

モデルDNAのHartree-Fock計算

¹城西大理, ²九大院総合理工
○寺前裕之¹, 青木百合子²

Hartree-Fock calculations of model DNA

○Hiroyuki Teramae¹, Yuriko Aoki²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, Japan

²Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 As an attempt at the electronic structure calculations of the B-type model-DNA, (poly-(guanine) poly-(cytosine)) double helix including sodium atoms as counter cation, hereafter referred as (poly-(dG)poly-(dC)), double helix model polymer is treated by means of *ab initio* Hartree-Fock crystal orbital method adapting the screw axis-symmetry which results in great reduction of computational efforts. All sugar backbones and ions are included in the calculations. Energy band structures are calculated at 3-21G and 6-31G levels. It is significant that the bottom of the lowest conduction band at the Γ point of the first Brillouin zone has almost zero energy value. The effective masses of the hole and electron at the Γ point is 13.7 and 9.53, respectively. Both values are relatively large, therefore, the band conduction are expected not to be effective in this model-DNA backbone.

【序】 *Ab initio* 分子軌道法により、糖鎖とカウンターイオンまで含めた DNA の二重らせん構造について、量子化学計算を行って生体高分子としてバルク状態での DNA の電子構造を求めることは古くから検討されている。

DNA の計算を分子軌道法を基に行う場合には、tight-binding 法を使用したエネルギーバンド計算による方法、いわゆる結晶軌道法がある。さらに DNA のようにらせん構造を有する一次元高分子はらせん角を利用することで、エネルギーバンド計算が行えるが、このような大規模計算は Otto, Clementi, Ladik による先駆的研究は存在するが、一本のらせん鎖またはリン酸基およびカウンターイオンを含んでいないものに止まっていた[1]。

実際に計算を行っていくモデル DNA については、二重らせんモデルを対象としている。DNA 二重らせんは塩基配列、塩基組成、相対湿度、カウンターイオンの組成や濃度により、A, B または C 型などを取る。一般には水溶液中で安定化する B 型が多くの場合に見られるため、本研究で考慮しているのも B 型である。

本研究ではこれまで有限クラスターとしてしか取り扱われていなかった DNA を無限系として取り扱うことにより、その電子状態と導電性の関係などを解析することを目的とした。

【方法】

一次元結晶軌道法を用いた計算を行う。結晶軌道法では、Bloch 基底関数を用いる。途中大幅に省略するが、実空間でのエネルギーの表現は次式で表される。

$$\frac{E_{\text{total}}}{2N+1} = -\frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{s}}^{\text{basis basis}} (H_{\mathbf{rs}}^{0j} + F_{\mathbf{rs}}^{0j}) P_{\mathbf{rs}}^{0j} + \frac{1}{2} \sum_{j=-N}^N \sum_{\mathbf{A}}^{\text{atom atom}} \sum_{\mathbf{B}} \frac{Z_{\mathbf{A}} Z_{\mathbf{B}}}{|\mathbf{R}_{\mathbf{A}}^0 - \mathbf{R}_{\mathbf{B}}^j|}$$

ここで H, F, P は実空間での一電子ハミルトニアン、Fock、電子密度を表し、通常分子軌道計算で用いられるものと同じである。ここでらせん対称性をポリマーが持っているとし、対称軸が z 軸であるとする、通常の p 軌道の代わりに p_x および p_y を次式のように、

$$\bar{p}_x^j = p_x^j \cos(j\theta) + p_y^j \sin(j\theta)$$

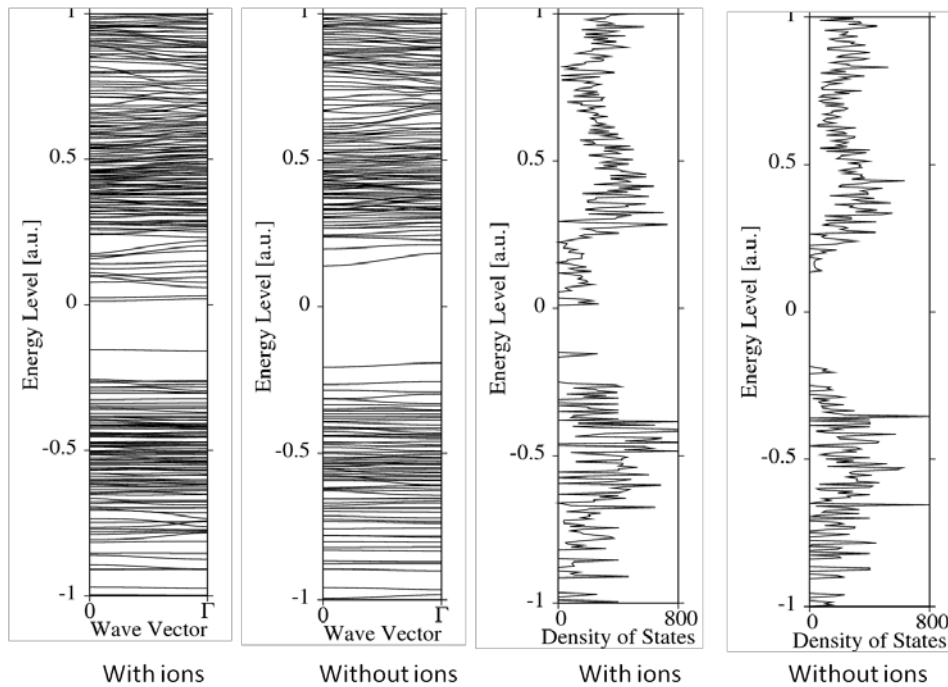
$$\bar{p}_y^j = -p_x^j \sin(j\theta) + p_y^j \cos(j\theta)$$

とすることでより小さいユニットセルを用いて計算可能となる[2]。

基底関数は 6-31G を使い、最も簡単な DNA モデルとして、二重らせん状態のグアニン-シトシンのペアのポリマー poly-(dG)poly-(dC) を計算した。らせん角度は 36 度とした (10 ユニットで 1 ターン) [3]。

【結果・考察】

最初にリン酸基およびカウンターイオンを含むものと含まないものを計算して比較した。エネルギーバンド構造と状態密度を Fig.1 に示す。



イオンを含むものと含まないものでは特に価電子帯上端と伝導体下端近傍において、バンド構造が大幅に違い、状態密度もそれに伴って変化しているのがわかる。従って、モデル DNA の計算においては、リン酸基およびカウンターイオンが重要な働きをしており、省略することができないことがわかる。

Fig.1 The energy band structures and the density of states of poly-(dG)poly-(dC) with and without ions.

Table 1. Test calculations of poly-(dG)poly-(dC)

| N | total energy | time[s] | top of VB | bot. of CB | band gap |
|----|--------------|---------|-----------|------------|----------|
| 5 | -3070.40145 | 10435 | -0.15397 | 0.01266 | 0.16663 |
| 10 | -3070.40179 | 20690 | -0.15210 | 0.00906 | 0.16116 |
| 15 | -3070.40243 | 30945 | -0.15264 | 0.00722 | 0.15986 |
| 20 | -3070.40277 | 40870 | -0.15334 | 0.00539 | 0.15873 |
| 25 | -3070.40314 | 51126 | -0.15392 | 0.00396 | 0.15788 |
| 30 | -3070.40347 | 61744 | -0.15435 | 0.00267 | 0.15702 |
| 40 | -3070.40419 | 81644 | -0.15497 | 0.00050 | 0.15547 |
| 50 | -3070.40502 | 102281 | -0.15539 | -0.00140 | 0.15399 |

表 1 には考慮する隣接セル数について全エネルギーなどの数値がどのように変化するかを示した。50 隣接セルまで考慮してもエネルギー値の収束はやや遅い。ただし、50 隣接セルを考慮すると伝導体下端の値が正から負に転じており、伝導性を論じる点では興味深い。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 16K05666 の助成によって行われた。

【参考文献】

[1] P. Otto, E. Clementi, J. Ladik, *J. Chem. Phys.* **78**, 4547 (1983).

[2] H. Teramae, *Theoret. Chim. Acta* **94**, 311 (1996).

[3] Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, and Yuriko Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **113**, 489 (2013).