

3次元溶媒和理論(MC-MOZ法)と量子化学の結合による 溶液内化学過程に対する新規方法論の開発

(原子力機構*, 京大院工**, 名大院理***)○城戸健太郎*, 笠原健人**, 横川大輔***, 佐藤啓文**

Development of a Hybrid Framework of Molecular Orbital Calculations and A Three-Dimensional Solvation Theory for Molecular Liquids (MC-MOZ method)

(JAEA*, Kyoto Univ.**, ITbM, Nagoya Univ.***) ○Kentaro Kido*, Kento Kasahara**,
Daisuke Yokogawa***, Hirofumi Sato**

【緒言】溶質は非常に多くの溶媒分子に取り囲まれており、水素結合の様な相互作用を通じて溶媒からしばしば大きな影響を受ける。この効果は溶液内化学過程を理解する上で重要な鍵の一つである。その分子論的モデルとして、QM/MM法の様なマルチフィジックス法が広範に用いられている。溶質を量子化学的に、溶媒を分子性液体の積分方程式理論(IET)によって表現する枠組みも、その手法の一つに位置づけられる。この理論は統計力学に立脚し、溶質周辺の溶媒を分布関数で表現する。この関数は積分方程式の解として与えられ、解法に係る計算コストは比較的低い。また、その分布関数の解析的な表式によって効率的に熱力学量を評価できる利点がある。

MC-MOZ法[1]は3D-RISM[2]と同様に、3次元で定式化されたIETの一つである。後者は格子グリッドを利用して空間を表現し、3次元FFTを利用して方程式を解く。一方で、MC-MOZ法では、溶質のサイトごとに割り当てられた溶媒の空間分布関数を球面調和関数によって展開するため、3次元FFTを必要としない。加えて、それらの関数は独立に計算できるため、極めて高い並列化効率を実現できる。本研究では溶媒の表現としてMC-MOZ法を採用し、溶質を量子化学的に記述した新たなハイブリッド型理論を提案する。

【方法】この新規理論では、溶質の自由エネルギーAは

$$A = \langle \Psi^{\text{solv}} | \hat{H} | \Psi^{\text{solv}} \rangle + k_B T \sum_s^{\text{solvent}} \rho_s \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} h_s(\mathbf{r})^2 - c_s(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} h_s(\mathbf{r}) c_s(\mathbf{r}) \right\}, \quad (1)$$

と定義される。ここで、 \hat{H} は標準的な孤立系のハミルトニアンであり、 Ψ^{solv} は溶媒和された波動関数に相当する。右辺第2項は過剰化学ポテンシャルであり、以下では $\Delta\mu$ と書かれる。 ρ_s は溶媒サイトsの数密度である。 $h_s(\mathbf{r})$ は全相関関数(溶媒の空間分布関数)、 $c_s(\mathbf{r})$ は直接相関関数をそれぞれ表し、これらはMC-MOZ方程式の解である。 Ψ^{solv} は(2)-(4)式を解くことで得られる。

$$(\hat{H} + \hat{H}^{\text{solv}}) \Psi^{\text{solv}} = E | \Psi^{\text{solv}} \rangle, \quad (2)$$

$$\langle \chi_\mu | \hat{H}^{\text{solv}} | \chi_\nu \rangle = - \sum_s^{\text{solvent}} \int d\mathbf{r} \rho_s q_s h_s(\mathbf{r}) a_{\mu\nu}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$a_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\chi_\mu(\mathbf{r}') \chi_\nu(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (4)$$

ここで q_s は溶媒サイトsの電荷を、 $\chi_\mu(\mathbf{r})$ は基底関数、Eはエネルギーをそれぞれ表す。 \hat{H}^{solv} は溶媒和を記述する一電子演算子である。 Ψ^{solv} や $h_s(\mathbf{r})$ 、 $c_s(\mathbf{r})$ はFig. 1に示すスキームによって、自己無撞着に決められる。このスキームは3D-RISMと量子化学を組み合わせた3D-RISM-SCF法[3]と同じである。

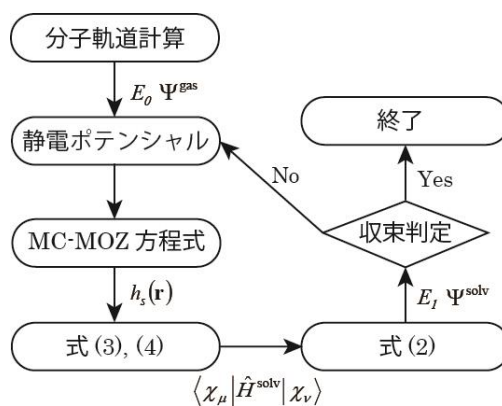


Fig. 1 新規枠組みの計算スキーム。

【結果と考察】本方法の有効性を確認するために、室温における水溶液内の水分子、ホルムアルデヒド分子、 S_N2 反応($Cl+CH_3Cl\rightarrow ClCH_3+Cl$)に適用した。これらの分子構造やポテンシャルパラメータは、比較のために文献[3](b)及び[4]と同一にしてある。溶媒に用いた水分子も同様である。MC-MOZ 方程式は HNC closure と組み合わせて解き、参照項は RISM 方程式から得た。動径方向のグリッド数は 512 であり、球面調和関数の展開次数 l は 14 である。

Table 1 は、CASSCF/DZV(d,p) レベルで得られた水分子(溶質)とホルムアルデヒド分子の溶媒和自由エネルギー(SFE)、 $\Delta\mu$ 、電子的再配置エネルギー(E^{reorg})、双極子モーメント(DM)を示している。

SFE は $\Delta\mu$ と E^{reorg} の和であり、 E^{reorg} は

$$E^{reorg} = \langle \Psi^{sol} | \hat{H} | \Psi^{sol} \rangle - \langle \Psi^{gas} | \hat{H} | \Psi^{gas} \rangle, \quad (5)$$

で与えられる。 Ψ^{gas} は孤立系の波動関数である。3D-RISM-SCF 法と連続誘電体法(PCM)による結果も同時に示した。水およびホルムアルデヒドに関して、本方法と 3D-RISM-SCF 法で得られた値は非常に良く一致した。これらの計算では、角度方向のグリッド数(AG)を 302 としたが、AG に対する依存性は 0.1kcal/mol 以下であり、無視できるほど小さかった。

Fig. 2 は Hartree-Fock/6-311G(d) レベルで得られた、気相中および水中の S_N2 反応のプロファイルである。よく知られているように、 $r = \pm 1.5 \text{ \AA}$ 付近の極小点はイオン-双極子複合体の形成によるものである。またイオンと CH_3Cl が無限遠にある始原系および生成系においては相対的に強い安定化を溶媒から受ける。このため水中で遷移状態のエネルギーが結果的に高くなる[4]。また、図から分かるように遷移状態近傍を除く領域では AG 依存性が見られる。これを定量化するために、AG=1202 の場合(赤い実線)を基準としてプロファイル間の絶対差を取り、 r に対して平均した。得られた値は、AG=302, 590, 770, 974 に対してそれぞれ kcal/mol 単位で 0.49, 0.16, 0.14, 0.11 であり、プロファイルは AG の増加に伴って徐々に収斂している。

今後は、原子力施設の事故時に係る溶液内反応や熱力学量の評価への応用を試みる予定である。

【参考文献】[1](a) D. Yokogawa, H. Sato, T. Imai, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **130**, 064111 (2009). (b) K. Kido, D. Yokogawa, H. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **531**, 223 (2012). [2] (a) D. Beglov, B. Roux, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7821 (1997). (b) A. Kovalenko, F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10095 (1999). [3] (a) H. Sato, A. Kovalenko, F. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9463 (2000). (b) N. Minezawa, S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **126**, 054511 (2007). [4] (a) H. Sato, S. Sakaki, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1629 (2004). (b) D. Casanova, S. Gusarov, A. Kovalenko, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.*, **3**, 458 (2007).

Table 1 水分子(溶質)とホルムアルデヒド分子に対するベンチマークの結果。エネルギーは kcal/mol、DM は Debye 単位。

	SFE	$\Delta\mu$	E^{reorg}	DM
water (solute)				
This work	-5.6	-7.6	2.0	2.63
3D-RISM-SCF[3](b)	-5.6	-7.6	2.0	2.63
PCM[3](b)	-3.9	-4.5	0.6	2.44
formaldehyde				
This work	4.5	3.7	0.8	3.02
This work (B3LYP)	4.6	3.7	0.9	3.04
3D-RISM-SCF[3](b)	1.9	0.1	1.8	3.27
PCM[3](b)	-2.3	-2.5	0.3	2.74

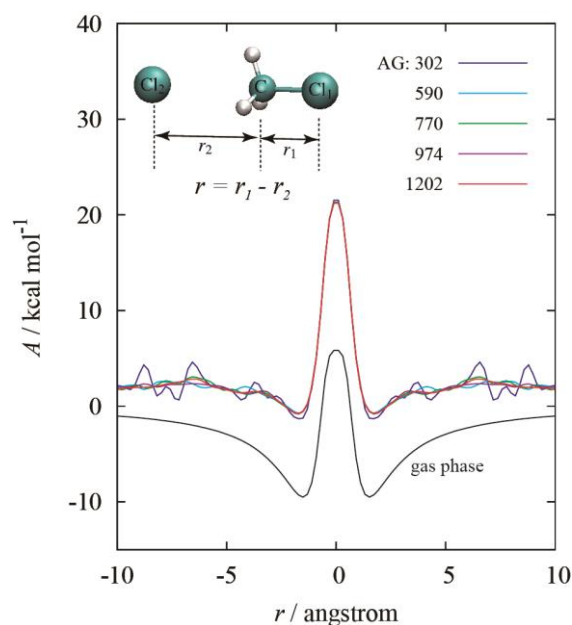


Fig. 2 S_N2 反応のプロファイルと AG 依存性。