

巨大分子量子化学的計算を高速に実現する多階層 FMO 法

(産総研) ○フェドロフ ドミトリ, 石田 豊和, 北浦 和夫

【序】生体における現象で重要な役割を果たすのは巨大分子である。従来、大規模分子系は殆ど古典力場又は古典量子力場融合法で扱われてきた。多くの場合、その方法は有用だが、低分子の世界の常識でも一般的に古典より量子化学が汎用性が圧倒的に優れ、高精度の方法である。励起状態や化学反応を含む電子密度変化を起こす現象等に量子化学的記述が必要である。第一原理量子化学の方法は分子規模に伴い、計算量が絶望的に増加するとよく知られている。その問題の解決にはある程度系を分割し、その部分計算に基づいた方法が幾つか提案されたが、殆どの手法で部分計算には全系の影響が入らない。北浦等による FMO 法で各部分計算は全系の静電場中で行なわれ、又は多体効果を系統的に取り込む事により第一原理量子化学の一般性及び高精度を再現する。その方法を用い、より高速に計算が出来る為、多階層 FMO 法を開発した。

【方法】一階層の FMO 法[1]の仕組みでは全系を一量体とも呼ばれるフラグメントに分割し、その N 量体 (N=1,2,3) の計算を全系の静電場中で行なわれる。静電場は一量体の電子密度による為、密度が収束するまで一量体の計算を繰り返す。多階層[2]では各一量体を階層に割り付けて、各階層に波動関数と基底関数を別々定義する。全系エネルギーの方程式は一階層によく似ている。

$$E = \sum_I^N E_I^{L_I} + \sum_{I>J}^N (E_{IJ}^{L_{IJ}} - E_I^{L_I} - E_J^{L_J}) \dots$$

ここで L_I は I の一量体の階層番号、 $L_{IJ} = \min(L_I, L_J)$ E_I と E_{IJ} は一二量体のエネルギーである。

先づ、全系の一量体を低い方の第一階層の波動と基底関数で計算する。次に、第一階層の一量体電子密度を固定し、第二階層以上の一量体を第二階層の波動と基底関数で計算する。N 量体の計算はそれを成り立つ一量体の内、最低の階層 (L_{IJ}) で行なわれる。高い階層の N 量体計算でも全系の静電場がかかる。但し、その静電場の貢献を該当な階層の基底と波動関数で計る。

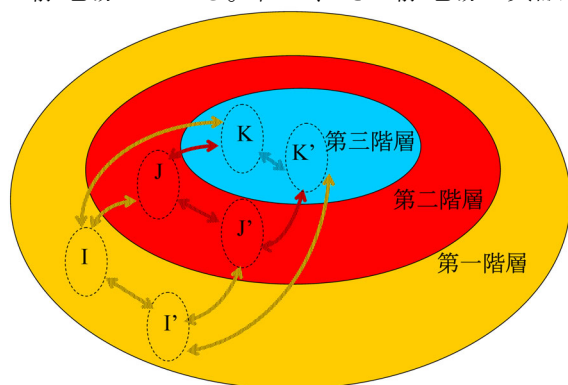


図1. 多階層 FMO 法の図。ここで黄赤青の一二三階層で、二量体を矢印の着色で示す。例えば、第一階層内の I,I' を繋ぐ線は黄色 (即ち、その二量体を第一階層で計算する)、第二三階層の J,K は赤 (第二階層)。線の色は一部の静電場の計算方法も示す (下がる順番のみ)。

FMO 法用に開発されてきた波動関数を全て用いられる。今まで、単多配置自己無撞着場 (RHF,MCSCF)、電子密度汎関数(DFT)、二次摂動論(MP2)、結合励起団(CC)と配置相互作用法(CI)が開発されてきた[3,4]。

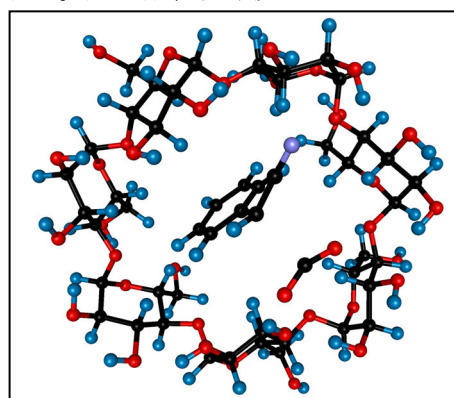
多階層 FMO 法の精度を確かめるには、Diels-Alder 反応熱と活性障壁を計算した[2]。基底関数

として STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G* を使用し、波動関数として RHF, DFT と MP2 を用いた。反応中心を第二階層で置換基を第一階層に割り付けた。結果として、STO-3G 以外の場合、第一原理の計算と比べ、最大数 kcal/mol の誤差を得て、十分な精度を持つと分かった。誤差の主原因は、その系が小さ過ぎて、低階層の置換基は反応中心に近く、それなりの影響を与える。もっと実用的応用として、脱二酸化炭素反応を調べた。即ち、 $\text{PhCHCNCOO}^{-} \rightarrow \text{PhCHCN}^{-} + \text{CO}_2$ の反応熱と活性障壁を計算した (GLY は葡萄糖の略)。表 1 と図 2 では結果が示してある。表 1 の上下部では括弧の第一原理の RHF と DFT 比べ、一二階層の誤差が最大 3 kcal/mol だと分かる。多階層の記号として、各階層の波動と基底関数が書かれる。FMO_n-W1/B1:W2/B2 は、n 体展開で第一階層に W1 の波動関数と B1 の基底関数の意味である。例えば、FMO2-RHF/3-21G:DFT/6-31G* の場合、二体展開で第一階層は RHF/3-21G で、第二階層は DFT/6-31G* である。実行時間 T を見れば、第一原理法より最大約 36 倍速くなると一目瞭然である。

表 1。脱二酸化炭素反応と活性障壁の再現(OK)。

計算法	ΔE_{act} , kcal/mol	T, 分 16 台
RHF/6-31G*	[25.6]	219.0
FMO2-RHF/6-31G*	-1.15	160.2
FMO2-RHF/3-21G:RHF/6-31G*	-1.94	22.8
DFT/6-31G*	[16.8]	917.6
FMO2-DFT/6-31G*	-1.31	529.5
FMO2-DFT/3-21G:DFT/6-31G*	-2.12	198.2
FMO2-RHF/6-31G*:DFT/6-31G*	3.04	168.6
FMO2-RHF/3-21G:DFT/6-31G*	1.04	25.5

図 2。脱二酸化炭素反応



多階層 FMO 法を GAMESS[6] に実装し、今年 7 月以降無償公開している。並列化を二段階 GDDI[5] に基づいて行い、その高効率で計算出来る様にした。一点エネルギーと勾配又は構造最適化が分子系規模に問わず可能である (現在最大計算は二万原子の FMO2-RHF/6-31G*[7]) 大規模計算を行なうには困難になる入力作成を補う為、PDB 形式の実験構造を自動的に GAMESS 入力に変換するプログラムを開発した[8]。単多階層の FMO 法は巨大分子応用に役立つと期待する。

【参照】

1. D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys., 120 (2004), 6832.
2. D. G. Fedorov, T. Ishida, K. Kitaura, J. Phys. Chem. A 109 (2005), 2638
3. D. G. Fedorov, K. Kitaura, J. Chem. Phys. 122 (2005), 054108.
4. Y. Mochizuki, S. Koikegami, S. Amari, K. Segawa, K. Kitaura and T. Nakano, Chem. Phys. Lett. 406, (2005), 283.
5. D.G. Fedorov, R.M. Olson, K. Kitaura, M.S. Gordon, S. Koseki, J. Comput. Chem., 25 (2004) 872.
6. <http://www.msg.ameslab.gov/>.
7. T. Ikegami, T. Ishida, D. G. Fedorov, K. Kitaura, Y. Inadomi, H. Umeda, M. Yokokawa, S. Sekiguchi, Proc. ACM/IEEE Supercomp. 2005, 印刷中。
8. <http://staff.aist.go.jp/d.g.fedorov/>.