

分子配向最適化のためのdistance geometryによる解析式

¹京大院工, ²京大工, ³京大福井謙一記念研究センター

○杉山佳奈美¹, 岡田成広史², 東雅大¹, 佐藤啓文^{1,3}

系中に複数の分子が存在するとき, 系全体の安定性や反応性はそれらの相対的位置関係, すなわち分子配向により異なる。分子配向を考慮するため, 従来は主に直交座標や内部座標を用いた探索が行われてきたが, とりうる安定構造の数は膨大で包括的な取り扱いが困難だった。そこで本研究では各原子間の距離を変数とした距離座標(distance geometry)[1]による解析的最適化について検討した。

まず, 分子 A, 分子 B の二分子から成る N 原子系について, 各原子間のユークリッド距離 d_{ij} を行列要素とする $N \times N$ の距離行列を構築した。このとき系全体のエネルギーを, 分子 A と分子 B の構成原子間のペアポテンシャルの和で表すとす。本研究では原子間のエネルギーとして(12,6)-Lennard-Jones (LJ)ポテンシャルに静電相互作用項を加えたものを用いた。分子配向の最適化は, 系全体のエネルギーを最適化し極小値に対応する距離行列を求めることと対応する。ただし四原子以上が含まれる系について距離座標は冗長であり, 非現実的な構造が解として得られることがある。そこで Cayley-Menger (CM)行列式[2]を用いて, 得られた構造が三次元空間に存在するよう制約を課した。CM 行列式と, $N = 4$ の場合に満たすべき式を次に示す。

$$CM(1,2, \dots, N) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & d_{11}^2 & \dots & d_{1N}^2 \\ 1 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & d_{N1}^2 & \dots & d_{NN}^2 \end{vmatrix}, \quad CM(1,2,3) \leq 0, \quad CM(1,2,3,4) \geq 0$$

すなわち, 分子配向の最適化問題を CM 行列式の制約条件下での系全体のエネルギー最小化問題として導出し, ラグランジュの未定乗数法を用いて解くこととした。ここで, 不等式の制約条件を考慮するため Karush-Kuhn-Tucker (KKT)条件を用いた。

求めた一般式について PHCpack[3]を用いて数値的に解き, 局所最適解として距離行列と対応するエネルギーを得た。得られた各距離行列を Crippen と Havel による変換式[4]で直交座標へと変換し, 直交座標系での計算結果と比較した。水分子と Li^+ イオンから成る系について, 最適化構造を図 1 に示す。水分子の分子内の結合長および各原子の LJ パラメータは SPC/E または参考文献[5]のものを利用した。エネルギー的に安定な実数解と対応する構造として, 図 1(a)のように酸素原子と Li^+ イオンが相互作用する構造 1 つだけが得られた。一方, 比較のため静電相互作用項を除いたエネルギー関数でも計算を行ったところ, 3 つの構造が安定構造として得られ, 静電相互作用項の有無により結果が異なることがわかった(図 1(b))。また得られた各構造について, 同様のパラメータを用いて Amber で最適化計算を行い, 求めた構造が安定構造であることと, エネルギー値が一致することを確認した。

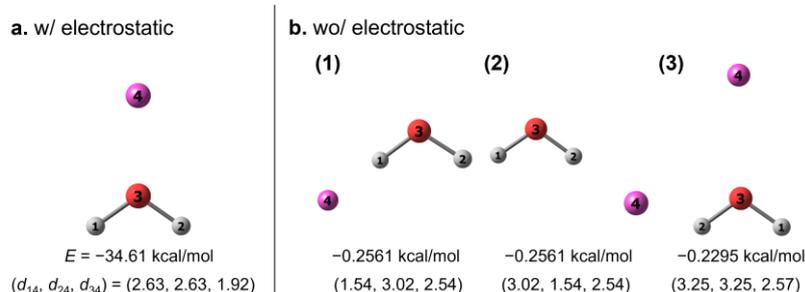


図 1. $\text{H}_2\text{O} + \text{Li}^+$ の分子配向最適化で得られた構造。

[1] T. F. Havel, I. D. Kuntz and G. M. Crippen, *Bull. Mathema. Biol.* **45**, 665 (1983).

[2] M. J. Sippl and H. A. Sheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **83**, 282 (1978).

[3] J. Verschelde, *ACM Trans. Math. Softw.* **25**, 251 (1999).

[4] G. M. Crippen, *J. Comput. Phys.* **24**, 96 (1977).

[5] I. S. Joung and T. E. I. Cheatham, *J. Phys. Chem. B* **112**, 9020 (2008).