

【序】

現在、生体高分子など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)法が開発された[1]。FMO法では、全エネルギーはフラグメントとフラグメントペア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。

本研究では、Coupled-perturbed Hartree-Fock (CPHF)法を用いて解析的に分極率 を算定する。そして、Finite-Field 法を用いることで、分極率 に対して数値微分を行い、超分極率 β および γ を算定する。得られた物性量を近似なしの Ab-initio 法と比較することで、FMO 法の精度を検証する。

【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。

同様に、FMO 法における物性量 P の算出は以下の式で得られる。

$$P^{FMO} = \sum_I P_I \oplus \sum_{I<J} \Delta P_{IJ}$$

$$\Delta P_{IJ} = P_{IJ} - P_I - P_J$$

ここで P_I, P_J, P_{IJ} はフラグメント I, J とフラグメントペア(I, J)の物性量である。

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。

【計算方法】

Hartree-Fock 法を用いて全エネルギーを算出する。また、分極率 の算出には Coupled-perturbed Hartree-Fock(CPHF)法を用いる。そして、超分極率 および については、Finite-Field 法により、分極率に対しての 2 次の数値微分を行い算定する。

対象分子としては水とアンモニアによる分子集合体と DNA 構造を対象に計算を行う。また、基底関数は分子集合体については 6-31G** を DNA については STO-3G を用いる。

計算プログラムパッケージには NWChem[2]を用いた。



図1:水(W)とアンモニア(A)分子集合体
左)W-A-W 右)A-W-W

【結果】

図1の構造をとる水とアンモニアの分子集合体についての計算結果を表1、2に示す。

表 1: W-A-W 構造の計算結果				表 2: A-W-W 構造の計算結果			
	Full HF (a.u.)	FMO-HF (a.u.)	error(kcal/mol)		Full HF (a.u.)	FMO-HF (a.u.)	error(kcal/mol)
Energy	-208.25922	-208.25974	-0.32349	Energy	-208.26224	-208.26274	-0.31198
			(%)				(%)
average	19.49	19.71	1.12	average	19.43	19.55	0.59
average			(a.u.)	average			(a.u.)
x	7.30	8.33	1.03	x	-11.91	-13.57	-1.66
y	-24.35	-31.76	-7.41	y	-13.36	-16.53	-3.17
z	-0.48	-0.25	0.23	z	0.12	-0.40	-0.52
			(%)				(%)
average	796.20	737.02	-7.43	average	741.69	681.12	-8.17

表1、2の結果に見られるように、分極率は近似なしのHF法と比較し、約1%の誤差の範囲で算出できている。また、超分極率においても、は誤差が10 a.u.以内で得られ、については10%以内の精度で算定できることがわかった。

【考察】

水とアンモニアによる分子集合体については、高い精度で近似なしのAb-initio法を再現できている。

当日は、DNA構造についての結果を踏まえて発表を行う。

【参考文献】

- [1]: K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayashi, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 701-706
 [2]: Richland, Washington, Pacific Northwest National Laboratory, USA. Version 4.1 (2002)

【謝辞】

本研究は科学技術振興事業団の計算科学技術活用型特定研究開発推進事業(ACT-JST)(研究開発課題「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ました