3P110

二重指数関数型公式による原子のエネルギー汎関数の数値積分

（三重大院工）○三谷 昌輝・吉岡 泰規

Numerical Integration of Energy Functional with Double Exponential Formula for Atomic Systems

(Mie Univ.) ○Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】密度汎関数計算では、交換・相関エネルギーは交換・相関汎関数の数値積分により計算されており、計算結果は数値積分の精度に影響を受ける。数値積分を実行する際に分子積分は原子積分に分解され、各原子核を中心とする極座標を用いて角度変数と動径変数について２段階で数値積分される。積分グリッドとして、角度積分に対しては Lebedev グリッドが広く用いられているが、動径積分に対しては種々のグリッドが提案されている。しかしながら、標準的な積分グリッドに関する問題点も報告されており、効率的に高精度積分が可能な積分グリッドが望まれる。

効率的な数値積分の手法として、二重指数関数型(DE)公式[1]が提案されており、解析的な被積分関数に対して、少数のグリッド点を用いて精度の高い積分結果が得られる。従って、DE グリッドは、DFT 計算で用いられる従来の積分グリッドよりも、効率的にエネルギー汎関数の数値積分を実行できる可能性がある。本研究では、DE 公式を動径積分に適用し、標準的な動径グリッドと DE グリッドで性能の比較を行った。

【動径グリッド】動径グリッドは、動径変数 r から求積変数 q への変換関数 $r=t(q)$ と求積公式の組み合わせにより定まる。求積公式には、第２種 Gauss-Chebyshev 公式や Euler-Maclaurin 公式が用いられている。標準的な動径グリッドとして、第２種 Gauss-Chebyshev 公式を適用する(1)式の TA グリッド[2]や Euler-Maclaurin 公式を適用する(2)式の MK グリッド[3]が利用されている。

$$\int_0^\infty F(r)r^2\mathrm{d}r \approx \left(\frac{\alpha}{\ln 2}\right)^3 \frac{\pi}{n+1}\sum_{i=1}^{n}(1+q_i)^{1.8}\left\{\frac{(1+q_i)^{1/2}}{(1-q_i)^{1/2}}\ln^2\left(\frac{1-q_i}{2}\right)-0.6\frac{(1-q_i)^{1/2}}{(1+q_i)^{1/2}}\ln^3\left(\frac{1-q_i}{2}\right)\right\}F(r_i),$$
$$r_i=-\alpha\frac{(1+q_i)^{0.6}}{\ln 2}\ln\left(\frac{1-q_i}{2}\right) \tag{1}$$

$$\int_0^\infty F(r)r^2\mathrm{d}r \approx 3\alpha^3\frac{1}{n+1}\sum_{i=1}^{n}\frac{q_i^2\ln^2(1-q_i^3)}{1-q_i^3}F(r_i),\ r_i=-\alpha\ln(1-q_i^3) \tag{2}$$

ここで、n はグリッド点の数、α はパラメータである。

DE 公式では、変数変換により任意区間の積分を無限区間の積分に変換し、求積公式として台形公式を適用する。その際、被積分関数が両端点に向かって二重指数関数的に減衰するように変数変換を行う。半無限区間の積分に対して３種類の変換関数が提案されており、(3)式の DE1 グリッド、(4)式の DE2 グリッド、(5)式の DE3 グリッドが導かれる。

$$\int_0^\infty F(r)r^2\mathrm{d}r \approx h\sum_{i=-\infty}^{\infty}\alpha\exp(3\alpha\sinh q_i)\cosh q_i F(r_i),\ r_i=\exp(\alpha\sinh q_i) \tag{3}$$

$$\int_0^\infty F(r)r^2\mathrm{d}r \approx h\sum_{i=-\infty}^{\infty}\exp(3\alpha q_i-3\exp(-q_i))(\alpha+\exp(-q_i))F(r_i),\ r_i=\exp(\alpha q_i-\exp(-q_i)) \tag{4}$$

$$\int_0^\infty F(r)r^2\mathrm{d}r \approx h\sum_{i=-\infty}^{\infty}\ln^2(\exp(\alpha\sinh q_i)+1)\frac{\exp(\alpha\sinh q_i)\alpha\cosh q_i}{\exp(\alpha\sinh q_i)+1}F(r_i),\ r_i=\ln(\exp(\alpha\sinh q_i)+1) \tag{5}$$

ここで、h は台形公式の刻み幅、α はパラメータである。DE グリッドによる数値積分は無限和となっているが、変数変換による被積分関数の減衰が著しいため、実際の計算では有限項で打ち切ることができる。

【計算】第一周期から第四周期までの全ての原子（H-Kr）に対して、エネルギー汎関数の数値積分を行った。基底関数は、H-Ca 及び Ga-Kr に対して Pople の 6-31G 基底を用い、Sc-Zn に対して Ahlrichs の VDZ 基底を用いた。角度グリッドは、グリッド点の数が 1202 点の Lebedev グリッドを採用した。TA, MK, DE グリッドのそれぞれに対して、グリッド点の数を 30 点から 200 点まで 10 点ずつ変化させ、積分結果の収束性を確認した。積分精度は、$\mathrm{Accuracy} = -\log|(\mathrm{Approx}/\mathrm{Exact})-1|$ 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 は正確な値を表している。正確な値は、1000 点以上のグリッド点を用いた数値積分の結果により評価した。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】下表に、TA, MK, DE1 グリッドを用いた場合の、LDA 交換汎関数の数値積分に対する各周期の原子で平均した積分精度を示す。DE1 グリッドの収束は、第一周期元素で TA, MK グリッドよりも遅く、第二周期元素で TA グリッドと同程度であり、第三周期元素で TA グリッドよりも速く、第四周期元素で TA, MK グリッドよりも速い。発表当日は、その他のエネルギー汎関数に対する積分結果も併せて、結果の詳細を報告する。

表. TA, MK, DE1 グリッドの LDA 交換汎関数に対する平均積分精度

	第一周期			第二周期			第三周期			第四周期		
n	TA	MK	DE1	TA	MK	DE1	TA	MK	DE1	TA	MK	DE1
30	9.6	9.7	6.4	6.0	6.3	5.8	5.2	6.2	5.5	4.0	4.7	4.1
40	12.9	12.8	8.3	7.0	8.0	7.0	5.8	6.5	6.1	5.5	5.8	5.9
50	14.0	14.4	10.2	8.5	9.7	8.4	7.2	8.0	7.7	6.2	7.2	6.9
60	14.6	14.8	12.4	10.0	11.6	9.9	7.8	9.1	8.8	7.1	7.7	8.2
70	14.7	15.2	14.2	11.7	13.1	12.0	9.0	10.3	9.9	8.0	8.8	9.3
80	15.3	14.7	15.0	13.0	14.3	13.3	10.1	11.9	11.3	8.5	9.6	10.7
90	15.3	15.4	15.1	14.0	14.5	14.5	11.4	13.6	12.3	9.5	10.8	11.4
100	15.1	15.0	14.9	14.6	14.6	14.4	12.8	14.3	13.6	10.5	11.9	12.6
110	14.9	15.3	15.1	14.8	14.8	14.5	13.9	15.0	14.9	11.2	12.8	13.5
120	14.9	14.9	15.1	14.9	14.8	14.6	14.8	14.9	14.7	12.3	13.5	14.6
130	15.4	15.0	14.6	14.7	14.7	14.5	15.0	15.0	14.6	13.2	14.2	14.9
140	14.8	15.0	15.1	14.7	15.0	14.4	14.9	14.8	14.6	14.0	14.5	14.9
150	14.7	15.2	14.8	14.9	14.6	14.7	14.8	14.9	14.7	14.4	14.8	15.0
160	15.1	15.4	15.2	15.0	14.7	14.6	15.2	14.9	14.8	14.7	15.0	14.9
170	15.2	15.2	15.4	14.8	14.8	14.5	14.9	14.8	15.0	15.1	15.1	15.2
180	15.2	15.0	14.8	14.8	15.0	14.7	14.9	14.8	14.9	15.2	15.2	15.0
190	14.9	14.6	15.5	14.8	14.8	14.7	15.0	15.0	14.7	15.2	15.1	15.1
200	15.1	15.0	14.9	14.8	14.7	14.8	14.9	14.9	15.0	15.3	15.2	15.0

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

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

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