

3P107 分子間相互作用研究のための高精度計算ライブラリ の開発

(北教大鋤路) 小原 繁

平成 16 年 7 月 22 日

1 【序】

近年のコンピュータの発達に伴ない分子軌道計算が大型分子系へ適用できるようになってきて、比較的小型の酵素について分子軌道計算が行われ報告されるようになってきた。大型分子系の分子間相互作用を量子化学計算を用いて研究していく上で発生すると懸念される問題点として、過度の BSSE(Basis Set Superposition Error) の発生、これを改善するためにより豊富な基底関数系を使用するとこんどは基底関数系の線形従属性の上昇、および、膨大な棄却電子反発積分の累積による過度な引力、などがある。これらを解決する基本的な方策の一つはより高い精度で分子間相互作用の量子化学計算を行うことである。種々の計算精度で量子化学計算を行うための種々の数学関数と誤差関数の高精度ライブラリを開発したので報告する。このライブラリでは単精度から 32768 倍精度まで数値計算を扱うことができる。

次節に高精度数の形式を述べ、第三節に数学関数の計算法について Newton 法を中心に記す。

2 【高精度浮動小数点数】

高精度浮動小数点数 x を仮数 f 、符号 s 、および、指数 e に分けて 2 進法を用いて次の様に表現する。

$$x = (-1)^s \times f \times 2^e \quad (1)$$

符号 s は 0 か 1 の値を取り、それぞれ、 x の正負を表す。指数 e は -2^{31} から $+(2^{31} - 1)$ までの範囲の値を取り、通常の IEEE754 規格の指数範囲 $-2^{10} \log 2 (= -308) \sim +(2^{10} - 1) \log 2 (= 307)$ よりも広くしてある。仮数 f は 0.5 以上 1 未満の数であり n 語から構成されている。1 語は 31 ビットを使用しており n は 1 から $2^{15} = 32768$ までの値を選ぶことができるようにしてある。倍精度 ($n = 2$) の場合でも 62 ビットを使用することになり IEEE754 の 53 ビットよりも 9 ビット多い。10 進数で表現した仮数の有効桁数 a と語数 n との関係は

$$10^a = 2^{31n} - 1, \quad \text{つまり} \quad a \approx 9.33n \quad (2)$$

になり、 n が 2^{15} の場合、 a は 305788 桁になる。

3 【数学関数】

3.1 【四則演算】

高精度浮動小数点数の加算、減算、および、乗算は基本的に整数の加算、減算、および、乗算と同じである。加減算は指数を大きな方に統一しておいて仮数の加減算を行い、乗算は仮数について整数乗算と同じ演算を行って指数の和算を行う。詳細は Knuth の名著に記載

されている (D.E. Knuth, *The Art of computer programming 3rd ed., volume 2, Seminumerical Algorithms*, Addison Wesley Longman, Inc., 1998.)。除算については後述する。

3.2 【Newton 法の利用】

除算、平方根、対数などの演算のために Newton 法を利用する。方程式 $f(x) = 0$ を満足する x を Newton 法で求めるには適当な初期値 x_i を使って関数値 $f(x_i)$ と一次微分値 $f'(x_i)$ を計算し次式により改良値 x_{i+1} を求める。

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (3)$$

この公式は曲線 $y = f(x)$ の $x = x_i$ での接線が x 軸と交叉する点の x 座標を x_{i+1} にすることにより得られる。この x_{i+1} を新たな x_i にして何度も x_{i+1} を求め直すと目的の精度の x を得ることができる。

除算 b/a は b に a^{-1} を乗じることで計算する。この逆数 a^{-1} 、 a の平方根 $a^{1/2}$ と立方根 $a^{1/3}$ 、あるいは、これらの逆数 $a^{-1/2}$ と $a^{-1/3}$ などはいずれも $a^{\pm 1/m}$ の形式になっている。そこで、 $a^{\pm 1/m}$ の値を Newton 法で求める公式を求めた。 $a^{\pm 1/m}$ は次の方程式の解になっている

$$f(x) = 1 - \frac{a^{\pm 1}}{x^m} = 0, \quad (m \geq 1) \quad (4)$$

ので、この $f(x)$ を Newton 法の公式に代入し

$$x_{i+1} = \frac{x_i}{m} (m + 1 - a^{\mp 1} x_i^m), \quad (m \geq 1) \quad (5)$$

を得た。加減乗算だけで計算できることに注意してほしい。因みに、 $a^{\pm 1/m}$ は次の方程式の解にもなっているが、

$$f(x) = x^m - a^{\pm 1} = 0 \quad (6)$$

この $f(x)$ を Newton 法の公式に代入すると公式が

$$x_{i+1} = \frac{x_i}{m} \left(m - 1 + \frac{a^{\pm 1}}{x_i^m} \right) \quad (7)$$

になり、 x_i についての除算が含まれるので実際の使用には適さない。

3.3 【逆数、平方根、対数】

逆数 a^{-1} 、平方根の逆数 $1/\sqrt{a}$ 、対数 $\ln a$ の計算に使用する Newton 法の公式は

$$x_{i+1} = x_i(2 - ax_i), \quad (\text{for } a^{-1}) \quad (8)$$

$$x_{i+1} = \frac{x_i}{2}(3 - ax_i^2), \quad (\text{for } a^{-1/2}) \quad (9)$$

$$x_{i+1} = x_i + ae^{-x_i} - 1, \quad (\text{for } \ln a) \quad (10)$$

である。ここで、(8) と (9) は (5) 式から求めた。平方根 \sqrt{a} の計算には (5) 式から得られる

$$x_{i+1} = \frac{x_i}{2} \left(3 - \frac{x_i^2}{a} \right) \quad (11)$$

を使うこともできるが、 $1/a$ の計算が含まれているので上の (9) 式により計算した $a^{-1/2}$ に a を乗じる方法もある。

3.4 【繰り返し回数と精度】

以上の公式により目的の精度になるまで何度か繰り返し計算を行うべきかについて記す。

$a^{\pm 1/m}$ の計算において x_i に δ の相対誤差があったとすると x_i は

$$x_i = a^{\pm 1/m} (1 + \delta) \quad (12)$$

と表記できるから x_{i+1} は

$$x_{i+1} = a^{\pm 1/m} \left\{ 1 - \frac{m+1}{2} \delta^2 - \mathcal{O}(\delta^3) \right\} \quad (13)$$

になる。この x_{i+1} を新たな x_i として再度 x_{i+1} を計算し直すことを M 回繰り返し返した後の相対誤差 Δ は [(12) 式から (13) 式を得るのを 1 回目とする]

$$\Delta = \frac{2}{m+1} \left(\frac{m+1}{2} |\delta| \right)^{2M} \quad (14)$$

になる。これが仮数 f の表現する最少数 ($= 2^{-31n}$) よりも小さくなるように M を決めると

$$M > \lg \left\{ \frac{1 + 31n - \lg(m+1)}{1 - \lg|\delta| - \lg(m+1)} \right\}, \quad (m \geq 1) \quad (15)$$

が得られた (ここで \lg は 2 を底にした対数を表わす)。逆数 a^{-1} ($m = 1$) の計算において IEEE754 に準拠した倍精度数を初期値 ($\delta = 2^{-53}$) にすると 10 倍精度数 ($n = 10$) の場合でも 3 回 ($M = 3$) の繰り返しで十分な精度が得られることが判かる。

同様にして対数 $\ln a$ についても繰り返し回数と精度の関係を求めることができ、

$$M > \lg \left\{ \frac{1 + 31n - \lg|\ln a|}{1 - \lg|\delta| - \lg|\ln a|} \right\} \quad (16)$$

を得た。上記の逆数 a^{-1} と同じ条件ならば 4 回 ($M = 4$) で十分な精度が得られることが判かる。

3.5 【指数関数】

指数関数 e^x の計算 (簡単のため x は正値とする) は、まず、 x を

$$x = (x \times 2^{-E}) \times 2^E = \epsilon \times 2^E \quad (17)$$

と表現しておき、 ϵ が 2^{-10} 以下になるように整数 E を選ぶ。次に e^ϵ を Taylor 展開を使って計算する。

$$e^\epsilon \approx \sum_{n=0}^N a_n. \quad (18)$$

ここで、 a_n は

$$a_n = \begin{cases} 1, & (n=0) \\ \frac{\epsilon}{n} a_{n-1}. & (n \geq 1) \end{cases} \quad (19)$$

であり、 N は e^ϵ の相対誤差が σ 未満になるようにするために次式を満たす整数 N を選ぶ。

$$a_{N+1} < \frac{\sigma}{e^\epsilon} \sum_{n=0}^N a_n. \quad (20)$$

ただし、(20) 式の e^ϵ は正確な数値でなくてもよいので例えば 1.002 に置き換えてもよい。このように求めた e^ϵ を y とし $y \times y$ を計算してこれを新たな y にする、

$$y \leftarrow y \times y \quad (21)$$

という手続きを E 回繰り返し返すと目的の指数関数 e^x の値になる。

3.6 【三角関数】

三角関数 $\sin x$ や $\cos x$ は x がどのような値であっても $0 \leq y \leq \pi/4$ である y を使った $\sin y$ が $\cos y$ に適当な符号を付けたものに等しくなる。一方、次の等式

$$\sin \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos \theta}{2}}, \quad \cos \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{2}}, \quad (22)$$

が成り立つので $\cos(\pi/4) = 1/\sqrt{2}$ から次の θ

$$\theta = \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{8}, \frac{\pi}{16}, \dots, \frac{\pi}{2^M} \quad (23)$$

について $\sin \theta$ と $\cos \theta$ を予め高精度数で計算しておくことができる。 $0 \leq y \leq \pi/4$ である y を (23) 式の値と残り ϵ に分解

$$y = \sum_{m=2}^M \Gamma_m \frac{\pi}{2^m} + \epsilon, \quad (\Gamma_m = 0 \text{ or } 1, \epsilon < \frac{\pi}{2^M}) \quad (24)$$

しておき、 $\sin \epsilon$ と $\cos \epsilon$ を Taylor 展開で計算すれば和の公式

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta \quad (25)$$

と (24) 式から $\sin y$ や $\cos y$ を計算できることになる。

3.7 【誤差関数】

誤差関数 $F_m(T)$ の詳細な計算法は昨年発表したので概略だけを記す。 $a_{m,n}$ を次のように定義しておき

$$a_{m,n} = \begin{cases} 1, & (n=0) \\ \frac{2T}{2m+2n-1} a_{m,n-1}, & (n \geq 1) \end{cases} \quad (26)$$

誤差関数 $F_m(T)$ を次式で計算する

$$F_m(T) \approx \frac{e^{-T}}{2T} \sum_{n=1}^N a_{mn}. \quad (27)$$

ただし N は次式を満たすように選ぶことにより誤差関数の相対誤差を σ 以下にする。

$$a_{mN} \leq \frac{\sigma e^{-T}}{2T} \sum_{n=1}^N a_{mn}. \quad (28)$$

3.8 【円周率】

分子積分の表式には円周率が現われるのでこの算出法を記す。円周率の計算式は多数あるが Stomer の式

$$\pi = 24 \arctan \frac{1}{8} + 8 \arctan \frac{1}{57} + 4 \arctan \frac{1}{239} \quad (29)$$

は等式確認が容易であり加算で計算できる利点がある。 $\arctan x$ は次式で計算する。

$$\arctan x = \frac{y}{x} \sum_{n=0}^{\infty} T_n, \quad (30)$$

ここで $y = x^2/(1+x^2)$ であり T_n は次式である。

$$T_n = \begin{cases} 1, & (n=0) \\ T_{n-1} \times \frac{2n}{2n+1} y. & (n \geq 1) \end{cases} \quad (31)$$

4 【Java ライブラリ】

以上の高精度浮動小数点数とそれを使う数学演算を一つにまとめ MFloat という名称の Java 言語のクラスにしてライブラリ化した。量子化学計算ではいくつかの行列演算が必要になるのでこれらもまとめてクラスライブラリ Matrix とした。Matrix には行列の積和計算の他に、行列の対角化を行うための Jacobi 法と Householder-QL 法が、また、連立一次方程式を解くための Gauss-Jordan 法と LU 分解法が含まれている。

これらのライブラリを使用して原子系の高精度計算を行っている。結果については当日発表する。