

種々の交換相関汎関数によるフラグメント-DFT 計算精度

(筑波大院化¹, 科技振², 国立衛研³) 下堂 靖代^{1,2}, 中野 達也³, 守橋 健二¹

[序]

フラグメント分子軌道 (FMO) 法 [1] は, 生体高分子系の電子状態を解明するための有力な手段として注目されている. これを密度汎関数理論 (DFT), Kohn-Sham (KS) 法に応用したフラグメント-DFT (F-DFT) 法 [2,3] は, 効率的に電子相関効果を考慮できる方法として, その可能性が期待される. ABINIT-MP [4] は非経験的分子軌道計算プログラムであり, 現在, FMO 法を中核とした開発が進められている. 我々は, ABINIT-MP に本研究室で開発した DFT コードを組み込み, これまで, B3LYP 交換相関汎関数を用いて, F-DFT 計算精度の評価を行ってきた [5]. F-DFT 法では, HF レベルの FMO 法に比べ, 従来の計算方法とのエネルギー差が大きく, フラグメント近似に加え, DFT 計算で必要となる数値積分による計算精度も影響していることを示した.

本発表では, 局所密度近似 (LDA), 一般化密度勾配近似 (GGA), 断熱パラメータ変化法 (ACM) の汎関数の近似レベルによる F-DFT 計算のエネルギー精度について報告する.

[方法]

グリシン多量体およびアラニン多量体の生体モデル分子について, α -helix 構造および β -strand 構造を MOLDA [6] により生成し, 従来の DFT および F-DFT 法による計算を行った. F-DFT 計算におけるフラグメントサイズは, 2 残基/1 フラグメントとした. 交換相関汎関数には, LDA では SVWN および SPW92 を, GGA では BLYP および PBE を, ACM では B3LYP, B0LYP および PBE0 を, また, これらの汎関数で必要となる VWN あるいは PW92 相関汎関数におけるパラメータには, いずれも RPA 計算データにフィッティングされたものを採用した. 基底関数には 6-31G を用いた. 比較のため, HF レベルによる計算も行った.

[結果]

Table1 に, グリシンおよびアラニンの 6 量体, (Gly)₆ および (Ala)₆ の α -helix 構造および β -strand

Table1: Total energy differences ΔE_{FAE} between E^{conv} and E^{frag} (kcal/mol)

	DFT							HF
	LDA		GGA		ACM			
	SVWN	SPW92	BLYP	PBE	B3LYP	B0LYP	PBE0	
(Gly) ₆								
α -helix	-1.342	-1.339	-1.055	-1.242	-0.824	-0.802	-0.788	0.005
β -strand	0.012	0.012	0.008	0.007	0.006	0.006	0.005	0.005
(Ala) ₆								
α -helix	-2.037	-2.033	-1.482	-1.822	-1.182	-1.157	-1.186	-0.087
β -strand	0.034	0.034	0.022	0.022	0.015	0.015	0.013	0.000

構造それぞれについて、従来の DFT 計算による全エネルギー E^{conv} と F-DFT 計算による全エネルギー E^{frag} との差 ΔE_{FAE} ($= E^{frag} - E^{conv}$) を示した。比較のため、HF レベルでの ΔE_{FAE} も示した。DFT 計算による $|\Delta E_{FAE}|$ は、 β -strand 構造に比べ、 α -helix 構造で非常に大きくなる。いずれの場合も、ACM, GGA, LDA の順に $|\Delta E_{FAE}|$ は、汎関数の近似レベルに依存して小さくなる。これに対して、LDA あるいは ACM、それぞれの近似レベルにおける汎関数の違いによる影響はあまりみられない。

Table2 には、 α -helix 構造の β -strand 構造に対する相対エネルギー ΔE_{rel} を示した。 ΔE_{rel}^{conv} および ΔE_{rel}^{frag} はそれぞれ、従来の DFT 計算および F-DFT 計算による結果を表す。比較のため、HF レベルでの ΔE_{rel}^{conv} および ΔE_{rel}^{frag} も示したが、FMO 法は従来の HF 法による結果を定量的に再現している。一方、DFT 計算では、いずれの汎関数によっても ΔE_{rel}^{frag} は ΔE_{rel}^{conv} を定性的に再現する傾向はみられるものの、定量性に欠ける。これは、Table1 から、 α -helix 構造がフラグメント近似による影響を大きく受けていることに起因しており、 ΔE_{rel}^{frag} と ΔE_{rel}^{conv} との差のほとんどは α -helix 構造における ΔE^{FAE} によるものである。なお、(Ala)₆ について、PBE による ΔE_{rel}^{conv} と ΔE_{rel}^{frag} との定性的な相違もまた、 $|\Delta E_{rel}^{conv}|$ よりも $|\Delta E_{FAE}|$ が大きいことから、 α -helix 構造におけるフラグメント近似の影響であるといえる。 ΔE_{rel} は、GGA あるいは ACM における GGA 汎関数の違いに強く依存しており、この傾向は F-DFT 計算の結果にも反映されている。

Table2: Relative energies ΔE_{rel} of α -helix conformers to β -strand ones (kcal/mol)

	DFT							HF
	LDA		GGA		ACM			
	SVWN	SPW92	BLYP	PBE	B3LYP	B0LYP	PBE0	
(Gly) ₆								
ΔE_{rel}^{frag}	-2.54	-2.51	10.92	3.06	10.11	10.05	4.02	15.09
ΔE_{rel}^{conv}	-1.19	-1.16	11.98	4.30	10.94	10.85	4.81	15.09
(Ala) ₆								
ΔE_{rel}^{frag}	-9.25	-9.21	10.51	-0.76	9.27	9.29	0.68	16.47
ΔE_{rel}^{conv}	-7.18	-7.14	12.01	1.08	10.47	10.46	1.88	16.56

[参考文献]

- [1]K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayashi, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 701.
- [2]S. Sugiki, N. Kurita, Y. Sengoku, H. Sekino, *Chem. Phys. Lett.* 382 (2003) 611.
- [3]D. G. Fedorov, K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* 389 (2004) 129.
- [4]T. Nakano, T. Kaminuma, T. Sato, Y. Akiyama, M. Uebayashi, K. Kitaura, *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 614.
- [5]Y. Shimodo, K. Morihashi, T. Nakano, *J. Mol. Struct.(Theochem)* in press.
- [6]H. Yoshida, MOLDA for Protein Modelling, <http://www.molda.org>.