2O03　新しい漸化式を用いた電子反撥積分の高速計算アルゴリズムの開発：ACE-RR 法

○小林　正人、中井　浩巳
早稲田大学理工学部化学科（〒169-8555　東京都新宿区大久保 3-4-1）

【緒言】

次式で表される電子反撥積分(ERI)の計算は、量子化学計算の大きなボトルネックであり、これまでにさまざまな計算方法が提案されてきた。

$$\mathrm{ERI} = \int \phi_\lambda^{\mathrm{A}}(\mathbf{r}_1)\phi_\mu^{\mathrm{B}}(\mathbf{r}_1)\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}\phi_\nu^{\mathrm{C}}(\mathbf{r}_2)\phi_\xi^{\mathrm{D}}(\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \qquad (1)$$

この ERI を厳密に計算すると、$O(N^4)$の計算コストがかかるが、近年は高速多重極展開(FMM)によるクーロン相互作用の見積もりや、Fragment MO 法などの分割計算手法の開発により、十分大きい系においては $O(N)$が実現されつつある。この場合高速化のためには、prefactor の向上が不可欠となる。当研究室においても、これまでに elementary basis algorithm (EBA)[1]を提案し、大規模系における ERI 計算の prefactor 向上に成功した。

本研究では、随伴座標展開(ACE)表式[2]で表された ERI に対して、新しい２種類の漸化関係式(RR)を導出し、それを用いて計算の効率化を図る ACE-RR 法[3]を提案する。この方法はガウス型軌道の軌道角運動量を変化させて計算する必要のある *sp* 型の基底関数や、ERI の gradient 計算に特に有効である。

【ACE-RR アルゴリズム】

(1)で示した ERI は、ACE-b3k3 表式[2]を用いると、(2)式のように表すことができる。

$$\mathrm{ERI} = S_{\lambda\mu}^{\mathrm{AB}} S_{\nu\xi}^{\mathrm{AB}} \sum_{\mathbf{N}_3} C_4^{\mathrm{ABCD}}\{\mathbf{N}_3\} H_{4\lambda\mu\nu\xi}^{\mathrm{ABCD}}\{\mathbf{N}_3\} \qquad (2)$$

$H_{4\lambda\mu\nu\xi}^{\mathrm{ABCD}}$ の計算を行うための新しい表式として、新しく角運動量減少表式(AMR formula)を開発した。

$$F_{mn} = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_1+\sigma_2}\right)^m \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_1+\sigma_2}\right)^n \frac{F_{m+n}(z)}{\sqrt{\sigma_1+\sigma_2}} \qquad (3)$$

$$G_{mn(R_1)}^{pq} = \sigma_{\mathrm{A}}{}^{p}\sigma_{\mathrm{B}}{}^{q} \sum_{t=0}^{\mu-R_1} (-)^t \binom{\mu - R_1}{t} F_{m+t\,n} \qquad (4)$$

$$H_{mn(R_1R_2)}^{pqrs} = \sigma_{\mathrm{C}}{}^{r}\sigma_{\mathrm{D}}{}^{s} \sum_{t=0}^{\nu-R_2} (-)^t \binom{\nu - R_2}{t} G_{m\,n+t(R_1)}^{pq} \qquad (5)$$

ここで R_1 及び R_2 はそれぞれ bra 及び ket 側の角運動量減少次数(AMR level)である。表式通りに計算した場合は、(3)及び(4)式は、基底関数の縮約の 4 乗に、(5)式は 2 乗に比例した計算コストを要する。さらに我々は、これらの表式が満足する以下のような RR を見出した。

$$H_{mn(R_1R_2)}^{pqrs} = H_{mn(R_1R_2)}^{pq-1rs} - H_{mn(R_1R_2)}^{p+1q-1rs} \qquad (6)$$

$$H_{mn(R_1R_2)}^{pqrs} = H_{mn(R_1+1R_2)}^{pqrs} - H_{m+1n(R_1R_2)}^{pqrs} \qquad (7)$$

(6)式は AMR level の等しいものの間の関係式なので、ACE 水平漸化関係式(ACE-HRR)、(7)式は AMR level の異なるものの間の関係式なので、ACE 垂直漸化関係式(ACE-VRR)と呼ぶ。ACE-HRR と ACE-VRR の計算スキームをそれぞれ Fig. 1 と Fig. 2 に模式的に示す。これらの関係式を使用した計算は、基底関数の縮約の大きさには依存しない。したがって、特に原子自然軌道(ANO)のような大きな基底関数を用いた計算の高速化に効果がある。また、ACE-VRR を使用することにより角運動量量子数の変化をリーズナブルに行うことができるので、*s* 関数と *p* 関数で同じ指数を用いる *sp* 殻の計算も、高速に行うことが可能となる。

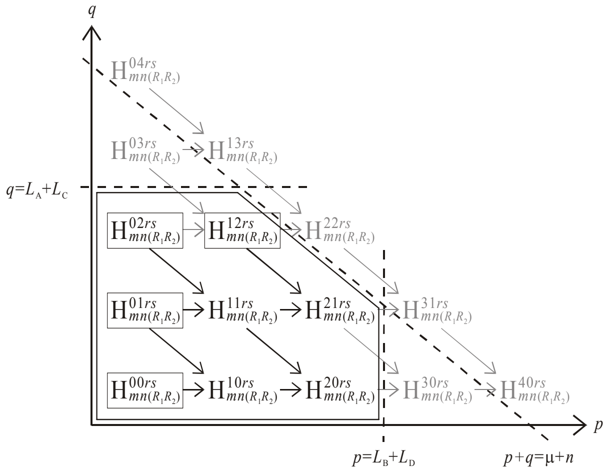

FIG 1. Computational scheme of core part $H_{mn(R_1R_2)}^{pqrs}$ using the bra-ACE-HRR.

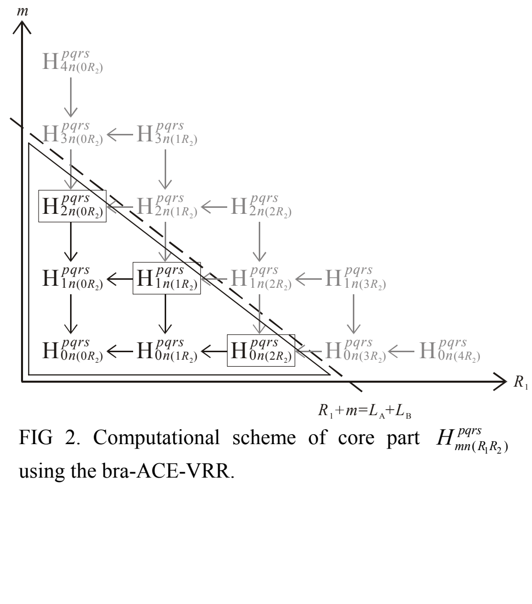

FIG 2. Computational scheme of core part $H_{mn(R_1R_2)}^{pqrs}$ using the bra-ACE-VRR.

[1] H. Nakai and M. Kobayashi, Chem. Phys. Lett. **388**, 50 (2004).
[2] K. Ishida, Int. J. Quantum Chem., **59**, 209 (1996).
[3] M. Kobayashi and H. Nakai, J. Chem. Phys., *submitted*.