

FM0 法による巨大分子の振動自由エネルギー計算方法の開発

(京セラ・総合研究所¹, 産総研²)

中田 浩弥¹, Fedorov Dmitri²

Kyocera, R&D center Kagoshima¹, AIST²

Hiroya Nakata¹, Dmitri G. Fedorov²

量子化学計算を用いた化学反応の解析は有機半導体、封止材、そして結晶成長反応など様々な材料の開発において欠かせない解析ツールになりつつある。しかし、量子化学を非周期系の有機材料計算や微量添加物の解析へ利用するためには巨大な計算モデルが必要となるため、計算コストが高いことが課題になっている。本研究は巨大分子の反応解析をするために、遷移状態計算方法、自由エネルギー計算方法、および連続誘電体による溶媒計算方法の開発を目指す。

Fragment molecular orbital (FM0)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、勾配、2次微分を得る。我々は FM0 法に基づいた多階層計算方法 (FM0/FDD) [2, 3] の解析的勾配とエネルギー2次微分の式を導出して、応用計算をおこなった。

FM0/FDD 計算における全系のエネルギーは、

$$E = \sum_{I \in B}^N E_I' + \sum_{\substack{I > J \\ I \in A, J \in B}}^N [(E_{IJ}' - E_I' - E_J') + \text{Tr}(\Delta D^{IJ} V^{IJ})] + \sum_{\substack{I > J \\ I \in A, J \in C}}^N \Delta E_{IJ}^{L2,I} \dots (1)$$

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。

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

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。各フラグメントで SCF を解いて、全エネルギー E を計算する。

式(1)の Σ の添字に見られるA(赤),B(黄),F(緑)はそれぞれ反応中心、高レベル計算領域、低レベル計算領域を示している(図1)。反応中心周囲に高レベル計算方法を離れた環境領域に低レベル計算方法を利用することで精度を落とさず計算コストを減らす。

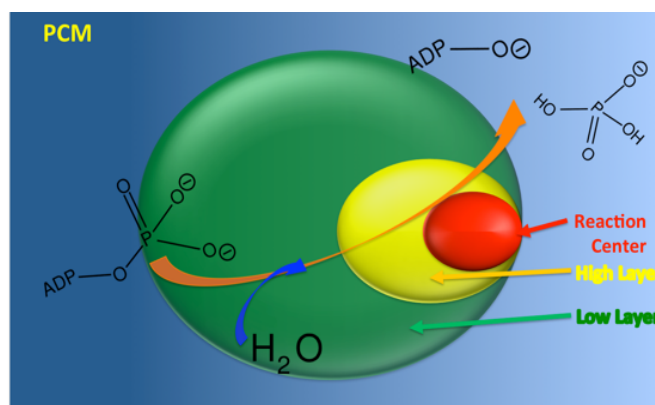
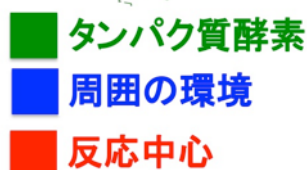
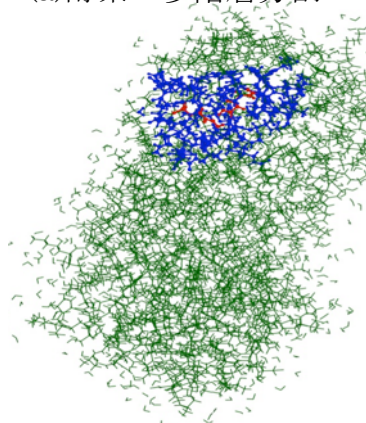


図1 FMO/FDD を用いた計算方

発表では FMO/FDD の勾配および2次微分式の導出をして、簡単なSN2反応を用いて精度の検証を示す。次に応用例としてアルデヒド異性化反応(図2)の紹介をおこなう。また周囲の溶媒和効果を考慮するために FMO/FDD/PCM 法(図1:青)を開発したので、詳しい計算方法と計算精度を発表する。

(a)酵素の多階層分割



(b)酵素による異性化反応

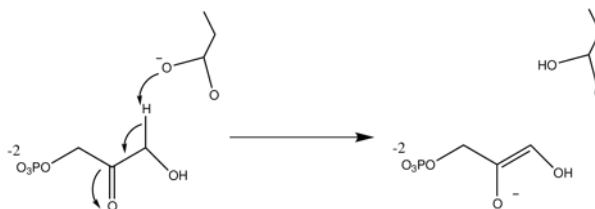


図2)FMO/FDD によるアルデヒドの異性化反応の自由エネルギー計算
【参考文献】

- [1] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, and M. Uebayasi, *Chem. Phys. Lett.* 313, 701 (1999).
 [2] DG Fedorov, Y Alexeev, K Kitaura *J. Phys. Lett.* 2011, 2, 282-288.
 [3] Hiroya Nakata, Dmitri G. Fedorov, Takeshi Nagata, Kazuo Kitaura, and Shinichiro Nakamura, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, 11 (7), pp 3053-3064.