

フラグメント分子軌道法と分子間相互作用 The Fragment Molecular Orbital Method and Intermolecular Interactions

北浦 和夫
Kazuo Kitaura

京都大学福井謙一記念研究センター
Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University

フラグメント分子軌道法 (FMO 法)¹は、巨大分子や分子集合体を小さなフラグメントに分割して、フラグメント単量体 (モノマー) と 2 量体 (ダイマー) について、他のフラグメントが及ぼす静電ポテンシャル (環境静電ポテンシャル) の下で *ab initio* MO 計算を行い、それらの全エネルギーを用いて全系の全エネルギーを求める方法である (これは最初に提案された方法で、FMO2 法と呼ばれる)。 E_I と E_{IJ} を、それぞれ環境静電ポテンシャルを含むモノマー I とダイマー IJ の全エネルギーとすると、全系の全エネルギー は次式で計算される。

$$E = \sum_I E_I + \sum_{I>J} (E_{IJ} - E_I - E_J) \quad (1)$$

上式を、環境静電ポテンシャルを含む項をあからさまに書いて整理すると次式となる。

$$E = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \{ (E'_{IJ} - E'_I - E'_J) + \text{Tr}(\Delta \mathbf{D}^{IJ} \mathbf{V}^{IJ}) \} = \sum_I E'_I + \sum_{I>J} \Delta \tilde{E}_{IJ} \quad (2)$$

ここで、 $E'_x = E_x - \text{Tr}(\mathbf{D}^x \mathbf{V}^x)$ は x の内部エネルギー、 \mathbf{V}^x は x にかかる環境静電ポテンシャル、 \mathbf{D}^x は電子密度行列、 $\Delta \mathbf{D}^{xy} = \mathbf{D}^{xy} - \mathbf{D}^x - \mathbf{D}^y$ は xy の差電子密度行列である。

式(2)で、系の全エネルギーがフラグメントのエネルギー E'_x と "フラグメント間相互作用エネルギー" $\Delta \tilde{E}_{IJ}$ (PIE または IFIE と呼ぶ) の和になっている。このように全エネルギーが形式的にモノマーとダイマーの量だけで書けるのは、"分子間相互作用の多体相互作用を 1 体と 2 体相互作用に繰り込んだ" Pair Interaction Molecular Orbital 法^{2,3}が拠り所となっている。

式 (2) により、例えばタンパク質をアミノ酸残基を単位として分割して計算すると、分子内での "アミノ酸残基間の相互作用エネルギー" を知ることができる。さらに、興味があれば、PIE を分子間相互作用の成分分割と同様に、静電相互作用や電荷移相互作用の寄与に分割することもできる (PIEDA)。これらのフラグメントをベースとした解析法は、巨大複雑な分子や分子集合体のプロパティを構造に基づいて理解するための有用なツールとなっている。

本講演では、FMO 法の誕生とその背景を始めとして、各種電子状態理論への展開、解析微分や Hessian 計算法、溶媒モデルや分子力場との融合法などの方法論の解説と、それらの応用例を幾つか紹介する。さらに興味ある方は、FMO 法の本^{4,5}を参照されたい。

1) K.Kitaura, E.Ikeo, T.Asada, T.Nakano and M.Uebayasi, Chem.Phys.Lett., 313, 701-706(1999)

2) K.Kitaura, T.Sawai, T.Asada, T.Nakano and M.Uebayasi, Chem.Phys.Lett., 312, 319-324(1999)

3) 北浦和夫、ドミトリ フェドロフ、「フラグメント分子軌道法の基礎」,

https://www.cms-initiative.jp/ja/events/cmsi-kobe-event/mshyid/handson_8/rvyg5j

- 4) "The Fragment Molecular Orbital Method: Practical Applications to Large Molecular Systems", Eds., D.G. Fedorov, K. Kitaura, CRC press, Boca Raton, 2009.
- 5) "Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method: Enhanced Performance and Applicability", Yuji Mochizuki, Shigenori Tanaka, Kaori Fukuzawa Eds. Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2021.