

超効率的電子状態計算と軌道間相互作用解析による 人工 DNA の理論的機能設計

(九大院・総理工¹, JST-CREST²) ○折本 裕一¹、河村 祐希¹、Liu Kai¹、青木 百合子^{1,2}

Theoretical functional design of artificial DNAs by $O(N)$ elongation method and TS/TB interaction analysis

(Kyushu Univ.¹, JST-CREST²) ○Yuuichi Orimoto¹, Yuki Kawamura¹, Kai Liu¹, Yuriko Aoki^{1,2}

【序】 核酸に化学修飾や金属錯体を導入した人工 DNA は新奇な物性・機能を持ちうるナノテクノロジー材料として注目されている^[1]。人工 DNA の新たな機能創出のためには、ミクロな立場からその分子構造と電子状態・電子物性の関係を知ることが本質的の第一歩である。非経験的量子化学計算は、小～中規模分子の電子状態を得る方法として有用であるが、系のサイズ(N)の3～4乗に比例した計算コストのため生体分子のような大規模系については現在でも取り扱いが困難である。本研究では、当グループで開発してきた巨大系の電子状態を超効率的・超高精度に得ることのできる $O(N)$ Elongation 法を人工 DNA に適用し、導電性・強磁性・非線形光学特性などの物性抽出を行う。さらに、別途開発してきた Through-space/bond 解析法によって分子構造と電子物性の関係を軌道相互作用の観点から定量的に明らかにし、高い次元での人工 DNA の機能設計に結び付けていく。

【方法】 Elongation(ELG)法^[2]は、高分子の重合反応のように反応末端にモノマーを付加させつつ反応末端付近のみ固有値問題を解くことで系の電子状態を逐次的に伸長させる(図1a)。適当なサイズの出発クラスタ計算から得た正準分子軌道(CMO)をユニタリ変換によって2種類の領域局在化軌道(RLMO)―反応末端側の Active RLMO と反対側の Frozen RLMO―に変換する。付加モノマーと相互作用のない Frozen RLMO を固有値問題から外し、相互作用領域(Active RLMO+付加モノマー)のみ解くことで、計算精度を落とさず効率的に電子状態を伸長できる。軌道局在化と部分固有値問題を繰り返すことで、Frozen RLMO が次々と蓄積される。さらに軌道の tailing が及ばなくなった領域の原子軌道(AO)基底関数を計算から外していくことで(AO カットオフ法)、固有

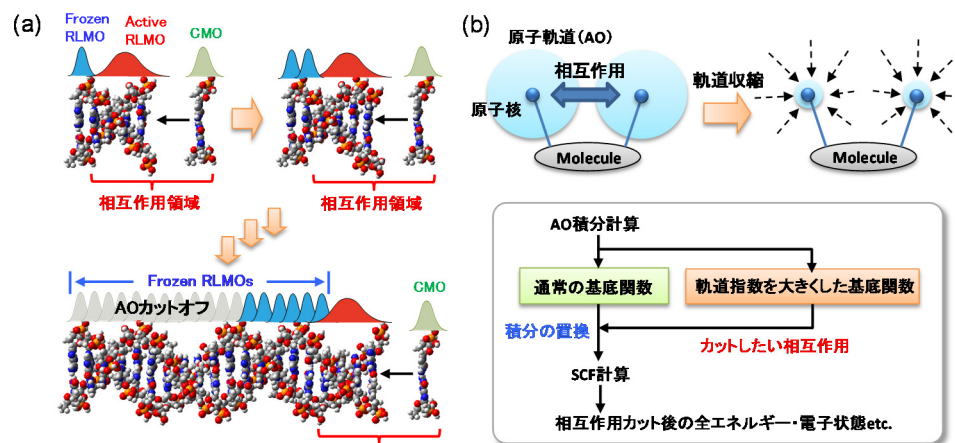


図1 (a) Elongation 法の手順、(b) Through-space/bond 解析法における軌道収縮による相互作用カット(上)とその手順(下)。

値問題だけでなく積分計算等の時間も一定となり、オーダーNが実現する。本方法により、非周期性巨大分子の電子状態を従来法との全エネルギー誤差が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ (ナノ) hartree/atom オーダーという超高精度を保ちつつ、超高速 $O(N)$ 計算が可能である。

Through space/bond (TS/TB) 相互作用解析法^[3]は、分子内の特定の軌道間相互作用について基底関数のガウス型関数の軌道指数を人為的に増大させることでカットし、注目している軌道間相互作用の

寄与を非経験的レベルで定量解析する方法である(図1b)。まず、通常の軌道指数および人為的に増大させた軌道指数それぞれで各種 AO 基底の積分計算を行い、カットしたい相互作用に対応した積分要素について通常の積分と人為的な基底関数で得た積分を置換する。置換後の積分によって SCF 計算を行うことで特定の軌道相互作用をカットした状態における系の全エネルギーや電子状態が得られる。積分レベルでの操作のため、post HF 法との結合によって電子相関効果を正しく取り込みながら相互作用をカットでき、従来法では難しかった電子相関効果や励起状態に対する解析も可能である。

【結果と考察】 DNA に対する ELG 法のベンチマークテスト^[2b]の結果を示す(図2a)。系のサイズ N とともに計算時間が急激に増大する従来法に比べ、ELG 法では AO カットオフ法が始まった後、各ステップにかかる計算時間がほぼ一定になる。ELG 法の従来法との全エネルギー誤差は、塩基対 20 ユニット目でわずかに 2.59×10^{-9} hartree/atom であり、ナノ Hartree オーダーの高精度計算を実現している。次に ELG 法が様々な DNA に対して安定的に計算可能であることを確認するため、ランダムな塩基配列、異なるカウンターイオンや二重らせんのピッチを持つモデルに適用した(図2b)。結果から、塩基対 20 ユニット目でいずれも 10^{-8} hartree/atom の誤差をキープしており、これは1万原子の巨大系を想定しても 0.1~0.01 kcal/mol 程度であり、十分に化学的精度を満たしている。

天然 DNA を超え、系の一部にフッ素化や塩基対の金属錯体置換を施した人工 DNA についても ELG 法の適用性を調べたところ(図2c)、図中の矢印で示した位置でそれぞれ、 10^{-8} hartree/atom オーダーの誤差を維持していることがわかった。特に金属錯体型 DNA に対する従来法計算では、

系内の金属原子に起因して SCF 収束性が非常に悪く、結果が得られないケースも多かったが、ELG 法では格段に収束性が高まり、従来法で計算が収束しないモデルが容易に計算できることもわかった。今後、ELG 法による導電性・強磁性・非線形光学特性等の物性抽出を介して構造と物性の関係を明らかにし、人工 DNA の機能設計を目指す。

さらに高度な機能設計に結び付けていくため、人工 DNA に TS/TB 解析法を適用する。巨大系における解析が可能となるよう ELG 法と TS/TB 法を結合させ、ELG 法で得た RLMO を基底とした相互作用解析ができるよう開発を行う。これにより、人工 DNA の分子構造と物性・機能の関係を軌道間相互作用の観点から理解していく。

本研究は JST 戦略的創造研究推進事業 CREST、および科学研究費助成事業(課題番号:25810103)により実施されたものであり、計算の一部は九州大学情報基盤研究開発センター・研究用計算機システムにより行った。

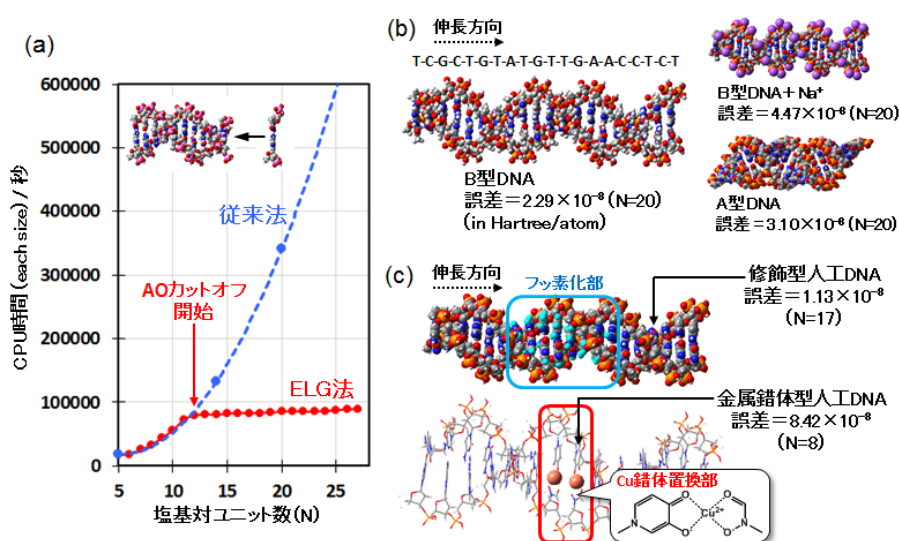


図2 (a) ELG 法の計算時間のベンチマークテスト(HF/STO-3G) ^[2b]、(b) ランダムな塩基配列をもつ DNA の ELG 計算、(c) 人工 DNA に対する ELG 計算。

[1] (a) K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama and M. Shionoya, *Science*, **299**, 1212 (2003); (b) G. H. Clever, C. Kaul and T. Carell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6226 (2007); (c) E. Uhlmann and A. Peyman, *Chem. Rev.*, **90**, 543 (1990). [2] (a) A. Imamura, Y. Aoki and K. Maekawa, *J. Chem. Phys.*, **95**, 5419 (1991); (b) Y. Aoki and F. L. Gu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 7640 (2012). [3] (a) A. Imamura, H. Sugiyama, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *Int. J. Quantum Chem.*, **74**, 761 (1999); (b) L. Jiang, Y. Orimoto, and Y. Aoki, *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 4035 (2013).