

## 高精度な分子動力学計算のための 静電相互作用パラメータの検討

<sup>1</sup>新日鉄住金化学株式会社, <sup>2</sup>東大先端研

○佐々木皓平<sup>1,2</sup>, 山下雄史<sup>2</sup>

### Investigation of electrostatic interaction parameters for highly accurate molecular dynamics

○Kohei Sasaki<sup>1,2</sup>, Takefumi Yamashita<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Nippon Steel and Sumikin Chemical Co. Ltd., Japan*

<sup>2</sup>*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, Japan*

#### 【Abstract】

A highly accurate force field is essential to reproduce the structural and dynamic properties of polymers using by molecular dynamics simulations. One strategy for increasing the accuracy of the force field may be improvement of the electrostatic interactions between molecules. While many empirical point charge models (e.g., Gasteiger model) have been developed, the RESP method determined point charges based on the electrostatic potential obtained by quantum chemical calculation.

Importantly, the RESP charges are dependent on the level of the quantum chemical methods. By conducting MD simulations, we compared the several point charge models with each other.

#### 【序】

高分子の構造や動的特性を分子動力学計算によって再現させるためには、高精度な力場が必須である。力場の高精度化に向けた指針の一つに、分子間相互作用のパラメータの改良がある。分子動力学計算において分子間相互作用は、ファンデルワールス相互作用と静電相互作用の2つに大別される。これまでの研究では、汎用的な力場である Dreiding[1]を改良して、ファンデルワールス相互作用に関するパラメータを再調整することで、溶剤やエポキシ樹脂の密度や自己拡散係数の計算値が実測値に対してより高精度に予測できることを報告してきた。しかし、極性の高い水やメタノールの物性については、ファンデルワールス相互作用よりも静電相互作用の与える影響が大きいため依然として実測値との乖離が大きい。他の分子についても物性予測の更なる高精度化のため静電相互作用パラメータについて改良の余地がある。

Dreiding は、Gasteiger 電荷[2]を採用している。これは原子の電気陰性度を基にして決定する点電荷である。本手法の特徴は、簡便に電荷を割り当てられる一方で、周囲の媒質による多体相互作用の影響を考慮できない。静電相互作用を高精度に記述する手法には、量子化学計算によって得られた静電ポテンシャルに基づいて決定する RESP 法[3]がある。RESP 法は、誘電率を考慮して点電荷を決定できるが、その値は量子化学計算における計算手法や基底関数により大きく依存する。そこで、量子化学計算の手法やその基底関数が RESP 電荷に与える影響を調査した。また、それらの電荷を適用して分子動力学計算を行った場合の密度や拡散係数に与える影響を調査した。

## 【方法 (実験・理論)】

本研究では、静電相互作用が系に与える影響が大きいと考えられる水分子をモデルとした。まず、Gaussian16を用いて、いくつかの計算手法(例えば表1)と基底関数の組み合わせに対して量子化学計算を行い、得られる静電ポテンシャルからRESP電荷を決定した。この時、連続誘電体モデル(PCM)を適用したRESP電荷をと比較することで、水分子の誘電率を考慮した場合とそうでない場合の電荷について比較した。次いでLAMMPSを用いて、水3000分子のMDシミュレーション(NPT, 27 °C, 1気圧)を100 ps行った。得られたRESP電荷を適用したトラジェクトリの平均密度と自己拡散係数の計算を行い、実測値との比較を行った。

## 【結果・考察】

Table 1. methods of calculation, values of point charge and densities and diffusion coefficients.

計算種	計算手法 / 基底関数				実測値
	Gasteiger	RESP			
		HF / 6-31g (d)	MP2 / cc-pVQZ		
		PCM なし	PCM なし	PCM あり	
点電荷 [酸素原子]	-0.41046	-0.8152	-0.7306	-0.8214	
点電荷 [水素原子]	0.20523	0.4076	0.3653	0.4107	
密度 (g / cm <sup>3</sup> )	0.043	0.966	0.873	0.971	0.997
自己拡散係数 ) (×10 <sup>-5</sup> cm <sup>3</sup> /s)	1023	8.06	13.37	7.57	2.27

Dreiding が採用している Gasteiger 電荷に比べて、RESP 法によって決定した点電荷は、およそ2倍になった。また、それらの点電荷を用いて分子動力学計算を行い、密度や自己拡散係数を比較した結果、Gasteiger 電荷を適用した場合に比べ、RESP 電荷を適用した場合の方が、実測値に対して精度よく計算する事が出来た。

高精度な量子化学計算を行って点電荷を決定し、それらを分子動力学計算に適用することで、密度や自己拡散係数がさらに精度よく予測できないか検討した。その結果、MP2/cc-pVQZ レベルで PCM を考慮して点電荷を決定したところ、水の振る舞いを再現するための標準的なモデルである TIP3P において与えられる点電荷(酸素: -0.82, 水素: 0.41) の値に近づいた。また、密度や自己拡散係数についても、TIP3P と同程度には、良く再現できるようになった。当日、詳細について報告する。

## 【参考文献】

- [1] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897-8909.
- [2] J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron*, **1978**, *19*, 3181-3184.
- [3] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269-10280.

## 【謝辞】

本研究の一部は、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」により実施された。