

LIMO/LSMO 法による CASSCF-MD 計算の高速化

(早大先進理工¹, 早大理工研²)○大越昌樹¹, 中井浩巳^{1,2}

【緒言】非経験的(*ab initio*)電子状態計算と分子動力学(MD)法を組み合わせた *ab initio* MD (AIMD) シミュレーションが盛んに行われるようになってきた。AIMD シミュレーションは、*ab initio* 計算から得られる力場を用いており、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有する。しかし、*ab initio* 計算は膨大な計算コストを要し、AIMD の高速化が必要不可欠である。当研究室では、AIMD 中で核座標が連続して変化する特徴を利用し SCF 計算の収束性を向上させる LIMO/LSMO 法を提案した。これまで、密度汎関数理論(DFT)および Hartree-Fock (HF) 法に適用し、各 MD ステップごとの SCF 計算を 3 倍程度高速化に成功した[1, 2]。しかし、*ab initio* 計算手法である CASSCF 法には適用されてこなかった。多配置 SCF 法である CASSCF 法は、光化学反応過程や DFT や HF 法では本質的に記述が困難な擬縮退状態を精度よく記述可能な手法である。本研究では、LIMO/LSMO 法を CASSCF-MD 計算に拡張し SCF 収束性の向上を図った。

【LIMO/LSMO 法】従来の AIMD 中の SCF 計算では、直前の MD ステップの収束 MO を用いることが多い。LIMO/LSMO 法では、直前の 1 ステップだけでなく、過去数ステップの収束値を用いてより良い初期値を予測する。具体的には、(1)式のように過去の収束値の線形結合によって初期値を予測する。

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

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}_{prd} と \mathbf{C}_{cnv} は予測、及び収束 MO 係数行列を表している。また L は予測係数であり、LIMO 法では Lagrange 多項式を用いて決定する。ここで、 t は時刻である。

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

また LSMO 法では最小二乗法を用いて決定する。

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

ここで、 r は座標であり、次のステップの座標 $r_i^{(n+1)}$ とのノルム差が最小になるように L を決定する。HF 法や DFT に LIMO/LSMO 法を適用する場合には、 \mathbf{C} として占有軌道を用いるが、CASSCF 法では、考慮されている配置を記述するのに必要なすべての軌道、すなわち活性空間に含まれる軌道も含めて予測の対象とした。また、予測に用いる軌道として、CASSCF 計算より得られる分子軌道(CAS 軌道)と、配置の重みを考慮した自然軌道の両方を検討した。

【計算条件】プロピレン分子に対して CASSCF(2,2)/6-31G**レベルで MD 計算を行った。Ab initio 計算には GAMESS09 を用いた。MD 計算は velocity Verlet 法により 時間刻み 0.1 fs で 時間発展させ、50 ステップの平衡化の後、200 ステップのシミュレーションを行った。

【結果・考察】各ステップにおいて SCF が収束するまでに要した反復回数 N_{SCF} 及び予測 MO と収束 MO で得られるエネルギーの差 ΔE_{SCF} (hartree) の平均値を Table 1 に示す。この系では予測次数 k に対する依存性が小さい。LIMO 法の $k = 4$ の場合の N_{SCF} と ΔE_{SCF} の経時的変化を Fig. 1 に示す。まず ΔE_{SCF} は、CAS 軌道・自然軌道ともに、シミュレーションを通して従来法の 10^{-5} hartree から 10^{-6} hartree 程度に減少し、 N_{SCF} もそれぞれ 15%程度減少している。 N_{SCF} は、CAS 軌道を用いた場合に 17-27 回であるのに対し、自然軌道を用いると、11-17 回と大きく減少している。CASSCF の初期値として自然軌道を用いることで SCF 収束性が向上することは、以前 Pulay らにも指摘されている[3]。

Table 1. Averages of N_{SCF} and ΔE_{SCF} per AIMD step

prediction degree k	CAS orbital		natural orbital	
	N_{SCF}	ΔE_{SCF} (hartree)	N_{SCF}	ΔE_{SCF} (hartree)
0 (conventional)	27.15	1.1×10^{-5}	17.31	1.1×10^{-5}
LIMO	1	8.6×10^{-7}	14.45	8.4×10^{-7}
	2	8.4×10^{-7}	14.56	8.2×10^{-7}
	3	8.4×10^{-7}	14.45	8.2×10^{-7}
	4	8.4×10^{-7}	14.43	8.2×10^{-7}
LSMO	1	8.6×10^{-7}	14.45	8.4×10^{-7}
	2	8.4×10^{-7}	14.48	8.2×10^{-7}
	3	8.4×10^{-7}	14.52	8.2×10^{-7}
	4	8.4×10^{-7}	14.47	8.2×10^{-7}

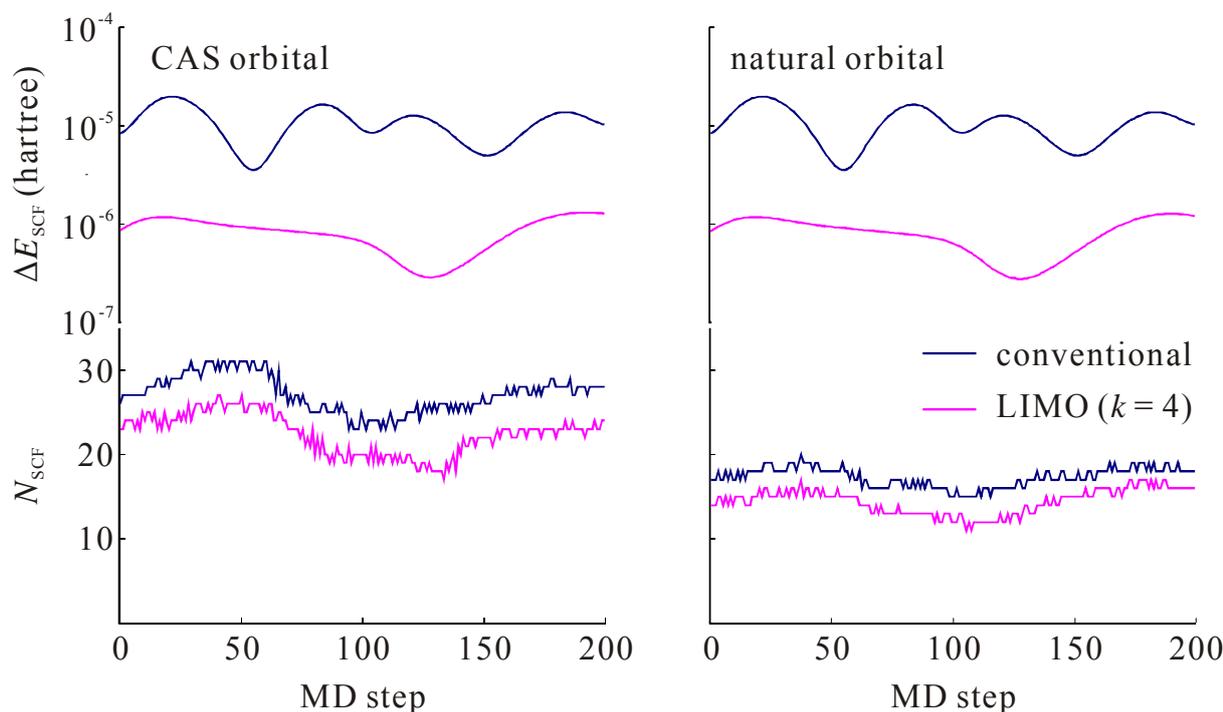


Fig. 1. N_{SCF} and ΔE_{SCF} in AIMD simulation.

- [1] T. Atsumi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **128**, 094101 (2008).
 [2] T. Atsumi and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **490**, 102 (2010).
 [3] P. Pulay and T. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4926 (1988).