

ナノリアクター分子動力学法と Jarzynski 等式を用いた自由エネルギー計算手法の開発

(早大先進理工¹・早大理工総研²) ○東村 晴¹・西村 好史²・中井 浩巳^{1,2}

Development of Free Energy Calculation Method Using Nanoreactor Molecular Dynamics and Jarzynski's Equality (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*) ○ Sei Tsukamura,¹ Yoshifumi Nishimura,² Hiromi Nakai^{1,2}

Nanoreactor molecular dynamics (NMD) method, an enhanced sampling method, increases collision frequency by artificially compressing and expanding the nanoreactor volume, which enables to induce chemical reactions efficiently. However, free energy evaluation of the chemical reactions induced by the NMD method has required additional simulations. This study aims to directly calculate free energy within the NMD framework using detailed fluctuation theorems such as Jarzynski's equality. Specifically, free energy changes are estimated from the work done during volume compression and expansion.

Keywords : Nanoreactor Molecular Dynamics; Free Energy Calculation; Jarzynski's Equality; Detailed Fluctuation Theorem

化学反応などのレアイベントを分子動力学 (MD) 法で取り扱う場合、種々の拡張アンサンブル法が用いられる。ナノリアクター分子動力学 (NMD) 法¹⁾は、拡張アンサンブル法の一つで、反応器の体積を人為的に変化させることで衝突頻度を増加させ、効率的に化学反応を引き起こすことができる。しかし、NMD 計算で得られた化学反応に対しては自由エネルギーの評価ができず、結果として追加のシミュレーションが必要であった。本研究では、NMD 法から直接、自由エネルギーを計算する手法の開発を目指した。具体的には、Jarzynski 等式²⁾をはじめとする詳細ゆらぎの定理に基づき、反応器の体積変化に伴う圧縮・膨張過程で行われた仕事のアンサンブル平均から自由エネルギー変化 ΔF を見積る方法を検討した。

Figure 1 に示す球形ポテンシャルによるグラフェンシート ($C_{54}H_{18}$) の構造変化に対して NMD 計算を実行した。計算レベルは DFTB3-D3(BJ)/3ob とし、 NVT アンサンブルで 300 K とした。Table 1 に NMD 法で得られたグラフェンシートの構造変化に伴う ΔF を示す。比較のため、Steered MD (SMD) 法³⁾による ΔF の参考値も併記する。NMD 法により算出した ΔF は 100 本のトラジェクトリ数により、化学的精度に当たる 1 kcal mol⁻¹ 以下に収束した。

1) L.-P. Wang, A. Titov, R. McGibbon, F. Liu, V. S. Pande, and T. J. Martínez, *Nat. Chem.* **6**, 1044 (2014). 2) C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997). 3) S. Park, F. Khalili-Araghi, E. Tajkhorshid, and K. Schulten, *J. Chem. Phys.* **119**, 3559 (2003).

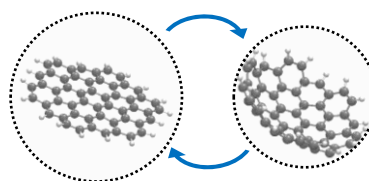


Figure 1. Structural change of graphene sheet. The dotted line indicates spherical potential.

Table 1. Free energy change ΔF of structural change of graphene sheet.

Method	$\Delta F / 10^2 \text{ kcal mol}^{-1}$
NMD	1.50
SMD	1.12