

密度汎関数理論に基づいたフラグメント分子軌道法の開発

(産総研ナノ材料) ○ Fedorov Dmitri

Development of the fragment molecular orbital method based on density functional theory

(NMRI, AIST) ○ Fedorov Dmitri

【序】

フラグメント分子軌道法(FMO) [1, 2]では、巨大分子がフラグメントに分割され、フラグメントとその多量体の計算から全系の物性を得られる。物性として、エネルギー、解析勾配、解析二次微分等を得られる。フラグメント計算に量子化学計算法は用いられ、その一つは密度汎関数理論(DFT)である。FMO-DFTの開発[3]で巨大分子の計算は可能になったが、幾つかの問題点が残った。その内、微分には近似が入って、動力学的所か、安定した構造最適化も実現しなかった。その他に、解析二次微分の計算が不可能であった。亦は、計算は閉殻系に限って、ラジカル系の計算は不可能であった。他に、より速い計算が望ましかった。それらの問題を解決する為、拡張を行い、幾つかの蛋白質等に応用した。

【方法】

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。

$$E = \sum_{I=1}^N E_I + \sum_{I>J}^N \Delta E_{IJ} + \sum_{I>J>K}^N (\Delta E_{IJK} - \Delta E_{IJ} - \Delta E_{IK} - \Delta E_{JK} - E_I - E_J - E_K)$$

$$\Delta E_{IJ} = E_{IJ} - E_I - E_J$$

E_I , E_{IJ} と E_{IJK} はフラグメント単量体 I とフラグメント双量体 IJ のフラグメント三量体 IJK のエネルギーである。この多体展開で計算精度を制御出来て、目的に依って上記の FMO3 の展開を双量体で止めて、FMO2法を得られる。

1. 解析勾配開発[4]

E の微分で解析勾配を得られるが、フラグメントの計算は静電場中で行われ、静電場と電子状態は相互に依存する為、解析微分を得る為、応答項(静電場に応じた分子軌道係数変化に由来する項)は必要である。その計算の為、CPKS(DFT用のCPHF)の計算が必要である。その実装によって、FMO-DFTの解析勾配を得られた。

2. 二次微分の開発[5]

E の二次微分を得る為、解析勾配の様に、CPKSの計算は必要であり、計算時間は掛るが、二次微分の計算を実現した。それを以って、遷移状態探索、振動解析、赤外分光、Raman分光、分配関数による自由エネルギー計算は可能である。

3. 励起状態 [6] と開殻系 [7] の計算法の開発

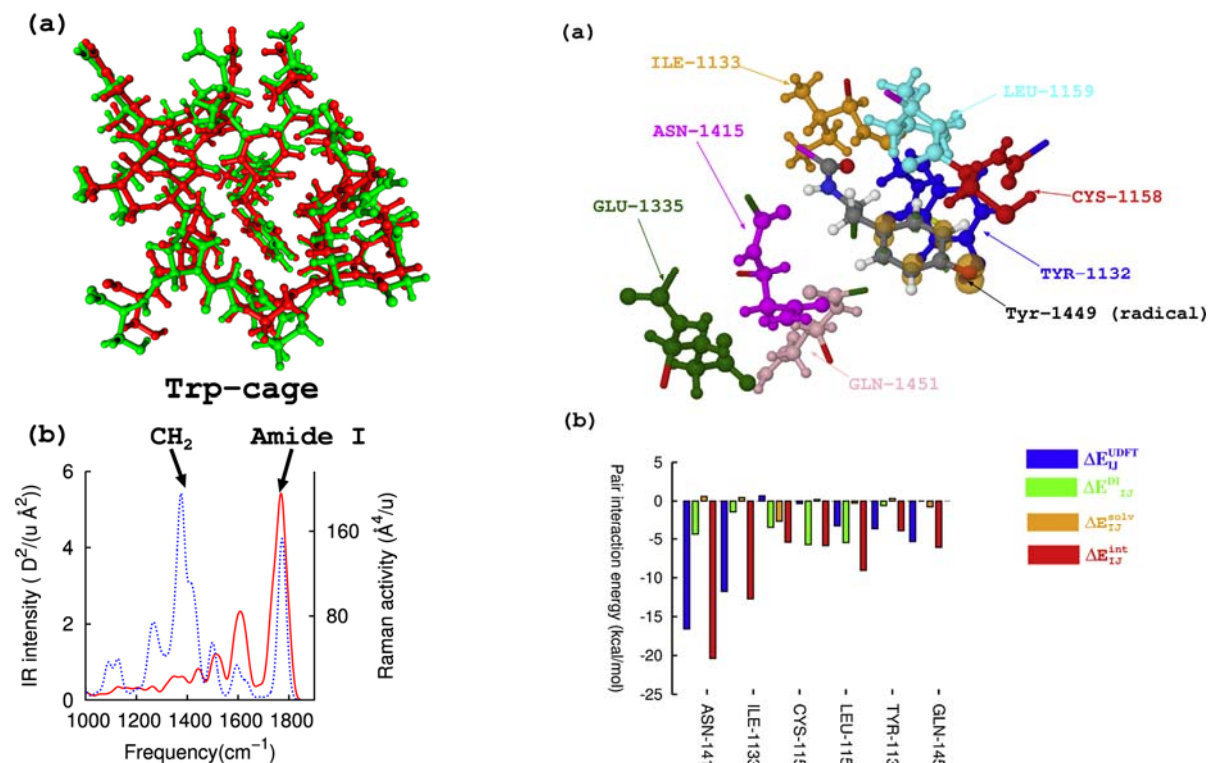
幾つかのフラグメントの電子状態を開殻計算法で求め、或いは一つのフラグメントの励起状態の計算を可能にした。PCMを用いて、水和中計算も可能である。

4. DFTの高速手法[8]

DFT電子状態の電子密度展開によって、密度汎関数強束縛法(DFTB)を導く事が出来る。それで、量子化学計算の高速化を得られる。DFTBは殆どDFTの事前モデル計算から実験に依らず成るが、

非静電反撥項は DFT 以外、第一原理計算や実験等に合わせて作る事が出来る。結果として、DFTB は事前に得られた原子対のパラメーターに依存して、そのパラメーターは幾組みか公開されている。DFTB の計算は高速であり、百万原子の fullerite の塊の一点 FMO-DFTB2 の計算は PC 八台 (128 コア) で 83 分掛って、全原子構造最適化に成功した。

【結果】



Trp-cage (1L2Y):

- (a) 実験構造との比較 (RMSD 0.834 Å)
- (b) IR と Raman 分光 (LC-BLYP)

ラジカル化 ribonucleotide reductase (2XOX)

- (a) スピン密度
- (b) Tyr-1449 との相互作用 (UB3LYP/PCM)

【結論】

FMO-DFT を拡張して、巨大系に応用した。プログラムは GAMESS-US で無償公開されている。

参照

- [1] S.Tanaka, Y.Mochizuki, Y.Komeiji, Y.Okiyama, K.Fukuzawa, Phys.Chem.Chem.Phys.16 (2014)10310.
- [2] <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/fmo/main.html>
- [3] S.-I. Sugiki, N. Kurita, Y. Sengoku, H. Sekino, Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 611; D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 120 (2004) 6832-6840.
- [4] K.R.Brorsen, F.Zahariev, H.Nakata, D.G.Fedorov, M.S.Gordon, J.Chem.Theory Comput. 2014 (10) 5297.
- [5] H. Nakata, D. G. Fedorov, F. Zahariev, M. W. Schmidt, K. Kitaura, M. S. Gordon, S. Nakamura, J. Chem. Phys. 142 (2015) 124101.
- [6] H. Nakata, D. G. Fedorov, T. Nagata, S. Yokojima, K. Ogata, K. Kitaura, S. Nakamura, J. Chem. Phys. 137 (2012) 044110.
- [7] H. Nakata, D. G. Fedorov, K. Kitaura, S. Nakamura, Chem. Phys. Lett. 635 (2015) 86.
- [8] Y. Nishimoto, D. G. Fedorov, S. Irle, J. Chem. Theory Comput. 10 (2014) 4801.