

## 多中心数値積分の精度向上を目指した球面積分法の提案

(東大生研) ○松田潤一, 平野敏行, 佐藤文俊

Proposal of the Spherical Integration Method  
toward the Accuracy Improvement  
of Multi-center Numerical Integration

(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

○Junichi Matsuda, Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato

## 【序】

密度汎関数 (DF) 法では、交換相関 (XC) 項の計算に数値積分法 (グリッド法) を用いるのが一般的である。その精度はグリッド点数に依存し、振動計算など高い精度が要求される場合は、非常に大きなグリッドセット (GS) が必要となる。XC 項の計算は計算律速の一つのため、大規模 DF 計算においては、適切な GS を設定する必要がある。

我々のこれまでの研究から、分子に対する球面グリッドの配置角により精度のばらつきが発生し、より大きな GS を用いても精度が向上しない場合があることがわかっている[1]。そこで、空間分割と球面グリッドとの関係に着目し、球面グリッドの配置角を適切に設定することで精度のばらつきを最小化する研究を行なっている[2]。本研究では考案した方法が、ガウス型基底関数を用いた計算で、XC ポテンシャル計算の精度向上において有効であることを確認した。また、XC エネルギー計算についてもグリッド角の設定方法を新たに考案し、同様に有効であることを確認した。

## 【球面積分と空間分割】

グリッド法において、全空間積分である多中心積分は、各原子を中心とした単中心積分への展開と、動径積分および球面積分グリッドによる単中心積分の組み合わせにより計算される。このときの単中心積分は

$$I_A = \iint w_A(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) dr d\Omega = \sum_i^{N_r} w_i^r \sum_j^{N_n} w_j^\Omega w_A(\mathbf{r}_{ij}) F(\mathbf{r}_{ij}) - \delta_A \quad (1)$$

であり、空間分割重み $w_A$ によって被積分関数 $F(\mathbf{r})$  に窓をかけた形となる。 $\delta_A$ はグリッド法により発生する誤差である。式(1)の総和を全原子についてとれば、積分空間を重ね合わせたこととなり、全空間積分の値が求まる。

本研究では、式(1)のうち球面積分

$$\sum_j^{N_n} w_j^\Omega w_A(\mathbf{r}_{ij}) F(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2)$$

における誤差のばらつきの解消を狙う。式(2)は $F(\mathbf{r})$ の形状に関わらず、球面グリッドの配置角に対する誤差の分布およびその幅が、ある程度類似していると分かった。よって球面積分グリッドと空間分割との組み合わせの段階で既に無視できない誤差が発生していると考えた。これは同時に、球面グリッド配置角の適切な設定によって、単中心積分への展開時に生じる誤差を球面積分で補正できる可能性を示唆している。

## 【球面グリッド配置角の決定方法】

XC 項の計算における $F(\mathbf{r})$  は XC ポテンシャル $\mu_{XC}$ である。その誤差分布とよく一致する既知の $F_{ref}(\mathbf{r})$  が存在するならば、適切な球面積分グリッドの配置角を事前に知ることができる。これを用いれば、球面積分における誤差の打ち消しによって計算精度が向上する。

検討の結果、 $F_{ref}(\mathbf{r}) = 1$  が全体の積分誤差への影響が大きい大部分の球面積分計算において有効であると分かった。その一例を Fig.1 に示す。黒線で示される配置角では $F(\mathbf{r}) = \mu_{XC}$  の球面積分値が真値となる。紫線の角度では  $F_{ref}(\mathbf{r}) = 1$  の球面積分値が真値となる。両者がほぼ一致していることがわかる。すなわち、SCF 計算の前に $F_{ref}(\mathbf{r}) = 1$  についての計算から適切な角度を見積

もっておくことができ、この角度となるように回転を施したグリッドを用いれば、XC ポテンシャルの計算について、従来の方法よりも 1桁程度またはそれ以上の精度向上が期待できる。

#### 【本方式の実用化】

分子の世界座標が DF 計算の結果に影響を与えることが既に知られている。普及している多くの DF 計算ソフトウェアは、分子の向きを一意に決定することで回転不変性を確保し、同一分子での計算結果が変わらないようにしている。しかし DFT-MD など、分子構造が変化する場合にはこれだけでは不十分となる。本提案方式では十分な回転不変性を実現できる可能性がある。

ただし、本方式はまだ完全ではない。半径 8Å 付近の球面積分の層で、何故か Fig.1 の相関関係が崩れることが分かっている未解決である。遠方からの寄与であるため誤差は大きくはないが、なまじ他の層での結果が良好なため、現在の本方式の主な誤差となっている。したがって、この原因が究明されれば更に計算精度が上がる可能性がある。その詳細と解決方法については当日報告を行いたい。また、XC エネルギーの積分計算における本方式の有効性についても合わせて報告する。

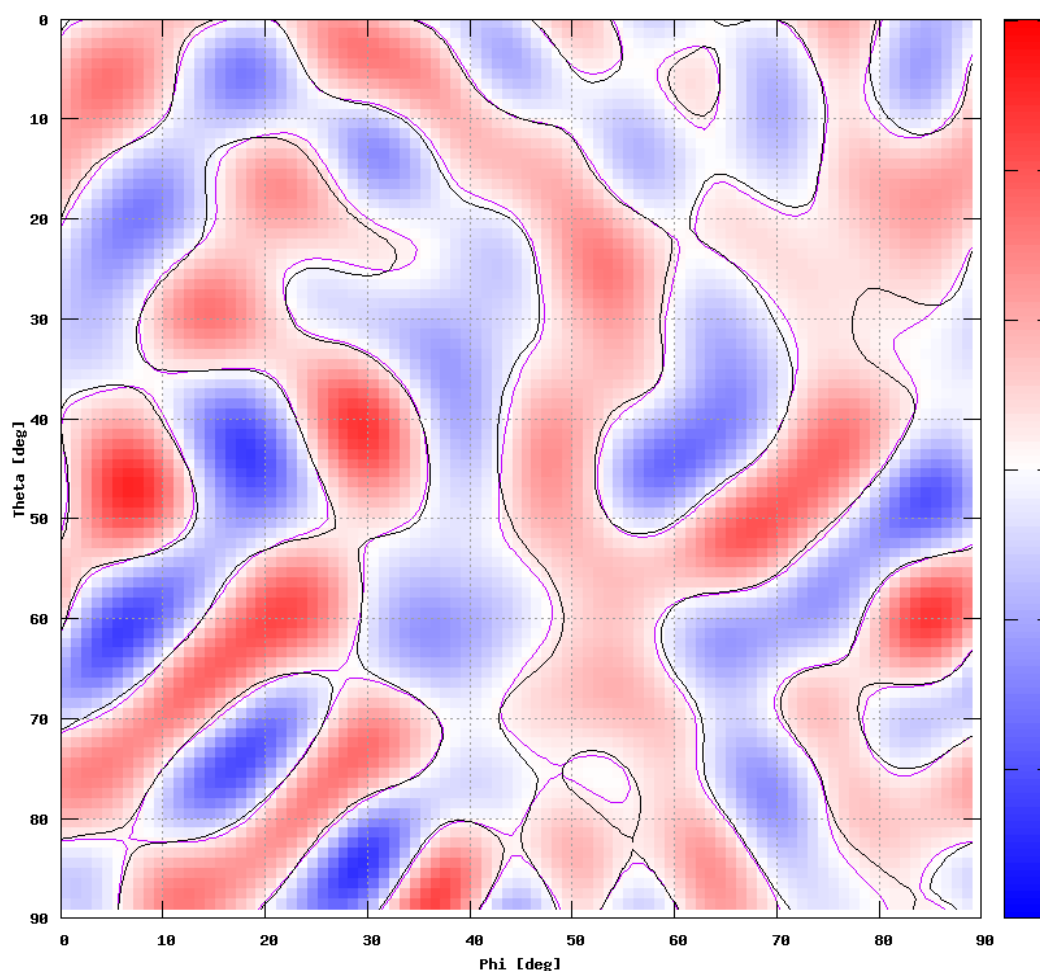


Fig.1 球面積分値とグリッド配置角の例

x,y 軸: 球面グリッドの角度  $\varphi, \theta$  分子, 原子: Gly, C $\alpha$  被積分値:  $\mu$  xc  
半径: 2.7Å  $N_G=194$  黒線: 誤差 0 紫線: 被積分値 1 で誤差 0

#### 【参考文献】

1. Junichi Matsuda, Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato, "A Study of the Numerical Integral Scheme for Large-scale Density Functional Calculation", 14th International Density Functional Theory Conference (DFT11), P65, 2011.
2. 松田潤一, 平野敏行, 佐藤文俊, "球面グリッドの回転による多中心数値積分の精度向上", 第 6 回分子科学討論会, 4P-099, 2012.