

1E06

FMO 法に基づく三体項を導入した電子状態計算手法の開発

小堀知輝¹, 袖山慶太郎^{1,2}, 館山佳尚^{1,2,3,4}, 常行真司⁵

¹ 物材機構 MANA ² JST CREST ³ JST さきがけ ⁴ 物材機構環境拠点 ⁵ 東大院理

【序】

近年北浦和夫氏により開発されたフラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1] は、第一原理に基づく生体分子のためのシミュレーション手法として注目を集めている。本研究では、FMO 法に基づいて、系全体の電子状態を直感的にわかりやすい形で、効率的に求める新しい電子状態計算手法 (FMO-LCMO 法 [2]) を紹介する。

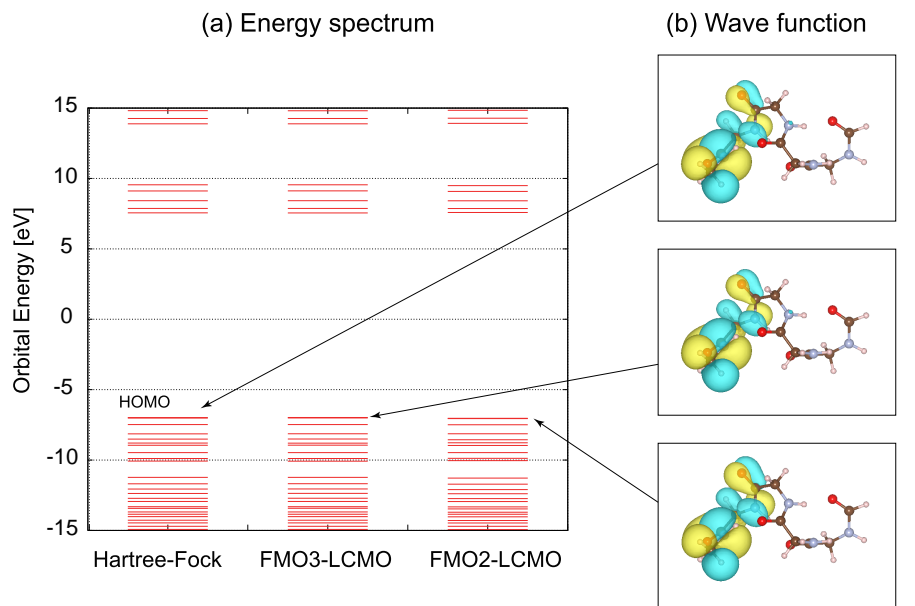
【計算手法】

本研究では、従来の FMO 法で計算される各フラグメントおよびそのダイマー (およびトライマー) の一電子ハミルトニアンを組み合わせることで、系全体のハミルトニアンを構成する。組み合わせる際には、各部分系のハミルトニアンを表現する基底関数を原子軌道からフラグメント分子軌道に変換する。言い換えれば、系の電子状態は各フラグメントの分子軌道の線形結合 (Linear Combination of Molecular Orbitals) で表現されることになる。この基底変換による利点は次の二つの利点をもたらす。第一には、フラグメント分子軌道の導入により、複雑な構造を持つ生体系分子の電子状態を直感的に分かりやすく把握できることであり、第二に、全系ハミルトニアンのうち特に HOMO, LUMO 近傍以外の情報を切り捨てることで、巨大分子のハミルトニアンの対角化コストを激減できることである。

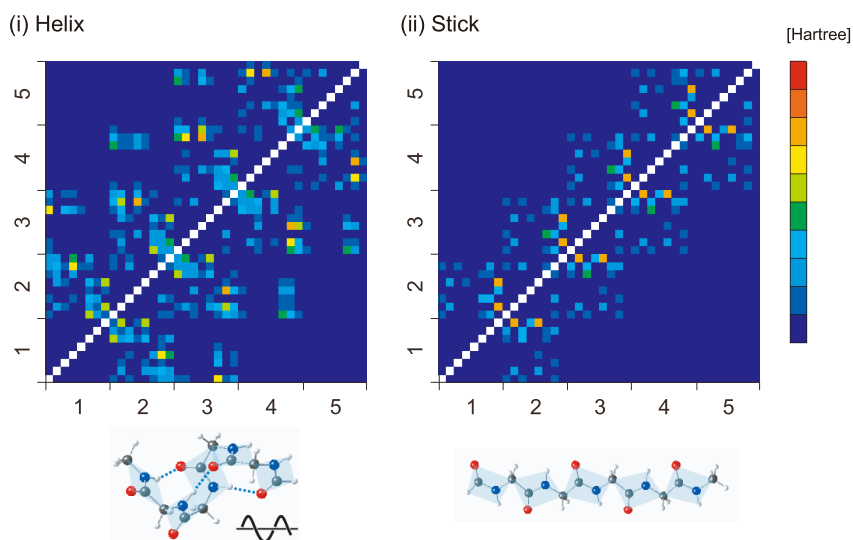
【結果と考察】

ここではヘリックス構造を持つ Glycine5 量体の解析事例について紹介する。図 (a) および (b) は、FMO-LCMO 法と従来の Hartree-Fock 法のそれぞれの手法で得た Glycine5 量体の軌道エネルギー及び HOMO 軌道の波動関数である。軌道エネルギーのスペクトルの良さは、Hartree-Fock 法で得たスペクトルとの平均自乗誤差で評価できる。この例では平均自乗誤差が 0.0288 [eV] となる。波動関数の再現率は、対応する Hartree-Fock 法で得た波動関数との重なり積分の値で計算され、その値は 0.98789 となる。フラグメント・トライマーまで計算した三体展開に基づいた FMO-LCMO 法ではさらに精度が上がり、上の平均自乗誤差と重なり積分の値はそれぞれ 0.00386 [eV], 0.99999 にまで改善される。図 (c) は、FMO-LCMO 法で構成した Glycine5 量体の全系ハミルトニアンを可視化したものである。FMO-LCMO 法では、全系ハミルトニアンは各フラグメントの分子軌道を基底として表現されるので、全系ハミルトニアンそのものを見ることで系の電子状態を直感的に知ることができる。図 (c)-(i) は上

に述べたヘリックス構造、図 (c)-(ii) はそれを引き伸ばしたスティック構造に対応している。2つを比較すると、全系ハミルトニアン(non-diagonal region)のうち、特に 1-3, 2-4, 3-5 の非対角領域の辺りにヘリックス構造特有の水素結合の様子が現れているのがわかる。一方でスティック構造では、遠いフラグメント間の相互作用は現れず、せいぜい隣り合うフラグメント間だけの相互作用が現れている。



(c) Hamiltonian of the whole system



[1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 701.

[2] S. Tsuneyuki, T. Kobori, K. Akagi, K. Sodeyama, Kiyoyuki Terakura, Hidetoshi Fukuyama, Chem. Phys. Lett. **476** (2009) 104.