

Molecular Tailoring Approach に基づく MP2・RI-MP2 法のアセスメント

(分子研¹, University of Pune², Indian Institute of Technology, Kanpur³)

○河東田 道夫¹, Anuja P. Rahalkar^{2,3}, Shridhar R. Gadre^{2,3}, 永瀬 茂¹

【序】Molecular Tailoring Approach(MTA)は分子をフラグメントに分割して取り扱うことにより、巨大分子の量子化学計算を効率的に行うことが可能な線形スケーリング量子化学計算法である。MTAはHartree-Fock(HF)法や密度汎関数(DFT)法だけでなく、Møller-Plesset2次摂動(MP2)法にも拡張されており、生体分子やナノ分子内で重要となるファンデルワールス力などの非共有結合相互作用を効率的に取り扱うことが可能である。本研究[1]では、大きな分子のMTA-MP2計算を高速に行うために、以前に本グループで開発した高速・高並列MP2およびRI-MP2プログラムを適用し、MTA-MP2およびMTA-RI-MP2計算プログラムの開発を行った。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、MTA-MP2およびMTA-RI-MP2のテスト計算を行い、精度と計算速度の検証を行う。

【MTAの概略】MTAはGadreらによって提案された大規模分子を効率的に計算することが可能な量子化学計算手法である[2]。MTAでは分子を小分子のフラグメントに分割し、小分子の計算を複数回実行するので、計算コストを大きく減らすことが可能である。その結果、通常量子化学計算では不可能であった巨大なナノクラスター等の量子化学計算の実行が可能である。また、分割された小分子の計算が独立しているため、並列計算を非常に高い効率で行なうことが可能である。

MTAでは分子を重なりのある小分子のフラグメントに分割して計算を行う。フラグメントに分割する際、共有結合を切断する場合には、端の原子が本来持っている共有結合性を保持するために水素原子を用いてキャップを行う。分子のフラグメント化はMTA用の可視化ソフトウェアであるMetaStudio[3]を用いて手動で行なうことも可能であるが、R-goodnessパラメータ(R_g)を用いて自動的に行なうことも可能である。R-goodnessパラメータを用いると、フラグメント f_i は原子 i から半径 R_g 内の球内に存在する全ての原子により構成される。 R_g が大きくなるにつれ、計算に用いるフラグメントのサイズが大きくなるので、MTAによる誤差が系統的に小さくなる。図1はレチナールのMTA計算の際のフラグメント分割の例である。この例では、 $R_g=4.3\text{\AA}$ とし、レチナール分子をフラグメント f_1 と f_2 、およびその重なり部分のフラグメント $f_1 \cap f_2$ に分割している。

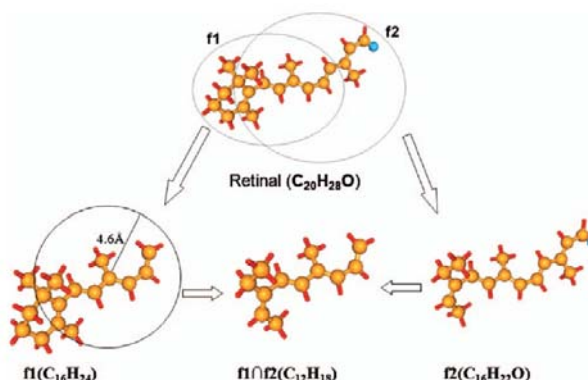


図1. レチナールのMTA計算の際のフラグメント分割の例

MTAでは全エネルギーは次式に基づいて計算を行う。

$$E = \sum E^{f_i} - \sum E^{f_i \cap f_j} + \dots + (-1)^{k-1} \sum E^{f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k} \quad (1)$$

ここで E^{f_i} はフラグメント f_i のエネルギー、 $E^{f_i \cap f_j}$ は2個のフラグメント f_i と f_j の重なり部分により定義されるフラグメント $f_i \cap f_j$ のエネルギー、 $E^{f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k}$ は k 個のフラグメント f_i, f_j, \dots, f_k の重なり部分により定義されるフラグメント $f_i \cap f_j \cap \dots \cap f_k$ のエネルギーである。MTAではエネルギー勾配や電子密度も(1)式と同様の表式に基づいて計算することが可能である。MTAではフラグメントの計算は従来法と全く同じ方法で計算することが可能であるので、GaussianやGAMESSなどの任意の量子化学計算プログラムをpython等のスクリプト言語で制御することにより容易に計算することが可能である。

【MTA-MP2 のアセスメント】 MTA で高速に MP2 計算を実行可能にするために、GAMESS に組み込まれた高速・高並列 MP2 プログラム[4]を MTA に対応するように修正を行った。MTA-MP2 の精度と計算時間のテストとして、テスト分子に α , β -アラニン(Ala) n 量体($n=10, 20$)、水クラスター(H_2O) $_n$ ($n=16, 32, 64$)、ホウ酸クラスター(H_3BO_3) $_n$ ($n=20, 30$)、タンパク質(PDB ID: 1L2Y)を用いて計算を行った。基底関数には 6-31G*を用いた。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz PC をギガビットイーサネットで 32 台接続した PC クラスタで実行した。表 1 に従来法の HF エネルギー $E(\text{HF})$ とその MTA による誤差 $\Delta E(\text{HF})$ 、従来法の MP2 相関エネルギー $E(2)$ とその MTA による誤差 $\Delta E(2)$ 、および MP2 エネルギーの MTA による誤差 $\Delta E(\text{MP2})$ を示す。また、従来法と MTA 法の計算時間も示す。どのテスト分子の計算の場合でも、MP2 エネルギーの誤差が 1.4 mHartree 以内となり、化学精度を十分に満たす精度で計算が可能である。また、MTA-MP2 の適用によって、(H_3BO_3) $_{30}$ や 1L2Y などのサイズの大きな分子の計算では、計算時間は 1/3 以上短縮された。MTA-MP2 を用いることにより、化学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、より大きなナノ・生体分子等の MP2 計算の更なる高速実行が期待される。

表 1. 従来法による HF エネルギー $E(\text{HF})$ 、MP2 相関エネルギー $E(2)$ [Hartree]と MTA による誤差 $\Delta E(\text{HF})$ 、 $\Delta E(2)$ 、 $\Delta E(\text{MP2})$ [mHartree]および従来法(T_{Actual})と MTA(T_{MTA})の計算時間[分]

	$E(\text{HF})$	$\Delta E(\text{HF})$	$E(2)$	$\Delta E(2)$	$\Delta E(\text{MP2})$	T_{Actual}	T_{MTA}
β -(Ala) $_{10}$	-2705.457713	0.241	-7.891064	0.133	0.374	22	14
β -(Ala) $_{20}$	-5163.915356	0.301	-15.066664	0.168	0.469	408	49
α -(Ala) $_{10}$	-2705.493815	0.361	-7.944869	0.053	0.414	37	58
α -(Ala) $_{20}$	-5164.053456	0.349	-15.175683	0.175	0.524	532	446
(H_2O) $_{16}$	-1216.341473	0.045	-3.005613	0.122	0.167	1.3	1.3
(H_2O) $_{32}$	-2432.706998	-0.360	-6.025657	0.075	-0.285	6.8	7.8
(H_2O) $_{64}$	-4865.452052	1.123	-12.080094	0.198	1.321	92	105
(H_3BO_3) $_{20}$	-5023.997729	0.013	-12.129070	0.067	0.080	93	60
(H_3BO_3) $_{30}$	-7536.048013	-0.053	-18.210712	0.172	0.119	618	189
1L2Y	-7439.551786	0.500	-22.086389	0.571	1.071	3613	1576

【MTA-RI-MP2 のアセスメント】 RI-MP2 法を MTA に適用して計算の更なる高速化することを目的として、GAMESS に組み込まれた RI-MP2 プログラム[5]を MTA に対応するように修正を行った。MTA-RI-MP2 の精度と計算時間のテストとして、テスト分子に α , β -アラニン(Ala) n 量体($n=10, 20$)、水クラスター(H_2O) $_{32}$ 、タンパク質(PDB ID: 1L2Y)を用いて計算を行った。基底関数には 6-31G*、補助基底関数には Weigend の cc-pVDZ を用いた。計算はメモリ 4 GB と HDD 400 GB を搭載した Pentium4 640 3.2 GHz PC をギガビットイーサネットで 32 台接続した PC クラスタで実行した。表 2 に MTA-RI-MP2 による MP2 電子相関エネルギーの誤差、および MTA-MP2 と MTA-RI-MP2 の計算時間を示す。MTA-RI-MP2 導入による誤差は最も大きな 1L2Y の場合でも 1.5 mHartree と化学精度を十分に満たす程度の誤差であった。また、MTA-RI-MP2 により、MP2 エネルギーの計算時間は約 1/2 程度に短縮された。MTA-RI-MP2 を用いることにより、化学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、より大きな分子での MTA-MP2 計算の更なる加速が期待される。

表 2. MTA-RI-MP2 による MP2 電子相関エネルギーの誤差 $\Delta E(2)_{\text{RI}}$ [mHartree] および MTA-MP2 と MTA-RI-MP2 の計算時間($T_{\text{MTA-MP2}}$, $T_{\text{MTA-RI-MP2}}$) [分]

	$\Delta E(2)_{\text{RI}}$	$T_{\text{MTA-MP2}}$	$T_{\text{MTA-RI-MP2}}$
β -(Ala) $_{10}$	0.445	14	9
β -(Ala) $_{20}$	0.841	41	24
α -(Ala) $_{20}$	0.689	564	258
(H_2O) $_{32}$	-0.086	11	6
1L2Y	1.543	1512	423

[参考文献] [1] A. P. Rahalkar, M. Katouda, S. R. Gadre, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **31**, 2405 (2010). [2] A. P. Rahalkar, S. D. Yeole, V. Ganesh, and S. R. Gadre, *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics*, Vol. 13, edited by R. Zalesny, M. G. Papadopoulos, P. G. Mezey, J. Leszczynski, (Springer, Berlin, 2011), pp. 199. [3] V. Ganesh, *J. Comput. Chem.* **30**, 661 (2009); <http://code.google.com/p/metastudio/> [4] K. Ishimura, P. Pulay, and S. Nagase, *J. Comput. Chem.* **27**, 407 (2006). [5] M. Katouda and S. Nagase, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 2121 (2009).