

## モデルDNAのHartree-Fock計算(2)

<sup>1</sup>城西大理, <sup>2</sup>九大院総合理工  
○寺前裕之<sup>1</sup>, 青木百合子<sup>2</sup>

### Hartree-Fock calculations of model DNA, Part II

○Hiroyuki Teramae<sup>1</sup>, Yuriko Aoki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Josai University, Japan

<sup>2</sup>Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

**【Abstract】** Electronic structure calculations for completely periodical polymers have already been established based on Bloch functions under periodic boundary condition. However, *ab initio* Hartree-Fock crystal orbital method adapting screw axis-symmetry which results in great reduction of computational efforts has not been introduced for calculating helix polymers. We have incorporated the helical adapted symmetry into periodic boundary condition and applied it to the B-type model-DNA, (poly-(guanine) poly-(cytosine)) double helix infinite systems, in which sodium atoms as counter cations and sugar backbones are attached. Energy band structures and effective masses of the hole and electron at the  $\Gamma$  point were discussed in the view point of the interactions between two helical single chains. As the result of band analysis, it was suggested that inter-chain interaction between poly-(guanine) and poly-(cytosine) would be stronger than that between poly-(adenine) and poly-(thymine).

**【序】** 量子化学計算により、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が、*Ab initio* 分子軌道法のレベルで、糖鎖とカウンターイオンまで含めたDNA二重らせん構造の無限周期系に対して適用された例は殆ど無い。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を効率的に行うことは原理的に可能である。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ものの、1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、本研究でもB型を取り扱う。

我々の研究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ている。前回の発表ではイオンの存在による違いを発表したが[2]、本発表では1本鎖と2本鎖の電子状態の違いについて検討する。

### 【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、通常の分子軌道計算で用いられるものと同じである。さらに、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、

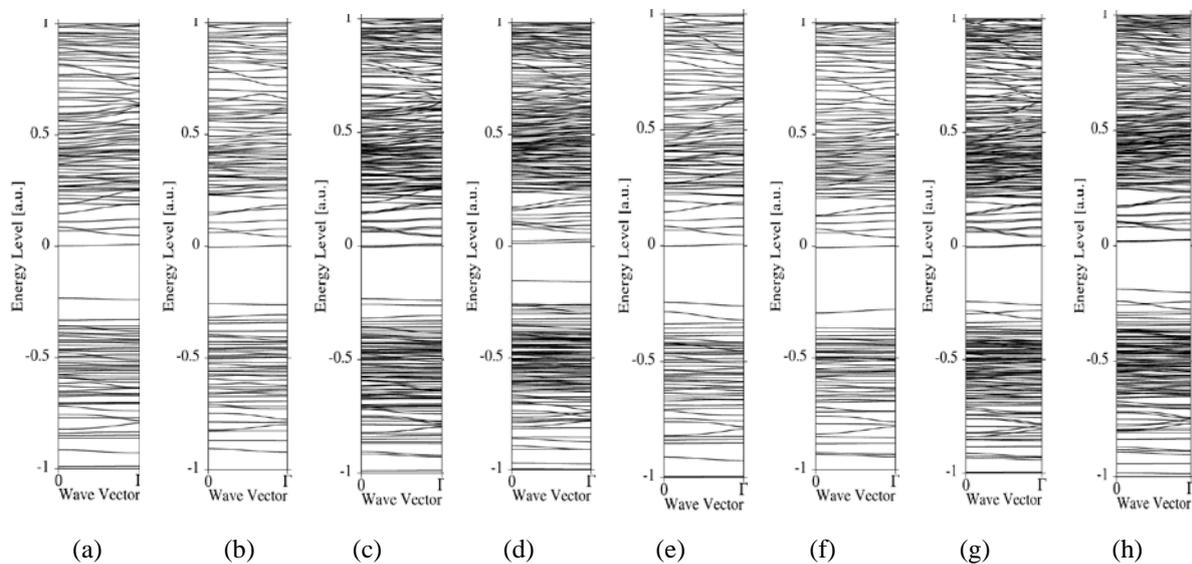
$$\begin{aligned}\bar{p}_x^j &= p_x^j \cos(j\theta) + p_y^j \sin(j\theta) \\ \bar{p}_y^j &= -p_x^j \sin(j\theta) + p_y^j \cos(j\theta)\end{aligned}$$

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[3]。

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)、およびアデニン-チミンのペアのポリマー poly-(dA)poly-(dT) 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】

Figure 1 に 1 本鎖および 2 本鎖のエネルギーバンド構造を示した。比較のため、1 本鎖を 2 本重ねた図も示した。



**FIGURE 1.** The energy band structures of the single helices and those sum of corresponding base pairs. (a) poly-dG, (b) poly-dC, (c) poly-dG + poly-dC, (d) poly-(dG)poly-(dC) (e) poly-dA, (f) poly-dT, (g) poly-dA + poly-dT and (h) poly-(dA)poly(dT)

グアニン、シトシンの 1 本鎖を重ねたものとグアニン・シトシン 2 本鎖である Figure 1(c) と(d)を比較すると、特に伝導性に大きく寄与すると考えられる価電子帯(VB) top と伝導帯(CB) bottom の付近でかなり異なっていることがわかる。グアニン・シトシン鎖については 2 重らせん構造、従って水素結合が重要なことがわかる。一方でアデニン・チミンの場合には、特に VB の付近では各バンドのエネルギー値は 2 本鎖で絶対値が小さくなっているが、バンドの構造自体は(g)と(h)で似ていることがわかる。これは以前に報告したイオンの有無によるバンド構造の差もグアニン・シトシン 2 本鎖の方が大きかったことと共通しており、グアニン・シトシンの塩基対の方がより周りの影響を受けやすいことを示しているのかもしれない。

【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, Y. Aoki, 分子科学討論会2017, 3F09, 仙台, 2017年9月
- [3] H. Teramae, *Theoret. Chim. Acta* **94**, 311 (1996).
- [4] Peng Xie, Hiroyuki Teramae, Kai Liu, and Yuriko Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **113**, 489 (2013).