

4P101

GHO-CC2 法を用いた励起状態の理論的研究

(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】

酵素反応や溶液内反応などを始めとする大規模分子系の電子状態を記述する上で combined quantum mechanical and molecular mechanics (QM/MM)法は大変有用な手法として数多くの研究に適用されている。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、その周りの領域による環境の効果を MM で取り扱う。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るだけでなく、反応への寄与が大きい局所領域の電子状態を精度の高い電子状態理論で記述することが可能となる。

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。

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。本研究では改良された 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実効的に記述できるため、高精度な QM/MM 励起状態計算が期待できる。

本研究では CC2 法と改良された GHO 法を組み合わせた CC2-GHO 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エネルギーと遷移モーメントの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ことを目標にする。

【計算手法】

CC2-GHO 法をテストするため、3 種類の芳香環を側鎖に持つペプチド（フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン）の 1 重項励起状態($\pi \rightarrow \pi^*$)への励起エネルギーと振動子強度を計算した。それぞれのペプチドの C $_{\alpha}$ 原子を境界原子とし、電子励起に重要な役割を果たす芳香環を QM 領域に、その他の原子を MM 領域として取り扱った (Figure 参照)。C 末端と N 末端はそれぞれ、CH $_3$ CO-と-NHCH $_3$ で cap したペプチドを計算に用いた。まず、MP2 で構造を最適化したのち、CC2-GHO を用いて励起エネルギーと振動子強度の計算を行った。また、

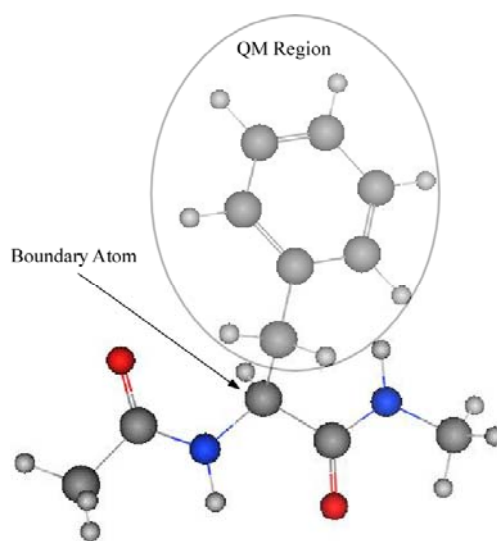


Figure QM/MM boundary condition of phenylalanine

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 QM/MM 計算における MM parameter には CHARMM27 を用いた。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と遷移モーメントを計算するプログラムを GELLAN 量子化学計算パッケージに導入し、実行した。

【考察】

テスト計算の結果を Table に示す。CC2-GHO 法で得られた励起エネルギーと振動子強度は full quantum CC2 による計算結果とよく一致した。このテスト計算の詳細とその他の生体分子への応用例は当日発表する。

Table The first singlet excitation energies (eV) and oscillator strength of aromatic peptides.

	CC2-GHO	Full quantum CC2
Phenylalanine	5.28 (0.0001)	5.24 (0.0004)
Tyrosine	5.01 (0.0282)	4.97 (0.0293)
Tryptophan	4.91 (0.0332)	4.89 (0.0377)

【参考文献】

- J. Jung, C. H. Choi, Y. Sugita, S. Ten-no, J. Chem. Phys., **127**, 204102 (2007).
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).