

FMO-MC_MO 法の開発と同位体効果への応用

石元孝佳^{1,2}、立川仁典³、稲富雄一^{1,2}、梅田宏明^{1,2}、渡邊寿雄^{1,2}、長嶋雲兵^{1,2}

¹産業技術総合研究所計算科学研究部門(〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1)

²科学技術振興機構(〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³横浜市立大学大学院総合理科学研究科(〒236-0027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸 22-2)

【緒言】水素結合系やプロトン(水素)移動反応など、多くの実験結果から原子核の量子力学的取り扱いの重要性が指摘されている。中でも水素(H)と重水素(D)の違いが引き起こす同位体効果は、水素結合長(Ubbelohde効果)や水素結合系誘電体の構造相転移温度など多くの分野で知られている。特に水素結合が重要な役割を担っているタンパク質などの生体内分子では、その機能解明に向けて水素・重水素置換に伴う構造の安定性や反応性、さらには溶媒(H₂OやD₂O)との相互作用に関する詳細な実験的な解析が盛んに研究されている。

一方で近年、核の量子効果を直接評価することのできる計算科学的な手法が提案されており、我々は、一粒子波動関数の概念を電子だけでなく、質量の軽いプロトンやデュートロンなどの多成分系に拡張した多成分分子軌道(MC_MO)法を開発している[1]。すでに、このMC_MO法はプロトン・デュトロンの量子性の違いが引き起こす幾何学的同位体効果(GIE)[2]や速度論的同位体効果(KIE)[3]の解析に有効であることが示されている。しかしながら、タンパク質などの生体内分子における同位体効果を解析するためには、MC_MO法の大規模分子系に対する拡張が必要といえる。そこで我々は、巨大分子系に対する同位体効果解析法確立に向けて、フラグメント分子軌道(FMO)法とMC_MO法に基づいたFMO-MC_MO法を開発した。

【理論】FMO-MC_MO法では、分子を N_f 個のフラグメントに分割したときの、フラグメント I_{frag} およびフラグメントペア IJ_{frag} に含まれる M 種の粒子系のHamiltonian $H_{I_{frag}}$ 、 $H_{IJ_{frag}}$ として次の形のものを用いてShrödinger方程式を解く。

$$H_{I_{frag}} = \sum_{I \in I_{frag}} \sum_{i \in I} \left\{ -\frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i > j \in I} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_A \frac{Z_i Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{A}|} + \sum_{I_{frag} \neq J_{frag}} \int \frac{\rho_{J_{frag}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \\ + \sum_{I > J \in I_{frag}} \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1)$$

$$H_{IJ_{frag}} = \sum_{I \in IJ_{frag}} \sum_{i \in I} \left\{ -\frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + \sum_{i > j \in I} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_A \frac{Z_i Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{A}|} + \sum_{I_{frag} \neq K_{frag}} \int \frac{\rho_{K_{frag}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \\ + \sum_{I > J \in IJ_{frag}} \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

ここで、 m_i と Z_i は粒子 i の質量と電荷を表している。 $\rho_{J_{frag}}(\mathbf{r}')$ はフラグメント J_{frag} に含まれる電子の位置 \mathbf{r}' における電子密度である。

FMO-MC_MO法を高速化するために、静電ポテンシャルに対する近似(esp-aoc、esp-ptc)と静電相互作用に対する近似(dimer-es)をFMO法同様に組み込んだ。また、FMO-MC_MO法のエネルギー勾配計算手法も合わせて開発した。

【方法および結果】計算には、グリシン5量体((Gly)₅)と10量体((Gly)₁₀)の α -helix構造を使用した。FMO計算プログラムABINIT-MPに対してMC_MO法を組み込み、FMO-MC_MOプログラムを開発した。今回のFMO計算では(Gly)₅および(Gly)₁₀は1アミノ酸残基を1フラグメントとして分割した。電子の基底関数には、STO-3G、3-21G、6-31Gを使用し、分子中に含まれるプロトン・デュトロンの基底関数には[1s]GTFを設定した[4]。すべての計算はHFレベルのFMO-MC_MO法で実行した。FMO-MC_MO法および計算結果の詳細については当日報告する。

【参考文献】

[1] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360**, 494 (2002). [2] T. Udagawa, T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys. Lett.* **389**, 236 (2004). [3] T. Ishimoto, M. Tachikawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *Chem. Phys.* **314**, 231 (2005). [4] T. Ishimoto, M. Tachikawa, and U. Nagashima, *Int. J. Quantum. Chem. in press.*