

1P100 RI 近似法に基づく FMO-MP2・DC-MP2 計算の高速化

(分子研) ○河東田 道夫, 永瀬 茂

【序】フラグメント分子軌道(FMO)法や分割統治(DC)法は全系を部分系に分割して効率的に取り扱うことのできる線形スケーリング量子化学計算法である。FMO 法や DC 法による生体分子やナノ分子の計算では、非結合相互作用が重要となる。そこで、Møller-Plesset 2 次摂動法(MP2 法)による取り扱いが重要となるが、その高い計算コストがボトルネックとなる。本研究では、FMO 法や DC 法を用いた MP2 計算をより高速に計算するために、電子反発積分の RI 近似を導入した RI-MP2 法を適用した。本発表では、水クラスターやタンパク質等のテスト分子に対して、計算精度と計算時間のベンチマークテストを行い、FMO 法、DC 法 に対する RI-MP2 法の適用の妥当性・可能性について議論を行う。

【RI-MP2 法】RI-MP2 法は MP2 計算に必要な電子反発積分を resolution of identity (RI) 近似することにより計算コストを従来法と比べて大きく減少させることのできる方法である。RI-MP2 法では二電子積分は RI 近似より(1)式を用いて求めることができる。

$$(ia | jb) = \sum_n B_n^{ia} B_n^{jb} \quad (1)$$

$$B_n^{ia} = \sum_l L_{nl}^{-1} \sum_v C_{va} \sum_{\mu} (\mu v | l) C_{\mu i} \quad (2)$$

$$(l | m)^{-1} = \sum_n (L_{nl}^{-1})^{\dagger} L_{nm}^{-1} \quad (3)$$

$$E^{(2)} = \sum_{i \leq j} (2 - \delta_{ij}) \sum_{ab} \frac{(ia | jb) [2(ia | jb) - (ib | ja)]}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (4)$$

従来法では二電子積分変換を行う際に $\mathcal{O}(N^4)$ の膨大な量の二電子積分をディスクに保存する必要があるが、RI-MP2 法では $\mathcal{O}(N^3)$ の二電子積分 ((2)式) を保存すればよいので、計算に必要なディスク容量も大幅に抑えられる。RI-MP2 エネルギー計算では(1)式の二電子積分の生成過程が $\mathcal{O}(N^5)$ の計算量を要し、計算上のボトルネックになる。そこで、我々はこれまでの研究で、RI-MP2 法の計算の高速、高並列化を達成するために、特に二電子積分の生成過程について効率的な負荷分散と I/O 処理が可能となるように並列アルゴリズムを設計し GAMESS-US への実装を行った[1]。開発されたプログラムを用いたテスト計算により高い並列性能を出すことが確認され、PC クラスタを用いて 200 原子、4000 原子軌道の RI-MP2 エネルギー計算の実行に成功している[1,2]。

【RI-MP2 法による FMO 法の高速化】FMO 法は北浦によって提案された大規模分子の効率的な計算が可能量子化学計算法である[3]。FMO 法では大規模分子を小さなフラグメントに分割し小さなフラグメントの計算を複数回実行するだけなので、計算コストを大きく減らすことができる。その結果、通常量子化学計算では不可能だったタンパク質等の大規模分子の量子化学計算の実行が可能である。また、フラグメントの計算が独立しているので、非常に良い並列効率での計算が可能である。本研究では、FMO 法でも RI-MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込んだ RI-MP2 プログラムを FMO 法へ対応するように修正を行った。FMO RI-MP2 の計算精度と計算時間のテストとして、テスト分子に水クラスター(H_2O)_n (n=16, 32, 64)、 α , β -アラニン n 量体(n=10, 20, 40)、タンパク質(PDB ID: 1L2Y, 1CRN)を用いて計算を行った。FMO 計算で考慮する多体相互作用のレベルとして 2 体 FMO(FMO2)、3 体 FMO(FMO3)を適用し、フラグメントは 2 分子あるいは 2 残基を基準に分割した。基底関数には 6-31G*、補助基底関数には Weigend の cc-pVTZ を用いた。表 1 に FMO RI-MP2 法の MP2 相関エネルギーの FMO MP2 法からの誤差を示す。どのテスト分子の計算の場合でも、MP2 相関エネルギーの誤差が 0.5mHartree 以内となり、化学精度を十分に満たす程度の誤差で計算が可能である。表 2 に FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法の計算時間を示す。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz をギガビットイーサネット で 32 台接続したクラスタで行った。

表 1. FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法で計算した MP2 相関エネルギー [Hartree]

分子	FMO2/2			FMO3/2		
	$E_{\text{RI-MP2}}^{(2)}$	$E_{\text{MP2}}^{(2)}$	$\Delta E^{(2)}$	$E_{\text{RI-MP2}}^{(2)}$	$E_{\text{MP2}}^{(2)}$	$\Delta E^{(2)}$
(H ₂ O) ₁₆	-3.006 322	-3.006 337	0.000 014	-3.005 575	-3.005 593	0.000 018
(H ₂ O) ₃₂	-6.027 618	-6.027 641	0.000 023	-6.025 705	-6.025 742	0.000 037
(H ₂ O) ₆₄	-12.082 060	-12.082 096	0.000 035	-12.079 846	-12.079 923	0.000 077
(α -ala) ₁₀	-7.945 104	-7.945 174	0.000 070	-7.944 823	-7.944 895	0.000 072
(β -ala) ₁₀	-7.890 778	-7.890 864	0.000 086	-7.890 965	-7.891 051	0.000 086
(α -ala) ₂₀	-15.176 379	-15.176 507	0.000 128	-15.175 887	-15.176 021	0.000 135
(β -ala) ₂₀	-15.065 882	-15.066 043	0.000 161	-15.066 453	-15.066 614	0.000 161
(α -ala) ₄₀	-29.636 530	-29.636 776	0.000 246	-29.635 913	-29.636 174	0.000 261
(β -ala) ₄₀	-29.416 098	-29.416 410	0.000 311	-29.417 461	-29.417 772	0.000 311
1L2Y	-22.048 441	-22.048 656	0.000 215	-22.051 921	-22.052 145	0.000 224
1CRN	-47.067 259	-47.067 696	0.000 436			

表 2. FMO RI-MP2 法と FMO MP2 法の計算時間 [分]

分子	FMO2/2			FMO3/2		
	T_{RHF}	$T_{\text{RI-MP2}}$	T_{MP2}	T_{RHF}	$T_{\text{RI-MP2}}$	T_{MP2}
(H ₂ O) ₆₄	1.2	0.1	2.5	22.9	4.6	6.3
(α -ala) ₁₀	17.3	1.9	5.3	42.8	9.8	27.0
(β -ala) ₁₀	10.7	1.2	2.0	28.4	7.2	9.8
(α -ala) ₂₀	32.3	2.4	10.0	143.5	33.2	84.7
(β -ala) ₂₀	19.6	1.5	3.0	73.9	9.7	19.8
(α -ala) ₄₀	77.9	6.8	25.1	528.6	37.9	176.3
(β -ala) ₄₀	37.0	1.6	9.5	233.0	18.2	
1L2Y	128.3	28.0	68.6	573.9	491.1	861.0
1CRN	306.1	96.0	216.6			

FMO2 と FMO3 での計算結果共に、FMO への RI-MP2 法の適用によって MP2 電子相関エネルギーの計算時間が 1/3 - 1/2 程度短縮した。FMO RI-MP2 法を用いることにより、計算精度を損なうことなく計算時間の短縮、計算リソース量の削減が可能であり、より大きなタンパク質等の FMO MP2 計算の更なる高速実行が期待される。

【RI-MP2 法による DC-MP2 法の高速度化】 DC 法は Yang らによって提案された大規模分子の効率的な計算が可能な量子化学計算手法である[4]。DC 法では全系をより小さな部分系に分割して計算を行う。DC 法ではこの部分系を単純に分割せずに部分系の周囲にバッファ領域と呼ばれる領域を付け加えることで部分系の周囲の環境の影響を取り込む。部分系の分子軌道は部分系にバッファ領域を含めた局在化領域の中で Hartree-Fock (HF)方程式や Kohn-Sham (KS)方程式を自己無撞着に解くことで得られる。この際に各部分系の情報を平均化して、全系の電子数を保存するように系全体のフェルミ準位を決めて全系の密度行列とエネルギーを求める。DC 法での電子相関の計算は得られる部分系の分子軌道を用いて計算を行うが、全系の相関エネルギーを求めるために部分系の相関エネルギーを足し合わせると、部分系の分子軌道はバッファ領域にまたがっているため余分な足し合わせが生じてしまう。中井らはエネルギー密度解析(EDA)[5]の考え方を利用して、相関エネルギーのうち中央領域の寄与のみを求めこれを足し合わせる手法を開発しこの問題を解決した[6]。現在、DC 法での電子相関の計算法として DC-MP2 法[6]、DC-CC 法[7]が開発されている。本研究では、DC 法でも RI-MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込んだ RI-MP2 プログラムを DC 法へ対応するように修正を行った。DC-RI-MP2 法の MP2 相関エネルギーの DC-MP2 法からの誤差、および DC-RI-MP2 法と DC-MP2 法の計算時間については発表当日に議論を行う予定である。

[参考文献] [1] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2121 (2009). [2] A. P. Rahalkar, M. Katouda, S. R. Gadre, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **31**, 2405 (2010). [3] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 701 (1999). [4] W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1438 (1991). [5] H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **363**, 73 (2002). [6] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **127**, 074103 (2007). [7] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **129**, 044103 (2008).