

2P06

交換相関ポテンシャル計算高精度化に向けた単中心積分数値計算法の研究

(東大院工・東大生研・東大情基) ○平岡克章、井原直樹、平野敏行、佐藤文俊

hiraoka@iis.u-tokyo.ac.jp

【緒言】我々は、ガウス型基底関数に基づく密度汎関数法プログラムである ProteinDF を開発している。密度汎関数法の解法の一つである Kohn-Sham-Roothaan 行列方程式を解く際、交換相関項は解析的に計算することができず、数値的に求めるしかない。その計算精度が全体の精度を決定している。交換相関項の計算は三次元多中心積分となる。その多中心積分は Becke の方法[1]により、原子を中心とした単中心積分の和に置き換えられる。さらに単中心積分は角度方向と動径方向の積に分けることができ、各積分はガウスの求積法などの数値積分法によって求められる。本研究では、単中心数値積分の計算精度を向上し、交換相関ポテンシャルの計算精度を改善することを目的とした。

【計算方法】単中心積分の動径方向の積分において、積分区間が 0 から ∞ であることから、ガウス-ラゲールの積分法(1)に着目した。ガウス型関数の基本形である $\exp(-r^2)$ を被積分関数として、(1)式のグリッド数 k と精度の関係を調べた。

$$\int_0^{\infty} e^{-r} G(r) dr = \sum_{i=1}^k \omega_i G(r_i) + R_k \quad \dots(1) \quad \left[\omega_i : \text{重み係数} \quad R_k = \frac{(k!)^2}{(2k)!} G^{(2k)}(\xi) : \text{誤差関数} \right]$$

【結果】図 1 にグリッド数と精度の関係を示した。(1)の手法では、グリッド点が 20 点でも 10^{-5} 程度の精度しか得られなかった(図 1 青線)。そこで、誤差関数に注目し、式(2)のようにスケールングファクター(α)を導入した。 α を 5.0~15.0 の範囲において変化させた結果、

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dr = \int_0^{\infty} e^{-\alpha r} \cdot e^{-r^2+\alpha r} dr = \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-r} \cdot e^{-\frac{1}{\alpha^2}r^2+r} dr \quad \dots(2) \quad \left[\alpha : \text{スケールングファクター} \right]$$

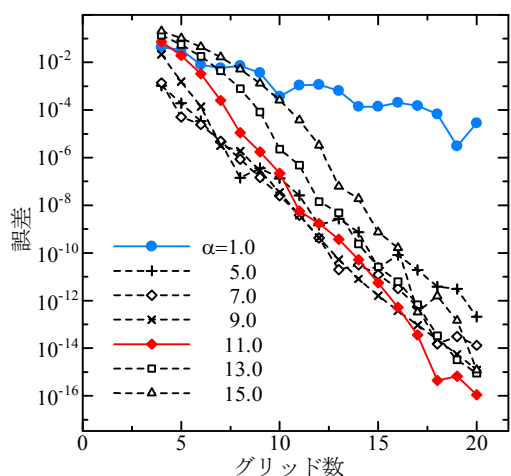


図1 スケールングファクター α ごとのグリッド数と精度

より少ないグリッド数で、高い精度が得られることが明らかとなった。特に α が 11.0 のとき(図 1 赤線)にグリッド数 20 点で 10^{-15} の精度が得られた。被積分関数として他のガウス型関数で調査したところ、少ないグリッド数で精度よく計算できる最適な α の値は、それぞれ異なることがわかった。被積分関数に応じて、最適な α を導く方法については当日発表する。この手法を用いた交換相関項の動径方向の計算および角度方向の計算については現在検討中である。

【参考文献】

[1]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988).