

4E01

グラフェン表面上におけるイオン液体構成イオンの相互作用に関するベンチマーク計算
(名大院理・名大高等研究院) ○西村好史, IRLE Stephan

Ionic liquids (ILs) are known as salts with melting point below 100 °C due to their molecular composition consisting of a bulky organic cation and an inorganic anion. Their characteristic properties and potentials allow to be widely applied to various research fields such as material science and green chemistry. Recently, it became possible to monitor the contact of ILs on solid surface or the confinement in nanospace of single walled carbon nanotubes (SWCNTs) [1]. However, many aspects of such systems (e.g. aggregation process and phase transition behavior) are not yet fully understood. Aiming at molecular dynamics simulations of ILs-SWCNTs systems more accurate than those based on computationally inexpensive classical force fields (where surface polarization is often not included), we performed as a first stage quantum chemical benchmark calculations for multiple model systems composed of graphene flakes and typical ionic liquids components.

As a prototypical IL compound, 1,3-dimethylimidazolium cation ($C_5H_9N_2$, [dmim⁺] for abbreviation) and nitrate anion (NO_3^-) are chosen. At the beginning, the complexes are constructed by placing each IL component above the central hexagonal ring of four graphene flake models; benzene (C_6H_6), coronene ($C_{24}H_{12}$), circumcoronene ($C_{54}H_{18}$), and dicircumcoronene ($C_{96}H_{24}$). The compounds are classified according to 6 different IL orientations with two basic motives – one where the cation or anion is roughly parallel to the graphitic surface (2 structures), the other where the plane is perpendicular (4 structures) (see Figure 1).

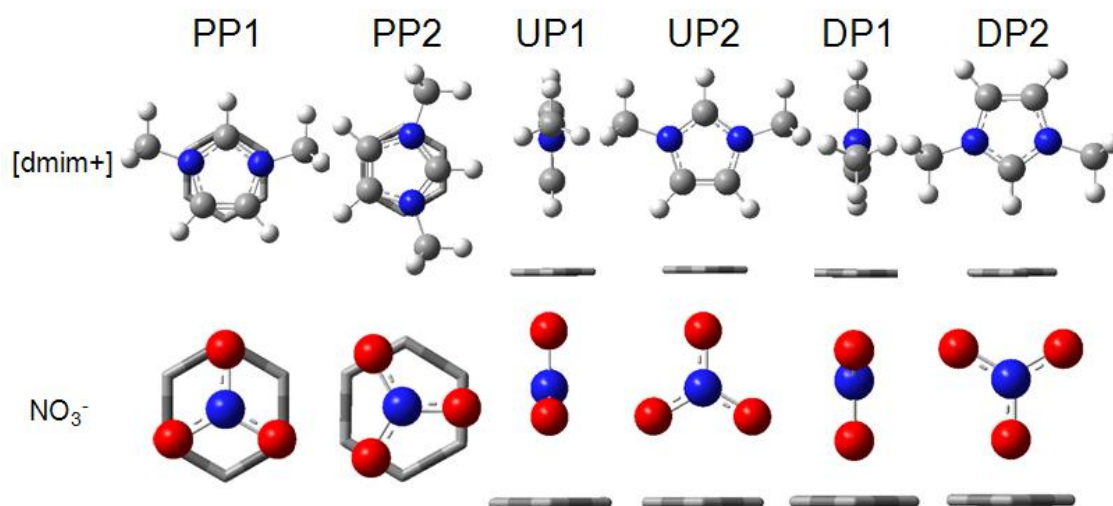


Figure 1. Constructed complexes by IL components and graphene flakes. Only the central hexagonal ring is shown, and is positioned underneath the IL components.

The model complexes were optimized using 3 different levels of theory – RI-MP2/SVP (diffuse functions were manually added for only ILs components), SCC-DFTB-D (dispersion augmented self-consistent-charge density-functional tight-binding) [2], and OPLS-AA force field where the IL

parameters were taken from reference [3-4]. Regarding the molecular structure, it was observed that the intermolecular distance becomes shorter and the SCC-DFTB-D intermolecular distances are close to those of RI-MP2/SVP as the size of graphite becomes larger, while OPLS-AA tends to estimate longer intermolecular distance compared with others.

Then, single point calculations were performed to evaluate the interaction energies for optimized geometries. *Ab initio* and DFT with dispersion methods (RI-(SCS)-MP2, LC-BOP+ALL, M06-2X, etc.) with SVP and TZVPP basis sets were used for comparison with the SCC-DFTB-D and OPLS-AA methods. The influence of basis set superposition error (BSSE) was evaluated by performing Boys-Bernardi counterpoise correction. For LC-BOP+ALL, two different μ values (0.330 and 0.470) were tested. Several selected results are shown in Figure 2. It was obvious the bad performance of OPLS-AA, the order of orientation stability, and the graphite size dependency. Although the current SCC-DFTB-D method demonstrates the moderate agreement with the high-level quantum chemical methods especially for [dmim+] system, the results of NO_3^- system varies strongly with the employed methods. Therefore, we plan to improve the DFTB repulsive potentials and the dispersion energy terms using high-level benchmark data as target.

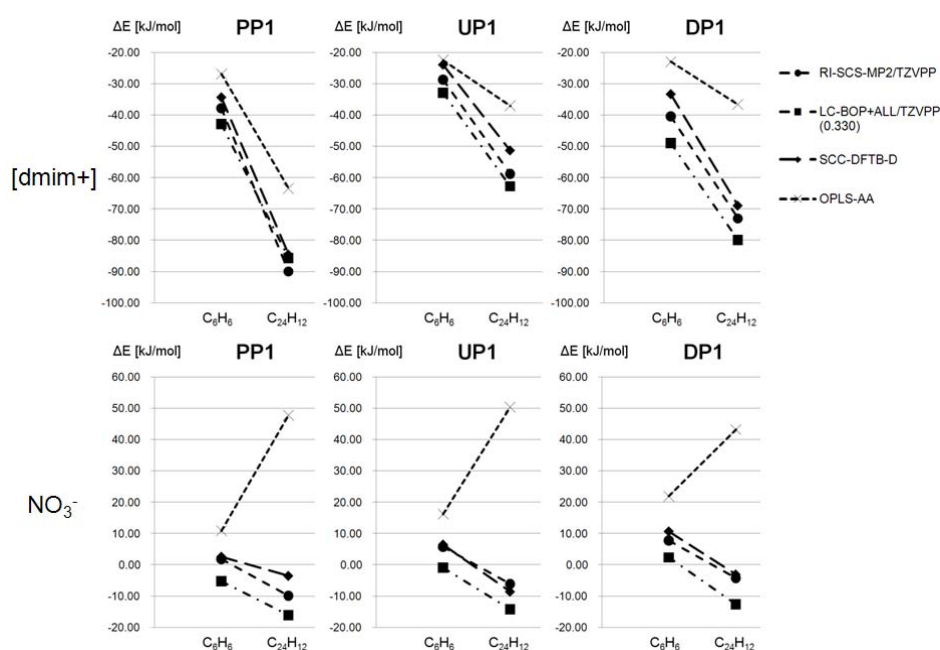


Figure 2. Interaction energies of model complexes optimized with RI-MP2/SVP.

References:

- [1] Chen, S.; Kobayashi, K.; Miyata, Y.; Imazu, N.; Saito, T.; Kitaura, R.; Shinohara, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14850-14856, (2009).
- [2] Elstner, M.; Hobza, P.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Kaxiras, E., *J. Chem. Phys.* **114**, 5149-5155 (2001).
- [3] Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H., *J. Chem. Phys. B*, **108**, 2038-2047, (2004).
- [4] Lopes, J. N. C.; Pádua, A. A. H., *J. Chem. Phys. B*, **108**, 16893-16898, (2004).

(広島大院・理) ○山田 朋範、相田 美砂子

【序】

近年、新しい量子動力学法の開発がさかんに行われている。それらの手法を正しく評価するためには、古典分子動力学法(MD)がどこまで正しい手法となりうるかを明らかにする必要がある。しかしそのような研究はこれまであまりなされてこなかった。そこで私たちは、MDを用いて基本音や平均分子構造などを算出する方法について研究を行っている[1,2]。本研究では摂動論により、古典力学の振動数が基本音にできるだけ近い値となる条件を決める。その条件で得られる古典振動数が量子力学的に算出される基本音と一致する程度を定量的に明らかにする。

【理論】

m 番目の振動モードの古典振動数 ω_m^{cl} と基本音 ω_m^{qm} がどのような場合に一致するかを調べるためには、それらを比較しやすいような形で表す必要がある。そのために私たちは、Lie 正準変換摂動理論[3]を ω_m^{cl} の表現に適用する。Lie 正準変換摂動理論はポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の非調和性が充分小さいことを前提として、作用変数 $\bar{\mathbf{J}} = (\bar{J}_1, \dots, \bar{J}_N)$ が保存量となるように摂動論的に正準変換を行う方法である。2次摂動計算の結果、 ω_m^{cl} は (1) のように表すことができる。

$$\omega_m^{\text{cl}} = \omega_m + \varepsilon^2 (2x_{mm}\bar{J}_m + 2\sum_{j \neq m}^N x_{mj}\bar{J}_j) \quad (1)$$

ここで ω_m はモード m の調和振動数、 x_{mj} は非調和定数で調和振動数とポテンシャル関数の非調和項の係数で決まる値、 N は振動自由度の数、 ε は摂動パラメータである。 ω_m^{cl} と比較する基本音 ω_m^{qm} の表現には、PES の非調和性が小さいという同様の前提で、量子力学の摂動論[4]を適用する。2次摂動計算の結果は (2) 式のようになる。

$$\omega_m^{\text{qm}} = \omega_m + \varepsilon^2 \hbar \left\{ 2x_{mm} + \sum_{j \neq m}^N x_{mj} \right\} \quad (2)$$

(1) 式と (2) 式を比較すると、

$$\bar{J}_m = \hbar \quad \bar{J}_j = \hbar/2 \quad (3)$$

の場合に ω_m^{cl} と ω_m^{qm} は 2次摂動(ε^2)の範囲で一致することがわかる。ここで m は遷移が起こる振動モード、 j は m 以外の振動モードである。

【計算】

1. MD 計算

(3) の条件を満足するような MD 計算を行い、得られる分子振動のトラジェクトリーをフーリエ変換して古典振動数 ω_m^{cl} を算出する。 $\bar{J}_j \equiv (\bar{p}_j^2 + \omega_j^2 \bar{q}_j^2) / 2\omega_j$ であるから、(3) は例えば

$$\frac{1}{2} \bar{p}_m^2 = \hbar \omega_m \quad \bar{q}_m^2 = 0 \quad \frac{1}{2} \bar{p}_j^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_j \quad \bar{q}_j^2 = 0 \quad (4)$$

とおくことと同じである。 $\bar{\mathbf{q}} = (\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_N)$ および $\bar{\mathbf{p}} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$ は Lie 正準変換摂動理論で得られる座標と運動量で、基準座標 $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$ およびそれに共役な運動量 $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_N)$ と正準変換の関係にある。正準変換を行うために必要な PES の関数としては Quartic Force Field(QFF)を用いる。

QFF は調和振動子のポテンシャル関数に 3次と 4次の非調和項を加えた形をしている。(3) の条件を満たすために、(4) を初期条件とするトラジェクトリー計算を行う。手順を以下に示す。まず分子構造の最適化の計算を行い、さらにその構造で基準振動解析を行って、調和振動数と基準振動の方向を算出する。また、PES の非調和性の解析から、3次と 4次の非調和項の係数を求め

る。次に、条件（４）を満たすように $\bar{\mathbf{p}}$ と $\bar{\mathbf{q}}$ を決める。最後に、そのようにして決めた $\bar{\mathbf{p}}$ と $\bar{\mathbf{q}}$ の値を、正準変換により基準振動の運動量 \mathbf{p} と座標 \mathbf{q} に換算する。得られた \mathbf{p} を初期運動量、 \mathbf{q} を初期座標にして、全エネルギー一定の MD 計算を行う。構造最適化、基準振動解析、および 3 次と 4 次の非調和項の係数の算出の際の計算レベルは MP2/aug-cc-pVTZ である。また、MD の時間発展の手法は、direct ab initio MD 法を用い、MP2/aug-cc-pVTZ レベルの ab initio MO 計算を各ステップで行う。MD の時間刻み幅は 0.1 fs、ステップ数は 5000 とする。

2. post-vibrational self-consistent field (VSCF)

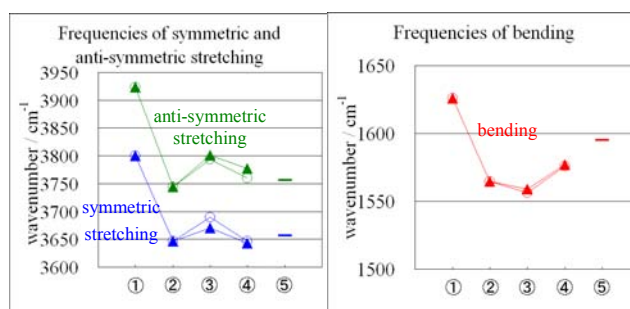
1. で得られる ω_m^{cl} と比較するために、post-VSCF により量子力学的に ω_m^{qu} を算出する。post-VSCF で最も信頼できる VCI による値を ω_m^{qu} とする。 ω_m^{cl} と ω_m^{qu} を同じ PES 同士で比較するために、MP2/aug-cc-pVTZ レベルの direct-VCI で算出された ω_m^{qu} [5] を用いる。

3. 摂動論

(1)、(2) 式に示すように、 ω_m^{cl} と ω_m^{qu} は摂動論的に算出できる。0 次、2 次、および 4 次摂動計算により、 $\bar{\mathbf{J}}$ を用いて ω_m^{cl} を表し、 $\bar{\mathbf{J}}$ に (3) を代入して値を算出する。同様に 0 次、2 次、および 4 次摂動計算により ω_m^{qu} の値を算出する。0 次摂動の振動数は調和振動子である。

【結果】

H₂O に対して行った計算結果を右に示す。縦軸は振動数の大きさを意味しており、横軸は振動数算出のレベルを分類している。横軸のレベルは右の方がより精度が高くなるように並べており、それぞれ① 0 次摂動計算（基準振動解析）、② 二次摂動計算、③ 4 次摂動計算、④ direct ab initio MD



振動数の計算値 (MP2/aug-cc-pVTZ) と実測値[6]

(ω_m^{cl}) および direct VCI[5] (ω_m^{qu})、⑤実測[6]、による基本音である。▲が条件（３）を適用して得られる古典振動数 ω_m^{cl} 、○が量子振動数（基本音） ω_m^{qu} 、—が実測値である。注目すべき点は、まず 4 次摂動（③）以上のレベルで古典 (▲) と量子 (○) の振動数のずれが小さいことである。最大のものでも対称伸縮の③で約 20 cm⁻¹ である。また、2 次摂動（②）から 4 次摂動（③）、direct ab initio MD（④）と手法のレベルを高くしていったときの古典振動数の変化が、量子振動数の対応する変化とほぼ同じである。さらに古典、量子それぞれで最も信頼できる direct ab initio MD の結果と direct-VCI の結果がかなり近く、どちらも実測値に近い。条件（３）を適用することにより、direct ab initio MD は基本音計算のための信頼できる手法となることがわかる。

理論的に振動数を求め、それを他の手法と比較する場合、単に計算結果の数値のみの比較ではなく、そこで用いる手法の理論的な近似の程度を考慮に入れることが必要である。本研究では、摂動の次数ごとに古典振動数を量子振動数と定量的に比較した。その結果、同じ摂動の次数で比較した場合、古典振動数は量子振動数とよく一致した計算結果を与えることがわかった。

References

- [1] T. Yamada, M. Aida, Chem. Phys. Lett., **452**, 315 (2008). [2] T. Yamada, M. Aida, J. Phys. Chem. A, **114**, 6273 (2010). [3] T. Komatsuzaki, R. S. Berry, Adv. Chem. Phys., **130A**, 143 (2005). [4] H. Waalkens, R. Schunbert, S. Wiggins, Nonlinearity, **21**, 1-118 (2008). [5] K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu, M. W. Schmidt, M. S. Gordon, J. Chem. Phys., **113**, 1005-1017 (2000). [6] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Krieger, Florida, 1991.

4E03

高次近似を用いた変分経路積分分子動力学法の開発

と分子系への適用について

(金沢大・理工) ○三浦 伸一

量子モンテカルロ法は、多自由度系の基底状態および低励起状態を高精度に計算することができる一群の確率論的シミュレーション技法である。例えば、変分モンテカルロ法や拡散モンテカルロ法と呼ばれる方法がその範疇に入る。液体ヘリウムのような量子液体に始まり、断熱ポテンシャル上での分子振動やトンネル現象、さらには原子・分子およびその集合体の電子状態もその射程に含まれつつある[1,2]。演者はこれまで、多粒子系の基底状態を高精度で計算することが可能な変分経路積分法[2]を取り上げ、その動力的なシミュレーション手法を開発してきた[3,4]。この方法を変分経路積分分子動力学法と呼ぶ。変分経路積分法は、拡散モンテカルロ法(DMC)と同程度の高精度計算が可能であり、また DMC があまり得意としないハミルトニアンと交換しない物理量の計算も容易に実行することができる。また分子動力学法を用いることにより、ウォーカー別の並列化のみならず、各ウォーカーの高並列化も可能となり、超並列コンピュータに適した方法といえよう。本研究では、高次のプロパゲータを用いることにより変分経路積分分子動力学法の効率化を図った。

まず変分経路積分法について簡単にまとめておく。多粒子系の基底状態を試行関数 $|\Phi_T\rangle$ で表す。この状態から以下の関係式より、厳密な基底状態 $|\Psi_0\rangle$ を取り出すことができる：

$$|\Psi_0\rangle = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\frac{\beta}{2}\hat{H}} |\Phi_T\rangle$$

ここで β は虚時間と呼ばれる量である。この基底状態の内積を考えよう：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle &= \langle \Phi_T | e^{-\beta H} | \Phi_T \rangle \\ &= \iint dR dR' \langle \Phi_T | R \rangle \langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle \langle R' | \Phi_T \rangle \end{aligned}$$

積分の中に表れている行列要素 $\langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle$ は、逆温度 β での密度行列である。つまり有限温度での経路積分法を用いて、上記の内積を表現できることを意味している。離散化した経路積分を用いて

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \int \dots \int dR^{(0)} \dots dR^{(M)} \Phi_T(R^{(0)}) e^{-S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)} \Phi_T(R^{(M)})$$

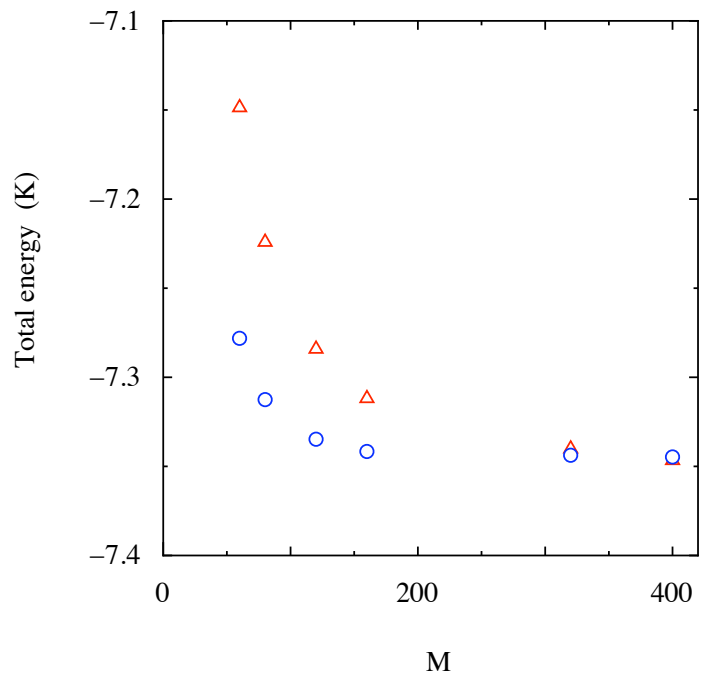
と書くことができる。ここで $\Delta\tau = \beta/M$ は虚時間ステップ、 $S(\{R^{(s)}\}; \Delta\tau)$ は離散化した虚時間経路積分表示での作用である。十分「長い時間」 β をとれば、時間 $\beta/2$ あたりの分布は厳密な波動関数に従っていることになる。また、経路積分表示の分配関数を「古

典型的な高分子系」の分配関数と読み替えたように、波動関数の内積も高分子系との対応をつけることができる。分配関数の場合との違いは、高分子が開いているということと、その高分子の両端の分布が試行関数の影響を受けていることである。このことを念頭において、有限温度での経路積分分子動力学法と同様に仮想質量、仮想運動量を導入することにより分子動力学法を構築することができる。この手法が変分経路積分分子動力学法である。これまでの研究では[3,4]、虚時間作用を構築する際に、虚時間ステップの2次のオーダーの近似を用いてきた。これは primitive 近似と呼ばれるものである。本研究では、4次のオーダーの近似を採用することにより、虚時間スライス数 M を減らし、効率化をはかった。

図は、基底状態にある液体ヘリウム全エネルギーを時間スライス数を変えて計算したものを示している。虚時間スライス数の増大とともにエネルギーが収束していくことが見て取れる。また高次の近似を用いた場合は、primitive 近似の場合と比べて、ずっと収束がはやい。全エネルギーに関する限りは、primitive 近似の場合と比べて半分以下のスライス数で十分である。講演では、高次近似の詳細とハイブリッドモンテカルロ法も含めた効率的なサンプリング手法について言及する。また変分経路積分分子動力学法の分子集合体への適用についての展望についても述べる。

参考文献

- [1] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
- [2] D. M. Ceperley, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).
- [3] S. Miura, Chem. Phys. Lett. **482**, 165 (2009).
- [4] S. Miura, Comp. Phys. Comm. (in press).



図： 液体ヘリウム全エネルギー。横軸は計算に用いた虚時間スライス数、縦軸は、一粒子あたりの全エネルギーである。赤三角は primitive 近似、青丸は、4次の近似を用いて計算した結果である。

大次元系励起状態動力学のための半古典理論

(¹上智大院理工, ²レブデフ物理研) ○齊田 謙一郎¹, Alexey D. Kondorskiy², 南部 伸孝¹

【序論】 光照射により引き起こされる励起状態化学反応には化学的・生物学的な観点から重要な反応が数多く存在する。例えば、我々がこれまで精力的に扱ってきたインドリルマレイミド誘導体では励起状態電荷移動 (ICT) 反応に伴う結合のねじれと蛍光過程が深く関係しており、置換基によって非断熱遷移を経由する素早い緩和経路が主要な経路となることが示唆されている [1,2]。また、緑色蛍光タンパク (GFP) やレチナールの光反応では前述の ICT・ねじれに加えて多重プロトン移動が密接に関与しており「プロトン (もしくは水素) が同位相で移動するのか逆位相なのか、はたまた段階的なのか」という問題を理論的に調べることは非常に重要である。そこで励起状態動力学理論による取扱いが有用視されるが、現在の計算機の演算性能を考慮すると量子動力学計算の限界は約 10 原子にあるようである。しかし上記の例をとってみても少なくとも数十原子が関与する系に対する研究が求められている。その問題を乗り越える 1 つの方法として、我々は量子現象を再現可能な半古典論を提案している。これまでに、光吸収のすぐ後に非断熱遷移が起こる系としてよく知られている硫化水素 (H_2S) 分子を例に、厳密な量子動力学理論の結果と比較を行い、本理論の有用性を示した。そこで、本研究では十数原子で構成される分子クラスターに対して本理論を適用し、光励起直後の素早い (~サブピコ秒) プロセスについて議論する。

【方法論】 Ehrenfest の定理に基づき波束重心の運動は古典的に取り扱えるので、初期波束を有限個のガウス関数で展開し、各ガウス波束の古典的時間発展問題として考える。すなわち、時刻 t における核の波動関数を

$$|\Phi(t)\rangle = \int \frac{d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i}{(2\pi\hbar)^N} |g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i}\rangle C_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i, t}\right] \langle g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i} | \Phi(0)\rangle, \quad |g_{\gamma, \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i}\rangle = \left(\frac{2\gamma}{\pi}\right)^{\frac{N}{4}} e^{-\gamma(\mathbf{R}-\mathbf{q}_i)^2 + \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{q}_i)}$$

のように経路積分の表式で表すことができる (N はガウス関数の総数)。ここで展開係数

$$C_{\gamma, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t} = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{q}_i} - 2\gamma i \hbar \frac{\partial \mathbf{q}_t}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{i}{2\gamma \hbar} \frac{\partial \mathbf{p}_t}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \right|^{1/2}$$

は 4 次のシンプレティック積分を用いて解くことが可能である。この方法では大自由度系で困難な大域的ポテンシャル面の決定を行う必要はなく、各ガウス関数の軌道に沿って電子状態計算を行っていけばよいので *ab initio* 動力学法との組合せに適している。本研究では電子状態計算の部分に Molpro 2008.1 プログラムパッケージで利用できる多状態 CASPT2 (MS-CASPT2) 法を用いて、on the fly での計算を実施した。こうして求められる自己相関

関数 $A(t) = \langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle$ を時間とエネルギーの間で **Fourier** 変換すると半古典スペクトルが得られるが、従来の理論では波束が異なる電子状態へ遷移した場合を取り扱うことができなかった [3]。我々は、非断熱遷移およびトンネル現象を擬1次元問題として扱う **R**-行列伝播法を組み込んだ新たな方法論を考案した。散乱理論で用いられる **Møller** 演算子による定式化を用いると時間発展演算子を古典軌道に基づいたシンプルな表現で導くことができる利点がある。他には (i) 状態間遷移の前後で位相の情報が保持されること、(ii) 比較的少数のトラジェクトリで良い結果が得られることも利点として挙げられる。本理論では各ガウス関数が干渉しないので各軌跡を完全に並列することができる。カオスな系などの高エネルギー領域には向かないが、冒頭で述べたような大自由度系の低エネルギーの化学反応に対しては非常に有効であると考えられる。

【結果】 我々は今回これらの方法を、多重プロトン移動反応に多大な興味を持たれている 7-アザインドール・(H₂O)₂ クラスターに対して適用した。電子状態計算は **MS-CASPT2 / cc-pVDZ** レベル、活性空間は **n** 軌道を含めた **CAS (8,8)** を採用し、全て **C₁** 対称性の下で計算を行った。その詳細は講演で報告する。

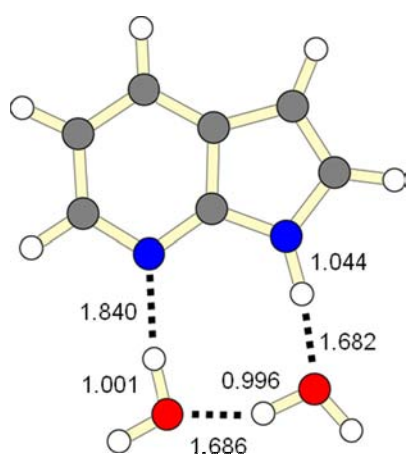


図1. 7-アザインドール・(H₂O)₂ クラスター第一励起状態 (S₁) の分子構造。

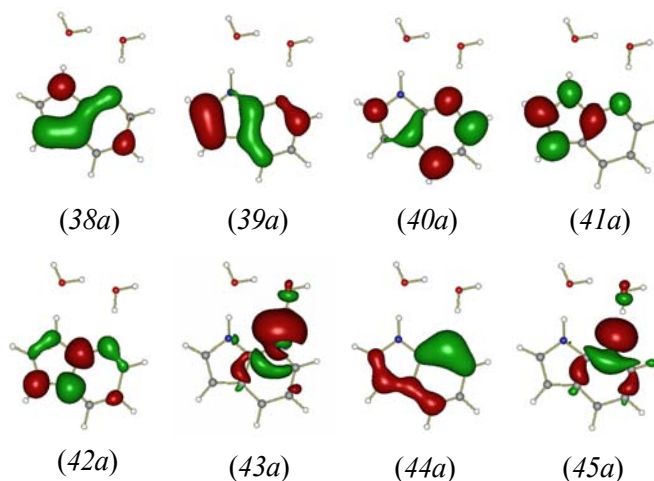


図2. 電子状態計算に用いた活性軌道 (CASSCF 計算でのカノニカル軌道)

【参考文献】

- [1]. Saita, K.; Nakazono, M.; Zaitso, K.; Nanbu, S; Sekiya, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8213.
- [2]. 村上, 齊田, 中園, 南部, 分子科学討論会 2010 大阪, **1P119**.
- [3]. Herman, M. F.; Kluk, E.; *Chem. Phys.* **1984**, *91*, 27.

4E05

水素結合ネットワークのトポロジカルモデルとプロトンホッピング

((株)豊田中央研究所) 畠山剛臣^{*)}、金城友之、○兵頭志明

【はじめに】純水のみならず電解質水溶液や両親媒性分子の水溶液等水分子が形成する水素結合ネットワークの動的構造が重要な役割を演じる系は数多く存在する。ここで、高分子電解質膜等における水素結合ネットワークはメソスケールの多孔体構造に拘束されるためにそれぞれのモルフロジーに応じた特異性が現れるものと考えられる。単原子イオンや低分子イオンの水和構造と比較してより広範囲の構造的相関が問題になる系で、産業応用上の課題とともに、細胞内の生体分子の振る舞いなどにも関係する重要な問題であると考えられる。容易に想像されるように幅広い時空間スケールにわたる現象となるため、問題は複雑である。このために、それぞれのスケールに応じた丁寧な評価解析とともに、何らかのモデルを導入した系の特徴の抽出を行うことも必要になると考えられる。

本研究では、純水及び高分子電解質（ナフィオン）膜の古典分子動力学シミュレーションから水素結合の形成状況の評価し、その結果をグラフ理論を用いて解析してネットワーク構造の特徴を抽出した。異なるグラフの類似性を評価する Hamming 距離[1]を動的に定義し直し、純水と電解質膜中の水素結合ネットワークの動的な変化について検討を行った。膜中で水が存在できる空間が制限されていることによる水素結合ネットワークの広がり具合と構造の動的相関についての評価が可能であることが分かった。また、このようにして評価した水素結合ネットワーク上でのプロトンホッピングをランダムウォークモデルで扱い、拡散係数として実験値と比較し得る値を得た。本講演ではこれらのモデルと計算結果について報告する。

【計算方法】分子動力学計算は Material Studio ver.4.2 の Discover (Accelrys 社製) によって行い、力場には COMPASS[2]を用いた。ナフィオン分子は $-(CF_2CF_2)_7CF(OCF_2CF(CF_3)(OCF_2CF_2SO_3^-))CF_2-$ を 1 単位として 30 単位からなる構造で表わし、これを 30 分子と SO_3^- の数に相当する H_3O^+ および SO_3^- の 3 倍、6 倍、10 倍の数の水分子からなる系（それぞれ含水率 $\lambda=3, 6, 10$ ）の計算を行った。また、純水の計算は 895 個の水分子からなる系で行った。時間ステップ 1.0fs で NVT アンサンブルの計算をエネルギーが収束するまで実行し、その後 0.5fs の時間ステップで 10ps の計算からトラジェクトリーを求めた。ここで、Nose-Hoover の熱浴を用いて温度 358K に制御し、周期境界条件の下で計算を行った。

分子動力学計算によって得られた各時間での分子配置から、隣接水分子における水素と酸素の原子間距離が 0.237nm 以下のものを水素結合が形成されているとして抽出し (0.237nm は 358K における純水の計算結果から得られる動径分布関数の極小値を示す最小距離から決定した値)、それぞれを隣接分子間の水素原子から酸素原子に向かう有向グラフに置き換え、水素結合ネットワーク構造を各水分子を要素とする二次元のマトリックス (M) で表わした。この要素の値 (m_{kl}) は、分子 i の水素原子と分子 j の酸素原子が水素結合している場合に $m_{ij}=1$ 、 $m_{ji}=0$ となる。マトリックス M の行 (or 列) 上の位置を頂点、その要素を辺と考えることによって水素結合ネットワーク構

^{*)} 現所属 : ywese GmbH, Zürich, Switzerland

造をグラフとしてとらえる事ができ、グラフ理論における解析法が適用できることになる。ここでは、グラフによるネットワークの連結性の可視化、グラフの類似性の評価 (Hamming 距離)、グラフのクラスター解析およびグラフ上のランダムウォークについて検討を行った。ランダムウォークはグラフの連結性に応じた遷移確率と第一原理計算の結果[3]から得られたプロトンのホッピング頻度 (0.69ps^{-1}) を用いて純水およびナフィオン膜中のプロトン拡散係数の計算に適用した。

【結果と考察】図1に純水およびナフィオン膜 ($\lambda=6$) の分子動力学計算による水素結合ネットワーク構造をグラフに置換えたものを示す。

純水中ではほぼ全ての水分子が水素結合で互いに結合しているのに対してナフィオン膜中では孤立したクラスターが多いことが見て取れる。図2には各系における有向グラフの時間変化における Hamming 距離を示した。

この量は時間 Δt の前後で水素結合が生成もしくは消滅すると値が大きくなる。全く変化が無ければ0であり、構成されるグラフが完全に変化すれば1になる。図2からはいずれの系でも時間が長くなるほど類似性が低くなる事が分かるが、電解質膜では含水率が低いほど元のグラフの記憶が残っていることも見て取れる。電解質膜中では水が存在できる空間が制限されており、水素結合の組換えに都合の良い相対配置、相対配向が実現し

難いことに因るものと考えられる。また、時間がごく短い領域を除けば拡張指数関数によって良くフィットされていることが読み取れるが、これは各水素結合の寿命に幅があり緩和過程が単一ではないことを示唆している。表1には水素結合ネットワークのグラフ上で仮想粒子をランダムウォークさせ、1ステップの時間を純水中のプロトンジャンプの頻度から見積もってプロトンの拡散係数を算出した結果を示す。同時に、分子動力学計算から得られた水分子の拡散係数 (平均二乗変位から算出) も示した。拡散係数のオーダーと含水率による変化傾向は実験や第一

表1.水分子およびプロトンの拡散係数 ($/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ at 358K).

	H ₂ O	Proton
Pure Water	8.70	17.3
Nafion ($\lambda = 10$)	1.23	5.90
Nafion ($\lambda = 6$)	0.357	3.93
Nafion ($\lambda = 3$)	0.041	1.70

参考文献 1) R.W. Hamming, *Bell Syst. Tech. J.*, **29**, 147 (1950). 2) H. Sun, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7338 (1998). 3) U.W. Schmitt and G.A. Voth, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9361 (1999).

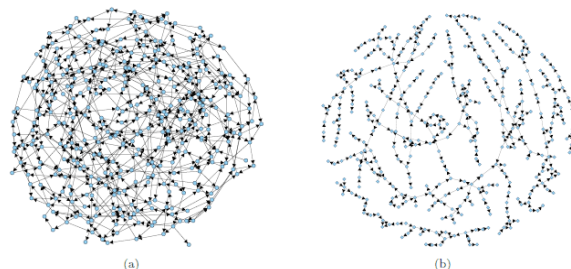


図1. 純粋 (a) およびナフィオン膜 (b, $\lambda=6$) の有向グラフ. 頂点の数はともに 344 に統一して表示した.

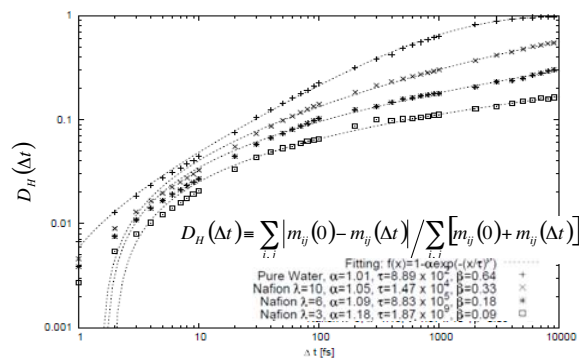


図2. 各系における有向グラフの時間変化における Hamming 距離 ($D_H(\Delta t)$). 拡張指数関数でフィッティングした結果も示した.

原理計算による報告と概ね一致する結果となっている。本研究では古典分子動力学法を用いて水分子の配置を算出しているためにプロトンの交換反応そのものが計算されているわけではないが、交換の確率がネットワーク構造に強く依存すると考えれば本報告で用いた取り扱いは概ね妥当であると判断することが出来る。

水素・重水素移動反応の量子統計力学的第一原理計算

(原子力機構¹, 日本医大²) ○志賀 基之¹, 藤崎弘士²

【序論】 水素結合系では、水素原子の強い量子性を反映して量子的現象（零点振動・トンネリングなど）の影響を受ける。また、水素結合における柔らかい自由度は、室温において熱的に大きく揺らぐため、その他の自由度と複雑に絡んだ豊かな動力的性質を生み出す。

原子核の量子ゆらぎと温度ゆらぎの効果を第一原理計算に取り入れる方法として、第一原理経路積分分子動力学法[1, 2]が知られており、最近ではその改良法として第一原理経路積分ハイブリッドモンテカルロ法[3, 4]も提案されている。これらは、電子状態計算で与えられた断熱ポテンシャル面上で運動している原子核の量子統計力学を、虚時間経路積分理論に基づいたシミュレーションで厳密に解く手法である。

これまで、経路積分シミュレーションを用いて、プロトン化・脱プロトン化された水やアンモニアクラスターなど、柔らかい分子や分子クラスター系の構造ゆらぎについて多くの知見が得られている[5-9]ほか、最近では電子スペクトルや光イオン化[10]、化学シフト[11]の計算も可能になってきた。一方、多体系の量子動力学を扱う方法については決定版と呼べるものはないが、準古典 (quasi-classical) 近似であるリングポリマー分子動力学法やセントロイド分子動力学法などを用いた振動スペクトル計算が試行的に始まっている[12-14]。

【方法】 本発表では、第一原理経路積分法をストリング法[15]と組み合わせることによって、量子系の自由エネルギー曲線を簡易に計算する新たなシミュレーション手法を提案する。この方法では、経路積分表示された原子核の重心位置（セントロイド[16]） $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を座標変数とし、その座標空間における自由エネルギー面 $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ を次のように設定する。

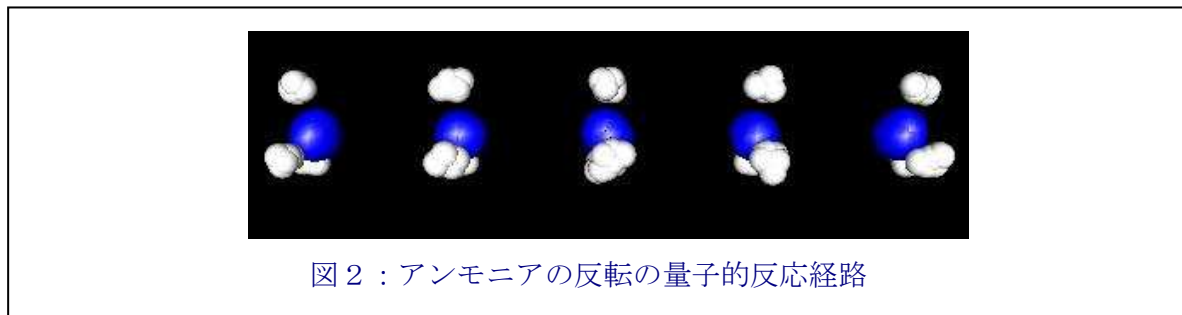
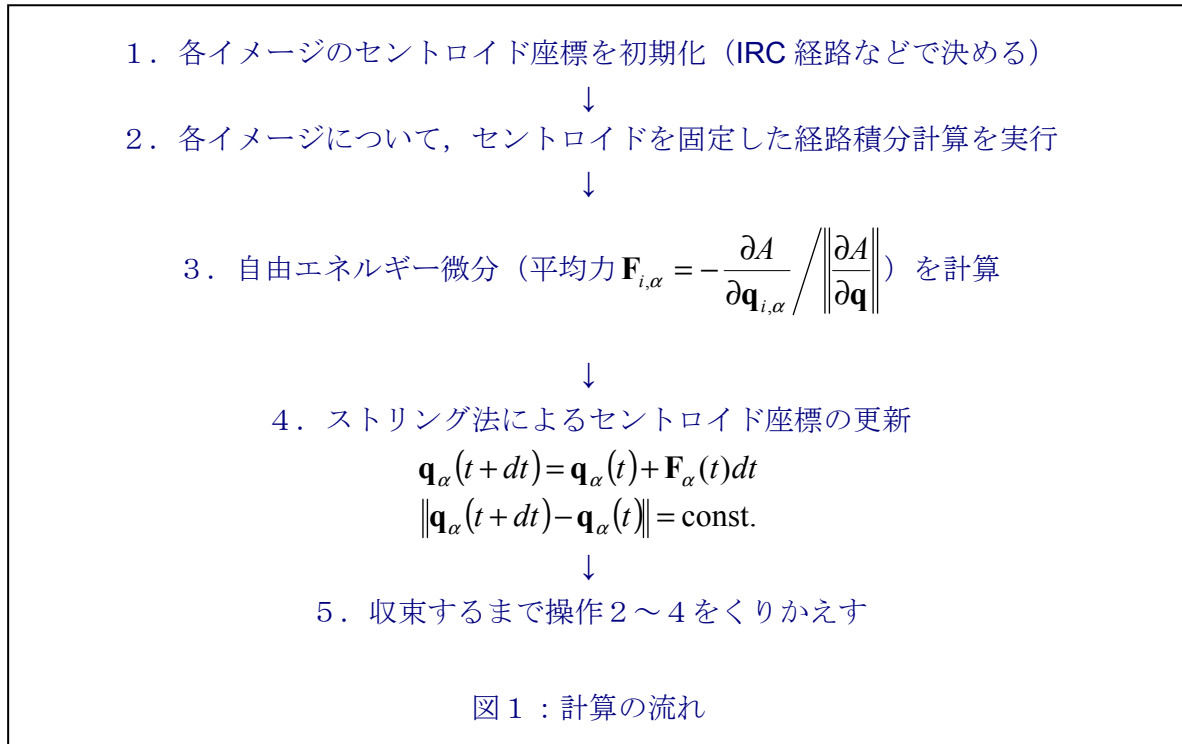
$$A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \equiv \beta^{-1} \log \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$$

ここに、 $\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ はセントロイド座標に関する確率分布であり、

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) &= \left\langle \prod_{i=1}^N \delta \left(\frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right\rangle_{PI} \\ &= Z^{-1} \lim_{P \rightarrow \infty} \left[\prod_{i=1}^N \left(\frac{m_i P}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3P}{2}} \int d\mathbf{r}_{i,1} \int d\mathbf{r}_{i,2} \cdots \int d\mathbf{r}_{i,P} \exp(-\beta V_{eff}[\mathbf{r}]) \left[\prod_{i=1}^N \delta \left(\frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{r}_{i,s} - \mathbf{q}_i \right) \right] \right] \end{aligned}$$

である[17-20]。 $A(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ の面における反応障壁が最小となる経路を探索するにあたり、経路に沿ってセントロイド変数 $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ の組 (イメージ) を同時に発生させ、ストリング法[21]を用いて最適化する (図1)。得られた自由エネルギー曲線は、固有反応座標[22] (あるいはその自由エネルギー的拡張[23]) のアイデアを量子系へ適用する道のうちのひとつと考えられ、今後、水素・重水素移動反応の解析に役立つものと期待される。

【結果】 NH_3 の反転や N_2H_5^- のプロトン移動反応の量子・温度・同位体効果を当日報告する。



[1] D. Marx and M. Parrinello, Z. Phys. B 95, 143 (1994); J. Chem. Phys. 104, 4077 (1996). [2] M. Shiga, M. Tachikawa, and S. Miura, Chem. Phys. Lett. 332, 396 (2000); J. Chem. Phys. 115, 9149 (2001). [3] A. Nakayama, T. Taketsugu and M. Shiga, Chem. Lett. 38, 976 (2009). [4] K. Suzuki, M. Tachikawa and M. Shiga, J. Chem. Phys. 132, 144108 (2010). [5] M. Tachikawa and M. Shiga, J. Chem. Phys. 121, 5985 (2004); J. Am. Chem. Soc. 127, 11908 (2005). [6] A. Hayashi, M. Shiga and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 125, 204310 (2006). [7] H. Ishibashi, A. Hayashi, M. Shiga, and M. Tachikawa, ChemPhysChem 9, 383 (2008). [8] K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 129, 144310 (2008). [9] T. Takayanagi, T. Yoshikawa, H. Motegi and M. Shiga, Chem. Phys. Lett., 482, 195 (2009). [10] A. Kaczmarek, M. Shiga, and D. Marx, J. Phys. Chem. A 113, 1085 (2009). [11] M. Shiga, K. Suzuki and M. Tachikawa, J. Chem. Phys. 132, 114104 (2010). [12] M. Shiga and A. Nakayama, Chem. Phys. Lett. 451, 175 (2008). [13] A. Witt, S. D. Ivanov, M. Shiga, H. Forbert, D. Marx, J. Chem. Phys. 130, 194510 (2009) [14] S. D. Ivanov, A. Witt, M. Shiga, D. Marx, J. Chem. Phys. 132, 031101 (2010). [16] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, "Quantum Mechanics and Path Integrals" (McGraw-Hill, New York, 1965). [17] M. J. Gillan, Phys. Rev. Lett. 58, 563 (1987); J. Phys. C 20, 3621 (1987). [18] G. A. Voth, D. Chandler and W. H. Miller, J. Chem. Phys. 91, 7749 (1989); G. A. Voth, J. Phys. Chem. 97, 8365 (1993). [19] G. Mills and H. Jonsson, Phys. Rev. Lett. 72, 1124 (1994); G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter, Surf. Sci. 324, 305 (1995). [20] M. E. Tuckerman and D. Marx, Phys. Rev. Lett. 86, 4946 (2001). [21] W. E, W. Ren and Vanden-Ejinden, Phys. Rev. B 66, 052301 (2002); J. Chem. Phys. 126, 106103 (2007). [22] K. Fukui, Acc. Chem. Res. 14, 363 (1981). [23] M. Nagaoka, N. Okuyama-Yoshida and T. Yamabe, J Phys. Chem. 102, 8202 (1998).

ポルフィセンの二重プロトン移動に関する理論的研究

○吉川武宏¹, 菅原修一¹, 高柳敏幸¹, 志賀基之², 立川仁典³
 (埼玉大院¹, JAEA², 横浜市大院理³)

プロトン移動反応はシンプルな反応でありながらも溶液中や生体内といった様々な場面で重要な役割を担っている。ポルフィセンは分子内で多重プロトン移動を起こす系として知られており、これまで実験・理論ともに多くの議論がなされてきた。過去の研究から、ポルフィセンは二つの反応経路が存在することが分かっている(Fig. 1)。一方は最安定である *trans* 構造から二次の遷移状態構造(SS)を経て、*trans* に至る協奏的過程(concerted)である。もう一方は *trans* から遷移状態構造(TS)を経て準安定な構造異性体である *cis* 構造になり、再び TS を経て *trans* に至る段階的過程(stepwise)である[1]。最近 Vdovin らは LIF の実験において低温では concerted が支配的ではないかと主張しているが決定的ではなく、それらの経路はどちらが支配的なのか、それらに対する温度効果など未だ不明な点が残っている[2]。

プロトンのような軽い粒子が移動する系では、零点振動エネルギーやトンネル効果といった量子効果を考慮する必要がある。そのため、核運動を量子論的に扱うとどのようなプロトン移動経路を経るのかに興味を抱き、プロトン移動反応におけるメカニズムを理解するために量子効果を表現できる経路積分分子動力学(PIMD)計算を実行した。PIMD 法は、環状に繋いだ複数の擬似粒子の集合(ビーズ)として核を表すことで、分子の運動を熱的かつ量子的に捉えることができる(Fig. 2)。本研究では、半経験的分子軌道法である PM6 法のポテンシャルを用いた PIMD 計算と古典動力学(MD)計算を行い、メカニズムを明らかにするとともに量子効果の重要性や温度効果を議論した[3]。

Fig. 3 は、温度 300 K と 500 K での PIMD 計算で得られたプロトン密度分布(左上(a), 左下(b))と MD 計算で得られた密度分布(右下(c))である。横軸、縦軸はそれぞれ r_1-r_2 , r_3-r_4 としており、プロトンが $N_1(N_3)$ 側に分布しやすいか、または $N_2(N_4)$ 側に分布しやすいかが分かる。また図中の記号 ●, ■, ×, + はそれぞれ *trans*, *cis*, TS, SS 構造の位置を表しており、*trans* と *cis* を結んでいる線は IRC である。まず PIMD 計算でのプロトン密度をみると、*trans* や SS での密度は高いのに対し、*cis* の密度は低い。このことは、核を量子論的に扱うと concerted が主なメカニズムであることを示している。これは LIF の実験を支持する結果である。次に MD 計算でのプロトン密度をみると、PIMD 計算とは対照的に SS での密度は低く *cis* での密度が大きい。このことは古典的な範囲では stepwise が主であることを示している。また、PIMD 計算での温度変化をみると、高温では *cis* の密度が大きくなり stepwise なプロトン移動反応が起こる可能性が上がることを示唆している。以上より、ポルフィセンの詳細な反応メカニズムは量子論と古典論で全く異なることを見出した。

-
- [1] Z. Smedarchina, M. F. Shibli, O. Kühn, A. Fernandez-Ramos, *Chem. Phys. Lett.* **436** (2007) 314-321.
 [2] A. Vdovin, J. Waluk, B. Dick, A. Slenczka, *ChemPhysChem*, **10** (2009) 761-765.
 [3] T. Yoshikawa, S. Sugawara, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* (in press).

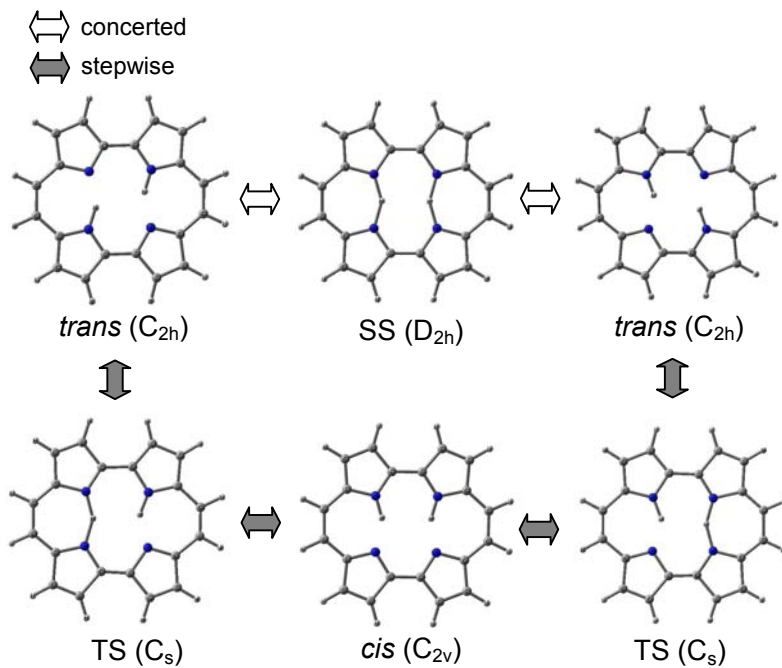


Fig. 1 ポルフィセンの反応機構。

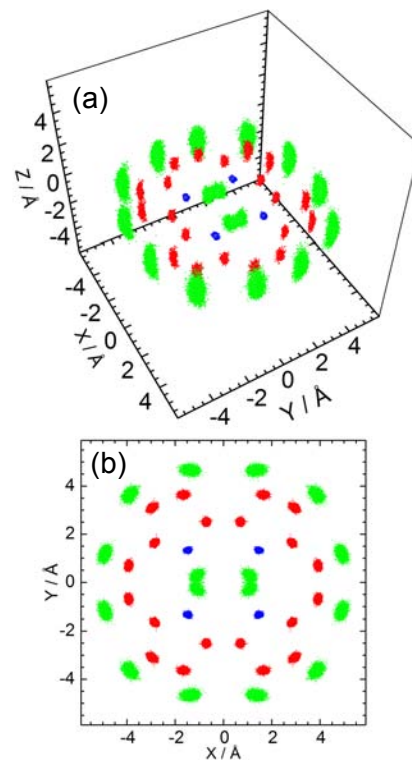


Fig. 2 PIMD 計算から得られた(a) 3次元密度分布図と(b) 2次元分布図。

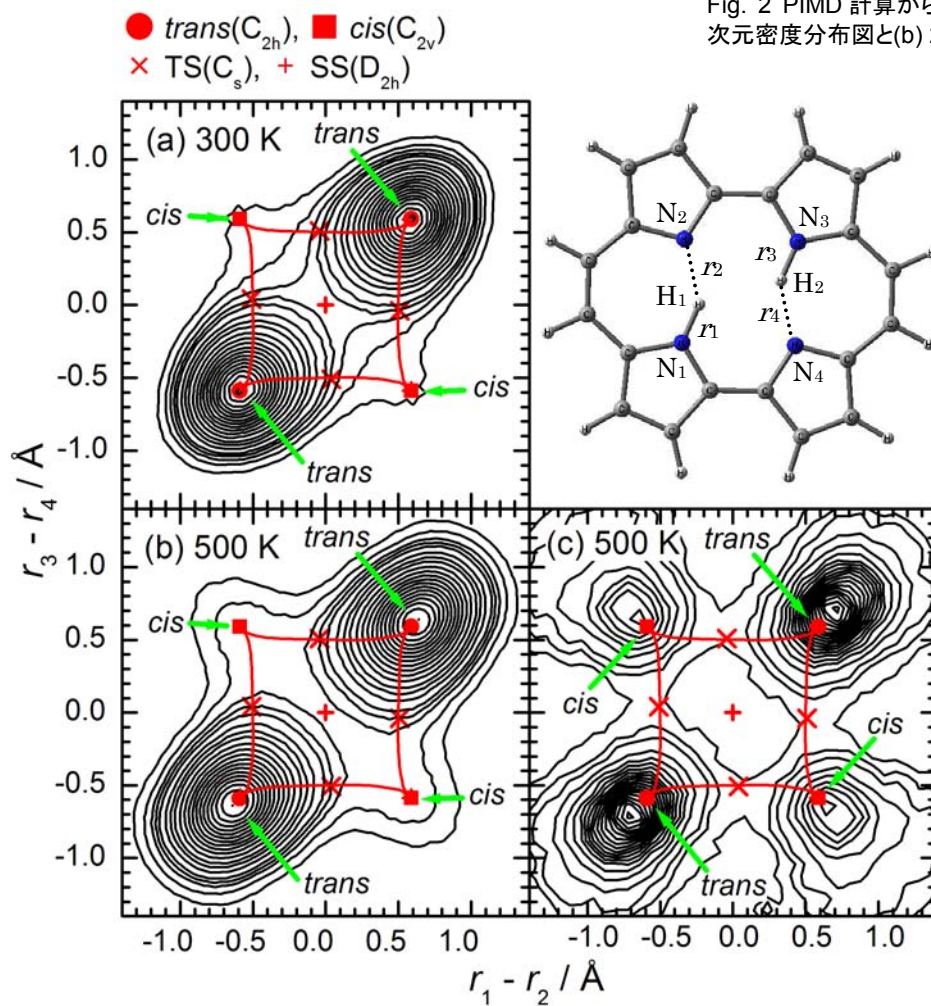


Fig. 3 PIMD 計算と MD 計算から得られたプロトン密度分布図。(a), (b)はそれぞれ 300 K と 500 K での PIMD 計算結果であり, (c)は 500 K での MD 計算から得られた結果である。

Wang-Landau 法による液相反応分子シミュレーション

(豊田中研)

長島剛宏, 金城友之, 山本智

【序】材料開発に関わる化学反応の多くは、多数の分子が互いに相互作用しながら素反応を繰り返すマクロな現象である。高分子のようにある程度以上の大きさをもった分子における化学反応では、最も重要な役割は素反応が担うものの、その他に反応部位の接触頻度や分子の立体障害、分子の拡散など様々なスケールの要素が化学反応過程全体の振る舞いに影響を与えると考えられる。また低分子においても液相中では反応分子だけでなく周りの分子と常に衝突を繰り返しており気相中とは異なる取り扱いが必要である。本研究は化学反応における立体障害や拡散の影響を分子シミュレーションを用いて調査する方法の開発を目的としている。今回方法の妥当性を検証するためのモデル分子に対する結果を報告する。

【方法】始めに分子シミュレーションから得られる接触頻度を反映した反応速度式を表す。

$$k = c \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G / k_B T},$$

ここで $k, c, \Delta G$ はそれぞれ速度定数, 接触頻度, 活性化自由エネルギーであり、二分子反応の場合の c と ΔG は

$$c = \frac{\chi_{\text{会合体}}}{\chi_{\text{反応分子1}} \chi_{\text{反応分子2}}}, \quad \Delta G = G_{\text{遷移状態}} - G_{\text{会合体}}$$

で表される。会合体とは原系の反応分子が分子間力によりくっついたエネルギーの低い状態である。 $\chi_{\text{会合体}}, \chi_{\text{反応分子1}}, \chi_{\text{反応分子2}}$ はそれぞれ会合体, 反応分子1, 反応分子2のモル分率である。接触頻度 c を分子シミュレーションから求め、活性化エネルギー ΔG を量子化学計算から求めることで多数の分子が存在する中での反応速度を知ることができる。

重合反応のように反応の進行とともに分子量が大きくなる場合には接触頻度も変化していくと考えられる。そこでモンテカルロ法を使って結合の組み換えながらシミュレーションを行い各濃度での接触頻度を観測する。更に濃度に対して拡張アンサンブル法の一つである Wang-Landau 法を利用することで効率的にサンプリングできるようにした。

【モデル】方法の検証のため単純かつ仮想的な二原子分子 AB、CD、AC、BD を考える。これらは次の反応式に従って化学反応するものとする。



ポテンシャルエネルギー関数は調和振動子型の結合長相互作用とレナード・ジョーンズ型の分子間相互作用を持つものとした。あらゆるパラメータは全ての原子で共通とした。初期分子数として AB 分子および CD 分子は 27 個、AC 分子および BD 分子は 0 個とした。温度は 300K とし、 10^7 ステップのシミュレーションを行った。

【結果と考察】 比較のため拡張アンサンブルシミュレーションと通常のカノニカルアンサンブルシミュレーションを実施した。各ステップの反応物分子数のログをそれぞれ図1と図2に示す。通常アンサンブルシミュレーションでは系は反応収束値近傍を揺らぎながら状態を更新する。一方、拡張アンサンブルシミュレーションでは系の状態は濃度空間上の広い領域をランダムウォークする。それぞれのシミュレーションから得られた各濃度における接触頻度 c を図3と図4に示す。▼は下の横軸 $\chi_{AB}(\chi_{CD})$ における AB と CD の接触頻度（式(1)における右向き反応）である。△は上の横軸 $\chi_{AC}(\chi_{BD})$ における AC と BD の接触頻度（式(1)における左向き反応）である。今回計算に用いたモデルはどの分子も物理的には等価であるので理論的に接触頻度が一定となる。通常アンサンブルでは低濃度領域でサンプリングエラーが大きいのに対し、拡張アンサンブルでは接触頻度がほぼ一定の値が得られた。今回は簡単なモデル分子の反応を使い方法の確認を行った。今後は重合反応や立体障害のある系に対しその影響を調べていく予定である。

図1：ログ（拡張アンサンブル）

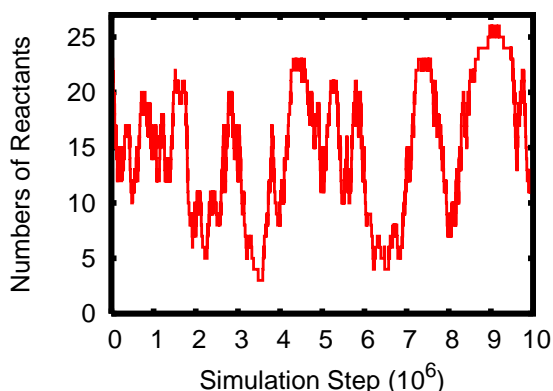


図2：ログ（通常アンサンブル）

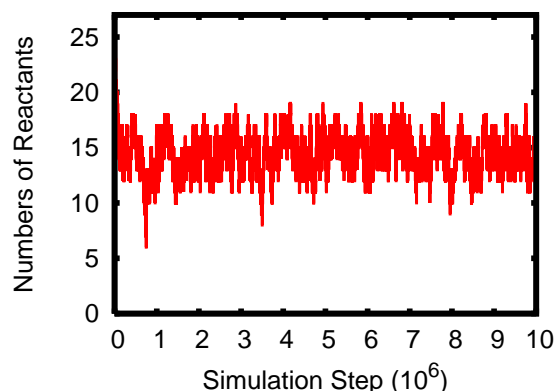


図3：接触頻度（拡張アンサンブル）

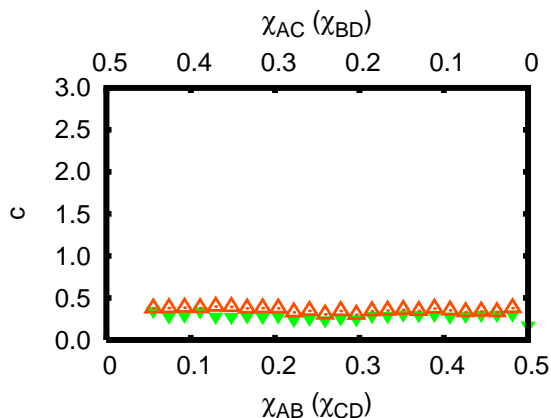
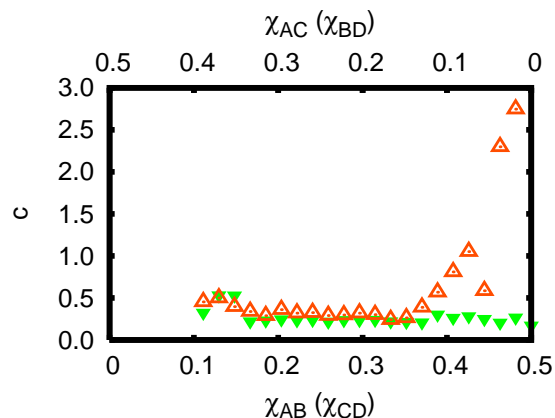


図4：接触頻度（通常アンサンブル）



拡張焼き戻し分子動力学シミュレーションによる

タンパク質圧力依存性の研究

(名大院理) ○森義治、岡本祐幸

【序】

いくつかのタンパク質（例えばユビキチン）においては、高圧下においてその構造が変化することが知られている。これはタンパク質の圧力変性として知られている。

この分子論的な機構を理解することは重要である。そのような方法として例えば分子シミュレーションの方法をもちいることができる。しかし、高圧下のシミュレーションにおいてはタンパク質の構造が変化しにくくなり、解析を行うのに十分なデータを得ることができないこともある。

このような困難を克服するために、拡張焼き戻し法（generalized simulated tempering）という新しい拡張アンサンブル法が提案された[1,2]。さらにわれわれはその方法を温度と圧力に関して適用したものを提案した[3]。この方法の模式図を図1に示す。この方法においては温度と圧力がシミュレーション中において平衡状態を保つように変化することを許す。このことにより系のさまざまな温度と圧力における物理量を効率よくサンプリングすることが可能となり、かつ正確な量を計算することができる。

【方法】

扱うタンパク質として BPTI とユビキチンをそれぞれ選び、水中のそれらのタンパク質をモデルとして用いた。これらの系に対して全原子分子動力学シミュレーションを行った。分子動力学シミュレーションは【序】において述べた温度と圧力に関する焼き戻し法を用いて実行された。

本研究においては、圧力空間においてランダムウォークをするように設定し、温度に関しては室温のみを設定した。圧力は大気圧（1 bar）から 10000 bar まで設定した。

【結果】

本シミュレーションにおける圧力の時間発展を図2に示す。この図から、低圧（大気圧）から高圧（10000 bar）におよぶ広い範囲を、タンパク質の系が圧力空間でランダムウォークしていることがわかる。このことにより低圧から高圧にかけての系の状態を効率よくサンプリングすることができ、タンパク質の構造を広く探索することができた。

このようにして得られたデータを用い、低圧から高圧にかけてさまざまな圧力に対応するタンパク質の構造情報および水分子の分布などを計算した。これらは圧力により変化しており、圧力によるタンパク質の構造変化と水分子のふるまいの変化が関係していることを示唆している。

【まとめ】

温度・圧力に関する焼き戻し法を適用した分子動力学シミュレーションを水中のタンパク質に対して行った。その結果、圧力空間においてタンパク質系がランダムウォークすることをみる事ができた。このことにより比較的大きい系であっても、焼き戻し法は適用でき、正確な系の情報を計算することができるということがいえる。

これからの展望として、さらにシミュレーションを長く実行し、多くのデータをとる。その結果を用いて、より正確なタンパク質の構造やタンパク質付近に見られる水分子のふるまいの圧力依存性を解析する。それらの解析により、構造変化と水分子の相関を考え、タンパク質の圧力変性の分子機構を解明する。

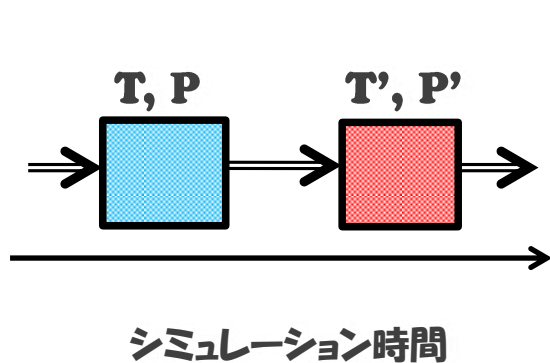


図 1 温度・圧力に関する焼き戻し法の模式図

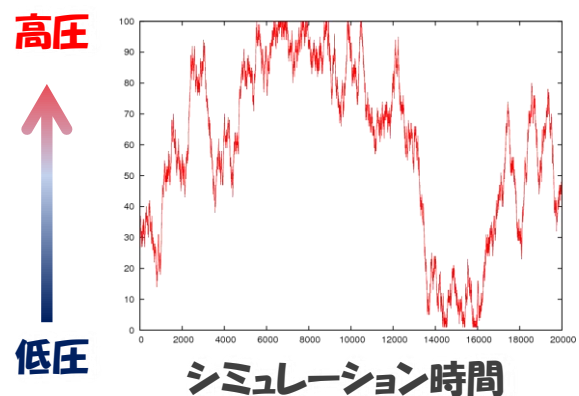


図 2 焼き戻し法を用いた分子動力学シミュレーションにおける圧力の時間発展

【参考文献】

1. A. Mitsutake and Y. Okamoto, Phys. Rev. E **79** (2009) 047701.
2. A. Mitsutake and Y. Okamoto, J. Chem. Phys. **130** (2009) 214105.
3. Y. Mori and Y. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **79** (2010) 074003.

アポミオグロビン部分モル体積のダイナミクスおよび
空間分布に及ぼす高静水圧の影響：
時間分解カークウッド-バッフ積分法による考察

(青山学院化学生命¹, 名大院情報科学², JST-CREST³)
○優 乙石¹, 中田 恭子¹, 長岡 正隆^{2,3}

【概要】

部分モル体積 (Partial Molar Volume: PMV) は、蛋白質立体構造の圧力依存性を決定する重要な熱力学量である。加圧により PMV は減少するが、微視的描像は不明な点が多い。我々は、アポミオグロビンに 3000 気圧の静水圧を負荷した分子動力学 (MD) シミュレーションを実行し、加圧による水和状態の変化を調査した。時間分解カークウッド-バッフ (Kirkwood-Buff) 積分法を用い、計算で得られた水分子の瞬間的な配置から PMV の動的挙動を再構成した。PMV の減少量および等温圧縮率は実験値と良い一致を示した。さらに、体積減少の内在的要因について、PMV の空間分布を比較することで調査し、高圧下で PMV が減少および増加する領域分布を明らかにした。

【MD シミュレーション】

全ての MD シミュレーションは AMBER10 プログラムを用いて行った。系内の分子力場関数は AMBER ff03 を使用した。モデル蛋白質としてアポミオグロビン (AMb) を用い、TIP4P 水溶媒モデル中の MD 計算を以下の手順で行った。①温度 300K、圧力 1 bar において系を十分平衡化した後、②温度 300K、圧力 1 bar の NPT シミュレーションを 5 ns 実行した。③②で行われたシミュレーション中の 3, 4, 5 ns 後における、原子配置と速度分布を初期条件として、系を 3000 bar に加圧した NPT シミュレーションを、それぞれ 5ns 実行した。②の全 MD トrajジェクトリと、③で行われた 3つのシミュレーションの、後半 2 ns における MD トrajジェクトリを、それぞれ常圧状態と高圧状態の解析に用いた。

【解析方法】

Kirkwood-Buff パラメータ G_{ks} は、溶質 α の任意の原子サイト k 周囲における溶媒原子 s の数密度揺らぎ ($g_{ks}(\mathbf{r}) - 1$) を、全空間で積分したものである。

$$G_{ks} = \int [g_{ks}(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r}. \quad (1)$$

このとき、PMV は、等温圧縮率 χ_T^0 と、 G_{ks} を用いて、式(2)で計算できる。

$$V_{\alpha s} = k_B T \chi_T^0 - G_{ks}. \quad (2)$$

$k_B T \chi_T^0$ の寄与は小さいので、蛋白質のような巨大分子を扱う場合は一般的に無視される。

G_{ks} の空間分布は、 k の位置に依存するため蛋白質のような複雑な形状の解析には適さない。この問題を回避するため、 s の密度揺らぎを、溶質表面からの距離 (最近接溶質原子の中心からの距離) R の関数として積分したものが、表面 Kirkwood-Buff パラメータ $G_{\alpha s}^S(R)$ である[1-3]。 $G_{\alpha s}^S(R)$ の時間平均を MD 法で求めれば、 α の PMV の R 依存性 $V_{\alpha s}(R)$ を次式で計算できる。

$$V_{\alpha s}(R) = \langle V_{\alpha s}(R, t) \rangle_T = \langle -G_{\alpha s}^S(R, t) \rangle_T. \quad (3)$$

また、PMV の時間依存性は、 R を無限遠 (計算上は 12 Å) にとることで、次式で計算できる[2]。

$$V_{\alpha s}(t) = V_{\alpha s}(\infty, t) = -G_{\alpha s}^S(\infty, t). \quad (4)$$

本研究では、溶質変数 α については、AMb の常圧構造の場合 : L、変性構造の場合 : H を用い、溶媒変数 s については水分子を表す w を用いる。

【結果と考察】

1. PMV 減少のダイナミクス

常圧(1 bar)下と高圧(3000 bar)下における PMV の動的挙動 ($V_{Lw}(t), V_{Hw}(t)$)を図 1 (a)に示した。

図 1(b)は、 $V_{Lw}(t)$ トラジェクトリに、3つの、 $V_{Hw}(t)$ トラジェクトリの平均値を重ねて表示したものである。

AMb の PMV は、加圧によって素早く減少し、その後、常圧下よりもやや小さく揺らぎながら、ほぼ一定値を示した。PMV の平均値は、常圧下: 21778(\AA^3)、高圧下: 21479(\AA^3)となり、PMV の平均値およびその圧縮率は、高圧 NMR による実験結果[4]と良い対応を示した。

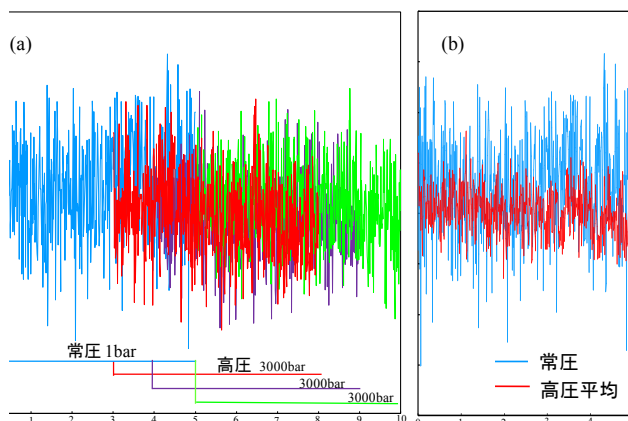


図 1 (a) PMV の時間変化。常圧 (1 bar) (青)および高圧 (3000 bar) (赤, 紫, 緑)。(b) 3つの高圧シミュレーションにおける PMV 時間変化の平均値 (赤)と、常圧における PMV 時間変化(青)。

2. PMV 減少の空間分布

加圧による PMV 減少が、AMb 周囲の、どのような空間領域で生じているかを明らかにするために、PMV 変化量 $\delta V_{as}(R)$ ($V_{as}(R)$ の 0.05 \AA 毎の変化量) の差

$$\Delta V_w^{H-L}(r) = \delta V_{Hw}(r) - \delta V_{Lw}(r). \quad (3)$$

を、蛋白質表面からの距離の関数として比較した(図 2)。蛋白質近傍($r=1\sim 3 \text{\AA}$)で、PMV の大きな減少が見られた。これは、加圧によって、表面近傍の空隙に水分子が侵入したことに起因すると考えられる。一方で、第一水和層の外側($r=3\sim 4.5 \text{\AA}$)では、加圧によって、むしろ PMV が増加している領域が見られた。これは、高圧下において、水和層の第一ミニマム (水分子数密度プロファイルの極小) が、より深くなることに起因している。 $r > 5 \text{\AA}$ では、PMV の増減は徐々に減衰する。このように、高静水圧による PMV の総量変化には、蛋白質近傍のみならず、より遠位の水和状態も重要な寄与を及ぼしていることが示された[5]。

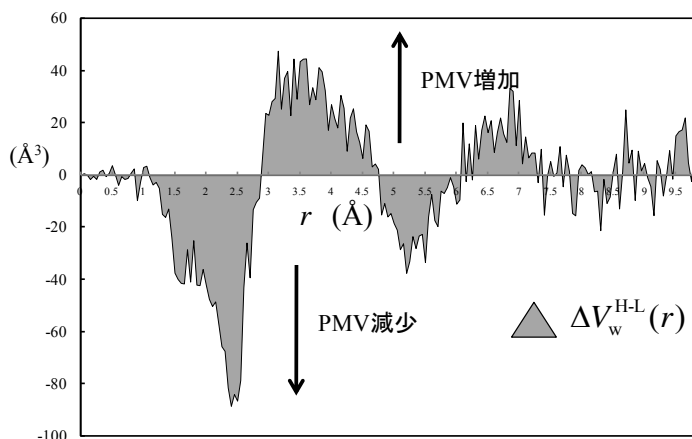


図 2. 加圧による PMV 増減 ($\Delta V_w^{H-L}(r)$)のプロファイル。

【参考文献】

- [1] Yu, I; Jindo, Y.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 10231-10238.
- [2] Yu, I; Takayanagi, M.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 3543-3547.
- [3] M. Nagaoka, I. Yu, M. Takayanagi, in D.M. Leitner and J.E. Straub, Eds., "Proteins: Energy, Heat and Signal Flow" (CRC Press, **2009**).
- [4] Kitahara, R.; Yamada, H.; Akasaka K.; and Wright, P. E. *J. Mol. Biol.* **2002**, 320, 311-319.
- [5] Yu, I; Tasaki, T.; Nakada, K.; Nagaoka, M. *J. Phys. Chem. B* (in revision)

GHO 法を用いた生体分子の電子物性に関する理論的研究
(神戸大院・システム情報^a、JST-CREST^b、九大高等研究機構^c)
○秋永宜伸^{a,b}、Jung Jaewoon^{a,b}、川島雪生^c、天能精一郎^{a,b}

1. Introduction

吸収スペクトルや化学シフトを始めとするスペクトル諸量は、対象となる官能基の物理化学的環境を強く反映し、生体高分子の構造やフォールディングダイナミクスを解析するにあたって重要な役割を果たす。これまでに本研究室では、QM/MM法の一つであるGHO法(Generalized Hybrid-Orbitals)を用いた大規模生体分子の構造決定ならびに分子動力学計算を可能にするため、上記手法を restricted Hartree-Fock (RHF)法および Møller-Plesset 2 次摂動法(MP2)と組み合わせたプログラム開発を行ってきた[1,2]。さらに、上述のような電子物性計算を生体高分子に対して行うため、GHO 法と組み合わせた CC2 法による吸収スペクトル[3]ならびに円偏光 2 色性スペクトルの計算、MP2 法による NMR 遮蔽テンソル計算の実装も行ってきた。本発表では、本研究室で進めてきた QM/MM 計算環境の整備のうち、GHO-QM 法による(1)円偏光 2 色性スペクトル(CD スペクトル)および(2)NMR 遮蔽テンソル計算の実装と、これらの手法をそれぞれインスリンおよびレチナールに適用した計算について報告する。

2. Theory and Computational Detail

2.1 The GHO Scheme

GHO 法では、QM/MM 境界の C 原子の 4 つの valence orbitals の 1 つを active orbital として self-consistent に最適化し、残り 3 つ(auxiliary orbitals)は frozen-orbital として扱う。Auxiliary orbitals は境界 C 原子および 3 つの隣接 MM 原子の相対座標によって一意的に決定される。QM orbitals の最適化に際しては、1 電子密度行列に以下の補正項が加わるとともに、auxiliary orbitals との直交条件が束縛条件として付加される。

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\mu i}^* C_{\nu i} + \sum_{\alpha=1}^{aux} n_{\alpha} A_{\mu\alpha}^* A_{\nu\alpha}$$

ここで auxiliary orbitals の占有数 n_{α} は、隣接 MM 原子の電気陰性度から決定される。

2.2 CD Spectra From GHO-CC2

GHO-CC2 法による励起エネルギーおよび振動子強度計算の実装は川島ら[3]による。CD スペクトルを決定する rotatory strength R_n の計算には、gauge 原点依存性を持たない以下の velocity 表現を用いる：

$$R_n^V = \omega_n^{-1} \text{Im} \left(\left\langle 0 \left| \sum_{i=1}^N \nabla_i \right| n \right\rangle \cdot \left\langle n \left| \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{m}}_i \right| 0 \right\rangle \right)$$

上記の表現を用いて、rotatory strength は振動子強度と同様の手続きで求められる。

2.3 NMR Shielding Tensor From GHO-MP2

原子核 K の遮蔽テンソル s^K は、一様な外部磁場 \mathbf{B} と、対象とする原子核の磁気モーメント \mathbf{m}^K によるエネルギーの 2 次微分として求められる：

$$\sigma_{\alpha\beta}^K = \frac{\partial^2 E}{\partial B_{\alpha} \partial m_{\beta}^K} = \mathbf{D} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial B_{\alpha} \partial m_{\beta}^K} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial B_{\alpha}} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial m_{\beta}^K} \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

ただし \mathbf{D} は非摂動系の 1 電子密度行列、 \mathbf{H} は \mathbf{B} および \mathbf{m}^K との相互作用を含んだ 1 電子 Hamiltonian である。SCF 近似

における \mathbf{D} の磁場微分は、磁場 \mathbf{B} の各成分に関する coupled-perturbed HF (CPHF) 方程式を解いて得られる。GHO-SCF では、MO と auxiliary orbitals との直交条件を CPHF 方程式に反映させる必要がある。本研究では、GHO 法における auxiliary orbitals が同一原子核上の基底関数のみで構成されていることを利用し、gauge 原点依存性を保持する GHO-CPHF 方程式を導出して用いた。MP2 レベルの遮蔽テンソルは、上式の \mathbf{D} に MP2 relaxed density を用いることで得られる。Relaxed density は通常の Z-vector 方程式から得られる。また Relaxed density の磁場微分は、Z-vector 方程式を \mathbf{B} で微分することで得られる first-order Z-vector 方程式から得られる。Auxiliary orbitals との相互作用は GHO-SCF のレベルで取り入れられているため、GHO-MP2 法による遮蔽テンソルは通常の MP2 遮蔽テンソルと同じ手続きで計算できる。

3. Numerical Results

図 1 は GHO-MD 法を用いてシミュレートした溶媒分子を含まないインスリンの CD スペクトルである。トラジェクトリの計算には GHO-MP2/cc-pVDZ 法と Charmm27 force field を使い、rotatory strength は GHO-CC2/aug-cc-pVDZ 法を用いてトラジェクトリ上でサンプリングした構造で計算した。溶媒分子を含めた計算結果は当日発表する。また、表 1 は B3LYP/6-31G** で得られた最安定構造におけるレチナール Schiff base の MP2 遮蔽定数である。タンパク質環境を含めた GHO-MP2 の結果は当日発表する。

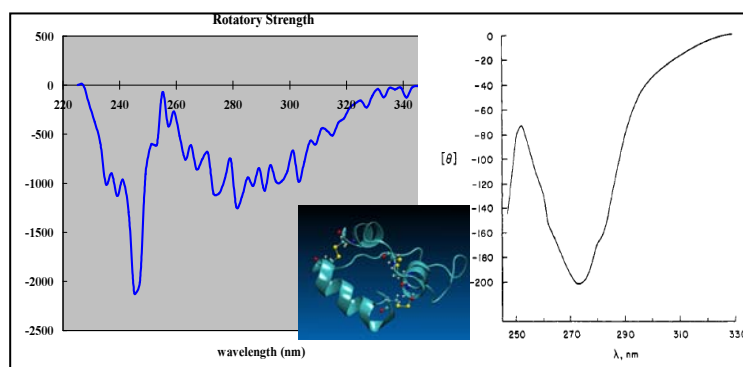


図 1 インスリンの CD スペクトル(左:シミュレーション、右:実験)

表 1 all-tarns レチナール Schiff base の NMR 遮蔽定数 (C, N)

	Isotropic constant
sp ³ Carbons	160.87, 170.82, 184.69, 163.38, 168.09, 164.04, 166.82, 180.88, 186.08
sp ² Carbons	-1.98, 25.49, 8.58, 37.90, -26.82, 59.09, 7.60, 58.02, -34.44, 85.16, 31.31
Nitrogen	168.53

[1] J. Jung, C. H. Choi, Y. Sugita, and S. Ten-no, *J.Chem.Phys.* **127** (2007) 204102.

[2] J. Jung, Y. Sugiat and S. Ten-no, *J.Chem.Phys.* **132** (2010) 084106.

[3] Y. Kawashima, H. Nakano, J. Jung, and S. Ten-no, to be published.