

FMO-MO 法による大規模分子軌道計算

(産総研計算科学¹, JST, CREST², 筑波大院シス情³)稲富 雄一^{1,2}, 梅田 宏明^{1,2}, 渡邊 寿雄^{1,2}, 石元 孝佳^{1,2}, 櫻井 鉄也^{1,3}

【はじめに】近年、タンパクや DNA などの大規模生体分子に対する研究が、実験の分野だけでなく、理論化学の分野でも注目されてきたが、なかでも、北浦らが提案したフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1-3] は、従来の MO 法に比べて精度を落とすことなく計算時間を劇的に減少させることが出来る有望な計算手法として注目を集めている。FMO 法では大規模分子をいくつかの小さなフラグメントに分割して、フラグメント (モノマー) および、フラグメントペア (ダイマー) に対する MO 計算を行うことで、分子全体のエネルギーや電子密度などを求める。各モノマー、ダイマーの MO 計算は独立に行うことが可能であり、並列処理に適した計算手法であり、最近、比較的広く用いられるようになってきているクラスター型計算機などの並列計算機でも、効率よく計算できる。FMO 法は、モノマーとダイマーの MO 計算しか行わないため、そのままでは、分子全体の分子軌道、ならびに、軌道エネルギーを求めることが出来ない。しかし、FMO 法ではエネルギーが精度よく求められるため、FMO 法で得られた分子全体の密度行列、および、その密度行列を基にして計算された Fock 行列は、従来 MO 法での収束解のよい近似になっていると思われる。実際、FMO 法の密度行列を用いて計算した Fock 行列を 1 度だけ対角化して得られた固有値、固有ベクトル (近似軌道エネルギー、近似分子軌道) も、従来 MO 法で得られた解に非常に近いことが示されている [4]。我々は、このようにして得られた近似 MO のことを、FMO-MO と呼んでいる。

FMO-MO の計算は、FMO 計算、Fock 行列作成、および一般化固有値問題求値の 3 つの手順からなる。このうち、FMO 計算は、前述の通り、計算時間の短縮が容易である。また、Fock 行列作成、すなわち、2 電子積分計算は、計算量が系のサイズの 4 乗に比例するため計算コストのかかる部分ではあるが、もともと独立性が高く並列化が容易であること、ならびに、FMO 法で得られる密度行列が比較的疎であるために、カットオフが効率よく行えるため、基底関数の数が数万程度までの分子であれば、並列計算機を用いることで、比較的容易に計算することができる。一方で、一般化固有値問題についてみると、従来 MO 法で一般に用いられている、Cholesky 分解、Householder 変換、および QR 法 (あるいは bisection 法) などを利用した計算手法を用いて解くことが困難になる。それは、Householder 変換による 3 重対角化の計算コストが $O(N^3)$ と大きく、並列化も困難であること、ならびに、数値誤差が蓄積するため、数万次元の密行列の固有値問題への適用が難しい、ということが主な原因である。さらに、FMO-MO 法では HOMO、LUMO 付近の限られた数の固有値、固有ベクトルしか必要ないので、FMO-MO 法に適した一般化固有値問題の解法を選択する必要がある。一般化固有値問題解法の 1 つである櫻井 - 杉浦法 (以後、櫻井法) [5] は、FMO-MO 法での固有値解法に求められている性質を備えた解法といえる。櫻井法では、大規模固有値問題を、いくつかの大規模連立 1 次方程式と小さな固有値問題に置き換えて解き、利用者が指定した数値領域に存在する固有値、および固有ベクトルを求める計算手法である。この櫻井法のような、特定領域での固有値を求める固有値解法を FMO-MO 法で有効に利用するためには、固有値の存在領域を精度よく推定する必要がある。そこで、FMO 計算で得られる、モノマーとダイマーの MO 計算で得られる固有値が、固有存在範囲の推定に使えるかどうかを調べた。

【方法】FMO法の計算は、衛生研の中野らが開発した並列FMO計算プログラムABINIT-MPを用いた。また、Fock行列、および重なり行列の計算には、筆者らが開発したプログラムを用いた。一般化固有値問題は、AMD社が提供している数値演算ライブラリACML[6]のBLAS、LAPACKルーチンを使用した。対象分子は、小型タンパクのLysozyme(129アミノ酸残基)、基底関数にはSTO-3Gを用いた。使用した計算機は、産総研のAIST super clusterのP32クラスタ(dual Opteron(model 246) × 1024)である。

【結果】Fig.1には、-0.5~0.0hartreeに存在する、FMO-MO法で得られた固有値(下)および、FMO計算で得られた、モノマーとダイマーの固有値(上)の分布が示されている。これを見ると、FMO-MO法におけるHOMO、LUMOの軌道エネルギー(固有値)が、モノマーとダイマーの固有値で、ある程度まで近似できていることがわかる。この分子は+6の電荷を持つ状態で計算されていることから、HOMO、LUMOの位置が負の方向に若干シフトする。そのような場合には、0固有値付近を探索するだけでは、HOMO、LUMOの固有値を見つけることが困難である。しかしながら、モノマー、ダイマーの固有値分布は、このような状況を適切に反映しており、負の方向にシフトしている。また、一般の有機分子に対する従来のMO計算と同様に、FMO-MO計算の結果にも見られるHOMO、LUMO間のギャップは、モノマー、ダイマーの固有値分布にも存在しており、このギャップの存在箇所を調べることで、HOMO、LUMOを容易に見つけることができる。このようなことから、FMO-MO法で求めたいHOMO、LUMO付近の固有値の位置は、FMO法の計算結果を用いることで予測することが可能であることが分かった。

謝辞 本研究は独立行政法人科学技術振興機構(JST)が行う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」の研究プロジェクト「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。また、すべての計算は独立行政法人産業技術総合研究所(AIST)のAIST super clusterを用いて行った。

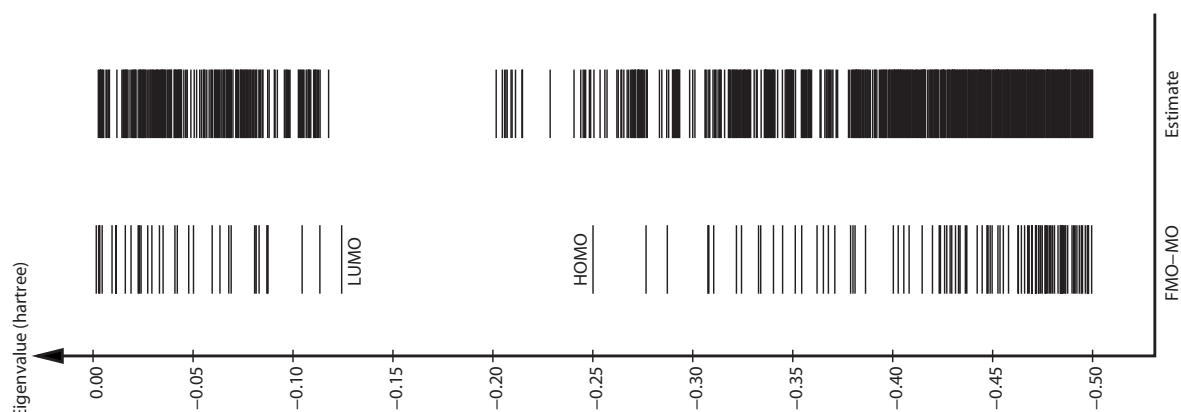


Fig.1: Eigenvalue distribution of Lysozyme in FMO-MO and FMO methods.
(Basis set: STO-3G, bottom: in FMO-MO method, top: estimated values by FMO method)

参考文献 [1] Kitaura K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **312** (1999) 319 [2] Kitaura K. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 701 [3] Nakano T. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000) 614 [4] Inadomi Y. et al., *Chem. Phys. Lett.*, **364** (2002) 139 [5] T. Sakurai and H. Sugiura, *J. Comput. Appl. Math.*, **159** (2003) 119 [6] AMD Core Math Library (ACML) Version 2.5.0: Copyright © 2003, 2004 Advanced Micro Devices, Inc., Numerical Algorithms Group Ltd.