

## 水素結合の異方性を考慮した分子間ポテンシャルの構築

○川上俊介, 小畑繁昭, 後藤仁志

豊橋技術科学大学

## 【はじめに】

分子シミュレーションを用いた分子性結晶構造の予測やエネルギーの評価は、結晶構造における分子の充填様式に依存した溶解性や非線形光学活性など、望まれる物性を示す有機材料を設計する上で極めて重要な役割が期待されている。期待通りの予測や評価を実現するためには、近接する分子を互いに結びつける分子間力を精密に再現できる分子間ポテンシャルを開発する必要がある。本研究では、普遍的で最も重要な分子間相互作用の一つである水素結合に注目し、これを Cambridge Structural Database (CSD) [1]を用いて詳細に検討することで、水素結合の異方性を考慮した新しい水素結合ポテンシャル関数の開発を行う。また、この異方性水素結合ポテンシャルを既存の分子力場の中で比較的小さな有機化合物に対して精度が良いことで知られる Merck Molecular Force Field (以下 MMFF) [2]に導入し、酢酸の多量体に適用する。またその結果を、同じ系に適用した *ab initio* 計算と比較する。

## 【方法】

カルボニル基、アルコール基、およびエーテル基の酸素と水素との間に働く水素結合を記述するため、図 1 に示す内部座標 (結合距離  $r_{OH}$ , 面外角  $\theta_{OH}$ , 面内角  $\phi_{OH}$ ) を定義した。そして、以前から水素結合相互作用関数として知られていた Lippincott-Schröder 関数 [3] を改良した Modified Lippincott-Schröder (MLS) 関数を用いて、それぞれの内部座標に依存した水素結合の異方性を考慮したポテンシャル関数を開発した (式 1)。

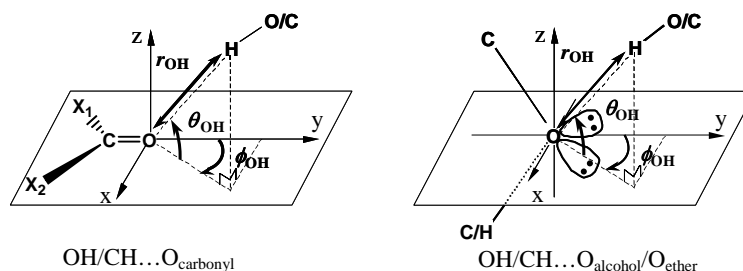


図 1 内部座標の定義

$$\begin{aligned}
 E_{hb} &= E_{hb}^r \cdot E_{hb}^\theta \cdot E_{hb}^\phi & (\text{式 1}) \\
 E_{hb}^r &= -D_r \exp\left\{-\alpha_r (r_{OH} - r_e)^2\right\} \\
 E_{hb}^\theta &= -D_\theta \exp\left\{-\alpha_\theta (\theta_{OH} - \theta_e)^2\right\} \\
 E_{hb}^\phi &= -D_\phi \exp\left\{-\alpha_\phi (\phi_{OH} - \phi_e)^2\right\} - D_\phi' \exp\left\{-\alpha_\phi' (\phi_{OH} - \phi_e')^2\right\}
 \end{aligned}$$

ここで、MLS 関数に含まれるパラメータは、ケンブリッジ構造データベース (CSD) に収められた X 線結晶構造を、統計的解析から求められた換算エネルギーを再現できるように最適化した。

従来の MMFF94s ポテンシャル [2] と、新たに定義した異方性水素結合ポテンシャルを加えた統合力場 (MMFF94s/MLS) を用いて、図 2 に示す酢酸の多量体モデルとして二量体 (Type A)、および 2 種類の三量体 (Type B, C) の構造最適化を行った。また、Gaussian03 を用いた高精度分子軌道計算をこれら酢酸の二、三量体系に適用し、それらの最適化構造とエネルギーを評価した。

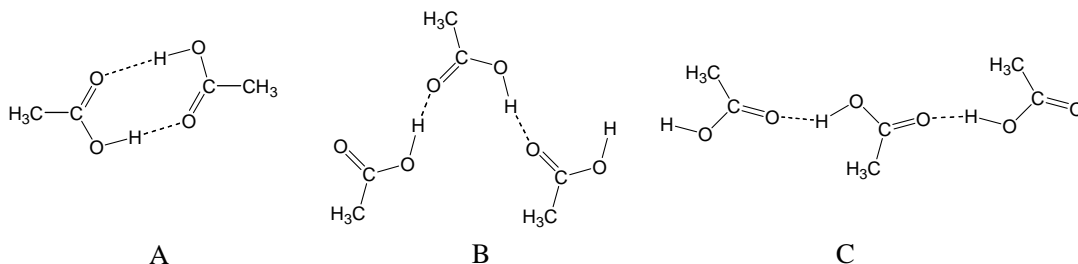


図2 酢酸の多量体モデル

【結果と考察】

表1に酢酸の多量体モデル Type A-CをMP2/6-31+G\*\*, MP4(SDQ)/6-311+G\*\*, MMFF94s, およびMMFF94sに異方性水素結合ポテンシャルを追加した統合力場(MMFF94s/MLS)で評価した分子間水素結合エネルギーを示した. また, 図3にはType Aについて, MP2/6-31+G\*\*, MMFF94s, およびMMFF94s/MLSにより最適化した構造を示した. 表1よりMMFF94sでは水素結合エネルギーを3 kcal/mol程度過大に評価していることが分かる. 一方, MMFF94s/MLSでは, Type AおよびBに対して, エネルギーの評価に関してはMP2/6-31+G\*\*と同程度の精度で良く再現している.ところが, Type Cに対してはMP4(SDQ)/6-311+G\*\*と比べて9 kcal/molも過大に評価している. 分子力場の各相互作用項を解析すると, その誤差に対して静電相互作用エネルギーの評価が最も大きく寄与していることが分かった. MMFF94sおよびMMFF94s/MLSでは, 静電相互作用エネルギーをBond Charge Increment (BCI)法で決定された原子電荷に基づいて求められている. 今後, 力場の精度を高めるためには, これに何らかの修正が必要である.

最適化構造に関しては, 図3に示したType Aの最適化構造でも明らかなように, MMFF94s最適化構造の水素結合距離や角度は, MP2/6-31+G\*\*の構造と大きく異なっている.

表1 分子内水素結合エネルギー

Hydrogen Bond Type	Intermolecular Hydrogen Bond Energy (kcal/mol)			
	MP2/6-31+G**	MP4(SDQ)/6-311+G**	MMFF94s	MMFF94s/MLS
A	-15.248	-14.430	-17.606	-15.705
B	-16.762	-16.062	-20.429	-18.444
C	-18.561	-17.597	-30.936	-26.790

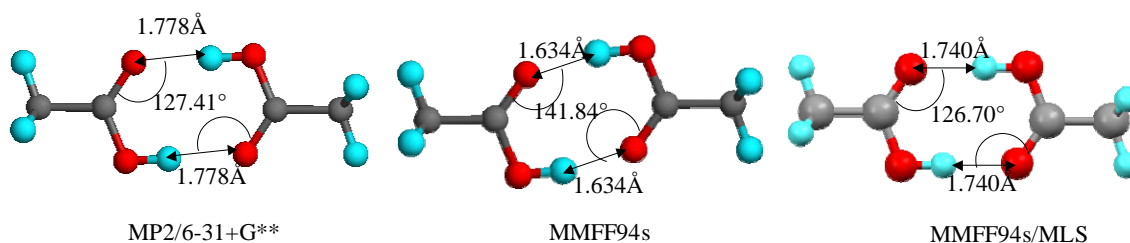


図3 酢酸の二量体の最適化構造

【参考文献】

- [1] Cambridge Structural Database, v5.27, Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, UK, 2006
- [2] T.A. Halgren, Merck Molecular Force Field.I-V, *J. Comput. Chem.* Vol.17, 490-641, (1996)
- [3] E. R. Lippincott, R. Schroeder, *J. Chem. Phys.*, 23, 1099, (1995).