

Study on Energy gradient of density functional calculation
based on grid-free method

(Institute of Industrial Science, the Univ. of Tokyo)

Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato¹

【序】

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3世代密度汎関数計算法を提案し[1]、大規模量子化学計算プログラム ProteinDF に実装している[2]。第3世代密度汎関数計算法において、計算律速なクーロン項ならびに Fock 交換項はコレスキー分解法によって、また交換相関項は AZ グリッドフリー法[3]により求める。SCF 繰り返し計算中は、分子積分・数値積分を行わず、行列演算のみで完結するため、大規模分散メモリ型並列計算機でもロードバランスを損なうことなく、安定かつ高速に計算可能な計算法である。

グリッドフリー法は、交換相関項の解析的計算法であることに加え、密度の行列表現からの行列演算のみ得られるため、各種並列計算機に最適化された線形演算ライブラリを利用した高速演算が容易であることが特長である。課題となっていたグリッドフリー法のシミュレーション精度については、密度の行列表現に対する基底関数セットを用意することで大幅に改善することを報告済みである[4]。本研究では、グリッドフリー法の適用範囲を広げるため、エネルギー勾配計算の高精度化を目的とした。

【グリッドフリー法による交換相関項計算】

AZ グリッドフリー法において、交換相関項は密度の行列表現 \mathbf{M} から行列の関数として以下のように求められる。

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

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

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

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

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

$$S_{p\mu} = \langle p\mu \rangle = \int g_p(\mathbf{r})g_\mu(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (6)$$

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、添字のラテン文字は原子軌道(AO)基底を、ギリシャ文字は密度の行列表現(MRD)基底を表す。

AZ グリッドフリー法における交換相関エネルギーの核座標微分は

$$\left\langle \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \middle| \widehat{K}^{xc} \middle| q \right\rangle \approx \sum_m \left\langle \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \theta_m \right\rangle \langle \theta_m | \widehat{K}^{xc} | q \rangle \quad (7)$$

として得られる。この恒等変換(RI)は補助基底関数 $\{\theta_m\}$ が完全基底系の時に成り立つ。しかし、実際の系では基底関数の数は有限である。AZ グリッドフリー法において、このエネルギー勾配計算の精度は補助基底関数 $\{\theta_m\}$ に対する依存性が強く、グリッド法に比べてシミュレーション誤差が大きかった。

そこで、基底関数の線形従属性を排除するため、特異値分解に基づく擬似逆行列によってエネルギー勾配計算を行った。具体的には、重なり積分の固有値を求め、固有値の最大値に応じて微小な固有値と対応する固有ベクトルを排除した。

図1にNH₃の角度ポテンシャルを示した。N-H原子間距離は1.0496 Åと固定し、基底関数・MRD基底関数はそれぞれcc-pVDZ, cc-pVTZ-sp、交換相関汎関数にはSVWNを用いた。重なり積分の最大固有値に対し、100%、99%、97%の固有値を用いてエネルギー勾配計算を行

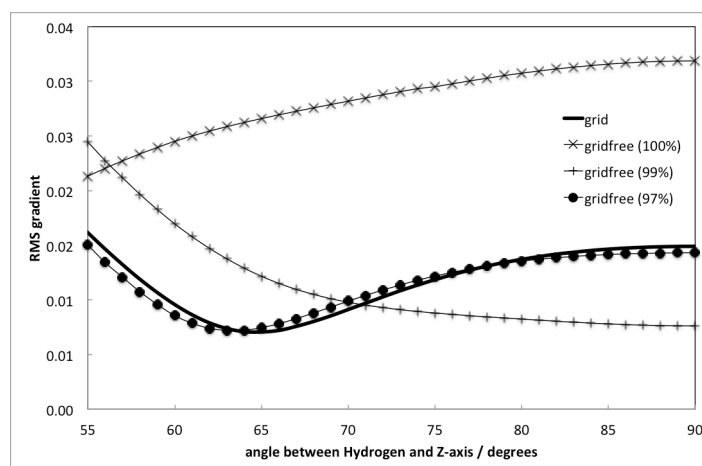


図1. NH₃ bend potential with SVWN/cc-pVDZ basis set

った。この系の場合、97%の固有値を用いたときに良好な結果が得られた。

線形従属性は基底関数の種類だけでなく、分子サイズにも影響すると考えられる。様々な系におけるテスト計算を行い、目安となる閾値を求めている。

【参考文献】

1. T. Hirano, *et.al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 14496 (2014).
2. <https://proteindf.github.io/>
3. Y. C. Zheng and Jan Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 397 (1993).
4. 平野敏行, 佐藤文俊, 第8回分子科学討論会 2014, 3P111.