

自己無撞着点電荷QM/MM法による分子結晶の構造最適化

京大福井セ

○青野信治, 榊茂好

Geometry optimization method of molecular crystal; QM/MM approach based on self-consistent point charges

○Shinji Aono, Shigeyoshi Sakaki

Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 In our periodic QM/MM method with self-consistent point charges, point charges and Lennard-Jones parameters of the periodic MM crystal are taken to be the same as those of QM molecules in SCF manner, where the geometry of symmetrically minimal subunit can be determined by minimizing the sum of QM energy and a half of QM-MM interaction energy. To improve the description of short-range interaction between target QM molecule and surrounding molecules and simultaneously reduce QM size, we combined the periodic boundary condition (PBC) FMO method with the periodic MM crystal. We applied this method to the geometry optimization of molecular crystal and successfully optimized the molecular crystal with the present method, using reasonable CPU time.

【序】 周期的な分子性結晶の計算に有効な手法として、周期境界条件下の密度汎関数理論と QM/MM 法がある。前者は着目する分子に周期的並進操作を施す事で無限サイズの結晶を直接計算できる。特に着目分子とその周囲からの集団的影響を等価な計算レベルで記述できるが、多参照性が求められる電子励起状態などの記述において原理的に限界がある。一方、後者は周囲の分子集団を古典的モデルによって記述する点で、着目分子に掛かる結晶効果の記述の精度に限界はあるが、着目分子に対して高精度な電子状態計算を適用する事が原理的には可能である点が長所として挙げられる。

以前、我々は QM/MM 法の枠組みで、周期結晶の座標と格子ベクトルの最適化法を開発した[1]。しかし、単位格子またはその最小構成ユニットを QM に選ぶ必要があり、計算コスト面から適用範囲に限界があった。また着目分子とその隣接分子の QM/MM 相互作用の精度にも問題があった。本研究では、PBC-FMO 法[2]を導入し、QM 領域の fragment 分割による計算コストの削減と、近距離相互作用の記述精度の改善を行った。

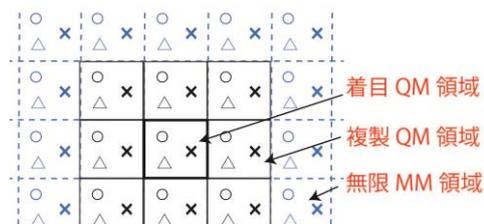


Fig. 1: QM and MM regions

【方法】 周期的分子性結晶の基本単位格子、あるいは対称操作を行う事で基本単位格子を構成できる最小ユニットを着目 QM 領域とする。着目 QM 領域を含む基本単位格子とそれを囲む N 層の格子のうち、着目 QM 領域以外を複製 QM 領域と定義する。複製 QM 領域内のうち着目 QM 領域からファンデルワールス距離 R 内の分子を QM-QM 相互作用計算に取り入れた。着目 QM 領域と結晶内の分子の相互作用のうち、QM-QM 相互作用に取り込まれていない全ての相互作用を QM と無限周期 MM 領域との QM-MM 相互作用として扱った。MM 領域は着目 QM 領域の分子構造、ESP 電荷 Q と LJ 変数 ϵ を用いてモデル化した(Fig. 1)。FMO(2)の範囲では、着目 QM エネルギー E_{QM} と着目 QM-複製 QM 相互作用エネルギー $E_{QM/QM}$ の 1/2、QM-MM 相互作用エネル

ギー $E_{\text{QM/MM}}$ の1/2の和で結晶エネルギーを表す事ができ、それを最小化するように結晶構造(分子座標と格子ベクトル)の最適化を行った。着目QM領域を格子 $\mathbf{0}$ 、複製QM領域を格子 \mathbf{L} とした場合、各エネルギー項は式(1)-(3)で表せる。

$$E_{\text{QM}} = \sum_{I_0}^n E'_{I_0} + \frac{1}{2} \sum_{I_0 \neq J_0}^n (E'_{I_0 J_0} - E'_{I_0} - E'_{J_0}) + \frac{1}{2} \sum_{I_0 \neq J_0}^n \text{Tr} \left[\Delta \mathbf{D}^{I_0 J_0} \left(\mathbf{V}^{I_0 J_0} + \sum_{A_0 \in I_0 J_0} \mathbf{Q}_{A_0} \tilde{V}_{A_0} \right) \right] \quad (1)$$

$$E_{\text{QM/QM}} = \sum_{I_0}^n \sum_{\mathbf{L} \neq \mathbf{0}}^{N_{\text{cell}}} \sum_{\substack{J_L \\ (R_{I_0 J_L} < R)}} (E'_{I_0 J_L} - E'_{I_0} - E'_{J_L}) + \sum_{I_0}^n \sum_{\mathbf{L} \neq \mathbf{0}}^{N_{\text{cell}}} \sum_{\substack{J_L \\ (R_{I_0 J_L} < R)}} \text{Tr} \left[\Delta \mathbf{D}^{I_0 J_L} \left(\mathbf{V}^{I_0 J_L} + \sum_{A \in I_0 J_L} \mathbf{Q}_A \tilde{V}_A \right) \right] \quad (2)$$

$$E_{\text{QM/MM}} = \sum_{I_0}^n \sum_{A_0 \in I_0} \left[\mathbf{Q}_{A_0} \tilde{V}_{A_0} + \sqrt{\varepsilon_{A_0}} \tilde{U}_{A_0} \right] \quad (3)$$

I_0, J_0 は格子 $\mathbf{0}$ 、 J_L は格子 \mathbf{L} に含まれる分子(FMOのfragmentに対応)、 E'_X はfragment X の内部エネルギー、 $\Delta \mathbf{D}^{IJ}$ は二量体-単量体の電子密度行列差、 \mathbf{V}^X は X 以外のfragmentから X に掛かる静電ポテンシャル行列、 $(\tilde{V}_A, \tilde{U}_A)$ は無限MM層から原子 A に掛かる静電、LJポテンシャルである。

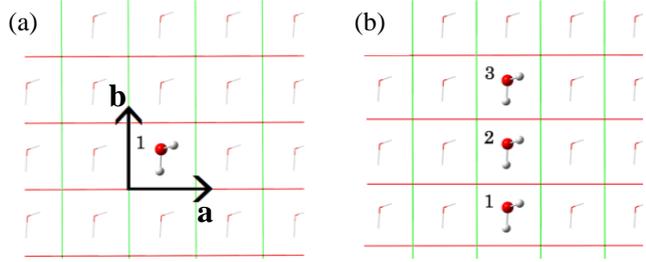


Fig. 2: Target QM fragments in water model

【結果】上記QM/MM法による結晶エネルギーとエネルギー勾配のRHF計算を最小単位格子($3\text{\AA} \times 3\text{\AA} \times 3\text{\AA}$)に水1分子を含む周期系モデルに適用した。(a)は格子1つを単位格子として、(b)は格子3つを単位格子として、着目QM領域に選んだ(Fig. 2)。隣接する1層を複製QM領域に選び、残る部分を無限MM層とした。

結晶エネルギーが、複製QM領域の定義、および自己無撞着点電荷による無限MM層の有無に、どのように依存するかを調べた(Table 1)。Case 1では複製QM領域の E'_X は対応する着目QM領域のそれと等しいとし、Case 2ではそれらは異なるとして独立に取り扱った。無限MM層が無い場合は単量体 I_0, I_L の分極が異なるため、case 1と2では $E_{\text{QM/QM}}$ 項に有意な差が生じたが、無限MM層を考慮した場合は I_0, I_L の分極が同程度に見積もられ、Case 1と2の間でのエネルギー差はほとんどない。従って、計算コストから、Case 1が有利である。またCPHFによる解析的、数値的エネルギー勾配も良く一致しており(Table 2)、本方法を用いて水モデル(a)、(b)の座標と格子ベクトルの最適化にも成功した。ベンゼン結晶や遷移金属錯体結晶の結果も当日発表する。

Table 1: Crystal energy E_{cry} , $E_{\text{QM/QM}}$ and $E_{\text{QM/MM}}$ per one water in models (a) and (b).

[au]	MM	(a) E_{cry}	$E_{\text{QM/QM}}$	$E_{\text{QM/MM}}$	(b) E_{cry}	$E_{\text{QM/QM}}$	$E_{\text{QM/MM}}$
Case 1	無	-74.967316	-0.001440	-	-74.970643	-0.005057	-
	有	-74.974321	-0.000022	-0.008913	-74.974187	-0.001182	-0.007616
Case 2	無	-74.966362	-0.000482	-	-74.967684	-0.002078	-
	有	-74.974245	-0.000549	-0.008312	-74.974101	-0.001641	-0.007072

Table 2: Analytical and numerical gradient of O atom of water in model (b).

[au]		解析的エネルギー勾配			数値的エネルギー勾配		
		X成分	Y成分	Z成分	X成分	Y成分	Z成分
(a)	O1	0.00499105	0.00237074	0.00585350	0.00495721	0.00238447	0.00583736
(b)	O1	0.00499632	0.00297599	0.00579468	0.00495371	0.00297859	0.00575938
	O2	0.00499764	0.00296957	0.00579452	0.00495371	0.00297250	0.00575848
	O3	0.00500015	0.00295428	0.00579695	0.00495678	0.00295637	0.00576197

【参考文献】 [1] S. Aono, S. Sakaki, Chem. Phys. Lett. **544**, 77, (2012)

[2] T. Fujita, T. Nakano, S. Tanaka, Chem. Phys. Lett. **506**, 112, (2011)