

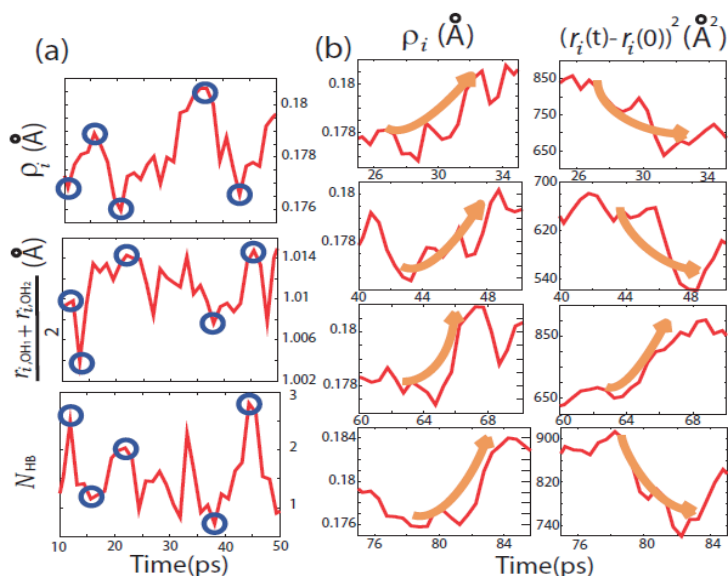
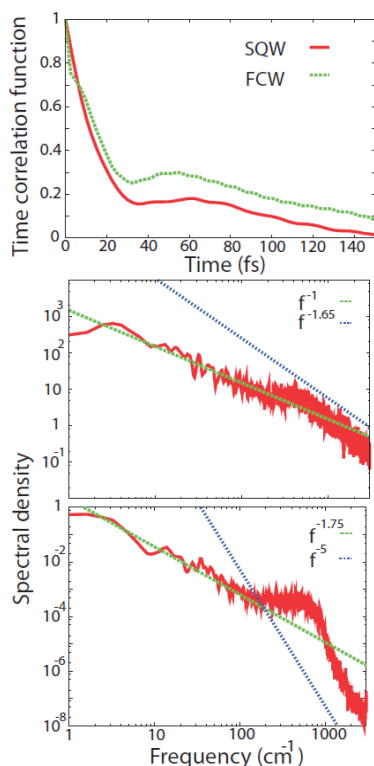
# Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water

○金 賢得<sup>1</sup>, 安藤 耕司<sup>1</sup>

<sup>1</sup>京大院理

kim@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素結合系や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シミュレーション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、これまで多くの半量子的数値実験では、精度を上げると理論が複雑になって計算コストも増大し、応用の可能性が狭まっている。我々は、現実的に興味ある化学現象への応用を可能にし、かつ従来の半量子的数値実験の主な結果を再現できる新しい半量子的数値実験法を開発した。本手法は、水中の水素量子波束の拡がりを表す自由度を含めて位相空間を概念的に拡張し、その運動方程式を導出したことで始めて可能となった。[*J. Chem. Phys.*, **131**, 064501 (2009)] 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。今回開発された手法では、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）、さらに従来の分子力学シミュレーションに適用できた多くのテクニックがほぼそのまま適用可能である。本発表では、水中の水素結合ネットワークの構造や組換えダイナミクスに水素量子効果が与える影響を議論したい。[*J. Chem. Phys.*, **132**, 164507 (2010)]



【右図 a】水素量子波束の非局在化は水分子内の OH 長やその周りの水素結合数と強い相関をもっている。【右図 b】水素結合ネットワークの大きな組換え変動には必ず水素量子波束の非局在化が伴う。

【左図】ある水分子の周りの水素結合数  $N_{HB}(t)$  の時間相関関数とそのパワースペクトル。水素の量子効果により水素結合の記憶は急速に消失する。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、古典におけるパワースペクトルと全く異なる。これは量子効果により水素結合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。