

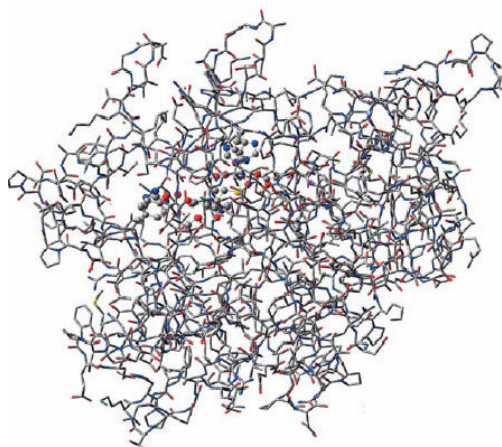
Gaussian 09 のここが新しい

Gaussian 09 では、より大きなサイズの分子系を、より高精度に、より実環境に近い状態でモデル化できるよう、新たな機能の追加と同時に、大幅なパフォーマンスの向上を果たしました。そのうちのいくつかをここでご紹介いたします。

「ONIOM」による巨大な系のモデル反応

Gaussian の ONIOM 機能は MO : MM 計算において electronic embedded 法を取り込んでいます。これにより、MM 領域の静電効果を QM 計算中に考慮することができます。加えて、モデル系の原子と MM 領域にある原子間のカップリングを考慮し、さらに MM 領域では通常の最適化ステップの中でマイクロ反復を用いており、より高速で信頼性の高いアルゴリズムとなっております。さらに Gaussian 09 の ONIOM では、これらに更なる強化が図られました。

- 遷移状態での最適化
 - IRC 計算の大幅な高速化
 - electronic embedded を取り込んだ振動計算
 - 溶媒中での計算
 - 計算の全般的な高速化
 - 完全にカスタマイズ可能な MM 力場
 - 解析微分と振動計算を含めた AM1,PM3,PM3MM,PM6,PDDG 等の半経験的手法は、新たに実装されなおされました。
- パラメータは全てカスタマイズ可能です。



非ヘム鉄を持つ酵素＝イソペニシリン N シンターゼ(IPNS)

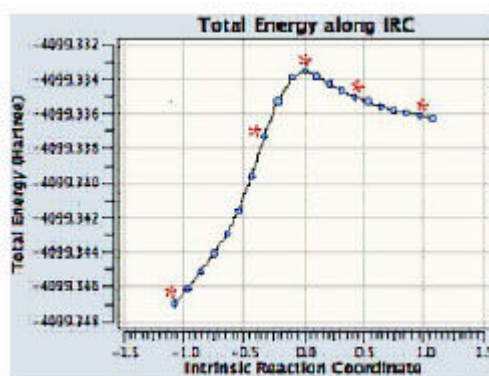
図では水素を表示しておりませんが、5368 個の原子からなる分子で、重要な生化学反応を司る触媒として振る舞う酵素です。この分子をモデリングすることで、たんぱく質のマト

リックスと金属元素それぞれがどのように触媒活性に寄与しているのかの理解に役立っています。

Reference: M.Lundberg, T.Kawatsu, T.Vreven, M.J.Frisch and K.Morokuma, JCTC 5(2009)222.

IRC 計算によるエネルギープロット

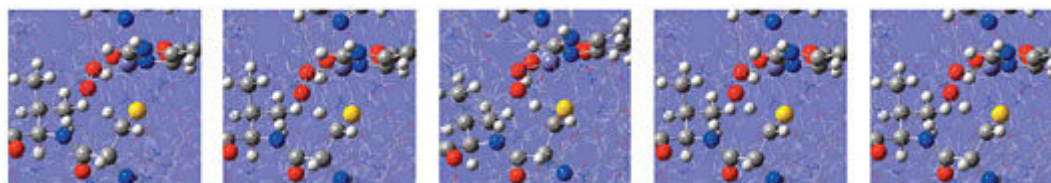
Gaussian 09 の ONIOM は、マクロおよびミクロ反復最適化手法がきちんと整合性を保っているが故に、反応の最中の遷移構造を最適化することが可能です。また、この手法は QM 領域での 2 次結合の効果を MM 領域へ厳密に取り込むこともしています。遷移構造の最適化に関して、まず振動計算によって確認された構造を初期配置とし、IRC 計算により反応経路を求めた結果が下図になります。



IRC 計算による構造変化を見る

上述のエネルギープロット上にアスタリスク（*）がありますが、それぞれの位置に対応する構造を下図に示します。右から左へと追ってみましょう。中央が遷移状態に相当します。反応経路の中で、プロトン移動が黄色で示される硫黄原子の近傍で起きているのが確認できます。

また、これらの図は GaussView5 で IRC アニメーションとして作られたものの抜粋です。



気相中ならびに溶媒中での励起状態について

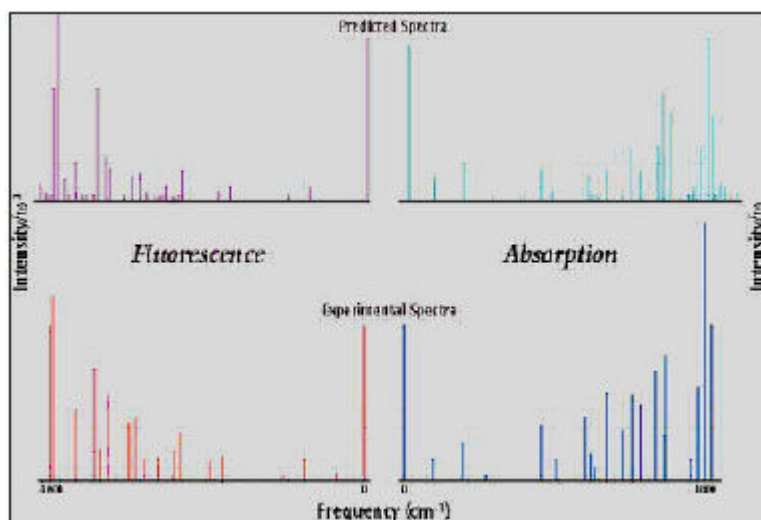
Gaussian 09 は励起状態、反応に関する計算について、多くの機能を追加しています。

- 解析微分による TD-DFT
- EOM-CCSD 法
- 溶媒効果を考慮した State-Specific な励起と脱励起
- Franck-Condon(FC)解析、Herzberg-Teller(HT)解析、及びそれらの複合解析 (FCHT)
- 平衡、非平衡によらず、溶媒中での CIS、及び TD-DFT を完全にサポート

ポルフィリンの Q_x バンドスペクトルについて計算値と実験値の比較

このグラフは吸光・発光度の線スペクトルですが、それぞれ強度を吸収については ω で、発光については ω^3 で割っています。基底状態の計算には DFT を用い、励起状態の構造最適化と振動計算に PBE1PBE 汎関数 (いわゆる PBE0) を使った TD-DFT を、振動解析中の電子の遷移確率を求めるのに FCHT 法を用いています。この手法は全て Gaussian 09 が提供します。

計算によるスペクトルの振動数軸については、実験値と合うよう、0.95 倍してあります。詳細は下記論文を参照してください。



Reference: F.Santoro, A.Lami, R.Improta and V. Barone, J.Chem. Phys.123(2008)224311

更なる新機能

●溶媒効果に対する重要な強化

上述の励起状態に対するものに加え、SCRF に対しても、反応場の連続性、微分可能性、安定性を保証するための、連続的な表面電荷の表式を実装しました。また、原子座標や外来の摂動場に対する微分までも連続性を保証しています。この結果、溶媒中か気相中かによらず、高速で安定した構造最適化と、振動計算の精度向上を実現しています。

●Brueckner Doubles(BD)法のための解析微分

●スペクトル予測の追加

DFT 第 1 超分極率は解析的に、第 2 超分極率は数値的に計算できます。

解析的に Static/Dynamic Raman 強度、同じく解析的に Dynamic ROA 強度計算。

また非調和振動計算に対して改良が加えられています。

●個別の軌道に対する分布解析

●フラグメント軌道を用いた初期軌道の決定と分布解析

●使い勝手の改善

リスタートがさらに多くの計算に対して使えるようになりました。

インプットの分子記述に、フラグメントも同時に記述できるようになりました。原子のタイプ、ONIOM のレイヤー、残基などについて拘束が可能となりました。振動計算時、興味のある基準モードを選択したり、ソートしたりできるようになりました。post-SCF 計算で得られる強度や、基準モードの保存と読み込みができます。

●長距離補正と、経験的分散補正、2 重ハイブリッド補正を組み込んだ、DFT 汎関数を数多く導入しました。

●大幅なパフォーマンス改善

巨大分子の構造最適化や振動計算は並列計算で約 16 倍、IRC 計算について最大 3 倍、旋光度については最大 2 倍の高速化を果たしています。