

2E17

分子間相互作用の量子モンテカルロ法シミュレーション

(北陸先端科学技術大学院大学*) ○本郷研太*, 前園涼*

Quantum Monte Carlo simulations of molecular interactions

(JAIST*) ○Kenta Hongo*, Ryo Maezono*

【緒言】

分子間相互作用は、共有結合・金属結合・イオン結合などの典型的な化学結合と比較して、数桁小さい相互作用であるが、物理化学の対象となる気相・液相・固相状態の分子系のみならず、生体化学の対象となるタンパク質やDNAなどの生体機能分子系においても、その物性と機能を定める重要な要因である。例えば、生体分子系の機能発現は、分子間相互作用によって決定される3次元立体構造に強く依存している。また、分子間相互作用をうまく制御してやれば、分子の会合状態を自在に変化させることも可能となり、新しい機能材料の発見につながる。このように、分子間相互作用の理解と定量評価[1]は、ナノテクノやバイオ分野などの応用分野においても、近年、非常に重要な研究課題となっており、多数の理論的・実験的・計算科学的研究が実施されている。

分子間相互作用の中でも特に、分散力は、電子間相互作用の量子揺らぎに起因する分子間相互作用であり、その定量的評価には、高精度な電子状態計算手法が必要となる。しかしながら、そのような計算手法の計算コストは非常に大きく、理論計算手法の現実的な選択としては、計算コストと計算精度のトレードオフを十分に勘案しなければならない。そのような手法として、近年、第一原理量子モンテカルロ(QMC)法が注目されている[2]。その中でも特に、拡散モンテカルロ(DMC)法は、量子化学計算の代表的な高精度手法であるCCSD(T)と同程度の計算精度を実現し、分子間相互作用の取り扱いに高い信頼性を持つことが知られている。更に、その計算アルゴリズムは本質的に並列的であるため、最先端の大規模並列計算機との親和性も高く、分子系のみならず、固体周期系へも適用可能である。発表者らは最近、DMC法を用いることで、分子系から分子結晶まで、それらの分子間相互作用の高精度記述に成功している[3,4,5]。本講演では、それらの先行研究事例を報告するとともに、B-DNA塩基対のスタッキング相互作用について、最近得られた結果を報告する。

【計算方法】

本研究の対象B-DNA塩基対は、図1に示す10パターンである。これらの分子対パターンにつき、DMC法、及び、各種DFT法により、スタッキングエネルギー $\Delta E^{XY:XY'}$ を算出する。 $\Delta E^{XY:XY'}$ は、二組のWatson-Crick対(XY)と(X'Y')の二量化による安定化エネルギー $\Delta E^{XY:XY'} = E^{XY:XY'} - E^{XY} - E^{X'Y'}$ として定義されている。

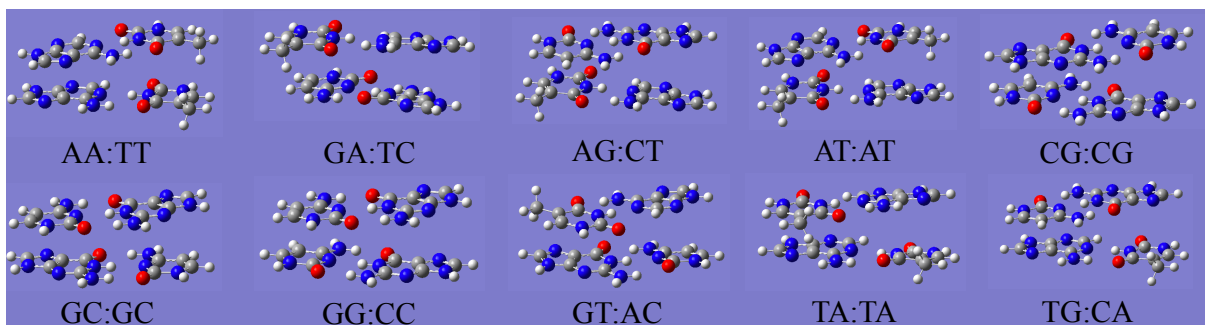


図 1: 本研究で計算対象とする、B-DNA塩基対の全10パターン。

本研究のDMC法ではCASINOプログラム[2]、DFT法ではGaussian09プログラム[7]を使用した。本研究の節固定近似DMC計算[2]では、スレーター・ジャストロー型試行関数を採用した。スレータ

一行列式は B3LYP 計算で得られたコーン・シャム軌道から構築し、そのための B3LYP 計算では、Burkatuzki-Filippi-Dolg(BFD) の擬ポテンシャルを利用し、それに随伴するガウス型基底として VTZ 基底関数を用いている[8]。本研究のジャストロー因子は、1 体、2 体、3 体項までを含み、各項は 8 次の多項式として与えられている。このジャストロー因子に含まれる変分パラメータは、分散最小化法[2]により最適化されてる。

【結果と考察】

図 2 に、各種計算手法で得られた AA:TT 塩基対のスタッキングエネルギー[3]を示す（負符号のスタッキングエネルギーは塩基対が安定に存在することを示す）。また同図には、先行研究で得られた CCSD(T)/CBS 計算[8]、及び、DFT-SAPT 計算[9]の結果を比較のために載せている。ここでは、CCSD(T)/CBS 計算値(-13.1 kcal/mol)を参照基準値とする。なお、二量体の分子構造は、DFT-SAPT 以外、塩基対間距離を CCSD(T)/CBS レベル[8]で最適化した構造を採用している (3.2Å)。

標準的な DFT 計算では、LDA を除いて、GGA、meta-GGA、hybrid 汎関数のいずれも、塩基対のスタッキングを再現出来ていない。LDA は本来、分散力を記述し得ないことは理論的に知られているが、結合エネルギー評価において、overbind 傾向を示すことはよく知られており[5]、本研究で対象とした AA:TT 塩基対でも、その傾向が見られた。これらの結果とは対照的に、分散力補正を考慮している汎関数では、CAM-B3LYP と LC- ω PBE を除いて、定性的には、スタッキング相互作用を再現していることが分かる。定量的には、CCSD(T)/CBS 計算の結果と比較すると、hybrid-meta-GGA では、多少過小評価しているが、M06-2X が最良の結果を与えている。DFT-D 法では、過大評価の傾向を示している。本研究で得られた DMC 計算の結果は、CCSD(T)/CBS 計算結果を多少過小評価しているが、DFT-SAPT、M06-2X、 ω B97 の結果と非常に良い一致を示した。AA:TT 塩基対以外の B-DNA 塩基対についての結果、及び、スタッキング相互作用における非加算性寄与の結果について、当日発表する予定である。

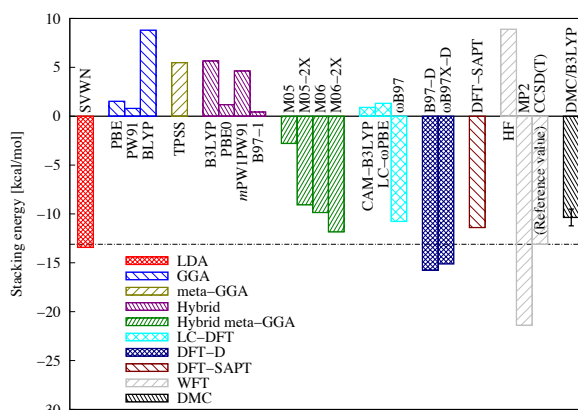


図 2 : 各種計算手法で得られた AA:TT 塩基対のスタッキングエネルギー。

【参考文献】

- [1] Israelachvili, J. "Intermolecular and Surface Forces", 3rd Edition (Academic Press, 2011).
- [2] Needs, R. J.; *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 023201.
- [3] Hongo, K.; Cuong, N. T.; Maezono, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1081–1086.
- [4] Hongo, K.; *et. al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1789–179.
- [5] Hongo, K.; I *et. al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 907-917.
- [6] Frish, M.J.; *et. al.*, Gaussian 09 Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [7] Burkatzki, M.; Filippi, C.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234105:1-8.
- [8] Sponer, J.; *et al.*, *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 2854-2865.
- [9] Fiethen, A.; *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1802-1803.