

## 主要な交換相関汎関数による putative acylphosphatase の 全電子密度汎関数計算

(東大院工<sup>1</sup>, 東大生研<sup>2</sup>, 名大院工<sup>3</sup>) ○石川 健太郎<sup>1</sup>, 平野 敏行<sup>2</sup>, 上村 典子<sup>2</sup>,  
佐藤 文俊<sup>2</sup>, 西堀 英治<sup>3</sup>

**【序】**我々がこれまでに達成しているタンパク質の全電子密度汎関数(DF)計算は、交換相関汎関数として局所密度汎関数である SVWN を採用していた<sup>1,2)</sup>. 低分子における密度汎関数計算では、ハイブリッド汎関数である B3LYP が標準的に用いられるようになってきている. 本研究では、大規模系であるタンパク質の全電子波動関数計算における各種汎関数の違いが、計算結果におよぼす影響について、電子密度の再現性の観点から評価し、タンパク質全電子計算に適した汎関数を提案・開発することを目的とした.

**【実験】**計算対象として用いたタンパク質は高度好熱性細菌の putative acylphosphatase (PDB ID: 1ulr)である. 原子座標は水素原子が特定可能なマキシマムエントロピー法<sup>3)</sup>によって求められた座標をそのまま使用した. 計算規模は、原子数 1386, 電子数 5114, 基底関数の総数 7477 であった. 全電子計算には、ProteinDF プログラムを利用し、交換相関汎関数に SVWN, BLYP, B3LYP を採用した DF 法, およびハートリーフォック(HF)法を用いた. B3LYP を用いた DF 計算の初期値は QCLO 法<sup>4)</sup>によって求め、SVWN を用いた DF 計算ならびに HF 法の初期値は、B3LYP による収束値を用いた.

**【結果および考察】**各計算の SCF 計算は良好に収束し、収束結果を表 1 にまとめた. 純 DF 交換相関汎関数で、局所密度近似による SVWN 及び密度勾配補正を加えた BLYP を用いた DF 計算では、HOMO-LUMO ギャップはそれぞれ 0.44 eV, 0.31 eV と狭く、一方 HF 法のそれは 9.98 eV と広く観察された. また、ハイブリッド汎関数である B3LYP を用いた DF 計算の HOMO-LUMO ギャップは 2.38 eV で、純 DF 交換相関汎関数を用いた DF 法と HF 法の間に位置していた. 本計算で得られた結果は、これまでの低分子における報告例と同様の傾向を示した.

表 1 putative acylphosphatase の全電子計算結果

汎関数/手法	全エネルギー (a.u.)	HOMO-LUMO gap (eV)
SVWN	-32396.344	0.44
BLYP	-32389.043	0.31
B3LYP	-32477.569	2.38
HF	-32460.390	9.98

電子状態の比較について、ここでは B3LYP と HF の計算結果について述べる. 図 1 は B3LYP と HF 計算の電子密度分布差である. 比較的大きな分布差がいたところで観測された. そこで、原子種ごとの傾向を調べるため、各原子に属する電荷の指標である、形式(マリケン)電荷による相関図を描いた(図 2). このプロットでは、全く同じ値であれば傾き 1 の直線に乗る. 結果は、原子種ごとに特徴ある集団が現れ、直線の上下にシフトが生じていることが分かった. 各元素種間で

現れるグループは、 $\alpha$ 炭素、ペプチド炭素といった原子種に対応していることが分かった。

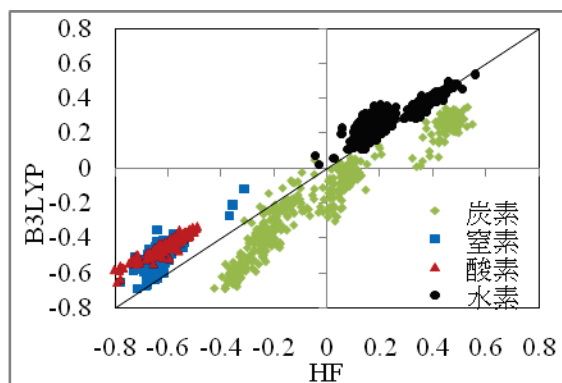
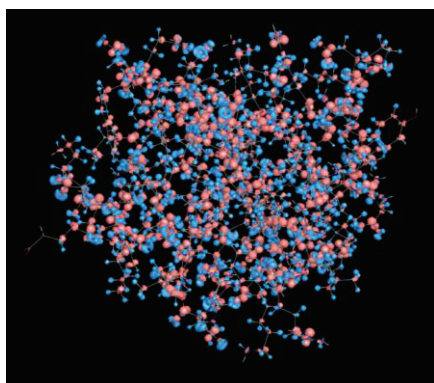


図 1: B3LYP と HF 計算で得られた電子密度分布差. 図 2: B3LYP と HF の形式電荷の相関図.

続いて、原子種による電子密度の違いを直接比較するため、図 3 にタンパク質に固有の構造であるペプチド結合近傍の電子密度差の断面図を作成した。先の相関図から想像されたように炭素原子の近傍で電子密度の濃い領域が、その他の領域で薄い領域が見られた。

実験値と計算値の比較を行ったものを図 4 に示した。実験値には MEM 電子密度<sup>3)</sup>を採用し、図 3 と同じ断面図で比較している。水素原子の近傍で実験値と計算値に大きな差があることが観測された。一般に X 線回折実験では水素近傍の電子密度は観測困難であり、一方で DF 計算は絶対零度を前提としているため、水素近傍の電子密度の差が顕著であったものと考えられる。

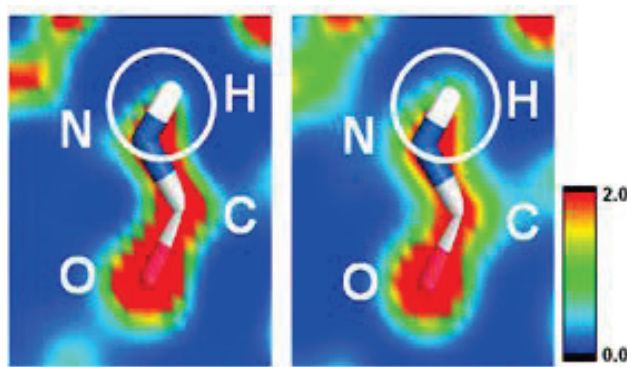
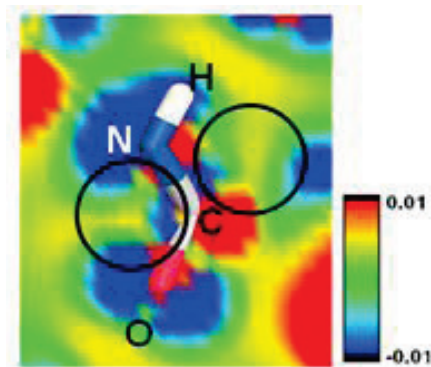


図 3: B3LYP と HF の電子密度差分布の比較. 図 4: 実験値(左)と B3LYP(右)の比較.

他の手法を用いた計算の結果およびそれらの考察については当日発表する。

#### 【参考文献】

- 1) F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 645 (2001).
- 2) T. Inaba and F. Sato, *J. Comput. Chem.*, **28**, 984 (2007)
- 3) E. Nishibori, T. Nakamura, M. Arimoto, S. Aoyagi, H. Ago, M. Miyano, T. Ebisuzaki and M. Sakata, *Acta Cryst.*, **D64**, 237 (2008)
- 4) N. Nishino, T. Hirano and F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106 (2007)