

2P107

巨大カノニカル分子軌道計算のための擬カノニカル局在化軌道法の改良
(東大生研) ○上村(西野) 典子, 平野 敏行, 佐藤 文俊

【序】

タンパク質のような大規模分子の全電子 SCF 計算を達成するためには、精度の高い初期値が求められる。これまで我々は高精度な初期値作成方法として、擬カノニカル局在化軌道 Quasi-Canonical Localized Orbital (QCLO)法を開発した^[1]。QCLO は局在化軌道(LO)の一種であり、アミノ酸残基や数残基のペプチド鎖などの任意の領域(フラグメント)単位で局在化しつつ、フラグメント内ではカノニカルな性質を持つ軌道である。この QCLO を小さなフラグメントから段階的に伸展していくことにより、大規模分子の初期値を作成する手法が QCLO 法である。

QCLO 法は初期値の精度は良いものの、初期値の作成に多くの時間を要することが課題である。基本的にフラグメントの QCLO を求めるには、まず初めに LO を作成する必要がある。本研究では LO の作成に Population Localization 法^[2]を採用している。すなわち、

$$G = \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{A=1}^n (Q_{Ai})^2 \quad (1)$$

G : 局在化基準 n_{occ} : 電子が詰まっている占有軌道

Q_{Ai} : i 番目の軌道における原子 A のマリケン電荷

$$Q_{Ai} = (1/2) \sum_p \sum_{q \in A}^{n_{basis}} (C_{pi} S_{pq} C_{qi} + C_{qi} S_{qp} C_{pi}) \quad (2)$$

n_{basis} : 基底関数の数

S : 重なり積分行列 C : 分子軌道の係数

(1)式の G が最大になるとき全ての分子軌道が最も局

在化する。このとき最大の G を得るために、2つの軌道の組み合わせにおけるユニタリ変換を、全軌道に対して逐次的に行う操作が必要である。(1), (2)式より、これは $O(N^4)$ の計算コスト(N : 基底関数の数)となる。これまでの QCLO 法では、SCF 計算収束の安全性を優先し、より精度の高い初期値を得るために、すべての QCLO の作成に LO を用いていた。これが大規模分子では長時間を要する原因となっている。

本研究では、大規模分子の計算を効率良く行う手法として、より簡便に QCLO を求める拡張 QCLO 法を実装し、その有効性をテストした。

【拡張 QCLO 法アルゴリズム】

これまでの方法の問題は、全ての QCLO 作成段階において一度 LO を作成する手順を踏んでいたことである。本研究における拡張 QCLO 法は、QCLO が既存のとき、その QCLO を変換行列に用いて LO を作成することなく、次の段階の伸長した QCLO を求める方法である。

拡張 QCLO 法によるタンパク質をモデルとした初期値の作成および全電子計算の手順を以下に示す。図 1 にそれを図表

化したものを示した。

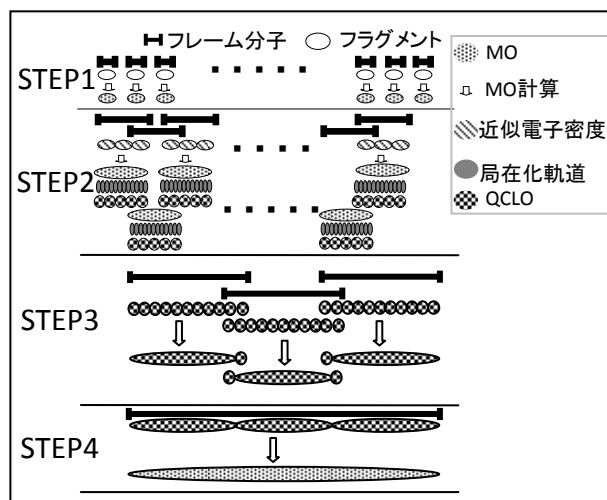


図 1 拡張 QCLO 法による全電子計算の流れ

STEP 1: タンパク質を構成する各アミノ酸残基 1 残基分の分子軌道(MO)を計算する。この小分子をフレーム分子と呼ぶ。

STEP 2: STEP 1 で得られた電子密度を結合し、これを初期値として 3 残基の MO を計算する。この計算結果から LO を求め、QCLO が得られる。ここまでは既報の方法と変わらない。

STEP 3: ここからが拡張 QCLO 法の具体的な手順となる。STEP 2 で得られた幾つかの QCLO から、次段階(STEP 4)で必要となるフラグメント分の QCLO を結合する。QCLO の結合には Löwdin の直交化法^[3]を用いる。この QCLO の結合はフラグメント毎に行われる。すなわち、STEP 3 における初期値は、フラグメント毎の小行列 $C_{(i)QCLO}$ から構成される。

STEP 3 における SCF 計算は、図 2 に示す拡張 QCLO のルートに従い、フラグメント毎に行う。フラグメント i に対応する KS 行列 $F_{(i)}$ は、フレーム分子の Kohn-Sham(KS)行列 F から式(3)のように求める。

$$F_{(i)}' = C_{(i)QCLO}^\dagger F C_{(i)QCLO} \quad (3)$$

この $F_{(i)}$ から式(4)に従い、対角化することによって得られる C_{QCLO}' は、対応するフラグメントの QCLO となる。

$$F_{(i)}' C_{QCLO}' = C_{QCLO}' E \quad (4)$$

この小行列の対角化をフラグメント毎に行い、全ての C_{QCLO}'

からフレーム分子の密度行列を得る。この密度行列から次の SCF 計算における KS 行列が得られる。フラグメントに局在化した QCLO のまま SCF 計算を行うことで、従来法のフレーム分子の MO 計算とその高計算コストの LO 計算を経由せずに、次 STEP の伸長された QCLO が得られる。STEP 4 以降は STEP 3 と同様に、最終 STEP の初期値作成に適したフラグメントになるまで QCLO の伸長と SCF 計算を繰り返す。

最終 STEP: 前 STEP で得られた QCLO を結合・直交化し、これをタンパク質全体の初期値として MO 計算を行う。

一般に SCF 計算の初期値作成において、その精度向上と作成時間軽減は相反する要求である。拡張 QCLO 法の骨子は本来から考案されていたが^[1]、逐次 LO を計算する方法に比べて精度が落ちるため採用していなかった。最近我々は、さらに高精度の Structure based QCLO 法とフラグメント間相互作用解析法を開発し^[4]、大規模 SCF 計算が安全に収束できる条件を詳細に検討できる手段を得た。本研究では、これらを利用して安全かつ高速な拡張 QCLO 法の開発を目指している。詳細は当日発表する。

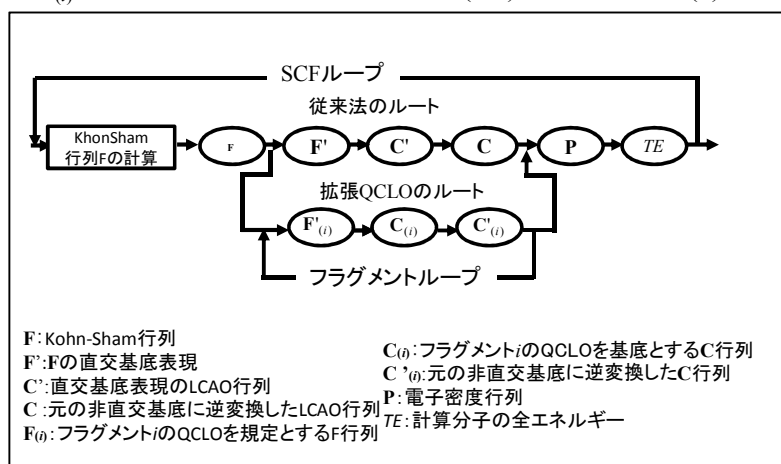


図 2 .STEP3 における SCF 計算の流れ

[1] H. Kashiwagi, et al, *J. Mol. Phys.*, **101**, 81 (2003).

[2] J. Pipek, P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4916 (1989).

[3] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 515 (1950).

[4] N. Nishino-Uemura, T. Hirano, F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106-1 (2007).