

4P085

長距離補正密度汎関数法の高速度化アルゴリズムの開発

(理研 AICS) ○川島 雪生、平尾 公彦

Development of algorithm for accelerating long-range corrected
density functional theory

(RIKEN AICS) ○Yukio Kawashima, Kimihiko Hirao

化学現象の解釈や化学実験の検証に不可欠な存在となりつつある量子化学の主要理論となっているのが、密度汎関数理論(DFT)である。DFT は、化学を再現するのに必要な精度の計算を高速に行うことが出来る上、並列化効率が高く、Order-N 化が比較的容易なアルゴリズムを用いている。しかし、従来の DFT は、電子移動励起が関与する励起状態への励起エネルギーなど大規模系計算で重要である物性値を正確に計算できないという問題があった。

上記の DFT の問題を解決したのが長距離補正密度汎関数法(LC-DFT)である。励起エネルギーのみならず、超分極率や反応障壁の計算精度を大幅に向上させた。LC-DFT 法では電子相互作用 $1/r_{12}$ を誤差関数の導入により、式(1)のように短距離成分と長距離成分に分割する。

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (1)$$

右辺第一項の計算には DFT の交換汎関数、第二項には HF 交換積分を用いる。DFT 計算に電子間の長距離相互作用を取り込む事により、計算精度を向上させた。その一方で、物性値の精度を大きく改善する HF 交換積分の導入は計算量を増加させ、より大規模な分子系に適用する上で大きな障害となる。LC-DFT の適用範囲を広げるためには高速化アルゴリズムの開発が必要不可欠である。

(1)式の右辺第一項は比較的収束が速く、これまでもこの項を高速に計算するアルゴリズムが開発されているのに対して[1]、右辺第二項は収束が遅く、短距離成分である第一項で可能となるような距離に基づく計算量の削減を行う事が難しいことから、高速アルゴリズムの開発はより困難となる。しかし、右辺第二項の収束が遅いのは、あくまで実空間で計算した場合である。古典力学に基づく分子シミュレーションなどでクーロン力の計算に用いられているエワルドの方法では第二項は収束が速くなる逆格子空間で計算しており、逆格子空間では速やかに収束する。電子相互作用 $1/r_{12}$ をフーリエ変換すると $4\pi/k^2$ (k は逆空間の格子点)であるのに対して、 $\text{erf}(\mu r_{12})/r_{12}$ は $4\pi/k^2 * \exp(-k^2/(4\mu^2))$ である。後者の方が逆格子空間において速やかに収束することが分かる。そこで、本研究では、右辺第二項を逆格子空間で計算することにより、LC-DFT 計算における HF 交換積分を高速に計算するアルゴリズムの開発を行っている。

平面波基底を用いた周期系の電子状態計算においては、電子相互作用 $1/r_{12}$ の二電子積分を逆格子空間で計算するが、ガウス基底を用いた電子状態計算においても、これまでも数多く報告されている [2-7]。これらの手法はガウス基底と平面波基底を組み合わせた手法であるが、大きく二つの手法に分類できる。一方は、電子密度を補助基底の平面波基底で表し、クーロン積分を高速に計算する手法である [2-5]。もう一方は、内殻の分子軌道はガウス基底で表し、外殻の分子軌道を平面波で取り扱うガウス基底/平面波基底の混合基底の手法である [6-7]。本研究では、これら二つの手法を HF 交換積分の計算に用いる。

その二つの手法はこれまでクーロン積分(いわゆる Hartree 項)の計算についてのみ取り使われて来た。HF 交換積分は実空間で取り扱っているケースがほとんどである。それは、これらの研究では $1/r_{12}$ を取り扱うので、実空間で計算しても逆空間で計算しても収束が遅い成分は存在し、逆空間で計算するメリットがないからである。本研究では逆格子空間で速やかに収束する成分のみ取り扱うので、逆空間で計算するメリットは大きい。

現在、HF 交換積分の高速アルゴリズムの計算プログラムを CP2k に実装し、テスト計算を行っている。開発した計算アルゴリズムの計算精度や計算時間などの解析結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [2] G. Lippert, J. Hutter, M. Parrinello, *Mol. Phys.* **92**, 477 (1997).
- [3] G. Lippert, J. Hutter, M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc* **103**, 124 (1999).
- [4] M. Krack, M. Parrinello, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2105 (2000).
- [5] T. Shimazaki, Y. Asai, *J. Chem. Theory. Comput.*, **5**, 136-143 (2009).
- [6] L. Füsti-Molnar, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7795 (2002).
- [7] L. Füsti-Molnar, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7827 (2002).