

6. 原子間力の計算方法

Method to calculate interatomic forces

安定な構造は、すべての原子間の結合エネルギーを足し合わせた全エネルギーが最小になるような構造とみなすことができますし、個々の原子が受ける力は他のすべての原子との相互作用のポテンシャルを足し合わせたポテンシャルから計算できると考えられます。しかし、現実の物質は多くの原子からできているので、すべての原子間ポテンシャルを本当に計算するには膨大な計算回数を必要とします。ここでは計算回数を節約するための工夫、周期的境界条件、エバルト-ベルトウの方法、セル多重極子展開法について紹介します。

コンピュータを使った実数の計算には必ず誤差が伴います。小さい誤差でも計算の回数が多ければどんどんそれが積み重なってしまいます。

特に周期的境界条件とエバルト-ベルトウの方法は重要であり、これらを使わないと「計算に余計な時間がかかる」というよりも、むしろ「計算誤差が積み重なってわけがわからない結果になる」という方が現実に近いようです。

6. 1 周期的境界条件

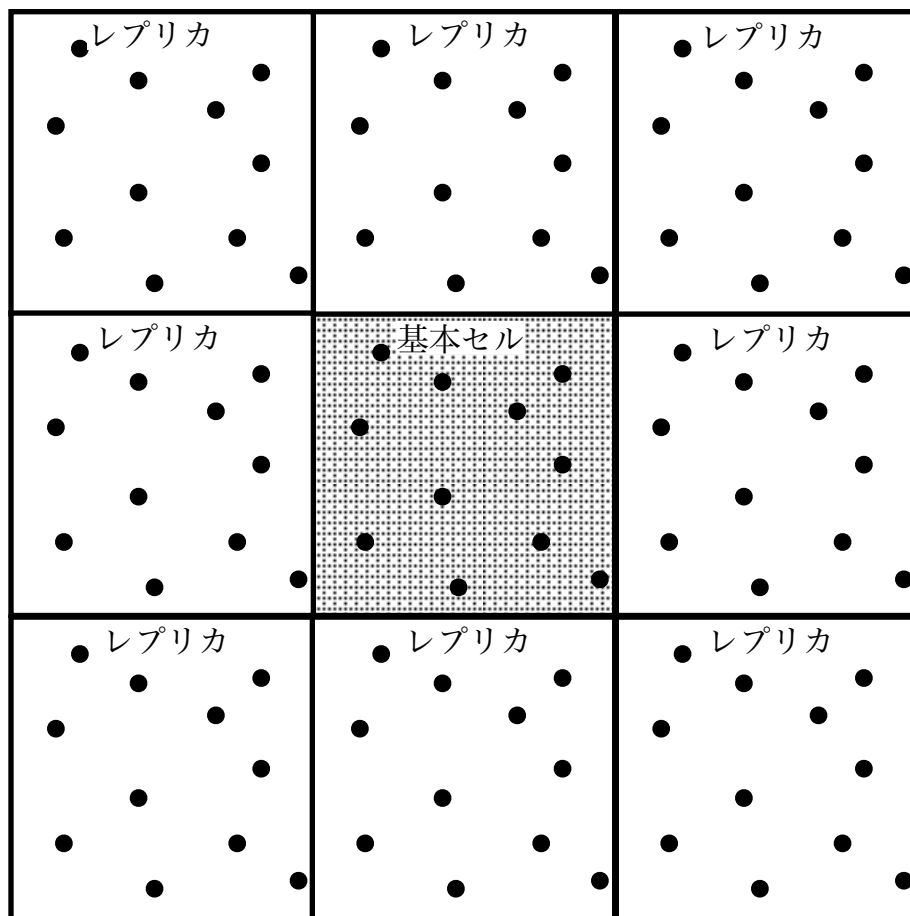
Periodic boundary condition

例えばたかだか 1000 個の原子からなる系 ($N=1000$) を対象にする場合でも、原子間ポテンシャルをすべて評価するには約 50 万回 ($N(N-1)/2=499500$) の計算が必要です。現実の物質はたとえば $1\ \mu\text{m}$ 角のグラファイト (密度 $2.25\ \text{g cm}^{-3}$) 粒子であっても

$$2.25\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times(10^{-6}\ \mu\text{m})^3 / (12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})\times(6.022\times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})=1.13\times 10^{11}$$

一千億個くらいの原子を含んでいますので、このすべての原子の間のポテンシャルを計算することは実際には不可能です。

構造シミュレーションや分子動力学計算には周期的境界条件という境界条件を用いることが普通です。この方法では、物質の一部分の原子 (10^2 から 10^5 個くらい) を取り出して基本セルと呼ばれる箱の中に配置します。基本セルの周囲には、基本セルとまったく同じもの (レプリカ) が周期的に配置されているとします。基本セルの形状としてはたとえば平行六面体を使うことができます。



原子間ポテンシャルの計算は、「基本セル内の原子と基本セル内の原子」, 「基本セル内の原子とレプリカ内の原子」についておこないます。

周期性から「レプリカ内原子どうしの原子間ポテンシャル」の計算は省略できることに注意してください。レプリカの中にある原子が他のレプリカの中にある原子から受けるポテンシャルは、全体を平行移動すれば基本セルの中にある原子がレプリカの中にある原子から受けるポテンシャルと同じことです。例えば、百万 (10^6) 個の原子の間の相互作用をまともに計算するためには $10^6 \times (10^6 - 1) \sim 10^{12}$ 回の計算が必要ですが、1000 個ごとに周期的な位置にあると仮定すれば $1000 \times (10^6 - 1) \sim 10^9$ 回の計算で済むのです。

ただし、周期的境界条件の導入はどちらかというところ計算の便宜のためであり、実際のシミュレーションでは、それが問題になりうるということには十分に注意してください。純物質の安定相は結晶の状態であり、原子の平均位置は本質的に周期的な構造を取ると考えても良いのですが、それでも原子の熱振動には一般的に周期性は期待できません。基本セルを大きくしていった（そうすると計算に必要な時間もどんどん長くなるのですが）シミュレーションの結果を比較することが重要です。

6. 2 エバルト-ベルトウの方法

Ewald-Bertaut method

周期的境界条件を仮定できればクーロン力による静電的なポテンシャルを計算するためにエバルト法（エバルト-ベルトウの方法）という方法を使えます。後述しますが、この方法は単に「計算時間や計算に必要なメモリを節約する」というだけでなく、むしろ「この方法を使わないと3次元的な現実の物質の中のイオン間に働くクーロン相互作用を計算することが実際上不可能である」という意味があります。

イオンの間にはクーロン力による相互作用が働きます。電荷 q_i を持ったイオンが位置 \vec{R}_i にあるとすると、このイオンが他のすべてのイオン（電荷 q_j , 位置 \vec{R}_j ）から受けるクーロン力によるポテンシャルの和は

$$E = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (6.1)$$

で表されます。このエネルギーは距離の逆数に比例しているため、エネルギーが距離の-6乗に比例する分散力（ファンデルワールス力）などと比較すると、かなり遠くのイオンであっても影響が無視できません。さらに、この級数は収束が遅いので実際に計算をするためには、どうにかして収束を早くするための工夫が必要です。

エバルト法の考え方は、「点電荷 (a)」がつくるポテンシャルをそのまま足し合わせる代わりに、「同じ電荷を空間的にぼやけさせた仮想的な電荷分布 (b)」が作るポテンシャルと、「点電荷とこの仮想的な電荷分布の差の電荷分布 (c)」が作るポテンシャルとを足し合わせたものとして計算するものだと見ることができます。この考え方を図示すると下図のようになります。

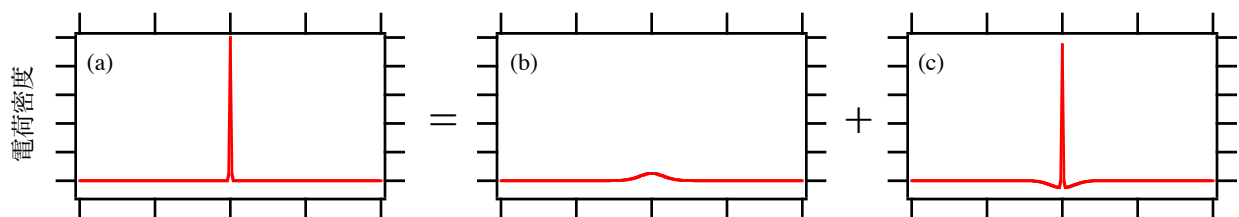


図 エバルト法の考え方。(a) 点電荷の電荷密度、(b) 同じ電荷を空間にぼやかして分布させたもの、(c) は (a) と (b) の差である。

図 (b) の電荷分布が作るポテンシャルは、フーリエ変換を使って逆空間で計算します。(c) の電荷分布が作るポテンシャルの和は実空間で計算しますが、プラスの電荷とマイナスの電荷がキャンセルするので、少し離れた位置にあれば急速に小さい値になり、収束が速くなります。

<逆空間での和>

基本セルの3辺を表すベクトル（基本並進ベクトル）が $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ で表されるとします。基本セル内で電荷 q_i を持ったイオンが位置 \vec{R}_i にあるとします。

つぎのような関数で電荷をぼやけさせることを考えます。

$$\phi(\vec{r}, \rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-r^2 \rho^2) \quad (6.2)$$

ただし、 $r = |\vec{r}|$ とします。関数

$$\begin{aligned} f(\vec{r}, \eta) &= \sum_{n_a=-\infty}^{\infty} \sum_{n_b=-\infty}^{\infty} \sum_{n_c=-\infty}^{\infty} \phi(\vec{r} - n_a \vec{a} - n_b \vec{b} - n_c \vec{c}, \rho) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n_a=-\infty}^{\infty} \sum_{n_b=-\infty}^{\infty} \sum_{n_c=-\infty}^{\infty} \exp\left(-|\vec{r} - n_a \vec{a} - n_b \vec{b} - n_c \vec{c}|^2 \rho^2\right) \end{aligned} \quad (6.3)$$

は並進対称性を持ち、格子の周期を持つ \vec{r} の周期関数となります。

このとき関数 $f(\vec{r}, \rho)$ をフーリエ展開して

$$f(\vec{r}, \rho) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp\left[2\pi i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{r}\right] \quad (6.4)$$

という形に書き直すことができます。ここで F_{hkl} はフーリエ係数です。

また、基本並進ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ に対して

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 1, \vec{a} \cdot \vec{b}^* = 0, \vec{a} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}^* &= 0, \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 1, \vec{b} \cdot \vec{c}^* = 0 \\ \vec{c} \cdot \vec{a}^* &= 0, \vec{c} \cdot \vec{b}^* = 0, \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1 \end{aligned}$$

の関係にある3つのベクトル $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ を定義します。これらのベクトルを「逆格子ベクトル」と呼びます。

フーリエ係数 F_{hkl} は、

$$F_{hkl} = \int_{Cell} f(\vec{r}, \rho) \exp\left[-2\pi i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{r}\right] d\vec{r} \quad (6.5)$$

という関係を使えば求められます。この式で積分は基本セルの内部の範囲で行います。式(6.3)を代入して

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \int_{Cell} \sum_{n_a=-\infty}^{\infty} \sum_{n_b=-\infty}^{\infty} \sum_{n_c=-\infty}^{\infty} \phi(\vec{r} - n_a \vec{a} - n_b \vec{b} - n_c \vec{c}, \rho) \exp\left[-2\pi i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{r}\right] d\vec{r} \\ &= \int \phi(\vec{r}, \rho) \exp\left[-2\pi i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (\vec{r} + n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c})\right] d\vec{r} \end{aligned}$$

と書き直せます。2番目の等式では積分を全空間にわたっておこなう形に変形しています。さらに、 $(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}) = hn_a + kn_b + ln_c$ の関係から

$$F_{hkl} = \int \phi(\vec{r}, \rho) \exp\left[-2\pi i(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot \vec{r}\right] d\vec{r} \quad (6.6)$$

と書けます。式(6.2)を代入すれば

$$\begin{aligned}
F_{hkl} &= \int \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-r^2 \rho^2) \exp[-2\pi i(h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) \cdot \bar{r}] d\bar{r} \\
&= \frac{2\pi}{\rho^3} \exp\left(-\frac{\pi^2 |h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*|^2}{\rho^2}\right)
\end{aligned} \tag{6.7}$$

という形になります。つまり,

$$\begin{aligned}
f(\bar{r}, \rho) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n_a=-\infty}^{\infty} \sum_{n_b=-\infty}^{\infty} \sum_{n_c=-\infty}^{\infty} \exp\left(-|\bar{r} - n_a \bar{a} - n_b \bar{b} - n_c \bar{c}|^2 \rho^2\right) \\
&= \frac{2\pi}{\rho^3} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2 |h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*|^2}{\rho^2}\right) \exp[2\pi i(h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) \cdot \bar{r}]
\end{aligned} \tag{6.8}$$

となります。この関係を

$$f(\bar{r}, \rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\bar{l}} \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) = \frac{2\pi}{\rho^3} \sum_{\bar{g}} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{\rho^2}\right) \exp(2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}) \tag{6.9}$$

と省略した形で書くことにします。ここで, $\bar{g} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$ とします。

ところで,

$$\sum_{\bar{l}} \frac{1}{|\bar{r} - \bar{l}|} = \sum_{\bar{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) d\rho \tag{6.10}$$

ですが, 積分範囲を分割して,

$$\sum_{\bar{l}} \frac{1}{|\bar{r} - \bar{l}|} = \sum_{\bar{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^G \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) d\rho + \sum_{\bar{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_G^{\infty} \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) d\rho \tag{6.11}$$

と書くことができます。式 (6.11) の右辺第 1 項を

$$\sum_{\bar{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^G \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) d\rho = \int_0^G \sum_{\bar{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-|\bar{r} - \bar{l}|^2 \rho^2) d\rho$$

と変形して, 式 (6.9) を代入すると,

$$\begin{aligned}
&= \int_0^G \frac{2\pi}{\rho^3} \sum_{\bar{g}} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{\rho^2}\right) \exp(2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}) d\rho \\
&= \sum_{\bar{g}} \exp(2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}) \int_0^G \frac{2\pi}{\rho^3} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{\rho^2}\right) d\rho \\
&= \sum_{\bar{g}} \exp(2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}) \left[-\frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{\rho^2}\right) \right]_0^G \\
&= \sum_{\bar{g}} \exp(2\pi i \bar{g} \cdot \bar{r}) \frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right)
\end{aligned} \tag{6.12}$$

となり, 式 (6.11) の右辺第 2 項は

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_G^{\infty} \exp\left(-|\vec{r}-\vec{l}|^2 \rho^2\right) d\rho &= \sum_{\vec{l}} \left[\frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} \operatorname{erf}\left(|\vec{r}-\vec{l}|\rho\right) \right]_G^{\infty} \\ &= \sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{r}-\vec{l}|\right) G \end{aligned} \quad (6.13)$$

となります。これらから、

$$\sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} = \sum_{\vec{g}} \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \frac{N}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right) + \sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{r}-\vec{l}|\right) G \quad (6.14)$$

となります。この式の $\operatorname{erfc}(x)$ は誤差補関数 complementary error function と呼ばれる関数で、

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (6.15)$$

で定義されます。この関数は、変数 x の値が大きくなると急速にゼロに近づきます。式 (6.14) の形は、適当な大きさの G を選べば第1項も第2項も早くゼロに近づく形になっています。

ところが、式 (6.14) の形は $\vec{l}=0$ のとき、自分自身 ($\vec{r}=0$) との相互作用も含む形になっています。これを取り除くために、式 (6.14) の右辺の \vec{l} についての和から $\vec{l}=0$ の項 $\frac{1}{r} \operatorname{erfc}(Gr)$ を差し引き、その代わりに

$$\frac{1}{r} \operatorname{erfc}(Gr) - \frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi r}} \left[\int_{Gr}^{\infty} \exp(-z^2) dz - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right] = -\frac{2}{\sqrt{\pi r}} \int_0^{Gr} \exp(-z^2) dz \rightarrow -\frac{2G}{\sqrt{\pi}} \quad (r \rightarrow 0) \quad (6.16)$$

を加えるようにします。

さて、基本セル内 ($\vec{l}=0$) で、電荷 q_i を持ったイオンが位置 \vec{R}_i にあるとして、このイオンが受けるクーロン力によるポテンシャルは、

$$V_i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{\vec{l} \neq 0} \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|} \right) \quad (6.17)$$

で表されます。

$$\sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} = \sum_{\vec{g}} \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}) \frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right) + \sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{r}-\vec{l}|\right) G \quad (6.18)$$

と式 (6.16) による

$$\frac{1}{r} \operatorname{erfc}(Gr) - \frac{1}{r} \rightarrow -\frac{2G}{\sqrt{\pi}} \quad (r \rightarrow 0)$$

の関係を使えば、

$$V_i = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \sum_{\vec{g}} \frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right) \sum_j q_j \exp\left[2\pi i \vec{g} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)\right] \right. \\ \left. - \frac{2Gq_i}{\sqrt{\pi}} + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|G\right) + \sum_{\vec{l} \neq 0} \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|G\right) \right\} \quad (6.19)$$

という関係が得られます。

ここで、 $\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ 、 $\vec{l} = n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}$ という関係をもう一度確認しておきます。 \vec{g}, \vec{l} についての和は、実際にはそれぞれ

$$\sum_{\vec{g}} \frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right) \sum_j q_j \exp\left[2\pi i \vec{g} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)\right] \\ = \sum_{s_g \geq 1} \sum_{h=-s_g}^{s_g} \sum_{k=-s_g+|h|}^{s_g-|h|} \sum_{l=\pm(s_g-|h|-|k|)} \frac{1}{\pi g^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 g^2}{G^2}\right) \sum_j q_j \cos\left[2\pi \vec{g} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)\right] \\ - \frac{2Gq_i}{\sqrt{\pi}} + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|G\right) + \sum_{\vec{l} \neq 0} \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|G\right) \\ = -\frac{2Gq_i}{\sqrt{\pi}} + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|G\right) \\ + \sum_{s_l \geq 1} \sum_{n_a=-s_l}^{s_l} \sum_{n_b=-s_l+|n_a|}^{s_l-|n_a|} \sum_{n_c=\pm(s_l-|n_a|-|n_b|)} \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j - \vec{l}|G\right) \quad (6.21)$$

の形で計算できます。ただし、 \vec{g} についての和の中で $\vec{g}=0$ の項は $\sum_j q_j$ がかった形になっており、電気的な中性 $\sum_j q_j = 0$ を満たすことから、ゼロであるとみなしています。

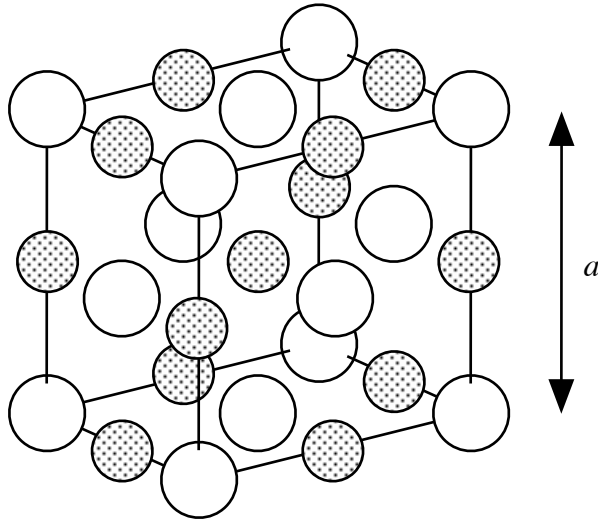
また、 \vec{g} の項を加えるときには必ず $-\vec{g}$ の項も加えるようにして、結果が実数となることも前提としています。

$\vec{l}=0$ の項も特別扱いになっています。和を求めるには、 $|\vec{g}|$ 、 $|\vec{l}|$ の小さい項から足していけば計算が節約できます。

以下に、実際にこのエバルトの方法にどれくらい効果があるかをみてみます。

【例1】塩化ナトリウム型（岩塩型）構造

はじめに塩化ナトリウム結晶の一つのイオンがクーロン力により安定化するエネルギーを調べてみます。



単位格子内には4個ずつカチオンとアニオンがあり，それぞれ

$$\vec{R}_0 = 0, \quad \vec{R}_1 = 0.5\vec{b} + 0.5\vec{c}, \quad \vec{R}_2 = 0.5\vec{a} + 0.5\vec{c}, \quad \vec{R}_3 = 0.5\vec{a} + 0.5\vec{b}$$

$$\vec{R}_4 = 0.5\vec{a}, \quad \vec{R}_5 = 0.5\vec{b}, \quad \vec{R}_6 = 0.5\vec{c}, \quad \vec{R}_7 = 0.5\vec{a} + 0.5\vec{b} + 0.5\vec{c}$$

の位置にあります。

$\vec{R}_0 = 0$ の位置にある原子が受けるポテンシャルを， $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$ を単位として表すことにし

ます。まず，単位格子内のイオンから受けるポテンシャルは

$$V_0 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{R_j} = 3 \times \frac{-1}{0.5} + 3 \times \frac{1}{0.5\sqrt{2}} + 1 \times \frac{-1}{0.5\sqrt{3}} = -2.91206$$

単位格子と面を接して隣り合う6つの格子 ($|n_a + n_b + n_c| = 1$) の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせると，

$$V_1 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} + \sum_{n_a=-1}^1 \sum_{n_b=-1+|n_a|}^{|n_a|} \sum_{n_c=-1+|n_a|+|n_b|}^{|n_a|+|n_b|} \sum_{(n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)} \frac{q_j}{|\vec{R}_j + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|}$$

$$= -3.80795$$

さらに単位格子と辺を共有して隣り合う12個の格子を含む $|n_a + n_b + n_c| = 2$ の格子内のイオンから受けるポテンシャルを加えると

$$V_2 = \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} + \sum_{n_a=-2}^2 \sum_{n_b=-2+|n_a|}^{|n_a|} \sum_{n_c=-2+|n_a|+|n_b|}^{|n_a|+|n_b|} \sum_{(n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)} \frac{q_j}{|\vec{R}_j + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|}$$

$$= -3.40234$$

同じように $|n_a + n_b + n_c| = 3$ の格子の分を足し合わせるなどを繰り返すと

$$V_3 = -3.49612, \quad V_4 = -3.49472, \quad V_5 = -3.49516, \quad V_6 = -3.49518, \quad V_7 = -3.49517,$$

$$V_8 = -3.49516, V_9 = -3.49515, V_{10} = -3.49515, \dots$$

となります。

次に、これをエバルト法を使って計算してみます。ここでも $\vec{R}_0 = 0$ の位置にある原子が

受けるポテンシャルを、 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$ を単位として表すことにします。以下の式：

$$V_i = \sum_{h=-N}^N \sum_{k=-N+|h|}^{N-|h|} \sum_{l=-N+|h|+|k|}^{N-|h|-|k|} \frac{1}{\pi |\vec{g}_{hkl}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\vec{g}_{hkl}|^2}{G^2}\right) \sum_j q_j \exp(2\pi i \vec{g}_{hkl} \cdot \vec{R}_j) - \frac{2G}{\sqrt{\pi}}$$

$$+ \sum_{j=1}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_j| G\right) + \sum_{n_a=-n}^n \sum_{n_b=-n+|n_a|}^{n-|n_a|} \sum_{\substack{n_c=-n+|n_a|+|n_b| \\ (n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)}}^{n-|n_a|-|n_b|} \sum_{j=0}^7 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + \vec{l}_{n_a n_b n_c}|} \operatorname{erfc}\left(|\vec{R}_j + \vec{l}_{n_a n_b n_c}| G\right)$$

$$\text{ただし, } \vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*, \vec{l}_{n_a n_b n_c} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}$$

を使って、逆格子空間と実空間での和をとってみます。パラメータ G の値は任意にとれますが、一般的には基本セルの体積を

$$v_{\text{Cell}} = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

として、 $G = \sqrt{\pi}/v_{\text{Cell}}^{1/3}$ とすれば良いとされています。

単純な和で求めた結果と、エバルト法で計算した結果を下の表に示します。

| $\max\{ n_a + n_b + n_c \}$ または $\max\{ h + k + l \}$ | 単純な 格子和 | Ewald 法 | | |
|---|------------|---------|----------|----------|
| | | 逆空間での和 | 実空間での和 | 合計 |
| 0 | -2.91206 | 0.00000 | -2.97133 | -2.97133 |
| 1 | -3.80795 | 0.00000 | -3.65895 | -3.65895 |
| 2 | -3.40234 | 0.00000 | -3.47035 | -3.47035 |
| 3 | -3.49612 | 0.00055 | -3.49563 | -3.49509 |
| 4 | -3.49472 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 5 | -3.49516 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 6 | -3.49518 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 7 | -3.49517 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 8 | -3.49516 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 9 | -3.49515 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 10 | -3.49515 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |

| | | | | |
|----|----------|---------|----------|----------|
| 11 | -3.49514 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 12 | -3.49514 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 13 | -3.49514 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 14 | -3.49513 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 15 | -3.49513 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |
| 16 | -3.49513 | 0.00055 | -3.49568 | -3.49513 |

単純な格子和では $\max\{|n_a|, |n_b|, |n_c|\} = 14$ でやっと小数点以下5桁目まで正しい結果が得られています。 $\max\{|n_a|, |n_b|, |n_c|\} \leq 14$ を満たす格子の数は

$$(14 \times 2 + 1) \times (14 \times 2 + 1) \times (14 \times 2 + 1) = 29^3 = 24389 \text{ 個}$$

であることに注意してください。

一方で、エバルト法では逆格子については $\max\{|h|, |k|, |l|\} = 3$ 、実格子では $\max\{|n_a|, |n_b|, |n_c|\} = 4$ で小数点以下5桁目まで正しい結果が得られています。

$\max\{|h|, |k|, |l|\} \leq 3$ を満たす逆格子の数は

$$(3 \times 2 + 1) \times (3 \times 2 + 1) \times (3 \times 2 + 1) = 7^3 = 343 \text{ 個}$$

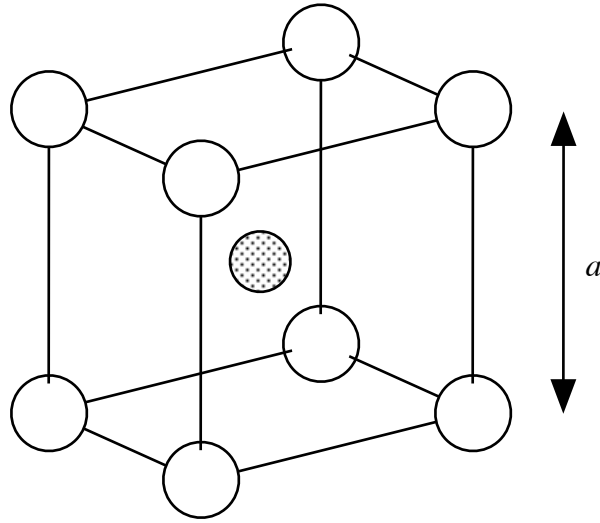
$\max\{|n_a|, |n_b|, |n_c|\} \leq 4$ を満たす実格子の数は

$$(4 \times 2 + 1) \times (4 \times 2 + 1) \times (4 \times 2 + 1) = 9^3 = 729 \text{ 個}$$

です。これらを合わせても単純な格子和で必要な格子の数に比べてずっと少ない数であり、エバルト法では、確かに少ない計算量で正確な値が求められていることがわかります。

【例2】塩化セシウム型構造

つぎに塩化セシウム結晶の一つのイオンがクーロン力により安定化するエネルギーを調べます。



単位格子内には1個ずつカチオンとアニオンがあり、それぞれ

$$\vec{R}_0 = 0$$

$$\vec{R}_1 = 0.5\vec{a} + 0.5\vec{b} + 0.5\vec{c},$$

の位置にあります。

単位格子の中心の原子が受けるポテンシャルを、 $\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a}$ を単位として表すと、単位格子内のイオンから受けるポテンシャルは

$$V_0 = \frac{-1}{\sqrt{0.5^2 + 0.5^2 + 0.5^2}} = -1.1547$$

単位格子と面を接して隣り合う6つの格子 ($|n_a + n_b + n_c| = 1$) の中のイオンから受けるポテンシャルまで足し合わせることを考えます。

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{q_1}{|\vec{R}_1|} + \sum_{n_a=-1}^1 \sum_{n_b=-1+|n_a|}^{1-|n_a|} \sum_{\substack{n_c=-1+|n_a|+|n_b| \\ (n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)}}^{1-|n_a|-|n_b|} \sum_{j=0}^1 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|} \\ &= \frac{q_1}{|\vec{R}_1|} + \sum_{n_a=-1}^1 \sum_{n_b=-1+|n_a|}^{1-|n_a|} \sum_{\substack{n_c=-1+|n_a|+|n_b| \\ (n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)}}^{1-|n_a|-|n_b|} \left(\frac{1}{|n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|} - \frac{1}{|\vec{R}_1 + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|} \right) \\ &= -0.42787 \end{aligned}$$

さらに単位格子と辺を共有して隣り合う12個の格子を含む $|n_a + n_b + n_c| = 2$ の格子内のイオンから受けるポテンシャルを加えると

$$V_2 = \frac{q_1}{|\vec{R}_1|} + \sum_{n_a=-2}^2 \sum_{n_b=-2+|n_a|}^{2-|n_a|} \sum_{\substack{n_c=-2+|n_a|+|n_b| \\ (n_a, n_b, n_c) \neq (0,0,0)}}^{2-|n_a|-|n_b|} \sum_{j=0}^1 \frac{q_j}{|\vec{R}_j + n_a\vec{a} + n_b\vec{b} + n_c\vec{c}|}$$

$$=-3.40234$$

同じように $|n_a + n_b + n_c| = 3$ の格子の分を足し合わせるなどを繰り返すと

$$V_3 = -0.44209, V_4 = -0.45100, V_5 = -0.45575, V_6 = -0.45838, V_7 = -0.45997,$$

$$V_8 = -0.46101, V_9 = -0.46174, V_{10} = -0.46226, \dots$$

となります。

単純な和で求めた結果と、エバルト法で計算した結果を下の表に示します。

| $\max\{ n_a + n_b + n_c \}$ または $\max\{ h + k + l \}$ | 単純な 格子和 | Ewald 法 | | |
|---|------------|----------|----------|----------|
| | | 逆空間での和 | 実空間での和 | 合計 |
| 0 | -1.1547 | 0 | -2.03458 | -2.03458 |
| 1 | -0.42787 | 0.165065 | -2.06524 | -1.90017 |
| 2 | -0.36509 | 0.165065 | -2.16582 | -2.00075 |
| 3 | -0.442089 | 0.165202 | -2.20051 | -2.0353 |
| 4 | -0.451003 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 5 | -0.455754 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 6 | -0.458376 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 7 | -0.459969 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 8 | -0.461014 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 9 | -0.461737 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 10 | -0.462259 | 0.165202 | -2.20056 | -2.03536 |
| 11 | -0.462648 | | | |
| 12 | -0.462946 | | | |
| 13 | -0.463179 | | | |
| 14 | -0.463366 | | | |
| 15 | -0.463517 | | | |
| 16 | -0.463641 | | | |

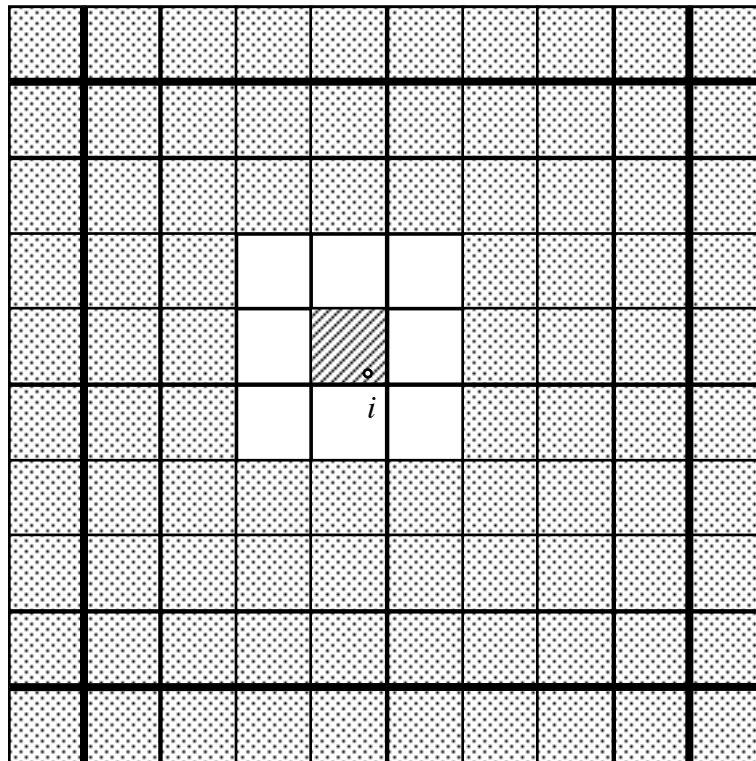
NaCl 型の構造では普通の計算の方法でもマードルグ・エネルギーを計算できたのですが、CsCl 型の構造ではエバルト法を使わないと近似的な値すら求められないことがわかります。

実は NaCl 型の単位構造は八重極モーメントまでゼロであるという特殊な構造なので、たまたま普通の計算方法（単純な格子和）でもうまく行ったのです。CsCl 型の構造は四重極モーメントまではゼロですが、八重極モーメントがゼロでない値を取る所以格子和の収束の速さに大きな違いが現れます。普通の物質は NaCl 型構造のように特殊な構造をとりませんから、エバルト法は 3 次元の物質でクーロン相互作用を計算するために必須なものだといえます。

6-3 セル多重極子展開法 Greengard-Rokhlin method

セル多重極子展開法は基本セルの中の原子の数が多いときに、基本セル内での原子間ポテンシャルを評価するために有効な方法だと言われています。

この方法では、まず基本セルを下図に示すように小さいセルに分割します。下図で太い線で区切られているのが周期的境界条件を満たす基本セルであり、細い線で区切られているのが多重極子展開のためにさらに細かく区切ったセルを意味します。



原子 i が斜線部のセルにいるとして、原子 i に作用する力を、白い箱の隣接セルにある原子からの直接相互作用と、ドットをつけた部分にある原子からの多重極展開の項に分けて考えます。

$$V(\vec{r}_i) = \sum_{j \in \text{near}} q_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-p} + \sum_{A \in \text{far}} V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$$

ここで \vec{r}_i は原子 i の座標, \vec{r}_A はセル A の中心の座標です。また, $V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$ は以下の式で与えられます。

$$V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = \frac{Z_A}{R^p} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} R_{\alpha}}{R^{p+2}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q_{\alpha\beta} R_{\alpha} R_{\beta}}{R^{p+4}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \frac{O_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha} R_{\beta} R_{\gamma}}{R^{p+6}} + \dots$$

ここで, α, β, γ は x, y, z 成分を表し, $Z, \mu_{\alpha}, Q_{\alpha\beta}, O_{\alpha\beta\gamma}$ はそれぞれ電荷, 双極子モーメント, 四重極子 quadrupole モーメント, 八重極子 octupole モーメントです。グリーンガードとロックリン Greengard-Rokhlin はセルをグループ化してより大きなセルに統合して, これを階層的に行うことにより計算時間を大幅に減らせることを示しました。ディング (Ding) らは, この方法を高分子系に適用した結果を示しています。以下ではその計算のしかた, アルゴリズムについて説明します。

かりに百万の原子あるとします。すべての原子をおさめることができる立方体の箱を考えます (どんな形でも良いのですが便宜上立方体とします)。箱を小さいセルに分割し, それを表現するのに電荷, 双極子モーメント, 四重極子モーメントを使います。

(a) 空間を均一なセルに分解する。

すべての原子を含む箱を M 個の等しいサイズの立方体のセルに分割します。

| | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_n | C_n | C_n | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_n | C_0 | C_n | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_n | C_n | C_n | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f |
| C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f | C_f |

(b) それぞれのセルの多重極子モーメントを計算します。

それぞれのセルが外にある原子とどのような相互作用をするかは多重極子展開:

$$V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = \frac{Z_A}{R^p} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} R_{\alpha}}{R^{p+2}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q_{\alpha\beta} R_{\alpha} R_{\beta}}{R^{p+4}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \frac{O_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha} R_{\beta} R_{\gamma}}{R^{p+6}} + \dots$$

で表されます。ただし, $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_A$ とし, \vec{r}_A はセル A の中心の位置, \vec{r} はセルの外の任意の観測者の位置です。 $\alpha = x, y, z, \beta = x, y, z, \gamma = x, y, z$ などとします。

モーメントは低次のものから電荷 charge $Z = \sum_i q_i$, 双極子 dipole $\mu_{\alpha} = p \sum_i q_i r_{i\alpha}$, 四

重極子 quadrupole

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{p}{2} \sum_i q_i \left[(p+2) r_{i\alpha} r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2 \right],$$

八重極子 octopole

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \frac{p(p+2)}{6} \sum_i \left[(p+4) r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} - (r_{i\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta} \delta_{\gamma\alpha} + r_{i\gamma} \delta_{\alpha\beta}) r_i^2 \right]$$

などです。ここで $r_{i\alpha}$ はセル A の中心を基準とした原子 i の位置ベクトルの α 成分です。

(c) 相互作用の近接場と遠隔場への分け。

多重極子展開は、 d をセルのサイズとすると、要するに d/R についての級数展開です。セルどうしの間（セル-セル）やセルと原子の間（セル-原子）の相互作用は、間隔が少なくともセルの一単位分離れていれば、つまり $d/R < 1/2$ である限りは多重極子展開を用いて計算することができます。そこで、各セル（例えば Fig. 2(b) のセル C_0 ）に対して全てのセルを2つのクラス：「(1) 26 個の隣接セル (Fig. 2(b) の C_n) と自分自身を含む 27 個の近接セル」と「(2) 他のすべてを含む遠隔セル」とに分けます。

セル C_0 中の原子 i について考えてみましょう。遠隔セルに含まれるすべての原子との相互作用は多重極子展開を通じて計算します。以下この相互作用を遠隔場と呼ぶことにします。27 個の近接セル中の原子との相互作用は近過ぎるので多重極子展開によって計算することはできません。そこで、これらの相互作用は直接一組ずつ計算します。幸運なことにこれらの 27 個の近接セルにいる原子の数は少ない ($27N/M$) ものです。これらの相互作用を以下では近接場と呼ぶことにします。ポテンシャルは以下のように分解されます。

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_i) &= V_{\text{far}}(\vec{r}_i) + V_{\text{near}}(\vec{r}_i) \\ &= \sum_{A \in \text{far}} V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) + \sum_{j \in \text{near}} q_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-p} \end{aligned} \quad (\text{D3})$$

A についての和はすべての遠隔セル (Fig. 2(b) の C_f) についてとります。

(d) 多重極子場の Taylor 係数への変換

平均的にはセル C_0 中には N/M 原子があります。 $V_{\text{far}}(\vec{r}_i)$ を計算するためにすべての遠隔セル C_f にわたって各原子 i について和を取ることを繰り返す代わりに、Taylor 展開を使うことにします。セル C_0 中にある原子は遠隔セルから見ればお互い近い位置にあり、 C_0 内の原子の位置を動かしたとしても遠くのセルからの相互作用はほんの少ししか変化しません。そこで、 $V_{\text{far}}(\vec{r})$ を C_0 の中心の周りの局所的な Taylor 展開であらわすことにします。

$$\begin{aligned} \sum_A V_A^{pole}(\vec{r} - \vec{r}_A) &= V^{(0)} + \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{(1)} r_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta}^{(2)} r_{\alpha} r_{\beta} + \dots \\ &\equiv V^T(\vec{r}) \end{aligned} \quad (D4)$$

ここで原子位置 \vec{r} もセル位置 \vec{r}_A もセル C_0 の中心を原点とするものとします。このような方法によれば、Taylor 展開係数 $V^{(0)}$, $V_{\alpha}^{(1)}$, $V_{\alpha\beta}^{(2)}$, \dots を一度だけ計算すれば、 C_0 セルの中の N/M 個の原子のそれぞれの受けるポテンシャルを簡単に評価できます。

Taylor 係数はそれぞれの多重極子項を \vec{r} で展開することによって計算できます。例えば、電荷項は

$$\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{r}_A|^p} = \frac{Z}{r_A^p} + \frac{pZ}{r_A^{p+2}}(\vec{r}_A \cdot \vec{r}) + \frac{pZ}{2r_A^{p+4}} \left[(p+2)(\vec{r} \cdot \vec{r}_A)^2 - r_A^2 r^2 \right] + \dots$$

のように展開されますし、双極子項は

$$\frac{\vec{\mu} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_A)}{|\vec{r} - \vec{r}_A|^{p+2}} = -\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A}{r_A^{p+2}} + \left[\frac{\vec{\mu}}{r_A^{p+2}} - \frac{(p+2)(\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A)\vec{r}_A}{r_A^{p+4}} \right] \cdot \vec{r} + \dots$$

のように展開されます。また $V^{(0)}$ はすべての定数項の和、つまり

$$V^{(0)} = \frac{Z}{r_A^p} - \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A}{r_A^{p+2}} + \dots$$

であり、 $V^{(1)}$ は \vec{r} の線形係数の和、つまり

$$V_{\alpha}^{(1)} = \frac{pZ}{r_A^{p+2}} r_{A\alpha} + \left[\frac{\mu_{\alpha}}{r_A^{p+2}} - \frac{(p+2)(\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A)r_{A\alpha}}{r_A^{p+4}} \right] + \dots$$

などとなります。これをすべての遠隔セルに対して繰り返します。このようにして $V_{C_0}^T(\vec{r})$ は式 (D3) で計算される 27 個の近接セル以外のすべてのセルによる相互作用を含むものになります。Taylor 級数の微分により力、Hessian などが得られます。これで多重極子法の簡略版が完成します。

この方法に必要なメモリはたいしたものではありません。多重極子、Taylor 係数、セル指数を保存するために必要なメモリは $104M + 8N$ bytes (M はセルの数) です (注) [注] ひとつの実数値を保存するのに 4 bytes, 整数値を保存するのに 2 bytes と見ているらしい。多重極子を八重極子まで考慮するとして、電荷 $4 \times 1 = 4$ bytes, 双極子 $4 \times 3 = 12$ bytes, 四重極子 $4 \times 6 = 24$ bytes, 八重極子 $4 \times 10 = 40$ bytes であり、ここまでに必要なバイト数はセルあたり 80 bytes である。Taylor 係数については、定数項 $4 \times 1 = 4$ bytes, 1 次係数 $4 \times 3 = 12$ bytes, 2 次係数 $4 \times 6 = 24$ bytes まで加えればセルあたり 40 bytes だと思われる。

以下多重極子がいくつのパラメータで定義されるかを示す。

まず、双極子は 3 つの要素 μ_x, μ_y, μ_z で定義される。

四重極子の定義

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{p}{2} \sum_i q_i \left[(p+2)r_{i\alpha}r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2 \right]$$

から

$$Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$$

の関係があり，四重極子の独立な要素は $Q_{xx}, Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yy}, Q_{yz}, Q_{zz}$ の 6 個である。

八重極子の定義

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \frac{p(p+2)}{6} \sum_i \left[(p+4)r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma} - (r_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta}\delta_{\gamma\alpha} + r_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta})r_i^2 \right]$$

から

$$O_{\alpha\beta\gamma} = O_{\alpha\gamma\beta} = O_{\beta\alpha\gamma} = O_{\beta\gamma\alpha} = O_{\gamma\beta\alpha} = O_{\gamma\alpha\beta}$$

の関係があり，八重極子の独立な要素は $O_{xxx}, O_{xxy}, O_{xxz}, O_{xyy}, O_{xyz}, O_{xzz}, O_{yyy}, O_{yyz}, O_{yzz}, O_{zzz}$ の 10 個である。ここまでであわせて 20 パラメータであり，4 バイト実数を使うなら 80 bytes になる。

Taylor 係数は

$$V^{(0)} = (V)_{\vec{r}=0}, V_{\alpha}^{(1)} = \left(\frac{\partial V}{\partial r_{\alpha}} \right)_{\vec{r}=0}, V_{\alpha\beta}^{(2)} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\beta}} \right)_{\vec{r}=0}$$

で定義されるので，10 パラメータで 40 bytes 必要だとみるのが自然ではないだろうか？

さらに，座標と電荷，力に $28N$ bytes のメモリを加えて， $M \equiv N/4$ （最適な選択）を仮定すれば，全メモリは $\sim 60N$ bytes です。

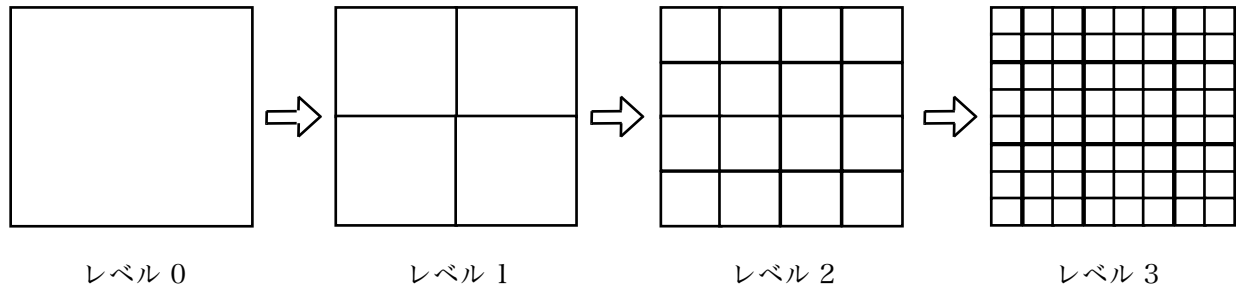
シミュレーションにおいて多くの分子システムは立方体的ではなくて，むしろ球形に近い形状を持っています。このことは，立方体のスペースの中で多くのセルが空であることを意味します。密度のゆらぎも加えて，われわれが計算したシステムでは典型的には 25% のセルが空でした。しかしながら，このことは計算時間の無駄遣いにはなりません。というのは各セルにカウント数を持たせて，コンピュータプログラムはこのカウント数をチェックして空だったらスキップするからです。コンピュータで必要なすべてのメモリのうちで空セルのためのメモリはおよそ 10% くらいです。代替策としてはフレキシブルなメモリ割当法を使うことも考えられますが，この方法は一連の流れに従うような計算方法を邪魔することになるでしょうから，このアルゴリズムの効率を幾分下げることになるでしょう。

この単純なアルゴリズムの特に有利な点は，テイラー展開で表される遠隔場はダイナミクスあるいは最小化の間にほんの少ししか変化しないということです。したがって，動的なかなりの数の時間ステップの間（たとえば 100 ステップの間）同じ Taylor 係数を（アップデートすることなしに）使い続けることができます。われわれはポリマーについての計算の際にこのようなアプローチを試してみたのですが，Taylor 係数を 100 ステップごとにアップデートすることにしてしまっても，毎回アップデートする場合に比べて実

質的に力の誤差は変わらない（たとえば力の平均誤差が 0.38% から 0.40% になるだけ）ということがわかりました。

最小のセルの中には、平均4個の原子が入るようにレベルの最大値 L を決定します。最小のセルの数は $M=8^L$ で与えられます。一方、基本セル中の原子数を N とすれば $M=N/4$ ですから、 L は次式から求められます。

$$L = \log_8 \frac{N}{4}$$



(2) 各最小セル A の多重極モーメントを計算する

$$Z_A = \sum_i q_i$$

$$\mu_\alpha = p \sum_i q_i r_{i\alpha}$$

$$Q_{\alpha\beta} = p \sum_i q_i \left[(p+2) r_{i\alpha} r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2 \right] / 2$$

$$O_{\alpha\beta\gamma} = p(p+2) \sum_i q_i \left[(p+4) r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} - (r_{i\alpha} \delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta} \delta_{\alpha\gamma} + r_{i\gamma} \delta_{\alpha\beta}) r_i^2 \right] / 6$$

ここで $\vec{r}_i = \begin{pmatrix} r_{ix} \\ r_{iy} \\ r_{iz} \end{pmatrix}$ は各最小セルの中心を原点とする原子の座標である。

(3) 各レベルでの各セルの多重極子モーメントを計算する

低次レベルのセルは八つの子セルを持っています。したがって、八つの子セルの多重極モーメントを加え合わせることで親セルのモーメントを求めることができます。

$$Z^{(l-1)} = \sum_{k=1}^8 \sum_i q_{ik} = \sum_{k=1}^8 Z_k^{(l)}$$

$$\mu_{\alpha}^{(l-1)} = \sum_{k=1}^8 \sum_i q_{ik} (r_{ik\alpha} + R_{k\alpha}) = \sum_{k=1}^8 [\mu_{k\alpha}^{(l)} + Z_k^{(l)} R_{k\alpha}]$$

$$Q_{\alpha\beta}^{(l-1)} = \sum_{k=1}^8 [Q_{k\alpha\beta}^{(l)} - \mu_{k\alpha}^{(l)} R_{k\beta} + Z_k^{(l)} R_{k\alpha} R_{k\beta}]$$

(4) テーラー展開の係数を計算する。

多重極子が作る場は、各レベルのセル内で緩やかに変化します。したがって、これを局所的なテーラー展開で近似することが可能です。

$$\sum_A V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = V^{(0)} + \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{(1)} r_{i\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta}^{(2)} r_{i\alpha} r_{i\beta} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} V_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} r_{i\alpha} r_{i\beta} r_{i\gamma} + \dots$$

テーラー展開の係数： $V^{(0)}$, $V_{\alpha}^{(1)}$, $V_{\alpha\beta}^{(2)}$, $V_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ を求めるには、

$$V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = \frac{Z_A}{R^p} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} R_{\alpha}}{R^{p+2}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q_{\alpha\beta} R_{\alpha} R_{\beta}}{R^{p+4}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \frac{O_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha} R_{\beta} R_{\gamma}}{R^{p+6}} + \dots$$

ただし、 $\vec{R} = \vec{r}_i - \vec{r}_A$

の各項を $r_{i\alpha}$ について展開します。

$$\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|^p} = \frac{Z_A}{r_A^p} + \frac{pZ_A}{r_A^{p+2}} (\vec{r}_A \cdot \vec{r}_i) + \frac{pZ_A}{2r_A^{p+4}} [(p+2)(\vec{r}_i \cdot \vec{r}_A)^2 - r_A^2 r_i^2] + \dots$$

$$\frac{\vec{\mu} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_A)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|^{p+2}} = -\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A}{r_A^{p+2}} + \left[\frac{\vec{\mu}}{r_A^{p+2}} - \frac{(p+2)(\vec{\mu} \cdot \vec{r}_A) \vec{r}_A}{r_A^{p+4}} \right] \cdot \vec{r}_i + \dots$$

各項の展開結果を $r_{i\alpha}$ のべき乗についてまとめて、 $V^{(0)}$, $V_{\alpha}^{(1)}$, $V_{\alpha\beta}^{(2)}$, $V_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}$ が得られます。