

QEq-GB 法における解析的微分式の導出

○中山尚史¹、後藤仁志²、長嶋雲兵³¹ 科学技術振興事業団 (〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8)² 豊橋技術科学大学 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)³ 産業技術総合研究所グリッド研究センター (〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1)

【序論】Rappé と Goddard により開発された電荷平衡法 (QEq 法) [1]は、各原子上の電荷を簡易に計算する手法としてシミュレーション計算への導入が期待されている。我々はこの QEq 法に、連続体モデルの一つである拡張 Born (GB) の式を用いて溶媒効果を取り入れた QEq-GB 法[2]を開発し、比誘電率の増加に伴う分子内分極の増加が見られることを確認した。

本手法は、溶媒効果を取り入れることが必須な生体高分子などのシミュレーション計算において重要な役割が期待されるが、シミュレーション計算に用いる上では得られるエネルギーの核座標による解析的1次微分および2次微分計算が必須となる。そこで本発表では、QEq-GB 法における解析的微分式の導出およびそれらを数値差分で計算した場合との計算時間の比較を報告する。

【理論】QEq-GB 法による系の全エネルギーは、式1および2によって表される[2]。

$$E^{sol}(Q_1 \cdots Q_N) = E^{vac}(Q_1 \cdots Q_N) + \Delta G_{sol} \quad (1)$$

$$\Delta G_{sol} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \sum_A \sum_B Q_A Q_B \Gamma_{AB} \quad (2)$$

ここで、 ϵ は溶媒の比誘電率、 Γ_{AB} は二中心反発エネルギーをそれぞれ表している。 Γ_{AB} の計算手法は、ab initio MO/GB 法[3]と同様のものを用いることとする。式1を核座標によって微分すると、電荷を求める際に導入される拘束条件により、

$$\frac{\partial E^{sol}(Q_1 \cdots Q_N)}{\partial X_A} = Q_A \sum_{B \neq A} Q_B \frac{\partial J_{AB}}{\partial X_A} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) Q_A \sum_{B \neq A} Q_B \Phi_{AB} \quad (3)$$

$$\Phi_{AB} = \Gamma_{AB}^3 R_{AB} \frac{\partial R_{AB}}{\partial X_A} = \Gamma_{AB}^3 (X_A - X_B)$$

という式になる。ここで J_{AB} は、QEq 計算で用いられる2中心電子反発積分であり、Rappé らは Slater 型原子軌道関数を用いて計算を行っているが[1]、本研究では西本—又賀式[4]および大野—Klopman 式[5]を用いて計算を行うことにより、大規模分子系への適用を可能としている。

2次微分式を含む各式の導出および計算時間等の詳細は、当日報告する。

【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」および文部科学省「産学官連携イノベーション創出事業費補助金」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] N. Nakayama, U. Nagashima, *Internet Electron J. Mol. Des.*, **1**, 659 (2002), <http://www.biochempress.com>.
- [3] O. Takahashi, H. Sawahata, Y. Ogawa, O. Kikuchi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **393**, 141 (1997).
- [4] K. Nishimoto, N. Mataga, *Z. Physik. Chem.*, **12**, 335 (1957).
- [5] K. Ohno, *Theret. Chim. Acta*, **2**, 219 (1964); G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4550 (1964).