

分割統治(DC)法に基づく非経験的分子動力学(AIMD)シミュレーション

○窪田崇人¹、赤間知子¹、小林正人^{1,2}、中井浩巳^{1,3}¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)²分子科学研究所理論・計算分子科学研究領域 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38)³早稲田大学理工学研究所 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

【緒言】非経験的分子動力学(AIMD)法は、電子状態を考慮した動的過程を記述する方法として広く用いられている。しかし、AIMD法の計算コストは非常に高く、これまでの適用は小さな系に限られていた。当研究室では分割統治(DC)法に基づく電子状態計算の高速化手法を開発しており^[1,2]、最近ではAIMD計算に必要となるエネルギー勾配^[3]の開発を行った。また、DC法は他の分割型高速化法とは異なり、部分系ごとの電荷やスピンを指定する必要がないため、AIMD法のようにシミュレーション途中で電荷分布やスピン分布が大きく変化する可能性がある場合にも容易に適用できる。そこで本研究では、DC法を用いた高速なAIMD法であるDC-AIMD法を開発した。さらに、本手法を希ガスイオンクラスターの動的過程に適用した。希ガスイオンクラスターの性質や動的挙動は中性のものとは大きく異なり、クラスター内部に二量体イオン核の存在が示唆されるなど、その電荷分布についても議論されている。本研究ではDC-AIMD法を用いて希ガスイオンクラスターの電荷分布や構造の時間変化を解析した。

【計算方法】55個のNe原子からなる電荷+1の正二十面体型クラスターに対してNVEアンサンブル、1 fs刻みでDC-AIMDシミュレーションを行った。数値積分には速度Verlet法を用いた。また、電子状態計算にはHF/6-31G*およびDC-HF/6-31G*を用いた。DC計算における部分系はステップごとに自動分割(全系を一辺2.5 Åの立方体に分割)により決定した。周囲との相互作用を取り込むためのバッファは、部分系に含まれる原子を中心とする半径 r_b の球状領域とした。

【結果と考察】表にDCおよび従来のAIMD法による計算時間を示す。 $r_b = 3.5, 4$ Åの計算時間は従来法の約半分であり、 $r_b = 5$ Åでは約8割である。このようにいずれのバッファサイズでも従来法よりも高速であることがわかった。図に運動エネルギー(E_{kin})、ポテンシャルエネルギー(E_{pot})、全エネルギー(E_{tot})の時刻0 fsからの変化量を示す。 E_{tot} は、従来法では0.01 kcal/molの範囲内で保存しているのに対し、DC-AIMD法では $r_b = 3.5, 4, 5$ Åのとき2.8, 0.9, 0.02 kcal/molで保存している。DC-AIMD法では E_{tot} が急激に変化する点が散見される(例えば $r_b = 4$ Åの431–432 fs)が、これは前後のMDステップで部分系とバッファ領域が変化したことが原因であった。しかし、バッファが大きくなることで従来法との差が減少し、十分な精度を保ちながらシミュレーションが可能であることがわかった。また E_{kin} 、 E_{pot} の変化量についても、 $r_b = 5$ Åでは従来法とほぼ一致する結果が得られた。発表当日は、希ガスイオンクラスターの電荷分布や構造の時間変化についても議論を行う。

表. DC-AIMD法の計算時間(0–1000 fs)

	CPU time [sec]
$r_b = 3.5$ Å	63235.0
$r_b = 4$ Å	65536.5
$r_b = 5$ Å	96936.2
Conv.	119218.2

Intel Xeon X5560×2 (8 CPU コア)

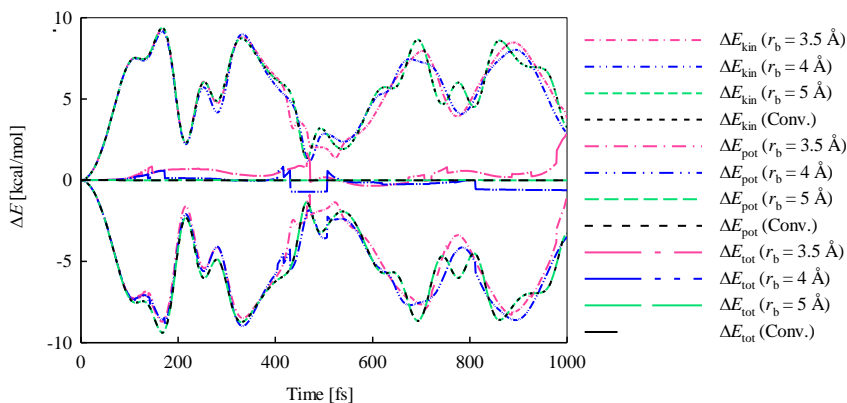


図. DC-AIMD法における全エネルギーの時間変化

[1] T. Akama, M. Kobayashi, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.* **28**, 2003 (2007).[2] M. Kobayashi, T. Yoshikawa, and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 172 (2010).[3] M. Kobayashi, T. Kunisada, T. Akama, D. Sakura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **134**, 034105 (2011).