

## IMiC 分子軌道法のイオンクラスター及びその水和物への拡張

(岐阜大・工) ○小塚 勇人, 酒井 章吾

## &lt; 序論 &gt;

理論化学は近年のコンピュータの発達により、今までに計算出来なかった大きな系にも対応しつつある。しかし、溶媒中の化学反応や生物化学など大規模系に対し理論計算を行なうには、コンピュータの性能も十分ではなく、また、コンピュータの発達にも限界が見えている。このように大規模系に対する数値計算を行なうためには、新しい方法論の開発が必要不可欠である。先に当研究室で大規模溶媒クラスターのシミュレーションを ab-initio 分子軌道法を用いて行なうための新しい MO 法 'IMiCMO 法<sup>1)</sup>' の開発を行なった。この手法は水溶液中でのプロトン移動、金属系の溶媒とクラスター<sup>2)</sup>等のシミュレーションを行ない、非常に良い結果を示した。本研究では、'IMiCMO 法' を用いた大規模系イオンクラスター計算への拡張を目的としている。

## &lt; 計算方法 &gt;

## IMiCMO( Integrated Multi-Center Molecular Orbital )法

各原子に働く力の計算を分子軌道法により行うため IMiCMO 法を用いた。この手法では、分子軌道を表現するために必要な基底関数の個数を少なく抑えるために、その目的の分子の近くにある分子のみを量子力学の領域 ( Quantum Mechanics region : QM 領域 ) として取り扱い、後の残りの分子は全て静電ポテンシャルとして取り扱う。このような近似を取り入れることで、分子単位毎の分子軌道計算に必要な基底関数の個数は少なく抑えることができる。そして、この処理をすべての分割された分子に対して行うことにより、すべての原子にかかる力を求める。

この手法において分割された分子単位での QM 計算を行う際に、その分子から見た系全体の領域を定義している。まず "Target Molecule" ( 目的分子 : TM ) はその求めたい分子そのもので、QM 計算をする際にはこの分子にかかる相互作用を計算する。次に "Adjacent Molecules Region" ( 隣接分子領域 : AM ) は、そのターゲット分子の周りの電子状態を記述するのに必要な分子軌道を求めるときに、ターゲット分子の隣接領域の分子として一緒に QM 領域として扱う分子の領域である。最後に "Environment Molecules Region" ( 環境分子領域 : EM ) は、ターゲット分子から見ると静電ポテンシャルとして取り扱い QM 領域には含めない分子の領域となる。以上を全分子に対して実行する。系全体の全エネルギーは以下の式で求める。

TM 当たりの電子のポテンシャルエネルギー      TM 一つ分の原子間反発ポテンシャルエネルギー

$$E_i^{PerTM(electron)} = E_i^{TAE} - E_i^{LAE} - \frac{1}{2}(E_i^{TAE} - E_i^{TAE} - E_i^{LAE}) - \frac{1}{2}E_i^{TM-EM} = \frac{1}{2}(E_i^{TAE} + E_i^{TAE} - E_i^{LAE}) - \frac{1}{2}E_i^{TM-EM}$$

$$E_i^{PerTM(nuclear)} = \sum_{i < j, i \in TM, j \in TM} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \in TM, j \in EM} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

系全体のポテンシャルエネルギー

$$E_i^{PerTM} = E_i^{PerTM(electron)} + E_i^{PerTM(nuclear)}$$

$$E_{total} = \sum_M^{全分子} E_M^{PerTM}$$

## &lt; 計算モデル &gt;

- (1) 陽イオン Li, Na, K に陰イオン F, Cl, Br, I をそれぞれ組み合わせた 1 2 組のイオン結合分子を計算モデルとした。3~6 分子の直線分子状態を計算し、全エネルギーとイオン結合エネルギーの計算を行なった。計算手法として IMiCMO 法を用い、計算方法 HF、基底関数 MIDI を使用して計算を行ない、Full-QM 計算との比較を行なった。

(2) Na カチオン及び Cl アニオンのそれぞれに H<sub>2</sub>O 分子を水和させたときの水和エネルギーの計算、比較を行なった。Na カチオンに対しては H<sub>2</sub>O 分子 5 個、Cl アニオンに対しては 4 個まで計算した。計算方法 HF、7 種類の基底関数 MIDI、3-21G、6-31G、6-31G\*、6-31G\*\*、6-311G\*、6-311G\*\* で比較し、基底関数依存性についても調べた。

### < 結果及び考察 >

(1) 各分子数の全エネルギーの誤差及び結合エネルギーの誤差を下記の Table.1、Fig.1 にまとめた。全エネルギーの誤差及び結合エネルギーの誤差は各分子数の平均絶対値誤差で示した。

Table.1 全エネルギーの誤差及び結合エネルギーの誤差 (kcal)

|            | 三分子  | 四分子  | 五分子  | 六分子  |
|------------|------|------|------|------|
| 全エネルギーの誤差  | 1.20 | 1.59 | 2.02 | 2.43 |
| 結合エネルギーの誤差 | 0.71 | 0.48 | 0.67 | 0.46 |

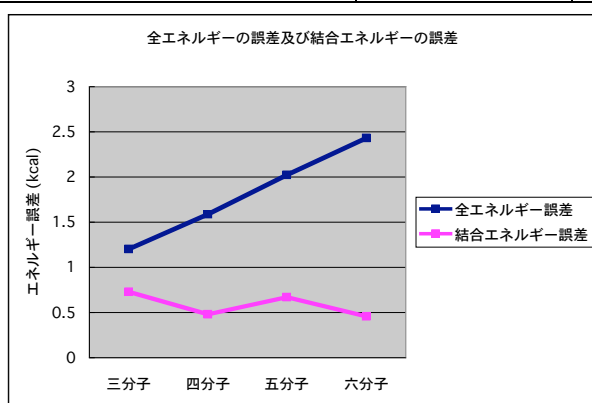


Table.1、Fig.1 から全エネルギーの誤差は一定エネルギーずつ増え、結合エネルギーの誤差はほとんど変化していないことがわかる。これは、IMiCMO 法が絶対エネルギーに対しては分子が増えるほど一定のエネルギーずつ誤差が増えていくが、結合エネルギーのような相対エネルギーの評価が可能であることを示している。

Fig.1 全エネルギーの誤差及び結合エネルギーの誤差

(2) Na, Cl それぞれに H<sub>2</sub>O 分子を水和させたときの平均水和エネルギーの比較を行なった。Table.2、Fig.2 に結果をまとめた。

Table.2 Full-QM と IMiCMO の平均水和エネルギー及びその差(kcal)

|         | MIDI  | 3-21G | 6-31G | 6-31G* | 6-31G** | 6-311G* | 6-311G** |
|---------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|----------|
| Full-QM | 22.23 | 25.11 | 19.35 | 17.80  | 17.72   | 18.36   | 17.41    |
| IMiCMO  | 21.98 | 24.64 | 19.20 | 17.62  | 17.54   | 18.08   | 17.11    |
| 差       | 0.25  | 0.47  | 0.15  | 0.18   | 0.18    | 0.28    | 0.30     |

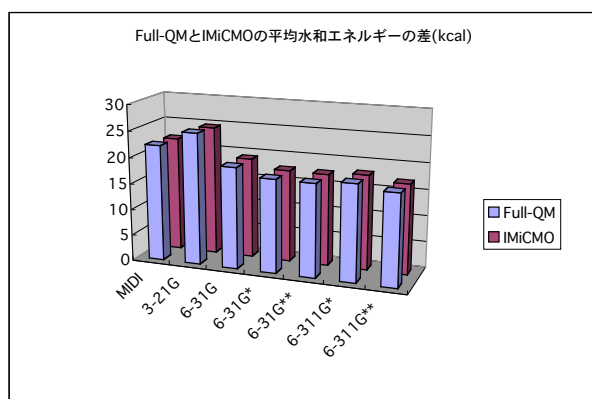


Table.2、Fig.2 から、エネルギー計算における誤差は少なく、水和エネルギーの評価が可能であることを示している。さらに、各々の基底関数ごとに Full-QM との計算誤差が目立って変化することもなく、IMiCMO 法の基底関数依存性が無いことがわかる。

Fig.2 Full-QM と IMiCMO の平均水和エネルギーの差(kcal)

- 1) S.Sakai, S.Morita, J.Phys.Chem.A 109,8424 (2005)
- 2) S.Moria, S.Sakai, Bull.Chem.Soc.Japan 99,397 (2006)