

3C01

DNA の構造と電子状態に対するオーダーN 法 DFT 計算 2

(物材機構¹, UCL²) ○大塚教雄¹, 宮崎剛¹, 大野隆央¹, David R. Bowler², Michael J. Gillan²

【序】 DNA とタンパク質間に働く分子認識機構では水分子の重要性が示唆されているが、その役割は依然として明らかではない。最近、X 線結晶構造解析と中性子線構造解析から水素原子位置を含めた DNA と水和水構造の詳細な実験報告や、分子動力学計算を用いた DNA の水和水ダイナミクスと塩基配列依存性に関する報告がなされており、水分子の役割の一端が解明されつつある。本研究では、我々が開発してきたオーダーN 法第一原理 DFT 計算プログラム CONQUEST[1]を用いて、水溶液中の DNA 系に対する大規模第一原理計算を実現し、この系における水和水構造、構造安定性などを電子状態の面から明らかにする事を目的としている。

これまでに我々は、(1)DZP 基底を用いる事によって信頼性の高い計算が可能なこと、(2)DNA 塩基対の水素結合に関して、GGA-PBE 交換相関項が高い精度を持つこと、(3)密度行列最適化によるオーダーN 法が極めて高精度であること、すなわち、十分小さな cutoff でオーダーN 法の誤差を無視できる程小さくする事ができる、という結果を報告してきた[2, 3]。

今回は、DZP 精度における水溶液中の DNA 構造と電子状態に対する CONQUEST 計算の報告を行う。具体的には、AMBER による古典分子動力学計算の軌跡から得られたスナップショットの DNA 構造を用いて、CONQUEST による第一原理計算の結果と AMBER による古典力場の結果の比較を行う。更に DNA 水有り/水無し構造での局所的な Force の比較も報告する。また、この計算において、密度行列を表す局在軌道は PAO 基底の線形結合で表されており、その係数が全エネルギーに関して最適化されている。この計算手法とその精度に対するテスト計算の結果も報告する。

【理論的背景】 CONQUEST では、全エネルギーを最小にする密度行列を求める。オーダーN 法は、密度行列の非対角項が局所的であることから非対角項に対する cutoff 半径を導入する事で実現している：

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i\alpha, j\beta} \phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) K_{i\alpha, j\beta} \phi_{j\beta}(\mathbf{r}'), \quad K = 3LSL - 2LSLSL, \quad L_{i\alpha, j\beta} = 0 \text{ for } |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| > R_L$$

ここで行列 L は補助密度行列であり、電子数一定の条件下で全エネルギーを最小にする密度行列 L が変分的に求められる。また $\phi_{i\alpha}(\mathbf{r})$ は、support function と呼ばれる各原子に局在した関数で、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種類の基底による表現を可能としている。

一方、この support function に関しても系の全エネルギーを最小化することが可能である[4]。この最小化は次の量を用いて行われる：

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \phi_{i\alpha}(\mathbf{r})} = 4 \sum_{j\beta} \left[K_{i\alpha, j\beta} \hat{H}_{KS} + G_{i\alpha, j\beta} \right] \phi_{j\beta}(\mathbf{r}), \quad G_{i\alpha, j\beta} = 3(LHL)_{i\alpha, j\beta} - 2(LSLHL + LHLSL)_{i\alpha, j\beta}$$

今、support function を PAO 基底の線形結合で表すと、その係数 $C_{lm\xi}^{i\alpha}$ に対する全エネルギーの微分は次式のようになる：

$$\phi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{lm\xi} C_{lm\xi}^{i\alpha} \chi_{lm\xi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial C_{lm\zeta}^{i\alpha}} = 4 \sum_{j\beta} \left[K_{i\alpha,j\beta} \sum_{l'm'\zeta'} C_{l'm'\zeta'}^{j\beta} H_{lm\zeta l'm'\zeta'}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) + G_{i\alpha,j\beta} \sum_{l'm'\zeta'} C_{l'm'\zeta'}^{j\beta} S_{lm\zeta l'm'\zeta'}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \right]$$

以上より、全エネルギーに対して、PAO の展開係数の最適化が行われる。今回、DZP 基底関数の s 関数、p 関数のそれぞれに関して線形結合を取り、PAO 係数の最適化を行うことで contracted PAO (SZP 型基底関数)を作成した。

【結果】 我々はまず adenine 分子に関して、全エネルギーや Force 等の比較から、DZP 基底と contracted PAO 基底の差異が小さい事を確認した。更に DNA 分子単体の対角化計算と cutoff 半径 = 16 a.u. のオーダーN 計算の結果が、誤差が無視できるほど小さく、ほぼ一致する事を確認した。

水分子を含むDNAモデル系のオーダーN計算法の結果を示す。このモデル系は、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スナップショットの1構造であり、以前報告した構造と同じものである。

non-SCF によるCONQUEST計算から、この水有りDNA系のForceを調べてみると、この構造では residue ID = 3 のadenine残基中のatom ID = 76 のC原子y成分が最大であった。一方、AMBER計算からは同じC原子のz成分がForceの最大値であった。Figure 1 は、そのadenine残基だけを図示しておりatom IDも示してある。

この構造では、atom ID = 76 のC原子と 80 のN原子間距離が 1.25 Åであり、文献値の 1.351 Åと比べると7%程度結合距離が短い。この構造の歪みがForceに反映していると考えられる。Figure 2 は、このadenine残基中の各原子におけるCONQUESTとAMBER計算によるForce成分の比較を示している。またCONQUEST計算による水無しDNA系の結果も示してある。CONQUESTとAMBER計算のForce成分は、部分的に若干の違いは見られるが、ほぼ同様な傾向を示している事が分かる。またCONQUESTによるDNAの水有り/水無し計算の結果からは、このadenine残基周りでの水和水の影響は大きくない事が分かる。

【参考文献】

[1] <http://www.conquest.ucl.ac.uk/index.html>, see the web page. [2] 大塚教雄, 宮崎剛, 大野隆央, David R. Bowler, Michael J. Gillan, 第1回分子科学討論会, 1C11 (2007). [3] T. Otsuka, T. Miyazaki, T. Ohno, D. R. Bowler, M. J. Gillan, J. Phys.:Condens. Matter, 20, 294201 (2008). [4] E. Hernandez, M. J. Gillan, C. M. Goringe, Phys. Rev. B, 53, 7147 (1996).

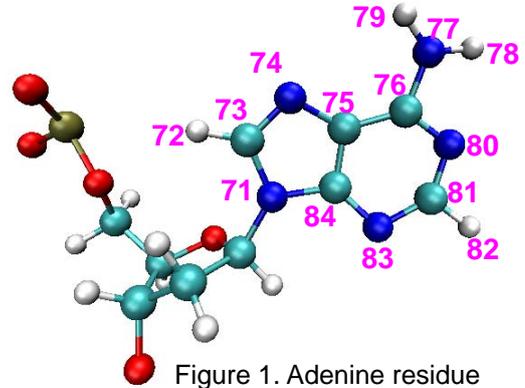


Figure 1. Adenine residue

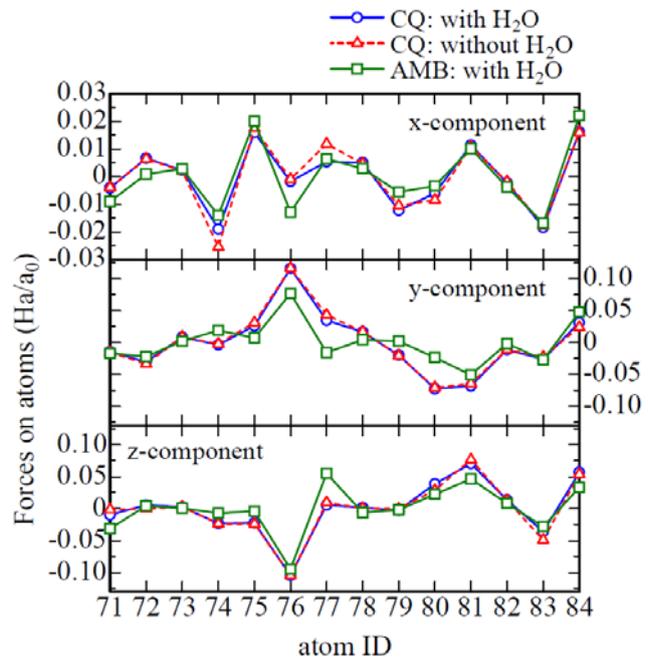


Figure 2. Forces on atoms in adenine residue by CONQUEST and AMBER