

## RISM 法におけるアルゴリズムの改良

(京大院工) ○横川大輔, 佐藤啓文, 榎 茂好

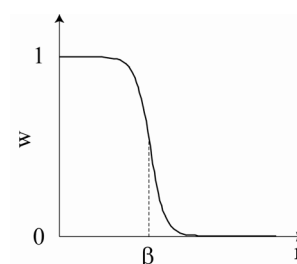
**【Introduction】** RISM 法は、溶媒和構造、溶媒和エネルギーの計算に広く用いられ、有用な結果を与えてきた。しかし、現状の RISM 法は幾つかの解決すべき点がある。我々は、その中で、繰り返し計算における発散の問題、局所的な溶媒和の記述の不十分さに着目し、**(1)** RISM 法の数値的解法における計算方法の改良、**(2)** RISM 法の 3 次元表示への拡張を通して解決を試みた。

## 1. RISM 法の数値的解法における計算方法の改良

**【Method】** HNC closure でよく発散する領域は、反発項の立ち上がりに相当するところである。RISM 法ではよい初期値が与えられないために、しばしばこの領域で exp の指数部が大きくなる。そこで、我々は初期の繰り返し計算で発散することを防ぐために、次のような窓関数を導入した(**Scheme 1**)。

$$w(r) = \frac{1}{\exp(-\alpha(r - \beta)) + 1} \quad (1-1)$$

これを最適化する関数にかけ、徐々に $\beta$ を大きな値にすることで、最適化を安定な内側から行う方法を開発した。これにより、繰り返し計算を安定化することが可能となる。



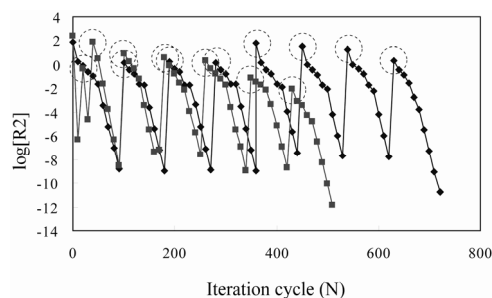
Scheme 1

**【Results and Discussions】** 電荷を持った溶質について RISM 法を計算する際、溶質の電荷を、0 から少しずつ実際の電荷に変化させることで、発散を防ぐ方法がある(charge-up)。今回の方法と charge-up の方法を、溶媒としての水の中に methanol を溶かした系で比較した(**Fig.1-1**)。ここで、収束を判定する量として、次のような  $N$  回目と  $N+1$  回目の繰り返し計算における  $\eta$ -bond の残差 2 乗和をとった。

$$R2 = \frac{\sum_{\alpha\beta} \sum_i (\eta^{(N)}(r_i) - \eta^{(N+1)}(r_i))^2}{(N_u N_v N_g)} \quad (1-2)$$

横軸は繰り返し計算の回数、縦軸は R2 を log scale で取ったものである。このとき、窓関数の $\beta$ 掃引の step 数、および、charge-up の step 数はともに 8 回とした。

どちらの方法でも、step 数が変化するとき R2 が大きくなっている(**Fig.1-1** 内の円内の値)。しかし、本方法では、step 数が変化したときの始めの R2 は右下がりであるのに対し、charge-up の方法では step 数が増えても、円内の R2 の値は、ほぼ一定の値を取っていることがわかる。このことから、我々の方法が charge-up を用いる方法よりも収束性が大きく改善されていることがわかる。今回の系では、本方法を用いることで、約 1.4 倍速く収束することがわかった。



**Fig. 1-1.** Error sum of squares of  $\eta$ -bond against the number of iteration steps (N); ◆ charge-up, ■ the present method.

## 2. RISM 法の 3 次元表示への拡張

**【Method】** 本研究では、直接相関関数  $C$  を各サイトに分割し、それを real solid harmonics で展開

し  $\{c_{\alpha\beta,lm}^{(\alpha)}\}$  を得た<sup>1</sup>。これを 3 次元 RISM 法で用いられる Ornstein-Zernike 式に代入すると、次式が得られる。

$$h_{\eta\gamma,l'm'}(r_\eta) = \sum_{lm} \sum_{\alpha\beta} \left[ \omega_{lm,l'm'}(\mathbf{R}_{\eta\alpha}) * c_{\alpha\beta,lm}^{(\alpha)} * (\omega_{\beta\gamma} + \rho h_{\beta\gamma}) \right] (r_\eta) \quad (2-1)$$

ここで、 $h_{\eta\gamma,l'm'}$  は全相関関数  $H$  の動径成分、 $\omega_{\beta\gamma}$ ,  $h_{\beta\gamma}$  は、それぞれ溶媒サイト  $\beta$ ,  $\gamma$  間の分子内相関関数、全相関関数である。 $\omega_{lm,l'm'}$  は新たに定義した溶質-溶媒間の分子内相関関数であり、逆格子空間で、real solid harmonics  $S$  を用いて次のように定義される。

$$\omega_{lm,l'm'}(k, \mathbf{R}) = (-1)^{l+l'+l} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{lm}(\hat{k}) S_{l'm'}(\hat{k}) d\Omega_k \quad (2-2)$$

(2-1) 式を解くためには、 $h_{\eta\gamma,l'm'}$ ,  $c_{\alpha\beta,lm}^{(\alpha)}$  間の相関を知る必要がある。本研究では 3D-HNC closure を参考に、次の新たな closure を定義した。

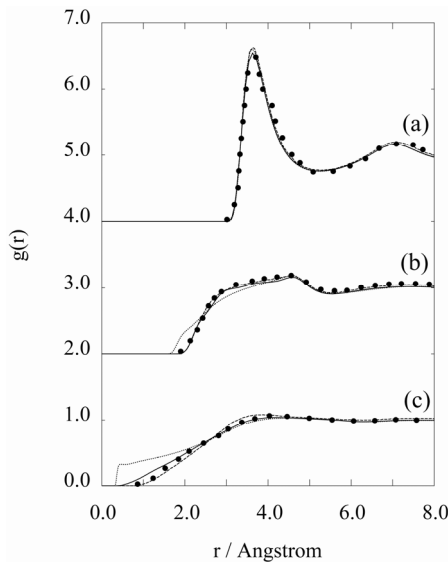
$$c_{\alpha\gamma,l'm'}^{(\alpha)}(r_\alpha) = \int w_\alpha(\mathbf{r}) [\exp(-\beta u_\gamma(\mathbf{r}) + \tau_\gamma(\mathbf{r})|_\alpha) - \tau_\gamma(\mathbf{r})|_\alpha - 1] S_{l'm'}(\hat{r}_\alpha) d\Omega_{r_\alpha} \quad (2-3)$$

ここで、 $\tau = \Sigma(h_{\alpha\gamma,l'm'} - c_{\alpha\gamma,l'm'}) S_{l'm'}$  で定義され、 $c_{\alpha\gamma,l'm'}$  は次式から計算することができる。

$$c_{\alpha\gamma,l'm'}(r_\alpha) = \int [\exp(-\beta u_\gamma(\mathbf{r}) + \tau_\gamma(\mathbf{r})|_\alpha) - \tau_\gamma(\mathbf{r})|_\alpha - 1] S_{l'm'}(\hat{r}_\alpha) d\Omega_{r_\alpha} \quad (2-4)$$

式(2-1), (2-3), (2-4) を連立させて解くことで、溶媒和構造を得ることができる。この方法により、RISM 法では失われていた、3 次元的な溶媒和構造を得ることができる。また、式(2-1)が 1 次元で定義されているので、3D-RISM 法のように、計算コストがかかる 3D Fourier 変換を必要としない。

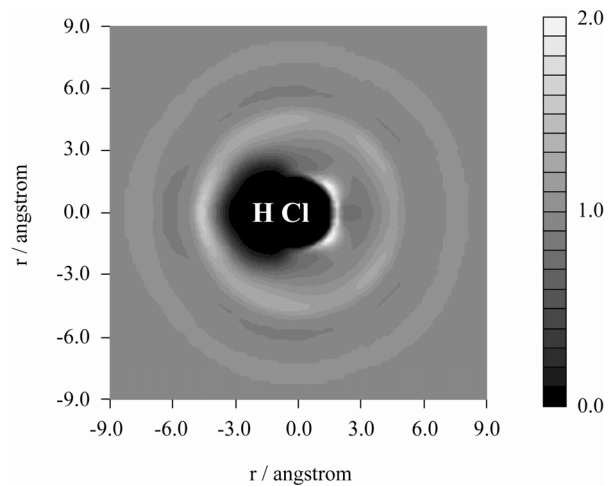
**【Results and Discussion】** 本方法を、charged/non-charged HCl model に適用した。**Fig. 2-1** に non-charged model の結果を示す。本方法を用いることで、1D-RISM 法で見られた、H サイトの近傍での非物理的な分布が大きく改善されていることがわかる。本方法は、1 次元だけでなく 3 次元の溶媒和構造も直接得ることができる(**Fig. 2-2**)。



**Fig. 2-1.** Radial distribution function of non-charged HCl model; (a) Cl-Cl, (b) H-Cl, and (c) H-H. Solid and dotted line show the results of the present method and RISM. The circles denote the Monte Carlo results of Hirata *et al.*<sup>2</sup>

### 【Reference】

1. D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, (submitted).
2. F. Hirata, B. M. Pettitt, and P. J. Rossky, J. Chem. Phys. **77**, 509 (1982).



**Fig. 2-2.** 3D solvation structure of  $G_H(r)$  around solute HCl.