

線形応答近似と新規静電場フィッティング法を組み合わせた LR-RISM-SEDD 法の開発

(名大 WPI-ITbM) 横川大輔

Development of LR-RISM-SEDD by combining linear response approximation and new fitting approach of electrostatic potential

(WPI-ITbM) Daisuke Yokogawa

【序論】 近年の計算機の発達により、周りの環境を考慮した、より実在に近い系での量子化学計算が行われるようになってきた。特に溶液内での量子化学計算は、化学反応、光化学、生物学など様々な領域で必要とされている。これまでに連続誘電体モデルや分子動力学法と量子化学計算を組み合わせた QM/MM-MD 法など様々な手法が開発されているが、精度と計算効率を両立させる困難さから、未だに多くの研究者によって新たな理論開発が行われている。

我々は積分方程式理論の一つである Reference Interaction Site Model (RISM)法と量子化学計算を組み合わせた RISM-SCF-SEDD 法の開発を行ってきた。本研究では計算精度と計算コストの大幅な向上を目指し、RISM-SCF-SEDD 法に線形近似を適用した LR-RISM-SEDD 法の開発を行った。

溶液内量子化学計算で常に問題になることは、着目する溶質周りに存在する無数の溶媒分子を如何に取り扱うかである。RISM-SCF-SEDD 法[1]では、反応中心を量子化学計算で解析を行い、溶媒分子は統計力学的手法の一つである Reference Interaction Site Model (RISM 法)を用いて取り扱っていた。この手法は溶液内の様々な化学反応、光化学に適用されてはいるものの、計算コストが高い、分極が大きな分子で計算が不安定になる等の問題点があった。そこで、本研究では線形応答近似(LR)と新規静電場フィッティング法を導入することで、この両者の問題点の克服を試みた(LR-RISM-SEDD 法[2])。

【方法】 本手法では電子密度 ρ を、補助基底 χ を用いて次式で近似する。

$$\rho(\mathbf{r}) = \left\langle \Psi \left| \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle \simeq \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i d_i \chi_i(\mathbf{r}) \chi_i(\mathbf{r})$$

d は展開係数であり、次式を最小化することで決定した。

$$\Lambda = - \int \int (\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1) - \rho(\mathbf{r}_1)) |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| (\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1) - \rho(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + 2\lambda (\sum_i d_i - N_e) + \frac{1}{2} \mu \sum_i d_i^4 \theta(-d_i)$$

ここで、 N_e は電子数、 θ は Heaviside 関数である。 μ は近似した電子密度が負の値をとらないように、大きな値(本研究では 500)を用いている。すべての計算は本手法を新たに組み込ん

だ GAMESS プログラムを用いて行った。

【結果と考察】本手法の計算コストについて検討するために H₂O、H₂CO₃、*p*-nitroaniline (PNA)について RISM-SCF-SEDD 法と本手法で、計算コアを変えつつ

計算時間の測定を行った (Table 1)。1 コアを使用した場合、本手法の計算時間は RISM-SCF-SEDD 法よりも約 10 分の 1 であることがわかった。この計算時間の差は用いるコア数の増加とともに大きくなり、PNA を 12 コアで計算した場合、本手法の計算時間は RISM-SCF-SEDD 法の約 15 分の 1 となることがわかった。

計算精度について、Fig. 1 に示す 2-phenacylpyridine の ketoimine (KH)、enaminone (MH)、enol (EH) の相対安定性を計算することで検討を行った。構造最適化、振動数計算は B3LYP/6-31G*、エネルギー計算は 6-311+G** を用いて行った。CCSD(T) 法については 6-31+G* で計算を行い MP2/6-311+G** で得られたエネルギーで補正を行った。

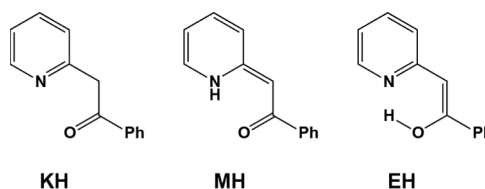


Fig. 1. Tautomers of 2-phenacylpyridine.

Table 2 に、KH、MH、EH の相対安定性を気相中、水溶液中で計算した結果を示した。水溶液中の計算では本手法による結果だけでなく、PCM 法による結果も示した。

CCSD(T) 法と本手法を組み合わせることで、実験値を良く再現することがわかった。発表では、構造変化や溶媒構造変化を示しながら、詳

細について議論する予定である。

【参考文献】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007).
2. D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.* **138**, 164109 (2013).
3. A.R.E. Carey, et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2285 (1993).

Table 1. Computational times required in LR-RISM-SEDD and RISM-SCF-SEDD (unit: second).

# of cores	LR-RISM-SEDD			RISM-SCF-SEDD		
	1	6	12	1	6	12
H ₂ O	32	22	22	193	193	194
H ₂ CO ₃	241	189	186	1880	1967	2003
PNA	2538	1895	1904	28194	28480	29049

Table 2. Relative free energies computed in gas and aqueous phases (unit: kcal/mol).

	gas phase		aqueous (PCM)		aqueous (this work)		exp.[3]
	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	MP2	B3LYP	CCSD(T)	
KH	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
MH	-0.2	8.7	-0.6	8.6	-5.5	1.3	1.4
EH	-2.7	2.6	0.0	4.2	1.1	3.8	2.7