

4Pp013

フラグメント分子軌道による高次の物性量算定

(豊橋技術科学大学大学院 知識情報工学系) ○澤田寛明、杉木真一郎、関野秀男

【はじめに】

現在、生体高分子やナノスケールの巨大分子を対象とした電子状態計算が盛んに行われている。このような巨大系を対象とした場合、近似なしの Ab-initio 計算は困難である。そして、大規模系に適用できる精度の高い Ab-initio 計算の近似手法として、フラグメント分子軌道(FMO)法^[1]が開発された。

FMO法では、全エネルギーはフラグメントのエネルギーとフラグメント対のエネルギーの重ねあわせで計算され、その全エネルギーの計算誤差は近似なしの Ab-initio 計算と比較して数 kcal/mol 程度であることが知られている。

FMO法を用いて水、アンモニアの 3 量体についての 1 次、2 次の物性量を算定したところ、近似なしの Ab-initio 計算と比較し、1 次では数%、2 次では 0.3%程度の誤差で物性量が得られた^[2]。これにより、FMO法は占有状態のみならず、非占有状態についても高い精度で算出できることがわかった。

本研究では、さらに高次の物性量についてFMOの精度を検討する。

【理論】

FMO法における密度行列は

$$\rho^{FMO} = \sum_I \rho_I \oplus \sum_{I < J} \Delta\rho_{IJ}$$

$$\Delta\rho_{IJ} = \rho_{IJ} - \rho_I - \rho_J$$

で求める。ここで $\rho_I, \rho_J, \rho_{IJ}$ はフラグメント I、J とフラグメントペア(I、J)の密度行列である。

高次の分極率は系の外場に対する高次の応答として定義される。

$$\mu = \mu_0 + \alpha\varepsilon + \frac{1}{2}\beta\varepsilon^2 + \frac{1}{6}\gamma\varepsilon^3 + \dots \quad \varepsilon: \text{外部電場}$$

ここでは、上のようにして得られた密度行列の外場に関する微分から高次の分極率 β, γ を算出する。

【方法】

対象分子は図 1 に示すような、水(W)とアンモニア(A)の 3 量体および、図 2 に示すようなシトシン(C)とグアニン(G)の 1 本鎖 DNA を対象とした。計算は Ab-initio 計算プログラム NWChem^[3]に FMOを実装したものを利用し、基底関数は STO-3G を用いた。

【結果および考察】

表 1 に水、アンモニアの 3 量体について、表 2 にシトシン、グアニンの 1 本鎖 DNA

の双極子モーメント(μ)、分極率(α)および超分極率(β, γ)の結果を示す。

表 1 より、W-A-W のような分子集合体では 2 次の超分極率まで数%以下という誤差の範囲で算出できていることがわかる。3 次の超分極率でも主成分の有効桁数(2 桁)を考えると、有効な近似であることがわかった。

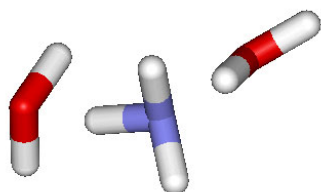


図1: 水(W)-アンモニア(A)-水(W)の構造

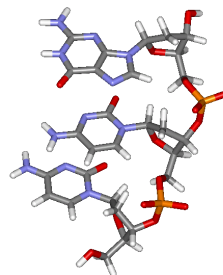


図2: シトシン(C)-シトシン(C)-グアニン(G)の1本鎖DNAの構造

表 1 : W-A-W 構造の結果

	HF-FMO	HF	error
μ_x	-0.50696	-0.50948	-0.4942%
μ_y	-0.26265	-0.26422	-0.5936%
μ_z	0.06922	0.068808	0.5989%
α_{xx}	10.03678	10.00166	0.3511%
α_{yy}	9.003374	9.005107	0.0192%
α_{zz}	9.51107	9.502679	0.0883%
β_{xxx}	5.757286	5.383839	6.9364%
β_{yyy}	-11.2028	-10.8676	-3.0850%
β_{zzz}	-4.50171	-4.48705	-0.3268%
γ_{xxx}	340.1226	300.4175	13.2167%
γ_{yyy}	128.6367	103.5687	24.2042%

表 2 : C-C-G の 1 本鎖 DNA 構造の結果

	HF-FMO	HF	error
μ_x	-11.833	-11.9413	-0.9071%
μ_y	0.489398	0.480895	1.7681%
μ_z	2.406886	2.452537	1.8614%
α_{xx}	325.0231	324.8534	0.0522%
α_{yy}	234.0709	233.527	0.2329%
α_{zz}	179.6191	179.6536	0.0192%
β_{xxx}	56.54601	-68.0302	-183.1190%
β_{yyy}	-225.093	-100.42	-124.1518%
β_{zzz}	-60.0485	-35.9159	-67.1917%
γ_{xxx}	25502.23	20252.63	25.9206%
γ_{yyy}	-6018.58	7863.491	176.5383%

しかし、1 本鎖 DNA 構造などでは分極率の近似はかなり良いが、超分極率はうまく近似できていないことがわかった。これは、主鎖を通した電子移動のメカニズムが超分極率の算定に重要であるためと思われる。

【参考文献】

- 1 : K.Kitaura,T.Sawai,T.Asada,T.Nakano,M.Uebayashi Chem.Phis.Lett.312(1999)319
- 2 : (豊橋技科大) 澤田寛明、仙石康雄、杉木真一郎、関野秀男 理論化学討論会(2003)
- 3 : Richland, Wachington, Pacific Northwest National Laboratory, USA . Version4.1(2002)