

大規模分子系計算に向けた実空間補助基底法の開発

(東大院工¹, PRESTO²) ○倉重 佑輝¹, 中嶋 隆人^{1,2}, 平尾 公彦¹

[序] 我々は大規模分子の計算に向けた分子理論の開発を行ってきた。HF, DFT 法による大規模分子の計算では、分子の大きさに対してその4乗に比例して急増する二電子反発積分が計算の大きな障害となっている。この問題に対し実空間補助基底を用いることによってクーロン・交換積分をより低いオーダで高速に計算する新たな方法を開発した。補助基底法はガウス基底で表現された電子密度を補助基底で展開することにより計算のオーダを下げる方法であり、3次元に広がった分子や高精度な基底関数を使った計算といった、積分のスクリーニングが通常困難な系においても有効な方法である。現在のところ補助基底にガウス型関数を用いた RI 法と平面波を用いた GAPW, FTC 法が開発されており、我々も平面波を用いた ADPT 法[1]を提案してきた。本研究で新たに開発した実空間補助基底法は有限要素基底を初めて補助基底に採用したものであり、実空間における局在性を主とした実空間補助基底がもつ様々な特徴の、大規模分子計算における有効性を検討する。

[理論] クーロン行列要素はクーロンポテンシャル $J(r)$ を用いて

$$J_{pq} = \sum_{rs} D_{rs}(pq|rs) = \int dr \phi_p(r) \phi_q(r) J(r) \quad (1)$$

$$J(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r'-r|}, \quad \rho(r') = \sum_{rs} D_{rs} \phi_r(r') \phi_s(r') \quad (2)$$

と書かれる。ここで式(1)の積分に数値積分を用いてクーロン積分を計算する。

$$J_{pq} \approx \sum_g w_g \phi_p(g) \phi_q(g) J(g) \quad (3)$$

この数値積分を全ての行列要素に対して行うので、その計算量は $O(N^2M)$ で増加するが (N は基底関数の数で M は要素の数) 実際にはガウス基底 ϕ_p, ϕ_q は実空間において局在化しているため積分範囲は限られており、大きな分子でのスケールリングは $O(M)$ となる。

このときクーロンポテンシャル $J(r)$ を式(2)の解析積分を用いて計算するとその計算量は $O(N^2M)$ で増加してしまい、ガウス基底の局在性を利用しても $O(NM)$ までしかスケールリングは下がらない。そこでガウス基底で表現されている $\rho(r)$ を補助基底である有限要素基底で展開し、そのクーロンポテンシャルを有限要素基底による解析積分を用いて求めた、これによりスケールリングは $O(M^{4/3})$ となる[2]。

一方、交換行列要素は分子軌道 ψ_i を用いて

$$K_{pq} = \sum_{rs} D_{rs}(ps|rq) = \int dr \phi_p(r) \left\{ \sum_{i \in occ.} \psi_i(r) V_{iq}(r) \right\} \quad (4)$$

$$V_{ip}(r) = \int dr' \frac{\rho_{iq}(r')}{|r' - r|}, \quad \rho_{iq}(r') = \psi_i(r') \phi_q(r') = \sum_r C_{ri} \phi_r(r') \phi_q(r') \quad (5)$$

と書かれる。そしてまたクーロン積分と同様に数値積分を用いて交換積分を計算する。

$$K_{pq} \approx \sum_g w_g \phi_p(g) \left\{ \sum_{i \in occ.} \psi_i(g) V_{iq}(g) \right\} \quad (6)$$

この数値積分を全ての行列要素に対して行うので、その計算量は $O(N_{occ} \cdot N^2 M)$ で増加し (N_{occ} は占有軌道の数) また分子軌道は一般に非局在化しているため、ガウス基底 ϕ_p の局在性を利用してスケールリングは $O(N_{occ} \cdot NM)$ までしか下がらない。そこで正準軌道の代わりに局在化軌道を用いることにより、大きな分子の極限でそのスケールリングは $O(M)$ となる。

また、ポテンシャル $V_{iq}(r)$ はクーロン積分の場合と同様に $\rho_{iq}(r)$ を有限要素基底で展開し解析積分により求める。そのスケールリングは $O(N_{occ} \cdot N \cdot M^{4/3})$ であるが、ガウス基底の局在性から $\rho_{iq}(r)$ の展開に必要な有限要素基底の数は限られてくるので実際のスケールリングは $O(N_{occ} \cdot N \cdot M)$ となる。さらに局在化軌道を用いた場合、各 i, q に対する $\rho_{iq}(r) \rightarrow V_{iq}(r)$ の計算量は $M_{AO} \cdot M_{MO}$ に比例し (M_{AO} は ϕ_q と重なりを持つ要素の数、 M_{MO} は ψ_i と重なりを持つ要素の数) これは一定となるので、重なりを持つ i, q の組の減少とあわせて $V_{iq}(r)$ の計算は $O(N)$ となる。

現在、新たに開発した実空間補助基底法を GAMESS に実装し計算精度の検討を行っているところである。またその他詳細については当日発表する。

文献 [1] 倉重佑輝、中嶋隆人、平尾公彦、分子構造総合討論会要旨集 (2004)

[2] D. Sundholm, J. Chem. Phys., **122** (2005) 194107