

大規模分子を対象とした量子化学計算近似法の 1 つとして Fragment MO 法がある^[1]。FMO 法では分子を小さなフラグメントに分割して計算することで、従来の第一原理計算では計算自体が困難な巨大系の計算を可能とする手法である。FMO 法は第一原理計算の全エネルギーを数 kcal/mol の誤差で再現できることが知られている。また、分極率や NMR など種々の分子物性算定^[2,3] においても適用が試みられており、これらの物性においても良い精度で第一原理計算を再現できる事が示されつつある。

本研究では、この FMO 法により系のエネルギー、双極子、分極率及びその勾配を算出し、IR やラマンスペクトルの理論予測においても FMO が有用であることを紹介する。

FMO 法では系のエネルギーは以下の式で与えられる。

$$E^{FMO} = \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_I E_I$$

ここで N はフラグメントの総数であり、 E_I はフラグメント I のエネルギー、 E_{IJ} はフラグメント I とフラグメント J のペア構造のエネルギーを表す。尚、これらのエネルギーを求める際には周囲のフラグメントからの寄与を静電ポテンシャルの形で取り込むことで精度を向上させている。

これから FMO のエネルギー勾配は次式で求められる^[4]。

$$\frac{\partial E^{FMO}}{\partial r} = \sum_{I>J} \frac{\partial E_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial E_I}{\partial r}$$

同様に FMO における系の双極子、分極率及びそれぞれの勾配が次のように表せる。

$$\begin{aligned} \mu^{FMO} &= \sum_{I>J} \mu_{IJ} - (N-2) \sum_I \mu_I & \alpha^{FMO} &= \sum_{I>J} \alpha_{IJ} - (N-2) \sum_I \alpha_I \\ \frac{\partial \mu^{FMO}}{\partial r} &= \sum_{I>J} \frac{\partial \mu_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial \mu_I}{\partial r} & \frac{\partial \alpha^{FMO}}{\partial r} &= \sum_{I>J} \frac{\partial \alpha_{IJ}}{\partial r} - (N-2) \sum_I \frac{\partial \alpha_I}{\partial r} \end{aligned}$$

テスト構造としてアラニン 6 量体を用意し、エネルギー、双極子、分極率及びその勾配の計算を行った。それぞれの結果を表 1 に示す。なお、勾配計算の結果については、全て示すのは冗長であるので、数値的に最も大きい値であった第 6 残基の C についてのみ示す。各物性について、良い精度で従来の HF 法を再現していることがわかる。

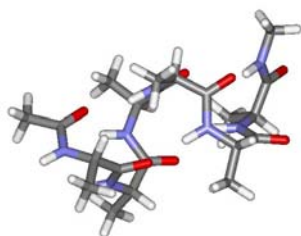


図 1 ALA6 量体

表 1 HF(conventional) と FMO_HF で得られた各物性の比較

HF/6-31G	Conventional HF	FMO HF	Error (%)
Energy	-1721.315	-1721.315	0.0%
Dipole	11.901	11.938	0.3%
Polarizability	254.649	255.360	0.3%
Gradient	Conventional HF	FMO HF	Error (%)
Energy	0.191	0.185	2.8%
Dipole	-2.197	-2.191	0.3%
Polarizability	-1.093	-1.192	9.1%

左：各物性の値 右：各物性の勾配

1. K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 701.
2. 宮原忍, 澤田寛明, 関野秀男, デンドリマー分子の線形及び非線形物性算定, 第 9 回理論化学討論会(2005 京都)
3. 松村直樹, 関野秀男, 巨大生体分子系の NMR 化学シフト理論算定, 分子構造総合討論会(2006 静岡)
4. K. Kitaura, S. Sugiki, T. Nakano, Y. Komeiji, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 336 (2001) 163.