

分割統治型自己無撞着場計算における収束性の改善

野中佑太郎¹、○吉川武司¹、中井浩巳^{1,2,3,4}

¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

²早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

³JST-CREST (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

⁴京大 ESICB (〒618-8520 京都府京都市西京区京都大学桂 京都大学ローム記念館 316 号室)

【緒言】

これまで当研究室では線形スケーリング法である分割統治(DC)法^[1,2]を様々な電子状態理論に応用し、大幅な高速化に成功してきた。しかしながら、DC法に基づく Hartree-Fock(HF)法や密度汎関数理論(DFT)等の自己無撞着場(SCF)計算において、収束性が悪化する傾向にある。これまでに、収束アルゴリズムとして DIIS(direct inversion in the iterative subspace)^[3]法を導入することによってある程度の改善は見られたが、依然として収束性が悪い系も多数存在する。本発表では、DC-SCF 計算に対して新たに収束アルゴリズムを導入することで更なる収束性改善を図った。

【理論およびアルゴリズム】

今回は Energy-DIIS (EDIIS)^[4]法および hybrid 法^[4]の2つのアルゴリズムを導入する。これらは過去の密度行列からなるベクトル $\mathbf{\Omega} = \{\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \dots, \mathbf{D}_{n-1}\}$ から、 n 回目の密度行列である \mathbf{D}_n を $\mathbf{D}_n = \mathbf{c}^T \mathbf{\Omega}$ として外挿および内挿する。 \mathbf{c} は係数の組であり、DIIS と EDIIS はそれぞれ以下の関数を最小化することで決定される。

$$f^{\text{DIIS}} = \mathbf{c}^T \mathbf{B} \mathbf{c}, \text{ ただし } B_{ij} = \langle \mathbf{e}_i | \mathbf{e}_j \rangle, \mathbf{1}^T \mathbf{c} = 1 \quad (1)$$

$$f^{\text{EDIIS}} = E^{\text{HF}}(\mathbf{c}^T \mathbf{\Omega}), \text{ ただし } \mathbf{1}^T \mathbf{c} = 1, \mathbf{c} \geq 0 \quad (2)$$

ここで Fock 行列 \mathbf{F} を用いて $\mathbf{e}_i = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_{i-1}$ である。一般的な特徴として、EDIIS 法は安定した挙動を示し、比較的ゆっくり収束する。DIIS 法は高速だが、その収束性は初期値に大きく依存し、収束性が低下することがある。そこで hybrid 法ではまず EDIIS 法を行い、 \mathbf{e} の最大要素 ε を指標に DIIS 法の係数を混合させる。

$$\begin{cases} \mathbf{c} = \mathbf{c}^{\text{EDIIS}} & \varepsilon > 10^{-1} \\ \mathbf{c} = \mathbf{c}^{\text{DIIS}} & \varepsilon < 10^{-4} \\ \mathbf{c} = 10 \times \varepsilon \times \mathbf{c}^{\text{EDIIS}} + (1 - 10 \times \varepsilon) \mathbf{c}^{\text{DIIS}} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

【数値検証】

本研究で開発したアルゴリズムを用いて、push-pull 型ポリエン(C₈H₁₂N₂S)-(C₂H₂)₂₀-(C₁₄H₂₂N)を RHF/6-31G**で計算を行った(図1)。DC法による計算では部分系は炭素2個分からなるユニットあるいは末端の官能基とし、バッファは左右6ユニットした。図2に各手法の収束過程を示す。収束オプションを使わない場合と DIIS 法は初期のエラーが大きく収束しなかった。EDIIS 法は収束に成功したが収束まで45回を要した。hybrid 法では7回目で DIIS 法との係数の混合が始まり、14回目から DIIS 法のみ適用となった。その結果、EDIIS 法よりも収束性が向上した。当日は、大規模系に対するテストセットを新たに構築し、そのテストセットに対する検証も行う予定である

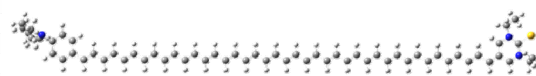


Fig. 1. Structure of the push-pull polyene

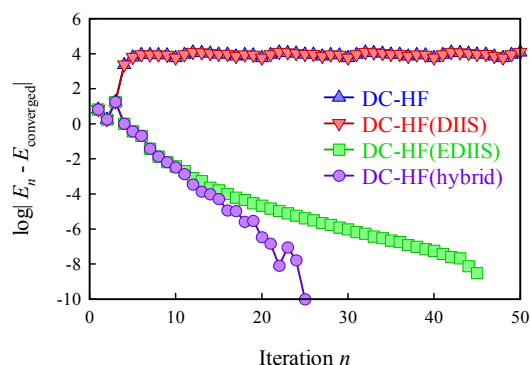


Fig. 2. Energy convergence in the DC-HF procedure with and without convergence technique

[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: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127. [3] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980). [4] K. N. Kudin, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **116**, 8255 (2002).