

FMO-DFT 計算における不安定性の改善

(アドバンスソフト株式会社¹, 東京大学生産技術研究所², 国立医薬品食品衛生研究所³)

○日野 理^{1,2}, 小林 将人^{1,2}, 長谷川 浩司^{1,2}, 中野 達也³

【背景】DFT の一般的な性質として、HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)と LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギー差(HOMO-LUMO ギャップ)が、過小評価される傾向があることが知られている。一方、Hartree-Fock 理論では、これを過大評価するという欠点がある。しかし、この Hartree-Fock 理論の性質は、SCF(Self-Consistent Field)計算ではエネルギー準位の入れ換えが生じにくくする効果があり、計算の収束性という観点からは必ずしも欠点ではない。これに対し、HOMO-LUMO ギャップが小さくなりやすい DFT 計算は、Hartree-Fock 計算に比べて収束しにくい場合が多くなる。小規模な分子における DFT 計算では、Newton 法や DIIS(Direct Inversion of the Iterative Subspace)法などの収束加速法を採用することにより、SCF 計算を収束させることが可能だが、FMO 法のフレームワークで DFT 計算を行う場合には、小さな HOMO-LUMO ギャップが計算結果の妥当性に深刻な影響を与えることがある。

FMO 法では、 I 番目のフラグメントと J 番目のフラグメントの電子密度行列の直和が、 IJ 番目のフラグメントペアの電子密度行列と“よく似ている”ことが暗黙のうちに仮定されている。

$$\mathbf{P}^{IJ} \approx \mathbf{P}^I \oplus \mathbf{P}^J \quad (1)$$

もしもこの条件が破れてしまうと、FMO 法による電子状態計算は、少なくとも、これらのフラグメントの周辺で信頼性が低下する。また、FMO 法で得られる相互作用解析の結果も、部分的に無意味なものになってしまう。式(1)の条件が満たされているかどうかは、フラグメントおよびフラグメントペアの HOMO、LUMO レベルを調べることで簡便に推測できる。Hartree-Fock および DFT 計算では、電子密度は

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1}^{\text{occupied}} C_{\mu i}^I C_{\nu i}^I \quad (2)$$

と計算される。ここで、 i は分子軌道のラベル、 μ, ν は基底関数のラベルである。 I 番目のフラグメントと J 番目のフラグメントの相互作用がゼロに近い極限では、 IJ 番目のフラグメントペアの電子密度行列は

$$P_{\mu\nu}^{IJ} = \sum_{i=1}^{N_{\text{HOMO}}^I} C_{\mu i}^I C_{\nu i}^I + \sum_{i=1}^{N_{\text{HOMO}}^J} C_{\mu i}^J C_{\nu i}^J \quad (3)$$

と計算される。ここで、 N_{HOMO}^I は、 I 番目のフラグメントの HOMO、 N_{HOMO}^J は、 J 番目のフラグメントの HOMO の準位を表す。式(1)の条件は、これに由来する。しかし、この条件は常に満たされるとは限らない。実際、分子軌道のエネルギー準位が

$$\varepsilon_{\text{HOMO}}^I < \varepsilon_{\text{LUMO}}^I < \varepsilon_{\text{HOMO}}^J < \varepsilon_{\text{LUMO}}^J \quad (4)$$

となるような場合、 IJ 番目のフラグメントペアでは $\varepsilon_{\text{HOMO}}^J$ に対応する軌道の代わりに、 $\varepsilon_{\text{LUMO}}^I$ に対応する軌道を電子が占有することになり、(1)の条件は破れてしまう。実際、我々は ABINIT-MP

に FMO-DFT 法を組み込み、式(4)のような状況がごく一般の生体分子の FMO-DFT 計算で生じることを確認した。また、そのようなフラグメントの周辺では、ダイマー計算の収束性がきわめて悪い。

【解決法】 本研究では、FMO-DFT 計算をよりロバストなものとするため、フラグメントペアの DFT 計算における電子密度を、エネルギー準位に従って単純に電子を占有させるのではなく、それぞれのフラグメントにおける占有軌道との重なりが大きなものから順番に占有させることによって構成することを考えた。この工夫によって、式(1)の条件を維持することができる。講演では、方法の詳細と、実際の計算結果を示す予定である。