

Elongation 法による巨大系の計算-DNA の導電性解析

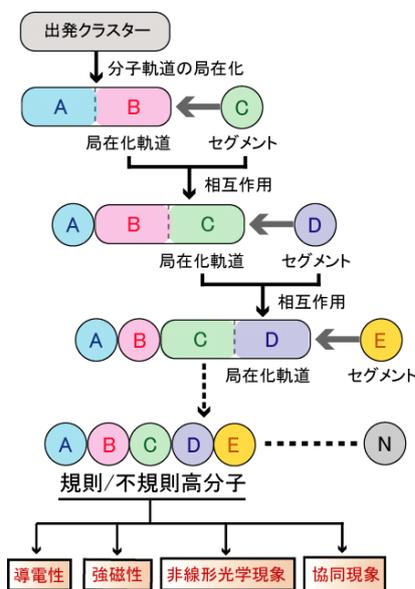
(九大院・総理工) 青木百合子、折本裕一、Gu FengLong

【序】 高分子の重合反応をシミュレーションしながら超効率的かつ超高精度で電子状態計算ができるよう開発してきた Elongation 法を *ab initio* 法のレベルで完成させた。本方法に、原子・分子のレベルでの機能性高分子材料の分子設計のための導電性、磁性、非線形光学現象等に関する量子化学的機能・物性解析方法を組み合わせ、機能性高分子の分子設計統合システムの構築を目指している。今回は、本方法を DNA に適用し、局所状態密度から導電性について議論を行う。

【方法】 Elongation 法とは、小さなオリゴマーを出発クラスターとして、高分子の重合反応を追跡するようにしてセグメントを順次付加させながら、高分子鎖の電子状態を求めていく方法である。本方法では、クラスター側の分子軌道を付加するセグメントから離れた局在化軌道 (Frozen LMO) とセグメントに近い局在化軌道 (Active LMO) に分け、セグメントは、Active LMO とのみ相互作用させる。よって、高分子鎖にセグメントを付加させる度に、高分子鎖側の反応末端と付加するセグメントの間の局所的な相互作用のみを取り扱うため、全系をまともに扱う従来の計算に比べて、極めて効率よく電子状態を求めることができる。Frozen LMO は、セグメントとの相互作用がある閾値以下になったら

計算から外すようにしているため (A0-Cut 法)、計算精度を落とすことなく、正確にかつ効率的に高分子鎖の電子状態を合成していくことができる。しかも遠距離クーロン相互作用をきちんと評価しているので、極めて高精度で計算できること、どのようなランダム系に対しても適用可能であることが特徴である。半経験的 (AM1, PM3, MNDO 法) および非経験的分子軌道法のレベルで RHF, UHF, ROHF 法全てに対して本方法を確立し、A0-Cut 法の導入による Linear SCF Scaling 法、エネルギー勾配法による構造最適化法などの組み込みは完了し、本年 7 月に GAMESS にて公開された。さらに密度汎関数法、電子相関効果の導入について、引き続き展開させているところである。

【応用】 本方法は、種々の共役高分子系や σ 結合高分子系、開殻高分子系、三重螺旋コラーゲン 10 (Pro-Pro-Gly)₃ などに適用し、従来法との全エネルギーの誤差は、 $\sim 10^{-9}$ a. u. /atom となり、ほぼ完全な一致を示すことを確認している。さらに巨大生体高分子である DNA に適用するための準備として、G-C 塩基対のみからなる B-Poly(dG)・Poly(dC) DNA モデルについて既に Elongation 法によって計算を行った。次ページの表からわかるように誤差は 10^{-8} a. u. /atom とほぼ完全な精度で効率よく DNA の計算ができることがわかった。この結果は、1 ユニットが伸長方向と垂直な平



レベル	Normal HF-ELG.	HF-ELG. A0-Cut/qfmm	HF-ELG. 構造最適化	電子相関効果		
				TD-HF α	β, γ	MP2 CI
半経験	○	○	○	○	○	○
RHF	○	○	○	○	進行中	
UHF	○	○	○	進行中		
ROHF	○	○	○	進行中		
DFT	○	進行中	○	進行中		

面上に広がったDNAにも本計算方法が超高精度で適用可能であることを裏付けるものである。

さらに、本方法では各セグメント上に局在化した領域軌道が得られるため、それぞれの領域軌道を基底とした固有値問題を部分的に解くことにより、全系における局所状態密度 (LDOS) を計算することができる。右下図には従来法 (黒点線) と本方法 (赤線) による特定の場所における LDOS を示すが、両者の一致はほぼ完全である。本モデル DNA においては、

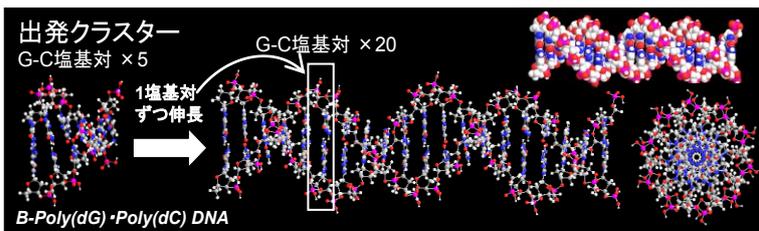
グアニン部分における HOMO-LUMO ギャップが糖やリン酸鎖の部分に比べて小さく、G-C塩基対を Through Space 的に伝導している可能性を示唆している。さらに大きな基底関数による高速演算に向けて改良中であり、DNA の塩基配列データと生体機能関連情報、蛋白質のアミノ酸配列、立体構造、機能データを体系的に解析するための機能設計プログラムを構築し、電子論に基づくミクロな視点での新規機能性バイオポリマーの設計に役立てる予定である。

【参考文献】

- 1) A. Imamura, Y. Aoki, and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, 95, 5419-5431 (1991).
- 2) Y. Aoki and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, 97, 8432-8440 (1992).
- 3) Y. Aoki, S. Suhai, and A. Imamura, *J. Chem. Phys.*, 101, 10808-10823 (1994).
- 4) F. L. Gu, Y. Aoki, A. Imamura, D. M. Bishop, and B. Kirtman, *Mol. Phys.*, 101, 1487-1494 (2003).
- 5) S. Ohnishi, F. L. Gu, K. Naka, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *J. Phys. Chem. A*, 108, 8478-8484 (2004).
- 6) F. L. Gu, Y. Aoki, J. Korchowiec, A. Imamura, and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 121, 10385-10391 (2004).
- 7) J. Korchowiec, F. L. Gu, A. Imamura, B. Kirtman, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, 785-794 (2005).
- 8) J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, 105, 875-882 (2005).
- 9) M. Makowski, J. Korchowiec, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Comp. Chem.*, 27(13), 1603-1619 (2006).
- 10) Y. Orimoto, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, *J. Chem. Phys.*, 126, 215104, 1-7 (2007).
- 11) S. Ohnishi, Y. Orimoto, F. L. Gu, and Y. Aoki, *J. Chem. Phys.* In press (2007).

【英文総説】

Elongation Method for Polymers and its Application to Nonlinear Optics, in *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizabilities*, edited by G. Maroulis, Imperial College Press, F. L. Gu, A. Imamura, and Y. Aoki, Imperial College Press, Vol. 1, Page 97-177, 2006.



B-Poly(dG)·Poly(dC) DNA / RHF/STO-3G

Number of G-C Pair	Number of atoms	Number of basis functions	E(elongation) [in au]	E(elongation) -E(conv.) [in au]	Error per atom [in au]
5	329	1,189	-13571.23009	7.01E-08	2.13E-10
6	394	1,426	-16284.96403	1.30E-06	3.29E-09
7	459	1,663	-18998.69799	3.21E-06	7.00E-09
8	524	1,900	-21712.43193	5.95E-06	1.14E-08
9	589	2,137	-24426.16584	9.12E-06	1.55E-08
10	654	2,374	-27139.89970	1.24E-05	1.90E-08
11	719	2,611	-29853.63353	1.58E-05	2.20E-08
12	784	2,848	-32567.36733	1.96E-05	2.50E-08
13	849	3,085	-35281.10113	2.26E-05	2.66E-08
14	914	3,322	-37994.83493	2.74E-05	3.00E-08
15	979	3,559	-40708.56875		
16	1,044	3,796	-43422.30257		
17	1,109	4,033	-46136.03641		
18	1,174	4,270	-48849.77024		
19	1,239	4,507	-51563.50408		
20	1,304	4,744	-54277.23791		

Now computing E(conv.) ...

