

3U-1

Gauss-Rys 数値積分公式の分点と重率の効率的補間方式

鈴木敦則*, 村瀬 匡*, 石井 元*, 亀山 隆**, 津和義昭**

*日本電気ソフトウェア株式会社, **日本電気株式会社

1. はじめに

計算化学の分野で分子の電子状態を計算するために用いられる分子軌道法においては、電子間反発積分と呼ばれる大量の積分の計算に大半の時間が費やされる。このため、電子間反発積分計算の高速化が望まれている。

Gauss-Rys 数値積分法を利用した Dupuis^(1,2)らの方法もそのひとつである。ここでは、Rys 多項式の根と数値積分の重みを高速に求める手段が必要となる。通常、それはテーブル補間法によるが、従来の Dupuis らの補間式が必ずしも最適な選択でなく、演算数削減という面からも最適ではないことがわかった。

そこで我々は演算数削減のための補間方式の改良を行い、ベクトル化についての検討を行ったので報告する。

2. 電子間反発積分と Gauss-Rys 積分法

電子間反発積分 $(ij|kl)$ は以下のように定義される二重の三次元空間積分である

$$(ij|kl) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_i(r_1) \chi_j(r_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(r_2) \chi_l(r_2) dv_1 dv_2 \quad (1)$$

近年の分子軌道計算において、関数 $\chi_i(r_1)$ は通常以下の Gauss 型関数で展開して用いられる

$$\chi(r) = \sum_p d_p (r-R)_x^{n_x} (r-R)_y^{n_y} (r-R)_z^{n_z} \exp[-\alpha_p (r-R)^2] \quad (2)$$

d は展開係数、 R は関数中心座標を示す。必要な Primitive 電子間反発積分の数は、この型の関数の (1) 式によって生じる組合せの数である。実際の計算では、例えば光合成反応に中心的な役割を果たすとみられる分子 Chlorophyll dimer の場合、必要な電子間反発積分の個数は数ギガ個におよび、高速化の要求は必然である。

最近その計算方法の一つとして Obara-Saika の漸化式による方法⁽³⁾とその展開がよく議論されている。しかしながらこの方法の弱点として、角運動量量子数 $\lambda = n_x + n_y + n_z$ が大きくなるとプログラムと演算数が大きくなることになることが挙げられる。Gauss-Rys 積分法の利点はこの問題をある程度解決しているところにある。

問題の積分 $(ij|kl)$ は (3) 式の積分公式と変換を用いて書き直すと、(4) 式となる。

$$\frac{1}{r_{12}} = 2\pi^{-1/2} \int_0^{+\infty} \exp(-u^2 r_{12}^2) du, \quad u = \rho t^2 / (1-t^2), \quad (3)$$

$$(ij|kl) = \int_0^1 P_L(t^2) \exp(-Xt^2) dt, \quad L = \lambda_i + \lambda_j + \lambda_k + \lambda_l \quad (4)$$

ここで、 P が t^2 の多項式であることから通常の Gauss の積分法によれば次のように書くことができる⁽¹⁾

$$(ij|kl) = \sum_{a=1}^N W_a P_L(t_a^2), \quad N > L/2 \quad (5)$$

t_a は N 次の Rys 多項式の正の分点 (根)、 W_a はその重みである。

3. Gauss-Rys 積分法の分点と重み

Rys の多項式とは区間 $[0, 1]$ で、重み関数 $\exp(-Xt^2)$ とする直交多項式で、以下の規格直交条件を満足する

$$\int_0^1 R_N(t, X) R_M(t, X) \exp(-Xt^2) dt = \delta_{NM} \quad (6)$$

実際の分点と重みの関数形を図 1 に示した。

An efficient interpolation method for the Gauss-Rys roots and weights

Atsunori SUZUKI*, Tadashi MURASE*, Hajime ISHII*, Takashi KAMEYAMA**, Yoshiaki TSUWA**

*NEC Software, Ltd., **NEC Corporation

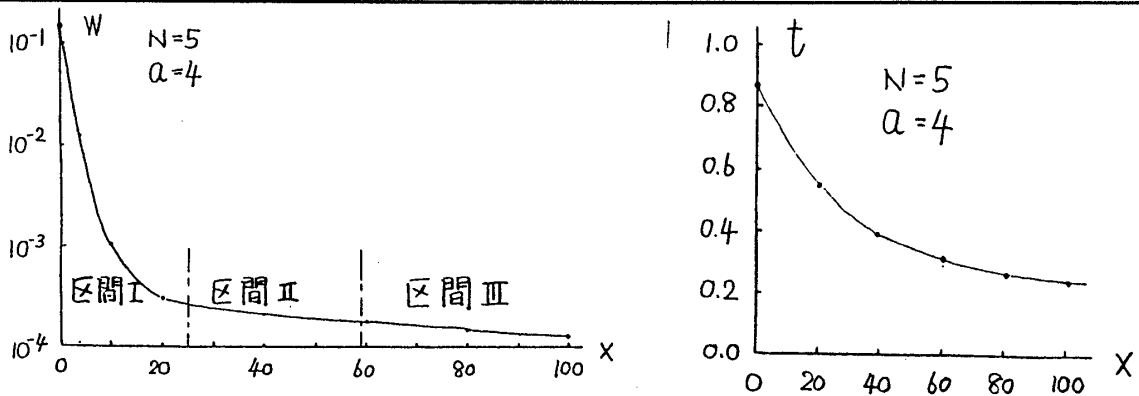


図1. Rys多項式の重みと分点の関数形

Dupuisらの方式は図1に示す3区間で異なる近似を行う⁽²⁾。区間IにおいてはChebyshev補間で近似し、区間IIIではその漸近形よりGauss-Hermite積分公式の分点rと重みwを利用する。残る区間IIでは、分点と重みの漸近展開の形から以下の関数で近似している

$$W_a = X^{-1/2} W_{an} + \exp(-X) Q_u,$$

$$u_a = r_{an}^2 / (X - r_{an}^2) + \exp(-X) Q_u.$$

ここで、 Q_u 、 Q_u は負のべきを含む多項式である。ここで注意すべき点が2点ある

- (1) 平方根と指数関数演算を含む。このことは浮動小数点演算数から考えて好ましくない。
- (2) 図1の重みの関数形からみればむしろ区間Iのほうが指数関数的である。

第1点は、関数全体を適当な多項式で近似したとき、その展開長が適当な長さ(例えば10程度)であれば、あるいはその実行速度が速ければその方が適当と言うことになる。

第2点目については、我々の見方はDupuisらの方式と逆であると言える。我々はむしろ、区間IよりもIIの方がChebyshev補間には適しており、もし指数関数を用いるならば区間Iの方がよいと考えている。

3. Chebyshev補間方式による評価

我々は、区間IIに対してもChebyshev補間近似を採用した。以下の表に、分点tと重みwの相対誤差が 10^{-15} 以下となるのに必要とされる区間I、IIのChebyshev補間の展開項数を示す。区間IIでは、区間Iよりもむしろ必要とされる展開項数は少なくすんでいる。また、区間IIをも多項式展開であるので、上述の浮動小数点演算数増加の問題も解決されている。このことから、我々のこの方法の有効性が示唆される。

表1

領域	I				II			
	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$	$[x_1, x_2]$
	[0,3]	[6,9]	[12,15]	[18,21]	[24,27]	[33,36]	[42,45]	[57,60]
項数	15	14	13	12	11	10	9	8

ただし、電子間反発積分毎に異なる値をもつパラメータXに関するベクトル化に際しては、展開項数とその区間で等しい方が有利である。現在は全ての区間で同じ項数を採用している。区間を小分割して展開項数を変化させた場合の高速化は、今後の検討課題と考えている。

文献[1]: J. Rys, M. Dupuis and H. F. King, J. Comp. Chem., 4, 154(1983)

[2]: H. F. King and M. Dupuis, J. Comp. Phys., 21, 144(1976)

[3]: S. Obara and A. Saika, J. Chem. Phys., 84, 3963(1986)