

実空間 DFT におけるハイブリッド汎関数の実装とその応用

(東北大院・理) ○高橋 英明*, 神戸 宏之, 森田 明弘

Development of the hybrid exchange-correlation functional
in real-space grid DFT and its application

(Tohoku Univ.) ○H. Takahashi*, H. Kanbe, A. Morita

【はじめに】 イオン分子の溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ は、表面やバルクにおける溶質の酸解離定数 pK_a やタンパク質中のアミノ酸のプロトン化状態を知る上で決定的に重要な統計量である。QM/MM法は $\Delta\mu$ を理論計算によって評価する為の最も有力な計算手法の1つである。しかし、陰イオンのように溶質から極性溶媒への電子移動型の分極が顕著な分子については、溶質のみをQM系とする標準的なQM/MM法の枠組みは機能しない。近年、溶質近傍の溶媒分子をQM領域に含める、所謂、拡張型のQM/MMシミュレーションの方法論開発が盛んである。しかし、残念なことに、拡張型QM/MMにおいてもQM系の電子状態をGGAレベルのDFTで記述すると、自己相互作用エラーによって余剰電子の非局在化が顕著になり、結果として溶媒和自由エネルギーが過小評価される。従って、自己相互作用エラーを補正するためのHartree-Fock(HF)交換エネルギーを混入するハイブリッド汎関数[1]が必須となる。

本研究は、実空間グリッドDFTを核とする拡張型QM/MM法においてハイブリッドDFTを実装し、酢酸イオン(CH_3COO^-)の水和自由エネルギーを計算することを目的とする。GGAレベルの汎関数を用いる実空間DFT法では、1電子ハミルトニアン演算子が局所或いは準局所になるので、その並列化においてCPU間通信が局所かつ僅少に抑えられるという利点がある。しかし、HF交換演算子は非局所的なので大域的な通信が必要となる。この問題を解決する為に、我々は全ての軌道ペアについてその積のクーロンポテンシャルをPoisson方程式を解くことによって計算し、これらの和を取ることでHF交換ポテンシャルを構築する方法を提案する。この方法によれば、演算が全て局所的になり、従って大規模並列計算が容易になると期待される。

【理論と方法】 我々は第一溶媒和殻をQM領域とする拡張型QM/MM法において、QMの溶媒が溶質近傍から拡散するのを防ぐために1体のバイアスポテンシャルを導入する。そうして、バイアスポテンシャルの適用が溶媒和自由エネルギー $\Delta\mu$ に与える影響を補正する為に以下の近似的な式を用いる。すなわち、

$$\Delta\mu_{\text{QM}} = \Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}} + (\Delta\mu_{\text{MM}} - \Delta\mu_{\text{MM}}^{\text{bias}}) \quad (1)$$

式(1)の $\Delta\mu_{\text{QM}}^{\text{bias}}$ はQMの溶媒水分子にバイアスポテンシャルをかけた時の溶質の溶媒和自由エネルギーを表しており、 $\Delta\mu_{\text{MM}}^{\text{bias}}$ についても同様である。式(1)右辺の括弧内は、バイアスが自由エネルギーに与える影響をMM力場で補正する項となっていることが分かる。式(1)はQMの溶媒の力場とMMのそれとが一致する極限で厳密に成り立つ式であり、constraintを加える他の方法と近似レベルは等価である。本研究では式(1)の右辺の各項をQM/MM-ER法[2]によって計算する。

実空間グリッド上でHF交換ポテンシャルを構築する為の方法は以下の通り。HF交換ポテンシャル \hat{v}_x^{HF} の軌道 ϕ_i に対する演算は、

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r}_1 | \hat{v}_x^{\text{HF}} | \varphi_i \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \left(\sum_a^{\text{occ}} \varphi_a(1) \varphi_a^*(2) \right) \varphi_i(2) \\
&= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \sum_a^{\text{occ}} \rho_{ai}(2) \varphi_a(1)
\end{aligned}
\tag{2}$$

と書ける。式(2)において ρ_{ai} は軌道 φ_a^* と φ_i との積であり、 ρ_{ai} の作るクーロンポテンシャル $v_{ai}(\mathbf{r})$ が得られると式(2)の演算が可能になる。 $v_{ai}(\mathbf{r})$ の構築には、FFTによる方法と Poisson 方程式の解法による方法とがあるが、前述の通り後者の方が大規模系の並列化において利点がある。

【計算の詳細】 酢酸イオン CH_3COO^- 及び近接する水分子 4 個を QM 系とし、494 個の SPC/E モデルの水分子を MM 系とする拡張型 QM/MM 法によって、酢酸イオンの水和を記述した(図 1 参照)。温度、密度はそれぞれ、300 K, 1.0 g/cm^3 とし、4つの QM の水分子に対してフェルミ関数型の 1 体のバイアスポテンシャルを適用した。交換相関汎関数として HF 交換エネルギーを 50% 含む BHandHLYP [1] を用いた。今回、系のサイズが比較的小さいので $v_{ai}(\mathbf{r})$ の構築には FFT 法を用い、 ρ_{ai} を CPU に分配することにより MPI 並列を実行した。QM/MM-ER 法の多体の自由エネルギーを計算するための分布関数は 50~100 ps の統計平均によって構築した。

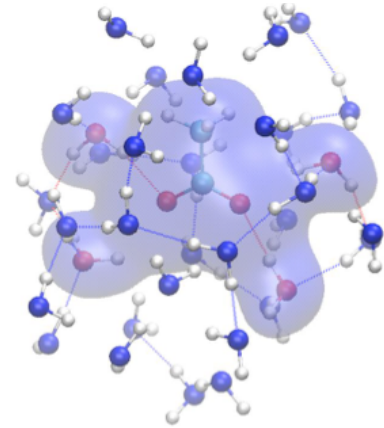


図 1 拡張型 QM/MM 法のスナップショット。

【結果と考察】 QM/MM-ER 法では $\Delta\mu$ を 2 体の寄与 $\Delta\bar{\mu}$ と多体の寄与 $\delta\mu$ に分解する ($\Delta\mu = \Delta\bar{\mu} + \delta\mu$)。 $\Delta\bar{\mu}$ は、平均の電子分布を持つ酢酸イオン単体が MM の水溶媒に溶ける時の自由エネルギーであり、BLYP 汎関数により $\Delta\bar{\mu} = -72.9$ kcal/mol と計算された。自己相互作用エラーや QM 領域の大きさの影響を検証するために、多体の寄与 $\delta\mu$ を以下の 3 通りの方法で計算した。すなわち、(A) 酢酸イオンのみを QM 分子としてこれを BLYP 汎関数で記述、(B) 酢酸イオンのみを QM 分子として BHandHLYP 汎関数で記述、(C) 酢酸イオンと 4 個の水分子を QM 系として BHandHLYP で記述、の 3 つである。上記(C)について QM/MM-ER シミュレーションを実行し、溶液系、および参照系の分布関数を自由エネルギー汎関数[3]に代入することにより自由エネルギーを計算した(-5.7 kcal/mol)。この自由エネルギーは 4 個の MM の水分子が QM の水分子に変化する自由エネルギー -4.0 kcal/mol を含むので、これを差し引くことにより $\delta\mu = -1.7$ kcal/mol を得た。2 体の寄与 $\Delta\bar{\mu}$ を加えると上記 (C) の自由エネルギーは、 $\Delta\mu = -74.6$ kcal/mol となり実験値 = -77.6 kcal/mol をほぼ再現する。これに対して、上記(A), (B) に対して QM/MM-ER 法を適用すると $\Delta\mu$ はそれぞれ、 -67.6, -71.4 kcal/mol と得られ、水和による安定化が過小評価される。このように、陰イオンの水和自由エネルギー $\Delta\mu$ を定量的に計算するには、軌道混合による分極効果とハイブリッド汎関数による自己相互作用補正が必須であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372-1377 (1993).
- [2] H. Takahashi and N. Matubayasi, et al, J. Chem. Phys. **121**, 3989-3999 (2004).
- [3] H. Takahashi and A. Omi, et al, J. Chem. Phys. **136**, 214503(12) (2012).