

1C14 量子化学に基づいた巨大分子計算法の開発

(産総研) ○Dmitri G. Fedorov, 北浦和夫

【序】

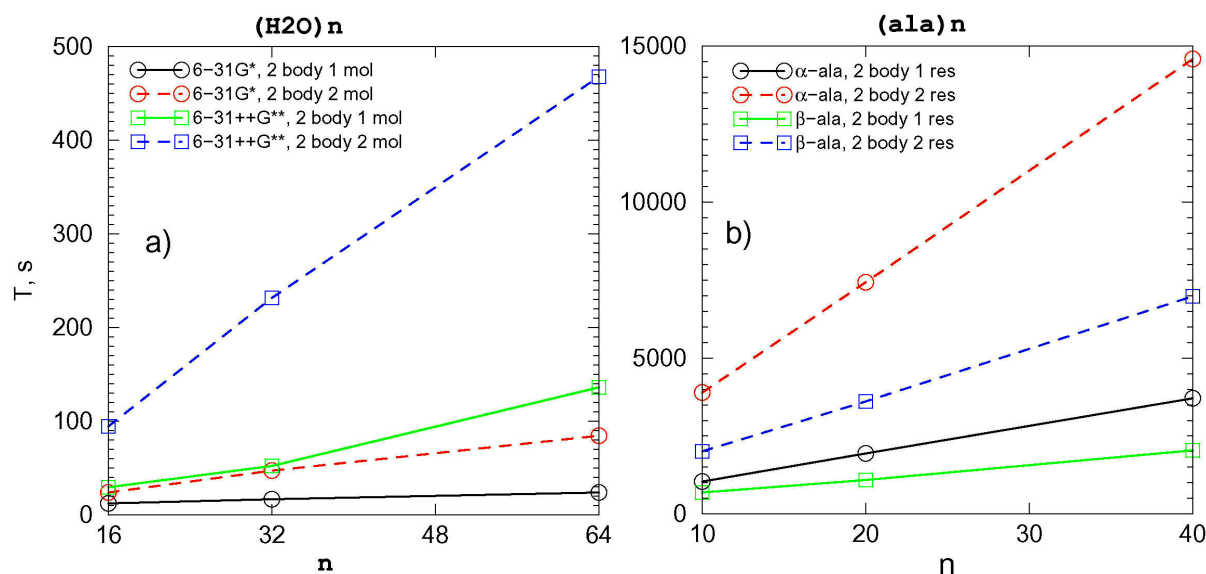
第一原理量子化学計算法は高い信頼性を持つが、計算量が膨大の為、巨大分子に使い難い現状である。その問題の解決に幾つかの手段が提案されてある。全分子の量子化学方法で得る物性を再現出来る Fragment Molecular Orbital(FMO)法¹は高速ながら高い精度を持つ。この方法では分子が一量体とも呼ばれる fragment に分割され、その一二量体の量子化学計算が行われる。当初の FMO 法は自己無撞着場に限られた。今回、電子相関に適用を及ぼし、分子規模に依り精度の依存を系統的に調べた。

【方法】

FMO 法を幅広く適用出来る様にした為、一般的量子化学 program GAMESS に実装し、2004 年 6 月無償公開²した。計算を独立な計算機で行なう Generalised DDI(GDDI³) の二段階並列化法を開発し、FMO 法に適用した。FastEthernet の低速通信でも 128 台の並列計算機で 75-90% の効率を得られる。従来の二体展開した FMO 法に三体項を導入し、次の方程式を得た。

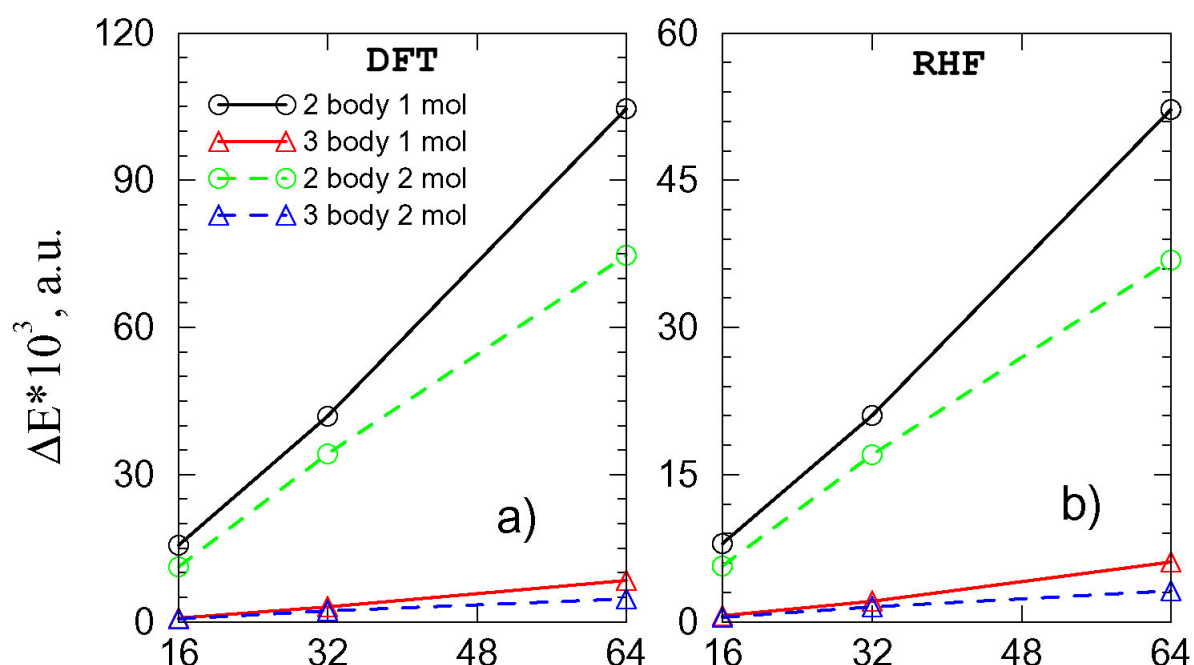
$$E = \sum_I E_I + \sum_{I>J} (E_{IJ} - E_I - E_J) + \sum_{I>J>K} \{ (E_{IJK} - E_I - E_J - E_K) - (E_{IJ} - E_I - E_J) - (E_{JK} - E_J - E_K) - (E_{KI} - E_K - E_I) \} + \dots$$

そこで E_I, E_{IJ}, E_{IJK} は一二三量体のエネルギーを指し、 E は全分子のエネルギーである。電子相関を考慮する場合、その N 量体のエネルギーを DFT 又は MP2 で得る。RHF と同じく N 量体以外の影響を外場として入れる。 N 体展開した FMO N の計算法と示し、提案した FMO3-RHF⁴ 又は FMO3-DFT⁵ 及び FMO2-MP2 法⁶ の精度を標準 RHF 又は DFT 及び MP2 と比較した。STO-3G, 3-21G, 6-31G*, 6-31++G** を以って 16,32,64 個の水の集合体又は $n=10,20,40$ の (alanine) n の α と β 異性体基底関数を用いた。



第一図 FMO2-MP2 法の計算時間。計算機は 2.8-3.0GHz P4 (Gigabit) 40 台。

摂動論の場合は分子軌道積分変換が圧倒的に速くなり、計算時間（第一図参照）は分子規模にほぼ比例して上がると確証した。基底関数又は系及び計算法（N体展開且つ分割規模）により精度が変わるが、三体以上であれば標準計算法とほぼ 1kcal/mol 以下の誤差が見られる（第二図参照）。



第二図 RHF/DFTよりFMO-RHFとFMO-DFT(B3LYP)の誤差。 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=16,32,64$)/6-31G*。

【結論】

開発した一参照に基づいた FMO-RHF 又は FMO-DFT 及び FMO-MP2 法を幅広く生体に於ける巨大分子の現象に使えるになった。その方法を用いて、巨大分子の構造最適化を行い、第一原理に近い精度を得られる。低分子と同様に適切な基底関数と電子相関法を使わねばならぬ事は要注意である。励起又は遷移状態等に多参照法が必要となり、その方法は開発中である。

【文献】

1. K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett., 313 (1999), 701.
2. <http://www.msg.ameslab.gov>
3. D.G. Fedorov, R.M. Olson, K. Kitaura, M.S. Gordon, S. Koseki, J.Comput. Chem., 25 (2004) 872.
4. D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys., 120 (2004), 6832.
5. D. G. Fedorov, K. Kitaura, Chem. Phys. Lett., 389 (2004), 129-134.
6. D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys., 121 (2004), 印刷中.