

3P095

交換ホール関数に基づく QM/MM 法における交換反発ポテンシャルの計算

(東北大院・理) ○海野 悟、高橋 英明*、森田 明弘

Calculation of exchange repulsion energy in QM/ MM simulation
based on exchange hole function

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Satoru Umino, Hideaki Takahashi*, Akihiro Morita

【序】 凝縮系の化学過程のシミュレーションにおいて、量子/古典ハイブリッドの QM/ MM 法は極めて有効な手段である。通常の QM/ MM 計算では QM-MM 間の交換反発ポテンシャルは、Lennard-Jones ポテンシャルや Buckingham ポテンシャルのような古典力場によって記述される。具体的には、QM 系のサイズパラメータは古典力場中の該当する原子のサイズパラメータで取られる。この方法は、通常の QM 分子については、比較的うまく機能するが、イオンや励起状態、遷移状態に対してはうまく機能しない場合が多い。従って、QM 系の波動関数から非経験的にサイズパラメータを決定することが望まれる。最近、我々は、QM 系の波動関数から分子外縁部において Becke-Roussel[1]らの Slater 型の交換ホール関数を構築し、これを交換コア関数として指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを計算する新規な方法を開発した[2]。本研究では、この手法を溶媒和自由エネルギーを計算する方法に拡張したので報告する。

【理論と方法】 QM 系について、KS-DFT 法による 1 電子波動関数のセット $\{\varphi_i\}$ が得られているとする。すると、ある参照点 \mathbf{r}_2 周りの交換ホール関数 $\rho_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)$ は 1 次の密度行列を用いて次のように表現される。

$$\rho_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_2)} |\rho_1(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2 = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_2)} \left| \sum_i \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \right|^2 \quad (1)$$

他の原子と接するような QM 分子の外縁部に参照点 \mathbf{r}_2 を置くと、 \mathbf{r}_2 においては QM 系のある特定の軌道のみが有意な値を持ち、その他の軌道の密度行列への寄与が実質的に無視できるだろう。すると、軌道 φ_a について

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1) \cong \frac{1}{\varphi_a(\mathbf{r}_2)} [\rho(\mathbf{r}_2) \rho_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)]^{\frac{1}{2}} = \rho_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

が得られる。式(2)より、QM 分子の外縁部 \mathbf{r}_2 において電子密度に支配的な寄与をする波動関数 φ_a が交換ホール関数から導かれる。我々は Becke-Roussel らの方法によって \mathbf{r}_2 における Slater 型の交換ホール関数から式(3)の $\varphi_a^{\text{Slater}}$ を構築し、これを \mathbf{r}_2 に付随する交換コア波動関数とした。MM 系の相互作用点上にも同様に Slater 型の交換コア関数 $\varphi_b^{\text{Slater}}$ を置き、この 2 つの関数から指数関数型の交換反発ポテンシャルのサイズパラメータを導く。

溶媒和自由エネルギーを計算するために、上記の方法を QM/ MM-ER 法[3]に実装した。我々の方法では、溶質の交換反発ポテンシャルが通常の Buckingham 型で記述される中間状態を経由して、新規な交換コア関数で相互作用する状態へと変化させる。そうして、溶質の交換反発ポテンシャルが変化することによる自由エネルギーへの寄与を QM/ MM-ER 法の多体的な寄与 $\delta\mu$ の計算[4]に組み込む。二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ を計算する方法は従来通りである。 $\delta\mu$ を計算するために、エネルギー座標として、溶媒の運動に応じて溶質の電子密度がある分布の周りに揺らぐことによる系

全体のエネルギー変化 η_{pol} と交換反発ポテンシャルの違いにより生じる系全体のエネルギー変化 η_{ex} を導入する。 η_{pol} 及び、 η_{ex} はそれぞれ、

$$\eta_{\text{pol}} = E_{\text{dist}}[\mathbf{X}] + v_{\text{es}}(n[\mathbf{X}], \mathbf{X}) - v_{\text{es}}(\bar{n}, \mathbf{X}) \quad (3)$$

$$\eta_{\text{ex}} = v_{\text{ex}}^{\text{BR}}(\mathbf{X}) - v_{\text{ex}}(\mathbf{X}) \quad (4)$$

と定義される。式(3)において、 E_{dist} は溶質の電子密度の歪みのエネルギー、 \mathbf{X} は全溶媒分子の座標、 n は \mathbf{X} に依存して決まる溶質分子の電子密度、 \bar{n} は溶液中の溶質の平均電子密度である。 v_{es} 及び v_{ex} は、それぞれ、溶質—溶媒間の静電、及び交換反発ポテンシャルである。特に、 $v_{\text{ex}}^{\text{BR}}$ はBecke-Rousselの交換コア関数によって決まる交換反発ポテンシャルを表す。式(3)のエネルギーについて、溶液系、参照系のエネルギー分布関数 $Q_{\text{pol}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{pol},0}(\eta)$ をそれぞれ構築し、 $\delta\mu_{\text{pol}}$ を計算する。式(4)についても同様にして、 $\delta\mu_{\text{ex}}$ を計算する。全体の多体の寄与 $\delta\mu$ は、これらの寄与の和 $\delta\mu_{\text{pol}} + \delta\mu_{\text{ex}}$ によって与えられる。

【計算の詳細】 テスト計算として、水分子をQMの溶質としてその水和自由エネルギー $\Delta\mu$ を計算した。溶質であるQM系の電子状態は実空間グリッドを基底とするKohn-ShamのDFTにより決定した。交換相関エネルギーはBLYP汎関数で計算した。QM系の実空間セルは一辺9.4Åの立方体とし、各軸方向に80個のグリッドを配置した。中間状態のQM-MM間のvan der Waals相互作用は、CummingsらのBuckingham型ポテンシャル[5]で記述した。溶媒であるMM系は499個のSPC/Eモデルの水分子で構成した。溶液の熱力学条件は300K、1.0g/cm³とした。

【結果と考察】 溶液系と参照系における、エネルギー座標 η_{pol} の分布関数 $Q_{\text{pol}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{pol},0}(\eta)$ 、および η_{ex} の分布関数 $Q_{\text{ex}}(\eta)$ 、 $Q_{\text{ex},0}(\eta)$ を図1に示した。これらの分布関数から得られる自由エネルギーの分解項を表1にまとめた。 $\delta\mu_{\text{ex}}$ の値は-2.5 kcal/molであり、溶質の交換反発ポテンシャルが変化することによる水和への寄与が無視できないことが分かる。新規な方法によれば、QM-MM間の2体間の水素結合ポテンシャルの記述が従来のBuckingham型のそれよりも著しく改善されることが分かっており、これが、 $\delta\mu$ の安定化の主要因である。

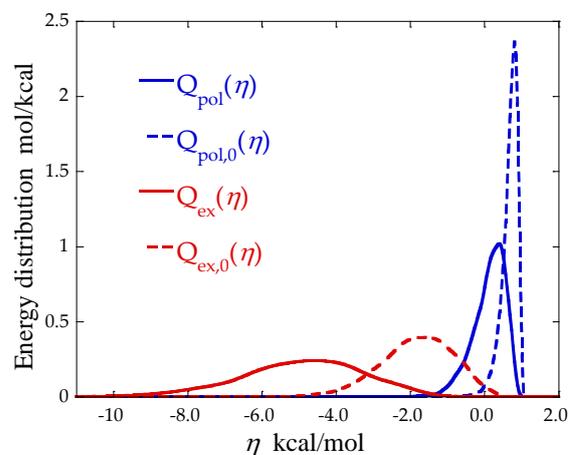


図1 エネルギー分布関数

	$\Delta\bar{\mu}$	$\delta\mu$		$\Delta\mu$	$\Delta\mu_{\text{exp}}$
		$\delta\mu_{\text{pol}}$	$\delta\mu_{\text{ex}}$		
water	-5.3	0.4	-2.5	-7.4	-6.3

表1 水の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ とその分解項 (kcal/mol)

【参考文献】

[1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989). [2] 高橋 英明, et al. 3L05, 第17回理論化学討論会(2014). [3] H. Takahashi and N. Matubayasi, et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 39890 (2004). [4] H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 214503 (2012). [5] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, *Fluid. Phase. Equil.* **150**, 73 (1998).