

分子軌道時系列予測法による構造最適化計算の高速化

(早大先進理工) ○渥美 照夫, 中井 浩巳

【緒言】構造最適化計算は分子の安定構造を求める方法であり、化学反応や物性を知る上で非常に重要な計算手法である。構造最適化計算では、構造を変化させながら自己無撞着場(SCF)計算を繰り返すことで安定構造を得る。この高速化法として、繰り返しの回数を減らすアプローチがよく行われている。本発表者は、これまで第一原理シミュレーションに対する分子軌道時系列予測法を提案し、SCF計算の高速化に成功してきた[1, 2]。本発表では、分子軌道時系列予測法を構造最適化計算へ拡張し、高速化することを目的とする。

【理論】従来の第一原理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。これが経験/半経験的手法から得られる初期値より収束値に近ければ、収束するまでのSCF反復回数が減少し高速化される。分子軌道時系列予測法では、直前のステップだけでなく、過去数ステップ分の収束値の線形結合により、次のステップの収束値を予測しSCF計算の初期値とする。

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

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 は用いる過去のステップ数、 \mathbf{C}_{prd} と \mathbf{C}_{cnv} は予測および収束した分子軌道行列を表す。 L は予測係数であり以下のように決定する。次の $(n+1)$ ステップ目の座標 $\mathbf{R}^{(n+1)}$ を、過去の座標の線形結合であらわす予測係数 L を考える。

$$\mathbf{R}^{(n+1)} = L_{k,0}\mathbf{R}^{(n)} + L_{k,1}\mathbf{R}^{(n-1)} + \dots + L_{k,k}\mathbf{R}^{(n-k)} = \sum_{l=0}^k L_{k,l}\mathbf{R}^{(n-l)} \quad (2)$$

次の $(n+1)$ ステップ目のSCF計算をする前に、 $\mathbf{R}^{(n+1)}$ はすでに決定されているので、残差が最小になるような予測係数 L を、最小二乗法で決定することができる。

$$\left| \mathbf{R}^{(n+1)} - \sum_{l=0}^k L_{k,l}\mathbf{R}^{(n-l)} \right| \rightarrow 0 \quad (3)$$

この予測係数 L を用いて、(1)式より次のステップの分子軌道を予測する。これを least square molecular orbital (LSMO)法とする。これまでに、LSMO法を第一原理分子動力学および第一原理モンテカルロシミュレーションに適用し、そのSCF計算を高速化することを示してきた。

構造最適化計算では、第一原理シミュレーション同様に、構造を変化させながら繰り返しSCF計算を行うのでLSMO法をそのまま適用することができる。しかし、構造を連続的に微小変化させていく第一原理シミュレーションとは異なり、構造最適化計算では構造が大きく回転する可能性があり、LSMO法をそのまま適用するのは困難である。そこで、座標を回転させ、その影響を取り除くことを考えた。具体的には、過去の座標 $\mathbf{R}^{(n)}$ ・ $\mathbf{R}^{(n-k)}$ それぞれに、回転軸 \mathbf{A} に対して角度 θ 回転させる操作を、四元数を用いて行った。回転軸 \mathbf{A} の向きと角度 θ は、座標 $\mathbf{R}^{(n+1)}$ との差が最小になるように、非線形最小二乗法により決定した。

$$\left| \mathbf{R}^{(n+1)} - \mathbf{R}_{\text{rotation}}^{(n-l)}[\mathbf{A}_l, \theta_l] \right| \rightarrow 0 \quad [l=0-k] \quad (4)$$

この回転の影響を取り除いた座標を用い、(3)式より予測係数を求めた。さらに同様の回転操作を分子軌道行列にも行い(1)式により予測を行った。

$$C_{\text{prd},k}^{(n+1)} = \sum_{l=0}^k L_{k,l} C_{\text{cnv,rotation}}^{(n-l)} [A_l, \theta_l] \quad (5)$$

【結果】計算プログラムとして Gaussian03 を使い B3LYP/D95V レベルで構造最適化計算を行った。従来の構造最適化計算の SCF 計算では、直前のステップの収束値が次のステップの初期値として用いられている。Retinal 分子の構造最適化計算に LSMO 法を適用した結果を Fig. 1 に示す。この計算は、33 回の構造変化により安定構造が求められている。灰色線が直前の収束解を、黒線が LSMO 法により予測された値を SCF の初期値とした時の ΔE と N_{SCF} の変化を示している。 ΔE は、初期値と収束値によるエネルギー差を、 N_{SCF} は収束するまでの SCF 反復回数である。 ΔE は 15 ステップ程度までほぼ同じ値を取るが、それ以降は LSMO 法が従来法と比べて小さくなっており改善されている。これは、ステップが進むことにより、用いることのできる収束解の数が増え、予測が効率よく行っているからだと考えられる。また、それに伴い N_{SCF} も減少しており、結果として構造最適化計算が高速化されている。

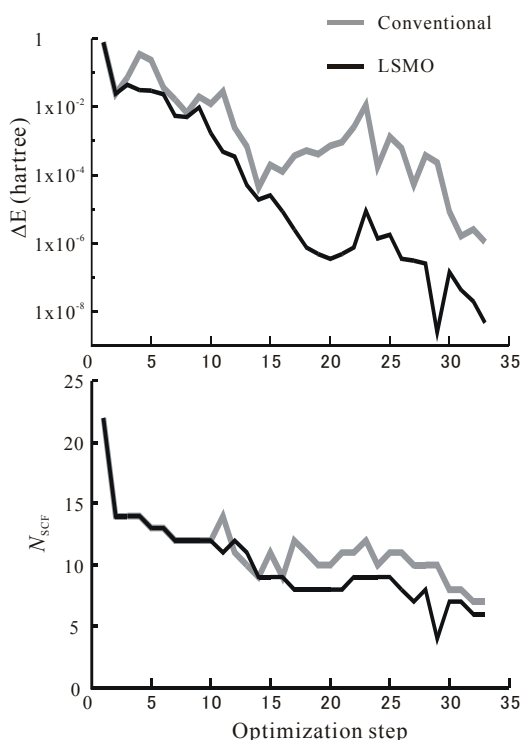


Fig. 1 Results of optimization for retinal.

次に様々な系の構造最適化計算の結果を Table 1 に示す。 N_{OPT} は収束するまでの構造最適化のステップ数を、 $\overline{N_{\text{SCF}}}$ 、 $N_{\text{SCF}}^{\text{Total}}$ は SCF の反復回数の平均と合計を、 T_{SCF} 、 T_{Total} は SCF 計算及び全計算時間を示す。 $\overline{N_{\text{SCF}}}$ は従来の構造最適化計算の 8.00–13.02 回に比べて、LSMO 法は 7.07–10.91 回へと減少しており、計算が高速化している。また、LSMO 法の予測にかかった計算時間は、いずれの系でも 1 秒以下であり、ほとんど時間がかかっていない。以上から、LSMO 法による予測により、構造最適化計算が高速化することを確認できた。

Table 1. Optimization iterations (N_{OPT}) and average of SCF iterations ($\overline{N_{\text{SCF}}}$), and CPU times [sec] (Pentium IV 3.2GHz) for SCF calculations (T_{SCF}) and total (T_{Total}) using the conventional and LSMO methods.

| | | Conventional | | | | | LSMO | | | |
|---|---------------|------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| | | N_{opt} | $\overline{N_{\text{SCF}}}$ | $N_{\text{SCF}}^{\text{Total}}$ | T_{SCF} | T_{Total} | $\overline{N_{\text{SCF}}}$ | $N_{\text{SCF}}^{\text{Total}}$ | T_{SCF} | T_{Total} |
| CH ₃ OH | methanol | 12 | 8.00 | 120 | 41.4 | 57.5 | 7.07 | 106 | 36.6 | 52.7 |
| C ₆ H ₆ | benzene | 16 | 9.25 | 148 | 298.7 | 425.1 | 7.56 | 121 | 244.2 | 370.6 |
| (H ₂ O) ₄ | water cluster | 24 | 8.79 | 211 | 266.0 | 395.3 | 8.33 | 200 | 252.1 | 381.5 |
| C ₆ H ₆ N ₆ O ₆ | TATB | 56 | 13.02 | 729 | 7104.5 | 13179.3 | 10.91 | 611 | 5954.5 | 12029.4 |
| C ₂₀ H ₂₈ O | retinal | 33 | 11.24 | 371 | 20025.0 | 27300.8 | 9.94 | 328 | 17704.0 | 24979.8 |

[1] “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”，渥美照夫，中井浩巳，第 1 回分子科学討論会(仙台)，2007 年 9 月。

[2] "Molecular Orbital Propagation to Accelerate Self-Consistent-Field Convergence in an Ab Initio Molecular Dynamics Simulation", T. Atsumi and H. Nakai, J. Chem. Phys., 128 (9), 094101 (2008).