

## 剛体近似を用いた調和溶媒和モデル (HSM) 法の開発

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>新日鐵住金先端研, <sup>3</sup>早大理工研, <sup>4</sup>JST-CREST, <sup>5</sup>京大ESICB  
○樽見望都<sup>1,2</sup>, 中井浩巳<sup>1,3,4,5</sup>

### Development of Harmonic Solvation Model Method in Rigid Body Approximation

○Moto Tarumi<sup>1,2</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,3,4,5</sup>

<sup>1</sup> School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, Japan

<sup>2</sup> Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Japan

<sup>3</sup> Research Institute of Science and Engineering, Waseda University, Japan

<sup>4</sup> CREST, Japan Science and Technology Agency, Japan

<sup>5</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Free energy calculations in solution are crucial to determine the thermodynamic and kinetic properties such as temperature-dependent reaction energies and reaction barriers. Although standard quantum chemical programs like GAMESS provide such a functionality, the theoretical background partially adopts the ideal gas model. The authors' group has pointed out remarkable overestimation of rotational and translational entropies using the standard technique and proposed an alternative called harmonic solvation model (HSM). The HSM involves the explicit interaction between solute and cavity of polarizable continuum model (PCM) in the frequency calculations. At present, the implementation of HSM adopts the numerical Hessian based on the analytical gradients. Thus, the feasible size for the HSM computation is limited to small systems. The present study proposes an approximate treatment of HSM treating the solute as a rigid body. The formulation, implementation, and illustrative applications are given.

**【序】** 溶液中の反応は、溶質のみならず周囲に存在する溶媒によって、反応性が大きく変化する。しかし、第一原理的に取り扱える原子数は計算コストにより大きく制限を受けるため、溶媒の適切なモデル化が反応性の予測には重要となる。溶液中における分子の並進と回転は、溶媒との相互作用によりゆるく拘束されている。調和溶媒和モデル(HSM)法では、分極連続体モデル(PCM)で記述されている溶媒との相互作用を調和振動子で近似することにより式(1)を用いて、並進と回転のエントロピー項  $S_{\text{trans+rot}}$  を算出しており、沸点<sup>[1]</sup>、生成エンタルピー<sup>[2]</sup>、標準水素電極<sup>[3]</sup>、溶解度<sup>[4]</sup>の評価で、理想気体モデル(IGM)法の結果を大きく改善できることが明らかにされている。

$$S_{\text{trans+rot}} = N_A k_B \sum_{i \in \text{trans+rot}} \left[ \frac{h\nu_i}{k_B T} \cdot \frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} - \ln \{1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)\} \right] \quad (1)$$

ここで、 $N_A$ 、 $k_B$ 、 $h$  はアボガドロ数、ボルツマン定数、プランク定数であり、 $T$  が温度、 $\nu_i$  が並進と回転の振動数である。既存の HSM 法では、並進と回転の振動数  $\nu_i$  は分子内部の振動と同時に計算し、かつ、計算コストが嵩む数値微分法によって算出されていた。本研究では、分子を剛体として近似、すなわち、分子内部の振動を無視することにより、簡便にエントロピーを算出できる剛体型 HSM (RB-HSM)法を開発し、計算コストの削減に成功した。さらに「沸点における蒸発エンタルピー  $\Delta S_{\text{val}}$  は分子種によらず、ほぼ一定となる」という Trouton の規則<sup>[5]</sup>とその例外について、本手法を用いて再現できるかを検証した。

**【理論】** 並進と回転の振動数  $\nu_i$  のみを算出するため、非直線分子では並進と回転に対応した 6 次元のみの Hessian を構築する。その固有値から、並進と回転に対応する 6 つの振動数  $\nu_i$  を得られる。ここで、回転については、回転軸ごとに回転半径上の円運動として考慮する。これは、並進と回転で、変位の割合を統一するために行っており、回転の変位量  $\Delta\theta$  と回転半径の積が並進の変位  $\Delta r$  に相当する。Hessian の構築に際し、勾配は解析的に求め、二階微分を数値的に算出している。RB-HSM 法では原子数  $N$  によらず、12 構造で勾配を計算すればよく、 $6N$  構造での勾配計算が必要な HSM 法よりも計算コストが削減できる。また、 $\Delta S_{\text{val}}$  については、気体(gas)と液体(liq)の電子(elec)、並進(trans)、回転(rot)、振動(vib)を用いて式(2a)となるが、一重項分子では  $S_{\text{elec}}$  は無視でき、気体と液体で  $S_{\text{vib}}$  が変わらないと仮定すると式(2b)に近似でき、分子内振動の振動数を算出せずに、 $\Delta S_{\text{val}}$  を算出できる。

$$\Delta S_{\text{val}} = S^{\text{gas}} - S^{\text{liq}} = (S_{\text{elec}}^{\text{gas}} + S_{\text{trans}}^{\text{gas}} + S_{\text{rot}}^{\text{gas}} + S_{\text{vib}}^{\text{gas}}) - (S_{\text{elec}}^{\text{liq}} + S_{\text{trans}}^{\text{liq}} + S_{\text{rot}}^{\text{liq}} + S_{\text{vib}}^{\text{liq}}) \quad (2a)$$

$$\approx (S_{\text{trans}}^{\text{gas}} + S_{\text{rot}}^{\text{gas}}) - (S_{\text{trans}}^{\text{liq}} + S_{\text{rot}}^{\text{liq}}) \quad (2b)$$

**【水分子での検証】** 水溶媒中の水分子で計算した結果を Table 1 に示す。RB-HSM 法により、HSM 法と数十  $\text{cm}^{-1}$  程度の差で、並進、回転の振動数が得られることが分かった。特にエントロピーへの寄与が大きい並進の振動数を良く再現できていることから、並進と回転のエントロピーについては、3 J/mol/K 程度の差で求められている。

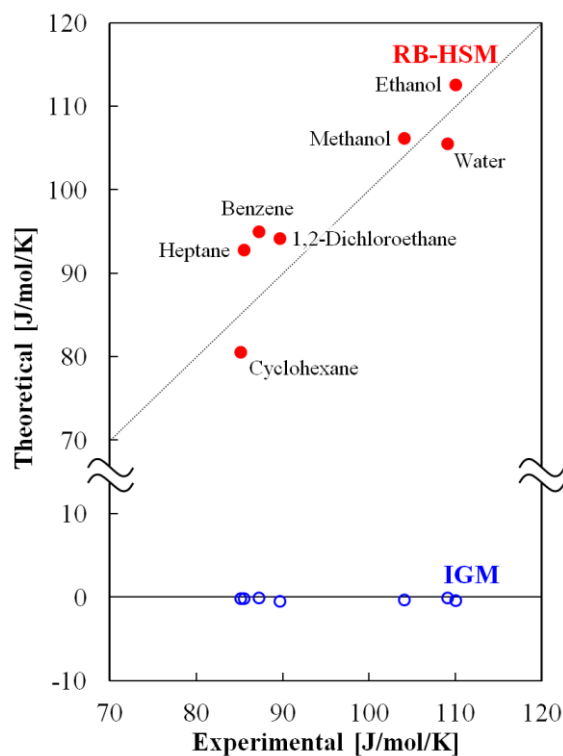
**Table 1.** Translational and rotational frequencies and entropies of a water molecule in water under 298.15 K and 1 atm conditions at the MP2/cc-pVTZ level, using IGM/CPCM, HSM/CPCM, and RB-HSM/CPCM.

	Frequency [ $\text{cm}^{-1}$ ]						Entropy [J/mol/K]	
	Translation			Rotation			$S_{\text{trans+rot}}$	$S_{\text{vib}}$
IGM	—	—	—	—	—	—	194.393	0.030
HSM	67.75	70.73	71.57	195.51	211.96	220.27	77.901	0.027
RB-HSM	65.89	69.72	70.80	178.98	182.52	192.02	81.231	—

**【沸点における蒸発エントロピー】** Trouton の規則では、分子種によらず沸点における  $\Delta S_{\text{val}}$  がおよそ 85 J/mol/K になると言われているが、水などでは液体で水素結合などによる組織化が生じるために、Trouton の規則から外れた  $\Delta S_{\text{val}}$  を持つ<sup>[5]</sup>。Trouton の規則に従わないものも含めた 7 種類の化合物について、沸点における  $\Delta S_{\text{val}}$  を式(2a)により算出し、実験値<sup>[5,6]</sup>と比較した結果を Fig. 1 に示す。一般的に利用される IGM 法では表現できない実験値の傾向を RB-HSM 法により再現できていることが分かり、溶液のエントロピー算出に有用であることが示唆された。

### 【参考文献】

- [1] H. Nakai, A. Ishikawa, *J. Chem. Phys.*, **141**, 174106 (2014). [2] A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **624**, 6 (2015). [3] A. Ishikawa, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **650**, 159 (2016). [4] A. Ishikawa, M. Kamata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **655**, 103 (2016). [5] P. W. Atkins, “アトキンス物理化学 第6版”, 東京化学同人 (2001). [6] V. Majer, V. Svodoba, “Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation”, Blackwell Scientific Publications (1985).



**Fig. 1.** Comparison of experimental and theoretical (IGM and RB-HSM) entropies of vaporization  $\Delta S_{\text{val}}$  at boiling points.