

7-5 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、まず基本セルを図 7.5.1 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、細か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するとします。

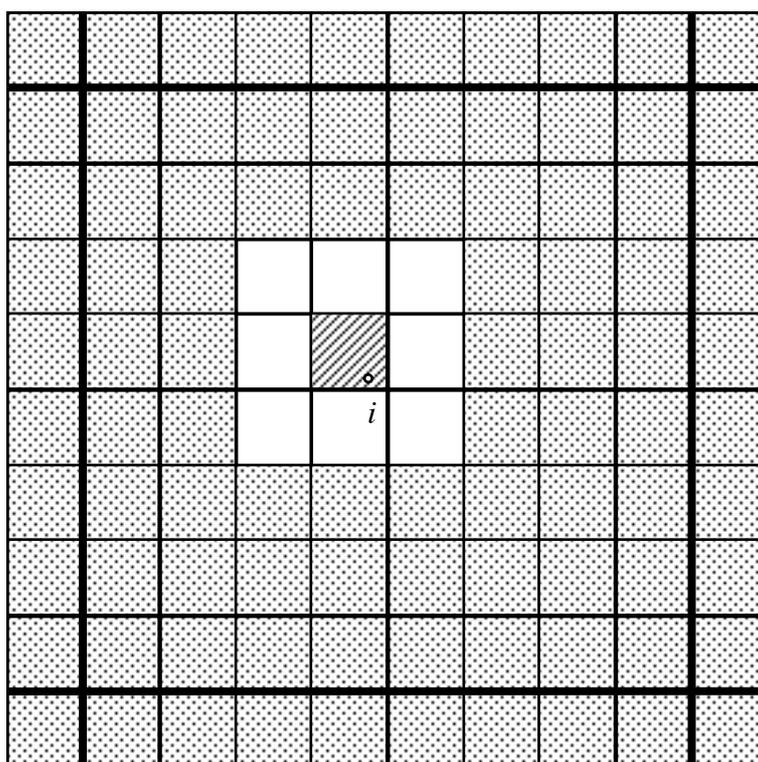


図 7.5.1 セル多重極子展開法における単位格子の分割

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。

$$V(\vec{r}_i) = \sum_{j \in \text{near}} q_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-p} + \sum_{A \in \text{far}} V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) \quad (7.5.1)$$

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、 $V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A)$ は以下の式で与えられます。

$$V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = \frac{Z_A}{R^p} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} R_{\alpha}}{R^{p+2}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q_{\alpha\beta} R_{\alpha} R_{\beta}}{R^{p+4}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \frac{O_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha} R_{\beta} R_{\gamma}}{R^{p+6}} + \dots \quad (7.5.2)$$

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_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							

図 7.5.2 細分化したセルの模式図。 C_0 はターゲット原子を含むセル、 C_n は隣接セル、 C_f は遠隔セルを意味する。

(b) それぞれのセルの多重極子モーメントを計算する。

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：

$$V_A^{pole}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) = \frac{Z_A}{R^p} + \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha} R_{\alpha}}{R^{p+2}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Q_{\alpha\beta} R_{\alpha} R_{\beta}}{R^{p+4}} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \frac{O_{\alpha\beta\gamma} R_{\alpha} R_{\beta} R_{\gamma}}{R^{p+6}} + \dots \quad (7.5.3)$$

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

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{p}{2} \sum_i q_i [(p+2)r_{i\alpha}r_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2], \quad (7.5.4)$$

八重極子 octopole

$$O_{\alpha\beta\gamma} = \frac{p(p+2)}{6} \sum_i [(p+4)r_{i\alpha}r_{i\beta}r_{i\gamma} - (r_{i\alpha}\delta_{\beta\gamma} + r_{i\beta}\delta_{\gamma\alpha} + r_{i\gamma}\delta_{\alpha\beta})r_i^2] \quad (7.5.5)$$

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区分け。

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. 7.5.2 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. 7.5.2 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。

$$\begin{aligned} V(\vec{r}_i) &= V_{\text{far}}(\vec{r}_i) + V_{\text{near}}(\vec{r}_i) \\ &= \sum_{A \in \text{far}} V_A^{\text{pole}}(\vec{r}_i - \vec{r}_A) + \sum_{j \in \text{near}} q_j |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{-p} \end{aligned} \quad (7.5.6)$$

A についての和はすべての遠隔セル（Fig. 7.5.2 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。

$$\begin{aligned} \sum_A V_A^{pole}(\vec{r}-\vec{r}_A) &= V^{(0)} + \sum_{\alpha} V_{\alpha}^{(1)} r_{\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} V_{\alpha\beta}^{(2)} r_{\alpha} r_{\beta} + \dots \\ &\equiv V^T(\vec{r}) \end{aligned} \quad (7.5.7)$$

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

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

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 (7.5.6) 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、ヘシアン 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：

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

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：

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

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。

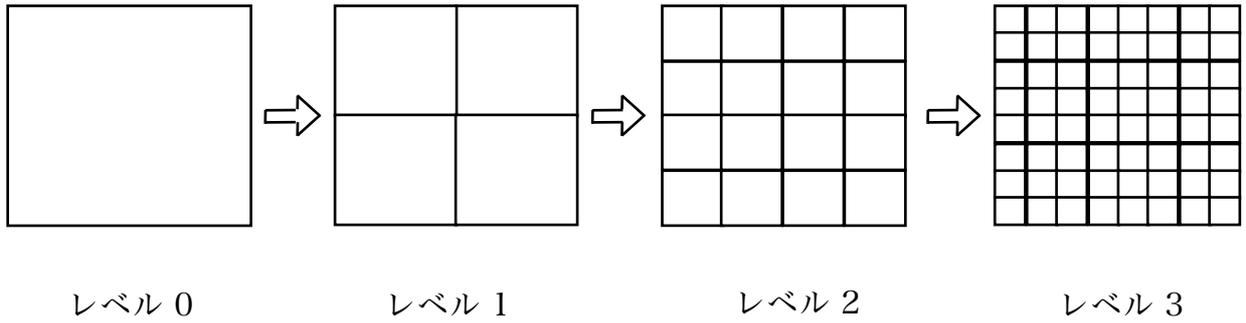
シミュレーションにおいて多くの分子システムは立方体的ではなくて、むしろ球形に近い形状を持っています。このことは、立方体のスペースの中で多くのセルが空であることを意味します。密度のゆらぎも加えて、われわれが計算したシステムでは典型的には25%のセルが空でした。しかしながら、このことは計算時間の無駄遣いにはなりません。というのは各セルにカウント数を持たせて、コンピュータプログラムはこのカウント数をチェックして空だったらスキップするからです。コンピュータで必要なすべてのメモリのうちで空セルのためのメモリはおよそ10%くらいです。代替策としてはフレキシブルなメモリ割当法を使うことも考えられますが、この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

$$Z_A = \sum_i q_i$$

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

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

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

$$\vec{r}_i = \begin{pmatrix} r_{ix} \\ r_{iy} \\ r_{iz} \end{pmatrix}$$

ここで \vec{r}_i 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。

多重極子を作る場合は、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 $r_{i\alpha}$ のベキ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。