

【序】

水素結合の組み換えが起こる溶液系や溶液中のプロトン移動反応について、プロトンの量子性を適切に考慮しながら現実的な分子数値実験を行うには多くの技術的困難が伴う。数値的に正確な量子動力学計算では、自由度の数が増すにつれ計算コストが指数関数的に増大し、凝縮系の数値実験は実質的に不可能となる。一方、溶液系の代表的な半量子数値実験法としては、Centroid Molecular Dynamics法やRing polymer Molecular Dynamics法が普及しつつあるが、半量子論では精度を上げると理論が複雑になり、応用の可能性が狭まってしまう。

我々は、現実的に興味ある溶液系への応用を可能にし、かつ従来の半量子の数値実験の主な結果を再現できる新しいSemiquantum Water Molecular Dynamics法（以下SQW MD法）を開発した。[1] SQW MD法は、水凝集体の水素核をGauss型の量子波束で表し、量子波束の広がりを表す自由度について時間変分原理から運動方程式を導出することで初めて可能になった。これは量子波束の方法を水という凝縮系で実現することに成功した最初の例である。また、SQW MD法では量子波束の効果が他の古典自由度と同じ形式（運動方程式）として組み込まれているため、計算コストが古典の計算コストとあまり変わらず（CPU時間で約19%増程度）、さらに従来の古典的なMolecular Dynamics法に適用できた多くのテクニックがほぼそのまま適用できる。

本研究では、開発したSQW MD法を用いて、これまで無視されてきた水素核の量子効果が水凝集体内の水素結合ネットワーク構造の組み換えダイナミクスにどのような影響を与ええるのか、考察した。[2]

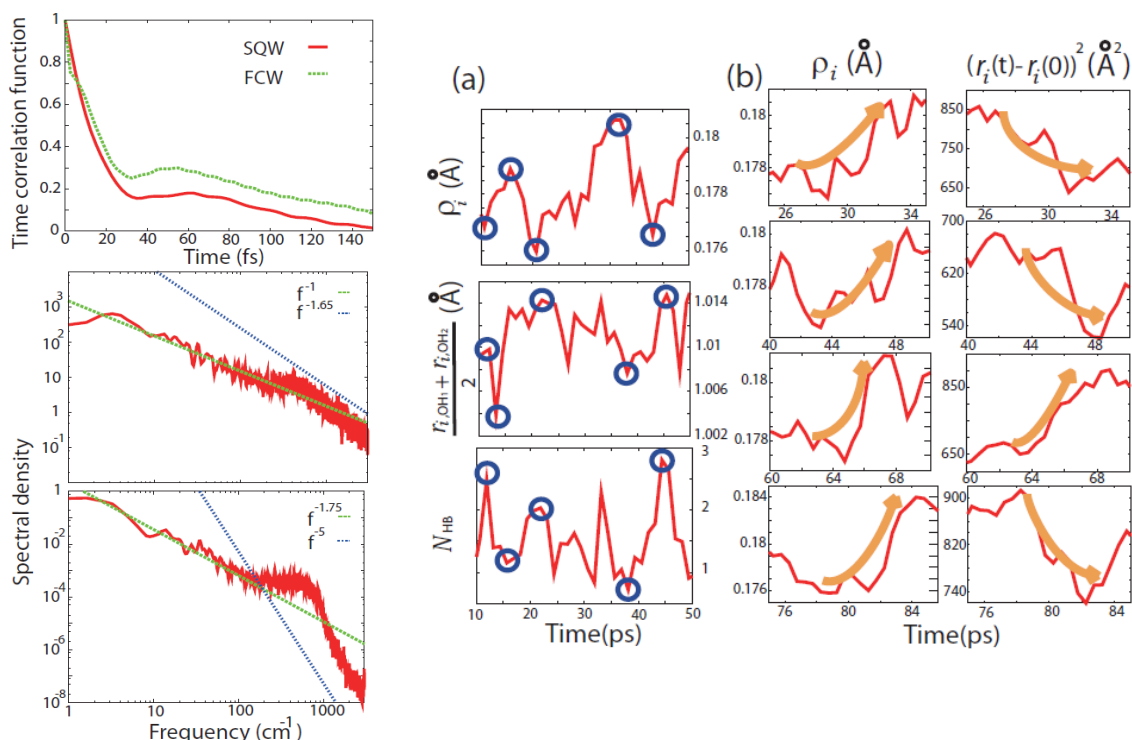
【理論】

SQW MD法では、Gauss型波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理によって運動方程式を導く。その結果、波束の中心座標だけでなく、波束幅の自由度を表す変数もハミルトン形式の運動方程式に従う。しかしこの運動方程式を完成させるには、水多体系における、試行関数による期待値としてのポテンシャルエネルギーの導出が要所となる。我々はこの半量子ポテンシャルを、厳密な解析的表式が得られない場合には波束中心座標の期待値まわりでテイラー展開し、物理的に適切と考える次数で打切って近似して導出した。

本研究では、水の古典ポテンシャル関数としてDang-Pettittによる Flexible SPC (Simple Point Charge) モデルを基礎として、一部パラメータを改善したものを出発点として用いた。ポテンシャル関数は、分子内OH伸縮、分子内H-O-H変角、分子間クーロン、酸素原子間の Lennard-Jonesポテンシャルの項からなるだけでなく、いわゆる分子内H-Hの相互作用をUrey-Bradly項として含むことで非調和性を導入し、IRスペクトルにおける水の対称・反対称伸縮振動の分裂を再現する。我々は量子性が重要になるのは水素原子であることを考慮し、水素原子が関わるポテンシャル関数のみ半量子ポテンシャル関数を導出したが、作用・反作用から酸素のダイナミクスも水素原子の量子効果の影響を受けることになる。実際の数値実験は、1024個の水分子について約2ナノ秒行った。

【結果と考察】

主な結果の図とその考察を下記に示す。



左図ある水分子の周りの水素結合数 $N_{HB}(t)$ の時間相関関数 (上) とそのパワースペクトル (下の 2 図)。時間相関関数から、水素の量子効果により水素結合の記憶が急速に消失することがわかる。またそのパワースペクトルは完全な $1/f$ の形をしており、古典の場合におけるシングルタイムスケールダイナミクスを示すパワースペクトルと定性的に異なる。この結果は水素核の量子効果によって水素結合ダイナミクスがより複雑化しマルチタイムスケール化したことを示している。

右図(a)水素量子波束の非局在化は水分子内の OH 長さやその周りの水素結合数と強い相関を持っている。具体的には、量子波束が非局在化すると、OH 長は短くなり、水構造が崩れやすくなって水素結合数が減少する。(逆もまた真) 右図(b)水素結合ネットワークの大きな組み換え変動には必ず水素量子波束の非局在化が伴っている。右列図の大きな二乗変位の変化は、複数の水素結合の組み換えダイナミクスを含むと考えられる。そのような水素結合の組み換えが生じるときは、対応する左列図が示すように必ず量子波束の非局在化が起こっている。以上のように、水凝集体の中で水素量子波束のダイナミクスと水素結合組み換えダイナミクスが有意な相関を持っているという事実を示したのは本研究が初めてである。

【参考文献】

[1] Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* **131** 064501 (2009); *Virtual J. Biol. Phys. Res.* **18** Issue 4(2009)

[2] Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* **132** 164507 (2010); *Virtual J. Biol. Phys. Res.* **19** Issue 9(2010)