

PME-ONIOM法の経路積分分子動力学法への実装

¹横浜市大生命ナノ, ²上智大学大学院・理工, ³横浜市大DSセンター
○小林理¹, 南部伸孝², 立川仁典^{1,3}

Implementation of PME-ONIOM method on PIMD

○Osamu Kobayashi¹, Shinkoh Nanbu², Tachikawa Masanori³

¹ *Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan*

² *Faculty of Science and Engineering, Sophia University, Japan*

³ *Data Science Center, Yokohama City University, Japan*

【Abstract】 Particle-mesh Ewald summation-our Own *N*-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (PME-ONIOM) method has been implemented on our original path-integral molecular dynamics (PIMD) program code. Hybridizing particle-mesh Ewald summation and quantum mechanics calculation by PME-ONIOM scheme has enabled the elucidation of chemical reaction mechanism in solution. PIMD gives us the method to simulate the nuclear quantum effect. Therefore, it is expected to disclose the specific character in solution for PME-ONIOM on PIMD. Our developed program was applied to imidazolium chloride aqueous solution to confirm our implementation to show the nuclear quantum effect in solution. The average bond length between nitrogen atom and hydrogen atom obtained from our PME-ONIOM-PIMD simulation was ca. 1.05 angstroms, which was slightly longer than the bond length at equilibrium structure (1.02 angstrom) calculated by polarized continuum model (PCM).

【序】 経路積分分子動力学法(Path-Integral Molecular Dynamics, PIMD)[1]は、有限温度のもとで核の量子効果を考慮するための有力な手法である。特に周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)と Particle-Mesh Ewald 和 (PME) 法を用いれば溶液への適用が可能であり、量子化学計算と併用すれば結合の生成・解裂等を記述できる。

一方、諸熊らは Real 層(系全体)の結果を Model 層(注目する部分)の計算結果で外挿する our Own *N*-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (ONIOM)法[2]を開発した。これにより、第一原理計算の適用範囲の広さと分子力場計算の計算コストの低さの両立が達成され、タンパク質のような巨大系での量子化学計算が現実的な計算コストで行えるようになった。また我々は、Real 層と Model 層でのクーロン相互作用の計算法にそれぞれ PME 法と通常有限和を用いることで、ONIOM 法を PBC に拡張することに成功した。さらに PME-ONIOM 法を protonated Schiff base 3 (PSB3) メタノール溶液での非断熱 MD シミュレーションに応用することで、溶液効果により PSB3 の第 1 励起状態における長寿命化の理論的な再現にも成功した[3]。

我々の結果は PIMD を含む一般のシミュレーションにおいても溶液効果があらわれる可能性を示唆している。そこで本研究では溶液内での核の量子効果の影響を考慮するために、PME-ONIOM 法の PIMD 法への実装を試みた。本発表ではその第一段階として、実装の詳細と具体的な応用計算結果を議論する。応用計算として、塩化イミダゾリウムの水溶液中でのシミュレーションを中心に例示する。

【方法 (実験・理論)】 経路積分法による分配関数は以下の式で表される。

$$Z = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar} \right)^{3NP/2} \int \prod_{i=1}^N \prod_{s=1}^P dr_{is} \cdot \exp \left\{ -\beta \sum_{s=1}^P \left[\frac{1}{2} \kappa \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_{is+1} - \mathbf{r}_{is})^2 + P^{-1} U(\mathbf{r}_{1s}, \dots, \mathbf{r}_{Ns}) \right] \right\}$$

ここで、 N は原子数、 P はビーズ数を表す。これを NP 原子からなる系の分配関数と同一視することにより、古典 MD シミュレーションを適用することが可能になる。 $U(\mathbf{r}_{1s}, \dots, \mathbf{r}_{Ns})$ はポテンシャルであり、本計算においては PME-ONIOM 法で計算される。この計算は各ビーズの座標のみに依存するため、並列化が可能である。

本研究ではこの方法を塩化イミダゾリウムの水溶液に適用した。本研究で用いた単位セルは塩化イミダゾリウム1つと1931分子の水分子からなり、Model層はイミダゾリウムカチオン1分子である(図1)。PIMDシミュレーションの各ステップにおいて、Model層の量子化学計算は Gaussian 09 プログラムパッケージを用い、B3LYP を汎関数、MIDI4* を基底関数とする密度汎関数法により行った。分子力場計算は独自に開発したプログラムを用いた。力場は AmberTools 16 に付属するユーティリティである ANTECHAMBER により割り当てを行い、イミダゾリウムカチオンと塩化物イオンは General Amber Force Field (GAFF) 力場、水分子は TIP3P 力場を用いた。また、イミダゾリウムカチオンの電荷は Restricted Electrostatic Potential (RESP) 法により決定した。Real層においては、クーロン相互作用は PME 法により行い、van der Waals 力は Minimum image convention により計算を行った。Model層の分子力場計算においてはクーロン相互作用、van der Waals 相互作用のいずれも定義式通りに計算した。また、ONIOM法の外挿は Gaussian 09 プログラムパッケージの ONIOM 機能を用いた。このとき溶媒の電荷の効果を量子化学計算に取り込むために Electrostatic Embedding 法を用いた。PIMDシミュレーションは 300 K での NVT アンサンブルで行った。初期構造は AmberTools に付属する古典分子動力学プログラムである SANDER により 300 K, 1 atm の NPT アンサンブルで 1 ns 時間発展させた後の構造を用いた。PIMD の計算は 16 ビーズで行い、時間刻みは 0.1 fs とした。本計算では九州大学情報基盤研究開発センターの高性能演算サーバである tatara を用い 16 並列で行った。

【結果・考察】 計算開始から 5000 ステップは初期条件の影響を避けるために除外した。5000 ステップから 15022 ステップの間の N-H 結合長の分布を図2に示す。イミダゾリウムカチオンの平均結合長は 1.050 Å であり、PCM 法を用いて求めた平均結合長 1.028 Å に比べ増大していることがわかる。これは N-H 結合長におけるポテンシャル面の非調和性の影響により生じたものと考えられる。现阶段で溶液系での PIMD シミュレーションが可能になったので、今後は古典 MD シミュレーションとの比較を行うことが重要である。

【参考文献】

- [1] M. J. Gillan, *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*, 155 (1990).
- [2] Thom Vreven et al., *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 815 (2006).
- [3] O. Kobayashi and S. Nanbu, *Chem. Phys.*, **461**, 47 (2015).

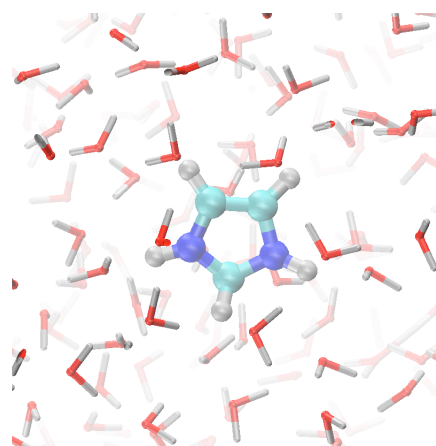


図1. PIMDシミュレーションの初期構造。塩化物イオンはイミダゾリウムカチオンから離れた場所にある。

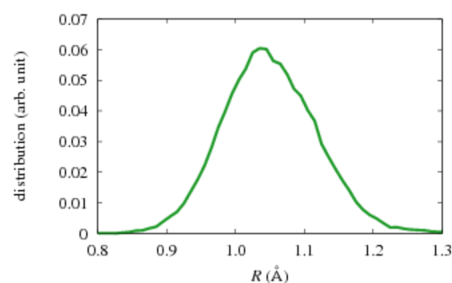


図2. 5000ステップから15022ステップの間でのN-H結合長の分布