

3次元RISM方程式を用いた溶液内の電子状態計算： 計算手法の改良と構造最適化

(京大院・理) ○嶺澤 範行, 加藤 重樹

RISM-SCF法は、溶質の電子状態計算とRISM積分方程式による溶媒和構造の計算を組み合わせた方法論であり、これまで溶液内における様々な分子の電子状態について適用されてきた。しかしRISM理論では、溶質の各原子のまわりで方向について平均化してしまうため、非共有電子対やそれに由来する水素結合などの方向依存性の効果が十分取り込まれていない。この問題点を改善するために、溶質分子のまわりでの溶媒の分布に角度依存性をもたせた3次元RISM(3D-RISM)方程式が提案されている。この方法を用いることで、これまでよりも溶質の溶媒和構造を詳細に議論することが可能となった。次のステップとして、3D-RISM方程式と溶質の電子状態計算を組み合わせた3D-RISM-SCF法が開発されてきた[1]。ところが、3D-RISM方程式では3次元空間上における N^3 (例えば $N=128$)個の点を扱わなければならない。特に溶質の電子状態を考慮した場合、溶質-溶媒間の相互作用の計算が非常に困難となる。例えば、空間上の静電ポテンシャルを評価する場合、分子の電荷密度から直接計算する方法は、小さな分子に対してだけしか適用されていない。あるいは、近似的な取り扱いとして、従来のRISM-SCF法のように部分電荷を決定して、その重ね合わせで3次元空間上のポテンシャルを求めている。しかしこの近似では、非共有電子対に由来するような方向依存性が取り込まれていない。

今回の目的は、(1)3D-RISM-SCF法における各ステップの計算手法を改良し、計算コストを減らすことである。すなわち、上に述べたような近似を用いずに、比較的大きな系(例えば基底関数で200程度を 128^3 個の点で扱う)に対しても直接適用できるようにする。そのために、以下の点について改良を試みた。

a) 3D-RISM方程式を解くためのアルゴリズムの開発

これまでもいくつかの方法が提案されているが、我々は従来のNewton-Raphson法とPicard法を組み合わせた手法[2, 3]を3D-RISM方程式のために拡張した。その結果、収束性を改善することができた。

b) 溶質-溶媒間の静電相互作用計算の高速化

逆格子空間と高速フーリエ変換(FFT)を用いることで、溶質がつくる3次元空間上の N^3 個の点におけるポテンシャル(溶質→溶媒)、あるいは N^3 個の点で代表される溶媒の電荷分布が溶質にかける静電ポテンシャルおよび solvated Fock 演算子を構成する行列要素(溶媒→溶質)を効率的に計算できるようにした。その結果、計算コストを劇的に減少させることに成功した。

このような改良を加えることで、3D-RISM-SCFサイクルを効率的に動かすことができる。その結果、溶質の電子状態を考慮した自由エネルギーが決定される。従来のRISM-SCF法と同様に、ヘルムホルツ自由エネルギーに対して変分原理が成立するため、(2)解析的な自由エネルギー微分が導出される。そのため、構造最適化を行うことが可能である。いくつかの溶質-溶媒系に対して、この改良された3D-RISM-SCF法を適用してみた。

詳細は当日発表する予定である。

参考文献

1. H. Sato, A. Kovalenko, and F. Hirata, J. Chem. Phys. **112**, 9463 (2000)
2. M. Kinoshita, Y. Okamoto, and F. Hirata, J. Comput. Chem. **18**, 1320 (1997)
3. G. P. Morriss and D. MacGowan, Mol. Phys. **58**, 745 (1986)