

## 電荷平衡法で用いられるパラメターの再決定

(<sup>1</sup>豊橋技科大、<sup>2</sup>科技団、<sup>3</sup>産総研グリッド) ○ 中山尚史<sup>1,2</sup>、後藤仁志<sup>1</sup>、長嶋雲兵<sup>3</sup>

## 【序論】

分子力学法などのシミュレーション計算において、静電的な相互作用の見積もりは極めて重要な寄与をすることが知られている。従来のシミュレーション計算では、分子内あるいは系における静電的なエネルギーを、各原子上に点電荷を置きその電荷同士のクーロン相互作用として求めるのが一般的である。しかしながら各原子上に置く部分電荷を一定とする場合、構造変化による静電場の変化を記述することは不可能である。

Rappé と Goddard は、分子内の各原子上の点電荷を簡易かつ定量的に計算する手法として、電荷平衡法 (Charge Equilibration, QEq) を開発した。この手法によって得られた電荷および双極子能率が、ab initio 計算で求めたものとほぼ同等であることが報告されている[1]。

しかしながら、従来の QEq 法で用いられているパラメターでは双極子能率の実験値を定量的に再現することが不可能である (図 1 参照、構造は B3LYP/6-31G\*\* によって最適化したものを用いている)。よって得られる部分電荷の精度を向上させるためには計算に用いられているパラメターの最適化が不可欠である。

そこで本研究では、QEq 法で用いられているパラメターを、双極子能率の実験値を再現するように最適化したので報告する。

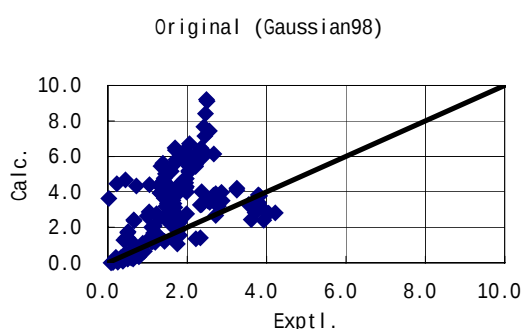


図 1 : Rappé らのパラメターを用いた QEq 法によって求められた、双極子能率の実験値との比較

## 【理論】

QEq 法による系の全エネルギーは式 1 および 2 で、また QEq-GB 法による系の全エネルギーは、式 3 および 4 によって表される[2]。

$$E^{\text{vac}}(Q_1 \cdots Q_N) = \sum_A E_A(Q_A) + \sum_A \sum_{B>A} Q_A Q_B J_{AB} \quad (1)$$

$$E_A(Q_A) = E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (2)$$

ここで  $Q_A$  は部分電荷、 $J_{AB}$  は QEq における 2 中心電子間反発をそれぞれ表している。最適化は、式 2 に含まれる各原子固有のパラメターである  $\chi_A^0$  と  $J_{AA}^0$  に対して行った。

2 中心電子間反発の計算において、Rappé らは各原子上に Slater 型関数を置き、それらの積分計算によって求めている。またこの Slater 型関数は、水素原子の場合にのみ軌道指数部分が電荷に依存する形式を採用している。しかしながらこの計算方法では、取り扱う系中の水素原子が増えるにしたがい繰り返し計算の回数が増加するため、生体高分子などでは計算時間が大幅に増加することが考えられる。

そこで本研究では、 $J_{AB}$  の計算に西本—又賀式[2]および大野—Klopman 式[3]を用いることとする。この2つを用いて双極子能率を計算した結果(パラメータは、Rappé らが決定したもので図1の計算と同じもの)を図2に示す。これを見ると計算結果の全体的な傾向は、電子間反発の計算式には依存していないことがわかる。

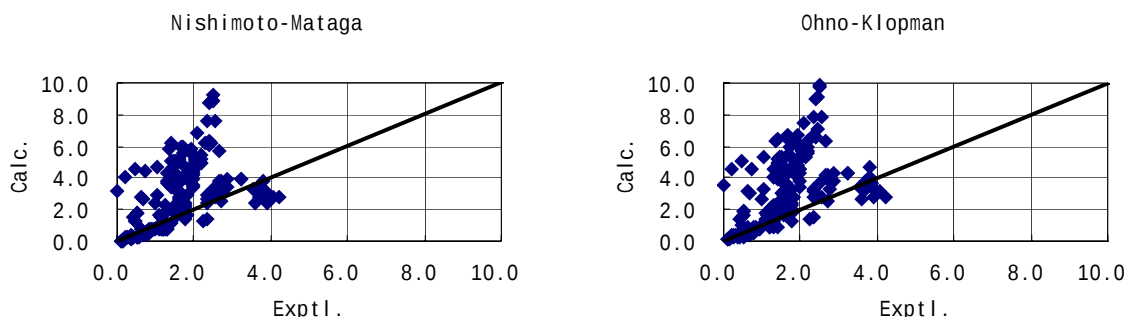


図2：西本—又賀式および大野—Klopman 式により2中心電子反発を計算した場合の双極子能率の計算値と実験値との比較(構造は、図1と同様にB3LYP/6-31G\*\*によって最適化したもの)

#### 【原子タイプおよびパラメータ最適化】

計算に用いるパラメータは、従来のように各元素に対して最適化するのではなく、分子力場における原子タイプを参考として、表1のように分割し最適化を行った。パラメータの最適化には、最小二乗法を用いた。

表1：分割した原子タイプ

| Atom | Atom type                     |
|------|-------------------------------|
| H    | -C, -N, -O, -P, -S            |
| C    | Sp3, sp2, aromatic, sp, etc., |
| N    | Sp3, sp2 (aromatic), sp       |
| O    | Sp3, sp2                      |

#### 【結果】

最適化したパラメータを用いて、再度双極子能率を計算した結果(西本—又賀式を用いた場合のみ)を図3に示す。図1および2の結果と比較して、計算値は大幅に改善された。また電荷分布も、分子軌道計算によって求められたものと比べて定性的な差は見られなかった。結果の詳細は、当日報告する。

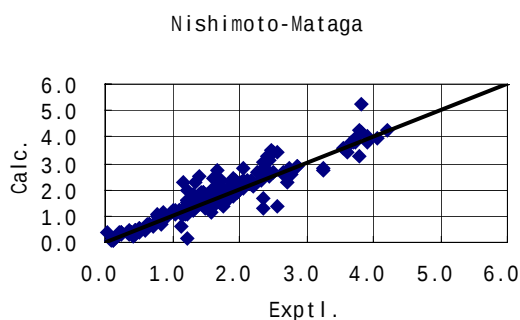


図3：最適化したパラメータを用いて計算した双極子能率

#### 【謝辞】

本研究は、科学技術振興事業団計算科学技術活用型特定研究開発事業「GRIDテクノロジーを用いた創薬プラットフォームの構築」の援助を受けて行われました。

#### 【参考文献】

- [1] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3358 (1991).
- [2] K. Nishimoto, N. Mataga, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **12**, 335 (1957).
- [3] K. Ohno, *Theret. Chim. Acta*, **2**, 219 (1964); G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964).