

## 核の量子効果を考慮した密度汎関数強束縛分子動力学法の開発とプロトンダイナミクスへの応用

(早大先進理工<sup>1</sup>, 早大理工研<sup>2</sup>, 京大院理<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>, 京大 ESICB<sup>5</sup>)○小野 純一<sup>1</sup>, 西村 好史<sup>2</sup>, 安藤 耕司<sup>3</sup>, 中井 浩巳<sup>1,2,4,5</sup>

Development of density-functional tight-binding molecular dynamics simulations with nuclear quantum effects and applications to proton dynamics

(Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.<sup>1</sup>, RISE, Waseda Univ.<sup>2</sup>, Kyoto Univ.<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>, ESICB, Kyoto Univ.<sup>5</sup>)\*Junichi Ono<sup>1</sup>, Yoshifumi Nishimura<sup>2</sup>, Koji Ando<sup>3</sup>, and Hiromi Nakai<sup>1,2,4,5</sup>

**【序】**凝縮相中での水分子を介したプロトン移動反応は、水溶液中での化学現象や生体分子中での生命現象などにおいて重要な役割を果たしている。例えば、膜タンパク質中では、膜貫通部位の内部に存在する水クラスターの水素結合を介してプロトンが跳躍することにより、高速かつ高効率なプロトン輸送が実現すると考えられている。また、水分子はプロトン移動反応過程においてプロトンの供与体や受容体になり得るだけではなく、それらの周辺環境で適切に配向や位置を再配置させることにより水素結合ネットワークを柔軟に変化させ、プロトン移動反応を制御する役割も担っていると考えられている。したがって、水溶媒中でのプロトン移動メカニズムやそれに伴う水素結合ネットワークの組み換えメカニズムを原子・分子レベルで解明することは、水およびプロトン移動反応が関与する種々の化学・生命現象を理解する上で非常に重要である。

分子系における構造やダイナミクスを微視的かつ詳細に解析可能な手法として分子動力学 (MD) シミュレーションが挙げられるが、水溶媒中でのプロトン移動反応を取り扱うためには共有結合および水素結合の組み換えを高精度かつ高効率に記述する必要がある。そのためには、量子化学的手法に基づいた MD シミュレーションが不可欠であり、密度汎関数理論 (DFT) により定式化された密度汎関数強束縛 (DFTB) 法を用いた MD 計算が凝縮相中での化学反応過程に応用されている[1]。一方、水素原子に関してはゼロ点エネルギー、トンネル効果および核波束の非局在化といった核の量子効果が無視できないため、それらを導入するため、静的な物理量を数値的に厳密に計算する手法として (虚数時間に基づいた) 経路積分 (PI) MD 法[2]が開発され、動的な物理量を近似的に評価する手法として PIMD と類似した半古典的手法であるリングポリマー (RP) MD 法[3]などが開発され、主に経験的力場と組み合わせることによって多体原子系に応用されている。

本研究では、水溶液中でのプロトン移動反応における共有結合の生成・解離、電子分極効果および核の量子効果を第一原理的に記述するため、DFTB 法と PIMD 法および RPMD 法を組み合わせ、解析の出発点として水の水素結合構造およびダイナミクスに応用した。

**【方法】**DFTB 法は DFT に基づく半経験的手法であり、全エネルギーを参照電子密度のまわりで Taylor 展開することにより導出される。本研究では、3 次までの展開に対応する DFTB3[4]を採用した。ここで、DFTB3 の全エネルギーは各原子上の局所的な電荷揺らぎに依存するため、電荷に関する自己無撞着計算を実行することにより解が得られる。したがって、共有結合の生成・解離を高精度で記述することが可能である。

PIMD 法[2]は虚数時間の PI 理論に基づいた手法で、静的な物理量を対象として、有限温度における量子系の統計平均を厳密に取り扱う手法である。ここでは、ボルツマン統計に従う量子的粒子が古典的なリングポリマーに置き換えられ、この古典系の統計平均を MD 計算により求めることにより、本来の量子系の統計平均を数値的に求めることができる。

RPMD 法[3]は量子的な時間相関関数 (TCF) を近似的に計算する手法で、実時間の時間発展を虚数時間の時間発展に見立てて、PIMD と同様に古典的なリングポリマーの時間発展より量子的 TCF を評価する手法である。従来、RPMD の近似は *ad hoc* とみなされていたが、最近量子的 TCF

のPI表示から出発してRPMDの系統的な導出がなされ、その物理的意味が明らかにされた[5].

本研究では、DFTB3のパラメータとして3obw[6]を採用し、室温の水32分子を対象として周期境界条件下で20 psのPIMDおよびRPMD計算(ともにビーズ数32)を実行した。PIMDではLangevin熱浴で温度制御を行い、RPMDではリングポリマーのノーマルモード変数の内部自由度にのみLangevin熱浴による温度制御を行った(thermostatted RPMD[7])。核の量子効果の影響を評価するため、核を古典的粒子として扱う通常のDFTB-MD計算も同じ条件で実行した。

**【結果と考察】**酸素水素(OH)間の動径分布関数(RDF)の計算結果を図1に示す。DFTB-MDと比較して、DFTB-PIMDでは主に水素原子の量子波束の非局在化によって分子内共有結合に由来する1st peakが大幅に広がり、実験結果[8]が再現された。また、DFTB-PIMDでは1st peakの位置が長距離側にわずかにシフトし、核の量子効果により分子内OH間距離が伸長することが明らかになった。この傾向は同位体置換の実験結果[9]とコンシステントである。一方、局所的な水素結合構造に対応する2nd peakに関しては、DFTB-MDとDFTB-PIMDでほぼ同じ結果を示し、いずれも実験結果[8]を良好に再現している。これは、核の量子効果が水素結合構造の動径方向に大きな影響を及ぼさないことを示している。

次に系全体のdipole momentの自己相関関数より求めた線形赤外吸収スペクトルを図2に示す。高振動数側の分子内振動領域に着目すると、核の量子効果によって特に分子内OH伸縮振動モードに対応するピーク(約3000-4000 cm<sup>-1</sup>)が大幅にレッドシフトすることが明らかになった。一方、約1000 cm<sup>-1</sup>以下の分子間振動領域では分子内振動領域と比較して顕著な量子効果は現れない。これはRDFの分子間構造領域の結果(図1)とコンシステントである。

以上より、核の量子効果は主に水の分子内構造や分子内振動運動に影響を及ぼし、分子間の水素結合や分子間振動運動には大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。これは、分子内共有結合の組み換えを伴うプロトン移動反応において、核の量子効果が有意な影響を与える可能性を示唆している。本発表では、これらの詳細な解析に加え、水溶液中での酸電離およびプロトン輸送過程のダイナミクスに関する解析結果も報告する予定である。

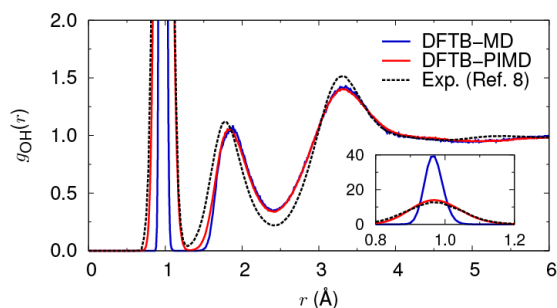


Figure 1. Oxygen-hydrogen radial distribution functions for liquid water. The inset shows the close-up of the first peaks.

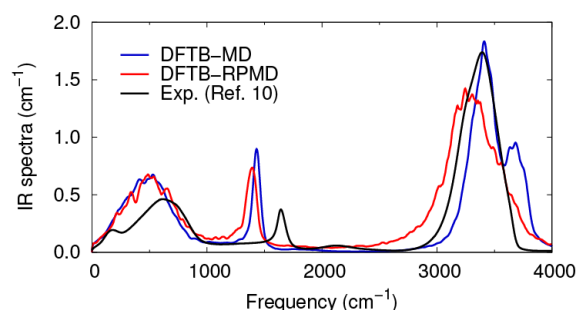


Figure 2. Linear infrared (IR) absorption spectra for liquid water obtained from the dipole-moment autocorrelation functions.

#### 【参考文献】

- [1] H. Nakai, A. W. Sakti, and Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B* **120**, 217 (2016).
- [2] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford Univ. Press, 2010).
- [3] S. Habershon, D. E. Manolopoulos, T. E. Markland, and T. F. Miller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 387 (2013).
- [4] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 931 (2011).
- [5] T. J. H. Hele, M. J. Willatt, A. Muolo, and S. C. Althorpe, *J. Chem. Phys.* **142**, 191101 (2015).
- [6] P. Goyal, H.-J. Qian, S. Irle, X. Lu, D. Roston, T. Mori, M. Elstner, and Q. Cui, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11007 (2014).
- [7] M. Rossi, M. Ceriotti, and D. E. Manolopoulos, *J. Chem. Phys.* **140**, 234116 (2014).
- [8] A. K. Soper, *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).
- [9] A. K. Soper and C. J. Benmore, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 065502 (2008).
- [10] J. E. Bertie and Z. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996).