

## 2P21 FMO-MO 法による大規模分子軌道計算：溶媒の影響その 3

○<sup>1,2</sup>渡邊寿雄、<sup>3</sup>稲富雄一、<sup>1,2</sup>梅田宏明、<sup>1,2</sup>石元孝佳、<sup>1,2</sup>長嶋雲兵

<sup>1</sup>産総研計算科学（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第二）、<sup>2</sup>JST-CREST、  
<sup>3</sup>九州大学情報基盤センター（〒814-0001 福岡市早良区百道浜 3-8-33 福岡システム）

### 【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 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( $\text{Cl}^-$ )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 MD 計算から 20 個のスナップショットを選び出した。それぞれのスナップショットから、Lysozyme 及び対イオンから最近接距離が 3.5, 5.0 Å, 10.0 Å 以内の水分子のみを取り込んで作成した。Table 1 にそのうちの 1 つの構造における分子サイズ、および計算サイズを示した。Lysozyme を含めた全原子数はそれぞれ 3062, 4109, 8258 原子であり、また基底関数の数は最大で 20758 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 が存在する

表 1. FMO-MO 計算に用いた分子モデルのサイズ (分子数、原子数、および基底関数の数)

	$N_{water}$	$N_{ion}$	$N_{total}$	$N_{AO}$
(a) Lysozyme	0	0	1,961	6,005
(b) Lysozyme, ions and water within 3.5 Å	365	9	3,065	8,641
(c) Lysozyme, ions and water within 5.0 Å	713	9	4,109	11,077
(d) Lysozyme, ions and water within 10.0 Å	2,096	9	8,258	20,758

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。電化の中性化による HOMO-LUMO ギャップの中心への移動や、3.5 Å のモデル (b) においてはイオンの溶媒和が不十分であることが分かる。

また溶媒和を十分に行うと、気相中では不安定な軌道が安定化され、結果として HOMO-LUMO ギャップが増大した。またそれに伴い、HOMO 及び LUMO 近傍の MO (図 2 では、そのうちの 20 本をそれぞれ赤と緑で示した) がより狭い領域へ分布し、より高密度になった。よって溶媒中においては、HOMO 及び LUMO 近辺の軌道エネルギーは非常に接近しており、入れ替わり易い状態であることがわかった。そのため、溶媒和構造の変化がどの程度、HOMO 及び LUMO 近辺の軌道エネルギー準位に変化を与えるかを調べるため、MD 計算で作成した 20 個の溶媒和構造において、それぞれ FMO-MO 計算を行い、その比較を行った。この結果の詳細については、当日詳しく説明する。

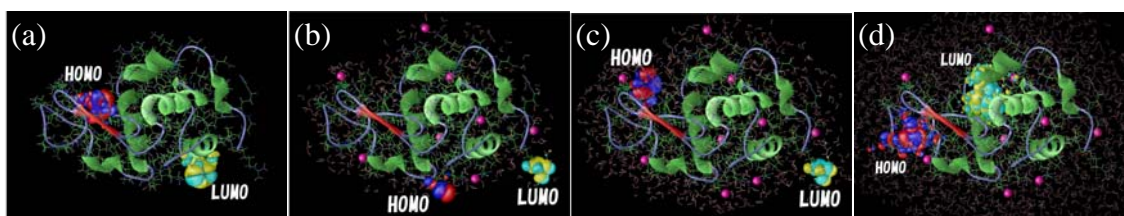


図 1 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO(赤/青)及びLUMO(黄色/水色) : (a)溶媒分子なしのLysozyme, (b)3.5 Åの溶媒分子を含むLysozyme, (c)5.0 Åの溶媒分子を含むLysozyme, (d)10.0 Åの溶媒分子を含むLysozyme。

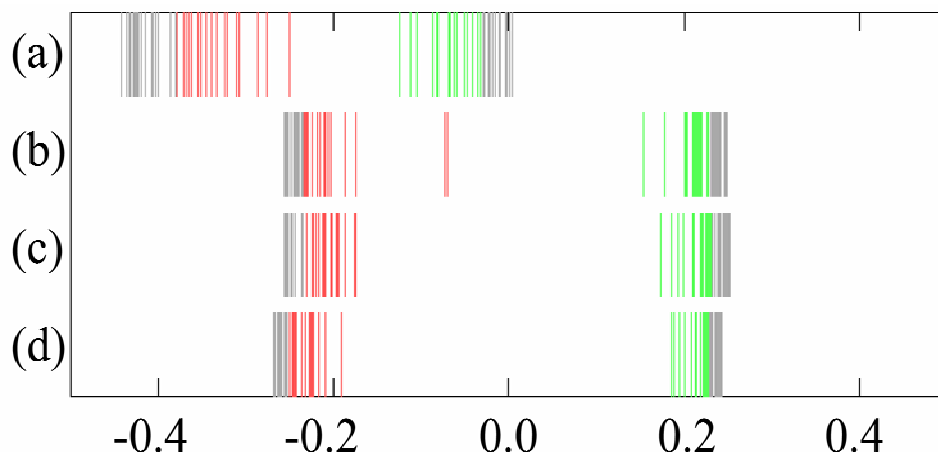


図 2 : FMO-MO法によるLysozymeのHOMO近傍(赤20本、灰色20本)及びLUMO近傍(緑20本、灰色20本)の軌道エネルギー(hartree) : モデル(a)-(d)は図 1 と同様である。

#### 【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.