

1P126

3次および4次の項を含む電荷平衡法における非金属元素パラメータの決定

(東北薬大・薬¹, 阪大・蛋白研²) ○小田彰史^{1,2}, 高橋央宜¹

【序】古典的分子力場を用いた計算において、原子電荷は重要な役割を果たしている。古典的分子力学法・分子動力学法における非結合相互作用計算や、三次元定量的構造活性相関における静電場の計算などは、原子電荷の概念に基づいて行われている。原子電荷の算出法としては、量子化学計算によって得られた静電ポテンシャルを再現するようにフィッティングする方法や、結合原子同士の電気陰性度に基づいた方法などが提唱されているが、前者は計算コストに問題があり、後者は配座変化への対応が困難であるなど、それぞれに問題がある。RappéとGoddardによって開発された電荷平衡法(QEq)は、静電ポテンシャルに基づく手法と比べて高速に計算が可能であり、かつ配座変化に応じた原子電荷の変化を見ることも可能な手法である[1]。近年、ZhangらによってQEqに3次および4次の項を加えた手法が提案された[2]。この手法では、従来QEq法ではエネルギーを電荷に関する2次の項までしか展開していなかったのに対して、4次の項まで展開を行い、連立方程式をself-consistentに解く手法である。Zhangらはこのself-consistent QEq法(SCQEq)を金属クラスターに対して適用しているが、本研究ではSCQEq法で非金属化合物を扱うためのパラメータの算出を行った。

【計算】QEq法では、エネルギーを1中心項と2中心項に分ける。

$$E(X) = \sum_I E_I + \sum \sum E_{IJ}$$

ここで E_I はテイラー展開可能な関数とする。原子Iの原子電荷を q_I とすると、originalのQEq法では $q_I = 0$ の周りで E_I を2次の項までテイラー展開するが、SCQEq法ではこれを4次の項まで展開する。一般に電荷平衡法では、連立方程式

$$\mathbf{CQ} = \mathbf{D} \quad (1)$$

を解くことで原子電荷が得られる。ここで \mathbf{Q} は原子電荷 q_I を要素とする電荷行列であり、

$$C_{IJ} = 1 \\ C_{IJ} = J_{IJ} - J_{IJ} \quad \text{for } I \geq 2$$

である。また、

$$D_1 = q_{total} \\ D_I = \chi_I^0 - \chi_1^0 \quad \text{for } I \geq 2$$

である。ここで q_{total} は全電荷である。本研究では、 J_{IJ} について $I \neq J$ のときOhno-Klopman式

$$J_{IJ} = \frac{1}{\sqrt{R_{IJ}^2 + \left(\frac{1}{2\eta_I^0} + \frac{1}{2\eta_J^0} \right)^2}}$$

で求めた。ここで R_{IJ} は2原子間の距離を表す。また、 $I = J$ のとき、

$$J_{II} = \eta_I^0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 E_I}{\partial q_I^3} \right)_0 q_I + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 E_I}{\partial q_I^4} \right)_0 q_I^2$$

とする。 $\chi_I^0 = \left(\frac{\partial E_I}{\partial q_I} \right)_0$, $\eta_I^0 = \left(\frac{\partial^2 E_I}{\partial q_I^2} \right)_0$, $\left(\frac{\partial^3 E_I}{\partial q_I^3} \right)_0$, $\left(\frac{\partial^4 E_I}{\partial q_I^4} \right)_0$ は SCQEq 法におけるパラメータである。

計算の手順は以下の通りである。まず電荷行列 \mathbf{Q} に適当な初期値を与える。この値を用いて J_{II} を計算することができ、連立方程式(1)を連立 1 次方程式として解くことができる。それによって得られた \mathbf{Q} を用いて再度 J_{II} を計算し直し、 \mathbf{Q} が収束するまで self-consistent に方程式を解く。

4 次の項までを含む SCQEq 法においては、1 つの原子に対して 4 つのパラメータが存在する。本研究では、この 4 つについてパラメータフィッティングを行った。トレーニングセットの化合物群に対して ab initio HF/6-31G*法による構造最適化の後 RESP 電荷を算出し、その RESP 電荷を再現するようにパラメータをフィッティングした。また、求めたパラメータについて外部セットを用いて評価を行った。

【結果および考察】

高次の項を含んだ SCQEq 法のパラメータを算出し、その能力を評価した。パラメータフィッティングにおいては高次の効果によって QEq/PD 法、MQEq 法と比較して RESP 電荷との RMSD が小さくなっている。また、トレーニングセットに含まれたニトロ化合物に対しても精度良くフィッティングが行われていた。外部セットによるテストの結果についても、SCQEq 法は QEq/PD 法、MQEq 法と比較して RESP 電荷との平均 RMSD、相関係数ともに良好であった。個々の化合物について見てみると、ニトロ化合物については外部セットにおいても適切な原子電荷を与えることが可能であり、高次の項を含むことで化合物の種類に対して robust な QEq 法を開発できる可能性を示している。一方でニトロ化合物以外の形式電荷を含む系やヘテロ五員環での原子電荷については RESP 電荷と大きく異なっており、これらの化合物については 2 次までの項による QEq 法と同様の結果となった。

Fig. 1 に、元素ごとの RESP 電荷と SCQEq 電荷との RMSD を示す。ここに示したように、炭素と水素においてはいずれの手法でもほぼ同程度の RMSD となっていた。それに対して窒素・酸素では原子電荷が改善されており、高次項の導入がこれらの原子の原子電荷計算において有用であることが示唆されている。一般に炭素・水素はともにそれほど大きな原子電荷を持たないのに対して窒素・酸素は大きな値となることが多く、これらの元素に対する原子電荷の計算精度が向上したことは、分子の電気的性質を求める上で非常に重要であろうと考えている。

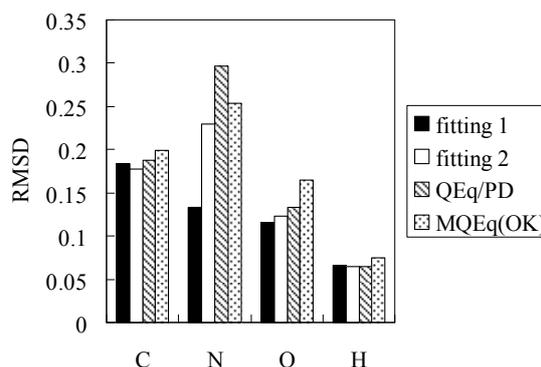


Fig. 1 RMSD between RESP charges and QEq charges for each element.

- [1] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358-3363 (1991).
 [2] M. Zhang, R. Fournier, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3162-3170 (2009).