分子構造総合討論会発表要旨(2004 年 9 月広島国際会議場)

2C05　　随伴座標展開(ACE)法による(sp sp|sp sp)型電子反撥積分の高速計算

東京理科大理　石田和弘

序）我々はこれまで随伴座標展開(ACE)法を考案し[1]、角運動量量子数の定まった (L_A L_B|L_C L_D)型の電子反撥積分(ERI)に対して FLOP 計算評価により世界最高速であることを示してきた[2, 3]。しかし Pople グループの 6-31G や 6-311++G(3df, 3pd)のような異なる角運動量量子数のガウス軌道(GTO)を含む sp-shell に対する ERI については単なる偶然ながら適用してこなかった。このため例えば(sp sp|sp sp)のような 256 個の ERI を計算するときには(pp|pp) 81 個、(pp|ps) 27 個等々のように別々に計算しなければならなかった。今回従来のままの ACE 法を(sp sp|sp sp)の計算に適用し、単に同時に 256 個を計算するだけで高速計算ができることが分かったので報告する。

結果） Pople の sp-shell は S-GTO と P-GTO とで同じ exponent を用いることで分子積分の高速計算を計るもので Pople 等により考案された。例えば分子不完全ガンマ関数 $F_m(z)$の計算 FLOP 計数は(sp sp|sp sp) 256 個に対して K を sp-shell の縮約度 (6-31G ならば K=1 or 3) として４個の縮約度がすべて等しい場合 (K_A=K_B=K_C=K_D=K のとき) $(35+S)K^4+5K^2$ である (ここで S は square root の計算の FLOP 計数を表すがこれは用いるコンピュータにより異なる) がこれを(pp|pp) 81 個など別々に計算したときと比べてみると(pp|pp) 81 個に対して$(35+S)K^4+5K^2$であり、(pp|ps) 27 個に対して$(32+S)K^4+5K^2$等々なので合計$(457+16S)K^4+80K^2$となる。東大情報基盤センターのスーパーコンピュータの場合 S=20 程度なのでおおまかにいって 777/55=14 倍程度 (同時に 256 個を計算することで) $F_m(z)$の計算が速くなることになる。全体の計算における $F_m(z)$の比率は表１と比べて例えば K=3 のとき $F_m(z)$以外の FLOP 計数が 19000 なので S=20 として $F_m(z)$の FLOP 計数が 4500 だから (全体の約５分の１なので) それほど大きくはないように見えるが別々に計算した場合には $F_m(z)$の FLOP 計数が 64000 にもなるので同時に計算する効果はかなり大きいことが分かる。もちろんこの $F_m(z)$の同時計算効果は Pople 等により既に認識されていた。

今回は(sp sp|sp sp)型 ERI の計算アルゴリズムとして ACEb3k3, ACEb2k1, ACEb2k*3, ACEb*1k*1 法のアルゴリズムを開発した。得られたアルゴリズムは Pople に従い FLOP 計数により評価する。即ち FLOP 計数= xK^4+yK^2+z である。(x, y, z)は Pople に従い FLOP count parameters と呼ぶ。この式により

求められた FLOP 計数を他の方法と比較して表１に掲載した。ACE 法の FLOP 計数は K=1 のとき ACEb*1k*1 法のものでその他の場合は ACEb3k3 法のものである。表１より ACE 法の FLOP 計数が最小で(sp sp|sp sp)の計算に対しても ACE 法が世界最高速であることが確認できた。

表１　(sp sp|sp sp)型 ERI の計算における FLOP 計数の比較

方法	K=1	K=2	K=3	K=4
ACE(本手法)	1400	8500	19000	45000
Ten-no(天能)	4700	9000	23000	58000
Lindh, Ryu, & Liu	1700	15000	70000	220000
Pople & Hehre	6500	17000	42500	97000
Head-Gordon & Pople	2200	23000	114000	360000

（注）$F_m(z)$計算の FLOP 計数は square root の計算を含むのと上表の５手法でほぼ同じなので上表の FLOP 計数には含めていない。また Lindh, Ryu, & Liu の方法は Head-Gordon & Pople の Horizontal Recurrence Relation (HRR) 以外に Hamilton & Schaefer の漸化式を用いているので HRR より更に大きな桁落ちがあるので注意が必要である。

なお小林と中井は第８回理論化学討論会において ACEb3k3 法で ACE-HRR および ACE-VRR と彼等が名付けた２つの漸化式を用いる方法を提案したが、ACE-HRR は従来の ACEb3k3 法で用いている漸化式[2]と同じ式ながら数値的不安定が生ずる方向へ用いていて危険である(Head-Gordon と Pople の HRR と同じ程度に桁落ちする)。従来の ACE 法では数値的に安定な漸化式しか用いない方針をとっていて今後もそれを変えることはないので ACE-HRR も安定方向に使用を限定すべきものと考えられる。また ACE-VRR は S-GTO と P-GTO とで縮約係数が異なるため本研究により全く役に立たないことが分かった(縮約係数を考慮すると縮約ループの内側で使用する必要があるので用いない方が少ない FLOP 計数となる)。したがって小林と中井の方法は従来の ACEb3k3 法より劣る方法であることが本研究により分かった。

[文献 1] K. Ishida, Int. J. Quantum Chem., **59**, 209-218 (1996)
[文献 2] K. Ishida, J. Chem. Phys., **109**, 881-890 (1998)
[文献 3] K. Ishida, J. Chem. Phys., **113**, 7818-7829 (2000)