

フラグメント間静電相互作用への RI 法の適用

(アドバンスソフト*, 東大生産研**) ○小林 将人*,**, 日野 理*,**, 長谷川 浩司*,**

[序] フラグメント分子軌道(Fragment Molecular Orbital;FMO)法では、全てのモノマーに対する SCF 計算(Monomer Self-Consistent Charge)、ダイマー計算の二段階に分けて計算を実行する。このうち、ダイマー計算では、近距離のフラグメントペアでは SCF 計算(Dimer SCF)を実行し、互いに遠いフラグメントペアでは Dimer electrostatic(Dimer-es と略)近似を適用し、相互作用エネルギーを評価している^[1]。Dimer-es 近似の適用により、ダイマーの計算時間は大幅に削減されている。しかし、計算する分子のフラグメント数が増大すると、Dimer-es 近似を適用するフラグメントペア数(フラグメント数の二乗に比例)が増大するため、Dimer-es 近似計算部分が FMO 法計算のボトルネックとなる。

今回、我々は Dimer-es 近似計算部分に RI 法^[2]を適用し、計算時間の短縮を試みた。その結果、インフルエンザウイルスノイラミニダーゼ-タミフル複合体での FMO-HF/6-31G 計算において、Dimer-es 近似計算部分を約 1/40 に短縮することに成功した。なお、RI 法に用いる補助基底関数は、Linear combination of atomic electron distribution(LCAD)法^[3]に基づいて作成した。

[方法] Dimer-es 近似の下では、フラグメントペア I, J の間の相互作用エネルギー ΔE_{IJ} は、

$$\Delta E_{IJ} \sim \int d\mathbf{r} \sum_{A \in J} \frac{-Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho^I(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \sum_{B \in I} \frac{-Z_B}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \rho^J(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho^I(\mathbf{r}) \rho^J(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1)$$

と評価される。ここで、A, B はフラグメント内の原子のインデックスであり、 Z_A, \mathbf{R}_A は、それぞれ原子 A の核電荷および核座標である。また、 $\rho^I(\mathbf{r}), \rho^J(\mathbf{r})$ は、フラグメント I, J の電子密度分布である。(1)式の第 3 項に RI 法を適用し、各フラグメントの電子密度分布 $\rho^I(\mathbf{r}), \rho^J(\mathbf{r})$ を、密度フィッティング(クーロンメトリックを用いてフィッティング)により得られる値 $\rho_{fi}^I(\mathbf{r}), \rho_{fi}^J(\mathbf{r})$ で近似する。すなわち、 $\rho^I(\mathbf{r}) \sim \rho_{fi}^I(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \in I} \rho_{\mu}^I \phi_{\mu}(\mathbf{r})$ とする。ここで、 $\{\phi_{\mu}(\mathbf{r})\}$ は補助基底関数である。すると(1)式の第 3 項は、

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho^I(\mathbf{r}) \rho^J(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \sim \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho_{fi}^I(\mathbf{r}) \rho_{fi}^J(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu \in J} \rho_{\mu}^I(\mu | \nu) \rho_{\nu}^J \quad (2)$$

と近似される。(1)式第 3 項の代わりに(2)式を用いて、Dimer-es 近似に基づくフラグメント間相互作用エネルギーを計算する。まず、水分子 17 量体に対して RI 法を適用した Dimer-es 近似計算

を行い、その計算精度を調査した。続いて、インフルエンザウィルス・ノイラミニダーゼ-タミフル複合体(フラグメント数 397 原子数 5097)に対して RI 法を適用した Dimer-es 近似計算を行い、計算時間がどれくらい減少するかを調査した。

[結果と考察] 水分子クラスタに対して FMO-HF/6-31G**計算を行い、RI 法を適用した Dimer-es 近似計算での相互作用エネルギー $\Delta E_{IJ}(RI)$ と通常の場合の相互作用エネルギー ΔE_{IJ} との比較を行った(図 1 参照)。その結果、誤差は平均して 3.119×10^{-3} (kcal/mol) 程度であることが分かった。

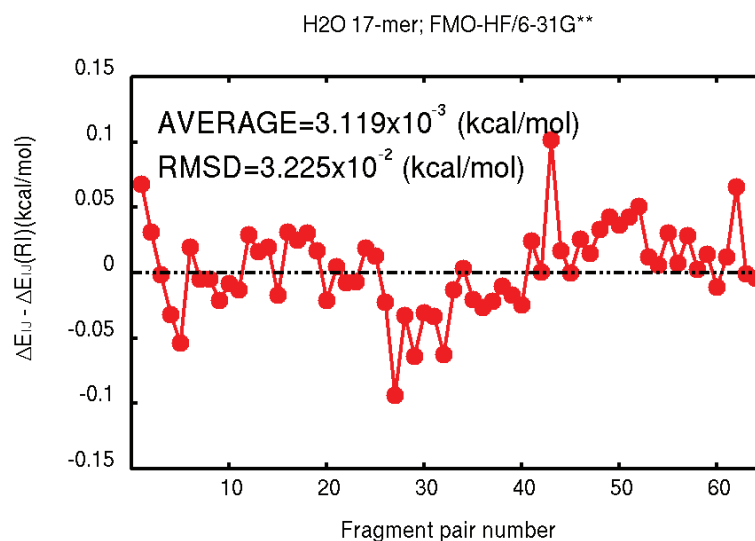


図 1:水分子 17 量体での RI 法によるフラグメント間相互作用エネルギー誤差(Dimer-es 近似を適用したフラグメントペアのみ)。

続いて、インフルエンザウィルス・ノイラミニダーゼ-タミフル複合体(フラグメント数 397 原子数 5097)に対して FMO-HF/6-31G 計算を実行した。この結果、RI 法の適用により、Dimer-es 近似計算時間は約 1/40 と、大幅に短縮することに成功した(表 1 参照)。

	Monomer SCC(秒)	Dimer SCF(秒)	Dimer-es (秒)
RI 法を Dimer-es 近似計算に適用	6683.9	7189.6	734
通常の FMO-HF	6629.9	7182.7	29690.5

表 1:インフルエンザウィルス・ノイラミニダーゼ-タミフル複合体に対する FMO-HF/6-31G 計算のタイミングデータ。HA8000 クラスタ(東京大学情報基盤センター)で 128 コアのプロセッサを用いて計算を実行。

- [1] T. Nakano, T. Kaminuma, T. Sato, Y. Akiyama, M. Uebayasi, K. Kitaura, Chem. Phys. Lett., **318** (2000) 614
- [2] B. Dunlap, J. Connolly and J. Sabin, J. Chem. Phys., **71**(1979), 3396
- [3] S. Ten-no and S. Iwata, J. Chem. Phys. , **105**(1996), 3604