

1E02

FMO-MD 法の改良：動的フラグメント分割と 3 体項

(産総研^a, 衛研^b, 立教大^c, CREST^d) ○古明地勇人^{a,b}, 中野達也^{b,c}, 望月祐志^{b,d}

【要旨】 FMO-MD 法の適用範囲と精度を上げるために、二点、改良を加えた。まず、分子構造変化に対応してフラグメントを自動的に切り替える、動的分割アルゴリズムを実装した。これにより、水溶液中の任意の低分子に対して、FMO-MD が実行できるようになった。次に、FMO での力の計算に 3 体項まで考慮するようにプログラムを改良した (FM03)。FM03 を用いて水の FMO-MD 計算を行ったところ、精度が高くなることが確認できた。以上により、FMO-MD の汎用性と信頼性を向上させることができた。

I. 序

FMO-MD は、文字通り、フラグメント分子軌道法 (FMO) に基づいた第一原理 (非経験的) 分子動力学シミュレーション法 (MD) である [1]。FMO-MD では、ボルン-オッペンハイマー近似に基づいて、電子状態は FMO 法で量子的に計算し、原子核の運動は通常の MD 法で古典的に計算する。FMO-MD 法は、MD 用ソフト PEACH と FMO 用ソフト ABINIT-MP (X) を融合させて実装され [2]、溶媒水中の低分子化合物のコンフォーメーションサンプリングや反応シミュレーションに利用されている (現在までの FMO-MD の開発応用状況は [3] を参照)。

FMO-MD には、いくつか改良すべき点がある。中でも重要なのは、動的フラグメント分割を場当たり的に行っていることと、FMO の展開を 2 体までで打ち切った FM02 で MD を行っていることである。今回は、この二点について改良を加えた。まず、動的分割は、従来は対象分子に応じてプログラムを書き換えて対応していたが、今回汎用的なプログラムを作成した。また、FM02 は水やイオンを扱う場合に精度が悪くなることと [4]、フラグメント切り替えの際のエネルギーギャップが大きいことが問題だったが、今回、3 体項まで考慮した FM03 を導入することで改善を試みた。

II. 方法

以下では、FM02 と FM03 に基づいた FMO-MD 計算を、それぞれ FM02-MD、FM03-MD と呼ぶ。また、通常の MO 計算に基づいた MD を MO-MD と呼ぶことにする。

(1) 動的フラグメント分割アルゴリズム Generalized dynamic fragmentation: 共有結合をしているとみなせる原子団を 1 フラグメントとみなす Mode 1 と、それに加えて水素結合している原子団までフラグメントに融合する Mode 2、さらにイオンとその周囲の水分子を 1 フラグメントとする Mode 3 を実装した。今回は Mode 1 と 2 の結果のみを発表する。

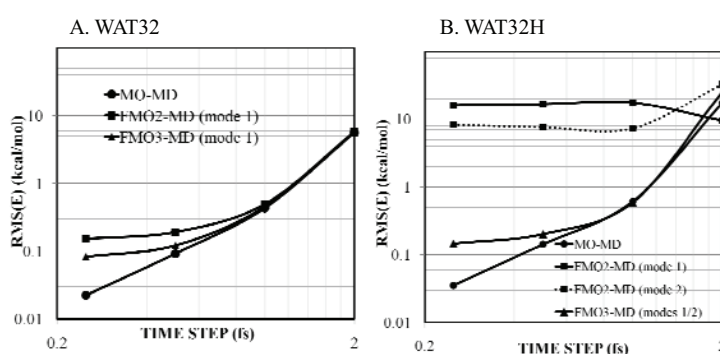
(2) FM03-MD: FM03 について、エネルギーの解析微分 (=力) を導き、ABINIT-MPX に実装した。その力を用いて PEACH で MD を行うようにして、FM03-MD を実装した。

(3) テスト計算: 水 32 分子 (WAT32) および水 32 分子に H⁺ を加えた系 (WAT32H) の二つのテスト系について、MO-MD, FM02-MD, FM03-MD 計算を行った。HF/6-31G**レベルの計算である。なお、MO-MD, FM02-MD, FM03-MD の計算速度は、MO-MD を 1 とすれば、FM02-MD と FM03-MD は、それぞれ 33 倍、7 倍だった (詳細は会場で発表)。

III. 結果と考察

まず、FM02 と FM03 のエネルギー勾配の精度を確かめるため、 Δt -RMS(E)プロットを作成した (1点につき 100 fs の MD 計算、図 1)。動的分割は Mode 1 を利用した。PEACH では、時間積分に速度ヴェルレ法を使っているため、両対数プロットの傾きが、理想的には 2 になるはずである。図 1 からわかるように、基準データの MO-MD の傾きは大体 2 である。さて、WAT32 の場合は、FM03-MD、FM02-MD の順に精度が悪くなってはいるものの、どちらも実用レベルの精度があることがわかる。一方、WAT32H は、FM03-MD は MO-MD にはやや劣るものの十分な精度を示したが、FM02-MD は破綻と言ってよい低精度だった。

図 1 Δt -RMS(E)両対数プロット



WAT32H で FM02-MD が極端な低精度だったのは、フラグメント切り替えの際に起こるエネルギーギャップが大きいことが主因であろう (FM03-MD では、そもそもフラグメントの切り替えが起こらなかった)。WAT32 では、FM03-MD はもちろん FM02-MD でも切り替えが起こっていないため、FM02-MD も破綻しなかったと思われる。

なお、動的分割を詳しく調べるため、WAT32H について、Mode 1 と 2 で、600 K の (F)MO-MD を 1.5 ps 間行った。詳細は会場で報告するが、簡単にまとめると、Mode 1 でも Mode 2 でも、FM03-MD は、切り替え頻度と切り替えによるエネルギーギャップが MO-MD と同程度だったのに対し、FM02-MD は、切り替え頻度は桁違いに大きくなり、ギャップも大きかった。

以上から、フラグメントの切り替えが減多に起こらない系では FM02-MD も実用になるが、フラグメントの切り替えが頻繁に起こる系では FM03-MD を使うことが必須である、と結論できる。なお、動的分割は、FM03-MD の場合は、Mode 1 でも 2 でも精度がほとんど変わらなかったため、速度が速い Mode 1 のほうが有利である。ただし、これは対象分子系によるかも知れないので、さらに検討が必要である。

謝辞 立教大学・田口尚貴氏、佐藤真氏、山高博教授の御協力に感謝します。本研究は、JST-CREST プロジェクト「フラグメント分子軌道法による生体分子計算システムの開発」、および立教大学学術推進特別重点資金(SFR)の援助の下行われました。

文献 [1] Y. Komeiji et al., Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 342. [2] Y. Komeiji, et al., Comput. Biol. Chem. 28 (2004) 155. J. Comput. Chem. 30 (2009) 40. [3] Y. Komeiji et al., J. Mol. Struct.: THEOCHEM 898 (2009) 2. [4] D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 120 (2004) 6832, Chem. Phys. Lett. 433 (2006) 182. T. Fujita, et al., Chem. Phys. Lett. (2009) in press.