

FMO-MO 法による大規模分子軌道計算：溶媒の影響その 2

○渡邊寿雄、稲富雄一、梅田宏明、石元孝佳、長嶋雲兵
産総研計算科学、JST-CREST（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二）

【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 法[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。そこで我々是对イオンや溶媒分子をあらわに取り込み、生体高分子へのそれらの影響を調べた。

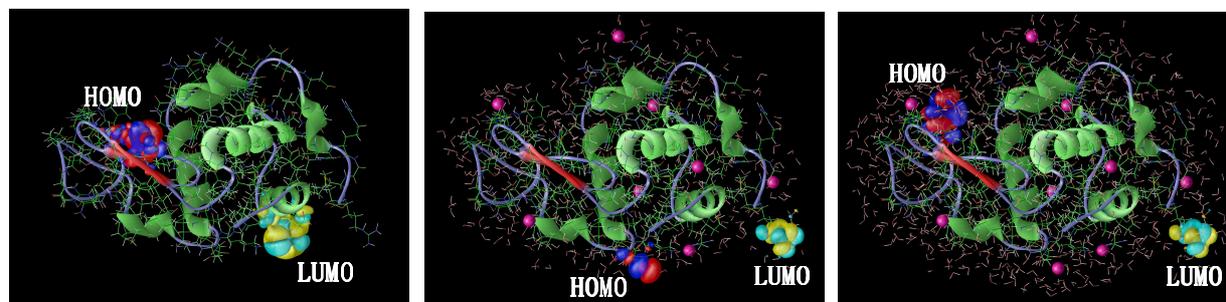
【モデル及び計算方法】

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 スーパークラスターの F-32 部及び P-32 部を使用して計算を実行した。

計算対象には Lysozyme (129 残基、1961 原子) を選んだ。計算に用いた構造は、Protein Data Bank (PDB) の構造に水素を付加し、対イオン(Cl^-)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(それぞれ 356, 713 分子)を取り込んで作成した。Lysozyme を含めた全原子数はそれぞれ 3062, 4109 原子であり、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。

【計算結果】

FMO-MO 計算で得られたそれぞれのモデルでの Lysozyme の HOMO 及び LUMO を図 1 に示



Lysozyme のみ

Lysozyme+対イオン
+ 3.5 Å 以内の水分子

Lysozyme+対イオン
+ 5.0 Å 以内の水分子

図 1 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO(赤/青)及びLUMO(黄色/水色)

した。巨大分子の HOMO や LUMO の軌道エネルギー準位の近傍にはたくさんの MO が密に存在するため、水分子を含めると、HOMO や LUMO の位置が大きく変化した。

次に、FMO-MO 法で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 2 に示した。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、対イオンによりモデル系の電荷を中性化すると、HOMO-LUMO ギャップが 0.0 hartree の位置へ移動した。また、 3.5\AA 以内の水分子を取り込んだ系では、HOMO 近傍の 3 本の MO が非常に高い軌道エネルギーとなったが、これはある 1 つの対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を示している。

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\AA 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\AA 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があることがよりはっきり示された。

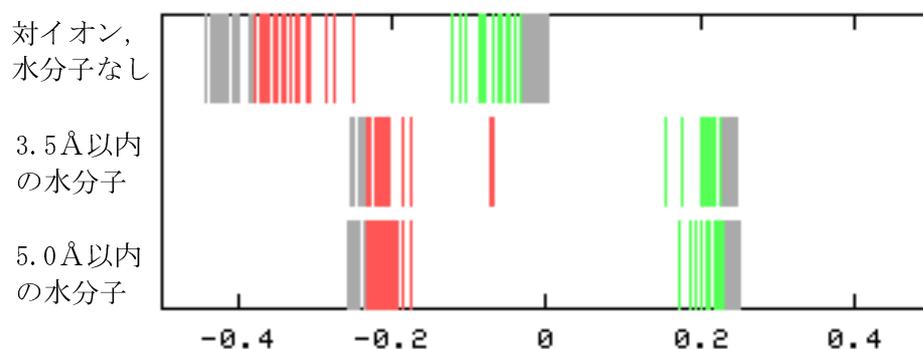


図 2 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO近傍(赤20本、灰色20本)及びLUMO近傍(緑20本、灰色20本)の軌道エネルギー(hartree)

【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.