

(¹立教大学, ²神戸大院人間発達環境, ³東大生研, ⁴神戸大院システム情報学)

○藤原 崇幸¹, 藤田 貴敏², 草 将晃¹, 望月 祐志^{1,3}, 田中 成典⁴

【序論】

水素結合は生体系において頻繁に見られ, 例えば DNA における相補的塩基対に見られる水素結合が, 2 重らせん構造の形成に重要な役割を果たしていると言われていた。水素結合系では, 注目する物理量によっては水素原子の軽さがもたらす核の量子効果の影響が無視できないことが知られており, 最近検証研究が盛んになってきている。コストの高い厳密な核の波動関数展開よりも現実的なアプローチとしては, ビーズを用いて古典的なフレームワークに簡約して扱う経路積分 (Path Integral) 法があり, 手法としては経路積分分子動力学法 (Path-Integral Molecular Dynamics) と経路積分モンテカルロ法 (Path-Integral Monte Carlo) に大別される [1]。PIMD は解析的なエネルギー微分を要するのに対し, PIMC では乱数発生に基づく構造変位試行によるサンプリングであるためにエネルギー計算のみで済む利点があるが, サンプリング数については前者より多くを要する。本研究では, PIMC の利点を活かし, MP2 や MP2.5 [2] などの相関法と連動させた計算を行い, 水素結合で結ばれた水の環状 3 量体での酸素間距離などを統計的に評価し, 核の量子効果を取り入れた場合の構造変形等を検討した。

【計算方法】

水の 3 量体については, 既に藤田ら [3] がフラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital ; FMO) 法による HF/6-31G** レベルでの PIMD 計算を行っている。本研究では, 電子相関の影響を調べることを主目的として FMO は用いずに, 基底関数を 6-31G** を用いて MP2 および MP2.5 レベルで全エネルギーを評価した。MP2.5 とは, (1) 式で表されるように MP3 エネルギーの項を 1/2 倍にスケールリングする手法である。

$$E(\text{MP2.5}) = E(\text{MP2}) + 1/2\Delta E^{(3)} \quad (1)$$

このスケールリングによって, 計算量は MP3 と等価でありながら CCSD(T) レベルの相互作用エネルギー精度が期待できるため, 大量のサンプリングを取るのに適している。温度を 300K, ビーズ数を 16 とした PIMC 計算を行い, メトロポリスの判定法によるサンプリングを進めた。具体的には, (2) 式で表される実効ポテンシャルの下で相互作用している古典多体系を, MC によって原子核座標をサンプルした。

$$V_{\text{eff}}(\{\mathbf{R}^{(1)}\}, \dots, \{\mathbf{R}^{(P)}\}) = \sum_{a=1}^P \left[\sum_{l=1}^N \frac{M_l P}{2\beta^2 \hbar^2} (\mathbf{R}_l^{(a)} - \mathbf{R}_l^{(a+1)})^2 + \frac{1}{P} E(\{\mathbf{R}_l^{(a)}\}) \right] \quad (2)$$

サンプリング数は 25 万ステップ取り, 熱平衡化のために最初の 5 万ステップを除いたサンプル群の構造情報を統計的に解析した。また, ビーズ数を 1 とし, 核を古典的に取り扱った場合 (古典 MC) の計算も行い比較検討をした。

【結果】

水 3 量体における酸素間距離の平均値は表 1 に示すように、MP2 レベルでは 2.89\AA 、MP2.5 レベルでは 2.94\AA となった。MP2 計算では、電子相関を過大に評価した影響により、藤田らの HF レベルによる PIMD 結果 (3.13\AA) と比べて、結合距離が縮まる傾向にあることが確かめられた。また、MP2.5 レベルにおける水 3 量体の酸素間距離の分布を個別に算出したものを図 1 a~c に示す。個別の平均距離に関しては、PIMC と古典 MC で 0.03\AA 程度の差となり違いは見られなかった。しかし、図 1 c の PIMC (実線) において、零点振動エネルギーや熱励起などの核量子効果の影響を受けて、古典 MC に比べて酸素間距離が伸長している様子が見られた。これらの結果の詳細な議論については、発表当日に報告する。

表 1 PIMC と古典 MC の比較

Method	MP2.5		MP2
	Classical MC	PIMC	PIMC
R_{O-O}	2.93	2.94	2.89
R_{O-H}	0.96	0.97	0.97
θ_{H-O-H}	104.91	105.10	104.46

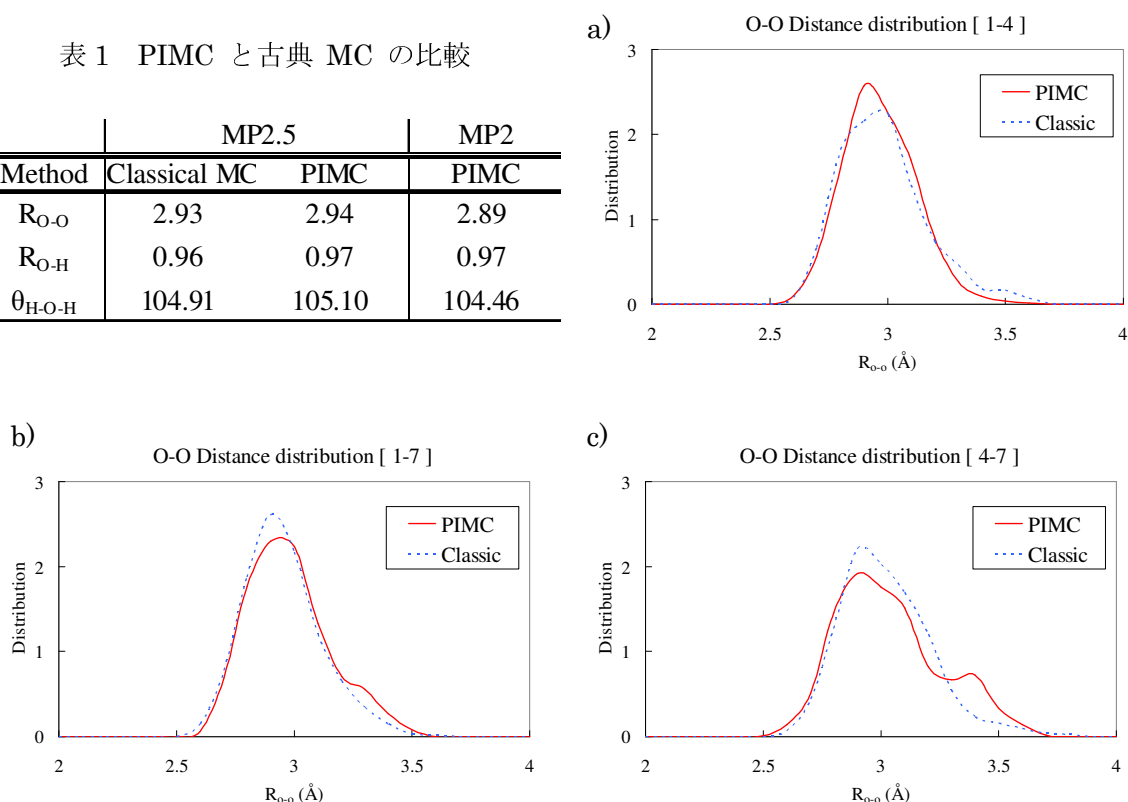


図 2 水 3 量体における酸素間距離の分布 (実線は PIMC , 点線は古典 MC である. a) は O_1-O_4 , b) は O_1-O_7 , c) は O_4-O_7 の酸素間距離を示している.)

【謝辞】

本研究は、立教大学学術推進特別重点資金 (立教 SFR : Rikkyo University Special Fund for Research) ならびに、立教大学「未来分子研究」プロジェクトからの支援を受けている。

【参考文献】

- [1] 志賀, 第二回分子シミュレーションスクール資料.
- [2] M. Pitoňák *et al.*, ChemPhysChem **10** (2009) 282.
- [3] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **78** (2009) 104723.