

原子分極を考慮した応答核の開発と QM/MM 法への適用

(阪府大院理¹, RIMED²) ○安藤 寛太¹, 麻田 俊雄^{1,2}, 小関 史朗^{1,2}

Application of advanced response kernel including atomic polarization on QM/MM method

(Osaka Pref. Univ.¹, RIMED²) ○Kanta Ando¹, Toshio Asada^{1,2}, Shiro Koseki^{1,2}

【序】 外部電場による分子の誘起分極を, Charge Response Kernel (CRK)を用いた電荷の再配置から表現する方法が提案されている^[1]. この方法を用いると, 分極を考慮するために必要な量子化学計算に代えて, 安価な力場レベルの計算から高い信頼性をもった分子分極の効果を含めることが可能になることが, 溶液や生体分子の計算から示されている. 一方で, ベンゼンのような平面分子では分子平面に垂直な相互作用点が存在しないことから, 極端に信頼性が低下することがすでに報告されている^[2]. この問題を克服する目的で, 平面垂直方向に仮想的な相互作用点を設定する方法が提案されている^[2]ものの, 物理的根拠に乏しいことや作用点の座標依存性が存在するなどの欠点がある. そこで, 本研究では CRK 法を元にして, 原子間分極の外部電場への応答だけでなく, 各原子上の分極効果に対する電場への応答を露わに考慮することで, 分子の外場に対する誘起分極を改善する研究を行ったので発表する. また, 本方法を Quantum Mechanical/ Molecular Mechanical (QM/MM)法と自由エネルギーグラジエント(FEG)法^[3]に適用した結果についても示す.

【方法】 外場による分子のエネルギー変化は, 静電相互作用エネルギー E^{esp} と, 分子の分極による内部エネルギー E^{internal} 変化とに分けることができる. E^{esp} は,

$$E^{\text{esp}} = \sum_a^{\text{atom}} \left[\sum_b^{\text{atom}} v_a \left\{ Q_a^{\text{ref}} + \left(\frac{\partial Q_a}{\partial v_b} \right) \Delta v_b \right\} + \sum_b^{\text{atom}} \sum_{r,s}^{x,y,z} \mathbb{E}_{r,a} \left\{ \mu_{r,a}^{\text{ref}} + \left(\frac{\partial \mu_{r,a}}{\partial \mathbb{E}_{s,b}} \right) \Delta \mathbb{E}_{s,b} \right\} \right] \quad (1)$$

と表される. ここで, Q_a, μ_a はそれぞれ原子 a の電荷と原子双極子モーメントであり, $v_a, \mathbb{E}_a$ はそれぞれ, 外場により生じる原子 a 上の静電ポテンシャルと電場である. 添字のrefは, 参照とする外場での値を意味しており, $\Delta v_a, \Delta \mathbb{E}_a$ は参照の外場からの $v_a, \mathbb{E}_a$ の変化量である. 一方, E^{internal} は, 外部電場と静電ポテンシャルの2次の Taylor 展開で,

$$\begin{aligned} E^{\text{internal}}(\mathbb{E}, v) &\cong E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}}) + \sum_a^{\text{atom}} \frac{\partial E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}})}{\partial v_a} \Delta v_a \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{atom}} \frac{\partial^2 E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}})}{\partial v_a \partial v_b} \Delta v_a \Delta v_b + \sum_a^{\text{atom}} \sum_r^{x,y,z} \frac{\partial E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}})}{\partial \mathbb{E}_{r,a}} \Delta \mathbb{E}_{r,a} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{\text{atom}} \sum_{r,s}^{x,y,z} \frac{\partial^2 E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}})}{\partial \mathbb{E}_{r,a} \partial \mathbb{E}_{s,b}} \Delta \mathbb{E}_{r,a} \Delta \mathbb{E}_{s,b} + \sum_{a,b}^{\text{atom}} \sum_r^{x,y,z} \frac{\partial^2 E^{\text{internal}}(\mathbb{E}^{\text{ref}}, v^{\text{ref}})}{\partial v_a \partial \mathbb{E}_{r,b}} \Delta v_a \Delta \mathbb{E}_{r,b} \end{aligned} \quad (2)$$

と表される. (1), (2)式の和を原子座標で微分することにより, 原子にかかるエネルギーグラジエ

ントを, CRK を含む 4 つの外場に対する応答核を用いて展開できる. 一つ目の応答核 ($\partial Q_a/\partial v_b$) は従来から用いられている CRK である. 2 つ目の応答核 ($\partial Q_a/\partial \mathbf{r}_b$) は Yang らにより原子分極を考慮しないグラジエントの導出で用いられたものと等しく, 分子の幾何構造の変化による電荷の変化を表す応答核である^[4]. 3 つ目と 4 つ目の応答核, ($\partial \mu_{r,a}/\partial E_{s,b}$) と ($\partial \mu_{r,a}/\partial \mathbf{r}_{s,b}$) は, 今回新たに導入した, 原子分極から現れる項である.

以上の応答核はここでは全て, 数値微分と最小二乗法により作成した. 原子 a の電荷 Q_a と原子双極子モーメント μ_a は, 分子周辺の electrostatic potential (ESP) を再現するように決定する. 電荷と双極子モーメントを同時に最適化すると, 線形従属性により不安定になることが分かったため, まず $\{Q\}$ のみを最適化し, 続いて $\{\mu\}$ を最適化する方法を用いた.

【結果と考察】 複数の分子について, 原子分極をとり入れた応答核から算出される, 様々な外部環境下でのエネルギー及び, 各原子にかかるエネルギーグラジエントを, 分子軌道(MO)計算の結果と比較した. 二酸化炭素分子について, 20 通りの外場中で比較した結果を図 1 に示す. 計算レベルは MP2/aug-cc-pVDZ を用いた. 内部エネルギー変化は, 分子の波動関数の変形に伴うエネルギー変化であることから, 常に不安定化に働く. 原子双極子モーメントを用いた場合と用いない場合とを比較すると, 原子双極子モーメントを考慮することで, エネルギーとグラジエント共に MO 計算の結果の再現性が大幅に改善していることが分かる. E^{esp} が改善している理由としては, 原子の異方的な分極が, 分子周辺の ESP に大きな影響を与えているためである. 誘起される原子双極子モーメントは, 同時に分子軌道の変形に伴う内部エネルギー変化も大きく改善していることは明らかである. 一方, 原子の結合軸方向にかかる力については, 原子双極子モーメントを用いない場合でも, ある程度の再現性が見られた. しかしながら, 結合軸垂直方向の力については, 原子双極子モーメントを用いない場合, 過大評価する傾向が見られた. 原子分極を含まない計算では, 結合軸方向の分極と, それに垂直な方向の分極を, 同じ応答核で線形近似することに無理が生じたためであると結論できる. 当日は, その他の分子についての結果も発表する予定である.

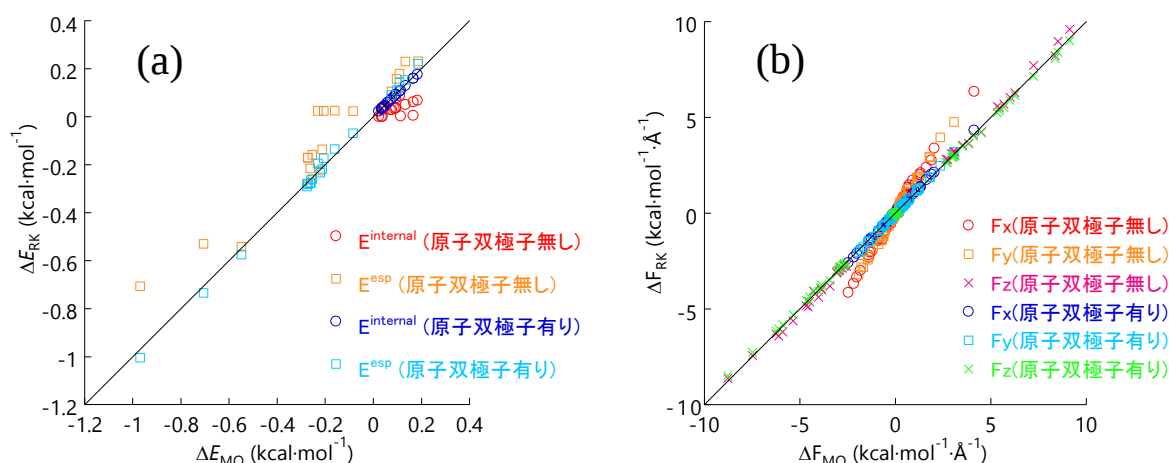


図 1 応答核を用いた方法と MO 計算の比較. (a) 静電相互作用エネルギー及び内部エネルギー変化, (b) 分子軸を z 軸とした時の全原子にかかる力の成分.

[1] A. Morita and S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4021-4032

[2] J. Tsutsumi, H. Yoshida, R. Murdey, S. Kato, and N. Sato, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 9207-9212

[3] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida, and T. Yamabe *J. Phys. Chem. A*. **1998**, *102*, 8202-8208

[4] Z. Lu and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 89-100