

非経験的手法に基づく交換反発ポテンシャルの開発

(名大 WPI-ITbM) 横川大輔

Development of exchange repulsive potential on the basis of ab initio approach

(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。そのような計算のほとんどは、着目する中心部分を量子化学計算で、周りの環境を古典的な手法で扱うようなハイブリッド法である。これらは、全分子を量子化学的手法で取り扱う必要がなく、溶媒分子を含めた非常に多くの分子を取り扱うことができることから、非常に多くの溶液内量子化学計算で用いられている。

そのようなハイブリッド法の精度を大きく左右するものが分子間ポテンシャルである。最も良く用いられているポテンシャルは静電項、反発項、分散項などの幾つかの項から成っており、それらは経験的もしくは非経験的に決定されている。静電項についてはこれまでに多くの検討がなされ、様々な計算プログラムを用いて決定することが出来ている。しかしその一方で、反発項についてはほとんど検討されておらず、多くの場合 Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルが用いられている。

LJ ポテンシャルは様々な原子種に対して経験的にパラメータを決定し、それらの組み合わせで分子間の相互作用を記述する。この手法は簡便で多くの系に適用されてきた一方で、パラメータが経験的に決められているが故に、電子状態に応じたポテンシャルになっていない。そのため、化学反応のように電子状態が大きく変化するような場合、適切なパラメータを準備することが困難であった。そこで、本研究ではこのような問題を克服するために、電子状態に応じて変化する交換反発ポテンシャルの開発を行った。

【方法】分子間摂動法(IMPT)に基づく交換反発エネルギー(E^{ER})は次のように 6 つの項の和で近似できる[1]。

$$E^{\text{ER}} = -\frac{1}{2}E^{[1]} + \frac{1}{2}E^{[2]} + \frac{1}{2}E^{[3]} - \frac{1}{4}E^{[4]} - \frac{1}{8}E^{[5]} + \frac{1}{2}E^{[6]}$$

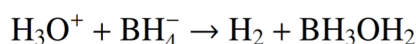
本研究では電子密度を Gauss 型の等方的な補助関数で展開することにより、各項を原子間距離にのみ依存する関数 E_{IJ} で近似した[2,3,4]。

$$E^{\text{ER}} \sim \sum_I^{N_A} \sum_J^{N_B} \left[-\frac{1}{2}E_{IJ}^{[1]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[2]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[3]} - \frac{1}{4}E_{IJ}^{[4]} - \frac{1}{8}E_{IJ}^{[5]} + \frac{1}{2}E_{IJ}^{[6]} \right]$$

ここで、 N_A , N_B は分子 A, B を構成する原子数である。各項 E_{IJ} は量子化学計算で算出した分

子 A, B の電子密度を基に算出した。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】本研究で開発したポテンシャルの有効性を示すために、次に示す水溶液中での化学反応に着目し、反応に伴う交換反発ポテンシャル変化を求めた。



本反応では、オキソニウムイオンのプロトンと水素化ホウ素イオンのヒドリドが反応し水素分子が生成される。この反応の進行度を表すために固有反応経路(IRC)に基づき解析を進めた。Fig. 1 に幾つかの IRC 座標(S)における構造を示した。以下では、Fig. 1 中の H_b と溶媒水分子の酸素原子(Ow)に着目して議論を行う。

反応の変化に伴う交換反発ポテンシャルの変化を議論するために、原子間の有効距離 $R5$ を次式により定義した。

$$E_{IJ}(R5) = 5.0 \text{ kcal/mol}$$

ここで E_{IJ} は交換反発エネルギーであり、 $R5$ の大きさで、着目する原子間の交換反発の強さを議論できる。Fig. 2(a) に反応に伴う $\text{H}_b\text{-Ow}$ 間の $R5$ の変化を示した。比較として、LJ ポテンシャルより求めた $R5$ についても示している。反応前と反応後の H_b はそれぞれプロトン、水素原子であり、このときの我々の手法で決定した $R5$ は、LJ ポテンシャルで求めたものとよく一致した。一方で、遷移

状態に近い $S=33.4$ 付近では、 $R5$ が大きく変動していることがわかる。この原因を調べるために H_b の有効原子半径を電子密度より算出したところ、Fig2(b) のように $S=33.4$ 付近で大きく変動していることが分かった。この有効原子半径と $R5$ が良い相関を示していることから、 $\text{H}_b\text{-Ow}$ 間の交換ポテンシャルは H_b 上の電子の増加に伴い変化することがわかった。このような交換反発の変化は、LJ ポテンシャルのような経験的ポテンシャルでは議論できない点である。発表では計算手法も含めて詳細に報告する予定である。

【参考文献】

1. N. Murrell and G. Shaw, *J. Chem. Phys.* **46**, 1768 (1967).
2. D. Yokogawa, *Chem. Phys. Lett.* **515**, 179 (2011).
3. D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.* **137**, 204101 (2012).
4. D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.* **142**, 164109 (2015).

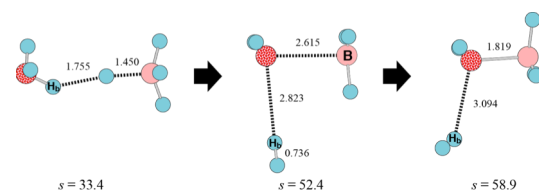


Fig. 1. Geometries at $S = 33.4$, 52.4 , and $58.9 \text{ amu}^{1/2} \text{ bohr}$.

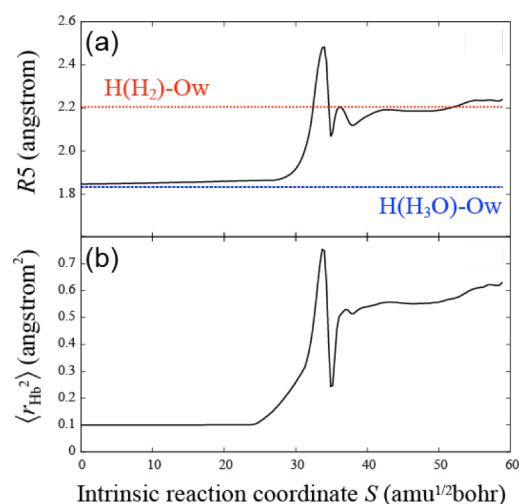


Fig. 2. (a) Radius $R5$ about $\text{H}_b\text{-Ow}$ and (b) distribution $\langle r_{\text{H}_b}^2 \rangle$.