

# FMO-UHF 法の解析勾配の導出と その応用

(東工大・生命理工<sup>1</sup>, 理研<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup>, 東京薬科大<sup>4</sup>, 神戸大学<sup>5</sup>)

中田 浩弥<sup>1,2</sup>, Fedorov Dmitri<sup>3</sup>, 横島 智<sup>2,4</sup>, 北浦 和夫<sup>5</sup>, 中村 振一郎<sup>2</sup>  
Tokyo Institute of Technology<sup>1</sup>, RIKEN<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>, Tokyo University of Pharmacy  
and Life Sciences<sup>2,4</sup>, Kobe University<sup>5</sup>

Hiroya Nakata<sup>1,2</sup>, Dmitri G. Fedorov<sup>3</sup>, Satoshi Yokojima<sup>2,4</sup>, Kazuo Kitaura<sup>5</sup>,  
Shinichiro Nakamura<sup>2</sup>

近年、巨大分子の開殻系の量子化学計算は非常に重要な課題となっている。例えば、生体における金属酵素の反応中心の解析において、生体中に近い環境での分子の構造や反応機構を追跡するために極めて有用である。

Fragment molecular orbital (FMO)法[1]は分子を分割して、各フラグメントに対して *ab initio* 計算を行い、全系のエネルギー  $E$  と勾配を得る。我々は FMO 法に基づいた Unrestricted Hartree-Fock (FMO-UHF) 計算[2, 3]のエネルギーと解析的勾配の式を導出して、応用計算をおこなった。FMO-UHF 計算の全系のエネルギーは、

$$E = \sum_{I=1}^N E_I + \sum_{I < J}^N \Delta E_{IJ} \quad \Delta E_{IJ} = E_{IJ} - E_I - E_J$$

で与えられる。ただし、 $E_I, E_{IJ}$  は 1 量体  $I$  と 2 量体  $IJ$  のエネルギーである。

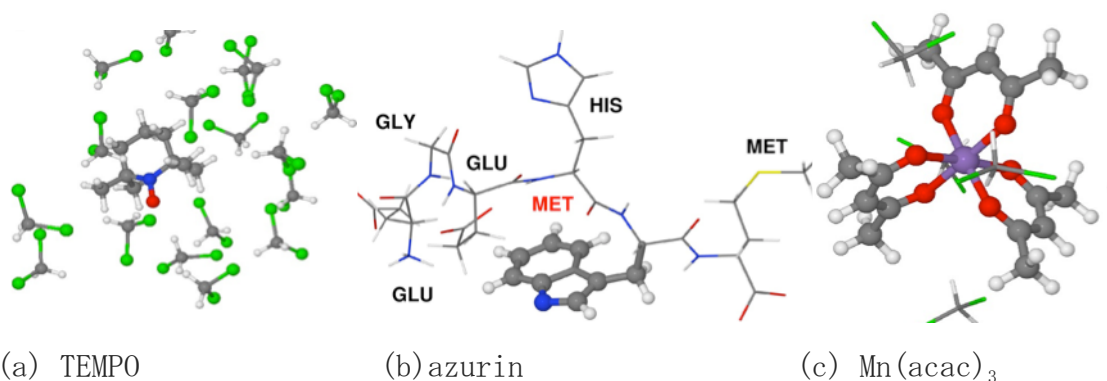
$$E_X^{RHF} = \sum_{\mu\nu \in X} D_{\mu\nu}^X h_{\mu\nu}^X + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda \in X} \left[ D_{\mu\nu}^X D_{\lambda\sigma}^X - \frac{1}{2} D_{\mu\lambda}^X D_{\nu\sigma}^X \right] (\mu\nu | \lambda\sigma) + E_X^{NR} + V + P$$

$$E_X^{UHF} = \sum_{\mu\nu \in X} D_{\mu\nu}^{\alpha,\beta,X} h_{\mu\nu}^X + \sum_{\mu\nu\sigma\lambda \in X} \left[ \frac{1}{2} (D_{\mu\nu}^{\alpha,X} D_{\lambda\sigma}^{\alpha,X} + D_{\mu\nu}^{\beta,X} D_{\lambda\sigma}^{\beta,X}) + D_{\mu\nu}^{\alpha,X} D_{\lambda\sigma}^{\beta,X} \right] (\mu\nu | \lambda\sigma)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda \in X} (D_{\mu\lambda}^{\alpha,X} D_{\beta\nu\sigma}^{\alpha,X} + D_{\mu\lambda}^{\beta,X} D_{\nu\sigma}^{\beta,X}) (\mu\nu | \lambda\sigma) + E_X^{NR} + V + P$$

ここで、 $V$  は周囲の静電場を、 $E_x^{NR}$  は核間の反発のエネルギーを、そして  $P$  は結合切断面の射影演算子を示す。各フラグメントに対して、それぞれ RHF または UHF 計算をして全エネルギー  $E$  を計算する。その全エネルギーの核座標に関する微分をとり、FMO-UHF における解析勾配を導出した。

導出した FMO-UHF のエネルギーおよび勾配の精度確認をするために、安定な有機分子 (a)、ラジカルを有するタンパク質 (b)、および金属錯体 (c) を対照として FMO-UHF 計算を実行した。



発表では FMO-UHF のエネルギーおよび勾配の式の導出をして、(a)、(b)そして(c)を用いたエネルギー計算、解析勾配と数値微分の比較、そして構造最適化計算等の応用例を紹介する。

FMO-UHF 計算を使うと巨大な分子の UHF 計算が短い時間で実行可能であり、例えば 3068 個の原子からなる OH・、水クラスターの勾配計算をわずか 3 時間でなしとげる (8 台、2.93 GHz Xeons (6 cores per CPU) and 64 GB RAM per node)。なお FMO-UHF は GAMESS に実装されており、無償で公開予定である。

### 【参考文献】

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. **313**, 701 (1999).
- [2] O. Hino, S. Tanimori, T. Ogawa, M. Kobayashi, and K. Hasegawa, poster presentation, 2007年、分子科学討論会
- [3] H. Nakata, D. G. Fedorov, T. Nagata, S. Yokojima, K. Ogata, K. Kitaura, and S. Nakamura, J. Chem. Phys. **137**, 044110 (2012).