

## 3P102

オーダーN法第一原理分子動力学計算の生体分子系に対する安定性  
(理研 QBiC<sup>1</sup>, 東京理科大・理工<sup>2</sup>, ロンドン大学<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>)

○大塚教雄<sup>1</sup>, 有田通朗<sup>2</sup>, David Bowler<sup>3</sup>, 宮崎剛<sup>4</sup>

Demonstration of an order-N first-principles DFT-MD code CONQUEST

(RIKEN QBiC<sup>1</sup>, Tokyo Univ. of Science<sup>2</sup>, UCL<sup>3</sup>, NIMS)

Takao Otsuka<sup>1</sup>, Michiaki Arita<sup>2</sup>, David Bowler<sup>3</sup>, Tsuyoshi Miyazaki<sup>4</sup>

**【序】** 生体機能の理解に向けて分子論的な視点である分子シミュレーションが広く活用されており、特に古典力場を用いた分子動力学(MD)計算による研究が数多くなされている。近年、通常の古典力場を用いた計算では難しいとされる化学結合の切断・生成や光に伴う応答といった電子状態変化が大きく関わる現象には、電子状態が大きく変化しうる特定部分(数十~数百原子)を量子力学的に取り扱い他は古典力場とする(QM/MM)事により対応している。しかしながら、数十ナノメートルスケールの構造によって作られている特異的な環境や反応場に起こる生体分子特有な機構を電子状態から詳細な知見を得る事は依然として計算科学に強く求められている。

本研究は、我々が開発してきたオーダーN法を用いた全原子第一原理密度汎関数法(DFT)計算手法(プログラム名:CONQUEST)[1]を生体分子系に適用し、ナノサイズ構造の電子状態計算から得られる知見を生体機能を理解する1つの手がかりとして提供する事を目的としている。これまでに我々は、天然型のDNA系に対するオーダーN法第一原理DFT計算の数値検証から、我々のオーダーN計算手法が極めて高精度・安定である事を示してきた[2]。応用例として、非天然型塩基対を含んだDNA系を対象として、経験的な van der Waals 相互作用補正を含めたオーダーN法第一原理DFT計算の数値検証を行ってきた[3]。

最近、我々はオーダーN法第一原理分子動力学計算法の導入に成功し[4,5]、巨大系に対する第一原理MD計算の準備を行っている。今回は、DNA系(約3,400原子)を例に、我々のオーダーN法第一原理MD計算の計算安定性を議論する。

**【理論的背景】** CONQUEST で用いられているオーダーN計算手法は、密度汎関数法における一体の密度行列を最適化する手法である。密度行列の非対角項が局所的であることから、非対角項に対する cutoff 半径  $R_L$  を導入する事でオーダーN法を実現している:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i\alpha, j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) K_{i\alpha, j\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}'), \quad K = 3LSL - 2LSLSL, \quad L_{i\alpha, j\beta} = 0 \text{ for } |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| > R_L$$

ここで、行列  $L$  は補助密度行列であり、電子数一定の条件下で全エネルギーを最小にする密度行列  $L$  が求められる。また  $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$  は、support function と呼ばれる各原子に局在した関数である。今回も擬原子軌道(PAO)を使った計算を行っている。行列  $S$  は重なり行列である。系の全エネルギーは、cutoff 半径に対して変分的であるという利点を持つことから、オーダーN法を導入することによって生じる誤差を評価することが可能である。また、我々のオーダーN計算は、各原子に対する力計算を可能としており、構造最適化や分子動力学計算を行えるという特徴を持つ。

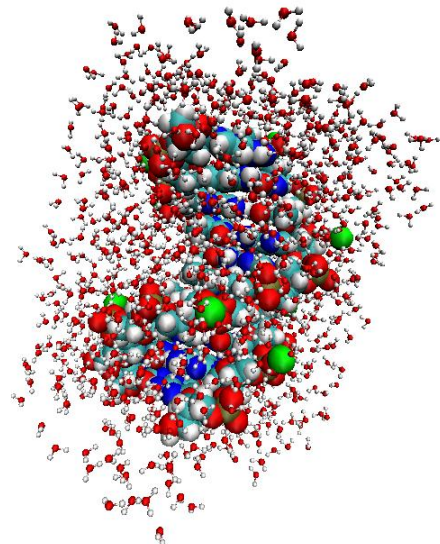
CONQUEST におけるオーダーN 法第一原理計算は、Niklasson 等によって提案された拡張 Lagrangian Born-Oppenheimer MD (XL-BOMD) 法[3]を導入しており、我々のオーダーN 計算法に適用するよう修正されている[4]:

$$L^{XBO}(X, \dot{X}, R, \dot{R}) = L^{BO}(R, \dot{R}) + \frac{\mu}{2} \text{Tr}[\dot{X}^2] + \frac{\mu\omega^2}{2} \text{Tr}[(LS - X)^2]$$

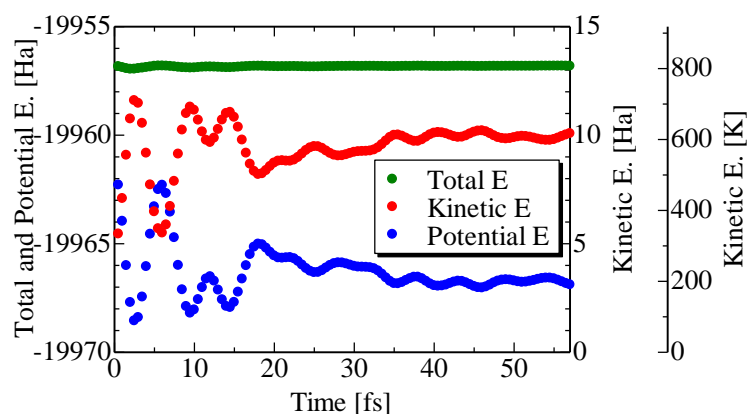
ここで、 $X$  は  $LS$  行列の範囲を持つ疎行列、 $\mu$  は仮想電子質量、 $\omega$  は振動数パラメータである。CONQUEST における計算条件等による詳細は参考文献[4]を参考されたい。

**【計算と結果】** 水溶液中 DNA の 10 塩基対モデル系のオーダーN 第一原理 MD 計算の結果を示す。モデル系は、PDB ID: 1WQZ に AMBER で水分子を加えることにより作られた全原子数 3439 原子 (DNA: 634 原子、Mg: 9 原子、H<sub>2</sub>O: 932 分子 = 2796 原子) で、AMBER による平衡状態計算後のスナップショットの1構造 (図 1) からオーダーN 法第一原理 MD 計算を開始した。電子状態計算は、PBE/SZP、non-self-consistent のオーダーN 計算、MD 計算の初期温度を 300 K、時間刻みを 0.5 fs とした。

図 2 は、CONQUEST の XL-BOMD 計算による、ポテンシャルエネルギー、運動エネルギー、それらの和である全エネルギーのトラジェクトリを示している。全エネルギーは保存しており、20 fs 以降は安定したトラジェクトリを示す事が分かる。当日は、オーダーN 法第一原理 MD 計算の詳細と温度制御法として速度スケールリング法を導入した結果を示す予定である。



**Figure1.** Hydrated DNA system (3,439 atoms).



**Figure2.** Energy profile of XL-BOMD by CONQUEST.

**【参考文献】** [1] <http://www.order-n.org/>, see our web site. [2] T. Otsuka, et al., J. Phys. Condens. Matter, 20, 294201 (2008). [3] 大塚教雄 et al., 分子科学討論会 2013, 4P084. [4] A. M. N. Niklasson, et al., Phys. Rev. Lett., 97, 123001 (2006), Phys. Rev. Lett., 100, 123004 (2008), J. Chem. Phys., 130, 214109 (2009). [5] M. Arita, D. R. Bowler, T. Miyazaki, J. Chem. Theory Comput., 10, 5419 (2014).