

2P106

QM/MM 法による溶質分子の電子密度揺らぎにおける軌道間の相関の解析

(東北大院・理¹、京都大学 ESICB²) ○鈴木大樹¹、高橋英明*¹、森田明弘^{1,2}

QM/MM study of the orbital correlations occurring in the electron density fluctuation in solutes

(Tohoku Univ.¹, ESICB Kyoto Univ.²) ○Daiki Suzuoka¹, Hideaki Takahashi*¹, Akihiro Morita^{1,2}

【はじめに】 溶液系や生体系において、溶質分子の電子密度揺らぎによる安定化は、溶媒和自由エネルギーや化学反応に伴う自由エネルギー変化に対して重要な寄与を与えることが知られている。例えば、酵素反応では、基質複合体の形成に伴って基質分子の電荷分極を強く誘起して反応の活性化エネルギーを低くすることが、酵素が行う本質的な働きの一つであると言われている。従って、電子密度揺らぎに伴う自由エネルギー変化の解析は、凝縮系の反応解析において重要な情報を与えることが期待される。

溶媒分子の作る静電場に応答して分極する溶質の電子密度を考慮するためには、凝縮系の膨大な数の自由度を扱いながら、同時に電子状態計算を実行できる QM/MM 法に基づいた方法論が不可欠である。我々は、電子密度揺らぎの自由エネルギー変化を解析する目的で、溶質の分極エネルギーを Kohn-Sham 軌道の寄与に分割し、これらの相関行列を QM/MM 計算を用いて構築した。この行列を解析することにより、溶質の占有軌道のセットを、強い相関を持って分極する軌道の組に分割することが可能である。本研究では、エチレンやベンゼンなどの π 電子系の水和過程に対してこれを適用し、 π 軌道と σ 軌道の相関を解析すると共に、水和自由エネルギーをこれらの軌道の組の寄与に分割した。

【理論と方法】 QM/MM 法の電子状態計算において溶媒の作る静電場を摂動とした一体の摂動論を導入すると、電子のエネルギー E は次のように摂動展開される[1, 2]。

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (1)$$

摂動展開を二次で打ち切れば、電荷分極に起因するエネルギー変化(分極エネルギー)は二次の摂動エネルギー $E^{(2)}$ で表される。摂動論の枠組みでは、 $E^{(2)}$ は軌道 i の寄与 η_i の和に分割できる。即ち、

$$E^{(2)} = \sum_i^{\text{occ}} \eta_i \quad (2)$$

式(2)において、occ. は占有軌道を表す。この分割により、占有軌道 i の分極エネルギー η_i の分布関数 ρ_i を導入する。ここで、溶質の電子密度が気相中電子密度 n_0 に固定された参照系から、溶媒の構造に依存して分極するような溶液系に変化する過程を考える。これら二つの系間のエネルギー変化 δV は、分極エネルギー $E^{(2)}$ と等しい。従って、 δV もまた各軌道の寄与 $\{\delta V_i\}$ に分割可能である ($\delta V_i = \eta_i$)。参照系から溶液系へ変化する際の軌道 j のエネルギー変化 δV_j が軌道 i のエネルギー分布に及ぼす影響 $\delta \rho_i$ は、線形応答の範囲で相関行列 χ_{ij} を用いて、

$$\frac{\delta \rho_i(\eta_i)}{\delta V_j(\eta_j)} = -\beta \chi_{ij}(\eta_i, \eta_j) \quad (3)$$

と表される。ここで、 β はボルツマン定数と絶対温度の積の逆数である。軌道の組 (i, j) について定義される相関行列 χ_{ij} は、二つの軌道 i と j の分極エネルギーの相関を表す関数となっている。ある軌道 i のエネルギー分布関数の変化 $\delta \rho_i$ は、全ての占有軌道からの寄与を足し合わせることで計算される。相関行列 χ_{ij} は次の式によって定義され、参照系の QM/MM シミュレーションを用いて構築できる。

$$\chi_{ij}(\eta_i, \eta_j) = \left\langle \hat{\rho}_i(\eta_i) \hat{\rho}_j(\eta_j) \right\rangle_0 - \rho_{0,i}(\eta_i) \rho_{0,j}(\eta_j) \quad (4)$$

ここで、 $\hat{\rho}_i$ は瞬間的なエネルギー分布関数であり、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す。下添字の 0 は参照系を表し、参照系の情報のみから相関行列が構築できることがわかる。本研究では、相関行列 χ_{ij} の二乗平均平方根を用いて、軌道 i, j 間の相関の大きさ C_{ij} を評価した。

π 電子の密度揺らぎによる自由エネルギー $\delta\mu_\pi$ は、QM/MM-ER 法[3]により次の汎関数により計算した。 σ 電子についても同様である。

$$\delta\mu_\pi = -\beta^{-1} \int d\eta_\pi \left[\left(\rho_\pi(\eta_\pi) - \rho_{0,\pi}(\eta_\pi) \right) + \beta \omega_\pi(\eta_\pi) \rho_\pi(\eta_\pi) - \beta \int_0^1 d\lambda \omega_\pi(\eta_\pi; \lambda) \left(\rho_\pi(\eta_\pi) - \rho_{0,\pi}(\eta_\pi) \right) \right] \quad (5)$$

式(5)において、 λ は参照系($\lambda=0$)と溶液系($\lambda=1$)をつなぐカップリングパラメータである。また、 ω_π は溶質-溶媒間ポテンシャルの平均力の間接項と呼ばれる関数であり、溶液系と参照系における π 軌道のエネルギー分布関数 ρ_π 及び $\rho_{0,\pi}$ から構築できる。 ω_π の定義は、 χ を用いて表すと、

$$\omega_\pi(\eta_\pi) = -\beta^{-1} \ln \left(\frac{\rho_\pi(\eta_\pi)}{\rho_{0,\pi}(\eta_\pi)} \right) - \eta_\pi \approx \frac{1}{\rho_{0,\pi}(\eta_\pi)} \left[\int d\eta'_\pi \chi_{\pi\pi}(\eta_\pi, \eta'_\pi) \eta'_\pi + \int d\eta'_\sigma \chi_{\pi\sigma}(\eta_\pi, \eta'_\sigma) \eta'_\sigma \right] - \eta_\pi \quad (6)$$

となる。式(6)において、対数を $\delta\rho_\pi$ についてべき級数展開し、その一次までを考慮した。 π - σ 間の相関が小さければ、 ω_π において π 軌道の自己相関 $\chi_{\pi\pi}$ が主要項となる。式(5)から、エネルギー分布関数 ρ_π , $\rho_{0,\pi}$ を QM/MM シミュレーションによって構築すれば自由エネルギー計算が実行できる。

【計算条件】 本研究では、エチレン及びベンゼンを溶質として、電子状態計算に摂動論を導入した QM/MM 法を用いて相関関数を構築した。溶媒の作る平均外場を含むハミルトニアンを非摂動系とし、溶質の電子状態は実空間グリッドを基底とした Kohn-Sham の DFT 法によって決定した。交換相関エネルギーは BLYP 汎関数を採用した。QM セルは各軸方向に 64 個のグリッドを配置した一辺 9.7 Å の立方体とした。溶質の Lennard-Jones 相互作用は、エチレン及びベンゼンに対してそれぞれ OPLS-AA, GROMOS43A1 モデルの値を用いた。溶媒は約 500 個の SPC/E モデルの水分子で構成した。時間発展は 1 fs/step とし、300 K、1.0 g/cm³ の NVT アンサンブルとした。

【結果と考察】 エチレンの軌道間の相関の解析結果を図 1 に示す。エチレンの 6 つの占有軌道のうち、6 番目の軌道だけが π 軌道である。図 1 から、2 番目を除いた 4 つの σ 軌道と π 軌道との相関は、 σ - σ 間の相関に比べて小さく、 π 軌道と σ 軌道がほとんど独立に揺らいでいることが確かめられた。この結果に基づき、溶液系において時間に依存して電子密度が揺らぐことに起因する自由エネルギー変化 $\delta\mu$ を、 π 軌道と σ 軌道のそれぞれの寄与 $\delta\mu_\pi$, $\delta\mu_\sigma$ に分割した。式(5)により、 $\delta\mu_\pi$ と $\delta\mu_\sigma$ はそれぞれ -0.23, -0.21 kcal/mol と求められた。また、エチレンの全水和自由エネルギー $\Delta\mu$ は 1.9 kcal/mol と得られた。ベンゼンについて同様の計算を行うと、 $\delta\mu_\pi$, $\delta\mu_\sigma$ 及び $\Delta\mu$ はそれぞれ -0.94, -0.35 及び -0.47 kcal/mol となった。

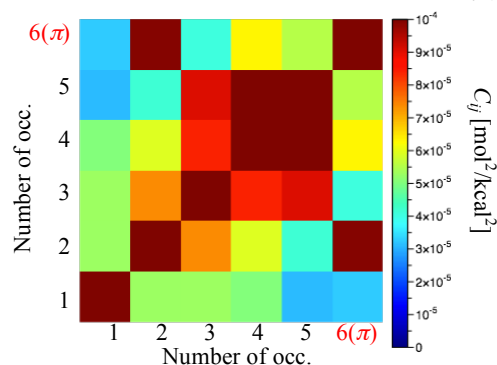


図 1. エチレンの軌道間の相関

このように、数の少ない π 軌道が σ 軌道と同等もしくは 2 倍以上の寄与をしていることから、空間的に大きく広がる π 軌道が外場に応答して分極することが、 π 電子系の水和において重要な役割を果たしていることが確かめられた。

この方法論は、エネルギー座標や参照系の定義を変えることによって、軌道間以外の相関についても解析可能である。発表では、本方法をベンゼンに適用した結果及び、異なる定義による相関解析の方法について議論する。

【参考文献】 [1] H. Takahashi*, D. Suzuoka, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 11, 1181 (2015). [2] D. Suzuoka, H. Takahashi*, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 140, 134111 (2014). [3] H. Takahashi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 136, 214503 (2012).