

グリッドフリー密度汎関数計算法の進展
(東大生研) ○平野 敏行・佐藤 文俊

Advancement in grid-free density functional calculation
technology
(Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)
○Toshiyuki HIRANO, Fumitoshi Sato

【緒言】

我々は次世代の大規模分子の電子状態計算方法として、第三世代密度汎関数計算法を提案した[1]。第三世代密度汎関数計算法では、コレスキー分解法に基づきクーロン項ならびに Fock 交換項を求め、またグリッドフリー法[2]により密度汎関数法における交換相関項を求める。SCF 繰り返し計算中は、分子積分・数値積分を行わず、行列演算のみを行うため、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計算法である。

密度の行列表現から交換相関項を求めるグリッドフリー法は、解析的計算法であり、しかも行列演算のみでタスクの均等化が容易である。しかし、これまでのグリッドフリー法では、シミュレーション精度に問題があり[3]、あまり利用されていなかった。本研究では、既報のグリッドフリー法の計算法を改善し実用化することを目的とした。

【方法】

本研究で用いたグリッドフリー法では、交換相関項 $\mathbf{M}[f(\rho)]$ を密度の行列表現 $\mathbf{M}[\rho]$ を用いて以下のように求める。

$$M_{\mu\nu}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \mu\nu rs \rangle \quad (1)$$

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

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

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

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

$$S'_{p\mu} = \int g_p(\mathbf{r}) g_\mu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

ここで、 $\mathbf{P}$ は密度行列、 $\langle \alpha\beta rs \rangle$ は 4 中心重なり積分、 $\mathbf{X}$ は直交化行列である。 $g(\mathbf{r})$ は基底関数を表し、ラテン文字は原子軌道(AO)基底を、ギリシャ文字は密度の表現行列(MRD)基底を表す。(1)式の 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。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図っている。

$$V_{\mu r, \nu s} = \langle \mu \nu r s \rangle \approx \sum_I L_{I, \mu r}^\dagger L_{I, \nu s} \quad (7)$$

$$M'_{\mu, \nu}[\rho] = \sum_{rs} P_{rs} \langle \mu \nu r s \rangle \approx \sum_I \sum_i Y_{I, \mu i}^\dagger Y_{I, \nu i} \quad (8)$$

$$Y_{I, \mu i} = \sum_r L_{I, \mu r} Q_{ri} \quad (9)$$

$$P_{rs} = \sum_i Q_{ri} Q_{si} \quad (10)$$

上記方法を用いて、窒素分子における、原子間距離とグリッドフリー法とグリッド法を用いた SVWN, BLYP 汎関数の全エネルギーをプロットしたものを図 1 に示した。AO 基底関数には cc-pVDZ を使い、MRD 基底関数として cc-pVDZ, s 軌道の縮約を外した cc-pVDZ-S, s と p 軌道の縮約を外した cc-pVDZ-SP, cc-pVTZ-SP の 4 種類を用いた。MRD 基底関数が AO 基底関数と同じ cc-pVDZ のままでは、grid 法に比べて差が大きいが、大きな MRD 基底関数を用いることで大幅に改善された。この傾向は LDA・GGA 汎関数とともに観察された。これらの結果は、MRD 基底関数を利用することで、グリッドフリー法が大幅に改善することを示している。現在、有効な MRD 基底関数について、全エネルギーとその核座標微分の観点から評価している。

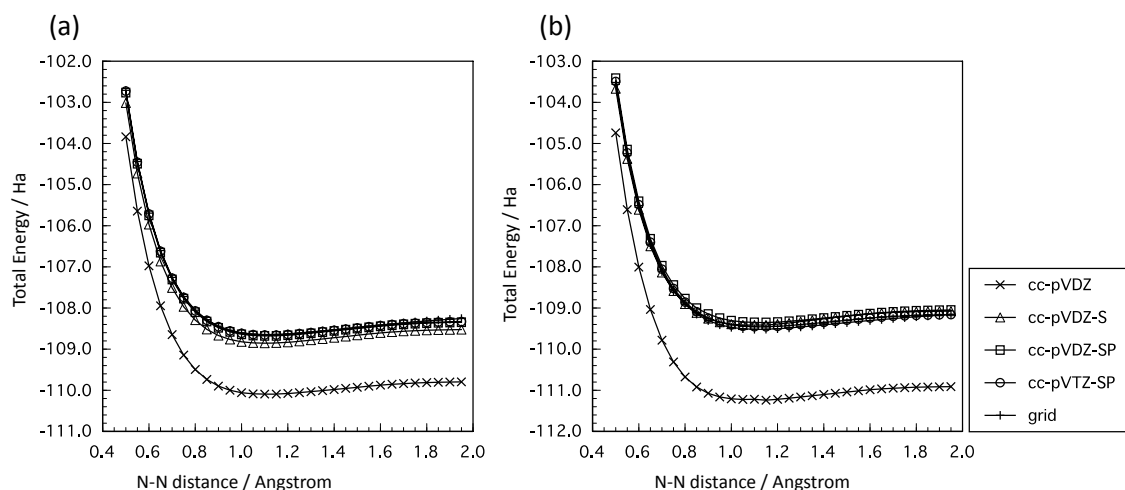


図 1 窒素分子における原子間距離と全エネルギーの関係

【参考文献】

- [1] T.Hirano, F. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
- [2] Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 397 (1993).
- [3] 平野敏行, 佐藤文俊, 第 7 回分子科学討論会 2013, 1E02.