

## 1P103

### FMO スキームに基づいた励起状態解析法の新規実装

○田口尚貴<sup>1</sup>, 望月祐志<sup>1,2</sup>, 中野達也<sup>2,3</sup>, 山下勝美<sup>4</sup>, 田中成典<sup>2,5</sup>

(1. 立教大、2. JST-CREST, 3. 国立衛生研、4. NEC ソフト、5. 神戸大)

#### ■ 電子遷移エネルギーの対補正

近年、大規模分子系の電子状態の実用的な計算方法として、フラグメント分子軌道法 (Fragment Molecular Orbital; FMO 法)が注目を集めている[1-3]。FMO 計算によって知る事の出来る物理量は様々であるが、光応答タンパク質などに関する励起状態のエネルギーは CIS (Configuration Interaction Singles), ならびに電子相関を含めた CIS(D) (CIS with perturbed doubles)系の方法で可能である[4,5]。FMO スキームに基づく励起状態の計算は、分子全体(Layer 1)を Hartree Fock レベルでまず解き、次に光応答を担う部分と周辺部分からなる活性領域(Layer 2)に対して、CIS(D)などの励起状態計算を適用する多層型(Multilayer FMO; MFMO)で行われる[6]。しかしながら、FMO- HF 段階の dimer-SCF の計算コストは全体に対して支配的であり、興味領域のみの解析で、かつ、複数の構造に対する解析を行う際には障害となる。そこで本研究では、2005 年に平田らが提案した電子遷移エネルギーに対する対補正[7]を直截に導入することで、計算時間の短縮と共にエネルギーに対する多体効果の導入を試みた(1, 2 式;  $\omega$  は励起エネルギー、C は中心領域のフラグメントを表わす)。なお、実装は私たちが自主開発している ABINIT-MPX に対して行った。

$$\text{FMO1-CIS} : \omega = \omega_C \quad (1)$$

$$\text{FMO2-CIS} : \omega = \omega_C + \sum_{I \neq C} (\omega_{CI} - \omega_C) \quad (2)$$

#### ■ CIS(D)法からの改良

一方、私達は一電子励起配置間相互作用を基本として高次相関を導入する励起状態理論の提案を行ってきた。CIS(D)による CIS の電子遷移エネルギーに対する補正值 $\omega^{\text{CIS(D)}}$ は、基底状態の MP2 の差分相関エネルギー項( $T_2U_1$  項)と軌道緩和項( $U_2$  項)の和で書けるが、 $T_2U_1$  項の MP2 振幅に対して再規格化を行った PR-CIS(D) [8] や、更に  $U_2$  項の摂動表式のエネルギー分母中にある占有軌道エネルギーに対して Green 関数による二次の自己エネルギーの繰り込み補正を行った PR-CIS(D)<sub>ss(2)</sub> (-ss(2); 2nd order Self energy Shift, [9])などの近似手法については既に報告済みである。最近、この自己エネルギーシフト値の繰り込みを  $T_2U_1$  項にも拡張したが[10]、本研究ではこれを FMO の文脈に沿う様に ABINIT-MPX に実装した。

#### ■ シトシン水和凝集系

はじめにテスト計算として、FMO-MD (*ab initio* Molecular Dynamics based on FMO) シミュレーションによって得られたシトシン水和凝集系の構造(Figure 1)に対し、励起エネルギーの対補正解析をして、エネルギー値や計算コストの評価をした[11,12]。なお、MD 計算は、エネルギー微分量に関しては FMO-HF/6-31G レベルで ABINIT-MPX によって算出し、分子動力学計算プログラム PEACH と連携させ実行した。Figure 2 はあるサンプリング点における、FMO2-PR-CIS(Ds)/6-31G\* 計算(PR-CIS(Ds); CIS(D)のエネルギー補正式中に MP2 の余剰緩和エネルギー項( $T_1U_1$  項)を採用し、この部分と  $T_2U_1$  項の MP2 振幅に対して再規格化した手法)を行った際の $\omega_{CI} - \omega_C$ の寄与を表している。中心フラグメントはシトシン分子のみで、グラフの横軸は各フラグメントに属する最短原子

間距離である。これによると、7.5 Å程度(水分子の個数は30程度)で収束傾向となっており、収束した励起エネルギー値と MFMO による計算値との間の誤差は化学的精度の範囲内におさまった。

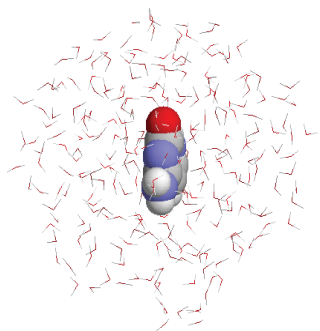


Figure 1 水和シトシン分子

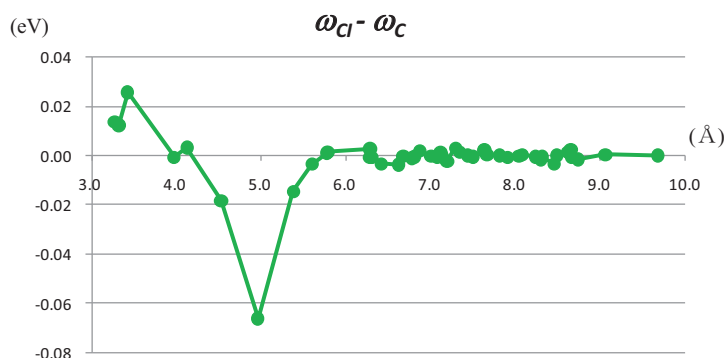


Figure 2  $\omega_{Cl} - \omega_C$  の寄与

### ■ 赤色蛍光タンパク質 — DsRed

続いて、珊瑚由来の赤色蛍光タンパク質である DsRed に対しても電子遷移エネルギーの対補正を行った (Figure 3)。この系はアミノ酸 225 残基から構成され、 $\beta$ 樽構造に包まれた色素部分は Gln66-Tyr67-Gly68 の 3 残基から成っており、すでに MFMO に基づいた FMO-HF:PR-CIS(Ds)/6-31G\* レベルでは評価済みである [13,14]。対補正に基づいた FMO2-PR-CIS(Ds)/6-31G\* 計算により励起エネルギーを見積もった結果、実験値や多層 FMO による結果とよく対応したのと同時に、演算時間の短縮に成功した。

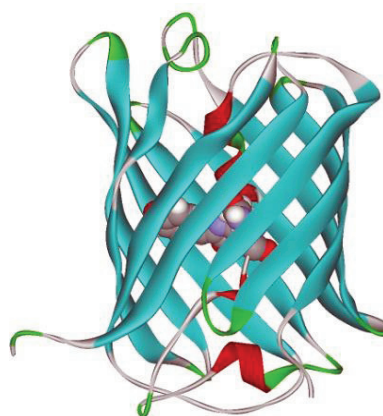


Figure 3 DsRed の $\beta$ 樽構造

### ■ まとめ

以上を踏まえ対補正に関しては PR-CIS(D)<sub>ss(2)</sub> 計算や三体補正の導入、そして中心フラグメントの拡大などを採用することで、Layer 2 領域の露わな拡大なしに実験値との対応や計算時間の大幅な短縮が可能になると考えられるので、現在詳細な解析を進めているところである。

### ■ 謝辞

本研究は JST-CREST「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」と科研費・特定領域「実在系の分子理論」、そして立教大学「未来分子研究」のプロジェクト、及び「立教 SFR」からの支援を受けている。

### ■ 参考文献

- [1] K. Kitaura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 701. [2] D. G. Fedorov et al., *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 6904. [3] “The Fragment Molecular Orbital Method”, *CRC press* (2009). [4] M. Head-Gordon et al., *Chem. Phys. Lett.*, **219** (1994) 21. [5] Y. Mochizuki et al., *Theor. Chem. Acc.*, **117** (2007) 541. [6] D. G. Fedorov et al., *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 2638. [7] S. Hirata et al., *Mole. Phys.*, **103** (2005) 2255. [8] Y. Mochizuki and K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **443** (2007) 389. [9] Y. Mochizuki, *Chem. Phys. Lett.*, **453** (2008) 109. [10] Y. Mochizuki, *Chem. Phys. Lett.*, **472** (2009) 143. [11] Y. Komeiji et al., *Chem. Phys. Lett.*, **372** (2003) 342. [12] Y. Komeiji et al., *J. Mole. Struct.*, **898** (2009) 2. [13] Y. Mochizuki et al., *Chem. Phys. Lett.*, **433** (2007) 360. [14] N. Taguchi et al., *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 1153.