

周期境界条件フラグメント分子軌道法の開発

○藤田貴敏¹, 中野達也², 田中成典³(神戸大院・人間発達環境学¹, 国立衛研², 神戸大院・システム情報学³)

【序論】

FMO-MD法[1]は、フラグメント分子軌道(FMO)法に基づいた分子動力学(MD)法であり、様々な水和分子系に応用されてきている[2]。しかしながら、これまでの水系、水和系の計算は全て水球モデルによる計算が行われているため、人為的な表面効果の影響が無視できない。より信頼できる水系のシミュレーションのためには周期境界条件の導入が必要不可欠である。類似の先行研究としては、2003年の池田ら[3]によるものと2008年の平田[4]によるものがある。本研究では3次元周期境界条件下でFMO計算を実行するPBC-FMO法を開発し、将来のMD計算への応用に向けたベンチマークを行った。

【理論】

PBC-FMO法による3次元周期系でのセルあたりのエネルギーを次式で定義する。

$$E^{cell} = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta \tilde{E}_{IJ} + \sum_{I,J'} \Delta \tilde{E}_{IJ'} + \sum_{I>J>K} \Delta \tilde{E}_{IJK} + \sum_{I,J',K'} \Delta \tilde{E}_{IJ'K'}$$

ここで I, J, K をリアルセルのフラグメントの添字、 J', K' をイメージセルのフラグメントの添字とする。イメージセルとの相互作用は実空間で考慮する。2体項、3体項まで計算するものを、それぞれPBC-FMO2法、PBC-FMO3法とする。PBC-FMO法における環境静電ポテンシャル(ESP)とフラグメントダイマー計算において2種類の取り扱い方を用いた。図1の(a)のように、イメージセルの層数を最初に定義して、それらのイメージセルのフラグメントとのESPとダイマー計算を全て行うものを「direct sum」、cutoffの距離 R_c を定義して、その距離内のフラグメントのESPとダイマー計算を行うものを「cutoff」とした。今回はPBC-FMO2の枠組みでそれぞれイメージセルの総数とカットオフ距離を大きくしていったときの収束性について論じる。

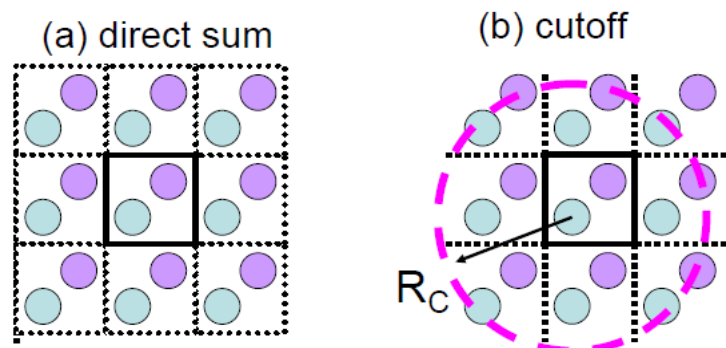


図1：PBC-FMOにおける2種類のESPとダイマー計算の概念図。(a)direct sumと(b)cutoff。

【計算の詳細】

本研究では ABINIT-MP(X) プログラムに基づいて、PBC-FMO 法の実装を行った。ベンチマークとして、水 64 個からなる系を考慮する。構造は TIP3P 力場を用いて、300K での 1ns の MD 後にエネルギー極小化計算を行ったものを用いた。周期境界条件での単位セルは一辺 12.421 Å の正六面体のセルとした。計算レベルを Hartree-Fock、基底関数を 6-31G* として計算を行った。

【結果】

direct sum、cutoffの 2 つの方法により計算したPBC-FMO2 のセルエネルギーを図 2 に示す。横軸はそれぞれイメージセルの層数とカットオフの距離とした。direct sum と cutoffでの、最も大きな計算条件でのセルエネルギーがそれぞれ-4865.819189(層数:4)、-4865.819435($R_c=8.2L_{\text{cell}}$)となっており、ほぼ一致した値を与えていることがわかる。また、direct sumは層数が 3-4、cutoffは $R_c=6-7 L_{\text{cell}}$ あたりでセルエネルギーが収束していることが分かる。当日はエネルギーに加えて、力の収束性についてのデータも示し、計算時間についても検討する。さらに 3 体項を考慮したPBC-FMO3 法についても議論を行う。

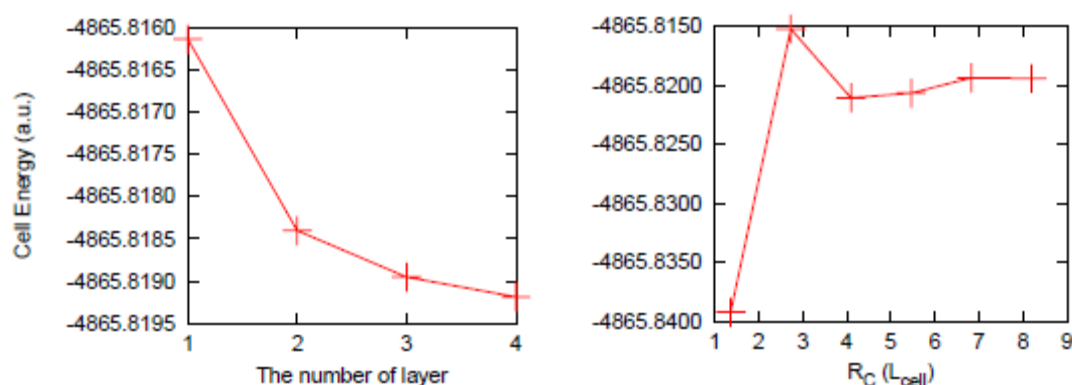


図 2 : direct sum(左)とcutoff(右)の 2 つの方法でのセルエネルギー。横軸はそれぞれイメージセルの層数とカットオフ距離。ここで $L_{\text{cell}}=12.421 \text{ \AA}$ は単位セルの一辺の長さ。

【参考文献】

- [1] (a) Y. Komeiji et al., Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 342 ; (b) Y. Komeiji et al., Comput. Biol. Chem. 28 (2004) 155.
- [2] Y. Komeiji, et al., J. Mol. Struct.: THEOCHEM 898 (2009) 2.
- [3] T. Ikeda et al., Chem. Phys. Lett. 370 (2003) 218.
- [4] S. Hirata, J. Chem. Phys. 129 (2008) 204104.