

現在、大規模分子系に対する HF・DFT 計算の大きなボトルネックになっている 2 電子クーロン積分に対し、平面波補助基底を用いた新たな高速積分計算アルゴリズムを開発した。クーロンポテンシャルは運動量空間において対角形であるから、平面波基底を用いたクーロン積分は基底の数に対してリニアな計算量で実行できる。ところが、分子中の電荷密度は原子核付近で急激に増減するため、十分な精度を得るために膨大な数の平面波が必要になる。よって実際は価電子様電荷と内殻様電荷に分割し、増減が緩やかな価電子様電荷のみを平面波で表現する方法が取られる。この分割には任意性があり、残った内殻様電荷が作るポテンシャルの扱いと共に、様々なアプローチが存在する。ガウス型基底を用いた DFT 法に、平面波のクーロン積分を適用した代表的な方法には GAPW[1]や FTC[2]などがある。電荷密度の分割において、これらの方法が小さな exponent を持つ原始ガウス型関数の積のみを価電子様電荷とするのに対し、本研究では価電子様電荷の定義において誤差予測に基づく新たな方法を開発した。誤差予測により定義された価電子様電荷には、既存の分割方法に比べより多くのガウス積を平面波として扱うことが可能になることから、解析積分を用いる 2 電子積分の数は減少し、計算時間の大幅な短縮が期待できる。

平面波補助基底を用いた $V_H[\rho](r)$ の計算は、 $\rho(r)$ から $\rho(k)$ へフーリエ変換、そして $V_H(k)$ を求めた後に $V_H(r)$ への逆フーリエ変換という手順で行われる。フーリエ変換に高速フーリエ変換 (FFT) を用いることで、平面波補助基底の数を M とおくと以上の計算は $O(M \log M)$ の計算量で実行可能である。この FFT を用いた $\rho(r)$ から $\rho(k)$ への変換では、 $\rho(r)$ は実空間における等幅の離散点で表されることになるので、離散点の幅に比べ $\rho(r)$ の増減が激しいとき、すなわち $\rho(r)$ がより高い周波数成分を含む場合、この変換の誤差は大きくなる。

そこで本研究では変換に伴う誤差を $\int \rho_i(r) dr$ と $\sum_g \rho_i(r_g) \Delta r$ の数値積分誤差から予測し、設定した許容誤差閾値に基づいて価電子様電荷を新たに定義した。許容数値積分誤差に対する $V_H(r)$ の誤差の例を Figure1 に示す。

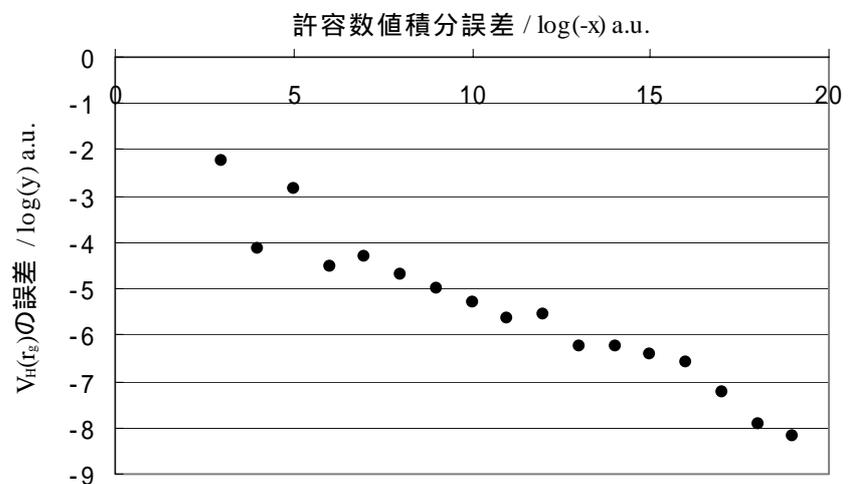


Figure1 (glycine)₂ 158Rydberg

Table1 CPU time and accuracy tests for different error thresholds in DFT calculation

Error threshold in numerical integral	Total energy (plus 492 a.u.)	CPU time ^a (s)	No. of $(ij kl)$ pair calculated by analytical integrals
1.0D-05	-0. 507 379 163	41	0.25×10^9
1.0D-06	-0. 500 627 604	85	0.61×10^9
1.0D-07	-0. 500 387 647	153	1.34×10^9
1.0D-08	-0. 500 388 468	223	2.21×10^9
Analytic	-0. 500 393 827	784	19.90×10^9

* BLYP/cc-pVTZ calculation for (glycine)₂

** IBM RS6000 P260 1CPU

a Timings for the analytical integrals parts of the Coulomb matrix evaluation for 1 iteration

ガウス型基底を用いた DFT 法への適用では、ガウス積の和で表される電荷密度を以上の方法により、FFT に対して精度が保たれる ρ^s とその補集合 $\rho^c (= \rho - \rho^s)$ に分割し、 ρ^c を含むクーロン積分については、一般的な解析積分を用いて計算した。解析積分の部分は数値積分の部分に比べて圧倒的に時間が掛かるため、 ρ^c に含めるガウス積の数を減らし、解析積分を用いる 2 電子積分の数を減らすことが計算時間の短縮に直接繋がる。各許容誤差に対する全エネルギーの誤差、解析積分を必要とする 2 電子積分の数とその計算時間の例を Table1 に示す。

平面波補助基底を用いたクーロン積分は、広がった電荷密度を得意とすることから、分極関数を多く含む大きな基底関数において主に効果を発揮する方法であった。新たな方法では、設定した精度の中で最大数のガウス積を平面波で扱えるようになっているため、小さな基底関数に対しても十分に有効な方法であり、また精度のコントロールが容易なことから、direct SCF の大部分のステップに甘い許容誤差閾値を設定し、SCF 計算の大幅の高速化が可能である事など様々な優位点を持つ。その詳細については理論の詳細と合わせ当日発表する予定である。

References

- [1] M. Krach, M. Parrinello, Phys.Chem.Chme.Phys. **2** 2105 (2000)
- [2] L. Fusti-Molnar, P. Pulay, J. Chem. Phys. **117** 7827 (2002)