

## FMO-MD 法への MP2 の導入

(1 産総研, 2 立教大, 3 東大生産研, 4 NEC ソフト, 5 衛研)

○古明地勇人<sup>1</sup>, 望月祐志<sup>2,3</sup>, 沖山佳生<sup>3</sup>, 山下勝美<sup>4</sup>, 中野達也<sup>3,5</sup>

## I. 序

FMO-MD 法は、フラグメント分子軌道法[1]に基づいた、非経験的分子動力学シミュレーション法である[2]。FMO-MD 法は、今までは HF レベルの計算しかできなかったが、今回、電子相関の効果をとり入れるために、FMO のエネルギー計算では常用されている MP2 法[3]を導入した。このポスターでは、実装の概要と水を対象にしたテスト計算について報告する。

## II. 方法

## (1) MP2 エネルギー勾配の実装

MP2 のエネルギー勾配（距離微分）計算の実体は、相関密度行列、エネルギー荷重密度行列、ならびに非分離性 2 体密度行列（逆変換 MP2 振幅に相当）を生成して基底関数積分の微分(pq,rs)<sup>x</sup>と縮約する操作である[4,5]。独自の並列化・積分直接処理アルゴリズムに基づく密度行列生成カーネルの開発は 2008 年秋に終了していたのだが、当初から 2 体展開(FMO2)だけでなく、3 体展開(FMO3)までカバーすることを意図したため、FMO-MD のシステムとして使えるようになったのは 2009 年秋となってしまった[6]。プログラムの特徴の説明として、応答密度を決める CPHF 方程式

$$\sum_{jb} [\delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + 4(ia, jb) - (ij, ab) - (ib, ja)] P_{bj} = L_{ai}$$

を取ると、左辺のヘッシアン部は反復求解中 Fock 様技法によって基底関数積分から直接計算する。また、右辺のラグランジアンは形式的に 4 項の寄与を含むが、最もコストの高い(ia,bc)と MP2 振幅に関する縮約は露な変換を回避するやり方で済ませる。全体としては、並列化、積分処理共に凝った実装となっている。もちろん、凍結内殻の制限も可能である。なお、「HF 計算は 3 体まで考慮するが、MP2 補正は 2 体のみ」というオプションもあり、これを FMO(3)と呼んで、通常の FMO3(HF、MP2 とともに 3 体まで考慮)と区別する。

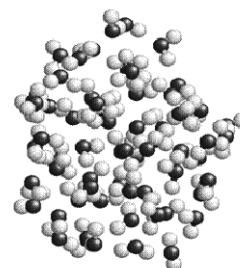
最後に、以上の MP2 エネルギー勾配を導入した ABINIT-MPX を、従来のように MD ソフトウェア PEACH に連結し[2]、MP2/FMO-MD を実装した。

## (2) テスト計算

HF と MP2 で、FMO-MD 計算を行い、水の O-O 動径分布関数 RDF を比較した。調和型ポテンシャルで半径 7.95 Å の球内に束縛された、水 64 分子を対象にした (図 1)。TIP3P モデルの古典力場でアニールし、最適化した構造を初期構造とした。これを、HF/FMO2-MD で 0.5 ps 掛けて 298K まで昇温し、その時点で、HF/FMO3-MD、MP2/FMO3-MD、MP2/FMO(3)-MD の三種類の条件に切り替え、3 ps

までトラジェクトリーを作成した。いずれにおいても、基底関数は 6-31G\*、時間ステップは 1 fs に設定した。RDF は、0.7-3.0 ps のトラジェクトリーを用いて計算した。球の表面効果のある程

図 1 水の初期構造



度低減するため、「中心から 4Å 以内の O 原子」の周囲の O 分布を計算した。計算機は、3.0GHz の Quad-Core Xeon、総計 16 コアを利用した。

### III. 結果と考察

まず、FMO-MD の 1 ステップあたりの計算時間 (エネルギー+力) を示す (表 1)。FMO3 の場合、HF に対し MP2 は 1.4 倍になったのみである。また MP2/FMO(3)では、ほとんど HF と同程度の計算時間に収まっている。これらから、MP2 が効率良く実装されたことがわかる。

表 1 FMO-MD1 ステップあたりの計算時間(分)

HF/FMO3	MP2/FMO(3)	MP2/FMO3
24.9	25.5	34.6

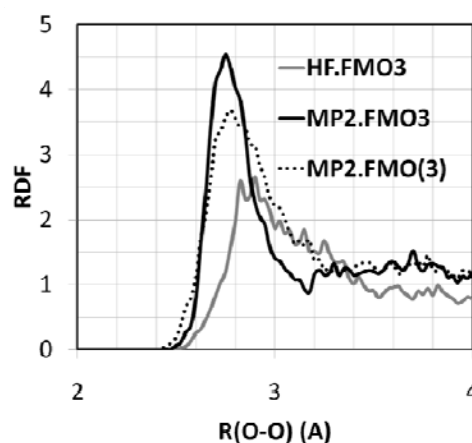
次に、水の RDF を示す (図 2)。

第 1 ピークの位置に関しては、HF と MP2 の差は顕著で、前者は 2.9Å なのに対し、後者は、2.7-2.75 Å である。実験値は、概ね 2.75Å 程度なので(例えば [7])、MP2 計算のほうが、実験値に近い。

また、第 1 ピークの高さについては、MP2 のほうが HF に較べて有意に高い。これは、MP2 により分散力などが考慮され、水がより強く凝集したと考えられる。一方、FMO3-MP2 に較べて FMO(3)-MP2 のピークが低いことは、FMO(3)-MP2 では 3 体の電子相関効果の取り込みが不十分なため、凝集が弱くなったことの反映なのかも知れない。ただし、ピークの高さに関しては、今回の計算は、非周期境界で、かつ、RDF の計算に使った時間が 2.3 ps のみなので、定量的な結論は見送り、今後の課題とする。

まとめると、MP2 エネルギー勾配の導入により、FMO-MD を MP2 レベルで、高速に行うことが可能になった。HF/FMO-MD と MP2/FMO-MD で水の RDF(O-O)を計算したところ、HF に較べて MP2 のほうが実験に近いピーク位置を得ることができた。今回の改良により、FMO-MD で疎水性の高い分子も扱うことができるようになるだけでなく、さらに、始原系・遷移状態・生成系で差分相関が効くような反応の定量的な記述も可能になることを期待している。

図 2 水の RDF (O-O)



謝辞: 本研究は、東大生産研 CISS プロジェクト、ならびに立教大学 SFR からの支援を受けている。

[1] Kitaura et al. *Chem. Phys. Lett.* **312** (1999) 319.

[2] Komeiji et al. *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 342, *J. Comput. Chem.* **30** (2009) 40.

[3] Mochizuki et al., *Chem. Phys. Lett.* **396** (2004) 473.

[4] Aikens et al., *Theor. Chem. Acc.* **110** (2003) 233.

[5] Ishimura et al., *J. Comput. Chem.* **28** (2007) 2034.

[6] Mochizuki et al., submitted for publication.

[7] Hura et al. *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 9140.