

階層型バッファ領域を用いた分割統治(DC)法における
誤差の自動制御

○藤森 俊和¹, 小林 正人^{2,3,4}, 武次 徹也^{2,4}

¹ 北大院総合化学, ² 北大院理, ³ JST さきがけ, ⁴ 京大 ESICB
fuji-0378@eis.hokudai.ac.jp

【序】 電子状態計算にかかる時間を線形スケーリングに改善する手法の1つに, フラグメント分割型の分割統治(Divide-and-Conquer: DC)法^[1,2]がある。DC法では重なりなく分割された中央領域の周囲にバッファ領域を加え, この中で部分系の軌道を展開する。バッファ領域を制御することで誤差を系統的に改善できるが, 誤差が十分に小さくなるバッファ領域の大きさは系に依存しており, 予備計算なしに適切に設定することは困難だった。我々は, 階層型バッファ領域を導入して各 SCF 段階で誤差を見積もる手法を提案している^[3]。本研究では, この手法を用いてバッファ領域を自動的に変更しながら誤差を制御する手法を開発した。

【誤差の見積もりと自動制御手法】 内側と外側という階層型構造を持つバッファ領域を用いたDC計算^[4]では, 分子軌道の展開には外側バッファ領域までの基底関数を用い, 密度行列の構築には内側バッファ領域までを用いる。密度行列の構築に外側バッファ領域まで用いた場合との密度行列の差を $\Delta\mathbf{D}$ とすると, 一次のエネルギー変化 ΔE は以下の式で見積もることができる。

$$\Delta E = \text{Tr}[\Delta\mathbf{D}\mathbf{H}(\mathbf{D})] \quad (1)$$

$\mathbf{H}(\mathbf{D})$ は内側バッファ領域までを用いて構築された密度行列 \mathbf{D} に対応するHamiltonian行列である。このエネルギー変化は各SCF段階で計算可能なので, SCFを行いながらエネルギー誤差を見積もることが出来る。さらに, この誤差を外側バッファ領域に含まれる各原子の寄与に分割し, 見積もられた誤差の大きさからバッファ領域を拡大すべきか否かを自動的に判定してバッファ領域を再構築するプログラムを開発した。

【数値検証】 水分子500個の箱型モデル系に対してバッファ領域を自動判定させたDC-PM3計算を行った(表1)。比較としてバッファ領域を固定したDC-PM3計算の結果も示す。初期バッファ領域をどのように設定しても, 本手法を適用すると最終的なエネルギー誤差は0.6 mE_h以下に制御することができた。しかし, 初期バッファ領域のサイズが小さすぎると収束までに要する繰り返し回数が増加し, 計算時間は増大することが判明した。

Table 1. Energy and computational time for the automated DC-PM3 calculation of 500 H₂O system.

Initial Buffer / Å		Energy / E _h				Time / s
Inner	Outer	Fixed	(diff.)	Automated	(diff.)	
3.5	4.5	-5973.1151	(+0.1167)	-5973.2312	(+0.0006)	248
4.0	5.0	-5973.1969	(+0.0350)	-5973.2312	(+0.0006)	166
4.5	5.5	-5973.2227	(+0.0092)	-5973.2312	(+0.0006)	144
5.0	6.0	-5973.2292	(+0.0026)	-5973.2314	(+0.0004)	130
5.5	6.5	-5973.2309	(+0.0010)	-5973.2316	(+0.0002)	163
6.0	7.0	-5973.2314	(+0.0004)	-5973.2317	(+0.0001)	242
Conv.		-5973.2318		-5973.2318		439

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

[2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer, 2011), pp. 97-127.

[3] 小林 正人, 武次 徹也, 第17回理論化学討論会, 3L03, 名古屋(2014).

[4] S.L. Dixon and K.M. Merz, Jr., *J. Chem. Phys.* **107**, 879 (1997).