

3P104 Fragment MO 法による局所構造最適化に関する考察

(豊橋技科大¹・科技団²・神戸大³) 杉木真一郎^{1,2}、栗田典之¹、関野秀男¹、田中成典³

【序文】

生体高分子に代表される非周期的巨大系の構造最適化は、構造的な振動等の問題などがあり truncated-Newton 法[1]以外の構造最適化法では難しいと一般的には言われている。しかしながら truncated-Newton 法を用いて構造最適化を行ったとしても、全系に対する構造微分を計算するのであるから計算労力的に巨大であるという点においては変わらない。そこで計算対象によっては、局所構造最適化について考慮することが必要であると考えられる。今回は、巨大系計算法の一つである Fragment MO 法の局所構造最適化に関する幾つかの考察を行う。局所構造最適化を問題なく行うことができれば、触媒表面における反応などの幾つかの応用研究が可能であると考えられる。

【理論と結果】

(Fragment MO 法の微分と局所構造最適化)

最初に、通常の Fragment MO 法の微分[1]を示す。フラグメントの微分は以下のように書かれる。

$$\frac{\partial E_I}{\partial a} = \left[\sum_{\mu\nu \in I} D_{\mu\nu}^I \frac{\partial \tilde{H}_{\mu\nu}^I}{\partial a} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda \in I} \{2D_{\mu\nu}^I D_{\sigma\lambda}^I - D_{\mu\sigma}^I D_{\nu\lambda}^I\} \frac{\partial(\mu\nu|\sigma\lambda)}{\partial a} - 2 \sum_{\mu\nu \in I} \tilde{W}_{\mu\nu}^I \frac{\partial S_{\mu\nu}^I}{\partial a} \right] \quad (1)$$

$$- 2 \sum_{K(\neq I)} \sum_{\mu\nu \in K} X_{\mu\nu}^{K(I)} \frac{\partial S_{\mu\nu}^K}{\partial a}$$

$$\tilde{W}_{\mu\nu}^I = \frac{1}{4} \sum_{\sigma\lambda \in I} D_{\mu\sigma}^I \tilde{F}_{\sigma\lambda}^I D_{\nu\lambda}^I \quad (2)$$

$$X_{\mu\nu}^{K(I)} = \frac{1}{4} \sum_{\sigma\lambda \in K} D_{\mu\sigma}^K V_{\sigma\lambda}^I D_{\nu\lambda}^K \quad (3)$$

フラグメントペアの微分も同様に以下のように書かれる。

$$\frac{\partial E_{IJ}}{\partial a} = \left[\sum_{\mu\nu \in IJ} D_{\mu\nu}^{IJ} \frac{\partial \tilde{H}_{\mu\nu}^{IJ}}{\partial a} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\lambda \in IJ} \{2D_{\mu\nu}^{IJ} D_{\sigma\lambda}^{IJ} - D_{\mu\sigma}^{IJ} D_{\nu\lambda}^{IJ}\} \frac{\partial(\mu\nu|\sigma\lambda)}{\partial a} - 2 \sum_{\mu\nu \in IJ} \tilde{W}_{\mu\nu}^{IJ} \frac{\partial S_{\mu\nu}^{IJ}}{\partial a} \right] \quad (4)$$

$$- 2 \sum_{K(\neq I, J)} \sum_{\mu\nu \in K} X_{\mu\nu}^{K(IJ)} \frac{\partial S_{\mu\nu}^K}{\partial a}$$

$$X_{\mu\nu}^{K(IJ)} = \frac{1}{4} \sum_{\sigma\lambda \in K} D_{\mu\sigma}^K V_{\sigma\lambda}^{IJ} D_{\nu\lambda}^K \quad (5)$$

$$V_{\mu\nu}^{IJ} = \left\langle \mu \left| \int \frac{\rho^{IJ}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right| \nu \right\rangle \quad (6)$$

すべてのフラグメント及びフラグメントペアの微分から全体の微分は、

$$\frac{\partial E_{mol}}{\partial a} = \sum_{I>J} \frac{\partial E_{IJ}}{\partial a} - (N-2) \sum_I \frac{\partial E_I}{\partial a} \quad (7)$$

となる。ここで、 I, J, K はフラグメントのインデックスである。局所構造最適化を行う際には、

最適化するフラグメント、フラグメントペア、さらにはその内部の微分を行うべき原子の指定を行えばよく、問題なく行うことができる。

(フラグメントペアの静電ポテンシャルを露に計算しない近似)

局所構造最適化の一つの目的は、少ない計算労力で研究対象の構造最適化を行うことであり、何らかの方法で計算労力を減らすための工夫を提案することも重要である。ここでは、フラグメントペアの静電ポテンシャルを露に計算しない近似を示す。フラグメントペア用の静電ポテンシャルの計算は、フラグメントの数を N とすると計算労力は N^3 に比例するので、この計算部分で有用な近似を開発できれば、すべての計算に関してかなりの高速化が期待できる。この近似の基本的な考え方は、ペアの静電ポテンシャルのブロック対角項はフラグメントの静電ポテンシャルと同一であるということから出発する。よってペア用の静電ポテンシャルは以下のように書かれる。

$$V_{ij}^{I \leftarrow K} = V_{ij}^{I \leftarrow K} \quad \text{ここで、} i, j \in I \quad (8)$$

$$V_{ij}^{J \leftarrow K} = V_{ij}^{J \leftarrow K} \quad \text{ここで、} i, j \in J \quad (9)$$

ブロック非対角項は、重なり積分で近似するか、0であるとみなす。

$$V_{ij}^{I \leftarrow K} = \frac{1}{2}(V_{ii}^{I \leftarrow K} + V_{jj}^{J \leftarrow K})S_{ij} \quad (\text{S 近似}) \quad (10)$$

$$V_{ij}^{I \leftarrow K} = 0 \quad (0 \text{ 近似}) \quad (11)$$

ここでそれぞれの近似の精度を示す。Table.1 に水三量体サイクリック型、PBE0/6-31G**におけるそれぞれの近似の精度を示す。このデータから、この近似が非常に有用であることがわかる。同様に S 近似を用いてグリシン 6 量体 ヘリックスを 3 フラグメントで行った場合(計算レベル PBE0/STO-3G)、全エネルギーは -1494.9987Hartree であり、通常の FMO の -1494.9978Hartree と比べると 0.5kcal/mol のずれであり、フラグメントに切断する場合にも有用であることがわかる。この近似を用いた微分も同様に書き下すことができるが、これに関する報告は当日行う。また、これ以外の考察、近似の導入等の議論についても当日行う。

Table.1 水三量体を用いた精度の検証

	全エネルギー(Hartree)	誤差(kcal/mol)
通常の FMO	-229.0523	-
S 近似	-229.0513	0.6
0 近似	-229.0517	0.4

【参考文献】

- [1] R. S. Dembo, T. Scteihaug, *Math. Prog.* 26 (1983) 190-212.
 [2] K. Kitaura, S. Sugiki, T. Nakano, Y. Komeji, M. Uebayashi, *Chem. Phys. Lett.*, 336 (2001) 163.

【謝辞】

本研究は科学技術振興機構の計算科学技術活用型特定研究開発推進事業 (ACT-JST)(研究課題「DNA のナノ領域ダイナミクスの第一原理的解析」)の援助を受けて行われた。