

## FMO 法への MCP の導入と生体分子系への適用

( 立教大学・理学部<sup>1</sup>, JST-CREST<sup>2</sup>, 国立衛生研<sup>3</sup>, 東大生産研<sup>4</sup>, 九大院<sup>5</sup>, 神戸大院<sup>6</sup>, 産総研<sup>7</sup>, みずほ情報総研(株)<sup>8</sup>, アドバンスソフト(株)<sup>9</sup> ) ○石川 岳志<sup>1,2</sup>, 望月 祐志<sup>1,2</sup>, 中野 達也<sup>2,3</sup>, 甘利 真司<sup>4</sup>, 森 寛敏<sup>5</sup>, 本田 宏明<sup>5</sup>, 藤田 貴敏<sup>6</sup>, 常盤 広明<sup>1,2</sup>, 田中 成典<sup>2,6</sup>, 古明地 勇人<sup>7</sup>, 福澤 薫<sup>2,8</sup>, 田中 皓<sup>2,4,9</sup>, 三好 永作<sup>2,5</sup>

### 【はじめに】

本研究は、北浦等<sup>1</sup>によるフラグメント分子軌道法(FMO法)に、モデルコアポテンシャル(MCP)の手法を導入し、重金属原子を含む生体分子系の電子状態計算を行うことを目的としている。中野、望月等によって開発されているFMO法計算コードであるABINIT-MP<sup>2</sup>に三好等<sup>3</sup>によって開発されたMCPを実装し、フラグメント分割のためのプロジェクション演算子の定義、および通常の基底関数との精度の比較を行った。また、MCPの使用による、フラグメント間相互作用エネルギー(IFIE)のBSSEの軽減を見積もり、相互作用解析においてもMCPの使用が有効に働くことを確認した。大規模系への適用例として、最大256個の水分子を含む、Hg<sup>2+</sup>イオンの水和クラスターの計算を行い、中心金属の電荷の状態を調べた。最後に、生体分子系でのデモンストレーションとして、シスプラチン-DNA複合体のHFおよびMP2レベルの計算を行った。この際、980個の水分子および16個のカウンターイオンを考慮した。

### 【結果】

MCPを使用した際のプロジェクション演算子は、従来から使用されている自然軌道局在化ではなく、Boysの局在化およびPipeck-Mezeyの局在化を用いて作成した。詳細は当日に発表するが、局在化の手法による精度への影響はほとんど見られなかった。

次に、C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>およびグリシン5量体を3分割した計算から、MCP(MCP-dzp)を用いた場合と通常の基底関数(6-31G\*\*)を用いた場合のFMO誤差への影響を調べた。結果を以下に記す。

表1: MCPおよび6-31G\*\*を使用した際の、FMO誤差の比較

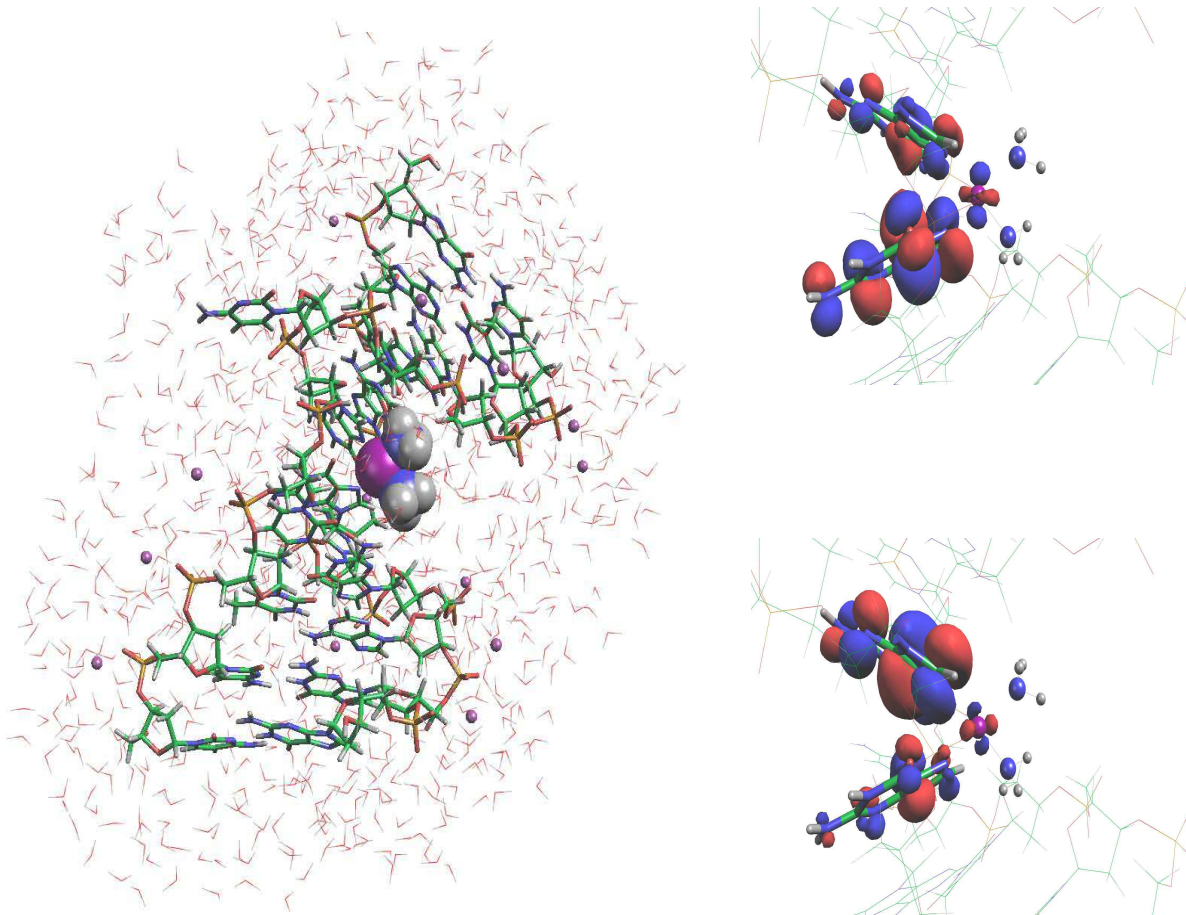
| Basis            | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> |                             | (Gly) <sub>5</sub> |                              |
|------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------------|
|                  | conventional                    | FMO                         | conventional       | FMO                          |
| 6-31G**          | -469.6157087                    | -469.6158213<br>(0.0001126) | -1110.1383900      | -1110.1387976<br>(0.0004076) |
| MCP <sup>d</sup> | -81.4708921                     | -81.4713045<br>(0.0004123)  | -208.8069650       | -208.8071005<br>(0.0001355)  |

表が示すとおり、MCPを使用した場合も、6-31G\*\*を使用した場合とほぼ同様で、FMOによる誤差は10<sup>-3</sup> hartree以下であった。

また、水の3量体の計算から、MCPを使用することで、IFIEにけるBSSEの誤差を軽減することを確かめることができた。詳細は、当日発表する。

水銀イオンの水和クラスターの計算では、中心イオンから  $3\text{\AA}$  以内に存在する水分子までを1フラグメントとして取扱い、それ以外の水は全て単一のフラグメントとして計算を行った。中心からの距離が近い水分子を段階的に考慮していき、中心金属の電荷の収束性を、HF および MP2 レベルで調べた。詳細は、当日発表するが、水和の効果を十分に取り入れるためには  $7\text{\AA}$  程度までの水分子を、全て考慮するべきであることが分かった。

最後に、重金属を含む生体系の電子状態計算のデモンストレーションとして行った、シスプラチン-DNA 複合体の構造と、中心フラグメントの HOMO および HOMO1 の軌道を示す。軌道エネルギーは、それぞれ、 $-0.2023\text{ a.u.}$  と  $-0.2235\text{ a.u.}$  で2つのグアニンに局在化した  $\pi$  軌道である。



#### 【参考文献】

<sup>1</sup> K. Kitaura, E. Ikeo, T. Asada, T. Nakano, M. Uebayasi, Chem. Phys. Lett. 313(1999)701

<sup>2</sup> T. Nakano, T. Kaminuma, T. Sato, K. Fukuzawa, Y. Akiyama, M. Uebayasi, K. Kitaura, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 475

<sup>3</sup> E. Miyoshi, H. Mori, R. Hirayama, Y. Osanai, T. Noro, H. Honda, M. Klobukowski, J. Chem. Phys. 122 (2005) 074104, reference therein