

3P062 モデル内殻ポテンシャルで分子間相互作用をどこまで再現できるか？：巨大生体分子への適用に向けた基礎研究

(九大院・総理工¹, アイオワ州立大², CREST³)

○山下 康範¹, 森 寛敏², 三好永作^{1, 3}

【はじめに】

われわれは、過去十数年にわたってモデル内殻ポテンシャル (Model Core Potential, MCP) を開発して、分極函数を含む基底函数とセットで提供してきた。MCP の特徴はシフト演算子を使用することで、節構造を持つ原子価軌道が自然に導入できる点にある。節構造を持つことで原子価電子の振る舞いを正確に記述することが出来る。特に、重なり分布(overlap population)間の電子反発を正しく記述でき、そのため電子相関を全電子的取り扱いと同程度に正確に取り扱いことが出来る特質を持っている。したがって、ファン・デル・ワールス分子や水素結合などの分子間力を精度良く計算することが期待されるが、これまで、この点についての系統的な研究がなされて来なかった。今回、様々な分子間相互作用をする系について系統的な計算を行ない、モデル内殻ポテンシャル(MCP)法がこれらの分子間相互作用の理論研究にどの程度の精度を持つかということについての検討を行なった。

【計算方法】

今回の計算において選んだ分子間相互作用のタイプは、ベンゼン 2 量体、ナフタレン 2 量体、アントラセン 2 量体などの $\pi\pi$ スタックしたものとアデニン-チミン(A-T)、グアニン-サイトシン(G-C)などの水素結合塩基対を考えた。加えて、*p*-アミノフェノール-H₂O, *p*-アミノフェノール-CO₂, *p*-アミノフェノール-N₂ などのいくつかのタイプの異なる結合様式が考えられる錯体も検討した。

MCP による計算では MCPdzp, MCptzp [1]を使用し、対応する全電子計算を cc-pVDZ, cc-pVTZ を使用して行なった。また、比較のために SBKJC, CRENBL, Stuttgart_RLC の有効内殻ポテンシャル(ECP)を使った計算も行なった。H 原子には cc-pVDZ, cc-pVTZ を使用した。

計算方法は MP2 のレベルで構造最適化をおこない、その構造においてさらに電子相関をより正確に計算するため CCSD, CCSD(T)の計算を行なった。相互作用エネルギーから BSSE を取り除くために Counterpoise 補償法を使った。計算には、最近、MCP の勾配計算コードを組み込んだ GAMESS を使った。

【計算結果および議論】

ベンゼン 2 量体の相互作用エネルギーについての MCPdzp による MP2, CCSD, CCSD(T)の計算結果を表 1 に示す。比較のため全電子(AE)計算 cc-pVDZ と ECP 計算 SBKJC, CRENBL, Stuttgart_RLC およびそれらに *d* 分極函数を加えた計算の結果 (BSSE を含んだ生の結合エネルギー ΔE と Counterpoise 補償法による結合エネルギー ΔE^{CP}) を載せている

表 1. ベンゼン 2 量体 (並行ずれ構造: C_{2h}) における結合エネルギー (kcal/mol)

方法	MP2		CCSD//MP2		CCSD(T)//MP2	
	ΔE	ΔE^{CP}	ΔE	ΔE^{CP}	ΔE	ΔE^{CP}
AE/cc-pVDZ	4.23	1.33	0.78	1.73	1.98	1.46
MCPdzp	4.62	1.36	0.90	1.69	2.19	1.35
ECP/SBKJC	4.18	-1.82	2.03	-1.41	2.92	-1.80
ECP/CRENBL	4.56	0.29	2.07	0.78	3.21	0.46
ECP/stuttgart_RLC	2.12	0.09	0.74	0.33	1.27	0.20
ECP/SBKJC+d	6.97	-1.53	3.01	-0.91	4.40	-1.43
ECP/CRENBL+d	5.55	2.51	1.68	2.91	3.16	2.60
ECP/stuttgart_RLC+d	4.34	1.15	0.89	1.57	2.05	1.32

全電子計算 cc-pVDZ の Counterpoise 補償法による結合エネルギーは, MP2, CCSD, CCSD(T) で 1.3, 1.7, 1.5 kcal/mol となっており, MCPdzp の計算では, ほぼ, 同じ結合エネルギー 1.4, 1.7, 1.4 kcal/mol が得られており, これらの計算が同程度の精度を持つことが示された. しかし, 3つの ECP のオリジナルの基底函数を使ったものは, 全電子計算の結果と大きく異なる結合エネルギーしか得られない. *d* 型の分極函数を加えた計算でも SBKJC+d と CRENBL+d では全電子計算の再現は出来ない. ただ, stuttgart_RLC+d では, MCPdzp と同程度の結果が得られた. また, 全電子計算 cc-pVTZ と MCPtzp による MP2 計算を行ない, Counterpoise 補償法による結合エネルギーが, それぞれ, 3.7, 3.8 kcal/mol となった. これらの結果は, われわれが提供してきた MCP のポテンシャルと基底函数のセット (MCPdzp, MCPtzp, MCPqzp) [1]が, $\tilde{\pi}\pi$ スタックした複合体の相互作用を Dunning の cc-pVXZ (X=D, T, Q) と同程度には記述できるということを示唆している.

次に水素結合したアデニン-チミン(A-T)複合体の MP2 計算による結合エネルギー ΔE を表 2 に示す. ここでは, BSSE の Counterpoise 補償は行なっていない. 水素結合系でも MCP による計算は, 他の ECP による計算に比べて全電子計算の結果をよく再現している. さらに, 詳細な計算結果の報告は当日行なう.

表 2. アデニン-チミン(A-T) 複合体の MP2 計算による結合エネルギー (kcal/mol)

方法	ΔE
AE/cc-pVDZ	18.38
MCPdzp	18.44
ECP/SBKJC	20.61
ECP/CRENBL	17.86
ECP/stuttgart_RLC	19.51

【参考文献】

- [1] E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, and M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **122**, 074104-1-8 (2005).