4P123

NTChem への溶媒効果手法 ASEP の実装

（理研 AICS）○中塚　温、中嶋　隆人

【背景】溶媒効果は、特に電荷の偏りの大きい分子系の安定性に大きな影響を与える。そのため、溶媒分子を考慮することは電荷移動を伴う化学反応経路の障壁を見積もったり、また分極の大きな分子の安定構造を探索したりする上で重要になる。量子化学計算において溶媒効果は通常、連続体モデルを用いる方法や、積分方程式理論による手法、そして露わに溶媒分子を考慮する手法によって考慮される。我々が開発している分子科学計算プログラム NTChem[1]には、conductor-like screening model (COSMO) 法及び、onsager モデルの簡易なキャビティを利用した連続体手法が実装されている。本研究では、溶媒分子を陽に取り扱うことで溶質-溶媒間の結合を含めた露わな溶媒効果も取り扱うことが可能な ASEP/MD 法[2]を NTChem へ実装した。

【理論】溶媒を露わに取り扱う ASEP/MD 法は QM/MM 法の溶媒効果への適用であり、溶質を量子論 (QM)、溶媒を古典論 (MM) で取り扱うことにより溶質に溶媒が近接するような状況を露わに取り扱うことが出来る。ASEP/MD 法では全系の Hamiltonian を以下のように QM 内部、MM 内部、相互作用部分に分割する。

$$H = H_{\mathrm{QM}} + H_{\mathrm{MM}} + H_{\mathrm{Int}} \tag{1}$$

ここで相互作用項 H_{Int} は、分子間力項 $H_{\mathrm{Int}}^{\mathrm{vdW}}$ と静電相互作用項 $H_{\mathrm{Int}}^{\mathrm{Chg}}$ の和である。この全系 Hamiltonian に対し溶質系及び溶媒系を反復的に最適化し、互いに矛盾なく収束させることで、溶媒の効果を取り込んだ溶質系のエネルギー計算を行うことが出来る。具体的には、(1) 溶媒環境下での溶質分子の量子化学計算により溶質分子の電荷分布・エネルギーを決定、(2) その電荷分布を用いた古典分子動力学計算により溶媒分子のアンサンブルを生成、という手続きを繰り返す。溶媒との相互作用を含む溶質系のエネルギー E_{QM} は以下の式で計算される。

$$E_{\mathrm{QM}}\left|\Psi\right\rangle = \left(H_{\mathrm{QM}} + H_{\mathrm{Int}}\right)\left|\Psi\right\rangle = \left(H_{\mathrm{QM}} + H_{\mathrm{Int}}^{\mathrm{Chg}}\right)\left|\Psi\right\rangle + E_{\mathrm{Int}}^{\mathrm{vdW}} \tag{2}$$

ここで、分子間力項は古典動力学パラメータ、静電相互作用項は点電荷を用いて取り扱われる。ASEP/MD 法では、多数の溶媒配向に対する平均的な溶質系のエネルギーを溶媒が作る平均ポテンシャル $\left\langle H_{\mathrm{Int}}\right\rangle$ に対応する溶質系のエネルギー $\bar{E}$ で近似するこ

とで、多数回の QM/MM 計算を避けている。また、エネルギー微分も、収束時の電子状態・溶媒分布を用いて簡便に計算することが可能である。

【実装】通常の SCF サイクルを内包する Macro iteration として ASEP/MD 法を SCF 計算部に実装した。実装した処理の流れを図 1 に示す。古典 MD 計算で用いる溶質分子電荷は、Merz-Singh-Kollman 法[3]により決定する。古典 MD は外部プログラムを呼び出すことで実行し、現在の実装では NTChem の QM/MM 計算部分と同様に Tinker プログラム[4]を用いている。

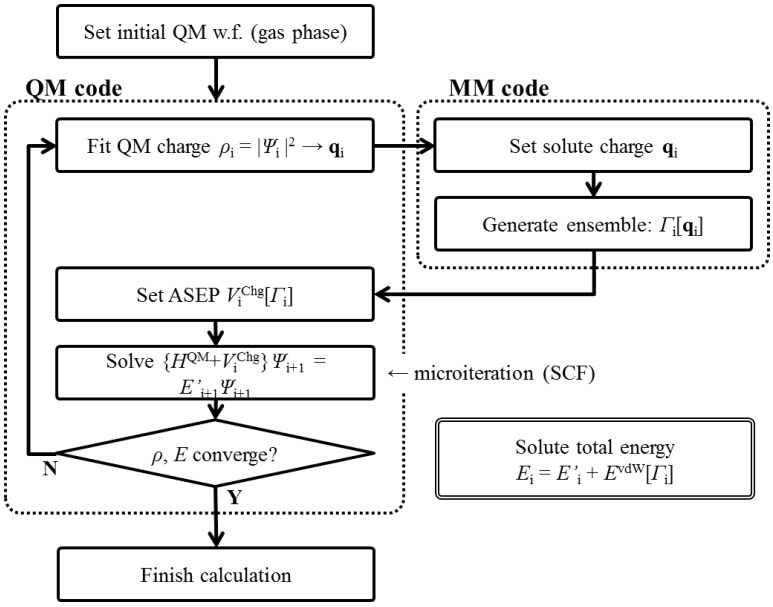

図 1.　ASEP/MD 法の概略

【計算例】計算例として、酢酸 (CH_3COOH) の水素脱離状態 (AM) と水素付加状態 (HA) の、水溶媒下での双極子モーメントの変化を図 2 に示す。溶質分子の QM 計算と溶媒分子の古典 MD 計算一回の組を ASEP/MD の 1 iteration として、iteration = 0 は、溶媒を考慮しない場合の値である。各 iteration での溶媒分子のアンサンブルにランダム性があるため、考慮する配置数に依存する誤差が存在する。より詳細な実装、エネルギー微分の実装、および計算結果については当日発表する。

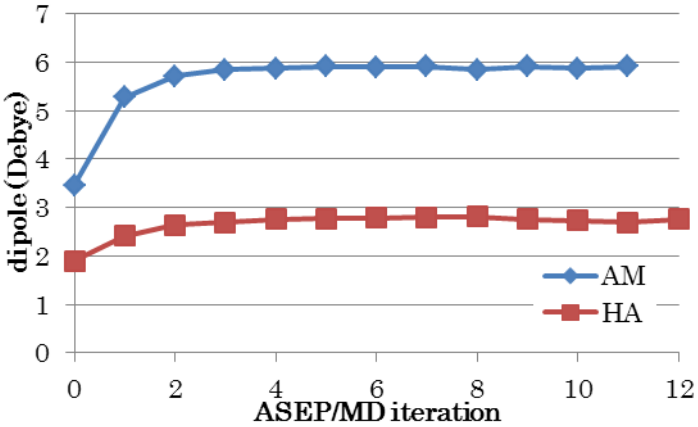

図 2. CH_3COOH 分子の双極子モーメント変化

【参考資料】

1 NTChem2013, http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html
2 I. F. Galván, *et al*. Advances in Quantum Chemistry, Vol. 59, chapter 3 (2010).
3 U. C. Singh and P. A. Kollman, *J. Comp. Chem*. **5**, 129 (1984).
4 Tinker, http://dasher.wustl.edu/tinker/