

4P072

FMO-MD/MLFMO-CIS(D)法による水和分子の励起状態シミュレーション

(立教大¹、JST-CREST²、東大生産研³、産総研⁴、国立衛生研⁵、NEC ソフト⁶、神戸大院⁷)

望月祐志^{1,2,3}、古明地勇人^{2,4}、石川岳志^{1,2}、○中野達也^{2,3,5}、山高博¹、山下勝美⁶、

栗崎以久男⁷、田中成典^{2,7}

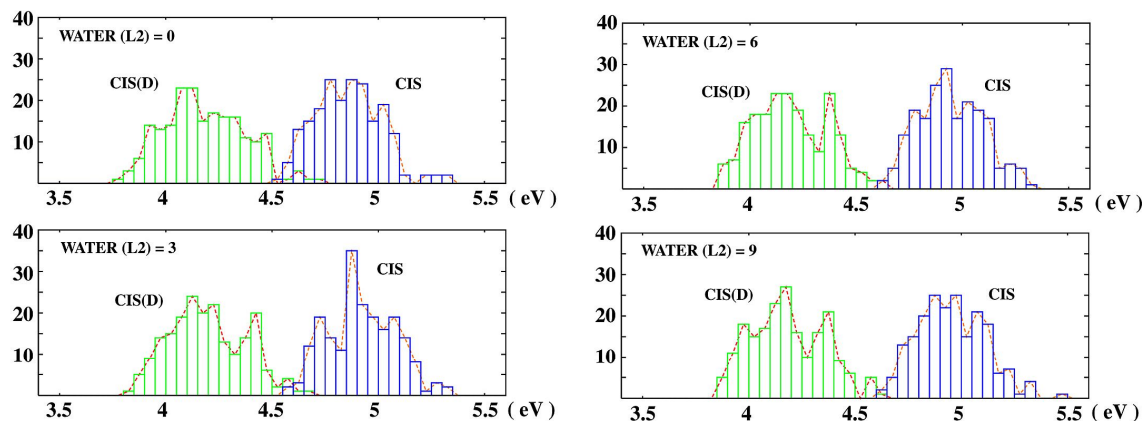
【序】 光応答性分子の電子遷移エネルギー(波長)が水和によって上方/下方(青方/赤方)にシフトする現象は、ソルバトクロミズム[1]として知られている。こうした凝集系の励起状態に関する理論計算では、分子動力学(MD)ないしはモンテカルロ(MC)法によって多数の構造をサンプリングして揺らぎを考慮し、励起エネルギーを統計平均的に求めるアプローチが本質的である。近年よく用いられる量子/古典混成(QM/MM)法は、経験的パラメータセットを含む古典論ポテンシャル(MM)に基づいて MD や MC を行い、これらのパラメータを使って水和の“環境ポテンシャル”を課した上でクロモフォア領域が量子論的に扱われ、励起エネルギーが評価される。QM/MM 計算では、構造サンプリングでのステップあたりのコストが小さいため長時間/多数ステップのシミュレーションが可能であり、水和のモデリングに関わる水分子の個数を多く取ることが容易であるという統計的なメリットがある。他方、肝心の水素結合の記述については信頼性の高い MM パラメータセットが必ずしも確立されていないこと、水和対象の分子毎にパラメータの調製や微調整が必要なこと、さらに QM 領域で高度な相関計算を用いたとしても経験的な要素が随伴してしまうことがデメリットとして挙げられる。また、QM-MM のボーダーの設定についても曖昧さ・任意性が付きまとうことは否めない。

以上のような背景から、私たちは、“経験的パラメータを含まない水和分子の励起状態シミュレーション”を目指し、フラグメント分子軌道(FMO)法[2]によって MD に必要な力を HF レベルで直接計算[3]する FMO-MD[4,5]の手法を採用することにした。FMO-MD でサンプリングされる構造群に対しては、多層 FMO の枠組みを使い、クロモフォア(領域 2)に相関を含む励起状態法の一つである CIS(D)法[6]を適用する MLFMO-CIS(D)計算[7](IC01 でも発表)を行う。プログラム実装としては、並列化された FMO 計算を ABINIT-MP[8]で、また座標の更新・時間積分を PEACH[9]で行い、両者間でデータ交換を繰り返して FMO-MD を進めていく。最初の応用事例は、これまでも多数の理論計算が行われてきた、水和ホルムアルデヒドの最低 $n \pi^*$ 励起エネルギーの青方シフトのシミュレーション[10]である。本要旨では、ホルムアルデヒドについて以下にまとめるが、水和シトシンに対して同様の計算を現在進めているので当日併せて発表する予定である。

【FMO-MD】 FMO-MD シミュレーションは、ホルムアルデヒドと 128 個の水から成る液滴モデルに対し、6-31G 基底を用いて FMO-HF エネルギーと力を求め、5K→300K まで 1fs 刻みで 0.12ps で昇温し、その後 0.5fs 刻みで 2.62ps まで 300K の温度拘束をかけつつ行った。フラグメントの定義は基本的には構成分子単位だが、プロトン移動の中間体に相当する構造も出現し得るために各ステップで動的に更新する仕組みを導入した。1 ステップの所要時間は 20 コアの Xeon(2.8GHz)クラスターで 1.5 分ほどであり、古典 MD・MC に比せば桁違いのコスト高ではあるが、実問題への適用性という点では第レベルに達していると言えるだろう。この MD 計算によって得られた、ホルムアルデヒドの O 原子と水の O 原子との動径分布関数の第一ピークは 2.8

Å、第二ピークは 3.0Å で、後者までの積分値は 2.2 となり、水和数として知られる 2 に符合する。

【MLFMO-CIS(D) FMO-MD によって生成されたサンプル構造を 0.62-1.62ps 間で 200 個取り、ホルムアルデヒド近傍の水分子を領域 2 に含める 4 種類の MLFMO-CIS(D)/6-31G* 計算を行ってみた。下に結果をヒストグラムとして示す：CIS(D)で直接考慮した水の個数は図中。



CIS での励起エネルギーの過大評価は CIS(D)では是正されていること、またホルムアルデヒド単体のみをクロモフォアとした場合には他の 3 種に比べて低めに出ていること、3 個の場合はバラつきがややあることが見て取れる。そこで 6 個の水を考慮する設定で、1.62-2.62ps からの追加サンプル 200 個をさらに加えて計算を進めた。この MLFMO-CIS(D)/6-31G* の計算コストは、前出の Xeon クラスタで 1 構造あたり 10.5 分である。全 400 サンプルによる励起エネルギーの平均値は 4.22eV(分散は 0.15eV)となった。ホルムアルデヒド単体の励起エネルギーも同様に MD/CIS(D)計算によって平均値として 4.08eV(分散 0.16eV)を得たので、本シミュレーションで得られた青方シフトは+0.14eV である。残念ながらホルムアルデヒドでは実験値が知られていないが、他の理論計算・シミュレーションの多くが+0.2eV 程度を与えていること、また類縁のアセトンについて知られた実験値が+0.21eV であることから、ここで得られたシフト値は妥当なものと考えられる。詳しい比較と議論は文献[10]を参照していただきたい。

【補記】 FMO-MD の実装については **3E03** で報告する。また、(励起状態は関与しないが)ジアゾニウムカチオンの加水分解反応の FMO-MD シミュレーションに関しては **1E21** で発表する。

【謝辞】 本研究は、JST-CREST プロジェクト「フラグメント分子軌道法による生体分子計算システムの開発」、東大生産研・文科省 IT プロジェクト「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」、ならびに立教大 SFR 課題「新規な非経験的分子動力学計算手法の開発と生命化学と物質科学への応用」の活動の一環として行われている。

【文献】 [1] Reichardt CR 94(1994) 2319. [2] 北浦ら CPL 313 (1999) 701. [3] 北浦ら CPL 336 (2001) 163. [4] 古明地ら CPL 372 (2003) 342. [5] 古明地ら CBC 28 (2004) 155. [6] Head-Gordonら CPL 219 (1994) 21. [7] 望月ら TCA 117 (2007) 541. [8] 中野ら CPL 351 (2002) 475. [9] 古明地ら JCC 18 (1997) 1546. [10] 望月ら CPL 437 (2007) 66.