

## FMO 計算プログラム ABINIT-MP のものづくり分野への展開

(立教大-理<sup>1</sup>, 東大-生産研<sup>2</sup>) 望月祐志<sup>1,2</sup>

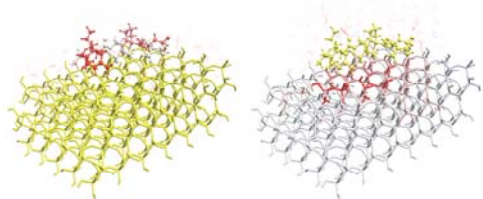
## “ABINIT-MP based FMO calculations applied to manufacturing fields”

(Rikkyo Univ., Fac. Sci.<sup>1</sup>, Univ. Tokyo - IIS<sup>2</sup>) Yuji Mochizuki<sup>1,2</sup>

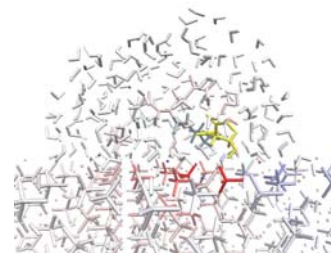
【序】 巨大分子の“分割統合”系の種々の量子化学計算法[1]の中で、フラグメント分子軌道(FMO)法[2-4]は方法論的な発展の多様性と応用事例の豊かさの点で、最も成功している手法の一つであろう。プログラムとしては、産総研の Fedorov 氏らが手掛けている GAMESS[1,3]が機能豊富でメジャーな存在ではあるが、私共が自主開発している ABINIT-MP[2,4,5]や長崎大の石川氏による PAICS[6]もある。FMO 計算では、フラグメント間相互作用エネルギー等の解析に有用な情報が得られるので、タンパク質-リガンド複合系などを対象に創薬や生物物理のバイオ系分野で主に使われてきた[2-4]。しかし最近では、ナノバイオ・非バイオ系のものづくり分野への適用も図られつつある。今回の講演では、ABINIT-MP を使った私共の事例を紹介させていただく。

【ABINIT-MP の現況】 東大生産研のサイト[5]でダウンロード可能な Ver.7[4]では、独自の 4 体展開による FMO4 法[7]に一つの特徴がある。FMO4 では、リガンドの官能基単位毎、アミノ酸の主鎖/側鎖単位での分割による空間解像度の高い相互作用解析[4]が行える。固体系(有バンドギャップ)を扱う場合、GAMESS では分極に制約を課した AFO [8]で行うが、ABINIT-MP では FMO4 によって低次展開と同様に計算する。種々の工夫により、FMO4 の FMO2 に対する相対コストは最大で 10 倍程度で済む。また、専用 GUI の BioStationViewer が提供されており、フラグメント情報などの入力データのセットアップ、ならびに結果の相互作用エネルギー(IFIE)の可視的な理解が容易に出来るのは、システムを利用する上でのアピールポイントであろう。

【無機固体表面とペプチドの相互作用解析例】 最初の例は、シリカ(およびチタニア)に特異的に吸着する人造ペプチド RKLPDA の解析[9]である。シリカ側は  $\text{Si}_{257}\text{O}_{618}\text{H}_{208}$  のクラスターモデル(85 個のフラグメントに分割)で、古典力場計算に基づいてペプチドと水和水を組み合わせた。この複合系に対して FMO4-MP2/6-31G 法を適用し、相互作用エネルギーや電荷移動量などを評価した。左図は可視化した IFIE で、左側はペプチド側の安定化エネルギーを赤色で表示しており、荷電した Arg1(=R)や Asp5(=D)の寄与が大きいことが分かる。一方、右側のシリカ側はペプチドの近接領域が安定化している様子が見てとれる。



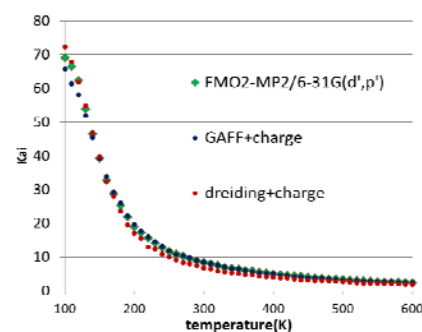
次に、歯や骨の主成分であるヒドロキシアパタイトと ESQES の相互作用解析[10]について記す。こちらの例では、 $4 \times 4 \times 2$  の超格子(総原子数は 1408 個)の結晶に対してペプチドを水和条件下で吸着させ、構造揺らぎを考慮するために古典分子動力学計算によって 30 個のサンプル構造群を調製し、FMO4-MP2/6-31G(d)計算を行った。解析の結果、右上図に示すように Ser5 (末端の S) がヒドロキシアパタイト表面への固着に効いて



いることが分かった(主にリン酸からの電荷移動)。他方で、Ser2 は二次的な役割に過ぎず、表面との位置関係によって働きに差があることも示された。また、荷電した Glu1(先頭の E)と Glu4 は静電的な安定化を与えることが明らかになった。こうした残基毎の役割は、30 サンプルを通じた統計的な議論でも変わらない。

**【分子固体系など】** GAMESS による応用計算が先行しており、色素分子の固体の励起エネルギー評価[11]、環状ナノリボンの構造予測[12]、イオン液体での相互作用解析[13]、ポリマー形成の過程のモデリング[14]などが報告されている。今後の発展が期待される分野であり、キャッチアップとはなるが、分子固体などで ABINIT-MP を使った試みも始めつつある。

**【粗視化シミュレーションとの連携】** OCTA[15]は高分子系の汎用シミュレーションシステムであり、DPD[16]などの粗視化シミュレーションが可能である。DPD では、セグメント間の有効相互作用(接触エネルギー)は  $\chi$  パラメータ[17]によって記述され、通常は経験的な古典力場に基づいて見積もられる。しかし、分極や電荷移動が本質的な系では信頼性が低下することが問題となっている。そこで、FMO 計算から得られる IFIE を用いて  $\chi$  パラメータを求めるプロトコルを試行している。右図は、古典モデルが妥当な結果を与えるニトロベンゼン-nヘキサン系の  $\chi$  値を FMO2-MP2/6-31G(d',p') レベルで評価した例であり、数値的な再現は良好であることが分かる[18]。



**【ABINIT-MP のソース共有のためのコンソーシアム】** これまでは、Intel Xeon 系の Ver. 7 バイナリを東大サイトからフリーでダウンロード可能[5]とし、また「京」でも Ver.6+をライブラリとして提供させていただいている。しかし、修正 CIS(D)法による励起エネルギーの算定、CC などの高次相関法[4]は未だ公開が出来ていないのと、利用する手持ちの計算機環境によってはソースコードを所望される場合もある。現在、産官学を交えたコンソーシアム的な組織で ABINIT-MP のソース共有を行い、ものづくり分野への対応強化など継続的な開発と保守を図っていくための準備を進めている。このコンソーシアムの立上げは、2015 年度内を予定している。

**【謝辞】** ご紹介した研究は、福澤薫、加藤幸一郎、塚本貴志、沖山佳生、渡邊千鶴、田中成典、小沢拓、大畠広介の諸氏(敬称略)との共同作業の成果である。また、「HPCI 戦略プログラム 分野4」と「フラッグシップ-2020 プロジェクト 課題⑥」、「立教大学 SFR」から支援を受けている。

**【文献】** [1] M. S. Gordon et al., *Chem. Rev.* **112** (2012) 632. [2] "The Fragment Molecular Orbital Method: Practical Applications to Large Molecular Systems", (2009, CRC). [3] D. G. Fedorov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 7562. [4] S. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10310. [5] <<http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/software/>>. [6] T. Ishikawa et al. *J. Comp. Chem.* **30** (2009) 2594. [7] T. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.* **523** (2012) 128. [8] D. G. Fedorov et al., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 11808. [9] Okiyama et al., *Chem. Phys. Lett.* **566** (2013) 25. [10] K. Kato et al., *Chem. Phys. Lett.* **629** (2015) 58. [11] H. Fukunaga et., *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 10887. [12] P. Avramov et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 2003. [13] E. I. Izgorodina, et al., *Chem. Comm.* **48** (2012) 1493. [14] H. Nakata et al., *Theor. Chem. Acc.* **133** (2014) 1477. [15] <<http://www.octa.jp/>>. [16] R. D. Groot et al., *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 4423. [17] C. F. Fan et al., *Macromolecules* **25** (1992) 3667. [18] 本討論会 3P042 を参照。