

2E17 統計平均を効率的に得る ab initio 分子動力学 GO アルゴリズムの開発

(東大院理¹, 東北大院理²) 中井 克典¹, 加藤 毅¹, 河野 裕彦², 山内 薫¹

【序】 気相の炭化水素化合物に高強度の近赤外レーザーパルスを照射すると、極短時間内に水素が分子内移動した後に解離が起こる実験結果が報告されている [1]。そのような分子ダイナミクスを理論的に調べることは反応に関する知見を得る上で重要である。しかしながら、実験結果と対比するためには量子力学的平均や統計平均を取る必要がある。

量子力学的平均を取る為には、核波束計算が必要となるが、現時点での最高性能の計算機であっても取り扱える自由度は非常に限られており、メタノールのような6原子分子でさえも全ての自由度を量子的に扱うことは不可能に近い。

そのような多自由度を持つ分子の場合、ab initio 分子動力学法 (ab initio MD) による化学反応経路の追跡が行われており、レーザー電場中で誘起される C₆₀ の分子振動についても全自由度を考慮して計算されている [2]。しかし、実験で得られる観測量と比較するためには、多数のトラジェクトリを計算し、その統計平均を取って議論をする必要がある。そのために大量の ab initio 計算を必要とする。この ab initio 計算にかかる時間が ab initio MD の計算時間の大半を占めており、計算時間が膨大になるという問題点がある。

そこで本研究ではこの問題点を解決するために新たに Geographical Orienteering (GO) アルゴリズムを開発し、その有用性について H₂O 分子を用いて確認した。講演ではメタノールの2価カチオンの解離反応に GO アルゴリズムを適用して得られた結果も報告する。

【アルゴリズム】 気相単一分子の MD 計算では全エネルギーが保存する。すなわち、分子が取る構造は全エネルギーよりもポテンシャルエネルギーが低い内部構造に制限される。その領域を碁盤状の格子で表現する。この時、分子の核座標 \mathbf{r} は必ずしも格子点上にある必要は無い。近接格子点 \mathbf{R}_k からのずれ $d\mathbf{r}$ を用いて $\mathbf{r} = \mathbf{R}_k + d\mathbf{r}$ と表現すると、MD 計算に必要な分子のポテンシャルエネルギー $E(\mathbf{r})$ とその一次微分 $\frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial r_i}$ は、テイラー展開を用いて次式のように求めることができる。

$$E(\mathbf{r}) = E_k + \sum_i^{3n} \frac{\partial E_k}{\partial r_i} dr_i + \frac{1}{2} \sum_i^{3n} \sum_j^{3n} \frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j} dr_i dr_j + O(dr^3), \quad (1)$$

$$\frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial r_i} = \frac{\partial E_k}{\partial r_i} + \sum_j^{3n} \frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j} dr_j + O(dr^2) \quad (2)$$

ここで、 n は原子のインデックスである。格子点 \mathbf{R}_k 上でのポテンシャルエネルギー E_k とその一次微分 $\frac{\partial E_k}{\partial r_i}$ 、二次微分 $\frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j}$ は必要になった時点で ab initio 計算により求める。

ab initio MD では $E(\mathbf{r})$ と $\frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial r_i}$ を直接 ab initio 計算によって求めていたが、本方法では格子点上でのみ E_k , $\frac{\partial E_k}{\partial r_i}$, $\frac{\partial^2 E_k}{\partial r_i \partial r_j}$ を ab initio 計算で求める。すなわち、既に計算された格子点付近では、ab initio 計算をせずにトラジェクトリの時間発展が計算できるため高速化が可能である。また格子点での情報 E_k 等を、原子のラベリングによらない分子内座標をインデックスとしてデータベースに保存することで、データ量を最小に抑えつつ高速に探索できる。さらに格子点での ab initio 計算が正しいかどうかを、隣接格子点での計算結果から評価することにより、ab initio 計算の guess 依存性や SCF アルゴリズム等に由来する不適切な計算結果を容易に検出し、修正することが可能である。

つまり MD により分子を動かしつつ逐次的に重要な格子点の情報を正しく集めていき、最終的にポテンシャル面を構築するのが GO アルゴリズムである。

【手法の検証】 GO アルゴリズムを元にした MD (GO MD) を用いて H₂O のトラジェクトリを計算した。図 1 は ab initio MD と GO MD において必要とした ab initio 計算の回数の比較である。時間刻みを 0.1 fs とした場合、ab initio MD では 3000 回の ab initio 計

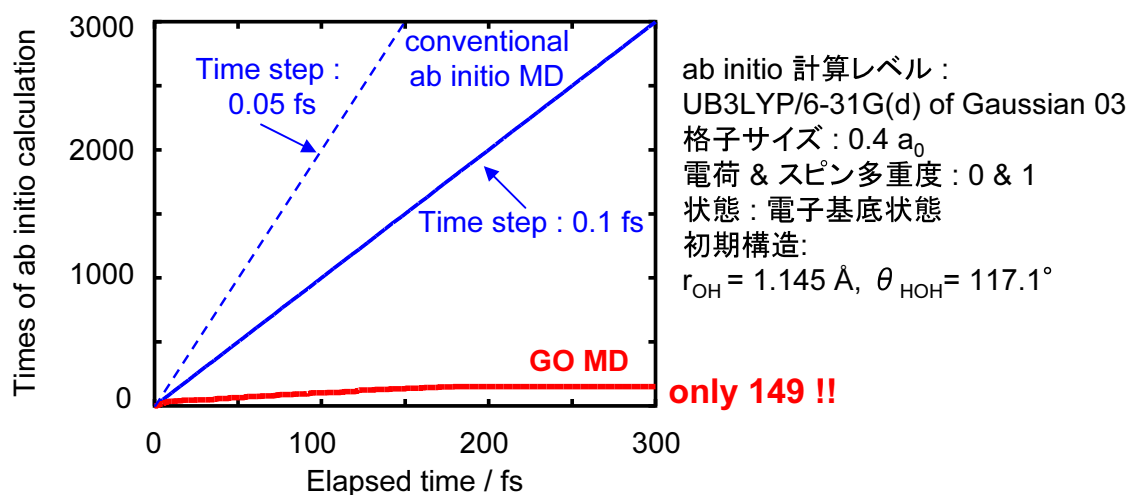


図 1: 各計算方法における中性 H₂O 分子の ab initio 計算の必要回数。

算が必要となるのに対し、GO MD ではわずか 149 回で 300 fs 分のトラジェクトリが同程度の精度で計算された。

MD 計算において分子の持つ全エネルギーを一定に保つためには、短い時間刻みを使うことが必要である。ab initio MD では計算量が時間刻みに反比例で増加するが、GO MD では短い時間刻みを使っても同一の格子点を参照する回数が増えるのみで、ab initio 計算の回数は増加しない。

【応用】 気体の重水素化メタノール (CD₃OH) に波長 800 nm、光強度 10¹⁴ W/cm²、パルス長 60 fs のレーザーパルスを照射すると、COD⁺ と D₂H⁺ に解離する経路が存在することが実験的に報告されている [1]。この反応経路として CD₂HOD²⁺ の形状を経由した経路が想像されていたが、その証拠を実験的に得ることは非常に難しく、理論研究が期待されていた。我々は CD₂HOD の形状を経由せずに CD₃OH²⁺ から直接 CDO⁺ と D₂H⁺ に解離する経路が存在し得ることを報告した [3]。

GO MD をこの系に適用したところ、これまで同様に直接 CDO⁺ と D₂H⁺ に解離するトラジェクトリを得た。一方、CH₃OH²⁺ から H₂⁺ が脱離する系では、ab initio 計算で基底電子状態が正しく求まらない場合が多く見られ、これまでの ab initio MD による計算結果は正しい解離の比率を表していないことが判明した。GO MD ではポテンシャル面を構築していく際に、ab initio 計算の誤りを容易に検知することが可能であり、問題となる格子点上の情報を適切な計算結果に置き換えることで H₂⁺ の脱離の割合をより正しく求めることが可能になった。

GO アルゴリズムを用いると各格子点の計算を独立に行えるため、並列計算効率はほぼ 100 % である。したがって将来的な大規模並列計算機に非常に適したアルゴリズムの一つになると期待している。

【参考文献】 [1] Y. Furukawa et al., *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 117; T. Okino et al., *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 223. [2] K. Nakai et al., *Chem. Phys.* **2007**, *338*, 127. [3] 中井克典 他 第 1 回分子科学討論会 4E17.