

## 3P100

### 開殻系 FMO 計算法の整備と応用

(立教大・理<sup>1</sup>, 国立衛生研<sup>2</sup>, 東大生産研<sup>3</sup>, お茶大<sup>4</sup>, 産総研<sup>5</sup>, NEC ソフト<sup>6</sup>) ◦加藤 雄司<sup>1</sup>, 中野 達也<sup>2,3</sup>, 望月 祐志<sup>1,3</sup>, 沖山 佳生<sup>3</sup>, 藤原 崇幸<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>4</sup>, 古明地 勇人<sup>5</sup>, 山下 勝美<sup>6</sup>

#### 【序】

近年、開殻分子に対する理論的研究への関心が高まりつつある。全体の要素分割に基づいて巨大分子系へ適用するアプローチとしては、ROHF系のFMO-PT2/CC計算[1]や、UHF/UDFTのD&C計算[2,3]などの計算方法が整ってきている他、FMO-UHF/UMP2については商用版[4]も存在している。一方、我々は独自開発のFMO 計算システムであるABINIT-MPXで、開殻ではCCSD(T)までの高次相関法、力ではMP2エネルギー微分までの実装を済ませているが、開殻系への応用についてはこれから本格的に展開していくところである[5,6]。今回のポスターでは、FMO-UHFのエネルギー微分の開発と、FMO-MDへの応用について主に報告させていただきたい。

#### 【実装】

FMO計算では最初に分子をフラグメントに分け、先ずモノマーのSCF 計算を環境静電ポテンシャル(ESP)の下で自己無撞着電荷(SCC)になるまで繰り返すが、開殻軌道を持つモノマーにはUHFを適用して解く。モノマーSCCが収束すれば、決められたESPを使ってフラグメントダイマーの計算を行う。この際、開殻モノマーを含むダイマーにはUHFが使われる。これが2体の効果を取り込んだFMO2であり、さらにトリマー計算によって3 体の効果も取り込むとFMO3となる。また、モノマー、ダイマー、トリマーの各ステージで個々のHF 手続き収束後に続けてMP2計算を行って相関エネルギー補正を得る。

UHF微分は、 $P^T$  を密度行列として  $\alpha, \beta$  電子密度行列  $P^\alpha, P^\beta$  の和とし、 $W^\alpha, W^\beta$  をエネルギー荷重密度行列、 $(\mu\nu|\sigma\lambda)$  を2電子積分とすると、開殻HFの場合の翻案的に下式のように表せる[7]。

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \alpha} = & \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^T \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} H_{\mu\nu}^{core} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^T P_{\lambda\sigma}^T \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\nu|\sigma\lambda) \right) - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^\alpha P_{\lambda\sigma}^\alpha \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^\beta P_{\lambda\sigma}^\beta \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} (\mu\lambda|\sigma\nu) \right) + \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} V_{nuc} \right) - \sum_{\mu\nu} W_{\nu\mu}^\alpha \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} S_{\mu\nu} \right) - \sum_{\mu\nu} W_{\nu\mu}^\beta \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} S_{\mu\nu} \right) \end{aligned}$$

この式を元にして、UHFエネルギー微分ルーチンをコーディングすると共に、FMO-UHFでの微分値も得るようにした。ABINIT-MPXで力を計算し、MDプログラム:PEACHと連携させることで、2体だけでなく3体の補正を含むFMO-UHF/MDシミュレーションを実現している。

#### 【結果】

先ず、FMO-UHF 法について、OH-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>4</sub>)<sub>8</sub>でテストした結果を示す。構造は、Gaussian03で UMP2/6-31G\*レベルで最適化したものを用いた。FMO計算には6-31G 基底を用いた。得られた全エネルギーとGaussian03のUHF法の結果をTable 1にまとめる。3分子からなるOH-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> はFMO3の結果ではUHF法のエネルギーと一致し

Table 1: FMO-UHF と G03 UHF のエネルギー差

	Total Energy (a.u.)	$\Delta$ to UHF
OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
FMO2-UHF	-227.368248	0.005970
FMO3-UHF	-227.362278	0.000000
UHF	-227.362278	
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>4</sub> ) <sub>8</sub>		
FMO2-UHF	-360.988004	0.000411
FMO3-UHF	-360.987542	0.000051
UHF	-360.987593	

ている。同様に、 $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8$  の結果も、FMO2よりもFMO3の方がUHF法の値に近くなっており、文献[1]で指摘されているように開殻の場合には、3体補正の寄与が重要になることが示されている。

Table 2:  $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  (n= 1-6) の Gaussian03 による構造最適化の結果

	R (Cu-O) (Å)	BE (kcal/mol)	MPA	Spin Density	$\langle S^2 \rangle$
UHF/6-31G (6-31G*)					
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$	1.923 (1.922)	96.392 (88.056)	1.805 (1.800)	1.003 (1.003)	0.750 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$	1.924 (1.925)	92.010 (83.473)	1.643 (1.624)	1.003 (1.003)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3$	1.942 (1.941)	89.553 (81.335)	1.566 (1.490)	0.976 (0.974)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.993 (1.994)	80.762 (73.124)	1.528 (1.490)	0.964 (0.963)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.053 (2.058)	72.410 (65.414)	1.508 (1.457)	0.961 (0.961)	0.751 (0.751)
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.115 (2.121)	65.189 (58.888)	1.513 (1.445)	0.967 (0.967)	0.751 (0.751)
UMP2/6-31G*					
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})$	1.892	98.225	1.738	1.003	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_2$	1.884	93.716	1.505	1.004	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_3$	1.901	90.542	1.382	0.944	0.752
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.951	81.371	1.309	0.925	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.016	72.624	1.262	0.928	0.751
$\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.079	65.250	1.239	0.939	0.751

本要旨では、先行研究の水和 $\text{Zn}^{2+}$ のFMO-MDシミュレーション[8]に習って事前検討として行った、 $\text{Cu}^{2+}$ の水和クラスターモデル:  $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$  (n= 1-6) の計算結果を示すことにする。Gaussian03を用いて UHF/6-31G, 6-31G\*, UMP2/6-31G\*レベルで計算を行い、Cu-O距離、水分子1つ当たりのCuとの結合エネルギー (BE)、Cu上のMulliken電荷(MPA)、Cu上のスピン密度ならびに $\langle S^2 \rangle$ の値をTable2にまとめた。どの計算レベルでも、水和数が増えるごとに結合距離が伸び、水1つ当たりの結合エネルギー(BE)が小さくなっている。これは、配位する水が多くなると相互反発によって水1つ当たりの結合が弱くなるからと考えられる。さらに、MPA、スピン密度についても水和数が増えると、それぞれ値が小さくなっている。MPAについては水の孤立電子対からのCu側への電子供与が過大に見積もられている可能性があり、MDの本計算では自然密度解析(NPA)とする予定である。また、スピン密度は水側へ若干の移動が起こっているが、大きな問題がある数値ではなく3d開殻の局在性は保たれていると言える。また幸いにも、 $\langle S^2 \rangle$ の値もスピン汚染はほとんど現れていないという結果になった。全体として計算レベルで結果に大きな違いは無く、UHF/6-31Gでも準定量的な議論が出来ると考えられる。

以上の $\text{Cu}^{2+}$ 水和モデル系の事前検討から、FMO-MD計算はUHF/6-31Gレベルで行うことにした。動径分布関数等のMDの結果については発表当日に詳細を示したい。

#### 【謝辞】

この研究開発は、旭硝子奨学金ならびに立教大学S FRからの支援を受けて進められている。

#### 【参考文献】

- [1] S. P. Pruitt et al., *J. Chem. Theory Comp.* **6** (2010) 1. [2] M. Kobayashi, et al., *Chem. Phys. Lett.* **500** (2010) 172. [3] T. Yoshikawa, et al., *Theor. Chem. Acc.*, in press. [4] <http://www.advancesoft.jp/> [5] 加藤ら, 日本化学会2011年会, 2F3-12. [6] 望月ら, 日本化学会関東支部会2011, PB1b011. [7] P. Pulay, *Adv. Chem. Phys.* **69** (1987) 241. [8] T. Fujiwara et al., *Chem. Phys. Lett.* **490** (2010) 41.