

## 新規 GHO 法と CC2 法を用いた QM/MM 励起状態計算手法の開発

(九大・高等研究機構\*, 名大院・情\*\*, JST/CREST\*\*\*)

○川島雪生\*, Jung Jaewoon\*\*\*\*\*, 天能精一郎\*\*\*\*\*

## 【序論】

Combined quantum mechanical and molecular mechanics (QM/MM)法は液体中の反応や酵素反応を始めとする大規模分子系の電子状態計算や分子シミュレーションに数多く適用されている。QM/MM 法は共有結合の切断や光反応における発色団の電子励起のプロセスなど、電子の取り扱いが必要不可欠となる局所的な領域を QM で、それ以外の領域を MM で取り扱う。大規模分子系において全電子計算を実行するならば、精度の低い電子状態理論のみ適用可能だが、QM/MM 法を用いることによって QM で取り扱う原子を大幅に減らすことができ、精度の高い電子状態理論も適用することが可能となる。励起状態計算においては電子相関を取り込むことが必要不可欠となるため、基底状態の電子状態計算よりもコストが高くなり、系のサイズがより限定される。そのため、生体光反応などを取り扱う大規模分子の励起状態の計算をする上で QM/MM 法は非常に有効な手法となる。

QM/MM 法を用いて励起状態計算を行う上でまず必要となるのは、電子状態計算に用いる理論の精度である。励起状態の計算には電子相関の考慮が必要不可欠であり、精度の高い電子状態理論を用いることが望ましい。しかし、それでは QM で扱う原子を削減できたとしても電子状態計算のコストは莫大となる。本研究では、生体分子の励起状態計算を念頭に置き、電子相関を効率よく計算し、なおかつ、計算コストがさほど高くない CC2 法を用いて励起状態計算を行う。CC2 法は CCSD 法の近似法であり、CCSD 法を用いた計算では軌道数  $N$  に対して  $N^6$  のオーダーの計算量を要するが、CC2 では  $N^5$  のオーダーの計算量に抑えることができる。CC2 法を用いて基底状態の計算をしたのち、coupled cluster response method を用いて励起エネルギーを計算する。

次に必要となるのは、MM 領域の分極を QM 領域の電子状態計算に精度よく取り込むことである。当然ながら、QM 領域に近接した MM 分子の分極の効果は電子状態計算に大きく影響を与える。たんぱく質や酵素のような分子においては QM 領域と MM 領域の境界は原子間結合、あるいは原子そのものとなる。よって、QM 領域と MM 領域の境界の取り扱い方には細心の注意を払う必要がある。本研究では新しく開発された改良版 Generalized Hybrid Orbital (GHO)法を用いて QM 領域と MM 領域の境界を取り扱う。既存の GHO 法では境界原子の隣の原子変えてもその分極の効果を取り込むことが出来なかったが、この新しい GHO 法では分極の効果を記述できるため、高精度な QM/MM 励起状態計算が期待できる。

本研究では CC2 法と新規 GHO 法を組み合わせた新しい計算手法を開発し、生体光反応において重要な役割を果たす大規模分子の励起状態計算を可能にするためのプログラムを開発した。このプログラムに生体分子の励起状態を適用し、電子状態計算を行い、生体分子の励起状態について明らかにする。

### 【計算手法】

CC2 と新しい GHO 法を組み合わせた本手法をテストするため、5 種類のアルデヒド( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{HCHO}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$ )の 1 重項第一励起状態( $n_o \rightarrow \pi_{\text{CO}^*}$ )への励起エネルギーを計算した。アルデヒド基と結合する  $\text{sp}^3$  炭素を境界原子とし、励起に重要なアルデヒド基を QM 領域に、その他のアルキル鎖を MM 領域として取り扱った (Figure 参照)。まず、MP2 で構造を最適化したのち、CC2-GHO を用いて QM/MM 励起エネルギーの計算を行った。また、比較のため、full quantum の CC2 法でも励起エネルギーを計算した。すべての電子状態計算において cc-pVDZ の基底関数を用いた。MM parameter には MM3 を用いた。

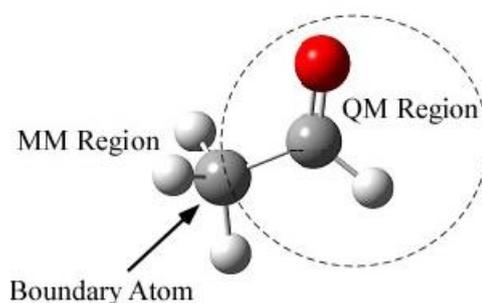


Figure The QM/MM boundary condition for aldehydes

### 【考察】

テスト計算の結果を Table に示す。CC2-GHO の結果は full quantum の CC2 の計算結果を若干 overestimate する傾向にあった。今回用いた GHO 法は異なる MM parameter による分極の効果を取り込むことができるので、CHARMM、AMBER、OPLS などタンパク質のシミュレーションで使われているより精度の高い parameter を用いて CC2-GHO の精度を検証している。その検証の結果、及び、CC2-GHO の生体分子への適用例を当日発表する。

Table The excitation energies (eV) of  $n \rightarrow \pi^*$  excitation of aldehydes.

	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$
Full Quantum					
CC2	4.49	4.41	4.39	4.44	4.40
QM/MM					
CC2-GHO	4.83	4.64	4.89	4.85	5.04

### 【参考文献】

- J. Jung, C. H. Choi, Y. Sugita, S. Ten-no, submitted.  
A. Warshel and M. J. Levitt, *J. Mol. Biol.* **103**, 227 (1976).  
J. Gao, P. Amara, C. Alahambra, M. J. Field, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4714 (1998).  
O. Christiansen, H. Koch, and P. Jorgensen, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 409 (1995)

