

2P114

分子系の線形応答関数の計算に基づくQM/MM境界問題へのアプローチ

¹阪大院理, ²阪大蛋白研

○大成仁太¹, 丸山智大¹, 満田祐樹¹, 山中秀介¹, 川上貴資¹, 中村春木², 奥村光隆¹

**A theoretical study of QM/MM boundary problem
based on linear response function of molecular systems**

○Jinta Ohnari¹, Tomohiro Maruyama¹, Yuki Mitsuta¹, Shusuke Yamanaka¹,
Takashi Kawakami¹, Haruki Nakamura², Mitsutaka Okumura¹

¹Graduate School of Science, Osaka University, Japan

²Protein Institute, Osaka University, Japan

【Abstract】 In contemporary quantum chemistry for large molecular systems, QM / MM method often used, in which we implicitly assume that the description of the QM region is not significantly affected by replacement of QM electronic structures by MM potentials in the MM region. In this study, we examined the validity of this assumption for molecular systems, using *ab initio* DFT calculations of linear response functions (LRF). From the calculation results, it was found that how the fluctuations of density spread over the molecular systems strongly depends on the molecular structure of the target systems, i. e., the molecular configurations consisting of the π bonding networks, the sp^3 junctions, and hydrogen bonds.

【序】 現在の巨大分子系計算において、化学反応・光励起などの量子力学的イベントが起こる場所を量子力学で、その周囲のタンパク質・溶媒などを古典的に扱う手法である QM/MM 法は必須である[1]。問題は、必要な計算精度を保証する為にどう量子領域と古典領域をどう設置するかであるが、本研究では、電子密度の線形応答関数に基づいて、巨大分子系における系分割の指針を探った。結果、ポリペプチド系の線形応答関数から、仮想摂動を与えた場所から水素結合や sp^3 接合部をまたぐ毎に、一定の密度応答の減衰が見られた。この結果は、QM/MM 境界をどう設定すればどれだけ QM 電子構造の精度保証ができるかという問題に対しガイドラインの一つとなる事が期待される。

【方法】 線形応答関数は仮想的な摂動 $\delta v(\mathbf{r}')$ に対する電子密度の揺らぎ $\delta\rho(\mathbf{r})$ で定義される。具体的には Kohn-Sham 方程式の解である、軌道 $\{\psi_i\}$ と軌道エネルギー $\{\epsilon_i\}$ から、一次の摂動論により計算できる[2]；

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} = \sum_{\sigma \in \{\alpha, \beta\}} \sum_{i: \text{Occupied}} \sum_{j: \text{Unoccupied}} 2 \frac{\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \psi_j^\sigma(\mathbf{r}') \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') \psi_j^\sigma(\mathbf{r})}{\epsilon_i^\sigma - \epsilon_j^\sigma}$$

この線形応答関数を、原子の解像度で見える場合、ある原子 I に摂動を加えたときの原子 J の密度揺らぎを表す次式を用い(積分領域は Wigner-Seitz Cell により決定),

$$\frac{\delta\rho(J)}{\delta v(I)} = \int_I d\mathbf{r}' \int_J d\mathbf{r} \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')}$$

ある原子やある場所に加えた摂動に対する密度揺らぎの等値面の計算の際には線形応答関数を LCAO 表式に書き直した次の表式を用いた。

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta v(I)} = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) R_{\lambda I}, R_{\lambda I}: \text{基底}\phi_{\lambda}\text{の展開係数}$$

Ab initio 計算には独自拡張版 GMESS を使用し、手法は UB3LYP/6-31G**を採用した。

【結果・考察】例として、平行及び反平行 β シートの結果を示す。Fig. 1 は平行 β シートのペプチド平面の窒素に摂動を加えた際の等値面であり、密度の揺動が水素結合を伝い対面のシートの酸素に伝播している事がわかる。

Fig.2 では原子解像度での線形応答関数を行列表示した。これをみると、 β シートの構造が線形応答によく表れており、仮想摂動を加えた際の密度揺らぎは系の構造(アミド平面、sp3 接合点、超共役、水素結合)によっており、かつパターンが同じならば定量的も類似した大きさである事が分かる。

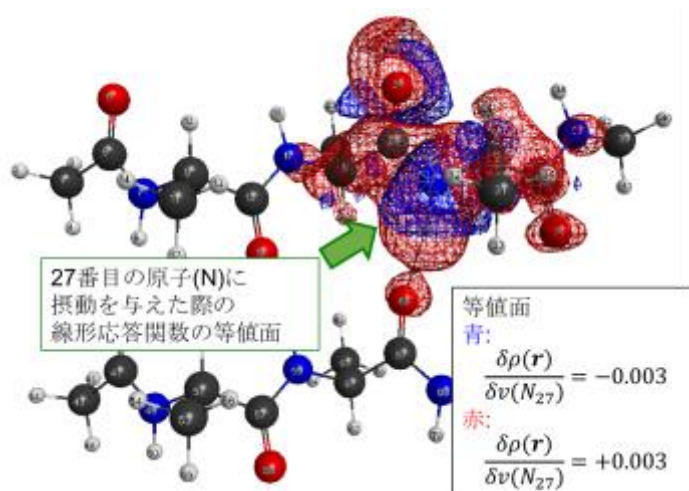


Fig. 1. Isosurface of linear response function

今後の展望としては、実際の計算で、全 QM モデルと QM/MM モデル(リンクアトム法などの)の摂動の大きさ及び密度の誤差を定量的に評価し、さらに我々の線形応答関数の結果を合わせ、精度保証が可能となるような QM/MM 境界決定のスキームを探る予定である。

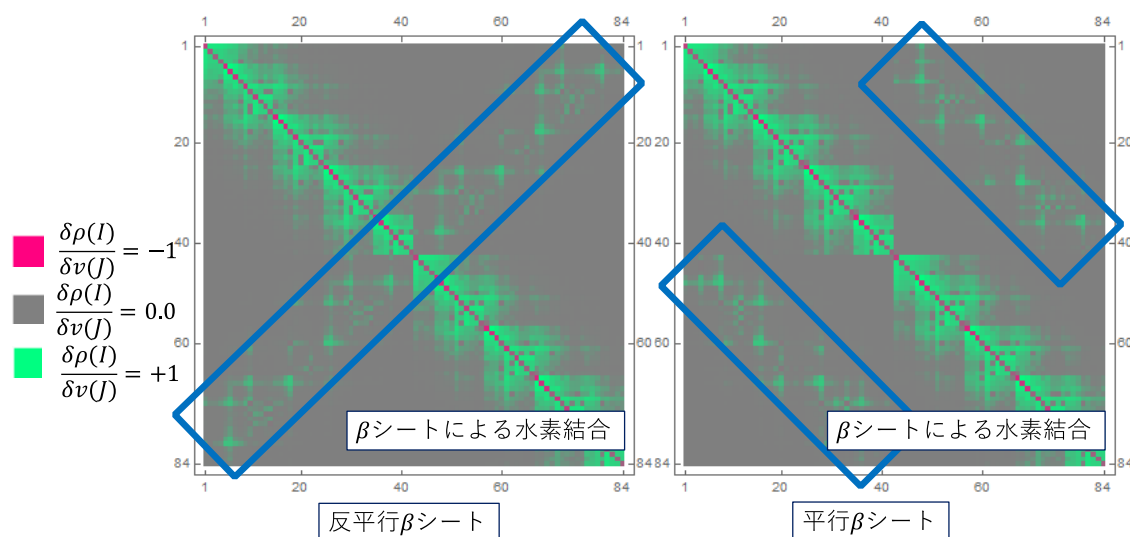


Fig. 2. Matrix representations of linear response functions of anti-parallel and parallel β sheet systems.

【参考文献】

- [1] A. Warshel, M. Karplus, JACS. 94, 5612 (1972); A. Warshel, M. Levitt, J. Mol. Biol., 103, 227(1976).
- [2] S. Yamanaka et al. AIP Conf. Proc. 1504, 916(2012); 満田祐樹, 奥村光隆, 山中秀介, アンサンブル, Vol.18, 68 (2016).