

## 2D4b

### 電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法と 3次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式の開発 (京大院工) ○横川 大輔、佐藤啓文、榊 茂好

D.yokogawa@t01.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

**【Introduction】** 溶媒和における積分方程式のひとつである RISM 法は、量子化学計算と組み合わせられることで、溶液内での化学反応など様々な系に適用されてきた(RISM-SCF 法)。しかし、従来法では、溶質の構造が複雑な場合に、解が収束しない場合がある。さらに、RISM 法は 1 次元の動径分布関数に情報を射影しているため、3 次元の溶媒和構造と直接結びつけることが困難である。本研究ではこれらの欠点を克服するために、電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法と 3 次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式の開発を行った。

#### 【Method】

##### (I) 電子の広がりを露に取り込んだ RISM-SCF 法

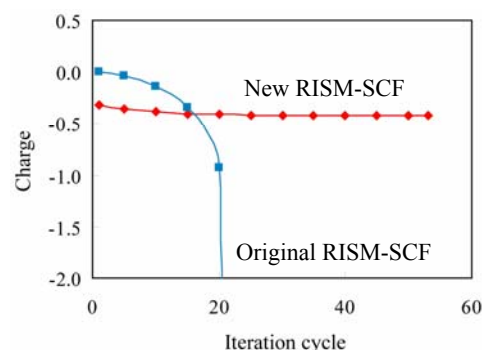
従来の RISM-SCF 法では、RISM 法で用いる静電ポテンシャル(ESP)を点電荷で構築していた。本研究では、広がりを考慮した補助関数を利用して ESP を高精度で再現することにより、安定な RISM-SCF 法を開発した。

##### (II) 3次元溶媒和構造を効率的に与える積分方程式

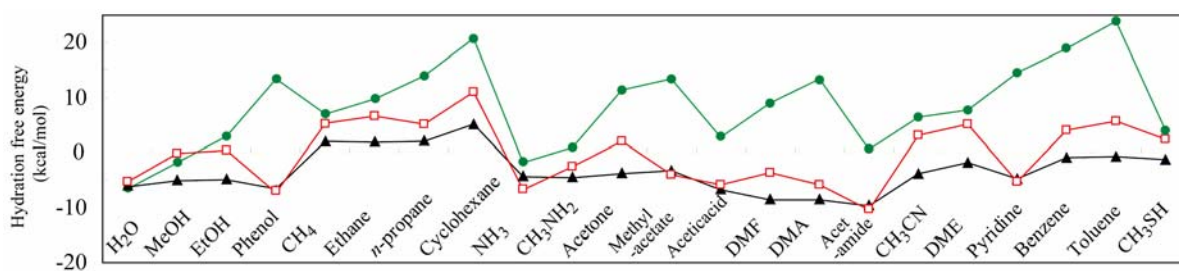
3次元上で定義された全相関関数  $H(\mathbf{r})$  は、Real solid harmonics ( $S_{lm}$ ) で展開することで、動径方向( $h_{lm}$ ) と角度方向に分離することが可能である。我々は、 $h_{lm}$  を与える Ornstein-Zernike (OZ)-type 方程式と Hypernetted-chain (HNC)-type 方程式を導出した。

**【Results and discussions】** 電子の広がりを考慮することで、従来の RISM-SCF 法で解が発散した系に対しても、安定して計算することが可能となった。**Fig. 1** に *para*-nitroaniline (PNA) において、ニトロ基が結合した炭素の電荷を RISM-SCF 法の各 Iteration に沿って示す。従来法では、途中で発散しているのに対し、今回の方法では適切な範囲に収束していることがわかる。

溶媒和構造を 3 次元的に取り扱うことにより、直感的な溶媒和構造解析のみならず、精確な溶媒和自由エネルギーの算出が可能となった。**Fig. 2** に幾つかの分子の水和自由エネルギーを RISM 法と今回の方法で見積もった結果を示す。溶媒和構造を 3 次元的に扱うことで、サイトが大きい分子の結果を大きく改善することができた。



**Fig. 1.** Charge change along RISM-SCF iteration.



**Fig.2.** Hydration free energy obtained by experiment (▲), RISM (●), and the present method (□).