

## 分子軌道の時間発展を考慮した AIMD シミュレーションの高速化

渥美照夫、中井浩巳

早稲田大学理工学部化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】*Ab initio* molecular dynamics (AIMD)シミュレーションとは、*ab initio* 分子軌道(MO)計算によって得られるポテンシャルを用いて、分子動力学(MD)計算を行うことで、原子核の座標を時間発展させる方法である。そのため結合の生成・開裂を伴う化学反応ダイナミクスを取り扱うことが可能な一方、毎ステップ繰り返される MO 計算、特に self consistent field(SCF)計算のためにコストが高いという特徴を持つ。本研究では、原子核の座標とともに MO も時間発展していると考え、AIMD シミュレーションにおける SCF 計算を高速化するための新しい手法を提案する。

【理論】通常の MO 計算では、SCF 法による反復計算により、初期値の MO( $C_{ini}$ )から収束 MO( $C_{conv}$ )を得る。ここで  $C_{ini}$ ,  $C_{conv}$  によるそれぞれのポテンシャルエネルギーの差を  $\Delta E$  とし、収束するにかかった SCF 計算の回数を  $N_{SCF}$  とする。一般に  $\Delta E$  の値が小さい  $C_{ini}$  ほど  $N_{SCF}$  が減り、SCF 計算にかかる時間が減少する。従来の AIMD シミュレーションでは  $C_{ini}$  として、経験的もしくは半経験的な方法で得られた MO(EMP-MO)や、直前のステップの収束 MO(PRE-MO)が用いられてきた。

本研究では、これまで用いられていなかった過去の数ステップの  $C_{conv}$  から  $C_{ini}$  を予測する方法を開発した。具体的には、 $n$  ステップ目の  $C_{ini}^{(n)}$  を、過去の  $m$  ステップ分の収束 MO( $C_{conv}^{(n-1)}, \dots, C_{conv}^{(n-m)}$ )を用いた Lagrange 補間多項式より求めた(LI-MO)。

$$C_{ini}^{(n)} = L[C_{conv}^{(n-1)}, C_{conv}^{(n-2)}, C_{conv}^{(n-3)}, \dots, C_{conv}^{(n-m)}] \quad (1)$$

LI-MO では、構造変化に伴う MO 間の混合および交差が起こると、 $m$  ステップの MO の間の対応が悪くなり、結果として適切な  $C_{ini}^{(n)}$  が求められないと予想される。そこで MO 間の混合・交差を表現する変換行列  $T$  を導入し、

$$C_{ini}^{(n-1)} T^{(n-1)} = C_{conv}^{(n-1)} \quad (2)$$

式(1)に反映させることで MO を対応させ、 $C_{ini}^{(n)}$  を見積る方法(LI-MMO)も検討した。

$$C_{ini}^{(n)} = L[C_{conv}^{(n-1)} T^{(n-1)}, C_{conv}^{(n-2)} T^{(n-2)}, C_{conv}^{(n-3)} T^{(n-3)} T^{(n-2)}, \dots, C_{conv}^{(n-m)} T^{(n-m+1)} T^{(n-m+2)} \dots T^{(n-1)}] \quad (3)$$

【結果・考察】Fig. 1 に、 $CH_3OH$  分子の AIMD シミュレーションに 4 つの方法(EMP-MO, PRE-MO, LI-MO, LI-MMO)を適用した結果を示す。(a)は  $\Delta E$ 、(b)は  $N_{SCF}$  の時間変化であり、 $\langle \Delta E \rangle$ 、 $\langle N_{SCF} \rangle$  はそれぞれの平均値である。AIMD シミュレーションの計算条件として、MO 計算には HF/D95V(Gaussian98)を、MD 計算には velocity Verlet 法を用い、時間刻みを 0.1fs とした。EMP-MO、PRE-MO と比べて、 $\langle \Delta E \rangle$ 、 $\langle N_{SCF} \rangle$  とともに LI-MO、LI-MMO のほうが小さな値となっており高精度な初期値を与えている。また、LI-MO と LI-MMO を比較すると、LI-MO では高速化していないステップがあるが、LI-MMO では常に高速化されており、その有効性が確かめられた。Table 1 に、いくつかの系の AIMD シミュレーションに対して PRE-MO と LI-MMO を適用したときの  $\langle N_{SCF} \rangle$  を示す。この結果、いずれの系でも  $N_{SCF}$  に大幅な改善が見られ、2 倍以上速くなった。特に  $\cdot CN + C_2H_2$  の衝突反応では、PRE-MO を用いた場合、SCF 計算が収束せずシミュレーションが途中で停止してしまっ

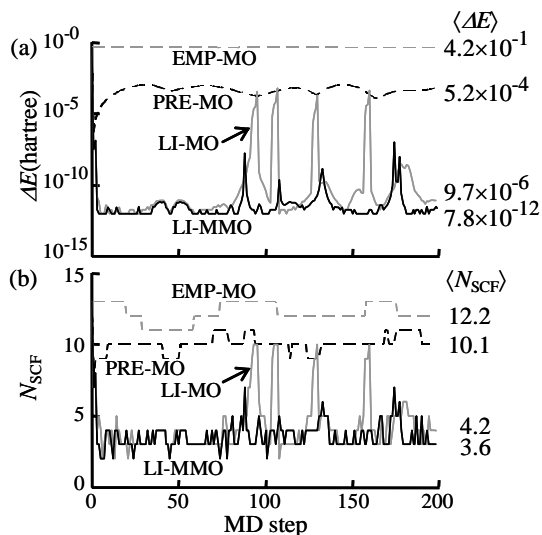


Fig. 1. (a)  $\Delta E$  and (b)  $N_{SCF}$  for the AIMD simulation of  $CH_3OH$ .

Table 1.  $\langle N_{SCF} \rangle$  for AIMD simulations of various systems.

System	PRE-MO	LI-MO	Ratio
(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	11.3	4.9	2.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9.9	4.0	2.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	9.6	3.8	2.5
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O (Retinal)	12.5	6.3	2.0
$\cdot CN + C_2H_2$	16.7 *	8.7	1.9

\* SCF not converged.

[1] 渥美、中井、第 8 回理論化学討論会(広島) 1C1b

[2] 渥美、中井、分子構造総合討論会 2004(広島) 1P119