

## モデル内殻ポテンシャル法による 分子間相互作用の理論研究

(九大院・総理工<sup>1</sup> お茶の水女子大<sup>2</sup> JST-CREST<sup>3</sup>)

○山下 康範<sup>1</sup>、森 寛敏<sup>2,3</sup>、三好 永作<sup>1,3</sup>

### 【本研究の意義・目的】

我々は、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、分極関数を含む基底関数とセットで提供してきた。MCPの特徴は、ハミルトニアンの中にシフト演算子を使用することで、節構造をもつ原子価軌道が自然に導入できる点にある。その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 distribution)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扱いと同程度の正確さで取り扱うことができる性質を持っている。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よ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の系統的な研究を行い、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 量体などの  $\pi$  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-CO、p-アミノフェノール-N<sub>2</sub> 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 を使用し、対応する全電子(AE)計算を cc-pVDZ を使用して行った。また、比較のために SBKJC, CRENBL, Stuttgart\_RLC の有効内殻ポテンシャル(ECP)と、それらに *d* 型分極関数を加えたものを使用した計算も行った。H 原子には cc-pVDZ を使用した。計算方法は MP2 レベルで構造最適化を行い、その構造においてさらに電子相関を正確に計算するため CCSD, CCSD(T)のエネルギー計算を行った。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。また、各々の複合体において、MCPdzp と AE/cc-pVDZ を使った HESSIAN 計算による振動解析を行なった。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。

### 【計算結果と議論】

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。比較のため全電子計算 cc-pVDZ と ECP 計算 SBKJC, CRENBL, Stuttgart\_RLC およびそれらに *d* 型分極関数を加えた計算の結果(BSSE を含んだ生の結合エネルギー  $\Delta E$  と Counterpoise 補償法による結合エネルギー  $\Delta E_{cp}$ ) を載せている。

表 1. ベンゼン 2 量体 (並行ずれ構造: C2h) における結合エネルギー(kcal/mol)

方法	MP2		CCSD//MP2		CCSD(T)//MP2	
	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$	$\Delta E$	$\Delta E_{cp}$
AE/cc-pVDZ	4.23	1.33	0.78	1.73	1.98	1.46
MCPdzp	4.52	1.44	0.87	1.76	2.19	1.35
ECP/SBKJC	4.28	-1.82	2.03	-1.41	2.92	-1.8
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	0.2
ECP/SBKJC+d	6.97	-1.53	3.01	-0.91	4.4	-1.43
ECP/CRENBL+d	5.55	2.51	1.68	2.91	3.16	2.6
ECP/Stuttgart_RLC+d	4.34	1.15	0.89	1.57	2.05	1.32

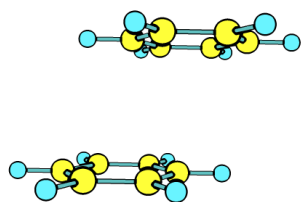


図 1. ベンゼン 2 量体 (並行ずれ構造: C2h) の構造図

AE/cc-pVDZでのCounterpoise補償法による結合エネルギーはMP2, CCSD, CCSD(T)で1.33, 1.73, 1.46 kcal/mol となっており、MCPdzp でほぼ同程度の結合エネルギー1.44, 1.76, 1.35 kcal/mol が得られている。このように、MCP 計算が全電子計算と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*型分極関数を加えたSBKJC+dとCRENBL+dでも、全電子計算の再現はできていない。ただ、Stuttgart\_RLC+dではMCPdzpと同程度の結果が得られている。

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 $\Delta E$ を表2に、MCPdzp, cc-pVDZを用いて行った振動解析によるIRスペクトル図を図3に示す。表2から、MCPによる計算は、水素結合でも他のECPの計算に比べて全電子計算の結果をよく再現している。また図3から、MCPdzpは振動解析計算においてもcc-pVDZによる計算とほとんど類似した結果を導き出すことが分かる。スペクトルシフトなどのさらなる詳細は当日述べる。

これらの結果は、提供してきたMCPポテンシャルと基底函数のセット(MCPdzp, MCPtzip, MCPqzp)が、van der Waals相互作用や水素結合系の相互作用を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。

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	$\Delta E$	方法	$\Delta E$
AE/cc-pVDZ	18.38	ECP/Stuttgart_RLC	19.51
MCPdzp	18.44	ECP/SBKJC+d	19.21
ECP/SBKJC	20.61	ECP/CRENBL+d	16.22
ECP/CRENBL	17.86	ECP/Stuttgart_RLC+d	17.39

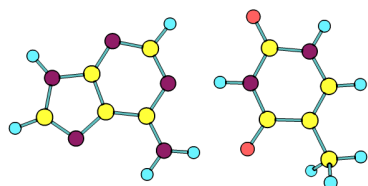


図 2. アデニンチミン (A-T) 複合体の構造図

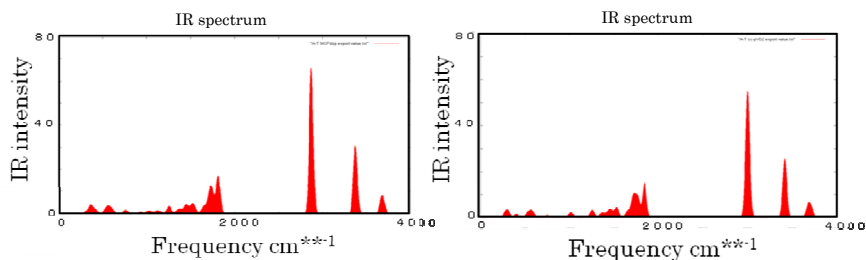


図 3. アデニン-チミン (A-T) 複合体の振動解析におけるIRスペクトル図 (左がcc-pVDZ, 右がMCPdzp)

### 【今後の計画】

本研究でMCP法は分子間相互作用を高精度で再現できることが立証されたので、次の段階では巨大生体分子へと適用シフラグメント間の相互作用解析などを行ない、新機能性分子や新薬のなどの新たな方向の研究を試みたい。さらには、上記以外の複合体に対しても同様の計算を行い、それらの領域においてもMCP法が強力な手法であることを示す。

【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).