

[3] ab initio 分子軌道法で分子間相互作用を計算する (12) ab initio 計算に基づく力場パラメータの決定方法

産業技術総合研究所 計算科学研究部門
都築誠二

1. はじめに

今回は古典分子動力学計算に必要な力場で使われるポテンシャル関数、パラメータの決定に使われる実験データ、そして力場で使われるポテンシャル関数を持つ問題について説明しました。

今回は ab initio 計算の結果を使って力場パラメータを決定する方法について説明いたします。

ab initio 計算からはポテンシャルエネルギー面の広い範囲の情報が得られます。このため、ab initio 計算の結果を利用すると、実験データだけを使う場合よりも、広い範囲で高い信頼性を持つ力場を構築できる可能性があります。

ただし、これまでの連載でも説明したように ab initio 分子軌道法で計算される相互作用エネルギーは近似のレベルにより大きく変わるので、十分な精度が期待できるレベルの ab initio 計算の結果に基づいてパラメータを決めることが必要です。

2. パラメータ決定の順序

古典分子動力学計算で使われる多くの力場では (1) のように伸縮 (E_{str} , 1,2 相互作用)、変角 (E_{bend}

1,3 相互作用)、ねじれ (E_{tor} , 1,4 相互作用)、非結合 ($E_{\text{non-bond}}$, 1,4 以上) の各エネルギー項の合計と

して相互作用エネルギー (E_{total}) を計算します。力場によってはこの他に各種の交差項や誘電分極の評価のための関数を持つものもあります。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{str}} + E_{\text{bend}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{non-bond}} \quad (1)$$

分子内でも原子間に 3 つ以上の結合がある (1,4 以上に離れた) 原子間では非結合相互作用が計算されます。分子内非結合相互作用の取り扱いが力場により多少の違いがあります。1,4 非結合相互作用は他の (1,5 以上の) 非結合相互作用よりも弱めている力場もあります。

力場のパラメータを ab initio 計算の結果に基づいて決定する手順について説明します。パラメ

ータを決める際は、最初に非結合項の、続いて伸縮項と変角項の、そして最後にねじれ項のパラメータを決定します。

非結合項のパラメータを最初に決めるのは、非結合項のパラメータが伸縮、変角、ねじれポテンシャルの計算に影響を与えるからです。ab initio 法で計算した伸縮、変角、ねじれポテンシャルを再現するようにパラメータを決めていても、非結合項のパラメータを変えると、ab initio 計算の結果は再現できなくなります。非結合項のパラメータを変えた場合、ab initio 計算を再現するには、伸縮、変角、ねじれ項のパラメータの修正が必要になります。

図 1 a のエタンの例を使って説明したいと思います。C-C 結合の長さを変えると 1,4 位の水素間距離も変わります。このため C-C 結合の伸縮ポテンシャルの計算には伸縮項だけでなく、非結合項のパラメータも影響を与えます。伸縮項のパラメータが同じでも非結合項のパラメータ (エタンの場合には水素間の非結合パラメータ) が異なると計算される伸縮ポテンシャルが変わります。

結合角やねじれ角が変わる場合も、同様に原子間距離が変わります。このため非結合項のパラメータが変わると、計算される変角、ねじれポテンシャルも変わります。

ねじれポテンシャルはなだらかなので、非結合項のパラメータの選択はねじれポテンシャルの計算に特に大きな影響を与えます。一方、伸縮、変角ポテンシャルでは非結合項のパラメータの影響はねじれポテンシャルと比べれば小さいです。

ねじれ角が変化すると、立体反発を緩和するため結合長や結合角も変化します。伸縮、変角項のパラメータも力場で計算されるねじれポテンシ

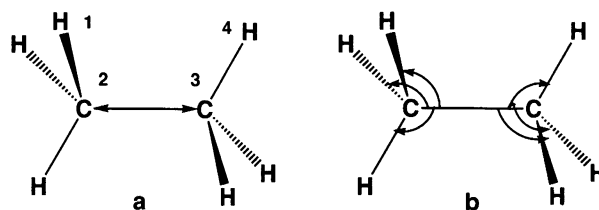


図 1 エタンの伸縮、変角ポテンシャル

ルに影響を与えるので、ねじれ項のパラメータを決める前に伸縮、変角項のパラメータを決めておくことが必要です。

既存の力場を使って凝縮系の MD シミュレーションを行っても物性の実験値を十分に再現しない場合など、非結合項のパラメータの修正が必要があります。非結合項のパラメータの修正は力場全体に大きな影響を与えるので、慎重に行うことが必要です。

3. 力場パラメータの決定方法

3.1 非結合パラメータ

非結合相互作用は (2) のように静電(E_{es})、交換反発(E_{rep})および分散(E_{disp})エネルギーの合計として計算されます。力場によってはさらに誘電分極の項(E_{ind})が加えられます。

$$E_{\text{non-bond}} = E_{\text{es}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} \quad (2)$$

静電エネルギーはほとんどの力場では、原子上に置いた点電荷間のクーロン相互作用として計算されます。交換反発と分散エネルギーの計算には Buckingham 型 (3) や Lennard-Jones 型 (4) の関数が使われます。

$$E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} = B \exp(-C R) + A R^{-6} \quad (3)$$

$$E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} = B R^{-12} + A R^{-6} \quad (4)$$

原子上に置く点電荷は分子軌道法で計算した孤立分子の電子状態から electrostatic potential (esp) fitting によって決めるのが良い方法です。Gaussian プログラムにはこの方法で電荷を決定するためのサブルーチンが入っています。population 解析から得られる電荷を使うことは問題が多く、お勧めできません。電荷分布の計算方法については連載の第 9 回でも詳しく説明しています。

分極関数を含む 6-311G** や cc-pVTZ 等の基底関数系を使い、MP2 法で電子相関を補正すると分子の双極子モーメントを再現する電荷を得ることができます。MP2 法のかわりに B3LYP 法などの密度汎関数法を使うこともできます。

交換反発、分散力のパラメータの決定には ab initio 法で計算した分子間相互作用エネルギーを使います。計算された分子間相互作用エネルギーから静電エネルギーの寄与を差し引いたものを再現するように (3), (4) 式で使われるパラメータを最適化します。静電エネルギーの寄与は、分子軌道法計算から決めた電荷を使って計算します。

交換反発、分散力のパラメータを最適化するには、分子間距離や分子の向きを変えた多くの配置の分子間相互作用エネルギーを ab initio 法で計算し、計算された相互作用エネルギーをできるだけ再現するようにパラメータを調整します。

多くの配置で計算した相互作用エネルギーを使うのは、ポテンシャルエネルギー面の広い範囲で力場が信頼性を持つようにするためです。

私たちは以前、メタンの非結合相互作用パラメータを ab initio 分子軌道法計算に基づいて決めたことがあります。その際には図 2 に示すような 12 種類の向きのメタン二量体を使い、分子間距離を変えた合計 132 種の配置について ab initio 法で相互作用エネルギーを計算し、計算された相互作用エネルギーを再現するようにパラメータを最適化しました[1]。

交換反発、分散力のパラメータを決める際にどのくらいの数の二量体のエネルギーを使うのが適当かというのは難しい問題です。対称性の低い分子では考慮する配置の数をメタンの場合よりも増やす必要があるかもしれません。

最適化した非結合パラメータの妥当性は凝縮系の MD シミュレーションを行い計算された物性(密度、蒸発熱など)を実験値と比較することで評価できます。

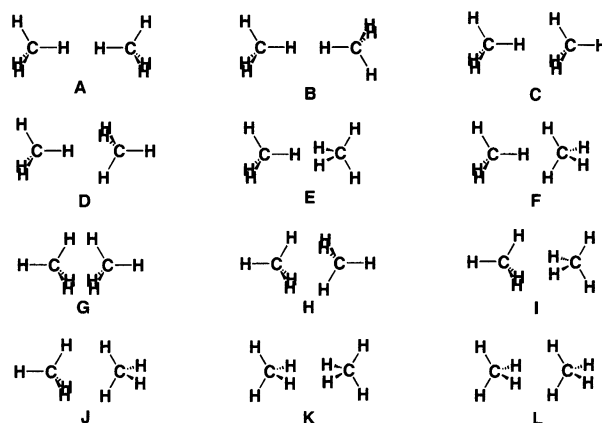


図 2 メタン二量体の配置

交換反発、分散力のパラメータの最適化では最小二乗法によるフィティングが良く使われますが、*ab initio* 法で計算された分子間相互作用ポテンシャルを良く再現できないことがあります。たとえばある向きで分子が近づく場合のポテンシャルの深さを力場計算が過大評価し、他の向きの場合には逆にポテンシャルの深さを過小評価するといったことがしばしば起こります。

これは Buckingham 型 (3) や Lennard-Jones 型 (4) の交換反発、分散力項に点電荷モデルを使った静電力項を加えた力場では、ポテンシャル関数系が単純すぎるために *ab initio* 法で計算された相互作用エネルギーをうまく表現できないことが原因です。点電荷モデルは粗い近似なので近距離での静電力は正確に評価できません。また、交換反発力はかなり大きな異方性を持つので、(3)、(4) 式のような等方的なポテンシャルを使うと誤差を伴います。この問題については前回の連載で詳しく説明しました。

これまでの連載でも説明してきたように、分子間相互作用エネルギーを *ab initio* 法で計算する際に必要な近似のレベルは、相互作用の性質によって大きく変わります。分散力の寄与が大きい場合には大きな基底関数系を使い、電子相関を補正した非常に精密な計算を行うことが必要になります[2]。一方、イオン間の相互作用のように相互作用の大部分が静電力の場合には 6-311G** 程度の基底関数系を使った HF 計算や密度汎関数計算でも比較的良い精度で相互作用を計算することができます[3]。

3.2 伸縮、変角パラメータ

振動スペクトルを再現する非常に精密な力場の構築するのでなければ、*ab initio* 計算の結果に基づいて以下のような簡単な方法で伸縮、変角項のパラメータを決めることができます。

例えば、エタンの C-C 結合の伸縮項のパラメータを決定する場合は、図 1 a のように構造最適化で得られたエタンの構造から C-C 結合距離だけを変えた場合のエネルギー変化を *ab initio* 法で計算します。C-C 伸縮ポテンシャルの計算では C-H 結合距離や C-C-H 結合角はエタンの安定構造の場合と同じ値にしておきます。

つづいて力場を使い、同様に構造を変化させて伸縮ポテンシャルを計算すると、構造の変化に伴ってエネルギーが変わるのは C-C 結合に対応する伸縮項と非結合項だけになります。

そこで *ab initio* 法で計算した構造変化にとも

なうエネルギーの変化から、非結合項の変化を差し引くと C-C 結合の伸縮を原因とする部分だけが残ります。この部分のエネルギー変化を再現するように C-C 結合の伸縮項のパラメータを最適化します。あらかじめ決めてある非結合項のパラメータを使って非結合項の変化は計算します。

C-C-H の変角のパラメータの決定では、図 1 b のように C-C-H 結合角だけを変えて *ab initio* 法で計算します。

伸縮項のパラメータを決定する場合と同様に非結合項の変化を差し引くと変角を原因とする部分だけが残ります。この部分のエネルギー変化に基づいて C-C-H 変角パラメータを決めることができます。

ただし、エタンでは C-C-H 結合角の変化に伴い、H-C-H 結合角も変化するので、あらかじめメタンなどで H-C-H の変角項のパラメータを決めておくことが必要になります。H-C-H 結合角の変化による変角エネルギーの変化を差し引き、残りを再現するように C-C-H 変角パラメータを最適化することになります。

伸縮、変角ポテンシャルの計算は基底関数系依存性が比較的小さいので、多くの場合 MP2/6-31G* レベル程度の計算で十分と思われます。

また、*ab initio* 計算の結果から伸縮、変角項のパラメータを決定する際には商用のソフトを利用することもできます[4]。

3.3 ねじれパラメータ

ねじれ角の変化に伴う構造の緩和はねじれポテンシャルに大きな影響を与えます。このため、*ab initio* 法でねじれポテンシャルを計算する場合には、問題のねじれ角だけを固定し他の内部パラメータ（結合距離、結合角、他のねじれ角）は最適化します。

ab initio 計算に基づいてねじれ項のパラメータを最適化する場合には、安定配座の計算だけでなく、ねじれポテンシャルの遷移状態の計算も必要になります。

力場を使って同様の計算を行う場合も構造最適化が必要です。構造を最適化するので、ねじれ項と非結合項だけでなく、伸縮項、変角項のパラメータも力場で計算されるねじれポテンシャルに影響を与えます。*ab initio* 法で計算されたねじれ角の変化に伴うエネルギー変化から、伸縮、変角、非結合項の寄与を差し引くと、残りの部分がねじれ項のエネルギーに対応します。この部分の変化

を再現するようにねじれパラメータを最適化することになります。伸縮、変角、非結合項の寄与はすでに決めてあるパラメータを使って計算します。

ねじれ項のエネルギーの計算には (5) のような式が使われます。多くの力場では k の 3 次の項までが考慮されます。

$$E_{\text{tor}} = 1/2 \sum V_k (1 + \cos k\phi) \quad (5)$$

エタンでは計算に必要なねじれ項のパラメータは H-C-C-H のパラメータだけです。また、分子の対称性から、ねじれ項のエネルギーは 120° 周期で変化します。そこで、 V_1, V_2 パラメータはゼロとし、ねじれ項のエネルギー変化を再現するように H-C-C-H の V_3 パラメータを最適化します。

一方、 n -ブタンの C-C-C-C 結合のねじれ項のパラメータを決める場合は、エタンのように単純ではありません。 n -ブタンのねじれポテンシャルは 3 回対称性を持たないので V_3 だけでなく、 V_1 パラメータも必要になります。また、C-C-C-C ねじれ角の変化に伴い、C-C-C-H, H-C-C-H ねじれ角も変化します。ab initio 法で計算したねじれポテンシャルを再現するようにこれらのねじれパラメータを調整する必要があります。

H-C-C-H, C-C-C-H のねじれパラメータはエタン、プロパンの計算に基づいて決めた値を使い、C-C-C-C のパラメータだけを ab initio 法で計算した n -ブタンのねじれパラメータを再現するように調整することもできます。

n -ブタン専用のねじれパラメータの場合は ab initio 法で計算した n -ブタンのねじれポテンシャルを再現できれば良いので、ねじれパラメータの調整は比較的容易です。

しかし、このようにして決めたねじれパラメータが ab initio 法で計算した他のアルカンのねじれポテンシャルをよく再現する保証はありません。

もし、ある程度多くのアルカン分子に適用できるような一般的なねじれパラメータを決めようとするのであれば、 n -ブタンだけでなく、いくつかの代表的なアルカンのねじれポテンシャルも計算し、それらのねじれポテンシャルをある程度よく再現するようにねじれパラメータを調整することが必要になります。うまく調整できれば汎用性を持つねじれパラメータが得られます。

ねじれポテンシャルの計算も基底関数系依存性は小さいことが多いので、ねじれポテンシャルの

計算は MP2/6-311G**//HF/6-311G** レベル程度で十分な場合が多いと思います[5]。

3.4. 飽和炭化水素の力場パラメータの決定例

以前に私たちは上記のような手順で ab initio 計算に基づいて飽和炭化水素の力場パラメータの最適化を試みたことがあります[6]。非結合パラメータの決定にはメタン二量体の相互作用エネルギーの計算を、伸縮、変角パラメータの決定にはメタン、エタン、プロパンの伸縮、変角ポテンシャルの計算を利用しました。またねじれパラメータの決定では代表的なアルカンのねじれポテンシャルの計算を利用しました。

このようにして決めた力場は液体メタンの密度や蒸発熱、種々の飽和炭化水素の構造を良く再現することができました。同様の方法を使えば他の分子でも良好なパラメータを得られることが期待できます。

4. 今回のまとめと次回の予告

今回は ab initio 計算に基づいて力場を作成する際の手順について解説しました。

次回は Gaussian プログラムを使い、分子間相互作用エネルギーを計算する方法について詳しく説明します。BSSE を補正する場合の入力ファイルの作り方についても説明したいと思います。

参考文献

- [1] S. Tsuzuki, T. Uchimaru and K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 327 (1998).
- [2] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, M. Mikami and K. Tanabe, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2091 (1998).
- [3] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16474 (2005).
- [4] Direct force field, <http://www.aeontechnology.com/>
- [5] S. Tsuzuki and K. Tanabe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3204 (1991).
- [6] 都築誠二、田辺和俊、内丸忠文、第 5 回分子シミュレーション討論会講演要旨集

著者紹介 都築誠二
(博士(理学)): [経歴] 1985 年東京大学理学研究科化学専門課程修士課程修了, 同年通商産業省化学技術研究所に入所. 2001 年から現所属. [専門] 計算化学, 分子間相互作用の精密解析. [趣味] 囲碁.

