

Gauss 型基底関数を用いた量子化学計算における高速多重極展開法

(東大生研*) 井原直樹*, 佐藤文俊*

概要

タンパク質のような大規模分子の量子化学計算では、クーロン相互作用の計算に膨大な時間を要する。この問題を解決する1つの手法として、高速多重極展開法(FMM)を量子化学計算に応用する試みがなされてきた。Gauss 型基底関数を用いた量子化学計算では、広がりを持った原子軌道間のクーロン相互作用を計算する必要があるのだが、十分遠く離れた2つの原子軌道間の相互作用は、半古典的な2粒子間の相互作用に置き換えることができる。本研究では、この性質を積極的に利用することにより、従来の古典 FMM の計算方法にわずかな変更を加えるだけで、量子化学計算のクーロン項を高速高精度に計算できることを示す。

理論

FMM を用いて電子間クーロン相互作用の計算を行う場合、McMurchie-Davidson の手法 [1]を用いると便利である。このとき、カーテシアン・ガウス型関数(CGTF)の積をエルミート・ガウス型関数(HGTF)で展開することが可能である [1]。また、HGTF の2電子積分はBoys の関数 $F^{(0)}(t)$ の微分を用いて書き表すことが可能である。更に $t = \theta|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|^2$ が十分大きい時には、エラー関数の性質により以下の極限が成り立つ。

$$\langle \Lambda_{[p]} | \hat{V}_{ee} | \Lambda_{[q]} \rangle = \partial_{[p]} \partial_{[q]} \sqrt{\frac{\theta}{4\pi}} F^{(0)}(t) \Rightarrow \partial_{[p]} \partial_{[q]} \frac{1}{|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|}. \quad (\text{式 1})$$

この極限の妥当性については、[2]で詳しく調べられている。(式1)の極限は、HGTF をディラックのデルタ関数の微分と見なして積分を実行する事により得られる結果と等価である。以下ではこの極限を半古典極限と呼ぶことにする。(式1)において $l_p = p_x + p_y + p_z = 0$ のとき、即ち S 波のみからなるとき、通常の古典クーロン相互作用と一致するので、Greengard らによる FMM の手法[3]を適用することが可能になる。 $l_p \neq 0$ の時にも同様に多重極展開を適用することが可能であり、2電子積分は以下のように書ける。

$$\partial_{[p]} \partial_{[q]} \frac{1}{|\mathbf{P} - \mathbf{Q}|} \Rightarrow \sum_{lm} \partial_{[p]} \bar{R}_l^m(\mathbf{P} - \mathbf{O}) \sum_{jk} (-1)^l S_{l+j}^{m+k}(\mathbf{O} - \mathbf{O}') \partial_{[q]} \bar{R}_j^k(\mathbf{Q} - \mathbf{O}'). \quad (\text{式 2})$$

ここで $R_l^m(r)$ と $S_l^m(r)$ は、それぞれ原点正則と原点特異な調和関数である。(式2)の多重極展開に現れる無限和は、実際の計算においては有限項で打ち切る。本手法では、半古典極限における多重極モーメントを次のように定義する。

$$M_l^m(\mathbf{O}) = \sum_{p \in O} \sum_{[p]} \rho_{[p]} \partial_{[p]} \bar{R}_l^m(\mathbf{P} - \mathbf{O}). \quad (\text{式 3})$$

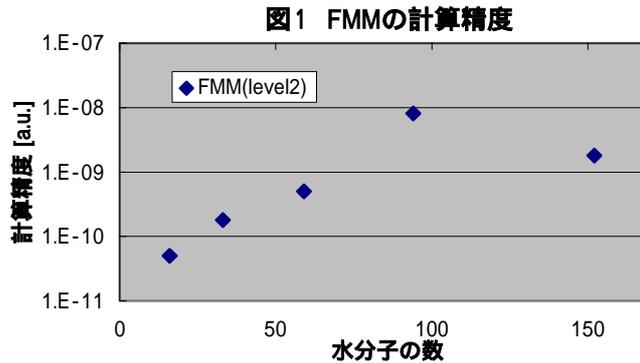
(式 3)の多重極モーメントを計算した後、FMM の 3 つの平行移動の式を適用することにより局所場 $L_l^m(\mathbf{O})$ を得ることができる。最終的に、クーロンポテンシャルは以下で与えられる。

$$J_{[p]}^{FF} = \sum_{q \in FF(p)} \rho_{[q]} \langle \Lambda_{[p]} | \hat{V}_{ee} | \Lambda_{[q]} \rangle = \sum_{lm} \partial_{[p]} \bar{R}_l^m(\mathbf{P} - \mathbf{O}) L_l^m(\mathbf{O}). \quad (\text{式 4})$$

(式 3)と(式 4)に現れる $R_l^m(\mathbf{r})$ の微分は、漸化式を解く事により得られる。

結果

本手法の有効性を確認するために、水分子系(16, 33, 59, 94, 152 個)についてクーロンエネルギーの計算を行った。Gauss 型基底関数系は O に対しては(621/41)、H に対しては(41)を使用し、電子密度は HF 計算により得られたものを用いた。本研究では rotation-based FMM[4]を採用し、8 分木分割は 64 分割(レベル 2)、多重極展開のカットオフは 15、well separation は 2 とした。図 1 が示すように、本手法におけるクーロン相互作用エネルギーの計算誤差は 10^{-8} 以下であり、量子化学計算においても FMM が有効な手法である事がわかった。



本手法は古典 FMM の自然な拡張になっているため、従来からの FMM に対する様々な改良法を容易に取り入れることが可能である。また、本手法を用いれば電子間クーロン相互作用だけではなく、原子核などの点電荷とのクーロン相互作用もまとめて扱えるという利点がある。

謝辞

本研究は文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発プログラム「戦略的革新シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトにおいて実施された。

参考文献

- [1] Larry E. McMurchie and Ernest R. Davidson, J. Comp. Phys. **26**, 218 (1978).
- [2] Konstantin N. Kudin and Gustavo E. Scuseria, J. Chem. Phys. **111**, 2351 (1999).
- [3] L. Greengard and V. Rokhlin, J. Comp. Chem. **73**, 325 (1987).
- [4] Cheol Ho Choi, Klaus Ruedenberg and Mark S. Gordon, J. Comp. Chem. **22**, 1484 (2001).