

線形応答関数に基づくQM/MM計算誤差の見積もりと 境界設定へのアプローチ

¹阪大院理, ²国立遺伝学研究所

○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

Estimation of QM/MM calculation error based on linear response function and approaches to boundary setting

○Ohnari Junta¹, Maruyama Tomohiro¹, Mitsuta Yuki¹, Yamanaka Shusuke¹,
Kawakami Takasi¹, Nakamura Haruki², Okumura Mitsutaka¹

¹ Department of Chemistry, Osaka University, Japan

² National Institute of Genetics, Japan

【Abstract】 In the contemporary large-scale quantum chemistry calculations, the QM/MM method, which computes chemically important regions such as reaction centers by highly accurate quantum mechanics (QM) and other regions by molecular mechanics method (MM), has become one of most important methods. However, there remains a problem of how to set QM area and MM area. In our research, we aimed to create a scheme of QM/MM boundary setting based on numerical calculation error of QM region and MM region setting using linear response function. Specifically, we implemented the program on GAMESS which computes the fluctuation of electron density from the linear response function and the error of potential generated by the QM/MM approximation and we performed the benchmark on the polypeptide system.

【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法は最も重要な方法の1つとなっている。しかしながら、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設置するかという問題が残されている。本研究では、MM領域を設定することをQM領域におけるポテンシャルの摂動(誤差)とみなし、この摂動が線形応答関数を通して電子密度にどのように影響を及ぼすのかを計算した。これらの一連の計算スキームを量子化学計算プログラムであるGAMESSに実装し、ポリペプチド系などにおいてベンチマークを行った。最終的には官能基など分子の構造ごとの誤差伝搬の具合を決定し、そのデータに基づきQM/MM境界を自動作成するスキームを確立することを目指している。

【方法 (実験・理論)】 外場が δv だけ変動した際の密度揺らぎ $\delta\rho$ は以下のように外場の変動と線形応答関数を用いて書ける。この式は、 δv という外場の変動を線形応答関数が伝搬した結果、電子密度に $\delta\rho$ という揺らぎが発生したということを表している。今研究ではこの式に立脚して議論を進める。

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}')} \delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

外場変化の伝播指標 (線形応答関数)
密度揺らぎ 外場の変動

線形応答関数は電子密度を外場で汎関数微分したもので、分子軌道と軌道エネルギーから計算することができる。QM/MM 問題に適用する際は、外場の変動を QM/MM 近似を行う際の誤差とみなし、密度揺らぎを QM/MM 計算誤差とみる。外場の変動は Fock 演算子の位置表示の差から求める。これを計算するプログラムを GAMESS に実装し、アラニンジペプチドにおいてベンチマークを行った。

【結果・考察】アラニンジペプチドにおいて、QM/MM 領域を以下の図(Fig.1.)のようにとり、線形応答関数と外場の差、電子密度の揺らぎを計算した。MM 領域には Amber 力場を使用し、QM/MM 境界には link atom として水素を配置し、QM 領域の計算には UB3LYP/6-31G**を用いた。

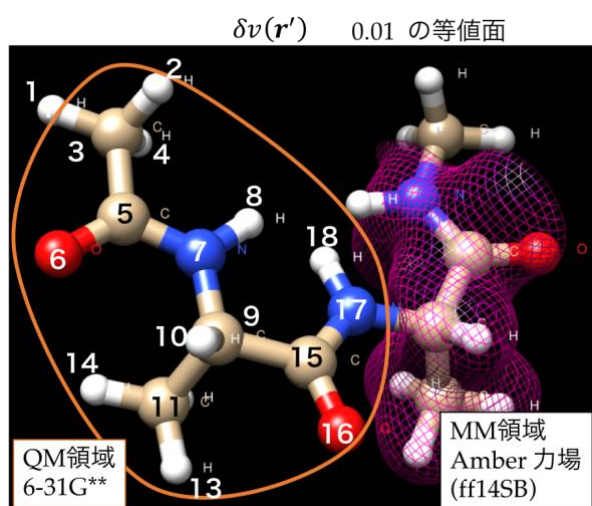


Fig. 1. Difference of potential computed through linear response function.

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r}')} \delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad 0.01 \text{ の等値面}$$

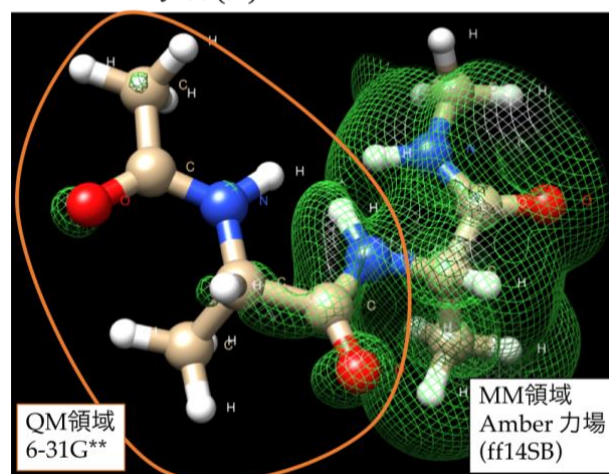


Fig. 2. fluctuation of electron density computed through linear response function.

外場変動、電子密度揺らぎを等値面表示したものを Fig.1. , Fig.2.に表示している。

Fig.1.を見ると、外場の差は MM 領域に集中している。この傾向は Fig.2.の線形応答関数から計算した電子密度揺らぎにも反映されていることが分かる。密度揺らぎを原子解像度で見たものを以下のグラフ (Fig.3.)にまとめた。これを見ると、QM/MM 境界付近で QM/MM 計算誤差が大きく、境界から離れるほどその誤差は小さくなるのが分かる。これは電子性物質の近視性[1]の表れである。

今後は様々な系の電子密度の揺らぎを計算し、分子の構造により密度揺らぎがどのように変化するかを調べる。最終的には、ある計算精度に対して、QM/MM 境界をどう設定するかを自動決定するスキームを作成する。

【参考文献】

- [1] E. Prodan and W. Kohn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112,11635(2005)
- [2] K. Ueda, S.Yamanaka, et al. Int. J. Quantum Chem. 113,336(2013)
- [3] Y. Mitsuta, S.Yamanaka, et al., *Molecules* 19, 13358(2014)

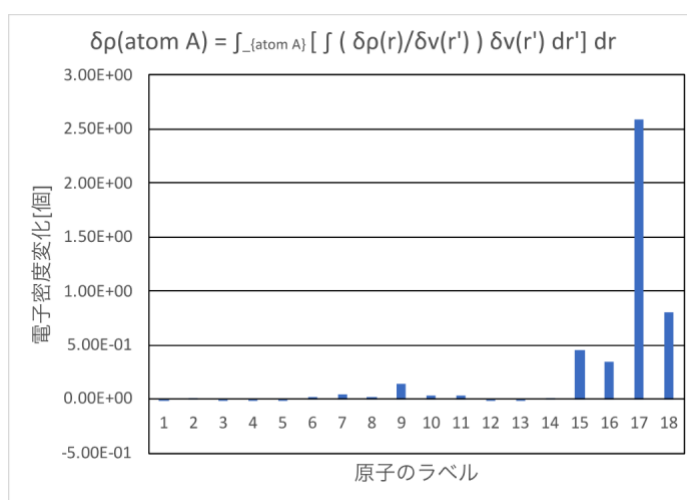


Fig. 3. Atomic fluctuation of electron density.