

高精度な大規模系計算のための divide-and-conquer (DC)法の改良

(早大理工) ○小林正人, 赤間知子, 中井浩巳

【緒言】 Hartree-Fock (HF)や DFT 計算は、Fock 行列の生成とその対角化の 2 つのステップが計算時間のボトルネックであり、ほとんどの時間が費やされる。これまでにこれらの計算の基底関数の数 N に対するオーダーを改善する様々な取り組みが行われてきた。前者に対しては高速多重極展開法などが実用的に用いられている。一方後者に対しては、全 Fock 行列の対角化に代わる方法のひとつとして、全系を部分系に分割して計算を行い、その結果を合わせて全系のエネルギーを求める divide-and-conquer (DC)法[1,2]が DFT 計算などに対して用いられている。

最近の DFT 計算の主流は、LDA や GGA 汎関数よりも精度の高い結果を得ることができる hybrid 汎関数を用いた計算となっている。この計算を行うためには、新たに HF 交換項の計算を行う必要がある。最近当研究室で DC 法を HF 及び hybrid DFT 計算に適用した事例を報告した[3,4]。その結果、DC 法により得られるエネルギーと通常の計算によるエネルギーの差は、pure DFT 計算のときよりも HF 計算や hybrid DFT 計算のときの方が大きくなることが示された。本研究ではこの原因を突き止め、精度を向上させる手法を検討するために、DC 法を用いたときの密度行列、一電子項、Coulomb 項、HF 交換項、DFT 交換項などについて精査したので報告する。また DC 法においては、通常の計算よりも SCF 収束性が悪化するという問題も生じていたが、DIIS を DC 法における部分系の計算に拡張することによって収束性を改善する DC-DIIS 法を新たに考案したので、併せて報告する。

【DC 法における各エネルギー項の寄与と密度行列の精度】 DC 法では全系の密度行列を部分系 α の密度行列の和として表すことにより、計算コストのオーダーを $O(N)$ まで落としている。

$$\rho_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{\mu i} C_{\nu i} = \sum_{\alpha} \rho_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_{\alpha} \rho_{\mu\nu}^{\alpha}, \quad \rho_{\mu\nu}^{\alpha} = 2 \mathbf{p}_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i \eta(\varepsilon_F - \varepsilon_i^{\alpha}) C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (1)$$

ここで ε_F は Fermi 準位、 $\eta(x)$ は階段関数である。部分系 α の密度行列は、 α の領域にその周囲の領域を buffer として含めた localization region の Fock 行列を作成して対角化を行うことにより決定する。計算に際しては、電子数 n_e を保存させるため、 ρ^{α} を(2)式で近似して(3)式の制約条件を課す。

$$\rho_{\mu\nu}^{\alpha} = 2 \mathbf{p}_{\mu\nu}^{\alpha} \sum_i f_{\beta}(\varepsilon_F - \varepsilon_i^{\alpha}) C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (2)$$

$$n_e = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{\alpha} \mathbf{S}_{\mu\nu}^{\alpha} \quad (3)$$

ここで $f_{\beta}(x)$ は Fermi 関数である。全系のエネルギーは、上記のスキームにより得られる全系の密度行列を用いて、通常の HF 及び DFT 計算と同様の手続きにより求める。DC 法の計算プログラムを独自に作成し、GAMESS に実装した。部分系は全系を構成する各原子とし、buffer は原子を中心とした半径 r_{buf} の球状領域とした。

Fig. 1 に r_{buf} を変化させて DC-HF 計算を行ったときのポリアセチレン $\text{C}_{180}\text{H}_{182}$ 分子の全エネルギー及び一電子、Coulomb、HF 交換の各エネルギー項の、従来の HF 法からの誤差を示した。DC 法では buffer のサイズが大きくなるにしたがって、各エネルギー項が一様に HF 計算のものに近づき、この系では $r_{\text{buf}}=22\text{\AA}$ では mhartree レベルで収束している。この系では HF 交換エネルギーは Coulomb エネルギー、一電子エネルギーに比べて絶対値でそれぞれ 20 分の 1 以下、40 分の 1 以下であるにもかかわらず、各エネルギー項の誤差は HF 交換項が他に比べて大きい。このことから DC 法による打ち切りが HF 交換項に大きく影響し、これを含む計算ではエネルギーの誤差が大きくなることが分かった。Fig. 2 にはこの計算を行ったときの密度行列要素の平均絶対誤差

(MAE)と全エネルギーの誤差を対数で表した。DC法では $r_{\text{buf}}=12\text{\AA}$ でも密度行列をMAEで 10^{-5} の精度で再現できている。またグラフから、密度行列の再現性と全エネルギーの再現性には密接な対応があることがわかる。

【DC法のSCF収束性】一般にSCF収束性を改善させる有効な方法として、DIIS法[5]が知られている。DIIS法ではSCFが収束したときに以下で定義される誤差行列 \mathbf{e}

$$\mathbf{e} = \mathbf{F}\mathbf{p}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{p}\mathbf{F} \quad (5)$$

が零行列になることを利用し、過去のFock行列の線形結合によって次のFock行列を最小自乗的に予測する。しかしDC法においては、 \mathbf{F} に対応する \mathbf{p} を近似により求めているため、SCF解が正しく(5)式を満たさない。そこで、DIISは途中の精度まで用い、その後は他の手法で収束させなくてはならなかった[6]。しかしSCF収束性を向上させるためには最終段階の加速が最も重要である。

我々はDIIS法を部分系の表式に拡張することにより、最後までDIISを用いて収束性を向上させることの可能なDC-DIIS法を考案した。DC法によるSCF解では、各部分系ごとにSCFが収束しており、部分系間の電子移動がないと仮定すると、収束点において以下の式が成り立つ。

$$\mathbf{e}^\alpha \equiv \mathbf{F}^\alpha \mathbf{p}^\alpha \mathbf{S}^\alpha - \mathbf{S}^\alpha \mathbf{p}^\alpha \mathbf{F}^\alpha = \mathbf{0} \quad \forall \alpha = \text{subsystems} \quad (6)$$

DC法における部分系の計算では、bufferとして含まれるよりも外側の領域の電子状態は外場とみなすことができる。この外場との相互作用と部分系間の電子移動が、各部分系のSCFよりも早く収束するならば、(6)式の \mathbf{e}^α を用いて各部分系ごとにDIISの手続きを行うことによって、SCF収束を加速することが可能である。Fig. 3にはtaxol分子のDC-HF計算($r_{\text{buf}} = 4.5\text{\AA}$)を行ったときの各SCFサイクルにおける密度行列要素の変化の最大を示した。通常のDIISにDC-DIISを用いることでさらにSCFを加速させることができた。

[1] W. Yang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1438 (1991).

[2] W. Yang and T.-S. Lee, J. Chem. Phys. **103**, 5674 (1995).

[3] 赤間, 小林, 中井, 日本化学会第85春季年会, IPC-013, 神奈川 (2005年3月).

[4] 赤間, 小林, 中井, 日本コンピュータ化学会2005春季年会, 2P05, 東京 (2005年5月).

[5] P. Pulay, J. Comput. Chem. **3**, 556 (1982).

[6] D. S. Shaw and A. St-Amant, J. Theor. Comput. Chem. **3**, 419 (2004).

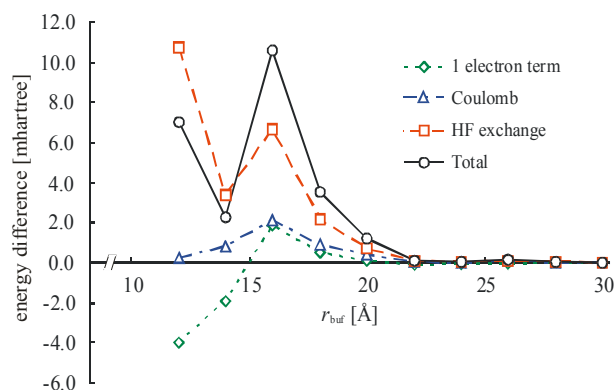


Fig. 1. Buffer-size dependence of energy component differences in DC-HF calculation from conventional HF.

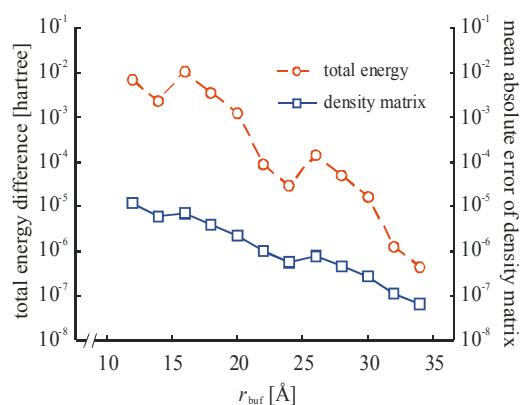


Fig. 2. Total energy difference and MAE of density matrix elements in DC-HF calculation from conventional HF.

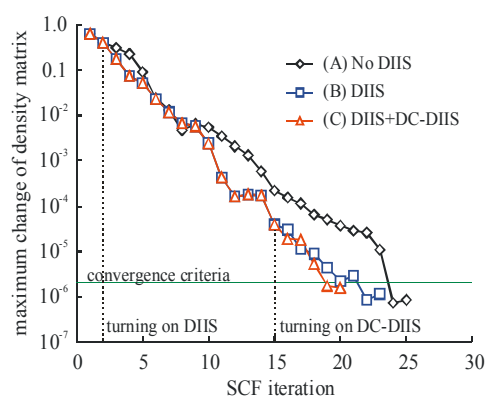


Fig. 3. Maximum change of density matrix element in SCF iteration of DC-HF calculation (A) without DIIS, (B) with conventional DIIS, and (C) with DIIS and DC-DIIS.