

DC-SAC-CI 法～大規模励起状態理論の構築～

○吉川武司¹、小林正人^{1,2}、中井浩巳^{1,3,4}

¹早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）

²早稲田大学高等研究所（〒169-8050 東京都新宿区西早稲田 1-6-1）

³早稲田大学理工学研究所（〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1）

⁴JST-CREST（〒102-0075 東京都千代田区三番町 5）

【緒言】有機発光材料や光活性タンパク質(PYP)などの反応性や物性の発現機構を解明するためには電子の励起状態を理解することが重要となる。しかし従来の励起状態計算では系が大きくなるにつれて計算コストが大幅に増加するため、タンパク質のような大規模系への適用は困難である。これらの問題を解決するために様々な大規模計算理論が開発されてきた。その理論の1つに、Yangら^[1]により提案された分割統治(DC)法がある。当研究室でもこれまで基底状態計算を中心に様々な検討を行い^[2]、さらに CIS 法や TDDFT など励起状態計算への拡張についても報告してきた^[3]。今回は励起状態計算のさらなる高精度化を目指し、DC 法を SAC-CI 法へと拡張したので、報告する。

【理論】DC 法は全系をいくつかの部分系に分けて計算を行うことでコストを削減する方法である。部分系の周りのバッファ領域を含めた局在化領域で部分系 α の軌道を構築することで、環境の効果を取り込むことができる。まず基底状態の計算を行うために、すでに開発されている DC-CCSD 法と同様のアプローチを採用した DC-SAC 法を開発した^[4]。さらに、DC 法に基づく励起状態計算としては、励起中心(EC)となる部分系を指定し、その領域で SAC-CI 計算を行う手法を提案する。

$$\langle \Phi_0^{\text{EC}} | H - E_{\text{SAC-CI}}^{\text{EC}} | \Psi_{\text{SAC-CI}}^{\text{EC}} \rangle = 0$$

【結果】新たに開発した DC-SAC-CI 法を用いて PYP の最低励起エネルギーの検討を行った。モデル系として 4-ヒドロキシシケイ皮酸(HC4)の第 1 配位圏に存在するアミノ酸のみを取り出した C1 モデルを構築した。表 1 に DC 法と ONIOM 法を用いて計算した水溶液中、C1 モデルと全タンパク質の最低 π - π^* 励起エネルギーを示す。通常法を用いて計算した水溶液中の HC4 における誤差は 0.2 eV と小さく、SAC-CI 法は高精度に励起エネルギーを再現することを確認した。DC 法と ONIOM 法における EC 領域として、レッドシフトの大きな要因である①Cys69 とのチオールエステル化と②Tyr42、Glu46、Thr50 と水素結合系の形成による EC の脱プロトン化とそれに伴うカウンターイオン(Arg52)を含む領域を選択した(図 1)。C1 モデルにおいて、ONIOM 法と DC-SAC-CI 法ともに励起エネルギー誤差が 0.5 eV 以上と大きく、モデル化では大きなレッドシフトを再現することはできなかった。しかし、DC 計算では EC 領域以外にも量子化学的に取り扱っているため、ONIOM 法と DC 法を比べると DC 計算の方が実験値により近づいている。最後に、全タンパク計算において、DC 法での誤差は 0.1 eV と小さく実験値を高精度に再現することに成功した。このことから、この大きなレッドシフトを再現するためには①と②の効果だけではなくタンパク全体が EC に及ぼす副次的効果が重要であることが明らかとなった。

表 1 HC4 の最低 π - π^* 励起エネルギー[eV]

Method	水溶液中	C1 モデル	全タンパク
SAC-CI	4.52	-	-
ONIOM-SAC-CI	-	3.49	-
DC-SAC-CI	-	3.29	2.89
Exptl. [5]	4.37	-	2.78

[1] W. Yang and T.-S. Lee, *J. Chem. Phys.* **103**, 5674 (1995).

[2] M. Kobayashi and H. Nakai, in *Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics: Methods and Applications* (2011, Springer), pp. 97-127.

[3] 藤井厚彦, 小林正人, 中井浩巳, 日本コンピュータ化学会 2009 春季年会, 2P11, 東京, 2009 年 5 月.

[4] T. Yoshikawa, M. Kobayashi and H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem. in press*.

[5] M. Yoda, H. Houjou, Y. Inoue and M. Sakurai, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9887 (2001).

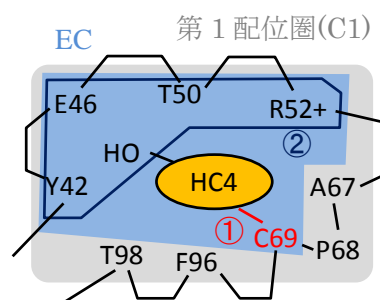


図 1 PYP の模式図