

【緒言】 *ab initio* molecular dynamics (AIMD)シミュレーションとは、原子核にかかる力を求める *ab initio* MO/DFT計算と、微小時間後の原子核の位置を予測する運動方程式を繰り返し解き、分子の運動を求める方法である。高精度な *ab initio* MO/DFT 計算を用いているために、結合の生成・開裂を伴う化学反応ダイナミクスを表すことが可能な一方、計算コストが高く大規模系や長時間のシミュレーションの実行が困難である。我々は、先の第8回理論化学討論会[1]でAIMDシミュレーションのボトルネックであるSCF計算を高速化する手法を提案した。本発表では、この方法を種々の系に応用することによりそのパフォーマンスの検証を行う。

【理論】 これまで *ab initio* MO/DFT 計算において SCF 計算を高速に行う手法として、積分計算の高速化等により SCF 計算 1 回あたりの計算を高速に実行する方法や、DIIS のように収束性を向上させることで SCF 計算の回数を減らす方法が提案されている。しかし、これらの手法は一般的な *ab initio* MO/DFT 計算のために開発された方法である。そこで我々は、AIMD の特徴を用いる事で効率の良い SCF 計算の初期値を与え、収束性の向上を計った。

従来の AIMD シミュレーションでは SCF 計算の初期値として、経験的な Huckel 法で得られた MO(Guess=Huckel)や、直前のステップの MO(Guess=Read)が用いられてきた。これに対し、これまで用いられていなかった過去の $(n-1) \sim (n-m)$ ステップの MO $\{ \mathbf{C}^{(n-1)}, \dots, \mathbf{C}^{(n-m)} \}$ を用い、Lagrange 補間法(1)より n ステップ目の MO $\{ \mathbf{C}^{(n)*} \}$ を予測し、SCF 計算の初期値とした (Guess=LI-MO)。

$$\mathbf{C}^{(n)*} = L[\mathbf{C}^{(n-1)}, \mathbf{C}^{(n-2)}, \mathbf{C}^{(n-3)}, \dots, \mathbf{C}^{(n-m)}] \quad (1)$$

さらに、SCF 計算による MO 間の Mixing の効果を表現するユニタリ行列(2)を求め、Lagrange 補間法(3)に反映させ n ステップ目の MO $\{ \mathbf{C}^{(n)*} \}$ を予測する方法(Guess=LI-MMO)を考えた。

$$\mathbf{C}^{(n-1)*} \mathbf{U}^{(n-1)} = \mathbf{C}^{(n-1)} \quad (2)$$

$$\mathbf{C}^{(n)*} = L[\mathbf{C}^{(n-1)}, \mathbf{C}^{(n-2)} \mathbf{U}^{(n-1)}, \dots, \mathbf{C}^{(n-m)} \mathbf{U}^{(n-m+1)} \mathbf{U}^{(n-m+2)} \dots \mathbf{U}^{(n-1)}] \quad (3)$$

【結果・考察】 CH₃OH分子とC₆H₆N₆O₆分子のAIMDシミュレーションに 4 つの方法を適用しその効果を検討した。AIMDシミュレーションの条件として、*ab initio* 計算には B3LYP/D95V(Gaussian98)を、MD計算にはvelocity Verlet法を用い、時間刻みを 0.1fsとして実行した。AIMDシミュレーションの結果として、初期MOと収束MOで得られるエネルギー差 ΔE_{scf} (hartree)と収束するまでにかかったSCF計算の回数 N_{SCF} の時間変化をFig. 1 に、それぞれの平均値をTable 1 に示す。Fig. 1 よりCH₃OHの ΔE_{scf} の平均値がLI-MOでは 2.3×10^{-5} 、LI-MMOでは 1.7×10^{-11} であり、従来よく用いられているReadの 3.7×10^{-4} と比べて、より収束値に近い初期値を与えられている。その結果、LI-MMOでは N_{SCF} がReadの半分の 4 回でSCF計算が収束し高速な計算が可能になっている。また、Fig. 1 からLI-MOとLI-MMOの結果を比較すると、

LI-MOでは高速化していない領域があるが、LI-MMOでは常に高速化されておりMO間のMixingの考慮が重要であることがわかる。次に $C_6H_6N_6O_6$ 分子のAIMDシミュレーションの結果を見ると、LI-MOでは 3.2×10^{-9} でありReadの 4.4×10^{-2} と同程度で高速化されていない。これは、 $C_6H_6N_6O_6$ 分子のMO数が、 CH_3OH 分子のMO数より多いためにMixingがより多く起きているためと考えられる。しかし、LI-MMOは ΔE_{scf} が 1.6×10^{-2} と小さく、 N_{scf} を比較すると従来の2.5倍の高速化ができています。Table 2に、 $C_6H_6N_6O_6$ 分子のAIMDシミュレーションの各計算部分の計算時間を示す。AIMDシミュレーションの計算のうち8割を占めているSCF計算をLI-MMOによって高速化することで、全体として半分の計算時間でAIMDシミュレーションが実行された。

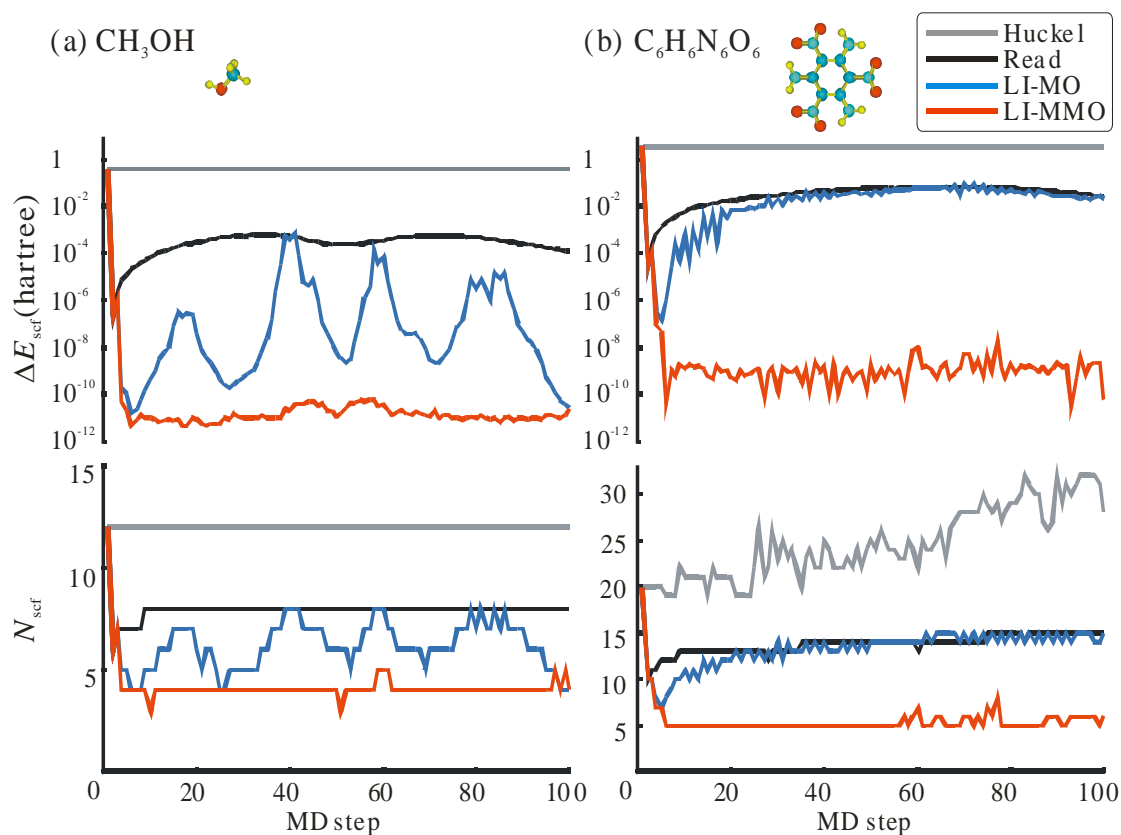


Fig. 1. ΔE_{scf} and N_{scf} in AIMD simulation of (a) CH_3OH and (b) $C_6H_6N_6O_6$.

Table 1. Average value of ΔE_{scf} and N_{scf} .

Guess	CH_3OH		$C_6H_6N_6O_6$	
	ΔE_{scf} (hartree)	N_{scf}	ΔE_{scf} (hartree)	N_{scf}
Huckel	4.2×10^{-1}	12.0	3.6×10^0	24.9
Read	3.7×10^{-4}	8.0	4.4×10^{-2}	13.9
LI-MO	2.3×10^{-5}	6.2	3.2×10^{-2}	13.5
LI-MMO	1.7×10^{-11}	4.0	1.6×10^{-9}	5.3

Table 2. CPU time per AIMD step in AIMD simulation of $C_6H_6N_6O_6$ (sec).

	Read	LI-MMO
SCF	721	250
Force	165	165
MD	1	1
LI-MMO	-	12
Total	887	430

[CPU:Pentium4/2.0GH]