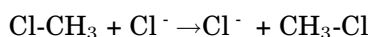


AIMD による自由エネルギー計算

(東大院農¹, 東大院農・生命情報ユニット²)城野亮太¹, 寺田透², 石谷隆一郎², 中村周吾¹, 清水謙多郎¹

【序】 近年、化学反応をシミュレートする方法として *ab initio* Molecular Dynamics (AIMD) が用いられるようになってきた。これは、Born-Oppenheimer 近似のもとで電子状態を計算し、原子核の運動を分子動力学により記述する方法である。系の自由エネルギー曲面を描くことは反応機構を理解することに有用であるが、遷移状態周辺の探索が十分に行われないなどサンプリングできる構造空間が狭い場合、十分な精度の自由エネルギー曲面が得られない。そこで我々は、Umbrella Sampling を用いることで広い構造空間の探索を可能にし、簡単な S_N2 反応



に適用した。

【方法】 原子核の運動は velocity Verlet 法、電子状態の計算には Gaussian03 を用いた。計算レベルは HF/3-21G である。また、カノニカル分布を実現するため Gauss の束縛法^[1] を用いた。この方法は温度が厳密に一定値となるため、運動量空間での知見をシミュレーションから得ることはできないが、座標空間においてはカノニカル分布をなすことが証明されている^[2] ため自由エネルギーを計算することが可能である。自由エネルギーはある基準値との差が (1) 式のように表される。

$$A - A_{\text{基準}} = -k_B T \ln \frac{Z}{Z_{\text{基準}}} = -k_B T \ln \frac{Z_{\text{kinetics}} Z_{\text{potential}}}{Z_{\text{基準,kinetics}} Z_{\text{基準,potential}}} = -k_B T \ln \frac{Z_{\text{potential}}}{Z_{\text{基準,potential}}} \quad (1)$$

遷移状態付近のサンプリングを効率よく行うために Umbrella Sampling 法^[3] を用いた。これはエネルギー障壁に相当する化学反応の活性化エネルギーを打ち消すようなポテンシャル関数 ΔU を設計し、これを真のポテンシャル U とあわせた $U_{\text{umb}} = U + \Delta U$ 上でシミュレーションを行う。このとき真の自由エネルギーは以下のように計算される。

$$A - A_{\text{umb}} = -k_B T \ln \frac{Z}{Z_{\text{umb}}} \quad (2)$$

$$= -k_B T \ln \frac{\sum \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right]}{\sum \exp \left[-\frac{U+\Delta U}{k_B T} \right]} \quad (3)$$

$$= -k_B T \ln \frac{\sum \exp \left[\frac{\Delta U}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{U+\Delta U}{k_B T} \right]}{\sum \exp \left[-\frac{U+\Delta U}{k_B T} \right]} \quad (4)$$

実際の計算では、適当な初期座標に対し、300 K の Gauss 分布をなす初期運動量を与えた。この際分子の並進、回転運動は凍結した。シミュレーション中は系が拡散しないようにするため、C - Cl 原子間距離が 3.5 Å 以下になるよう拘束をかけた。すでに報告されている Cl-CH₃+Cl⁻ のイオン錯合体の安定な構造は、C - Cl 原子間距離が約 3 Å である。また、計算効率化のため (Cl - C - Cl) が 180° 付近で振動するように拘束をかけた。あらかじめ 2 つの C - Cl 原子間距離を反応座標とするポテンシャルエネルギー面を描き (Fig.1)、設計した Umbrella Potential を差し引いたポテンシャル上 (Fig.2) でシミュレーションを行った。

【結果と考察】 シミュレーション中のトラジェクトリを Fig.3 に示す。これよりエネルギーが最も安定であるイオン錯合体周辺と同様に遷移状態周辺もサンプリングされていることがわかる。このシミュレーションから得られた Cl-CH₃ + Cl⁻ の反応経路の自由エネルギーを Fig.4 に示す。遷移状態とイオン錯合体の自由エネルギー差は 5.8 kcal/mol であった。これより、AIMD によって得られた自由エネルギーは、量子化学計算のみからの値 3.918 kcal/mol と比べ遜色なく、また、従来計算することが困難であった化学反応過程での自由エネルギーが求められることがわかった。

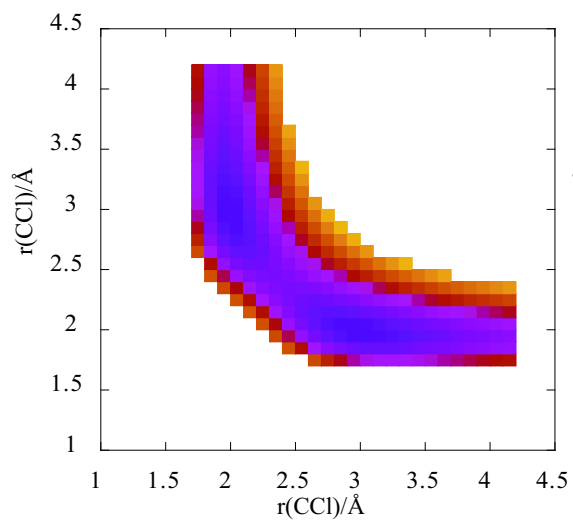


Fig.1 Potential Energy Surface [Cl...CH₃...Cl]⁻

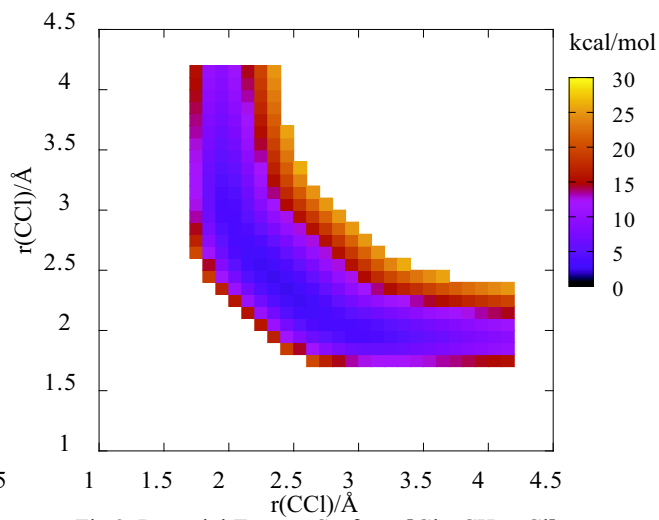


Fig.2 Potential Energy Surface [Cl...CH₃...Cl]⁻

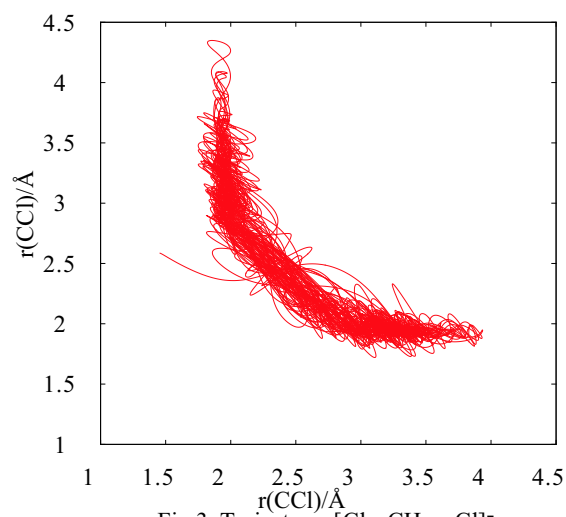


Fig.3 Trajectory [Cl...CH₃...Cl]⁻

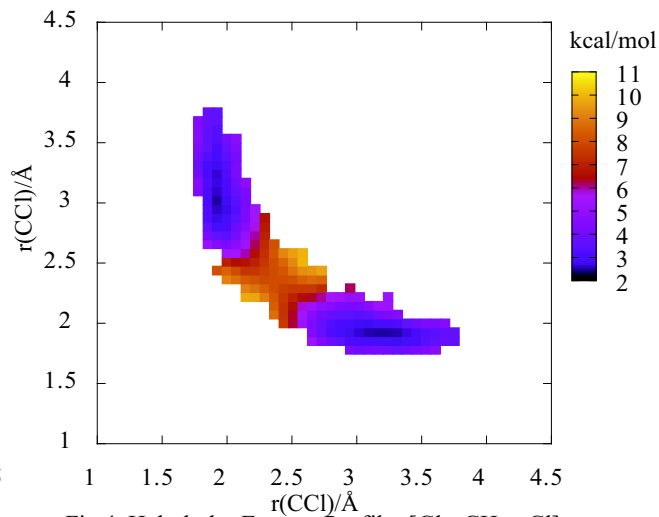


Fig.4 Helmholtz Energy Profile [Cl...CH₃...Cl]⁻

【参考文献】

- [1] D.J.Evans, W.G.Hoover, B.H.Failor, B.Moran, and A.J.C.Ladd, *Phys.Rev.A* **28**(1983)1016
- [2] D.J.Evans and G.P.Morriss, *Phys.Lett.*, **98A**(1983)433
- [3] M.P.Allen and D.J.Tildesley, " *Computer Simulation of Liquids* ", pp.213-214
- [4] J.W.Larson and T.B.McMahon, *J.Am.Chem.Soc.* **107** (1985)766