

2P132

新規 GHO と CC2 法を用いた生体分子の励起状態計算

(九大・高等研究機構*, 神戸大・工**)

○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。

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。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、比較のため、full quantum の CC2 法でも励起エネルギーを計算した。ここでは 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。

さらに、実際の生体分子でテストするために bacteriorhodopsin 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。まず、QM 部分を密度汎関数法の

B3LYP 法/6-31G**を用いて QM/MM 計算により、安定な構造を求めた。そして、QM 部分を CC2/cc-pVDZ にて励起状態の計算を実行した。CHARMM27 のパラメータを用いている。

【考察】

テスト計算の結果を Table に示す。芳香族アミノ酸の第一励起状態への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。すなわち、励起状態を記述するのに重要である芳香環の電子状態を精度よく取り扱えば励起状態を正しく記述出来ることを示すことができた。

次に CC2 法の精度を見積もるため、まず bacteriorhodopsin の光反応中心分子の *all-trans* retinal の第一励起状態の励起エネルギーを計算したところ、実験値とよく一致していた。続いて、CC2-GHO 法を用いて bacteriorhodopsin の第一励起状態の励起エネルギーを計算したところ、気相中の retinal の励起エネルギーからのシフトをよく再現していた。このテスト計算の詳細や考察、並びにその他の応用例については当日発表する。

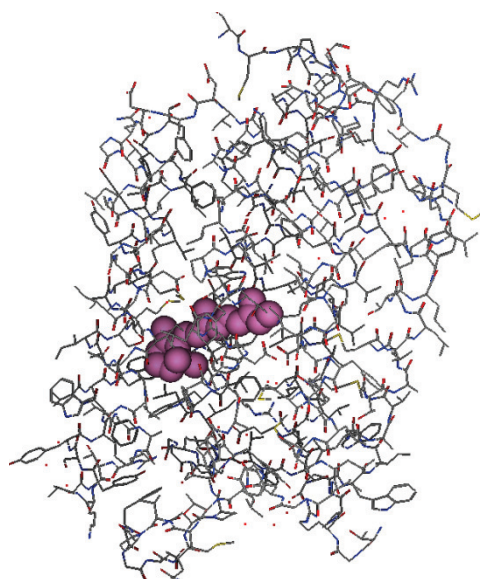


Figure Bacteriorhodopsin

Table The first singlet excitation energies (eV) and oscillator strength

	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)
	CC2	Experiment
<i>all-trans</i> retinal	2.14 (1.868) (Gas phase)	2.00
bacteriorhodopsin	2.36 (2.161) (QM/MM)	2.18

【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).