

Development of the third-generation density-functional-theory-based method
(Institute of Industrial Science, the Univ. of Tokyo¹, School of Engineering, the
Univ. of Tokyo²) Toshiyuki Hirano¹, Wang Dishen², Fumitoshi Sato¹

【序】第三世代密度汎関数計算法[1]では、SCF 繰り返し計算前に計算律速となる分子積分計算を1度だけ行い、繰り返し計算中は行列演算のみを行う。行列演算を利用することで、計算機に最適化された行列演算ライブラリで高速化が期待できるとともに分散メモリ型並列計算機上でもタスク分散が容易となり、来るべき超並列計算機時代に適した計算法と言える。本研究では、第三世代密度汎関数計算法に改良を加え、さらなる計算の効率化・高速化を図った。

【第三世代密度汎関数計算法概略】

第三世代密度汎関数計算法では、計算律速な二電子積分を行列要素 $\langle pq|rs\rangle$ とするスーパーマトリックス \mathbf{V} をコレスキー分解し、得られたコレスキーベクトル \mathbf{L} を用いてクーロン項・Fock 交換項を求める。

$$V_{pq,rs} = \langle pq|rs\rangle \approx \sum_K L_{pq,K} L_{rs,K} \quad (1)$$

このとき、基底関数の総数 N に対して、その基底関数の組み合わせとなるコレスキーベクトルの長さ(次元; pq)は通常 $N(N+1)/2$ となる。CDAM 法[2]では式(2)によってスクリーニングを行うことでコレスキーベクトルの長さを、要求する計算精度を満たしつつ数学的に削減できる。すなわち式(2)による次元の削減は、スーパーマトリックス \mathbf{V} の小さな対角要素を削減することと等価であり、また Cauchy-Schwarz の不等式と等価である。

$$\langle pq|pq\rangle = I' \geq \tau \quad (2)$$

これにより $N(N+1)/2$ 個必要であったコレスキーベクトルの長さは、計算精度を保ちつつ $60N$ 程度まで削減できることがわかっている。

閉殻系の場合、クーロン項 \mathbf{J} ・Fock の交換項 \mathbf{K} は密度行列 \mathbf{P} を用いて以下のように求められる。

$$J_{pq} = \sum_{rs} \langle pq|rs\rangle P_{rs} \approx \sum_{rs} \sum_I L_{I,pq} L_{I,rs} P_{rs} \quad (3)$$

$$K_{pq} = \frac{1}{2} \sum_{rs} \langle pr|qs \rangle P_{rs} \approx \sum_i \sum_l X_{l,pi} X_{l,qi} \quad (4)$$

$$X_{l,pi} = \sum_r L_{l,pr} Q_{ri} \quad (5)$$

$$P_{pq} = \sum_J Q_{p,J} Q_{q,J} \quad (6)$$

SCF 繰り返し計算中の分子積分をドット積(クーロン項)や行列積(Fock 交換項)に置き換えることで、BLAS など計算機に最適化された線形演算ライブラリを使用した高速演算が可能となっている。しかし、行列積演算は行列の次元に対し(形式的に)3 乗の依存性を持つアルゴリズムである。大規模系になるにつれて、SCF 繰り返し計算中の Fock 交換項の演算量が際立ってしまう。

【第三世代密度汎関数計算法の改善】

本研究では、クーロン項の演算と同様にドット積で Fock 交換項を求めるアルゴリズムを開発した。すなわち、あらかじめ分子積分のインデックスを入れ替えたスーパーマトリックスを作成し、Fock 交換項計算用のコレスキーベクトルを求める。

$$V'_{pr,qs} = \langle pr|qs \rangle \approx \sum_K L'_{K,pr} L'_{K,qs} \quad (7)$$

後はクーロン項と同様に演算することで Fock 交換項が得られる。以下に擬似コードを示した。まず、密度行列についてコレスキーベクトル長に対応する要素のみを抽出したベクトルを用意する(1 行目)。各コレスキーベクトルに対し、ベクトル同士のドット積・和、そして定数倍を求めた(2-4 行目)後、得られたベクトルを行列に戻すことでクーロン項ならびに Fock 交換項が得られる。新アルゴリズムは、Fock 交換項用のコレスキーベクトルを別途用意することで、SCF 繰り返し計算中の Fock 交換項の計算量をクーロン項並に大幅に削減するという、一種のトレードオフ法である。本発表では、第三世代密度汎関数法改良点の詳細と、パフォーマンスを紹介する予定である。

1	vct_P = <i>shrink_density_matrix</i> (P)
2	for i = 1 to number of Cholesky Vectors
3	coef = <i>sum(dot</i> (L[i], vct_P))
4	vct_K += coef * L[i]
5	K = <i>expand_to_matrix</i> (vct_K)

【参考文献】

1. T. Hirano, *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
2. Y. Okiyama, *et.al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 84 (2010).