

## 大規模励起状態ダイナミクスのための 分割統治型時間依存密度汎関数強束縛法の開発とその応用

<sup>1</sup>早大先進理工, <sup>2</sup>早大理工研, <sup>3</sup>JST-CREST, <sup>4</sup>京大ESICB

○河本奈々<sup>1</sup>, 吉川武司<sup>1</sup>, 小野純一<sup>1</sup>, 中井浩巳<sup>1,2,3,4</sup>

### Development and applications of divide-and-conquer based time-dependent density-functional tight-binding for excited state dynamics of huge systems

○Nana Komoto<sup>1</sup>, Takeshi Yoshikawa<sup>1</sup>, Junichi Ono<sup>1</sup>, Hiromi Nakai<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Waseda University

<sup>2</sup> Research Institute for Science and Engineering, Waseda University

<sup>3</sup> JST-CREST

<sup>4</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University

**【Abstract】** The authors' group has developed the divide-and-conquer density functional tight-binding molecular dynamics (DC-DFTB-MD) method in order to perform MD for thousands of atomic systems. In this study, the extension of DC-DFTB-MD method to the time-dependent (TD) formalism, as denoted by DC-TDDFTB-MD, has been examined to treat excited-state dynamics of large systems. Illustrative applications of the proposed method have been performed for the potential energy profiles of hydrogen bondings in photoactive yellow protein (PYP) in the ground and excited states.

**【緒言】** 当研究室では、これまでに数万・数十万原子系の化学反応ダイナミクスを検討するために、分割統治型密度汎関数強束縛分子動力学 (DC-DFTB-MD) 法[1]を開発してきた。また、DC-DFTB-MD 法をプロトン移動[2]や CO<sub>2</sub> 吸収反応[3]など様々な系に応用し、その有用性を実証してきた。本研究では、DC-DFTB-MD 法に時間依存 (TD) 型の表式を導入し、大規模励起状態ダイナミクスへの展開を検討した。

**【理論】** DC 法は全系をいくつかの部分系に分割して計算することでコストを削減する方法である。部分系  $s$  の周りのバッファ領域を含めることで、分割による誤差を減らすことができる。本研究では、まずタンパク質等の生体高分子における励起中心 (EC) があらわな系をターゲットとする。そこで、局所励起に対応した分割統治型時間依存密度汎関数理論 (DC-TDDFT)[4]の拡張を試みる。EC となる部分系を指定し、その領域で TDDFTB 方程式を対角化する。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}^s & \mathbf{B}^s \\ \mathbf{B}^s & \mathbf{A}^s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^s \\ \mathbf{Y}^s \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^s \\ \mathbf{Y}^s \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$A_{ia\sigma, jbr} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ab} \delta_{ij} (\varepsilon_{a\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma, jbr} \quad B_{ia\sigma, jbr} = K_{ia\sigma, bjr} \quad (2)$$

ここで、 $\{i, j, \dots\}$ ,  $\{a, b, \dots\}$ ,  $\{\sigma, \tau\}$  はそれぞれ、占有軌道, 非占有軌道, スピン ( $\uparrow$  or  $\downarrow$ ) を示す。K 行列は、原子  $\{\alpha, \beta, \dots\}$  に対する Mulliken 遷移電荷  $q_{ia,\alpha}$ , パラメータ  $\tilde{\gamma}$ ,  $\mathbf{m}$  から構築する。

$$K_{ia\sigma, jbr} = \sum_{\alpha\beta} q_{ia,\alpha} q_{jb,\beta} \left[ \tilde{\gamma}_{\alpha\beta} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1) m_{\alpha\beta} \right] \quad (3)$$

**【結果・考察】**光活性イエロープロテイン (PYP; Fig. 1) は紅色光合成細菌の負の走行性を担う光受容タンパク質であり, EC である *p*-クマル酸 (pCA) の *trans-cis* 光異性化がその機能を誘起すると報告されている. この pCA は, Tyr42, Glu46, Thr50 と水素結合ネットワークを形成することで pCA のフェノールが脱プロトン化される. 特に, pCA の O 原子は Tyr42 と Glu46 の O 原子との距離が非常に近く ( $O_{\text{pCA}} \cdots O_{\text{Tyr42}}$ : 2.52 Å,  $O_{\text{pCA}} \cdots O_{\text{Glu46}}$ : 2.56 Å), 低障壁水素結合を形成していると考えられている (Fig. 2). 中性子結晶構造解析から, pCA と Glu46 の間に低障壁水素結合の存在が観測され[5], この pCA-Glu46 間のプロトンが光サイクル中に Glu46 から pCA へ移動することで, タンパク質全体の構造が変化し光情報を伝達すると報告されている.

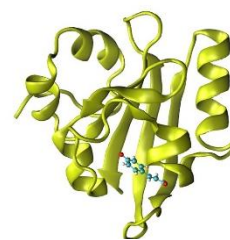


Fig. 1. Structure of PYP

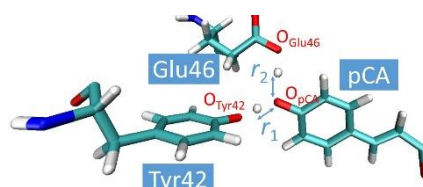


Fig. 2. Hydrogen bond network around pCA of PYP.

本研究で開発した DC-TDDFTB 法を用いて, PYP における pCA と Glu46, Tyr42 間のプロトン移動に対するエネルギー曲線を求めた. モデル系として EC である pCA の第一配位圏に存在するアミノ酸を切り出した C1 モデル (pCA, Tyr42, Glu46, Thr50, Arg52, Ala67, Pro68, Cys69, Phe96, Thr98) を構築した.  $O_{\text{pCA}}$  から水素の距離  $r_1, r_2$  に対する最安定構造からのエネルギー差  $\Delta E$  を Fig. 3 に示す. 基底状態において, Fig. 3(a) よりモデル化による誤差は小さく H は Tyr42 側に存在する方が安定となる. 一方, Glu46 に対してはモデル化による誤差が大きく, PYP 全体を取り扱うことで H が pCA 側に移動し実験結果に近い値を示した. 励起状態においては, 基底状態と同様に Tyr42 に対してはモデル化による誤差は小さく, pCA 側に存在する方が安定となった. 一方, Glu46 に対しては, 基底状態の影響が大きく PYP 全体の計算結果から 1.45 Å 付近に安定して存在することがわかった.

当日は, DC 法に基づく励起状態エネルギー勾配法に関しても報告する予定である.

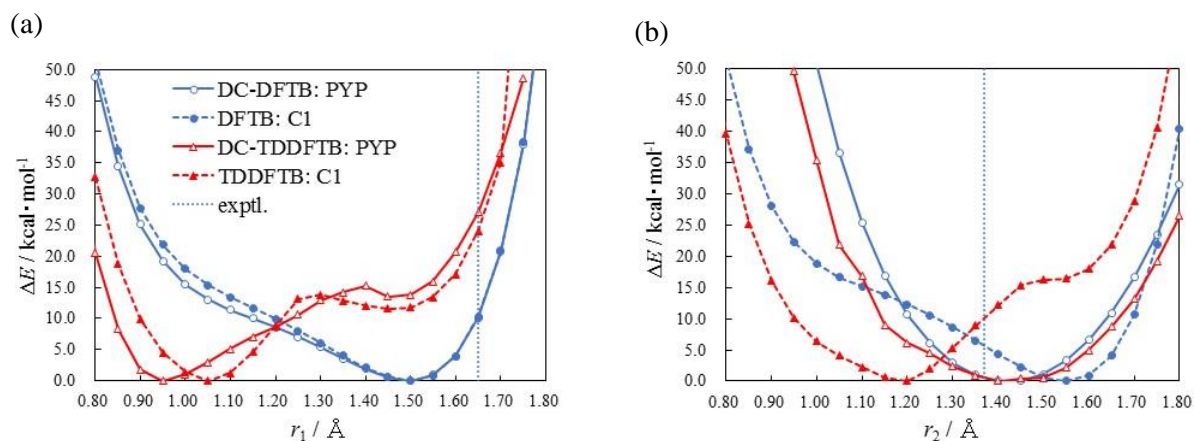


Fig. 3. Potential energy profiles for (a)  $r_1$  (b)  $r_2$  in Fig. 2. Blue dotted lines show the experimental data [5].

### 【参考文献】

- [1] H. Nishizawa, Y. Nishimura, M. Kobayashi, S. Irle, and H. Nakai, *J. Comput. Chem.*, **37**, 1983 (2016). [2] H. Nakai, A. W. Sakti, and Y. Nishimura, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 217 (2016). [3] H. Nakai, Y. Nishimura, T. Kaiho, T. Kubota, and H. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **647**, 127 (2016). [4] T. Yoshikawa, M. Kobayashi, A. Fujii, and H. Nakai, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 5565 (2013). [5] S. Yamaguchi, H. Kamikubo, K. Kurihara, R. Kuroki, N. Nimura, N. Shimizu, Y. Yamazaki, M. Kataoka, *Proc. Nation. Acad. Sci. USA*, **106**, 440 (2009).