

溶媒効果を考慮した基準振動解析方法の開発 (FMO-PCM Hessian)

¹京セラ, ²産業総合研究所
○中田 浩弥¹, フェドロフ ドミトリ²

Development and application of normal mode analysis based on the FMO-PCM for biological molecules

○Hiroya Nakata¹, Dmitri Fedorov²
¹ R & D Center Kagoshima, Kyocera, Japan
² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

【緒言】

量子化学を用いた基準振動解析は、化学反応経路の探索、遷移状態の特定、赤外吸収スペクトル、およびラマン散乱スペクトルの計算に応用されている。しかし、基準振動解析の計算コストは計算モデルサイズの3~4乗となるため、生体分子やポリマー樹脂など大規模計算モデルへ直接応用することは難しい。そこで本研究では分子分割軌道 (FMO) 法を用いて計算コストを削減し、簡便に大規模計算系での基準振動解析を実現することを目指している。

これまでの研究では、密度汎関数法や局所構造最適化法と FMO 法を組み合わせ、化学反応や赤外吸収スペクトルについて、高精度計算が実用的な計算コストで可能になった。[1,2]しかし、真空中の計算なので、タンパク質など局所的に電荷を有する系の計算精度が問題になっている。そこで本研究では、連続誘電体モデル(PCM)と FMO 法を組み合わせ、タンパク質の赤外吸収スペクトルの計算精度を向上させた。その方法開発の詳細と、計算精度について報告する。

【計算方法】

FMO 法は分子を分割して、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。FMO 計算における全系のエネルギー2次微分は、

$$\frac{\partial^2 E}{\partial a \partial b} = \sum_I^N \frac{\partial^2 E'_I}{\partial a \partial b} + \sum_{I>J} \left[\frac{\partial^2 E'_{IJ}}{\partial a \partial b} - \frac{\partial^2 E'_J}{\partial a \partial b} - \frac{\partial^2 E'_I}{\partial a \partial b} + \frac{\partial^2 \text{Tr}(\Delta D^{IJ} V^{IJ})}{\partial a \partial b} \right] \dots (1)$$

で与えられる。ただし、 E'_I, E'_{IJ} は各フラグメントの内部エネルギーであり、 $\text{Tr}(\Delta DV)$ は各フラグメント間の静電相互作用に起因する項になっている。

本研究では式(1)に新しく PCM のエネルギー2次微分項(G)を追加した：

$$\frac{\partial^2 G}{\partial a \partial b} = \sum_I^N \frac{\partial^2 G_I}{\partial a \partial b} + \sum_{I>J} \left[\frac{\partial^2 G_{IJ}}{\partial a \partial b} - \frac{\partial^2 G_J}{\partial a \partial b} - \frac{\partial^2 G_I}{\partial a \partial b} \right] \dots (2)$$

ただし、 $G_X (X=IJ, I, J)$ は溶質と溶媒の相互作用をあらわす静電ポテンシャルである：

$$G_X = \sum_t^{Nt} V_t^X q_t \quad \dots (3-a)$$

$$q_t = \sum_s^{Nt} C_{ts}^{-1} \left[\sum_I^N V_s^I + \sum_{I>J} (V_s^{IJ} - V_s^I - V_s^J) \right] \quad \dots (3-b)$$

ここで V_s^X は溶質のポテンシャルで電子密度から見積もられる。したがって、PCM のエネルギー G を見積もるためには FMO の計算 (式(1)) と式(3-b) を自己無撞着に解いて、表面電荷 q_t を見積もることで全エネルギーを得る。発表では式(2)の導出と実装方法について議論する。

【計算結果】

実装した 2 次微分(FMO-PCM Hessian)の計算精度を評価するために、電荷を持つ化学反応解析や、アミノ酸の振動計算を実行した (図 1)。

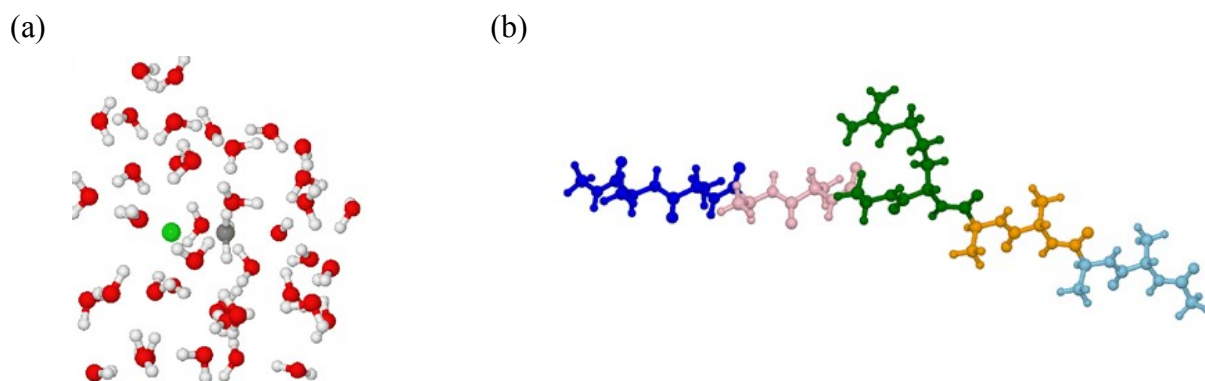
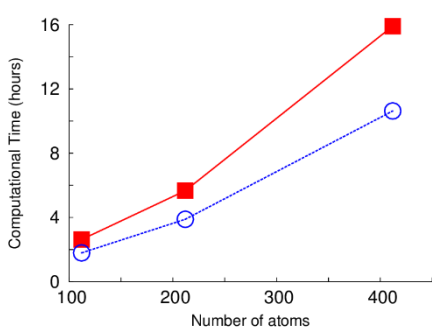


図 1 (a)テスト計算用 SN2 反応、(b) アラニン 9+リシン



新しく実装した FMO PCM Hessian の計算結果は従来の分割なしの量子化学計算結果を再現した。

また、アミノ酸について計算時間を評価したところ、従来の真空中の 2 次微分と比較して多少の計算時間の増加はみられたが、同程度の計算コストで PCM を適用可能になった。

それぞれの結果を紹介して、FMO-PCM Hessian の実用性と今後の応用方法について議論する。

【参考文献】

- [1] H. Nakata, D. G. Fedorov, *et. al. J. Chem. Phys.* **142**, 124101 (2015).
 [2] H. Nakata, D. G. Fedorov, *J. Phys. Chem. A* **120**, 9794-9804 (2016).

