

4P127 Projection 法を用いた FMO-MO の計算

(1 産総研、2 筑波大システム情報 3 JST, CREST) 稲富雄一^{1,3}、櫻井鉄也^{2,3}、長嶋雲兵

【序】フラグメント分子軌道(FMO)法[1-3]はタンパクなどの巨大分子の全エネルギーや電荷分布などを少ない計算量で求めることができる計算手法である。並列処理に適したアルゴリズムであるため、大型並列計算機だけではなく、PC クラスタなどでの並列計算も効率よく行うことができる。また、FMO 法における分子軌道 (FMO-MO)も 計算が可能になっており[4]、巨大分子全体の分子軌道を精度よく比較的短時間で求めることができる。この FMO-MO 計算では、FMO 計算で求めた全系の電子密度行列を基に Fock 行列を作成して、その Fock 行列を一度だけ対角化する必要がある。したがって、FOMO-MO を求める場合には、Fock 行列作成、すなわち 2 電子積分計算と Fock 行列の対角化が、計算する上で大きな問題となる。幸いなことに、2 電子積分計算は独立性が非常に高いため、並列化による高速化が容易である。一方、Fock 行列の対角化、すなわち Fock 行列に対する一般化固有値問題の解法として通常用いられている Householder 変換などを用いた計算手法は、逐次計算では他の対角化手法に比べて高速なものの、並列化可能な計算部分が少なく、並列化による高速化は望めない。また、一般に HOMO-LUMO 付近の少数の軌道エネルギー、MO にのみ関心があるため、特定の固有値、固有ベクトルのみを効果的に計算する手法も必要である。

そこで、櫻井らによって提案されている一般化固有値問題の解法である projection 法(PJ 法)[5]を Fock 行列の対角化に適用することを試みた。この PJ 法は連立 1 次方程式を繰り返し解くことによって固有値、固有ベクトルを求める計算手法の 1 つであり、複数の連立方程式を独立に解くことが可能であるため、並列化も容易である。今回は、PJ 法を数 1000 × 数 1000 の規模の Fock 行列の一般化固有値問題に適用して、その性能を評価した。

【方法】FMO 法で得られた電子密度行列を用いて Fock 行列 F 、ならびに重なり行列 S を計算して、一般化固有値問題

$$FC = SC\varepsilon$$

を PJ 法で解いた(ただし、 C は MO 係数行列(固有ベクトル)、 $\varepsilon = \text{diag}(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots)$ は MO エネルギー(固有ベクトル))。

ここで、PJ 法の概要と特徴について述べる。PJ 法では固有値を求める代わりに、関数

$$f(z) = \mathbf{u}^\dagger (\mathbf{zS} - \mathbf{F})^{-1} \mathbf{v} \quad (\mathbf{u}, \mathbf{v} \neq \mathbf{0})$$

の特異点を求める問題に置き換えることで、大規模な一般化固有値問題を連立一次方程式と小規模な固有値問題に帰着させる。多くの連立一次方程式を解く必要があるが、それぞれ独立に解くことができるため並列処理に適している。そのうえ、連立方程式は一つの独立したプログラム(サブルーチン)として用意されていことも多いため、PJ 法は OmniRPC や Ninf-G などの GRID 技術を用いた Remote Procedure Call (RPC)の利用にも適した計算手法である。

【結果】大規模な連立一次方程式を解く場合には数値的安定性から反復解法が用いられることが多く、その際、反復計算の前に行列を変形(前処理)する必要がある。通常は不完全

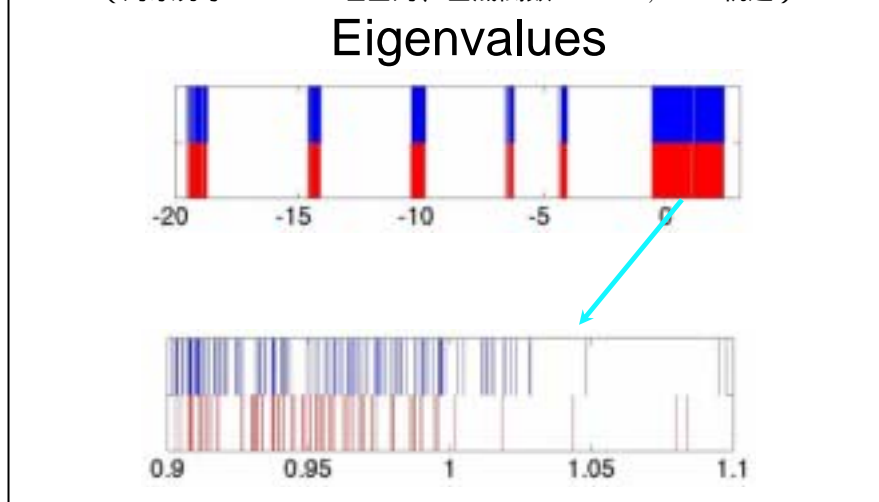
Cholesky 分解を前処理として行うが、Fock 行列にそのまま適用すると連立方程式の反復解法が収束しにくいことがわかった。したがって、完全 Cholesky 分解を行った後、生き残った行列要素のみを反復解法に利用することにした。この場合、不完全 Cholesky 分解を用いた場合に比べると計算時間や扱うべき非零要素数は増加するが、それでも非零要素数は $O(N)$ であるため、PJ 法のホットスポットである連立方程式の求値の計算量は $O(N)$ となり、大規模な固有値問題の解法としては好都合である。

また、PJ 法では求めたい固有値の存在範囲を指定する必要があるが、それに FMO 法で求められるフラグメント(モノマー)の軌道エネルギー(固有値)が使えるかどうかを確かめた。図 1 に各フラグメントと FMO-MO で求められた軌道エネルギーの分布を示す。上の図は、軌道エネルギー分布の全体図で、下の図は HOMO-LUMO 付近を拡大したものである。また、各図の上部の線(青線)はフラグメントの、また下部の線(赤線)は FMO-MO の軌道エネルギー分布をそれぞれ表している。まず、大まかな固有値分布は、両者はほぼ一致していた。しかしながら、HOMO-LUMO 付近の軌道エネルギー分布は、両者で大きく異なっていることがわかった。通常 HOMO-LUMO 付近の固有値、固有ベクトルを扱うことが多いため、PJ 法における固有値存在範囲の指定には、フラグメントの固有値を用いることが困難であることがわかった。

【まとめ】PJ 法は GRID 技術を用いた広域分散並列処理に適した一般化固有値問題の解法であり、今回、FMO-MO 法への適用可能性を探ってみた。その結果、PJ 法が、タンパクなどの巨大分子の分子軌道や軌道エネルギーを求める際に、非常に有効な道具として使えることがわかった。Fock 行列を用いた計算をさらに効率よく行うために、前処理の方法や、固有値の存在範囲指定の方法などを今後細かく検討していきたい。

本研究は科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業(CREST)の研究領域「シミュレーション技術の革新と実用化基盤の構築」における研究プロジェクト「グリッド技術を用いた大規模分子シミュレーションプログラムの開発」の支援による。

図 1：フラグメント、ならびに FMO-MO の軌道エネルギーの分布図
(対象分子：DNA 9 塩基対、基底関数 STO-3G, 2090 軌道)



参考文献

- [1] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett. (1999) **312** 319
- [2] K. Kitaura et al., Chem. Phys. Lett. (1999) **313** 701
- [3] T. Nakano et al., Chem. Phys. Lett. (2000) **318** 614
- [4] Y. Inadomi et al., Chem. Phys. Lett., **364**(2002)139
- [5] T. Sakurai et al., J. Comput. Appl. Math., **159** (2003) 119