

線形応答近似を用いて3次元溶媒和理論(MC-MOZ法)とMO法を 非反復に結合する方法の開発

(原子力機構) 城戸健太郎

Development of a non-iterative combination of MC-MOZ method and MO theory using linear response approximation

(Japan Atomic Energy Agency) Kentaro Kido

【緒言】QM/MM型の溶液内モデルを採用し、自由エネルギーなどの熱力学量に基づきながら化学的挙動を記述することは依然として容易でなく、溶媒の分子論的描像を保持し、尚かつコストの低い枠組みを構築する努力が続けられている。これを実現する有望な方法の一つは、多数の分子から成る溶媒を平均場として取り扱うことであるが、MO計算と溶媒が作る平均場との間で溶媒の応答関数が自己無撞着になるまで計算を反復しなければならない。これが計算時間を増大させる要因になっている。

一次元の溶媒和理論とMO計算を結合したRISM-SCF-SEDD法[1]では、QM領域に及ぼす溶媒の応答を線形と仮定し、繰り返し計算を経由せずにFock演算子の溶媒和項を評価する方法が考案され、その仮定が良好に成立することが示されている[2]。本研究では、3次元溶媒和理論とMO計算の組み合わせ(MC-MOZ-SCF法[3])を用いて、その枠組みを3次元に拡張するとともに、複雑な3次元溶媒和においてその線形応答近似(LRA)がどの程度成立するかについても議論する。

【方法】MC-MOZ-SCF法では、反復計算によってFock行列の溶媒和部分 $F_{\mu\nu}^{\text{solv}}$ を評価している。 $F_{\mu\nu}^{\text{solv}}$ は溶媒によって誘起される電子分極を表し、

$$F_{\mu\nu}^{\text{solv}} = \sum_s^{\text{solvent}} \rho_s \int d\mathbf{r} g_s(\mathbf{r}) \frac{\partial u_s^{\text{ESP}}(\mathbf{r})}{\partial D_{\mu\nu}} \quad (1)$$

と与えられる。 s は溶媒のサイト、 ρ_s は数密度、 $g_s(\mathbf{r})$ は3次元の溶媒和構造、 $D_{\mu\nu}$ は密度行列の要素、 $u_s^{\text{ESP}}(\mathbf{r})$ は静電ポテンシャル(ESP)をそれぞれ表す。ここで、 $g_s(\mathbf{r})$ を0次の項 $g_s^{0\text{th}}$ の周りで $D_{\mu\nu}$ に関して展開し、一次の項まで取って $F_{\mu\nu}^{\text{solv-LR}}$ とすると

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\text{solv-LR}} &= \sum_s^{\text{solvent}} \rho_s \int d\mathbf{r} g_s^{0\text{th}} \frac{\partial u_s^{\text{ESP}}(\mathbf{r})}{\partial D_{\mu\nu}} + \sum_s^{\text{solvent}} \rho_s \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial g_s}{\partial D_{\mu\nu}} \right)^{0\text{th}} \delta D_{\mu\nu} \right\} \frac{\partial u_s^{\text{ESP}}(\mathbf{r})}{\partial D_{\mu\nu}} \\ &= F_{\mu\nu}^{0\text{th}} + \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial F_{\mu\nu}^{\text{solv}}}{\partial D_{\mu\nu}} \right)^{0\text{th}} \delta D_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2)$$

である。 $\delta D_{\mu\nu}$ は $D_{\mu\nu} - D_{\mu\nu}^{0\text{th}}$ を表す。右辺第2項の $\delta D_{\mu\nu}$ の係数は、MC-MOZ方程式とClosure関係式をそれぞれ $D_{\mu\nu}$ で微分した後でそれらを連立すると得られる。以上により、 $F_{\mu\nu}^{\text{solv-LR}}$ の計算が反復せずに可能になる。すべての計算は本方法が組み込まれたGAMESSプログラムによって行われた。MO計算のレベルはB3LYP/DZV(d,p)である。MC-MOZの参照項は0とし、HNC closureと組み合わせて解いた。

【結果と考察】 本方法の有効性を検証するために、室温の水溶液内の 32 分子 [4] について溶媒和自由エネルギー (SFE) を MC-MOZ-SCF 法と比較した。SFE は過剰化学ポテンシャルと電子の再配置エネルギー (E^{reorg}) の和である。孤立系 (Type A)、PCM 法 (Type B)、LR-RISM-SEDD 法の 0 次項 (文献 [2] の $V_i^{(0)}$, Type C) の 3 種類を用いて得た ESP によって、参照する波動関数の影響を検討した。Fig. 1 に示すように MC-MOZ-SCF に対する誤差はすべて正に分布し、 E^{reorg} が大きくなるにつれて Type C (赤), B (青), A (黒) の順に大きくなる傾向がある。平均 2 乗誤差はそれぞれ 0.3kcal/mol (Type C), 0.4kcal/mol (Type B), 0.7kcal/mol (Type A) であった。MC-MOZ-SCF による SFE を孤立系の波動関数を参照とした LRA によって精度良く再現することは難しく、Type B, C の様な溶媒和の影響を含む波動関数を用意する必要がある。

本方法と MC-MOZ-SCF によって得られた水分子 (溶質) の動径分布関数 (RDF) が Fig. 2 に示されている。どの Type も MC-MOZ-SCF とよく一致しているが、SFE は MC-MOZ-SCF では -4.6kcal/mol である一方、本方法では Type A, B, C に対してそれぞれ -4.0kcal/mol, -4.3kcal/mol, -4.5kcal/mol である。Fig. 1 と同様に、2 Å 付近にある水素結合のピークは Type A, B, C の順に MC-MOZ-SCF との違いが小さくなる傾向にあり、SFE を再現するために水素結合による安定化の寄与が大きいことを示している。

ベンゼンと水分子 (溶質) に対する本方法 (Type C) と MC-MOZ-SCF の計算時間が Table 1 に示されている。計算時間は LRA の導入によって水分子では半分以下に、ベンゼンでは 6 分の 1 程度にそれぞれ短縮される。

【参考文献】

- [1] D. Yokogawa, H. Sato, S. Sakaki, *J. Chem. Phys.*, **126**, 244504 (2007).
 [2] D. Yokogawa, *J. Chem. Phys.*, **138**, 164109 (2013).
 [3] K. Kido, K. Kasahara, D. Yokogawa, H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **143**, 014103 (2015).
 [4] K. Kido, D. Yokogawa, H. Sato, *J. Chem. Phys.*, **137**, 024106 (2012).

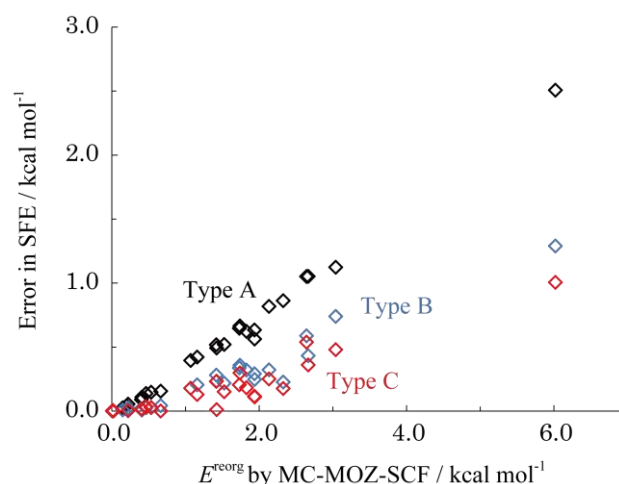


Fig.1 Error in SFE computed by the present method with Types A, B and C.

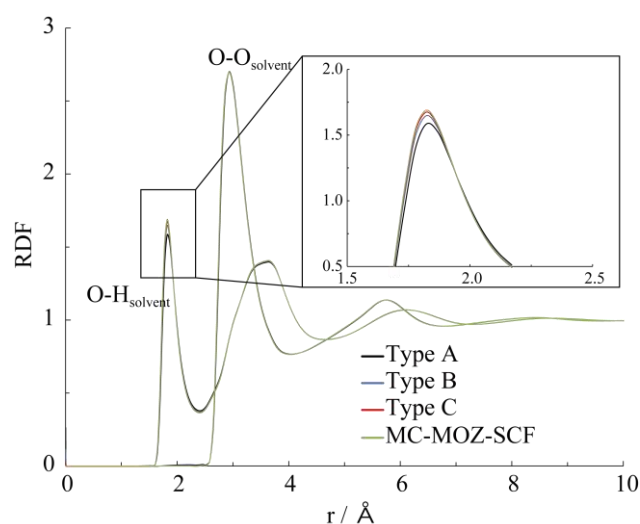


Fig.2 RDFs around water (solute) computed by the present method (Types A, B, and C) and MC-MOZ-SCF.

Table 1 Computational time of benzene and water molecules by the present method with Type C and MC-MOZ-SCF (unit: second).

	water		benzene	
	3CPUs	6CPUs	3CPUs	6CPUs
this work	71	77	1233	640
MC-MOZ-SCF	146	159	8204	3653