

4E06

結合次数の線形応答関数の開発とその応用

(阪大院理 1, 阪大ナノデザイン 2, 阪大蛋白研 3) ○山中 秀介¹, 満田 祐樹¹, 鈴木 那由他¹, 齋藤 徹¹, 川上 貴資¹, 山口 兆², 奥村 光隆¹, 中村 春木³

Development and application of linear response function of bond-orders

(Grad. School of Science, Osaka Univ. 1, Nanodesign center, Osaka Univ. 2, Protein Institute, Osaka Univ. 3) ○Shusuke Yamanaka¹, Yuki Mitsuta¹, Nayuta Suzuki¹, Toru Saito¹, Takashi Kawakami¹, Kizashi Yamaguchi², Mitsutaka Okumura¹, Haruki Nakamura³

【序】

量子古典ハイブリッド分子動力学(QM/MM MD)計算による反応解析、触媒・酵素の改変設計は、理論化学の主たる方法論として確立しつつある[1]。QM/MM MD の利点は化学反応が起こる周囲の溶媒、界面、あるいは蛋白場といった環境効果を古典相互作用点モデルの形で取り込み、実際の現象をよりリアルにモデル計算で再現する事が可能になった点である。しかし同時に問題の原因ともなっている。すなわち周囲の効果特に熱揺らぎを MD 計算で取り込む為には 1 万~100 万以上のステップ数が必要となり、膨大な計算量を伴う。

一方、QM/MM MD 計算の膨大な計算量を避け、分子(間)の特性を解析する事で簡便に化学反応を取り扱おうという方向の研究も存在する。フロンティア軌道理論[2]やその密度汎関数理論(DFT)版の後継とも言うべき conceptual DFT[3]がそれである。Conceptual DFT では分子(間)の特性量として Fukui 関数や密度線形応答関数を解析する事で、その分子の反応性(求核・求電子反応に対する反応性、置換基効果等)を議論する。この方向の研究の発展の要(かなめ)の1つは、分子の反応特性に対するより良い指標を見つける事である。これに対し我々は最近、線形応答関数 $\delta\rho(\mathbf{r}_1)/\delta v(\mathbf{r}_2)$ の密度を結合次数に置き換える事で、より有効な分子の反応指標となり得るという事を提案してきた。今回はこの『結合次数の線形応答関数』とその応用について発表する。

【方法論】

実は半世紀以上前、結合次数のもととなる密度行列の非対角項の線形応答関数は、Coulson と Longuet-Higgins、Fukui グループによって有機物の π 電子近似のレベルで解析されている[4]。しかしながら我々の知る限り、第一原理計算レベルの結合次数の線形応答関数の解析はこれまで行われていなかった。その為我々は様々な結合次数に対する様々な数値的方法の定式化から行った[5]: 具体的には、結合次数に関しては Mayer の結合次数 B_{Π}^M および Mayer-Salvador のファジー原子版結合次数 B_{Π}^{MS} [6]を採用し、摂動部分に関しては次式の意味で実空間形式と consistent になるような LCAO 形式

$$\int \frac{\delta B_{\Pi}^X}{\delta v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} = \sum_{\xi}^{\text{Atomic Orbitals}} \frac{\delta B_{\Pi}^X}{\delta v(\xi)} \quad (X=\text{Mayer or Mayer-Salvador}), \quad (1)$$

及び、実空間を Becke Fuzzy セルで分割し摂動領域(主に原子)にわたり積分する形式の2つを採用している。採用する電子状態理論としては Kohn-Sham(KS)-DFT を想定し、結合次数の線形応答関数の表式 $\delta B_{\Pi}^X/\delta v(\mathbf{r})$ に関しては、KS 軌道とその軌道エネルギーを用いた摂動論の表式を使い評価

しており[5]、汎用プログラム GAMESS[7]にその計算モジュールを実装し計算を行っている。

【結果】

具体例として、安息香酸の pKa の置換効果の計算例をとりあげる。

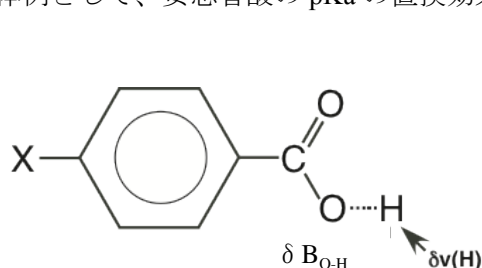


図1 パラ置換安息香酸の酸解離結合次数の線形応答関数の模式図(解離プロトンに摂動を与えた場合)

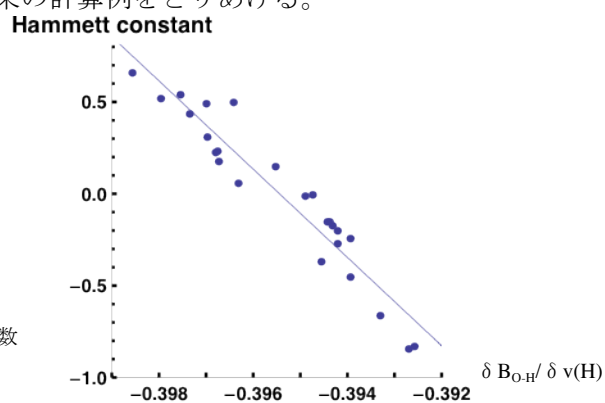


図2 様々なパラ置換安息香酸の結合次数の線形応答関数とハメット定数の相関

図1にパラ置換安息香酸の結合次数の線形応答の模式図を示す。Xが置換基、 $\delta\nu$ が摂動を与える場所でこの図ではOH基のプロトンに設定している。この摂動に対して、様々な置換安息香酸に対する結合次数の線形応答関数 $\delta B_{O-H}/\delta\nu(H)$ をB3LYP/6-311++G**で計算し、ハメット定数[8]との相関を示したのが図2である(この結果は、Mayer結合次数に対するLCAO形式の線形応答関数の計算結果)。この図2から、 $\delta B_{O-H}/\delta\nu(H)$ とハメット定数の間に良い相関がある事は明白である。ハメット定数は、酸解離の速度定数やpKaに対する置換基効果の良い指標である事から、 $\delta B_{O-H}/\delta\nu(H)$ も同様に良い指標となっていると推測でき、実際B3LYP/6-311++G**によるpKa計算値[9]とも良い相関を与える。

さらに重要な事は、摂動を与える部位により、ハメット定数やpKaの値と結合次数の線形応答関数の相関の強弱が、大きく異なる(大方の原子に対する場合は相関がほぼなくなる)という点である。この事は、結合次数の線形応答関数が反応機構に関する情報を含む事を含む(この場合だと、カルボキシル基のプロトンに対する求核攻撃で酸解離が起こる事を示唆する)。

その他の計算例や詳細については当日発表する。

【参考文献】

- [1] A. Warshel, M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5612 (1972); A. Warshel, M. Levitt, J. Mol. Biol. **103**, 227 (1976).
- [2] *Frontier Orbitals and Reaction Paths: Selected Papers of Kenichi Fukui* K.Fukui and H.Fujimoto eds. World Scientific(1997).
- [3] P. Geerlings, F. D. Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. **103**, 1793 (2003).
- [4] C.A. Coulson, Proc. R. Soc. A 169, 413 (1939); C.A. Coulson, H.C. Longuet-Higgins, ibid. 191, 39 (1947); K. Fukui, K. Morokuma, T. Yonezawa, C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 33, 963 (1960).
- [5] S. Yamanaka et al. Mol. Phys. **103**, 336 (2015).
- [6] I. Mayer, Chem. Phys. Lett 97, 270 (1983); I. Mayer, P. Salvador, ibid. 383, 368 (2004).
- [7] <http://www.msg.ameslab.gov/games>
- [8] D.H. McDaniel and H.C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
- [9] B.E. Ziegler, T.B. McMahon, Comput. Theor. Chem. **1008**, 46 (2013).