

FMO-MD : 最近の方法と応用

(産総研¹,立教大理/未来分子研², 東大生産研³, 衛研⁴, お茶大アカプロ⁵)

○古明地勇人¹, 望月祐志^{2,3}, 中野達也^{3,4}, 森寛敏⁵

FMO-MD 法[1]は、フラグメント分子軌道法(FMO [2])に基づいた非経験的分子動力学法(*ab initio* MD)の一種である。FMO-MD 法は並列性が高いため、巨大系の計算に適している。ここでは、FMO-MD の方法と応用に関して、最近の研究を概観する。

1. FMO-MD の方法

1.1. FMO-MD 法の基礎とソフトウェア

FMO-MD 法は、一般に、通常の古典 MD のソフトと FMO 法のソフトとをつなげば、簡単に実装できる。我々は、MD ソフトは PEACH、FMO ソフトは ABINIT-MPX、を利用して、FMO-MD を実行している[3]。この PEACH/ABINIT-MPX 以外の FMO-MD システムとしては、TINKER/ABINIT-MPX [4] があり、また GAMESS を利用した実装系もある[5]。

1.2. FMO 部分の最新機能

FMO-MD のためには、FMO のエネルギーだけでなく、グラディエント (力) が必要である[6]。以下では、FMO によるグラディエント計算の最近の進歩を説明する。

FMO_n: FMO では、計算対象をフラグメントに分割し、SCF 計算を、それぞれのフラグメントの 1 量体(FMO1)、2 量体(FMO2)、3 量体(FMO3)...*n* 量体(FMO_{*n*})に対して行うことで、精度を上げることができる。FMO-MD では、通常は FMO2 を使っているが、FMO3 が必要になる場合もある[7]。

Moeller-Plesset 2次摂動法 (MP2): FMO-MD は、従来 HF レベルの計算で行ってきたが、電子相関を考慮するために、MP2 法を導入した。MP2 法を導入した FMO-MD を、水クラスターに対して適用したところ、HF に比べて、より実験に近い RDF が得られた[8]。

Configuration Interaction Singles (CIS): 励起状態の計算法として CIS のエネルギー勾配 [9]を導入し、FMO3-MD レベルで H⁺移動反応の励起状態ダイナミクス計算を行っている。

Unrestricted Hartree-Fock (UHF): FMO-MD を、閉殻系だけでなく、開殻系に拡張するために UHF のエネルギー勾配を実装した。現在、FMO3-UHF レベルで水と Cu(II)の計算が進行中である。詳細は、加藤らの 3P100「開殻系 FMO 計算法の整備と応用」を参照。

Model Core Potential (MCP): 重金属の正確な扱いは、通常、莫大な計算コストが掛るが、このコストを下げる方法として、FMO-MD に MCP を導入した[10]。現在、重金属イオンを含む系に対してのテスト計算が進行中である。

Periodic Boundary Condition (PBC): これまで FMO は、孤立境界に対してのみ行われてきたが、最近、周期境界 PBC への拡張法が示された [4]。PBC を導入すれば、結晶やバルク系にまで、FMO-MD の対象を広げることができる。

1.3. MD 部分の最新機能

MD 部分に関しても FMO-MD 用にいくつか新しい機能が追加されている。

Dynamic Fragmentation (DF): DF は、FMO-MD の過程で、フラグメントを再定義することを指す。現

在の PEACH/ABINIT-MPX システムでは、分子構造や配置に応じてフラグメントを切り替える DF アルゴリズムを採用しており、切り替わっても連続的に FMO-MD を走らせることができる[7]。

Blue moon ensemble: これは、拘束 MD を使って反応の自由エネルギー変化を求める方法である。FMO-MD と合わせて実装し、ベンチマーク系のメンシュトキン反応の計算を行い、問題ない結果を得ることができた[11]。

Path Integral Molecular Dynamics (PIMD): FMO-MD に PIMD を導入して、核の量子効果を取り入れる試みもなされている [12]。

2. FMO-MD 法の応用計算

現在までのところ、FMO-MD は、溶媒の水分子存在下での化学現象の解析で成果を挙げている。

Excitation energy of hydrated Formaldehyde: 水和状態でのフォルムアルデヒドの最低励起エネルギーの計算を行った[13]。この計算では、対象分子系の構造を FMO-MD でサンプルし、その中から 400 の構造を選んで、多層 FMO-CIS(D)で励起エネルギーを計算し平均した。得られた計算値 0.14 eV は、既往研究の値と比較して、妥当なものであった。

Hydrated Zn(II) ion: Zn²⁺イオンに水分子を配置し、HF/6-31G レベルで、FMO2-MD と FMO3-MD で RDF を計算した。どちらも、妥当なピーク位置が得られたが、FMO3 の方が、より実験に近い値だった。

Hydrolysis of a methyl diazonium ion: 以下の S_N2 型加水分解反応を、



FMO-MD で、左辺の始原系から右辺の生成系まで、シミュレーションすることに成功した [15]。700 K の高温で反応を起こした結果、生成系までに至ったトラジェクトリーは 10 本であった。それらのトラジェクトリーの中には、典型的な S_N2 ではなく、ゆるい、やや S_N1 に似た S_N2 を示すものも見つかった。この結果は、化学反応は、必ずしも、典型的な道筋を通して起こるだけではないことを、示している。

Amination of Formaldehyde: フォルムアルデヒドの、水中でのアミノ化反応の経路を、この反応が、両性イオンの中間体を通るかどうかに注目して、FMO-MD で計算した[16]。拘束力学を使って反応を起こした結果、両性イオンを経て進む、二段階反応であることが示された。

Comparison on hydration dynamics of cis/trans-platins: シスプラチンは抗がん剤として知られているが、トランスプラチンはそれに較べてはるかに活性が低い。今回、それぞれのプラチンを水中で FMO-MD シミュレーションして比較した結果、水和状態に関して顕著な差が見られた。詳細は、森らの **2E09 「FMO-MD 法による白金錯体 cis/trans-platin の抗がん特性活性化過程に関する理論的研究」**を参照。

参考文献

- [1] Komeiji et al. (2003) Chem. Phys. Lett. 372, 342. [2] Kitaura et al. (1999) Chem. Phys. Lett. 313, 701. [3] Komeiji et al. (2004) Comput. Biol. Chem., 28, 155. [4] Fujita et al. (2011) Chem. Phys. Lett. 506, 1. [5] Nagata et al. (2011) J. Chem. Phys. 134, 124115. [6] Kitaura et al. (2001) Chem. Phys. Lett. 336, 163. [7] Komeiji et al. (2010) Chem. Phys. Lett. 484, 380. [8] Mochizuki et al. (2011) Chem. Phys. Lett. 504, 95. [9] Foresman et al. (1992) J. Phys. Chem., 96, 135. [10] Ishikawa et al. (2006) Chem. Phys. Lett. 427, 159. [11] Komeiji et al. (2009) J. Comput. Chem. 30, 40. [12] Fujita et al. (2009) J. Phys. Soc. Jpn. 78, 104723. [13] Mochizuki et al. (2007) Chem. Phys. Lett. 437, 66. [14] Fujiwara et al. (2010) Chem. Phys. Lett. 490, 41. [15] Sato et al. (2008) J. Am. Chem. Soc., 130, 2396. [16] Sato et al. (2010) Chem. Eur. J. 16, 6430.