

3P102

焼き戻しアンブレラサンプリング法による

水溶媒中のマロンアルデヒドに関する理論的研究

(¹分子研, ²名大院理・物理, ³名大院理・構造生物研, ⁴名大院工・計算科学研)

森義治¹, 岡本祐幸^{2,3,4}

Theoretical study on malonaldehyde in aqueous solution by simulated tempering umbrella sampling

(¹Institute for Molecular Science, ²Dept. of Phys., Nagoya Univ., ³Structural Biology Research Center, Nagoya Univ., ⁴Center for Computational Science, Nagoya Univ.)

Yoshiharu MORI¹ and Yuko OKAMOTO^{2,3,4}

【序】

分子の性質を理解すること、特に化学結合の解離や生成の反応機構を理解することは重要である。このような反応機構を分子シミュレーションにより理解したい。しかしながら量子力学を用いた第一原理計算を含む分子シミュレーションは非常に高いコストを要する。つまり長時間のシミュレーションを実行することが難しく、反応を理解するために十分な統計量をとることが困難である。このようなことから、短いシミュレーション時間で効率よくサンプルをとる方法を用いる必要がある。

そのような方法として、われわれは拡張アンサンブル法とよばれる一連のシミュレーション手法を開発してきた。これらの方法においては通常のシミュレーションよりも短い時間で多くの構造空間を探索することを可能とする。

本研究では特定の化学反応を起こしやすくする拡張アンサンブル法、焼き戻しアンブレラサンプリング法、を提案し、その方法を実際の分子系のシミュレーションに適用した。この拡張アンサンブル法においては、設定した反応座標に関して複数のアンブレラポテンシャル間のランダムウォークを実現する。このことから、反応経路の安定状態だけではなく遷移状態も十分にサンプリングできることが期待される。

【方法】

反応座標に関する拡張アンサンブルシミュレーションをテストするために、水中のマロンアルデヒドの分子内プロトン移動反応に関する第一原理シミュレーションを実行した。以上の計算を実行するために、計算プログラムとして CP2K (ver. 2.1) を用いた。計算の系としてマロンアルデヒドと水分子 71 個を用いた (総原子数: 231)。

第一原理分子動力学シミュレーションは KS-DFT における Born-Oppenheimer ダイナミクスにより行った。交換相関汎関数として BLYP を用いた。系の温度は 300 K とし、温度制御法として Nosé-Hoover 法を用いた。初期条件が異なる独立な 4 つのシミュレーションを実行し、それぞれのシミュレーション時間として 50 ps を設定した（総シミュレーション時間：200 ps）。また拡張アンサンブル法で用いる反応座標として、プロトン移動反応に関与する水素原子と酸素原子間の距離の差を用いた。その反応座標に関するアンブレラポテンシャルを 11 個用意し、それらのポテンシャル間のランダムウォークを実現させるようにした。

【結果】

本計算はアンブレラポテンシャルに関する焼き戻し法を用いた分子動力学シミュレーションであるので、シミュレーションの間はそのポテンシャル間をランダムウォークする。その結果として、水素原子は一方の酸素原子から別の酸素原子に移動する反応を繰り返すことになり、反応座標も対応した時間発展をするはずである。実際のシミュレーションにおいて、反応座標はランダムウォークをしており、化学反応経路に沿った構造を十分にサンプルできた。

以上のように反応経路に沿ったサンプルを十分に得ることができたので、その結果から反応座標に関する自由エネルギーを計算した。つまり反応座標に関して平均力ポテンシャル (PMF: Potential of mean force) を計算した。そして本計算手法により反応経路間における自由エネルギー地形を正確に計算できることを示した。

以上のように、化学反応において重要な反応座標における拡張アンサンブルシミュレーションを実行し、エネルギー障壁が高い状態に関しても十分なサンプリングができることがわかった。さらにそれらの結果から自由エネルギー地形を計算し、化学反応における自由エネルギーを正確に得ることが可能となったこともわかった。発表においては、化学反応中における水溶媒の構造も議論する予定である。