

【緒言】 分子積分、特に電子反撥積分(ERI)の計算は、*ab initio* 計算におけるボトルネックの一つであり、これまでに様々な高速計算アルゴリズムが提案されてきた。これらのアルゴリズムの評価には、1組の ERI の計算に対する浮動小数点演算数 (FLOP 計数) がしばしば用いられ、議論されてきた。最近の傾向としては、数値的な打ち切りを行う screening の手法や、階層構造を用いてクーロン積分を評価する FMM 法などが検討されている。これらの方法は、いずれも系が十分大きくなれば Order- N になることが保証されている。しかし、精度を保つためには、数十 Å 離れた基底関数に対しても ERI を計算する必要がある。その場合、order よりもむしろ prefactor の向上が不可欠となる。われわれは、この prefactor の向上を目指すために、これまでに十分検討されてきた 1 組の ERI の計算に着目するのではなく、計算すべき ERI すべてを視野に入れた高速計算アルゴリズムを検討した。

【Element Basis 法】 通常われわれが対象とする分子は、高々 10 種類程度の元素から成り立っている。例えば、1000 原子以上からなる DNA であっても、C, H, O, N, P, S の 6 種類の元素から成り立っている。フラーレンやカーボンナノチューブの場合、単一の元素からできていることは言うまでもない。Boys がガウス型基底関数を提唱して以来、「同一の元素には同一の基底関数系を用いる」というのが一般的である。しかし、従来の積分計算アルゴリズムではこの情報は全く使われていない。

そこで、今回われわれが提案する Element Basis 法では、基底関数の情報を 2 つの部分に分割する。Cartesian ガウス型基底関数は、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_k d_k (r_x - R_x)^l (r_y - R_y)^m (r_z - R_z)^n \exp(-\alpha_k r^2) \quad (1)$$

と表され、中心座標 $\mathbf{R}$ 及び指数 α 、係数 d から成っている。従来のアルゴリズムでは、これらをすべて原子に割り当てていたが、Element Basis 法では $\mathbf{R}$ は原子に、 α と d は元素に割り当てて使用する。

この基底関数の関係を E-R 図にあらわしたものが Fig.1 である。E-R 図は各要素の従属関係を表した図であり、 $-$ は 1 対 1 の対応関係を、 $\rightarrow$ は 1 対多の対応関係を表す。参考のため従来からの segmented contraction のスキームも併記した。

【Element Basis 法の ACE への適用】 Element Basis 法を適用するには、ERI の表式として初めから座標部分と指数部分に分かれているものを用いるほうが有利である。そのような表式として、今回われわれは東京理科大の石田氏が提案した ACE-b3k3 表式^[1,2]を用いた。これを用いると ERI は

$$\text{ERI} = \sum_{\{\mathbf{N}_3\}} C_4 \{\mathbf{N}_3\} H_4 \{\mathbf{N}_3\} \quad (2)$$

と表される。ここで、 C_4 はガウス関数の中心座標 $\mathbf{R}$ に依存する随伴座標部で、 H_4 は主にガウス関数の指数 α の情報で計算する核部である。われわれは Element Basis + ACE-b3k3 プログラムを開発した^[3]。プログラムの効率化・最適化は現在行っている段階であるが、現時点での timing data は Table 1 に示すとおりである。本手法は、大規模系の計算ほど有利である。

[1] K. Ishida, Int. J. Quantum Chem., **59**, 209 (1996).

[2] T. Yanai, K. Ishida, H. Nakano, and K. Hirao, Int. J. Quantum Chem., **76**, 396 (2000).

[3] H. Nakai and M. Kobayashi, to be published.

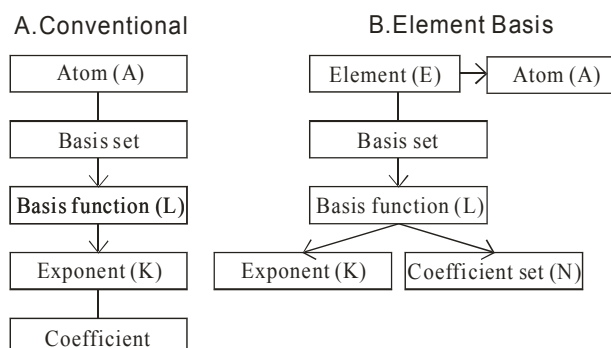


Fig. 1. Entity-Relationship (E-R) diagrams of basis functions on some concepts for computing molecular integrals. In the bracket is number of entities.

Table 1. CPU times for computing all ERIs (in seconds).

Molecule	Dimension	CPU time ^a		
		Present	Gaussian ^b	GAMESS ^c
H ₂ O	31	2.5	6.5	6.5
C ₆ H ₆	132	679.0	2203.5	2289.3
C ₁₁ H ₆ O ₃	236	8279.2	---	25475.5

^aCalculation environment : Xeon 2.8GHz / 4096MB Memory

^bUse PRISM algorithm.

^cUse PH algorithm.

^dBasis set : H:8s4p/3s2p, C & O:14s9p/4s3p