

## フラグメント法を用いた化学反応の理論考察

(産総研・ナノシステム<sup>1</sup>, 東工大・生命理工<sup>2</sup>, 神戸大院システム情報<sup>3</sup>) OFedorov  
Dmitri<sup>1</sup>, 中田 浩弥<sup>2</sup>, 北浦 和夫<sup>3</sup>

Theoretical study of chemical reactions with fragment-based methods  
(NRI, AIST<sup>1</sup>; Tokyo Inst. Techn.<sup>2</sup>; Kobe U.<sup>3</sup>) ODmitri G. Fedorov<sup>1</sup>, Hiroya Nakata<sup>2</sup>,  
Kazuo Kitaura<sup>3</sup>

## 【序】

量子化学計算法は汎用性乃至系統的改良性を持てど、計算量は系の規模に対して、三乗以上程大きくなる為、巨大系への応用は難しい。分子系をフラグメントに分割する方法、即ちフラグメント法[1]で計算は部分的に行われる為、規模の依存を望ましくば一乗まで削減出来る。フラグメント法として、フラグメント分子軌道(FMO)法[2, 3, 4]を中心に、有効フラグメント分子軌道(EFMO)法[5]と有効フラグメントポテンシャル(EFP)のQM/EFP[6]を化学反応に適用した。

## 【方法】

## 1. FMO

FMO法では全系のエネルギーを下記の式でフラグメントのエネルギーから得られる。

$$E = \sum_{I=1}^N E_I + \sum_{I>J}^N (E_{IJ} - E_I - E_J)$$

$E_I$ と $E_{IJ}$ はフラグメント $I$ とフラグメント対 $IJ$ のエネルギーである。

解析二次微分[3]を用いて、虚数振動数を追跡し、遷移状態を探索する。現在、FMO法の解析二次微分は静電場近似を使わないFM02-RHFのためにしか開発されず、計算量が大きい為、必要なメモリは系の規模の二乗となるので、巨大系でも適用は可能である。

化学反応を解析する為に、制限開殻対相互作用解析法(RO-PIEDA)を開発した。その方法では、フラグメント間の相互作用を四つの成分に分割する。即ち、静電(ES)、交換反発(EX)、電荷移動と高次項(CT+mix)と分散力(DI)の成分を以って、化学反応による相互作用の変化を見て、反応を解明する。

## 2. EFMO

EFMOはFMOによく似た計算法で、分極の扱いとその電子状態への影響は主に異なる所である。EFMOの解析二次微分は開発されていない為、遷移状態を探索する為に、別な作戦を執った。固定領域(FD)のEFMO/FD法を開発し、それで化学反応中心の原子の位置を最適化した。最適化中各分子構造の電子状態を化学反応中心含有可分極領域に限り解く為、計算量を大分削減する。遷移状態を探索する為に、予め反応経路を決めて、その経路に沿って反応座標を固定しながら、他の自由度を最適化する(部分的拘束構造最適化)。

## 3. QM/EFP

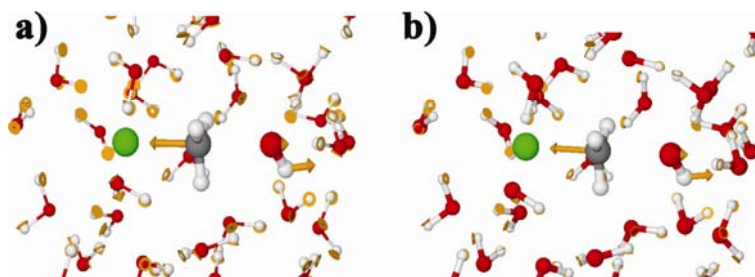
FMOとEFMOの実用的動力学模擬の計算量が大きい為、より高速な計算法は当面必要である。水分子を有効ポテンシャル(EFP1)で扱うQM/EFPを用いて、複製交換動力学(REMD)の模擬を実装した。高速に並列計算を行うに、全CPUコアを班に分ける二段階並列化(GDDI)法と組み合わせ、各複製計算を専用班で行って、高い並列化効率の模擬を実現した。

## 【結果】

全ての計算では GAMESS と数十コアの PC cluster を用いた。

### 1. FMO の結果

二次微分を用いて、 $\text{CH}_3\text{X}+\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}+\text{X}^-$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) の  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応の遷移状態を FMO-RHF と分割を使わない RHF で行い、遷移状態構造や反応障壁を比較した。



(a) FMO-RHF で得た虚数振動

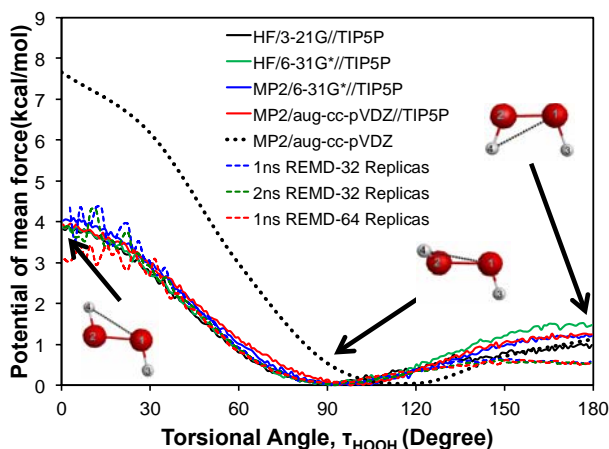
(b) RHF の虚数振動

別な課題として、 $(\text{ALA})_3$  の水素抽出反応に RO-PIEDA を適用し、ラジカル安定化に伴い、抽出される水素の位置による影響を解析した。

### 2. EFMO の結果

FD の近似法 (FMO/FDD と EFMO/FDD) を用いて、酵素反応の経路を算出した。EFMO 法と FMO 法の結果はほぼ一致した。幾つかの方法で得られた反応障壁を比較して、RHF は大きく違う一方、MP2 と DFT の結果はよく一致すると分かった。

### 3. QM/EFP の結果



過酸化水素分子を 290 水分子に浸し、水和中異性体化反応の動力学的模擬として、1ns の REMD と HOOH 二面角度を反応座標とした傘型抽出法 (umbrella sampling) の 100 ps の MD/US を比較した。真空中の結果 (黒点線) は水和中と大分違う一方、REMD と MD/US の反応経路はよく一致している。trans 型の構造は双極子モメントを持ち、水和中安定化される。

## 【結論】

計算量や汎用性或いは精度が異なるフラグメント法は化学反応追跡と動力学模擬に有用であると明らかにした。現象と計算機性能に合わせて方法を選択すれば、現実的応用が可能である。

## 参照

- [1] M. S. Gordon, D. G. Fedorov, S. R. Pruitt, L. V. Slipchenko, Chem. Rev. 112 (2012) 632.
- [2] <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>
- [3] H. Nakata, T. Nagata, D. G. Fedorov, S. Yokojima, K. Kitaura, S. Nakamura, J. Chem. Phys. 138 (2013) 164103.
- [4] M. C. Green, D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. S. Francisco, L. V. Slipchenko, J. Chem. Phys. 138 (2013) 074111.
- [5] C. Steinmann, D. G. Fedorov, J. H. Jensen, PLoS ONE 8 (2013) e60602.
- [6] D. G. Fedorov, Y. Sugita, C. H. Choi, J. Phys. Chem. B 117 (2013) 7996.