

2P06 フラグメント MO 及び FMO-MO 法による DNA の電子状態計算

○^{1,2} 渡邊寿雄、³ 稲富雄一、^{1,2} 梅田宏明、^{1,2} 長嶋雲兵

¹産総研計算科学（〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1）、²JST-CREST、³九州先端研

【緒言】近年の計算化学的手法と計算機環境の飛躍的な進歩により、タンパク質や DNA などの生体高分子の分子軌道計算が実用的になってきた。その中でも FMO 法[1]は巨大分子を小さなフラグメントへ分割することにより計算量を大幅に削減する上に、広域分散計算環境にも非常に適している。また FMO 法の結果を用いて FMO-MO 法を行うことにより、FMO 法のみでは得られない分子全体に広がった MO を求めることも可能である[2]。

本発表では、非局在化したフロンティア MO を持つような DNA を用いて FMO 及び FMO-MO 法の精度検証を行った。これにより、FMO 法においてはフラグメント分割や環境静電場の近似を適切に選べば化学的精度の計算が可能であること、そして FMO-MO 法は非局在化した MO が得られるだけでなく、より高精度のエネルギー計算も可能であることを報告する。

【計算】DNA の TA 及び CG 繰り返し配列をもつモデル分子(2~40 塩基対)をそれぞれ作成し、Na⁺イオンにより電気的に中性化した後、FMO 及び FMO-MO 計算を行った。FMO 計算はヌクレオチドペアを 1 フラグメント(large)、ヌクレオチドを 1 フラグメント(medium)、そしてヌクレオチドを塩基と糖鎖の 2 フラグメント(small)へ分割する 3 種類の分割法を調べた。また 2~8 塩基対のモデル分子に対しては参照系として GAMESS を用いて SCF 計算を行った。計算は FMO-HF/STO-3G, 6-31G, 6-31G*を用い、FMO 計算には ABINIT-MP を、FMO-MO 計算には独自プログラムを用いた。全ての計算は産総研の AIST SuperCluster (ASC) P-32 で行われた。

【結果】表 1 には、CG 繰り返し配列を持つ 2~8 塩基対のモデル分子における FMO, FMO-MO/STO-3G によるエネルギーと参照系の SCF のエネルギー差を示した。FMO 法のフラグメント分割は最もエネルギー精度の低い small を用いたものであるが、それでも 3.0×10^{-3} hartree/bp (~ 1.9 kcal/mol-bp)以下のエネルギー精度で求めることが可能である。FMO 法の電子密度 D^{FMO} を用いて作成した Fock 行列から得た FMO-MO(D^{FMO})では FMO 法と同程度のエネルギー精度だったが、FMO-MO(D^{FMO})の電子密度 D^{FMO-MO} から作成した Fock 行列から得た FMO-MO(D^{FMO-MO})では、 4.9×10^{-5} hartree/bp (~ 0.031 kcal/mol-bp)以下と 2 桁程、エネルギー精度が上昇した。

FMO-MO/STO-3G にて得られた HOMO 及び LUMO を図 1 に示した。これを見ると HOMO が複数の塩基に非局在化しているのが分かる。このような非局在化したフロンティア MO は単純な塩基配列と対称性の高い構造における特徴的な MO である。この様に広がった MO を求めるには FMO 法だけでは不十分で、FMO-MO 法が必要となる。しかしながら、FMO 法のエネルギーは SCF 計算の結果を良く再現しており、また FMO-MO 法に用いた電子密度 D^{FMO} は非常に良いものであったことから、このような非局在化した MO を持つ分子においても、FMO 法は有効であることが分かった。FMO 法は非局在化した MO を持つ分子には不向きと思われるが、フラグメント分割や環境静電場における近似を適切に選ぶことにより、このような系に対しても FMO 法が有効である。

【参考文献】 [1] K. Kitaura et al., *Chem. Phys. Lett.*, **312** (1999) 319. [2] Inadomi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **364** (2002) 139.

Table 1. Total energies (in hartree) for short DNA molecules. In the FMO calculation, the dimer-es, esp-ptc, and esp-aoc approximations were applied to fragments whose separations were more than 2.0, 4.0, and 2.0 vdW, respectively.

Model DNA	E^{SCF}	E^{FMO}	$\Delta E/bp$	$E(D^{FMO})$	$\Delta E/bp$	$E(D^{FMO-MO})$	$\Delta E/bp$
CG 2	-4779.028342	-4779.025628	0.001357	-4779.024201	0.002071	-4779.028318	0.000012
CG 4	-10844.483738	-10844.474638	0.002275	-10844.469010	0.003682	-10844.483603	0.000034
CG 6	-16910.080941	-16910.065386	0.002592	-16910.055607	0.004222	-16910.080694	0.000041
CG 8	-22975.103108	-22975.079043	0.003008	-22975.066177	0.004616	-22975.102714	0.000049

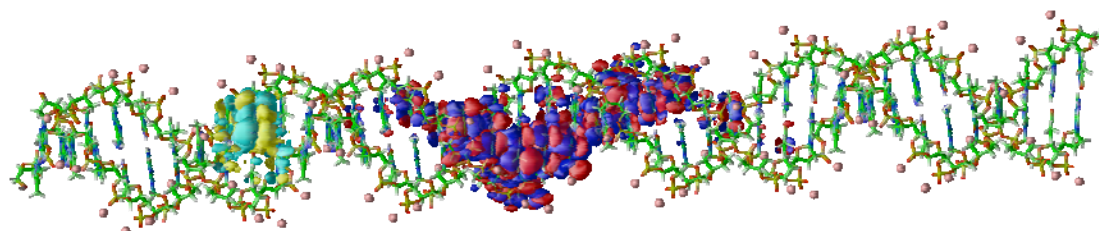


図1 FMO-MO法で得られたモデルDNA(TA繰り返し配列、40塩基対)のHOMO(赤青)とLUMO(黄水色)