

(豊田中研) 山川俊輔、兵頭志明

【緒言】有限要素法(FEM)で用いられる基底(FE 基底)と Gauss 基底を組合せた Gauss-FE 混合基底による電子状態計算^{1,2)}を検討している。FE 基底は離散化された要素内で定義され基底の配置は原子位置に依存しないため、原子数増加に伴う FE 基底数増加は小さい。対照的に Gauss 基底の基底数は原子数に比例して増加する。Gauss 基底数の増加は主として Fock 行列における非零 Gauss-FE 項の急激な増加につながる。そのため、本法を原子数の大きな系へと適用することを考えた場合 FE 基底と組合せる Gauss 基底としては指数が大きく核近傍に局在した Gauss 関数のみを用いることが望ましい。そこで本報告では、原子数増加に伴う計算規模の増大の抑制と計算精度の保持とを両立できる基底の組合せ条件を評価することを目的とした。具体的には、幾つかの分子を対象として Gauss 関数の指数と計算精度や Fock 行列非零要素数の増減との関係について検討を行った。

【方法】FE 基底としては Hermite 補間³⁾(以下、FE_{Hermite})を用いた。1次元の Hermite 補間は式(1)のように表現される(図1)。

$$\hat{y}(x) = \sum_{i=1}^n y_i N_i(x) + y'_i M_i(x) \quad (1)$$

1, ..., n は各要素内の節点番号、x は要素内の座標、 $N_i(x)$ と $M_i(x)$ は FE 基底である。 $N_i(x)$ の係数 y_i は各節点での波動関数の値であり、 $M_i(x)$ の係数 y'_i は各節点での波動関数の x に関する一次微分である。x, y, z 各軸の要素分割数は 20 として、中心から最外縁の節点までの各軸上の距離は 12.0 bohr で固定した。各軸の要素幅 w は最外縁から 2 分割は 2.0 bohr としたがそれ以外は 1.0 bohr で固定した。この FE_{Hermite} に 6-311G を基として指数の小さな

Gauss 基底を削除した 5-2G, 6-3G を組合せて混合基底とした。各要素中心における Gauss 関数の値が 10^{-7} 以上である場合、Fock 行列における Gauss-FE 項を計算した。電子間クーロンポテンシャルは Gauss-FE 混合基底を用いてポアソン方程式を解くことによって評価した。電子間の交換相関ポテンシャルには B-LYP を用いた。固有値、固有ベクトルは CG 法^{1,2)}を用いて計算した。

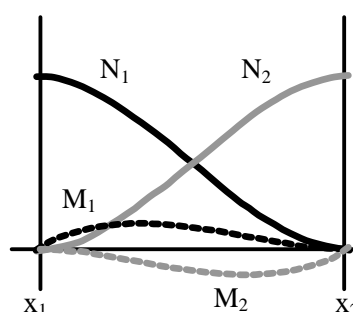


図1 1次元の Hermite 補間

【結果】FE 基底と組合せた Gauss 基底の各要素に対する重なりを図2に示す。5-2G を構成している Gauss 関数は原子位置近傍に局在しているが、6-3G では 5-2G よりも広い範囲で各要素 (FE 基底) との重なりを生じていた。図3には各分子に対する Fock 行列非零要素数の増分 N_F を示した(5-21G については後半で説明する)。 N_F 増加の主たる原因は Gauss-FE 項の増加によるものである。空間的な広がりの大きい 6-3G を組入れた 6-3G-FE_{Hermite} における N_F の値や原子数依存性は 5-2G-FE_{Hermite} の N_F と比較して増大した。図4には、各分子に対する総電子エネルギーの計算結果を 6-311++G(2d,2p) との差 E として図示した。図中、 $E > 0$ は 6-311++G(2d,2p) より計算精度が低いことを、 $E < 0$ は 6-311++G(2d,2p) より計算精度が高いことを意味している。結果として、5-2G-FE_{Hermite} の計算精度は計算対象とした全ての分子において 6-311++G(2d,2p) を下回っているのに対して、6-3G-FE_{Hermite} は 6-311++G(2d,2p) を上回る計算精度を示した。この Gauss 基底に対する計算精度依存性を、FE 基底の表現能力と Gauss 関数とを比較することで検討した。1要素内の s, p 型 Gauss 関数に対して、FE_{Hermite} による近似関数を作成し、2つの関数のずれを誤差として評価した。図5は、横軸を Gauss 関数の指数 α として、頂点に原子位置を含んだ要素 ($w=1.0$ bohr) に対して FE 基底による近似誤差を評価した。図中の α 印は FE 基底と組合せる際に除外した Gauss 関数の指数の中で最も大きな値に対応している。6-3G-FE_{Hermite} では誤差の小さな条件で FE 基底と Gauss 基底の組合せが行われているのに対して、5-2G-FE_{Hermite} では、FE 基底で表現困難な Gauss 関数が除外されているため計算精度が低下したと思われる。

基底組合せの方向性としては、原子数に対する行列要素数の増加が 5-2G- $FE_{Hermite}$ と同等程度であり、計算精度が 6-3G- $FE_{Hermite}$ と同等程度であるような Gauss 基底の組入れ条件が望ましい。そこでこのような条件を得るための指標として、図 5 に示す Gauss 基底を FE 基底で近似した際の誤差の評価を活用することを検討した。図 5 より誤差の値は Gauss 関数の指数 $\alpha=2.0$ で急増するため、5-2G に $\alpha=2.0$ の Gauss 関数(C: p -type)を組入れることにより、計算精度を確保できると予想される。この関数を以下、5-21G と称する。5-21G- $FE_{Hermite}$ の N_F と E をそれぞれ図 3,4 に示した。行列要素の増加は図 3 より 6-3G- $FE_{Hermite}$ を用いた場合よりも抑制されており、5-2G- $FE_{Hermite}$ に近い値を示した。計算精度としては、6-3G- $FE_{Hermite}$ の値には到達していないものの 5-2G- $FE_{Hermite}$ の精度を改善することができた。このように計算規模の原子数依存性を抑制しつつ計算精度を保持することは、Gauss 関数と FE 基底の詳細な組合せ条件を検討することで可能であり、その際の指標として図 5 のような Gauss 基底に対する FE 基底の表現能力を評価することは有効である。

【結言】 Gauss 基底に対する FE 基底の表現能力を指標とすることによって、Gauss 基底の空間的な広がりを抑制しつつ計算精度を保持できる組合せ条件を得ることができた。なお、Gauss 基底数に依存した行列要素数増分の更なる低減は、Gauss 基底の関与した積分を要素ごとに実施し、Gauss 関数の cut-off を引き上げることで可能であり、検討中である。

【文献】

- (1) S. Yamakawa and S. Hyodo, J. Alloys Comp. **356**, 231 (2003).
- (2) 山川俊輔、兵頭志明、第 8 回理論化学討論会講演要旨集 (2004).
- (3) 鷲津久一郎 他共編、有限要素法ハンドブック I、(培風館, 1981) 138-145.

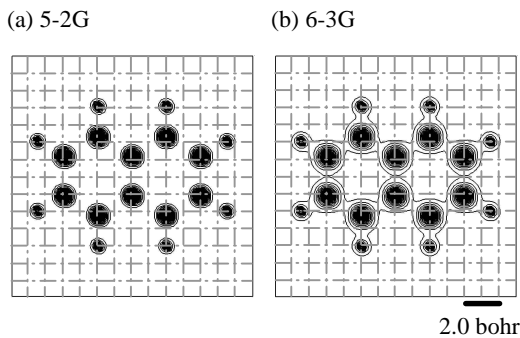


図 2 有限要素分割に対する Gauss 関数の重なり $C_{10}H_8$ を対象として $y = \sum |f_G| / N_G$ を図示 (f_G は primitive Gauss 関数、 N_G は Gauss 関数の数、等高線の間隔は 0.004、1 点鎖線の格子は要素分割を表現)

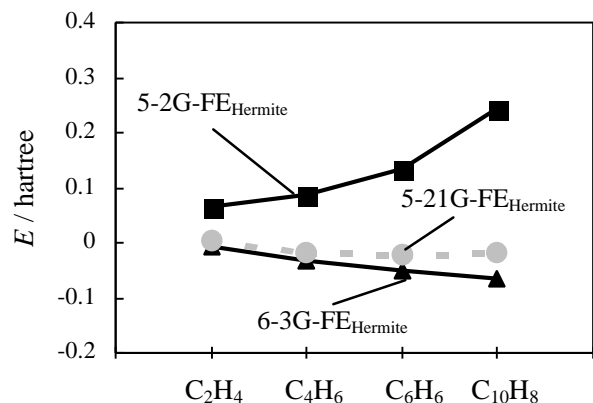


図 4 6-311++G(2d,2p)を用いて計算した総電子エネルギーとのエネルギー差 E

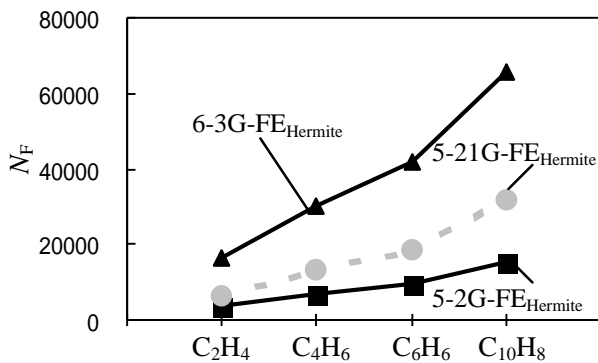


図 3 各分子の Fock 行列非零要素数増分 N_F ($FE_{Hermite}$ 単独の N_F との差)

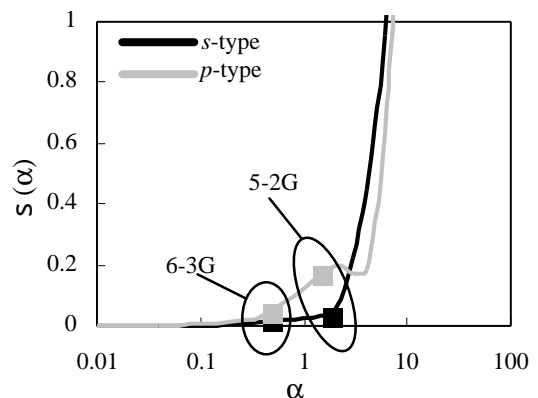


図 5 s, p 型 Gauss 関数の指数 α と $FE_{Hermite}$ 基底(要素幅 1.0 bohr)の近似誤差 s との関係