3P089 独立電子反発積分だけで表現したフォック行列要素表式の証明

（北教大釧路） 小 原 繁

1 【序】

高性能コンピュータの発達と高速アルゴリズムの発展に伴い大型分子系の分子軌道計算が一層容易になっている。この計算の中でもっとも時間を要するステップの一つが膨大な数の電子反発積分 (ERI) を取り扱う Fock 行列 $\mathbf{F}^{(2)}$ [1]

$$F^{(2)}_{rs} = \sum_{t=1}^{N}\sum_{u=1}^{N} P_{tu}(rs,tu) - \frac{1}{2}\sum_{t=1}^{N}\sum_{u=1}^{N} P_{tu}(rt,su) \tag{1}$$

の計算である。この計算では、通常、Direct 法が使用されて膨大な数の ERI が保存されることなく SCF の繰り返し毎に再計算される。このとき、ERI の持つ対称性

$$\begin{aligned}(rs,tu) &= (rs,ut) = (sr,tu) = (sr,ut)\\ &= (tu,rs) = (tu,sr) = (ut,rs) = (ut,sr)\end{aligned} \tag{2}$$

が完全に利用されて最少数の独立な ERI

$$\begin{gathered}\text{Independent ERIs} = \{(rs,tu)\}\\ \text{with}\\ r \geq t \geq u,\ r \geq s,\ \text{and if } t = r \text{ then } u \leq s\end{gathered} \tag{3}$$

だけが求値されて使用される。さらに Fock 行列が対称行列になるので計算時間節約のために、例えば、$\mathbf{F}^{(2)}$ の対角要素と左下半分の要素 $\mathbf{F}^{(2)}_{\mathrm{L}}$

$$\mathbf{F}^{(2)}_{\mathrm{L}} = \{F^{(2)}_{rs}\} \quad \text{with} \quad r \geq s \tag{4}$$

だけが計算される。

この計算に必要な Fock 行列の計算表式は (1) 式に関連しているが (1) 式そのものではない。(1) 式には (3) 式で指定された範囲に入らない ERI が含まれているからである。使用すべき計算表式を試行錯誤により求めることは出来るが、そのようにして求めた表式が正しいことを数学的に証明したものは、著者の知る限り、存在していない。数学的証明を与えられることが望ましいことは勿論である。

ERI 対称性 [(2) 式] の『完全利用』により生じる過剰な通信を『完全利用しない』ことで削減して高速化する並列計算法 (“RT-parallel method”) を Takashima らが最近提案した。[2] この計算法では ERI 対称性の半分が利用されて、計算される ERI

$$\begin{gathered}\text{RT-parallel ERIs} = \{(rs,tu)\}\\ \text{with } r \geq s,\ r \geq t,\ r \geq u\end{gathered} \tag{5}$$

の数は最少数の 2 倍になる。この場合の Fock 行列の計算表式は注意深く求める必要がある。同じ値の ERI が 2 度計算されるので、その寄与の算入に過不足があると Fock 行列を正しく計算できなくなるからである。この場合には、数学的に正しいことを証明できる方法で Fock 行列の計算表式を求める必要がある。

この『数学的証明』には工夫が必要である。(4) 式の $N(N+1)/2$ 個の各要素の一つ一つが (1) 式と類似の等式で表現されており (つまり、$N(N+1)/2$ 個の等式があり)、そこに現れる ERI を (3) 式あるいは (5) 式に指定された範囲のものへ書き直す必要がある。工夫無しでは複雑な数式操作になってしまう。

本研究では “single-addition(SA)” と呼ぶ新たな表記を導入した。SA を使用すると $N(N+1)/2$ 個の等式をたった 1 個の等式に表記することが可能になる。そうすると以後の表式の簡約が一要素だけの表式の簡約と同程度の容易さになる。

本発表では “Independent ERIs”[(3) 式] を用いた表式を報告する。“RT-parallel ERIs”[(5) 式] を用いた表式は別途発表する。[3]

2 Single-Addition

$A_{ij} = K$ を表すために single-addition(SA) $\langle A_{ij} \leftarrow K \rangle$ を使って次式で表現する：

$$A_{ij} = \langle A_{ij} \leftarrow K \rangle . \tag{6}$$

SA は分配則を満足する：

$$\langle X \leftarrow (Y+Z) \rangle = \langle X \leftarrow Y \rangle + \langle X \leftarrow Z \rangle . \tag{7}$$

SA を使用する利点は、加数と被加数の両者が表記されているので、複数の等式を一つにまとめることが可能になる点である。

Fock 行列の対角要素と左下要素の集合 $\mathbf{F}^{(2)}_{\mathrm{L}}$ は次式で表現される：

$$\mathbf{F}^{(2)}_{\mathrm{L}} = \mathbf{J}_{\mathrm{L}} - \frac{1}{2}\mathbf{K}_{\mathrm{L}} . \tag{8}$$

ここで、Coulomb 項集合 $\mathbf{J}_\mathrm{L}$ と交換項集合 $\mathbf{K}_\mathrm{L}$ は

$$\mathbf{J}_\mathrm{L} = \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=1}^{r}\sum_{t=1}^{N}\sum_{u=1}^{N}\left\langle J_{rs} \leftarrow P_{tu}(rs,tu)\right\rangle \tag{9}$$

$$\mathbf{K}_\mathrm{L} = \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=1}^{r}\sum_{t=1}^{N}\sum_{u=1}^{N}\left\langle K_{rs} \leftarrow P_{tu}(rt,su)\right\rangle \tag{10}$$

3 独立な ERI だけを用いた Fock 表式

二重和のインデックスの再結合

$$\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=i+1}^{N} = \sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{j-1} \tag{11}$$

などを利用して Fock 表式を変形する。最終的に得た独立 ERI だけで表現した Fock 要素は次式である：

$$\mathbf{F}_\mathrm{L}^{(2)} = \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=1}^{r}\sum_{t=1}^{r-1}\sum_{u=1}^{t}\mathcal{F}_{rstu}^{(21)} + \sum_{r=1}^{N}\sum_{s=1}^{r}\sum_{t=r}^{r}\sum_{u=1}^{s}\mathcal{F}_{rstu}^{(22)}. \tag{12}$$

ここで、$\mathcal{F}_{rstu}^{(21)}$ と $\mathcal{F}_{rstu}^{(22)}$ は

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{rstu}^{(21)} \equiv\ & \left\langle F_{rs} \leftarrow (1+\delta_{u<t})P_{tu}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{tu} \leftarrow 2\delta_{s<r}\delta_{t\geq s}P_{rs}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{tu} \leftarrow (1+\delta_{s<r})\delta_{t<s}P_{rs}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{rt} \leftarrow -\tfrac{1}{2}P_{su}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{ru} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{u<t}P_{st}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{ts} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{s<r}\delta_{t\geq s}P_{ru}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{st} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{t\leq s<r}P_{ru}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{su} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{u<t\leq s<r}P_{rt}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{su} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{u\leq s<t}P_{rt}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{us} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{s\leq u<t}P_{tr}(rs,tu)\right\rangle
\end{aligned} \tag{13}$$

と

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{rstu}^{(22)} \equiv\ & \left\langle F_{rs} \leftarrow (1+\delta_{u<r})P_{tu}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{tu} \leftarrow (1+\delta_{u<r}\delta_{s<r})\delta_{u<s}P_{rs}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{rt} \leftarrow -\tfrac{1}{2}(1+\delta_{u<s})P_{su}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{ru} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{u<r}P_{ts}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{ts} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{u<s<r}P_{ru}(rs,tu)\right\rangle \\
+\ & \left\langle F_{su} \leftarrow -\tfrac{1}{2}\delta_{s<r}P_{tr}(rs,tu)\right\rangle.
\end{aligned} \tag{14}$$

ERI 寄与を顕わに表記したものが表 1 である。

ERI	F_{rs}	$\leftarrow$	(factor)×(ERI)
(rr,rr)	F_{rr}	$\leftarrow$	$(1/2)P_{rr}(rr,rr)$
(rr,rs)	F_{rr}	$\leftarrow$	$P_{rs}(rr,rs)$
	F_{rs}	$\leftarrow$	$(1/2)P_{rr}(rr,rs)$
(rs,ss)	F_{rs}	$\leftarrow$	$(1/2)P_{ss}(rs,ss)$
	F_{ss}	$\leftarrow$	$P_{rs}(rs,ss)$
(rr,ss)	F_{rr}	$\leftarrow$	$P_{ss}(rr,ss)$
	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rr,ss)$
	F_{ss}	$\leftarrow$	$P_{rr}(rr,ss)$
(rs,rs)	F_{rr}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{ss}(rs,rs)$
	F_{rs}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs,rs)$
	F_{ss}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rr}(rs,rs)$
(rr,st)	F_{rr}	$\leftarrow$	$2P_{st}(rr,st)$
	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rr,st)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rr,st)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$P_{rr}(rr,st)$
(rt,ss)	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rt,ss)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$P_{ss}(rt,ss)$
	F_{ss}	$\leftarrow$	$2P_{rt}(rt,ss)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rt,ss)$
(rs,tt)	F_{rs}	$\leftarrow$	$P_{tt}(rs,tt)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rs,tt)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rs,tt)$
	F_{tt}	$\leftarrow$	$2P_{rs}(rs,tt)$
(rs,rt)	F_{rr}	$\leftarrow$	$-P_{st}(rs,rt)$
	F_{rs}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rs,rt)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs,rt)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rr}(rs,rt)$
(rs,st)	F_{rs}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rs,st)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{ss}(rs,st)$
	F_{ss}	$\leftarrow$	$-P_{rt}(rs,st)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rs}(rs,st)$
(rt,st)	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{tt}(rt,st)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{st}(rt,st)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$(3/2)P_{rt}(rt,st)$
	F_{tt}	$\leftarrow$	$-P_{rs}(rt,st)$
(rs,tu)	F_{rs}	$\leftarrow$	$2P_{tu}(rs,tu)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{su}(rs,tu)$
	F_{ru}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rs,tu)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{ru}(rs,tu)$
	F_{su}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(rs,tu)$
	F_{tu}	$\leftarrow$	$2P_{rs}(rs,tu)$
(rt,su)	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{tu}(rt,su)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$2P_{su}(rt,su)$
	F_{ru}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{st}(rt,su)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{ru}(rt,su)$
	F_{su}	$\leftarrow$	$2P_{rt}(rt,su)$
	F_{tu}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(rt,su)$
(ru,st)	F_{rs}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{tu}(ru,st)$
	F_{rt}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{su}(ru,st)$
	F_{ru}	$\leftarrow$	$2P_{st}(ru,st)$
	F_{st}	$\leftarrow$	$2P_{ru}(ru,st)$
	F_{su}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rt}(ru,st)$
	F_{tu}	$\leftarrow$	$-(1/2)P_{rs}(ru,st)$

表 1: Fock 行列の対角要素と左下要素への ERI の顕わな寄与 $(r > s > t > u)$

参考文献

[1] Szabo, A.; Ostrund, N. S. “Modern Quantum Chemistry” Dover Publishcations Inc., 1996.

[2] Takashima, H.; Yamada, S.; Obara, S.; Kitamura, K.; Inabata, S.; Miyakawa, N.; Tanabe, K.; Nagashima, U. *J. Comput. Chem.* **23**, 1337 (2002).

[3] Obara, S.; et al. (to be submitted for publication).