

機能性人工核酸の理論的分子設計

～導電性・強磁性・非線形光学特性～

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

Theoretical molecular design of artificial nucleic acids: conductive, ferromagnetic, non-linear optical properties

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

【序】 核酸の塩基対間 π 電子スタック構造を基盤に、化学修飾や金属原子の導入によって構成される人工核酸^[1]は新規物性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。本研究では、人工核酸の導電性、強磁性、非線形光学特性等について電子論的立場からの機能設計および機能制御を目指す。本研究グループで開発してきた巨大系の電子状態を超効率的・高精度に得ることのできる Elongation 法、軌道相互作用の観点から分子構造と分子特性の関係を定量解析できる Through-space/bond 解析法等により、人工核酸の機能材料としての可能性を探るとともに、理論的機能設計におけるこれらの手法の有効性を検証する。

【方法】 高分子の理論的重合法～Elongation(ELG)法^[2]では、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高速に系の電子状態を伸長させることができる(図1a)。具体的には、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反応末端側の Active 領域局在化軌道(RLMO)と反対側の Frozen RLMOに変換する。相互作用領域(Active RLMO+付加モノマー)のみ解き、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すことで、計算精度を落とさず高速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系のサイズに一次比例した時間で計算可能な、オーダー-N が実現する。

Through-space/bond (TS/TB) 相互

作用解析法^[3]は、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軌道を収縮させ、分子内の特定の軌道間相互作用をカットする(図1b)。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ため、カット前後の比較によって、注目している軌道間相互作用の

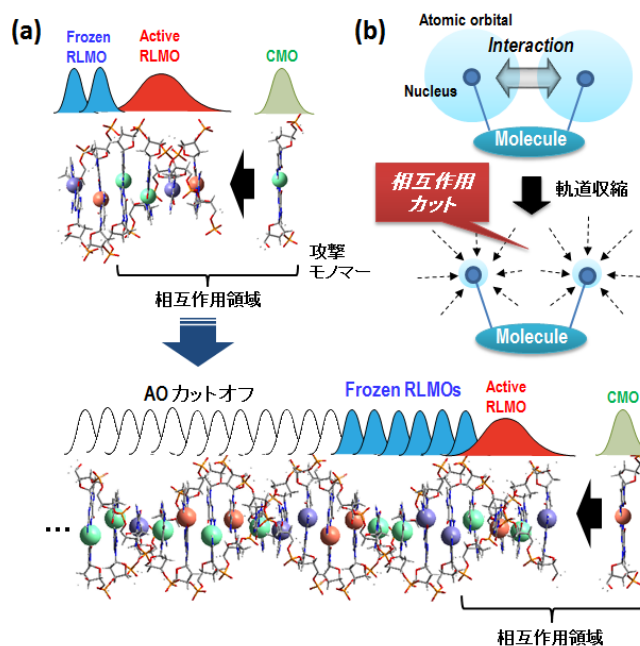


図1 (a) Elongation 法^[2]、(b) Through-space/bond 相互作用解析法^[3]

寄与を非経験的レベルで定量解析できる。

【結果と考察】 化学修飾型人工DNAのモデルとして、-NH₂ 置換 GC 塩基対のスタック系(B-DNAのピッチ角等を使用)を用いてELG法の計算速度と計算精度を検証した(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(CONV)に比べ、ELG法ではAOカットオフ法(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)が開始後、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 2.16×10^{-9} hartree/atomの高精度を実現している。これは1万原子の系を想定しても約0.01 kcal/molであり、十分に化学的精度を満たす。従来法では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法では毎ステップ一定サイズの固有値問題を解くことで格段に収束性が高まり、従来法で計算が困難なモデルでも容易に計算できることもわかった(図2b)。

ELG法から抽出可能な物性の例として、系の一部にドナーとアクセプターを組み込んだ人工DNAモデルの局所状態密度(LDOS)を算出した(図3)。

この系のエネルギーギャップ7.46 eVは同条件で得た天然DNAのギャップより小さいことが分かったが、LDOS解析によってアクセプターが導入された20番目の塩基対の伝導帯ピークが系全体の伝導帯を押し下げていることが分かった。さらに、TS/TB解析法によってアクセプター導入塩基対のLUMOレベル低下の原因を分子内軌道間相互作用の観点から調べたところ、複数ある-NO₂基のうち、特定サイトのものがLUMOレベルをコントロールしていることが分かった。

今後、強磁性や非線形光学特性についても解析を進め、人工DNAの分子構造と特性の関係をELG法とTS/TB解析法によりさらに理解していくことで、より高度な機能設計に結び付けていく。

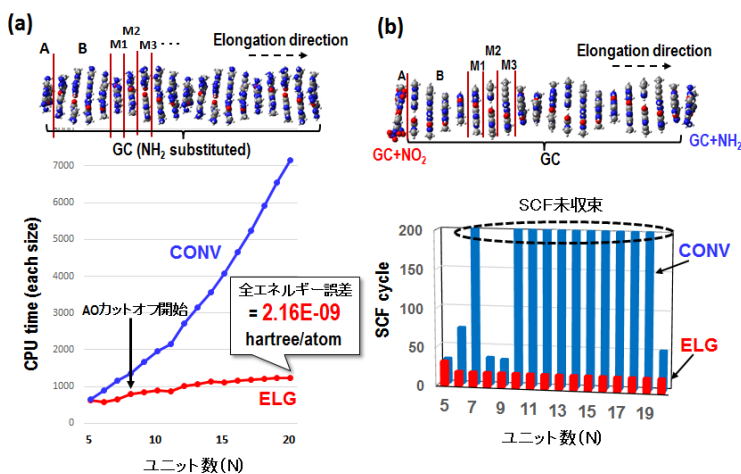


図2 Elongation (ELG)法と従来法 (CONV)の比較: (a) 計算時間と計算精度、(b) SCF 収束性

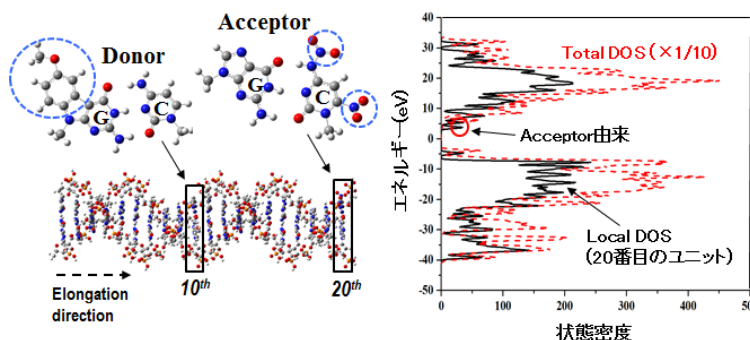


図3 Elongation 法による局所状態密度解析

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