

4P-099

## 球面グリッドの回転による多中心数値積分の精度向上

(東大生研) 松田潤一, 平野敏行, 佐藤文俊

### A Improvement of Multicenter Integration with Rotated Spherical Grids

(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Junichi Matsuda, Toshiyuki Hirano, Fumitoshi Sato

#### 【序】

密度汎関数 (DF) 計算で振動数を求めるには全エネルギーで 0.01~0.1kcal/mol の精度が必要となるが、交換相関 (XC) 項は、通常、数値積分で計算され、その精度が問題となる。タンパク質などの大規模生体分子の DF 計算では、XC 項の計算が計算時間の大部分を占めるため、要求精度をなるべく少ないグリッド点数で達成するのが望ましい。今回我々は、空間分割の weighting function と球面積分グリッドとの関係に着目し、グリッド点数を増やすことなく球面グリッドの回転操作によって精度を向上させる方法を考案した。その内容と評価結果について報告する。

#### 【空間分割と球面積分】

全空間積分である多中心積分は各原子を中心とする単中心積分へと展開され、単中心積分は、空間分割、動径積分、球面積分、を実現するグリッドを用いて計算される。

$$I_A = \iint w_A(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) dr d\Omega = \sum^{N_r} w_r \sum^{N_n} w_A(\mathbf{r}) F(\mathbf{r}) w_\Omega - \delta_A \quad (1)$$

(1)において  $F(\mathbf{r}) = 1$  としたときの球面積分は

$$\int w_A(\mathbf{r}) d\Omega = \sum^{N_n} w_A(\mathbf{r}) w_\Omega - \delta \quad (2)$$

となる。(2)は空間分割の weighting function である  $w_A$  の球面積分であり、誤差  $\delta$  には動径積分や  $F(\mathbf{r})$  に起因する誤差は含まれない。数値計算における実際の  $\delta$  をみるため、単純な 2 原子分子モデルを考える。球面グリッドを角度  $\theta, \varphi$  で回転したときの  $\delta$  の様子を図 1 に示す。ここでは標準的に使われている Becke の空間分割と Lebedev の球面グリッドを用いている。結合方向にグリッド点があるときに  $\delta$  は極大値をとる。また、白い部分は  $\delta = 0$  となる角度である。つまり空間分割に対する球面グリッドの配置角は精度に影響する。次にその誤差の大きさについて考える。 $|\delta|$  の最大値は約  $3e-7$  であり、このとき (2) の真値に対する精度は有効桁数 7 桁程度となる。これは窒素分子において同じ球面グリッドを用いて電子数を計算した時の精度に近い。つまり被積分関数を  $w_A$  とする球面積分において、すでに誤差は全体誤差の上限付近に達している。

#### 【グリッドの回転方法】

本研究において考案した精度向上の方法について説明する。単中心積分における各層での球面グリッドを回転させることで (2) の  $\delta$  を小さくし、これに伴って (1) の  $\delta_A$  が減少することを狙う。(1) の被積分関数は  $w_A(\mathbf{r}) F(\mathbf{r})$  なので、必ずしも  $\delta$  が小さくなるとは限らないが、 $\delta_A$  における  $w_A$  の

影響が $F(\mathbf{r})$ よりも十分大きければ、精度の向上が期待できる。回転角の決定には(2)の真値が必要となるが、多原子分子ではこれを求めることが難しいため、代わりに $N_\Omega = 5810$ の球面グリッドでの計算値を用いる。すべての球面グリッドについて、適当な初期角度からニュートン法によって回転角 $\theta, \varphi$ を求め、あらたな角度を決定する。局所解に達した場合は新たな初期角度からこれを繰り返す。

### 【評価結果】

(1)において $F(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ とし、分子の持つ電子数 $\sum_A I_A$ を計算して、その精度を評価した。本方式を適用した場合と、全球面グリッドを一律で回転させた場合の最悪値とを比較した。表1に結果の一部を示す。表中の数値は、 $\text{Acc} = -\log_{10}(|\sum \delta_A| / \sum I_A)$ であり、精度の桁数を一般化したものである。アミノ酸1残基において常に1桁程度の精度向上がみられた。参考として図2に、Glyの計算において全球面グリッドを一律で回転させた場合の誤差分布を示す。本方式の適用によって、分布中央付近の高い精度が得られたことがわかる。

本方式は統計的に積分精度の向上を期待するものであり、実際の運用で常に効果が得られるかについて更に多くの評価を行う必要がある。原理と方法の詳細、および他のアミノ酸や規模の大きな生体分子での評価結果を当日発表する。

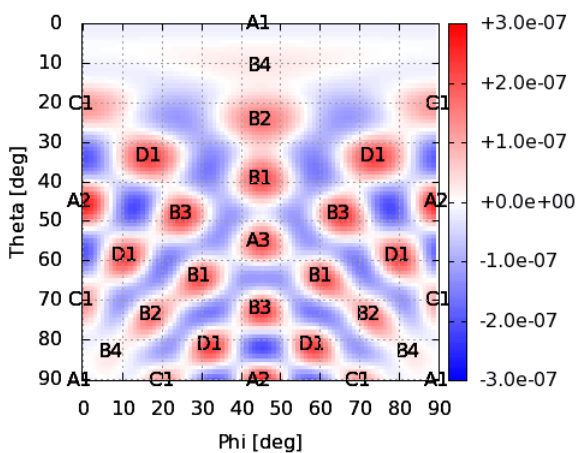


図1：球面グリッドの回転に対する $\sum w_A w_\Omega$ の誤差 $\delta$

原子配置：(0, 0, 0) (1, 0, 0). 空間積分：Beckeの方法.

球面積分：Lebedev グリッド  $N_\Omega = 194$ , 半径=1.3

図中の文字は結合方向におけるグリッド点を示す

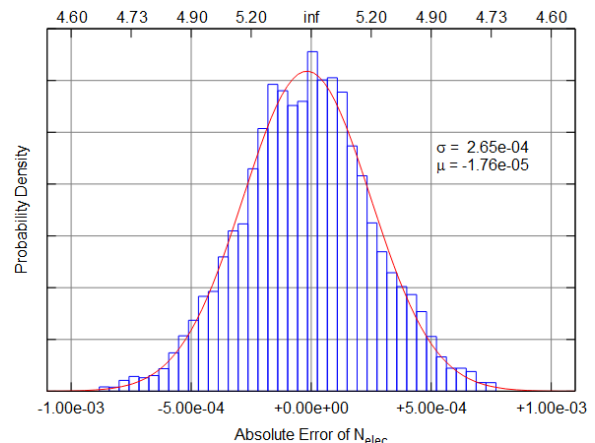


図2：球面グリッドを一律回転したときの

誤差の分布(Gly)

上辺の数値は対応するAccの値. 線および $\sigma, \mu$ の値は正規分布フィッティングの結果.

表1：電子数計算での精度Accの比較

	Gly	Ile	Val	Glu	Gln
this work	6.00	5.64	5.79	5.85	5.36
worst	4.66	4.28	4.36	4.54	4.52