

【序】 ポストシーケンス時代に入り、DNA 研究は飛躍的な発展を見せている。最近では、DNA 自身の特性を利用する、材料としての応用が注目されている。同時に、設計デザイン・機能予測といった面から、より実在系に近いサイズでの第一原理計算の要請が高まっている。

通常用いられている密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算手法の計算量は、計算する系に含まれる原子数 N の 3 乗に比例して増大する。このため、千原子以上を含む大規模系に対する DFT 計算は困難を伴い、生体系に対する DFT 計算の適用例はかなり限られている。一方、我々が開発して来たオーダーN 法第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1,2]は、密度行列の局所性を用いることで、計算量、計算に必要なメモリー量が N に比例し、数千、数万原子以上を含む大規模系に対する DFT 計算を可能としている。これまでに我々は、半導体表面上のナノ構造研究において数千から 2 万原子を含む系に対して構造最適化を含む DFT 計算に成功している[2,3]。

本研究では、生体分子系への適用を視野に入れた CONQUEST 計算の精査報告を行う。具体的には、DNA 構造と電子状態に対する CONQUEST 計算の報告をする。

【理論的背景】 CONQUEST は、密度汎関数法における Kohn-Sham 方程式の固有波動関数を求める代わりに一体の密度行列を求める。Kohn-Sham の密度行列は、

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i\alpha, j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) K_{i\alpha, j\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}')$$

と表せる。ここで $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ は、support function と呼ばれる各原子に局在した関数で、CONQUEST では、この support function を表す基底として、1) 高精度計算のための blip 関数、2) 高効率計算のための擬原子波動関数 (PAO: Pseudo Atomic Orbitals)、という 2 種類の基底を準備している。今回の研究では、すべて PAO を用いた結果である。密度行列を求めるには、Li, Nunes, Vanderbilt による密度行列最適化法(LNV 法)を用いているが、安定した解を得るために McWeeny による Purification 法も利用している。LNV 法では、密度行列の idempotency を満たすために、補助密度行列 L を導入し、

$$K = 3LSL - 2LSLSL$$

で表される密度行列を求める。全エネルギーは、この補助密度行列 L によって表され、電子数一定の条件下で全エネルギーを最小にするような L が求められる。一般に、energy gap を持つ系では密度行列の非対角要素は指数関数的に減衰することが知られており、

$$L_{i\alpha, j\beta} = 0, \quad \text{for } |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| > R_L$$

という cutoff R_L を導入する事でオーダーN を実現している。

【結果】 我々はまず小分子、DNA 単一塩基による詳細なテスト計算から PBE 汎関数、DZP 基底に関して量子化学計算との差異は非常に小さいことを確認した。次に A-T、G-C 塩基対に対して構造最適化を行った。Table 1 は、CONQUEST の構造最適化計算による A-T pair (Figure 1) の水素結合距離の結果である。PAO 基底として、DZP 基底関数(shift=100meV)を用いた。また参考として量子化学計算による PBE、MP2 計算の結果も示す。PBE 計算

の結果を比べると、CONQUEST は、量子化学計算の結果とほぼ同様な結果を示した。MP2 計算結果と比べると、平均0.12Å 程度の差であった。

Table 1. CONQUEST と量子化学計算による A-T ペアの水素結合距離 (Å)

	CONQUEST		Gaussian03	
	PBE		PBE	HF-MP2
	DZP (100 meV)		cc-pVDZ	
A: H(A)-O(T)	1.795	1.822	1.926	
B: N(A)-H(T)	1.671	1.698	1.771	

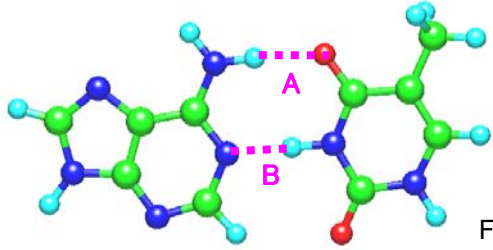


Figure 1. A-T pair

次にDNA分子のオーダーN計算法の結果を示す。Figure 2 は、PDB ID: 1WQZにAMBERで水分子を加えることにより作られた全原子数 3439 原子(DNA: 634 原子, Mg: 9 原子, H₂O: 932 分子 = 2796 原子)で、AMBERによる平衡状態計算後のsnapshotの一つを示している。Figure 3 は、この系のnon-SCF, SZ計算の全エネルギーの L 行列cutoff依存性を示している。また、比較のためにFigure 2 の系からすべての水分子を取り除いた系に対する計算結果も示している。

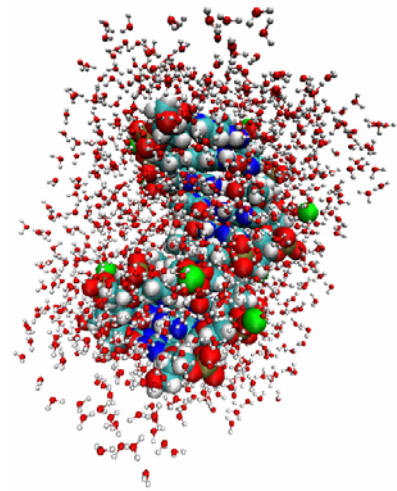


Figure 2. Test DNA system
(PDB ID: 1WQZ + H₂O, 3439 atoms)

この水分子を取り除いた系に対しては、対角化を行うことも可能で、対角化の結果が点線で示されている。この水分子を取り除いた系に対しては、オーダーN法による全エネルギーは 16 a.u. でほぼ対角化の計算結果と一致することが分かる。この誤差は 2.68×10^{-6} Hartree/atomとなり、驚異的な高精度が実現されている事が分かる。一方、水分子を含んだ系のオーダーN計算も同様に 16 a.u. で収束していることが確認できる。

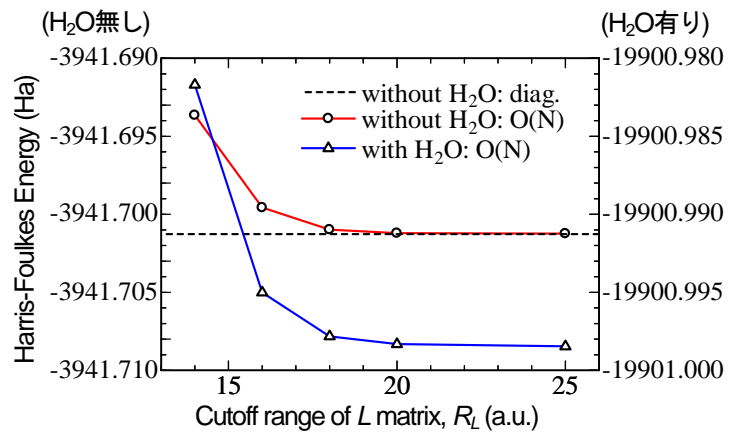


Figure 3. Cutoff dependency of total energy of test DNA system

【参考文献】

- [1] D. R. Bowler, A. S. Torralba, T. Miyazaki, T. Ohno and M. J. Gillan, Psi-k Newsletter 81, Scientific Highlight of the Month, June 2007, p.55-68. (<http://psi-k.dl.ac.uk/>)
- [2] D. R. Bowler, R. Choudhury, M. J. Gillan, T. Miyazaki, phys. stat. sol. b 243, 989 (2006).
- [3] T. Miyazaki, D. R. Bowler, M. J. Gillan, T. Ohno, in preparation.