

3E02

NOMO/Propagator 法によるプロトン結合エネルギーの算出

(早大先進理工¹, 早大理工研², JST-CREST³, 京大 ESICB⁴, コロンビア国立大学⁵)

塚本祐介¹, 五十幡康弘¹, Jonathan Romero⁵, Andres Reyes⁵, 中井浩巳^{1,2,3,4}

Calculation of proton binding energy using NOMO/Propagator method

(Waseda Univ.¹, Waseda Univ. RISE², JST-CREST³, ESICB⁴, National Univ. of Colombia⁵)

Yusuke Tsukamoto¹, Yasuhiro Ikabata¹, Jonathan Romero⁵, Andres Reyes⁵, Hiromi Nakai^{1,2,3,4}

【緒言】

プロトン結合エネルギーやプロトン親和力は、プロトン解離前後の全エネルギーの差として計算される。特にプロトン親和力は気相における酸・塩基の強さや反応性の指標であり、生体分子やタンパク質などにおいて、プロトンが関連する現象を解析する際にも有用な情報となる。しかし、多数の水素原子を含む生体分子などでは、それぞれのプロトンが解離した状態に対して全エネルギーを計算する必要があるため、膨大な計算が必要となる。本研究では、より効率的に系中のすべてのプロトン解離エネルギーを計算する手法を目指して、核・電子軌道(NOMO)法^[1]の拡張を試みた。NOMO 法では、Koopmans の定理に基づき、プロトンの軌道エネルギーがプロトン解離エネルギーに近似的に対応する。しかし、Koopmans の定理では実験値を再現することは困難であり、高精度化のためには多体効果と軌道緩和の効果を取り込む必要がある。本研究では、Green 関数法に基づく 2 次摂動型プロトン伝播(PP2)法^[2]を採用した。さらに大規模化のために、線形スケールリング法の一つである分割統治(DC)法^[3-5]と組み合わせた。

【NOMO/DC-PP2 法】

軌道エネルギーに相関と緩和の効果を取り込むために、Dyson 方程式を考える。Dyson 方程式によって表される Green 関数が極を持つ条件を求めると次の式が得られる。

$$\omega_p = \varepsilon_p + \sum_{PP}^{pe}(\omega_p) + \sum_{PP}^{pn}(\omega_p) \quad (1)$$

ω_p はプロトン解離エネルギーに対応する値で、 ε_p はプロトンの軌道エネルギーである。 $\sum_{PP}^{pe}(\omega_p)$ 及び $\sum_{PP}^{pn}(\omega_p)$ は自己エネルギーと呼ばれ、エネルギーに依存した有効ポテンシャルである。 $\sum_{PP}^{pe}(\omega_p)$ はプロトン-電子、 $\sum_{PP}^{pn}(\omega_p)$ はプロトン-他の原子核間の効果をそれぞれ表している。この計算手法のボトルネックは自己エネルギーの計算である。本研究ではこの問題を解決するために、自己エネルギーの計算に DC 法を適用した。

$$\sum_{PP}^{pe(2)}(\omega_p^{DC}) = \sum_{a \in L(\alpha)}^{N_e^{vir}} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{occ}} \frac{\left| \langle I^P a^\alpha | I^P i^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_a^\alpha - \varepsilon_i^P - \varepsilon_i^\alpha} + \sum_{a \in L(\alpha)}^{N_e^{vir}} \sum_{i \in L(\alpha)}^{N_e^{occ}} \sum_{A \in P}^{N_e^{vir}} \frac{\left| \langle I^P i^\alpha | A^P a^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_i^\alpha - \varepsilon_A^P - \varepsilon_A^\alpha} \quad (2)$$

$$\sum_{PP}^{pn(2)}(\omega_p^{DC}) = \sum_{A \in L(\alpha)}^{N_n^{vir}} \sum_{J \in L(\alpha)}^{N_n^{occ}} \frac{\left| \langle I^P A^\alpha | I^P J^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_A^\alpha - \varepsilon_J^P - \varepsilon_J^\alpha} + \sum_{A \in L(\alpha)}^{N_n^{vir}} \sum_{B \in P}^{N_n^{vir}} \sum_{J \in L(\alpha)}^{N_n^{occ}} \frac{\left| \langle I^P A^\alpha | B^P J^\alpha \rangle \right|^2}{\omega_p^{DC} + \varepsilon_J^\alpha - \varepsilon_A^\alpha - \varepsilon_B^P} \quad (3)$$

ここで P は注目しているプロトンを表す。また、 I, J はプロトンの占有軌道、 A, B はそれらの仮想軌道を表す。 i, j および a, b は同様に電子の占有軌道、仮想軌道に対応する。また $L(\alpha)$ は注目するプロトンを含む局在化領域である。式(2), (3)に示したように、自己エネルギーは MO 積分を

含む。そこで、DC法と同様に部分系 α に分割した Fock 行列から局所的な MO 係数行列を求め、MO 変換することによって計算コストを大幅に減らすことができる。このとき、プロトンの軌道は NOMO 法の独立粒子近似に基づき、すでにブロック対角化されているため、プロトンの部分に関しては通常の電子状態に対する DC 法のように Fock 行列を分割する必要はない。自己エネルギーの表式に ω_p が含まれているので、式(1)は Newton-Raphson 法などの反復解法によって解く。本研究では、NOMO/PP2 法および NOMO/DC-PP2 法を GAMESS に実装した。ただし、プロトン-プロトン間の効果は小さいため、今回は考慮していない。

【数値検証】

Table 1 に NOMO/PP2 法の数値検証の結果を示す。比較として、Koopmans の定理による NOMO/KT 法の結果、原子核と点電荷として扱う通常の MO/HF 法及び MO/MP2 法の結果、そして、実験値を示す。NOMO 法ではプロトンのみを量子的に扱い、(5s5p5d)原始基底関数を用いている。MO 法ではゼロ点補正を考慮している。

Table 1. Proton binding energies in small molecules (eV).^a

	NOMO/KT		NOMO/PP2		MO/HF		MO/MP2		Exptl.
HF	22.83	(6.77)	15.96	(-0.10)	16.36	(0.30)	15.94	(-0.12)	16.06 ^b
HCl	23.31	(8.89)	14.12	(-0.30)	14.38	(-0.04)	14.35	(-0.07)	14.42 ^c
H ₂ S	25.28	(10.10)	15.64	(0.46)	15.25	(0.07)	15.36	(0.18)	15.18 ^d
HCN	23.77	(8.61)	15.09	(-0.07)	15.12	(-0.04)	15.11	(-0.05)	15.16 ^e

^a Electronic basis set: aug-cc-pVQZ, Nuclear basis set: even-tempered (5s5p5d)

^b Ref. [6], ^c Ref. [7], ^d Ref. [8], ^e Ref. [9].

NOMO/KT 法では実験値からの誤差が非常に大きいですが、NOMO/PP2 法によって軌道緩和および多体効果を考慮することで大幅に改善できる。通常の MO 法と比較しても同程度の誤差である。

Table 2 に NOMO/PP2 法と NOMO/DC-PP2 法の計算コストの比較を示す。いずれの場合も DC 法の適用により計算コストとメモリを大幅に削減されている。また、NOMO/PP2 法からの平均絶対誤差も 0.005eV であった。このように NOMO/DC-PP2 法は、生体分子などの大規模系におけるプロトン親和力を効果的に計算できる新しい方法であることが示された。

Table 2. CPU times and memory sizes for NOMO/PP2 and NOMO/DC-PP2 calculations.

		CPU time (s)	Memory (M Byte)
(HF) ₂₀ ^a	NOMO/PP2	12.5	583.9
	NOMO/DC-PP2 (4 Å)	1.4	11.1
(Gly) ₁₀ ^a	NOMO/PP2	114.8	3481.4
	NOMO/DC-PP2 (6 Å)	29.8	31.7
C ₃₀ H ₃₂ ^b	NOMO/PP2	133.6	6825.0
	NOMO/DC-PP2 (4 Å)	33.0	41.6

^a Electronic basis set: 6-31G, Nuclear basis set: even-tempered (3s3p3d),

^b Electronic basis set: 6-31G(d,p), Nuclear basis set: even-tempered (3s3p3d).

- [1] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 511 (2002).
- [2] M. Díaz-Tinoco, J. Romero, J. V. Ortiz, A. Reyes, and R. Flores-Moreno, *J. Chem. Phys.* **138**, 194108 (2013).
- [3] M. Kobayashi, Y. Imamura, and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **127**, 074103 (2007).
- [4] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044103 (2008).
- [5] M. Kobayashi and H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 114108 (2009).
- [6] Q. Hu and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **124**, 074311 (2006).
- [7] Q. Hu, T. Melville, and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **119**, 8938 (2003).
- [8] R. Shiell, X. Hu, Q. Hu, J. Hepburn, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4339 (2000).
- [9] Q. Hu, Q. Zhang, and J. Hepburn, *J. Chem. Phys.* **124**, 074310 (2006).