

3P122 GO法を用いた電子励起状態における分子動力学計算

(東大院理, 東北大院理[†]) 中井 克典, 加藤 毅, 河野 裕彦[†], 山内 薫

【序】 分子のポテンシャルエネルギー曲面 (PES) を知ることは化学反応を理解する上で欠かすことができない。そのため、化学反応に重要な局所 PES を構築することを目的とした研究が行われてきた [1-4]。特に分子動力学 (MD) 計算で得られるトラジェクトリを元に参照点を定めて、参照点上での PES 情報を保存することにより局所 PES を再構築する方法は非常に効率的であることが示されている [1]。

我々は Eckart, Werner が報告した局所 PES の再構築方法 [4] を元に、量子化学計算を分子固定デカルト座標系で規定された格子点上でのみ行い、保存される PES の情報量を抑える Geographical Orienteering (GO) 法を開発してきた [5]。

本発表では、GO 法を電子励起状態上の分子運動に適用した結果を報告する。また、計算の正確さを犠牲とすることなしに計算時間の短縮を計るため、新たに GO 法に加えた改良点についても報告する。この方法では均一な精度を保った局所 PES がトラジェクトリに沿って構築されるため、局所 PES を完全に構築し終える以前のトラジェクトリも議論の対象として使う事ができる。また、GO 法は格子を使うため保存した PES データの高速な検索が可能であり、効率の良い局所 PES 再構築と、均一な正確さを持つ並列 MD 計算が実行できる。

【GO法の改良】 GO法では原理的には量子化学計算ステップで電子状態を指定することで、任意の電子状態における MD 計算、ならびに局所 PES の構築が可能である。しかし、これまでの GO 法では、PES の見積りに参照点からの 2 次のテイラー展開を利用するためヘシアン計算が必要であり、電子励起状態の局所 PES 再構築のためには、長時間にわたる量子化学計算ステップが利用上の問題となった。

今回のアルゴリズムの改良点の要は、量子化学計算ステップにおいては、解析的微分ルーチンの整備されている一次微分までを計算するに留めることにある。この事により長時間にわたる量子化学計算ステップを避けることができる。一方で、MD の計算精度を保つため、PES 再構築のための参照点数は複数とした。具体的には、IMLS 補間を用いることで PES 勾配の連続性を保証した。参照点としては、中心となる格子点から、第 3 層までの格子点を利用した。

上記の改良点の確認のため、H₂O 分子を用いて電子基底状態の PES 構築を行った。量子化学計算ステップでは Gaussian09 の B3LYP/6-31G(d) を用いた。テイラー展開法に比べ、多点参照の IMLS 法を用いることで、PES をより滑らかに補間することができる。従来の GO 法で用いた格子間隔を 2 倍としても、従来法と同程度の PES の連続性、MD 計算における全エネルギーの保存 ($\Delta E < 1.0 \times 10^{-4} E_h$) が達成できることがわかった。格子サイズを a 倍にできると、自由度 n の系を対象とするとき、全量子化学計算ステップ数 ($\propto n^2$) を $\sim 1/a^n$ に削減できる。したがって、メタノールのような多自由度を持つ分子を対象とするとき、補間法の改良は、より効率的な計算時間の短縮を実現する。

次に H₂O の一重項第一電子励起状態を対象とした計算を行った。MD 計算で得られた全エネルギー (緑) とポテンシャルエネルギー (赤) の時間変化を図 1 に示す。初期条件は電子基底状態の最安定構造、初期運動エネルギーはゼロとした。全エネルギーの誤差は $\Delta E < 1.0 \times 10^{-4} E_h$ であった。

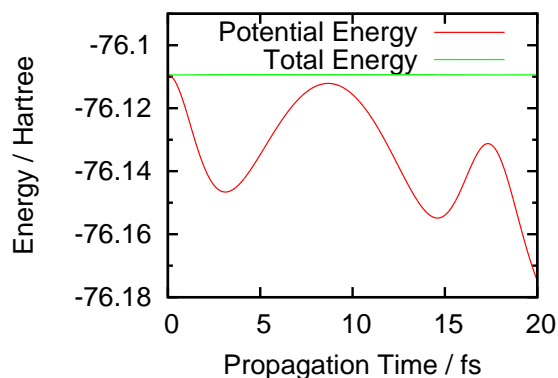


図 1: H₂O の一重項第一電子励起状態上での MD 計算で得られた全エネルギー (緑) とポテンシャルエネルギー (赤) の時間変化 . 量子化学計算ステップでは Gaussian09 の TD B3LYP/6-31G(d) を用いた .

IMLS 補間を一回計算する際に新たに必要となった量子化学計算ステップ数を図 2 に示す . 9 格子点程度の量子化学計算で 1 回の IMLS 補間が実行されていることが分かる .

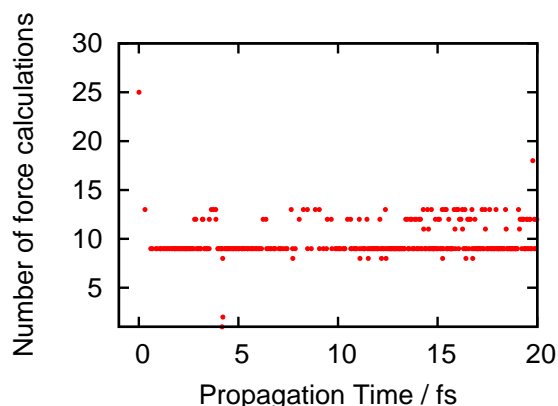


図 2: IMLS を実行した時刻と量子化学計算ステップ数 .

IMLS 補間は自由度 n の系を扱う場合 , $M = 2n^2 + 2n + 1$ 個の格子点の PES 情報を参照する . H₂O では $n = 3$, $M = 25$ である . しかし 25 回の量子化学計算ステップが必要なのは情報が全く保存されていない最初の時刻だけである . これは分子の変形に沿って PES を連続的に構築していくため , 参照点の PES 情報は複数 (最大 7) 回の IMLS 補間で再利用されているためである .

GO 法では MD 計算に必要となる格子点の抽出 , ならびに量子化学計算ステップを完全に独立に行えるため , 並列計算での待ち時間はゼロである . したがって , GO 法はグリッドコンピューティングによる局所 PES 構築に適したアルゴリズムである .

【参考文献】 [1] J. Ischtwan, M. A. Collins, J. Chem. Phys. 100 (1994) 8080; M. A. Collins, Theor. Chem. Acc 108 (2002) 313. [2] K. Ohno, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 384 (2004) 277; S. Maeda, K. Ohno, J. Phys. Chem. A, 109 (2005) 5742; K. Ohno, S. Maeda, J. Phys. Chem. A, 110 (2006) 8933. [3] T. Ishida, G. C. Schatz, J. Chem. Phys. 107 (1997) 3558; T. Tanaka, et al., J. Chem. Phys. 109 (1998) 4281; R. Dawes, et al., J. Chem. Phys. 126 (2007) 184108. [4] F. Eckert, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 302 (1999) 208. [5] 中井克典 他 , 第 2 回分子化学討論会 2E17; K. Nakai et al., in preparation.