密度汎関数タイトバインディング法によるプロトン拡散係数の計算

2023年2月1日

概要

プロトン移動反応は、酸・塩基反応、生体中の酵素触媒反応など化学の幅広い範囲における重要な素過程です。電解質などの開発においてはプロトン移動自体が設計対象となることもあります。

水中におけるプロトン移動過程では、分子の溶液中の自己拡散と水分子間の水素結合ネットワークを介したホッピング移動の2つが寄与を果たしていると考えられています。ホッピング移動は共有結合の切断・生成を伴うため古典分子動力学法（古典MD）で扱えず、一方で毎ステップDFT計算を実行する第一原理分子動力学法では困難な粒子数・シミュレーション時間の計算を必要とします。

本書では半経験的量子化学計算の一種である密度汎関数タイトバインディング（DFTB）法と高速化手法である分割統治法を組み合わせたDCDFTBMDプログラムを用いて水中におけるプロトン拡散を解析した例を示します。DCDFTBMDを用いると、電子状態を直接計算しながら大規模系の計算が可能となります。

計算条件

まずDCDFTBMDを実行する前に水液相の古典MDを実行しました。古典MDで平衡化せずにDCDFTBMDを実行するとSCF計算が収束しない場合があります。また、平衡化に古典MDを併用することで平衡化に必要な計算時間を短縮することができます。水の力場はTIP3P、初期密度は0.9972 g/cm^3、分子数は512、温度は300 K、時間刻み0.5 fsとしました。古典MDの実行にはGromacs 5.0.7を使用しました。エネルギー極小化計算に続けて100 psの*NVT*一定計算を実行しました。

古典MD計算の後、系にプロトンを1個追加しDCDFTBMDを実行しました。計算レベルはDC-DFTB3-diag-D3(BJ)、DFTBパラメータはmio-IBI-BLYP[1]、温度は300 Kとしました。時間刻み0.5 fsで*NVT*一定計算を10 ps実行した後、時間刻み0.25 fsで*NVE*一定計算を50 ps実行しました（本計算）。

なお計算にはIntel Xeon Platinum 8358 (2.6 GHz, 64 cores/node)を利用し、DCDFTBMDの本計算に掛かった時間は約62時間でした。初期座標、古典MDの実行、DCDFTBMDのトラジェクトリ可視化、自己拡散係数の算出はWinmostar上で実行しました。

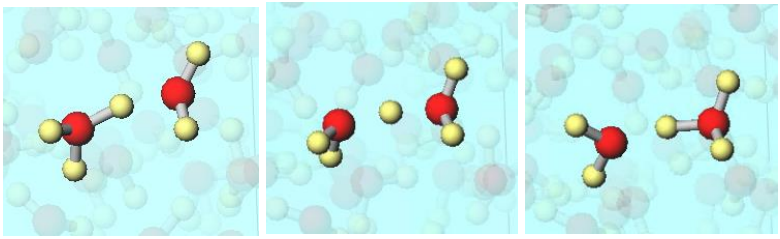

図1 ホッピング拡散の様子
（左から右にかけて50 fs毎に表示、
ホッピングに関わる分子以外は半透明で表示）

計算結果

図1に、水分子間の水素結合ネットワークを介したプロトンのホッピング移動の様子を示します。図中のH_3O^+分子からH_2O分子に対してプロトンが受け渡されいてる様子がわかります。このような拡散が長時間に渡り玉突き的に発生します。

次に、水の酸素原子に対する平均二乗変位の傾きから自己拡散係数を算出したところ、0.24 Å^2/psとなり、実験値（0.23 Å^2/ps）とよく一致しました。

図2に、専用の解析スクリプトを利用して算出したプロトンのホッピング移動回数の時間変化を示します。この点線で示した回帰直線の傾きから算出したホッピングによる拡散係数は0.75 Å^2/psとなり、実験値（0.70 Å^2/ps）と近い値をとることが確認されました。なお、拡散係数の温度依存性を検討することで、プロトン移動の活性化エネルギーについても合理的な精度で求められることが分かっています[2]。

通常、複数の計算からなるMDの実施やソルバ間でのデータコンバートは煩雑で大きな作業コストを伴いますが、Winmostarを用いると作業を大幅に効率化できます。また、DCDFTBMDのGUIとDCDFTBMD本体はWinmostarアドオンにて提供されており、ユーザは必要に応じて専門家のサポートを受けることができます。今後、最新のDCDFTBMDの機能への対応、プロジェクトモードへの対応、複数のパラメータまたは構造に対するスキャン計算機能への対応を予定しています。

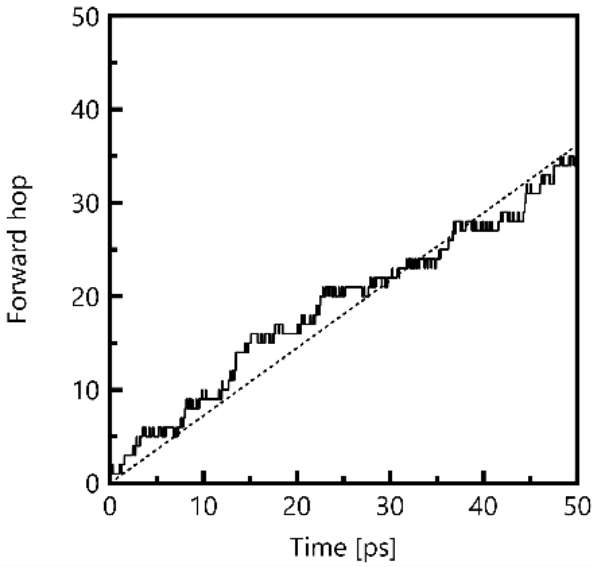

図2 プロトンホッピング回数の経時変化

対応ソルバ：Gromacs, DCDFTBMD

引用：[1] J. Phys. Chem. B 121, 1362 (2017).
[2] J. Phys. Chem. B 120, 217 (2016).

Copyright 2008-2025 X-Ability Co., Ltd.