

QM/MM-MD計算の結果に基づいた、 溶質分子の電荷分布の評価法とそのダイナミクス

(名大院・情報科学¹, 阪府大院・理², JST-CREST³)

○山田 健太¹, 麻田 俊雄^{2,3}, 長岡 正隆^{1,3}, 古賀 伸明^{1,3}

【序】 現在、MD計算やsemi empirical QM/MM-MD計算が可能なAmberパッケージと、QM計算、DFT計算やそれらに伴う種々のプロパティを計算することができるGaussian03パッケージは、多くの計算化学者が使用できる状況にある。そこで、このような手近なパッケージを使用して、手軽に*ab initio* QM/MM-MD計算を行えるようにすることを目指し、われわれはそのためのインターフェイス、Gaussian Interfaceを作成してきた(図1)。

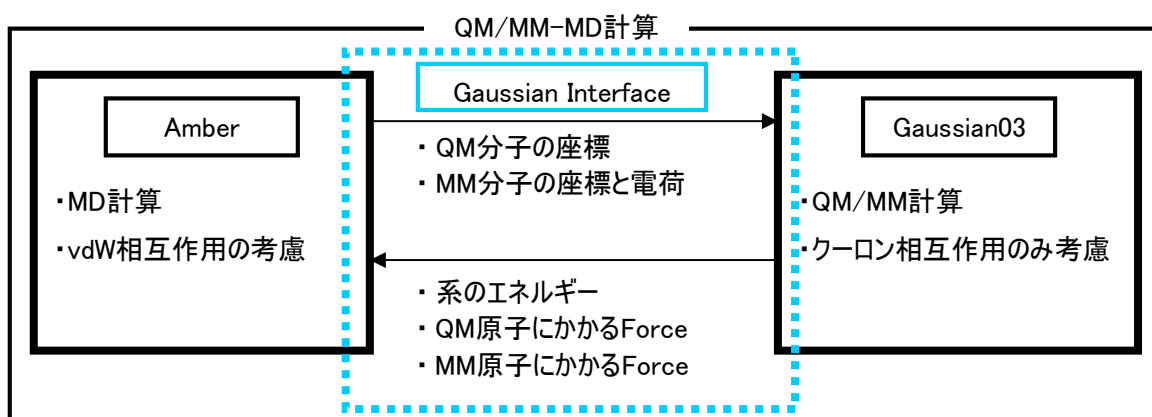


図1: QM/MM-MD計算における、Gaussian Interfaceの位置づけとその役割の概念図

溶媒分子をMM分子として、溶質分子をQM分子として扱い、semi empirical QM/MM-MD計算ではなく、*ab initio* QM-MM/MD計算によって溶媒中の溶質分子の振る舞いをシミュレーションすると、溶質分子の電子状態をより詳細に表現できるようになる。このとき、溶質分子のダイナミクスを解析する上において、QM分子-MM分子間相互作用の理解が最も重要であり、その相互作用に最も大きく寄与しているのはクーロン相互作用であると考えることができる。そこで、溶質分子の各構成原子に割り当てた有効電荷を用いることによって、そのクーロン相互作用を表すことができれば、個々の溶媒分子と溶質分子間の相互作用、さらには溶媒分子の構成原子と溶質分子の構成原子との間の相互作用を評価できるようになり、溶質分子のダイナミクスについて綿密な解析が可能になる。

QM分子-MM分子間ではクーロン相互作用のみを考えるQM/MM計算において、QM分子(溶質分子)に対する周りのMM点電荷(溶媒分子)の効果は、QM分子の電子分布を孤立時の電子分布から歪ませること、QM分子の原子核へのクーロン相互作用の2種類である。これまで提案されてきたQM分子に点電荷を割り当てる方法には、QM分子がつくる静電ポテンシャルにフィットするように、電荷を割り当てる方法(Potential-Derived Charge)[1,2]と、原子間の境界を定める方法を使用することで、電荷を求める手法がある[3,4]。ところが、これらの方法ではQM分子の電子密度しか考慮に入れていないために、QM分子-MM分子間のクーロン相互作用を再現するとは限らないといった問題が生じる。そこで、QM/MM-MD計算の結果を用いて、QM分子-MM分子間のクーロン相互作用をあらわに考慮した、新しい有効電荷の割り当て法を開発してきた。

【理論】 MM点電荷による2種類の効果を踏まえた有効電荷を得るために、ラグランジュの未定乗数法を用いて、

関数 $G(\{q_i\}, \{\lambda_m\})$ の極小値を与える解 $\{q_i\}$ を求める。具体的には、Potential-Derived Chargeにおける静電ポテンシャルに対応する量が、その微分値である、QM原子核と歪んだ電子分布からのForceであり、そのForceにフィットするように電荷を定める。そのときに課す制約条件として、 $\{q_i\}$ の和が全電荷に等しくなることと双極子モーメントを再現すること、そしてQM分子-MM分子間のクーロン相互作用を再現することの3つを使っている。

【計算方法】 適用例として、周期境界条件を課した一辺23.80 Åの立方体の基本セル内に、溶質分子としてメタノール1分子、周りに溶媒分子としてTIP3P水分子449個を配置して、温度を300Kに制御したNVT一定のQM/MM-MD計算を実行した。ただし、*ab initio*計算はHF/6-31+G(d,p)で行い、MM分子はSHAKEとRATTLEにより拘束した。数値積分の時間刻みは1.0fsとし、50psの熱平衡化計算ののち、6psのサンプリングを行った。

【結果・結論】 上に記した計算の結果を用いて、われわれの方法によって求めた、MD計算での毎ステップにおける溶質分子の有効電荷の結果、つまり電荷のダイナミクスの一部を示す(図2)。この方法の特徴や結果の正当性、3941ステップ周辺でのスパイクの原因や他の割り当て法との比較など、詳細は当日報告する予定である。

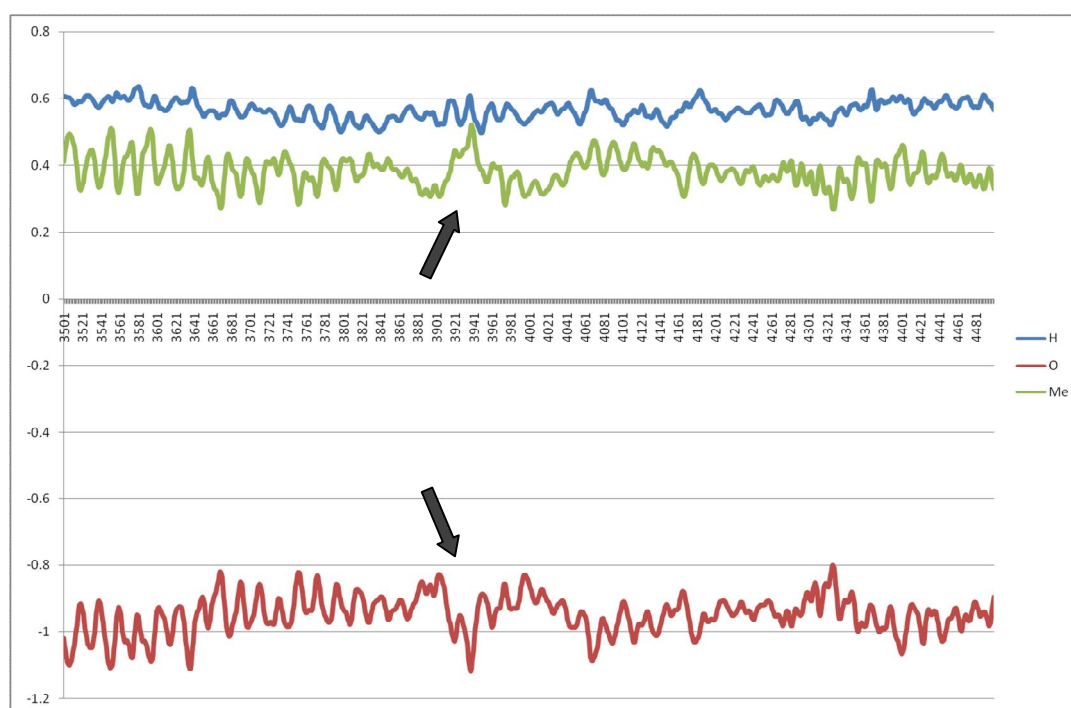


図2: 3501ステップから4500ステップにおけるメタノールの有効電荷;
青: OH基の H 原子、赤: OH基の O 原子、緑: CH₃基

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業(CREST)「凝集反応系マルチスケールシミュレーションの研究開発」の支援のもとに行われた。

【参考文献】

- [1] (a) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 129.
(b) Besler, B. H.; Merz Jr., K. M.; Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 431.
- [2] Breneman, C. M.; Wiberg, K. B.; *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- [3] Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules - A Quantum Theory", Oxford University Press, Oxford **1990**
- [4] (a) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
(b) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735
(c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736.
(d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.