

## マルチサイト法による大規模 DFT 計算の高効率・高精度化

○中田 彩子<sup>1</sup>, David R. Bowler<sup>2</sup>, 宮崎 剛<sup>1</sup><sup>1</sup>物質・材料研究機構, <sup>2</sup>ロンドン大学

NAKATA.Ayako@nims.go.jp

我々の開発している第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1]では、高い並列化効率の実現、密度行列最小化法に基づくオーダー $N$ 法の導入、局所軌道関数(サポート関数)による Kohn-Sham 軌道の展開などにより、数千~数万原子以上を含む系に対する DFT 計算が可能である。CONQUEST の計算コストは、対角化計算・オーダー $N$ 計算のどちらを用いた場合でもサポート関数の数の 3 乗に比例しており、精度を維持しながらサポート関数の数を効率的に減らすことは、更なる計算サイズ・計算精度の向上において重要である。

CONQUEST では有限要素基底・擬原子軌道(PAO)基底の二種類の基底関数を用いることができ、サポート関数はこれら基底関数の線形結合(縮約関数)として系内の原子ごとに最適化により作成される。従来のサポート関数は各原子上での線形結合として作られていたが、最近我々は、各原子を中心とするカットオフ領域( $r_{MS}$ )内の近接原子上の基底関数の線形結合を取ることによって分子軌道様の縮約基底を作るマルチサイト法[2,3]を開発した。この方法では、元の原始基底の精度を維持しながら基底の数を最小サイズまで減らすことができ、計算コストの大幅な削減が可能である。マルチサイト法における縮約係数の初期値は、局所領域内の分子軌道を局在した試行ベクトルに射影する局所射影対角化(LFD)法[4]を用いて決定する。LFD 法では変分性が担保されないため  $r_{MS}$  のサイズが小さい場合に SCF 計算に不安定性が見られることがあるが、LFD 法で決定した初期値から数値的最適化を行うことで係数の精度改善、また変分性の保証が可能である。

ベンゼン分子、固体シリコン、固体 fcc 鉄及び DNA などの系に対してマルチサイト法を用いた DFT 計算を行い、計算精度、計算効率の検証を行った。その結果、第 2 近接原子を含む程度の小さな  $r_{MS}$  (係数の数値最適化を行う場合には最近接原子を含む程度)を用いたマルチサイト関数でも、最適化構造や軌道エネルギーなどの電子状態を原始基底に非常に近い精度で計算できることを確認した。また大規模系の計算では計算時間の大幅な短縮が見られた。

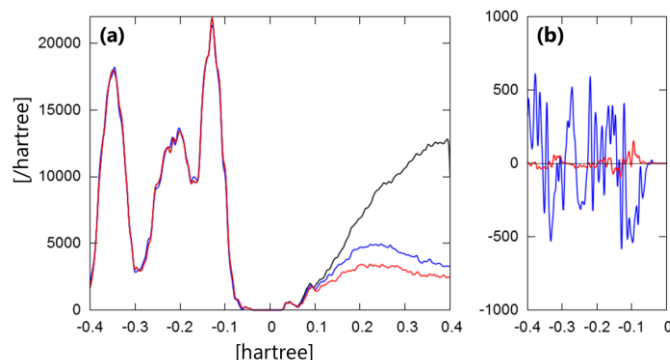


図 1. マルチサイト法 ( $r_{MS} = 8.0$  bohr) [青:数値最適化前, 赤:数値最適化後]および原始基底[黒]による水溶液中 DNA の状態密度図。(b)は占有状態における原始基底からのずれの拡大図。

図 1 に、水溶液中 DNA(3439 原子)の状態密度図を示す。マルチサイト法は非常に高い精度で占有状態を再現しており、HOMO-LUMO ギャップに関しても 0.03 eV 程度のずれで計算可能である。図(1-b)より、係数の数値最適化により占有状態の誤差が大きく改善されることが確認できる。計算時間に関しても、SCF ステップ 1 回あたり、12,345 秒(原始基底)から 662 秒(マルチサイト関数)へと 20 倍近い高速化に成功した。

- [1] <http://www.order-n.org/> [2] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput. 10, 4813 (2014). [3] A. Nakata, D. R. Bowler, T. Miyazaki, Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 31427 (2015). [4] M. J. Rayson and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 80, 205104 (2009).