

## 3B12

### オーダーN法を用いたDNA系に対する大規模DFT計算

#### —全エネルギーと力の検証—

(理研<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, UCL<sup>3</sup>) ○大塚教雄<sup>1,2</sup>, 宮崎剛<sup>2</sup>, 大野隆央<sup>2</sup>, David R. Bowler<sup>3</sup>, Michael J. Gillan<sup>3</sup>

**【序】** 一般に、生体分子系に対する理論的研究では、扱う系のサイズが1万原子以上に関しては、古典的な原子間ポテンシャルを用いた研究がほとんどである。一方、通常の第一原理計算では、系の原子数Nに対して計算量がNの3乗に比例して増大するという問題があるため、扱える系のサイズには1千原子程度に限界があり、溶媒をも含んだ巨大な生体分子全体に対する第一原理計算の実現は不可能である。近年、QM/MM法などの古典力学手法と結合したハイブリッド法や空間分割法を用いた量子化学計算による生体分子系の理論計算報告が数多くなされている。これらの計算は、生体分子系では高精度であり、局所的構造の理解には十分であるが、例えば、水分子の相互作用も含んだ大局的構造の理解には依然として困難を伴う。本研究では、我々が開発してきたオーダーN (order-N または linear scaling) 法第一原理DFT計算プログラムCONQUEST[1]を用いて、水溶液中の生体分子系に対する大規模第一原理計算を実現し、この系における構造安定性の環境効果等を電子状態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、DNA系に対するオーダーN法第一原理DFT計算の数値検証として、(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ること、(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、(4)contracted PAOを導入することにより、計算コストを軽減しながらDZP基底と同等精度の計算が実現できること、を示してきた。更に、我々の計算と古典分子動力学計算(AMBER)の軌跡から得られるいくつかのスナップショット構造に対して、(5)上記手法によって、水溶液中DNAに対して高精度なセルフコンシステント計算が安定に行えること、(6)CONQUESTで計算されたForceは、AMBERのForceの傾向とほぼ同様であるが、リン酸部分のForceの差は非常に大きい、という結果を報告してきた[2-4]。

今回は、CONQUESTによる第一原理計算の結果とAMBERによる古典力場計算の結果の比較に対する更に詳細な解析を行った結果を報告する。また、古典力場の精度の環境依存性とvan der Waals相互作用の影響に対する考察も報告する予定である。

**【理論的背景】** CONQUESTで用いられる理論計算手法は、密度汎関数法における一体の密度行列を最適化する手法である。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 $R_L$ を導入する事でオーダーN法を実現している:

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

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ある。系の全エネルギーは、cutoff半径に対して変分的であるという利点を持つことから、オーダーN法を導入することによって生じる誤差を評価することが可能である。また、原子座標の自由度に対する最適化も安定に行えるという特徴を持つ。

**【結果】** 水溶液中DNA10 塩基対モデル系のオーダーN第一原理計算と古典分子動力学計算による比較を示す。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、H<sub>2</sub>O: 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。Figure 1 は、CONQUESTとAMBERのForceの比較を示しており、Force差が0.05 Ha/a<sub>0</sub>以上の原子を大きな球で表現している。例えば、Force差が大きい原子を含むGua10 とCyt11 では、水素結合に関わる原子のForce差が大きい。このスナップショットでは、Gua10-Cyt11 塩基対間で形成する水素結合構造が大きく歪んでおり、この構造の歪みが第一原理計算のForceに大きく反映されていると考えられる。

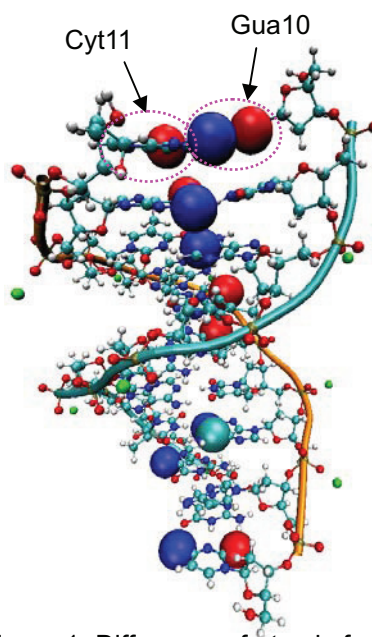


Figure 1. Difference of atomic forces between CONQUEST and AMBER

次に van der Waals 相互作用を調べる準備段階として、revPBE 汎関数を導入し、その精度検証を行った。小分子、DNA 単一塩基による詳細なテスト計算から、revPBE 汎関数とDZP 基底関数の計算結果に関して、量子化学計算との差異は非常に小さいことを確認した。Table 1 に CONQUEST による LDA、PBE、revPBE 計算による DNA 塩基対の安定化エネルギーの結果を示す。また参考として量子化学計算の結果も示す。すべて、Counterpoise 法による Basis set superposition error の補正を行っている。revPBE 計算の結果は、水素結合の記述に妥当なPBE計算の結果に比べ小さな見積もりとなっている。今後更に van der Waals 汎関数を導入することにより議論を進めていく予定である。

Table 1. CONQUEST と量子化学計算による DNA 塩基対の安定化エネルギー (kcal/mol)

	CONQUEST			Quantum Chemistry Calc.			
	LDA	PBE	revPBE	LDA	PBE	revPBE	CCSD(T) corrected <sup>a</sup>
	DZP			cc-pVDZ			CBS
A-T pair	-25.67	-14.74	-10.25	-24.11	-13.86	-9.80	-15.43
G-C pair	-42.37	-27.58	-21.57	-40.93	-26.43	-20.69	-28.80

<sup>a</sup>J. Am. Chem. Soc., 126, 10142 (2004).

## 【参考文献】

- [1] <http://hamlin.phys.ucl.ac.uk/NewCQWeb/bin/view>, 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), 第2回分子科学討論会, 3C01 (2008). [3] T. Otsuka, T. Miyazaki, T. Ohno, D. R. Bowler, M. J. Gillan, J. Phys.:Condens. Matter, 20, 294201 (2008). [4] 宮崎剛, 大塚教雄, 固体物理, 43, 849 (2008).