

Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系における hybrid-GGA 汎関数の挙動

(阪大院・理<sup>1</sup>, 阪大極限量子科学研究センター<sup>2</sup>)○齋藤 徹<sup>1</sup>, 中西 康之<sup>1</sup>, 北河 康隆<sup>1</sup>,  
川上 貴資<sup>1</sup>, 奥村 光隆<sup>1</sup>, 山口 兆<sup>2</sup>

【序】 Type III と呼ばれる Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 型中心を持つ金属酵素は電子状態計算が極めて困難であり、理論計算の分野において非常に注目されている。当グループはこれまで、ヘモシアニン活性中心の Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> core に対する非制限計算(Broken-Symmetry: BS)法によるスピン混入エラーの影響を近似スピン射影構造最適化(AP-opt)法[1]を用いて明らかにしてきた[2]。BS 法で最適化した構造に AP-opt 法を用いればスピン混入エラーを除いた平衡構造が得られるため、汎関数が及ぼす正味のエラーに関する定量的な比較が初めて可能となる。本研究ではヘモシアニンと O<sub>2</sub> との結合機構を取り扱うための最適な汎関数を選定することを目的とし、様々な hybrid 型の GGA 汎関数を用いてヘモシアニン活性中心モデルの最適化構造を求めた。また、得られた電子状態から有効交換積分( $J_{ab}$ )値、すなわちスピン射影した S-T gap を算出することで、各汎関数から見積もられる S-T gap が実験事実( $J_{ab} < -300 \text{ cm}^{-1}$ )を満たしているかどうか加味した詳細な議論を行った。

【方法】 Protein Data Bank (PDB) に掲載されている oxyHc の X 線構造解析による座標 (PDB code: 1OXY) [3]をもとに Figure 1 のようなモデル錯体を構築した。計算には 5 つの hybrid GGA 汎関数(B3LYP, B3PW91, PBE0, B(38HF)P86 [4],



Figure 1 Hc 活性中心のモデル構造 1

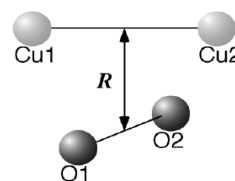


Figure 2 反応座標 R

BHandHLYP) を用いた。構造最適化には基底関数として Cu 原子に MIDI+pd (53321/5321/411) を C, N, O, H 原子に 6-31G\*を用いた。得られた構造での 1 点計算には、Cu 原子はそのまま C, N, O, H 原子に 6-31+G\*\*を用いた。構造最適化の手順については、まず基底状態である BS ( $S=0$ ) 状態と HS ( $S=1$ ) 状態の各々に対して全原子の構造最適化を行った。続いて、BS 状態の Cu, O の 4 原子に対して AP-opt 法により Gradient を式(1)のように補正し、スピン混入を取り除いた平衡構造を求めた。

$$\mathbf{G}^{\text{AP}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial E^{\text{AP}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \left\{ \alpha(\mathbf{R})\mathbf{G}^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - \beta(\mathbf{R})\mathbf{G}^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} + \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}}}{\left( \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{BS}} \right)^2} \frac{\partial \langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{BS}}}{\partial \mathbf{R}} \left\{ E^{\text{BS}}(\mathbf{R}) - E^{\text{HS}}(\mathbf{R}) \right\} \quad (1)$$

【結果・考察】 UB3LYP と UB3PW91 では peroxo から各 Cu イオンに電子移動が起こり、 $^1[\text{Cu}(\text{I})(\text{methylimidazole})_3] \times 2 + ^3\text{O}_2$  のように構造が大きく変化し、 $S=1$  の最適化構造は得られなかった。AP-opt 法で補正した BS ( $S=0$ ) の Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> core に関するパラメータ (Table 1 参照) のう

ち O<sub>2</sub> との結合の強さの指標となる  $\angle\text{Cu-O-Cu}$  及び反応座標  $R$  (Figure 2)、及び BS 法で得られる  $\nu(\text{O-O})$  (Table 2 参照) を指標として 5 つの汎関数を評価した。これらの結果をもとに 5 つの汎関数を順番に並べると UBHandHLYP > UB3LYP > UB3PW91 > UB(HF38)P86 > UPBE0 となった。このことから Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> core を扱う場合は、相関汎関数に関しては Lee-Yang-Parr 汎関数の方が Perdew らの汎関数(P86, PW91, PBE)よりも良い結果を与えることが示唆される。

Table 1 AP-opt によって得られた基底状態 ( $S = 0$ ) の最適化構造

functional	Structure	structural parameters						
		$r(\text{Cu1-Cu2})$	$r(\text{O1-O2})$	$\angle\text{Cu1O1Cu2}$	$\angle\text{Cu1O2Cu2}$	$R$	$r(\text{Cu-N}_{\text{ax}})$	$r(\text{Cu-N}_{\text{eq}})$
	Expt.	3.59	1.41	120.8	143.1	0.47	2.42	2.11
UB3LYP	AP	3.52	1.43	123.3	123.7	0.62	2.25	2.03
UB3PW91	AP	3.47	1.42	120.8	120.4	0.69	2.21	2.03
UPBE0	AP	3.38	1.42	117.4	116.9	0.75	2.21	2.01
UB(HF38)P86	AP	3.34	1.44	117.8	117.5	0.71	2.20	2.00
UBHandHLYP	AP	3.40	1.47	121.5	121.4	0.61	2.23	2.02

次に、平衡構造において比較的良好な結果を示した UBHandHLYP と UB3LYP について S-T gap の算出を行った。UB3LYP を用いて  $S=1$  の最適化構造を求めるため、配位している methylimidazole の methyl 基の炭素 (His の  $\alpha$  炭素に相当) の位置を X 線構造の位置に固定することでタンパク質による拘束の効果を近似的に取り込みながら [5]、両汎関数で再び構造最適化を行った。計算結果や考察の詳細は当日発表する。

Table 2 BS-opt によって得られた  $\nu(\text{O-O})$  の比較

functional	$\nu(\text{O-O})$	補正後 <sup>a</sup>
UB3LYP	945	908
UB3PW91	983	941
UPBE0	968	921
UB(38HF)P86	931	
UBHandHLYP	893	825
Expt.	740–750	

<sup>a</sup> In Ref 6

- [1] Y. Kitagawa, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 442, 445 (2007); *Int. J. Quant. Chem.* 107, 3094 (2007).
- [2] T. Saito, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 456, 76 (2008).
- [3] K. A. Magnus, et al., *Proteins Struct. Funct. Genet.* 19, 302 (1994).
- [4] R. K. Szilagy, et al., *J. Phys. Chem. A* 106, 2994 (2002).
- [5] 例えば、P. E. M. Siegbahn, *Q. Rev. Biophys.* 36, 91 (2003); F. Himo, *Theor. Chim. Acta.* 116, 232 (2006).
- [6] J. P. Merrick et al., *J. Phys. Chem. A* 111, 11683 (2007).