

QM/MM 法における QM 電子分布を再現する点電荷分布評価法

(名大院・情報科学¹、阪府大院・理²、JST-CREST³)

○山田健太^{1,3}、小谷野哲之^{1,3}、岡本拓也^{1,3}、麻田俊雄^{2,3}、古賀伸明^{1,3}、長岡正隆^{1,3}

[序]

溶媒分子群を MM 領域、溶質分子を QM 領域として扱う QM/MM-MD 計算は、溶媒中の溶質分子の振る舞い、および、その電子状態を Full MM-MD 計算よりも高い信頼性で表現することが可能である。このシミュレーションにおける溶質分子のダイナミクスを解析するときには重要となるものが、QM-MM 原子間相互作用の理解であり、そのためには各原子間のクーロン相互作用の評価が必要となる。多くの MM 計算では電荷は一定であり容易に原子間相互作用を見積もることができるが、QM 計算では電子は分布として扱われ、そのままでは QM 原子上の有効電荷は決定されず、原子間相互作用を見積もることができない。このため、多くの電荷評価法が提案されてきたが、そのなかでも、QM 分子による静電ポテンシャルの再現を通して、その分子の電荷分布を表す QM 原子上の有効電荷(Potential-derived charges, PD 電荷、たとえば Merz-Kollman-Singh(MKS)電荷[1])を決定する方法がよく使われている。この方法では、静電ポテンシャルをサンプリングする点(データポイント)が QM 分子の周囲にほぼ一様に配置され、それぞれがサンプリングに対して同じ重みをもっている。そのようなデータポイントを使用して QM 電荷分布を評価するときには、その分布の特異的な描像・形状をならしてしまいう可能性があり、このならされた電荷分布を記述するような有効電荷を与えることになる。

[理論]

そこで、われわれは「溶媒原子、つまり、MM 原子からは、どのように QM 電荷分布が見えるか」というスタンスから電荷評価法(CHarges from Interaction Energy and Forces(CHIEF)法)を開発してきた。この方法では、配置するデータポイントの座標は MM 原子の座標と同じにしている。こうするとデータポイントの分布密度は QM 分子の周囲で一様ではなくなり、QM 電荷分布を評価するとき、QM 分子-MM 原子間相互作用に比例した適切な重みをサンプリングにつけることになる。その結果、上記のように PD 電荷では表しきれない、QM 電荷分布を適切に記述する QM 原子上の有効電荷を決定することができると考えられる。CHIEF 法では、既存の PD 電荷評価法と同様にラグランジュの未定乗数法を用いている。すなわち、目的関数、および、ラグランジュ関数 $L(\{q_i\}, \lambda)$ を定義し、この関数の極小値を与える解として、QM 原子上の有効電荷 $\{q_i^{\text{CHIEF}}\}$ を求める。

今回発表する方法は、以前の方法[2]に対し、以下の2点に関して使用する目的関数を見直したものである。CHIEF 法で点電荷によって再現される物理量は、QM 分子によって生じる力と QM-MM 領域間のクーロン相互作用エネルギーであるが、これらの異なる物理量間にお

ける、再現に関する優先度のバランスに修正を加えた。また、たとえば極性溶媒中の溶質分子における無極性官能基のように、官能基とその周囲のデータポイントとの間の距離が大きくなる場合、その官能基の原子上の有効電荷の決定に対し数値的不安定性が出てきてしまう。これを防ぐためにペナルティ関数を目的関数に組み込んだ。

[計算方法]

CHIEF 法の適用例として、周期境界条件を課した一辺 23.8 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、その周囲に溶媒分子として TIP3P 水分子 449 個を配置して、温度を 300K に制御した NVT 一定で実行した *ab initio* QM/MM-MD 計算の結果を用い、メタノール分子の原子上の電荷を求めた。ただし、*ab initio* 計算は、RHF/6-31+G(d,p) 法で行い、TIP3P 水分子は SHAKE 法と RATTLE 法により拘束した。数値積分の時間刻みは 1.0fs とし、50.0ps の熱平衡化計算ののち、6.0ps のサンプリング計算を行った。この研究では、Amber と Gaussian パッケージを使用して *ab initio* QM/MM-MD シミュレーションを行うためのインターフェイス (AG-IF) [3]を使用した。

[結果・結論]

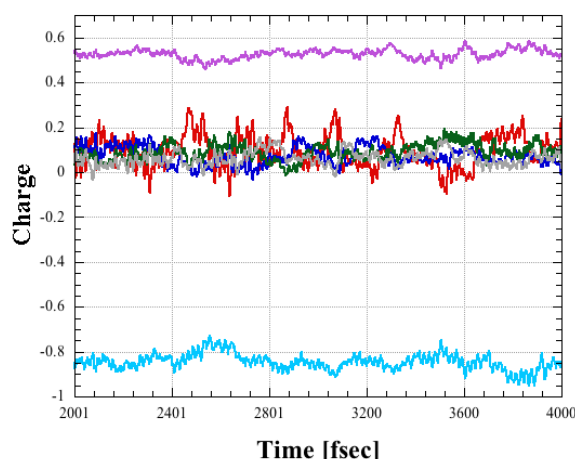


図 1. 水溶液中 MeOH の CHIEF 電荷 (一部) ;
紫:OH 基の H 原子、水:OH 基の O 原子、
赤:Me 基の C 原子、青・灰・緑:Me 基の H 原子

水溶液中のメタノールの原子上に割り当てられた、CHIEF 法による電荷の変化を図 1 に示した。以前の結果[2]と比較すると、目的関数の見直しによって、特にメチル基に対し、数値的に安定な電荷が得られるようになった。CHIEF 電荷は QM 電荷分布をよく記述しており、この電荷を使えば、信頼できる QM-MM 原子間相互作用を見積もることが可能になる。この詳細は当日報告する予定である。

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. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129.
(b) Besler, B. H.; Merz Jr., K. M.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431
- [2] 山田、麻田、長岡、古賀 第 2 回分子科学討論会、福岡、2008/9/24-9/27、4E10
- [3] Okamoto, T.; Yamada, K.; Koyano, Y.; Asada, T.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Comput. Chem.*, in revision.
- [4] Yamada, K.; Koyano, Y.; Okamoto, T.; Asada, T.; Koga, N.; Nagaoka, M. *J. Chem. Theory Comput.*, to be submitted.