これらの手法は近似を適用するために空間をボックスで区切り、このボックスごとに近似を適用する。これに対し、本手法は原子基底ごとに近似を行う。これによりクーロン積分や核-電子間引力積分だけでなく、交換積分にも同じ精度の近似を用いることができ、また同じアルゴリズムで容易にプログラムを書くことができる。

図1に式（1）と（2）で計算された1次元水素鎖の1s軌道の二電子積分の比較を示す。横軸は二電子間の距離の指標となる m_2 を示している。漸近展開法は二電子間の距離が離れているときに良い近似となるので、 m_2 が大きい場



合にのみ適用する。これを Coulomb 積分

$$J_{\nu(m_1)}^{\mu(0)} = \sum_{\kappa,\lambda} \sum_{m_2} \sum_{m_3} P_{\kappa(m_2)}^{\lambda(m_3)} (\mu(0)\nu(m_1)|\kappa(m_2)\lambda(m_3)) \quad (3)$$

を計算する場合で説明する。ここで $P_{\kappa(m_2)}^{\lambda(m_3)}$ は、電子密度の行列要素である。 m_2 についての和をとるとき、パラメータ L と X を導入し、 $|m_2| \leq L$ では (1) を用いて 2 電子積分を計算し、 $L < |m_2| \leq X$ では式 (2) を用いる。交換積分や核-電子間引力積分の計算も同様に行う。 X はより大きい方が計算そのものが信頼でき、また L はどの位置から式 (2) による近似を適用するかの指標になっていることに注意されたい。

【結果】漸近展開法を用いて計算した結果を以下に示す。表 1 と表 2 に 1 次元と 2 次元周期系のエネルギー (E) と計算コストをそれぞれ示す。計算コストには、二電子積分計算とフォック行列の対角化を実行するのに要する計算時間と、二電子積分の保存に必要なディスク容量を示す。前者は SCF のサイクル毎に二電子積分を直接計算する場合を想定した計算時間であり、後者は二電子積分をハードディスクに保存して SCF の各サイクルで読み込む方法を想定した場合に必要なディスク容量である。計算した 1 次元系は水素鎖、およびフッ化水素鎖で、それぞれ単位格子に H_4 と HF を含んでおり、 $1d\text{-(H}_4)_x$ 、 $1d\text{-(HF)}_x$ と表記する。2 次元系は水素原子シート ($2d\text{-(H}_4)_x$) とグラフェン ($2d\text{-(C}_2)_x$) である。

漸近展開法を用いなかった場合 ($L=X$)

表 1

と用いた場合 ($L<X$) を比較すると、どの系においても漸近展開法により大きくコストが削減されていることがわかる。また同じ X の値でそれらのエネルギーを比較すると、漸近展開法を用いない場合と近い値を与えることがわかる。

$1d\text{-(H}_4)_x$ の系では電子密度の距離に対する減衰が遅く、 $L=X=10$ の計算では長距離の電子密度を切り捨てていることが原因で SCF が収束しない。これは言い換えれば長距離の交換積分を無視していることが原因である。 $1d\text{-(HF)}_x$ のようにイオン性が強い系では、長距離の静電相互作用を多極子展開法[2]で計算するのが非常に有効である。しかし長距離の交換積分が重要になる $1d\text{-(H}_4)_x$ などの場合にはこれは適用できず、本手法が有効になる。

(参考文献)

- [1] C.A. White, B.G. Johnson, P.M.W. Gill, M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 230 (1994) 8.
 [2] J. Delhalle, L. Piela, J.-L. Bredas, J.-M. Andre, Phys. Rev. B 22 (1980) 6254.

L	X	E (a.u.)	CPU	Disk (GB)
$1d\text{-(H}_4)_x$ [HF/6-31G(d,p)]				
100	100	-1.82822	1475	31
40	40	-1.82800	598	13
10	10	Not-convergent	156	3
10	100	-1.82823	183	3
$1d\text{-(HF)}_x$ [HF/6-31G(d,p)]				
100	100	-99.99350	1190	9
40	40	-99.99350	482	4
10	10	-99.99339	132	1
10	100	-99.99350	140	1
$2d\text{-(H}_4)_x$ [HF/STO-3G]				
40	40	-1.31893	26096	103
30	30	-1.81890	14788	60
20	20	-1.31889	13081	28
10	40	-1.31894	4356	8
$2d\text{-(C}_4)_x$ [HF/3-21G]				
15	15	-75.33388	7473	129
8	8	-75.33387	4850	87
4	4	-75.33372	673	14
8	15	-75.33388	3206	43