

## FMO-MO 法による大規模分子軌道計算：溶媒の影響

(産総研計算科学、JST-CREST) ○渡邊寿雄, 稲富雄一, 梅田宏明, 石元孝佳, 長嶋雲兵

### 【緒言】

近年の大規模分子軌道計算の新たな手法の開発や、急速な計算環境の発展により、巨大分子の分子軌道計算が技術的に可能になってきた。その中でも FMO[1-3]は巨大分子を小さなフラグメントへ分割することにより計算量を大幅に削減する上に、広域分散計算環境にも非常に適しており、既の実装したプログラムの開発も進められている。また、FMO 法では系全体へ広がった分子軌道は得ることのできないが、FMO-MO 法[4]を用いることにより、巨大分子の分子軌道も求めることが可能であり、より詳細な反応機構の解析が可能となりつつある。

我々はこれまでに FMO 法および FMO-MO 法を、DNA やタンパク質などの生体高分子へ適用してきた。しかしながら、DNA は糖鎖にリン酸基を、タンパク質は多くの荷電アミノ酸を持つため、生体内での電子状態をシミュレートするには溶媒効果の取り込みが非常に重要であると考えられている。そこで我々是对イオンや溶媒分子をあらわに取り込むことにより、生体高分子へのそれらの影響を調べた。

### 【計算方法】

FMO-MO 計算には HF/STO-3G 及び HF/6-31G を用いて行った。計算プログラムは FMO 計算には ABINIT-MP Ver. 20021029 を、FMO-MO 計算には産総研・稲富が開発したプログラムを用いて、AIST スーパークラスタの F-32 部及び P-32 部を使用して計算を実行した。

### 【モデル】

計算対象とした分子は、分子構造や反応機構の両面から広く実験的に明らかになっている Lysozyme (129 残基、1961 原子) である。まず Protein Data Bank (PDB) の構造に水素を付加し、対イオンとしての Cl<sup>-</sup>イオンと水分子を加えて古典分子動力学計算を行って平衡化した構造から、Lysozyme 及び対イオンから最近接距離が 3.5, 5.0 Å 以内の水分子のみを取り込んで計算に用いる構造を作成した (図 1)。それぞれに含まれた水分子の数はそれぞれ 365, 713 分子であり、Lysozyme を含めた全原子数はそれぞれ 3062, 4109 原子となった。また FMO/HF/6-31G における基底関数の数は最大で 20355 であった。また Lysozyme のみの系、および Lysozyme に中性化のための対イオンのみを含めた系の計算も対照実験として行った。

### 【計算結果】

図 2 に示したのは、FMO-MO 計算によって得られたそれぞれのモデルにおける Lysozyme の HOMO 及び LUMO である。水分子を含めることによって、HOMO や LUMO の位置が大きく異なっていくことがわかる。しかしながら、巨大分子の HOMO や LUMO のエネルギー準位の近辺には、たくさん MO がある。そのため、HOMO や LUMO の一本のみの軌道エネルギーのみから議論をすることは非常に危険である。

FMO-MO 法によって得られたそれぞれのモデルにおける Lysozyme の HOMO-LUMO 近傍の軌道エネルギー分布を図 3 に示した。占有軌道と非占有軌道を描く 40 本の軌道エネルギーを示し、特に HOMO 近傍 20 本を赤で、LUMO 近傍 20 本を緑で示した。まず、Lysozyme のみの場合には、HOMO-LUMO ギャップが -0.2 hartree 付近なのに対して、対イオンを取り込むことにより、モデルの全系の電荷が中和され、HOMO-LUMO ギャップが 0.0 hartree の位置へ移動した。また、3.5 Å の結果で HOMO 近傍の 3 本の MO が非常に高い軌道エネルギー

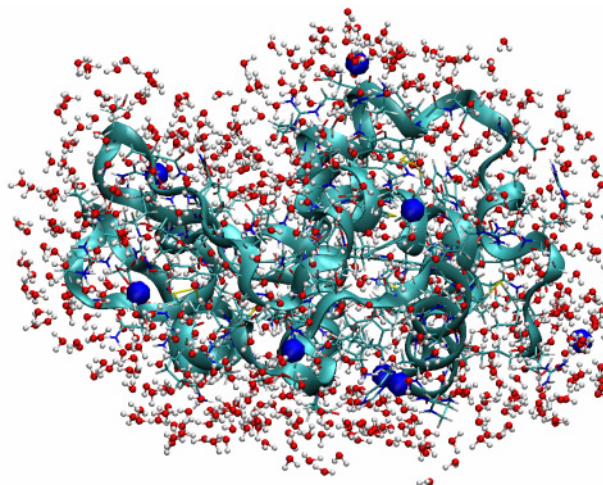
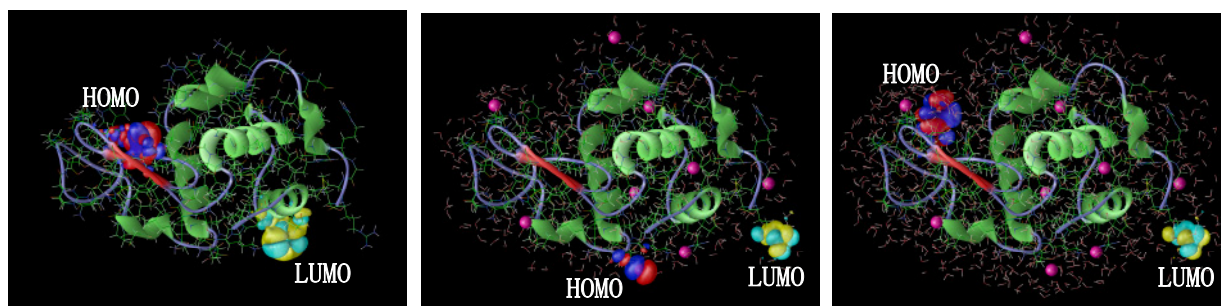


図 1 : Lysozyme に対イオン及び 5.0 Å 以内の水分子を加えた構造



Lysozyme のみ

Lysozyme+対イオン  
+3.5Å以内の水分子

Lysozyme+対イオン  
+5.0Å以内の水分子

図 2 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO(赤、青)及びLUMO(黄色、水色)

ギーを示しているが、これは対イオンのCl<sup>-</sup>イオン上に局在化しており、対イオンへの溶媒和が不十分であることによる結果である。

HOMO 及び LUMO 近傍の 20 本の MO が Lysozyme のみの場合はそれぞれ 0.130, 0.091 hartree の間に分布しているのに対し、5.0 Å 以内の水分子を取り込んだ系ではそれぞれ 0.056, 0.058 hartree とより狭い領域へ分布していることが分かる。また HOMO-LUMO エネルギーギャップも Lysozyme のみの場合は 0.125 hartree なのに対し、5.0 Å 以内の水分子を取り込んだ系では 0.348 hartree と大きく広がっている。これは、対イオン及び水分子を含まない系では、荷電アミノ酸が溶媒和による安定化を受けないため、不安定な軌道エネルギーを持っているためである。また、HOMO 及び LUMO 近傍の軌道エネルギーが密になっているのは、Lysozyme の MO に加えて、溶媒分子や対イオンの MO も加わったことも一因である。これらのことから、大規模な系ほど、より正確に解く必要性があることがよりはっきり示された。

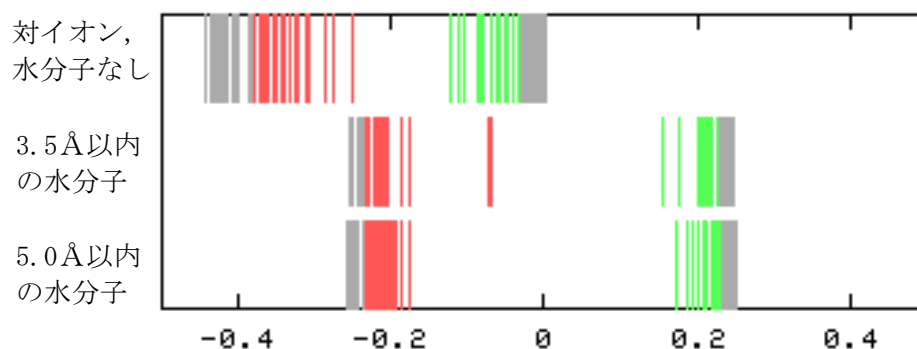


図 3 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO近傍(赤20本、灰色20本)及びLUMO近傍(緑20本、灰色20本)の軌道エネルギー(hartree)

#### 【参考文献】

- [1] K. Kitaura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **312** (1999) 319.
- [2] K. Kitaura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 701.
- [3] T. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **318** (2000) 614.
- [4] Y. Inadomi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **364** (2002) 139.