

QM/MM 法における交換反発ポテンシャルの構築と QM/MM-ER 法への応用

(東北大院・理¹、京都大 ESICB²) ○海野 悟¹、高橋 英明^{*1}、森田 明弘^{1,2}Construction of the exchange repulsion in QM/MM approach
and its application to QM/MM-ER simulation(Graduate School of Science, Tohoku University¹, ESICB Kyoto University²)○Satoru Umino¹, Hideaki Takahashi^{*1}, Akihiro Morita^{1,2}

【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。QM/MM 法では、化学反応に関与する部分を量子力学的に記述し、それ以外の部分を分子動力学的に扱う。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。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交換反発ポテンシャル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】 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表現される。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 φ_a 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。すると、軌道 φ_a について

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

が得られる。式(1)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(1)の φ_a を構築し、これを $\mathbf{r}_2$ に付随する交換コア関数 (Exchange Core Function (ECF)) とした。水分子の分子軸を x 軸にとり、酸素を原点として、 x の正方向に $\mathbf{r}_2$ を取った時の ECF を図 1 に示す。ECF は φ_a ($3a_1$ 軌道) の分子外縁部での振舞いを良好に再現することが分かる。MM 系の相互作用点上にも Slater 型の交換コア関数 φ_b 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。QM/MM-ER 法では溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ を二体的な寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と多体的な寄与 $\delta\mu$ に分割する。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 $\delta\mu$

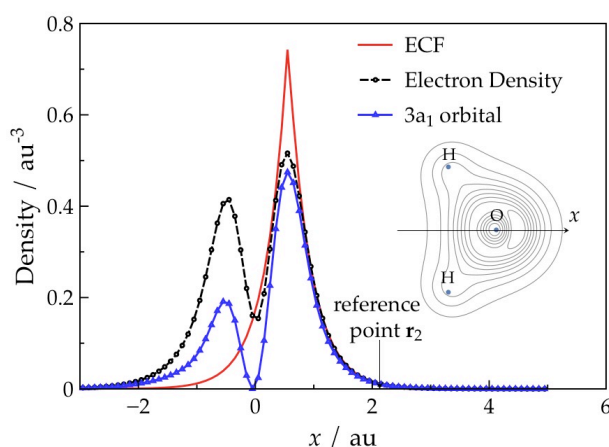


図1 水分子における交換コア波動関数

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、

$$\eta_{\text{pol}} = E_{\text{dist}}[\mathbf{X}] + v_{\text{es}}(n[\mathbf{X}], \mathbf{X}) - v_{\text{es}}(\bar{n}, \mathbf{X}) \quad (2)$$

$$\eta_{\text{ex}} = v_{\text{ex}}^{\text{ECF}}(\mathbf{X}) - v_{\text{ex}}^{\text{Buck}}(\mathbf{X}) \quad (3)$$

と定義される。式(2)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、 $v_{\text{ex}}^{\text{ECF}}$ 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(2)と(3)の和をエネルギー座標 η として、溶液系、参照系のエネルギー分布関数 $Q(\eta)$, $Q_0(\eta)$ をそれぞれ構築し、多体の寄与 $\delta\mu$ を計算する。

【計算の詳細】 テスト計算として、 H_3O^+ 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。比較の為に、従来法の計算として QM-MM 間の van der Waals 相互作用を Chialvo-Cummings(CC)らの Buckingham 型ポテンシャル[5]で記述する計算も実行した。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。

【結果と考察】 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ 系の水素結合ポテンシャル曲線を本方法で計算し、これを CC ポテンシャルを用いる QM/MM 計算と比較した。また、参照として、系全体を MP2 法で扱う分子軌道計算も実施した。結果を図 2 に示す。本研究の結果は従来法に比べ、MP2 計算の結果を良好に再現することが分かった。これは、ECF によるサイズパラメータ σ が $R_{\text{OO}} = 2.4 \text{ \AA}$ において $3.335 \text{ \AA}$ と計算され、CC ポテンシャルの値($=3.522 \text{ \AA}$)よりも減少したことが要因である。このようにカチオンにおいて波動関数が収縮する効果が本方法で記述できることが分かった。

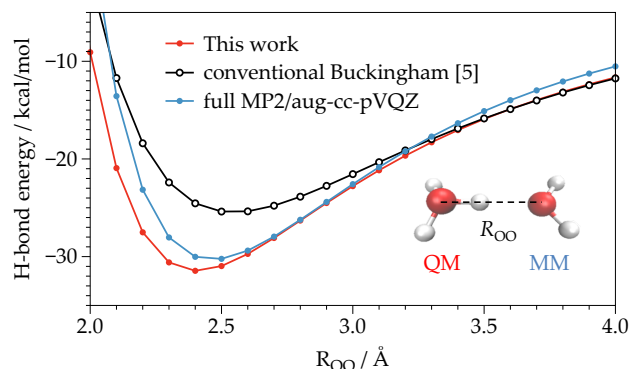


図 2 $\text{H}_3\text{O}^+\text{-H}_2\text{O}$ 系の水素結合ポテンシャル曲線

本研究で計算された自由エネルギーを表 1 にまとめた。交換反発ポテンシャルが CC ポテンシャルによるものから ECF 関数によるものへと変化する自由エネルギー変化は多体の寄与 $\delta\mu$ に含まれる。 $\delta\mu$ の大きな安定化により、本方法で計算された値 $\Delta\mu$ は -96.4 kcal/mol となり、実験値 $\Delta\mu_{\text{exp}}$ と比較して従来法での結果 $\Delta\mu_{\text{conv}} = -79.2 \text{ kcal/mol}$ を大きく改善することが分かった。

	$\Delta\bar{\mu}$	$\delta\mu$	$\Delta\mu$	$\Delta\mu_{\text{conv}}$	$\Delta\mu_{\text{exp}}$
H_3O^+	-78.1	-18.3	-96.4	-79.2	-103.5

表 1 H_3O^+ の溶媒和自由エネルギーの計算結果 (単位: kcal/mol)

【参考文献】 [1] A. D. Becke and M. R. Roussel, *Phys. Rev. A* **39**, 3761 (1989). [2] H. Takahashi, S. Umino, et al. *J. Chem. Phys.* (2015) submitted. [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).