

## 非経験的シミュレーションを高速化する 新しい分子軌道時系列予測法の提案

(早大先進理工) ○渥美 照夫, 中井 浩巳

【緒言】分子シミュレーションとして、分子動力学(MD)やモンテカルロ(MC)法が、広く用いられてきた。さらに、これらの手法と非経験的(*ab initio*) MO/DFT 計算を組み合わせた非経験的シミュレーションが、行われるようになってきた。AIMD シミュレーションは、*ab initio* 計算のエネルギー勾配計算から求められる力場を用いて MD シミュレーションを行う方法であり、結合の生成・開裂を伴う化学反応ダイナミクスを追跡できるという特長を持つ。一方、AIMC シミュレーションは、*ab initio* 計算によるエネルギーを基に、構造をランダムに発展させることによりなされ、高精度な統計平均を得ることができる方法である。しかし、いずれの手法も、ステップごとに *ab initio* 計算を必要とするために、計算コストが非常に大きいという欠点がある。その中でも、SCF 計算がボトルネックとなっている。本研究では、連続した核座標変化を伴うというシミュレーションの特徴を利用して、新しい分子軌道時系列予測法を提案し、SCF 計算の収束性の向上による高速化を目的とした。

【理論】従来の非経験的シミュレーションの SCF 計算では、初期値として直前のステップの収束値をそのまま用いることが多い。シミュレーションのステップ幅が小さければ、経験/半経験的手法から得られる初期値より収束値に近く、その結果収束するまでに要する反復回数が減少し、SCF 計算は高速化される。本手法ではこの考えを発展させ、過去の 1 ステップだけでなく、過去数ステップ分の収束値を用いて次のステップの収束値を予測する。そして、これを初期値とすることで SCF 計算を高速化することを目的とする。具体的には、(1)式のように、過去数ステップ分の収束値の線形結合により、次のステップの分子軌道を予測する。

$$\mathbf{C}_{\text{prd},k}^{(n+1)} = L_{k,0}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n)} + L_{k,1}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-1)} + \dots + L_{k,k}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-k)} = \sum_{l=0}^k L_{k,l}\mathbf{C}_{\text{cnv}}^{(n-l)} \quad (1)$$

ここで、上付きの  $(n+1)$ ,  $n$ ,  $(n-1)$ , ... はシミュレーションのステップ、 $k$  は予測次数、 $\mathbf{C}_{\text{prd}}$  と  $\mathbf{C}_{\text{cnv}}$  は予測および収束した分子軌道行列を表している。また、 $L$  は予測係数であり、この決定法は予測精度に大きく影響を及ぼすことが予想される。これまでに、この決定法として(2)式のように Lagrange 多項式を用いた方法[1, 2]を提案してきた。

$$L_{k,l} = \frac{(t^{(n+1)} - t^{(n)})(t^{(n+1)} - t^{(n-1)}) \dots (t^{(n+1)} - t^{(n-l+1)})(t^{(n+1)} - t^{(n-l-1)}) \dots (t^{(n+1)} - t^{(n-k)})}{(t^{(n-l)} - t^{(n)})(t^{(n-l)} - t^{(n-1)}) \dots (t^{(n-l)} - t^{(n-l+1)})(t^{(n-l)} - t^{(n-l-1)}) \dots (t^{(n-l)} - t^{(n-k)})} \quad (2)$$

ここで、 $t$  は実時間であり、これによる予測法を Lagrange interpolation molecular orbital (LIMO) 法とする。本発表では、新たに最小二乗法を用いた(3)式の係数の決定法を提案する。

$$\sum_{x,y,z} \sum_{i=1}^{N_{\text{atom}}} \left| r_i^{(n+1)} - \sum_{l=0}^k L_{k,l} r_i^{(n-l+1)} \right| \rightarrow 0 \quad (3)$$

ここで、 $r$  は座標であり、次のステップの座標  $r_i^{(n+1)}$  とのノルム差を最小にするように決定する。これを least square molecular orbital (LSMO) 法とする。LIMO 法では時間  $t$  が必要であるので、時間発展

しないAIMCシミュレーションに適用できない。一方、LSMO法では座標を用いて係数を決定するので時間 $t$ は必要なく、AIMCシミュレーションにも適用可能である。

【計算方法】 *Ab initio* 部分には、Gaussian03 を用い B3LYP/D95V レベルで計算した。MD 計算には、加速度 Velret 法を用い時間刻み 0.1 fs で、MC 計算には、メトロポリス法を用い温度は 300K とした。また、シミュレーションはそれぞれ 100 step 行った。

【結果 1:AIMD】 様々な系のAIMDシミュレーションに対して、直前のステップの収束値をそのまま用いる従来法、LIMO法、LSMO法を適用した結果をTable 1 に示す。パフォーマンスを評価するために、各ステップでSCFが収束するまでにかかった反復回数、SCF計算時間、及び全計算時間のそれぞれの平均値 $N_{SCF}$ ,  $T_{SCF}$ ,  $T_{total}$ を示す。 $N_{SCF}$ は従来法の 8.0–13.6 回に比べて、LIMO法は 3.1–5.0 回へと大幅な改善が図られている。さらにLSMO法では、2.9–4.0 回とさらに少ない回数となっている。また、 $T_{SCF}$ もそれに依りて減少しており、エネルギー勾配、MD、分子軌道の予測計算も含めた $T_{total}$ でも、半分以下になっている。また、LIMO法、LSMO法ともに予測にかかった計算時間は、retinalでも 0.3 秒程度であった。以上から、予測によりAIMDシミュレーションの高速化に成功し、特に新しく提案するLSMO法は、LIMO法より高速化することがわかった。

Table 1. SCF iterations ( $N_{SCF}$ ), and CPU times [sec] (Pentium IV 3.0GHz) for SCF calculations ( $T_{SCF}$ ) and total AIMD simulations ( $T_{total}$ ) using the conventional, LIMO, and LSMO methods.

System		Conventional			LIMO			LSMO		
		$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{total}$	$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{total}$	$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{total}$
CH <sub>3</sub> OH	methanol	8.0	3.8	5.4	3.2 (39.5%)	1.6 (41.1%)	3.1 (57.8%)	2.9 (35.8%)	1.4 (37.4%)	3.0 (55.2%)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzene	9.7	25.0	32.8	3.1 (32.0%)	8.8 (35.2%)	16.5 (50.4%)	2.9 (29.6%)	8.2 (32.8%)	16.0 (48.7%)
(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	water cluster	11.1	20.1	25.0	4.1 (37.0%)	7.7 (38.3%)	12.6 (50.4%)	3.8 (34.0%)	7.1 (35.4%)	12.0 (48.1%)
(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub>	water cluster	9.0	239.1	305.9	3.1 (34.1%)	80.6 (33.7%)	147.6 (48.3%)	3.0 (33.6%)	79.3 (33.2%)	146.2 (47.8%)
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	TATB	13.6	351.1	424.0	5.0 (36.5%)	117.9 (33.6%)	191.0 (45.0%)	4.0 (29.5%)	97.9 (27.9%)	171.0 (40.3%)
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O	retinal	11.0	726.1	907.1	3.8 (34.5%)	238.4 (32.8%)	419.8 (46.3%)	3.5 (31.6%)	217.3 (29.9%)	398.5 (43.9%)

【結果 2:AIMC】 AIMCシミュレーションに対して、従来法とLSMO法を適用した結果をTable 2 に示す。 $N_{SCF}$ は従来法の 7.5–13.0 回に比べて、LSMO法は 5.6–8.8 回へと改善が図られている。 $T_{SCF}$ ,  $T_{total}$ も同様に高速化している。AIMCシミュレーションでは、*ab initio* MO/DFT計算において、エネルギー勾配計算を必要としないので、 $T_{SCF}$ と $T_{total}$ は、ほぼ同じ時間となる。よって、SCF計算の高速化による効果は、AIMDシミュレーションより大きい。このように、LSMO法を用いることより、AIMCシミュレーションの高速化にも成功した。

Table 2. SCF iterations ( $N_{SCF}$ ), and CPU times [sec] (Pentium IV 3.0GHz) for SCF calculations ( $T_{SCF}$ ) and total AIMC simulations ( $T_{total}$ ) using the conventional and LSMO methods.

System		Conventional			LSMO			
		$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{total}$	$N_{SCF}$	$T_{SCF}$	$T_{total}$	
CH <sub>3</sub> OH	methanol	7.5	3.6	4.0	5.9 (78.7%)	2.8 (79.2%)	3.3 (81.4%)	[1] “AIMD シミュレーションにおける SCF 収束性の向上”, 渥美照夫, 中井浩巳, 第 8 回理論化学討論会(広島), 2004 年 6 月.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	benzene	10.6	27.6	28.2	7.0 (66.4%)	18.6 (67.6%)	19.3 (68.5%)	
(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	water cluster	9.6	17.6	18.2	5.6 (58.0%)	10.4 (59.3%)	11.1 (60.8%)	
(H <sub>2</sub> O) <sub>14</sub>	water cluster	8.8	234.9	238.9	6.6 (75.1%)	172.1 (73.2%)	176.2 (73.8%)	[2] “AIMD シミュレーションにおける SCF 収束性の向上(2)”, 渥美照夫, 中井浩巳, 分子構造総合討論会 2004(広島), 2004 年 9 月.
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	TATB	13.0	344.8	346.7	8.6 (66.2%)	221.2 (64.2%)	223.3 (64.4%)	
C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O	retinal	11.4	783.1	788.4	8.9 (78.3%)	590.0 (75.3%)	595.8 (75.6%)	