

2P132

開殻分子に対する半経験的分子軌道法の評価と改善

(広島市大院・情¹, 阪大院基礎工²)

○齋藤徹¹, 北河康隆², 鷹野優¹

Assessment and modification of semi-empirical molecular orbital theory for open-shell systems

(Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University,¹ Graduate School of
Engineering Science, Osaka University²)

○Toru Saito¹, Yasutaka Kitagawa², Yu Takano¹

【序】

軌道が(擬)縮退した開殻電子状態を持つ分子(開殻分子)の計算には、スピン非制限密度汎関数理論(UDFT)が計算精度と計算コストのバランスの良さから広く用いられており、QM/MM法による金属酵素をはじめとする触媒の反応機構の研究も盛んである。反応基質の取り込みから放出までの反応の時間変化を追跡するためには、QM/MM-MD法が必須となるが、DFTの計算量の多さから長時間のシミュレーションは実質計算不可能である。開殻分子を対象とする場合はDFT計算を既存の半経験的分子軌道計算で代用することが多々見られるが、開殻分子の場合は注意が必要である。既存の半経験的分子軌道法が開殻電子状態を正しく記述することを目的として設計されてこなかったためである。

【研究目的・計算】

我々は既存の半経験的分子軌道法のパラメータを再設計することにより開殻分子の計算にも適用可能にすることを目的としているが、本研究ではその第一段階として基本となる4つの元素(H, C, N, O)のみの最適化を行った。具体的には、遷移金属元素を含む70種の元素のパラメータが最適化されているPM6 [1]に着目し、H, C, N, Oの電子構造に関するパラメータ(U , β , ζ)及び分子構造に関するパラメータ(diatom core-core parameters)(合計43個)を最適化した。主にメチレンやベンザインといったベンチマーク計算に頻用されるビラジカル種[2]及び開殻分子の構造、一重項-三重項エネルギー差からなるトレーニングセットをパラメータの再設計に使用した。また、通常分子の計算に対する精度を維持するためにGrimmeらによって提案されたGMTKN30データベース[3]のうち、半経験的分子軌道法の手法間(AM1, PM3, PM6)で特に大きな差の見られる5つのサブセット(MB08-165, W4-08, BSR36, G2RC, WATER27)もトレーニングセットに加えた。参照値はUB3LYP/6-31G*レベルで求め、計算にはGaussian 09を使用した。通常PM6と区別するために本研究でパラメータセットを修正したものを以下

rPM6 とする。

【結果・考察】

図1に示すように、得られた rPM6 は GMTKN30 データセットに関して従来の PM6 を改善することがわかる。この要因としては、PM6 が非常に大きな平均絶対誤差(124.4 kcal/mol)を与える M08-165 をトレーニングセットに加えたことが挙げられる。同時に、トレーニングセットには加えていない多くのサブセットに対しても精度を損なわないことが示された。

また、実在系への応用として図2に示すようなピラジカル種[4]を計算したところ、開殻一重項(BS)及び三重項(T)状態ともにスピン分極(スピン混入)が大きく抑えられた波動関数が得られた。その結果、BS 状態を基準とした T 状態及び閉殻一重項(CS)のエネルギー

差も既存の計算(UAM1, UPM3, UPM6)から大きな改善が見られ、UDFT 計算の結果をよく再現した。計算の詳細や他の開殻分子の計算結果は当日発表する。

【参考文献】

- [1] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* 13, 1173 (2007).
- [2] 例えば A. Perera et al. *Theor. Chem. Acc.* 133, 1514 (2014).
- [3] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 6, 107 (2010); L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* 7, 291 (2010);
- [4] Z. Sun et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 11896 (2011).

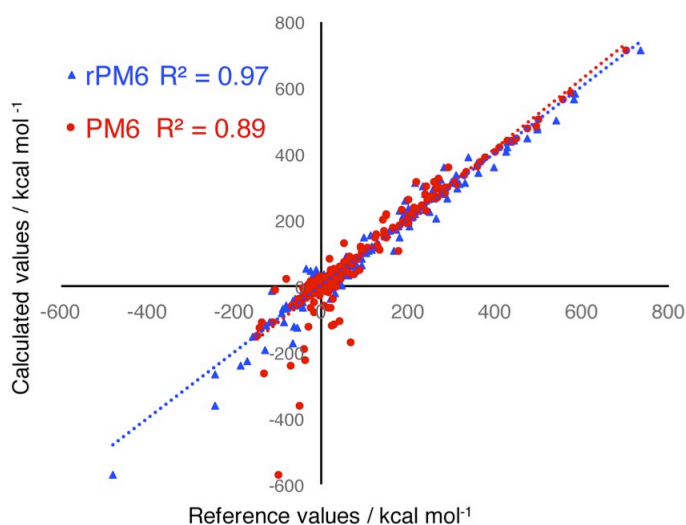


図1 GMTKN30 データベースに対する PM6 と rPM6 の計算誤差の比較

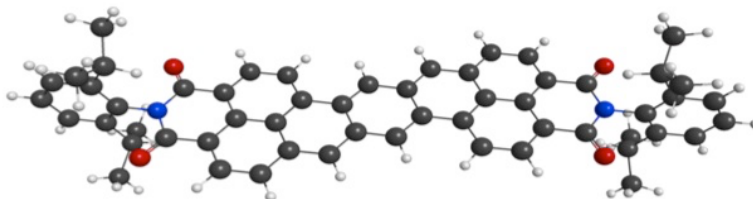


図2 heptazethrenebis(dicarboximide)