

# 時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法による人工 DNA の物性研究

松井 亨<sup>a</sup>・宮地 秀明<sup>a</sup>・重田 育照<sup>b</sup>・平尾 公彦<sup>a</sup>

所属名：<sup>a</sup>東大院工、<sup>b</sup>筑波大院数物

メールアドレス matsui@qcl.t.u-tokyo.ac.jp

**概要：** Cu<sub>HH</sub> 型人工 DNA の基底状態・励起状態に関してそれぞれ計算を行った。基底状態での計算によると、2 塩基対では 3 重項で塩基間距離が 3.7Å 程度で安定化し実験の結果を再現していることが分かった。また、励起状態の計算では 1 塩基と 2 塩基で 330nm 付近に強いピークが現れ、塩基対数にほぼ比例した強度が得られることが分かった。

## 1 はじめに

遺伝を司る DNA は水溶液中で化学的には大変安定な物質であるが、金属を配位させたり紫外線を照射させたりすることによって、様々な化学変化を起こして変性を起こすことが知られている。例えば、抗がん剤として知られるシスプラチンが DNA に配位して構造歪みを生じさせるが、同時にその配位によって DNA 内でのプロトン移動反応が触媒化されていることも示されている。[1]

金属が配位した DNA に関してはこれまでドラッグデザインなど分子生物学への寄与が大きいのと思われてきた。しかし、DNA は資源が豊富かつ、塩基対間での  $\pi$ - $\pi$  スタッキングをしていることから電気伝導性物質として近年注目を浴びている。2006 年に田中ら[2]は、図 1 に示す人工 DNA を自然界に存在する DNA 中に加えて自己集合させることにより、金属の中を含んだ DNA を自在に作れることを示した。より綿密な電気伝導性 DNA を作成するためにも、これらの物性をより明らかにしていくことは重要である。人工 DNA は十分に小さく、我々計算化学の分野からの貢献も可能である。人工 DNA の物性を計算化学の立場から明らかにしていくことを本研究の目的とする。

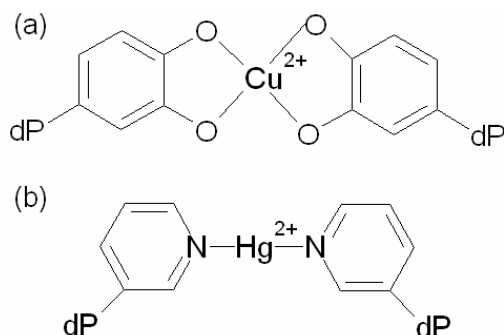


図 1：人工 DNA の例。(a) Cu<sub>HH</sub> 型 (b) Hg<sub>PP</sub> 型で(a)については中性で(b)については 2+の電荷を持っている

## 2 本研究の概要・計算手法

計算化学の分野において、人工 DNA の系に貢献しうる手法は次のようなものがあげられる。(1) 安定化に寄与する励起状態の特定 (2) 金属の変化による系全体の安定性の違い (3) 金属の変化による電気伝導度・磁性などの物性変化の追跡など他に多くあるが、今回は(1)の励起状態の特定に話を絞りたい。

2003 年に田中ら[3]は特定波長領域における吸収強度が挿入された Cu<sub>HH</sub> 型 DNA の塩基数に比例して強くなっていることを示している。このことから金属間のスピンスピン相互作用から系全体が安定化していると思われるが、その励起状態がどこからどこへの励起かはまだ明らかにされていないのが現状である。そこで、本研究では通常、励起状態を計算する際には SAC-CI 法などの精度の高い計算が用いられるがこれらの計算は基底関数(原子数)N に対して N<sup>6</sup> のオーダーのコストがかかることから 3 塩基対の計算では 1 塩基対での 700 倍以上のコストがかかるという問題が生じる。そこで、我々は時間依存密度汎関数(TDDFT)法による励起状態の特定を行う。ただ、通常の TDDFT 法では電荷移動反応を追うことが出来ない、振動子強度が過小評価されるという問題がある。だが、当研究室で開発された長距離補正(LC)TDDFT 法[4] ではそのような弱点を克服し、SAC-CI と同等の結果を与えることが保証されている。また、計算コストが通常の DFT と同様に N<sup>4</sup> であるために人工 DNA の励起状態を計算する上で非常に強力なツールになることは疑いようがない。

本研究では、本研究室で開発された LC-BOP と TDDFT を組み合わせて Cu<sub>HH</sub> 型の励起状態の計算を行い、その結果を解析する。

### 3 結果および考察

まず、1塩基対でのCu\_HH型構造においてLC-BOP法、通常よく用いられているDFTの一種であるB3LYP法、また比較のためにMP2法によって構造最適化を行った。これらについては大きな変化は見られなかった。

また、MP2法による最適化構造を用いてSAC-CI法の計算を行ったものと、LC-BOP法による最適化構造を用いてTDDFTの計算を行ったものについても結果に大差はなく、1塩基対では同様の結果が出ることが保障された。

2塩基対の最適化構造を近似により求める。計算コスト削減のために $C_{2v}$ 対称性を系全体に持たせる。つまり、Cu\_HHの最適化構造の真上にもう一つCu\_HH構造がある図2のような構造において、エネルギーを最小化させる塩基対間距離を求めた。また、スピンによる違いを調べるためにSinglet(一重項)とTriplet(三重項)を仮定して計算を行った。その結果、いずれにおいても $r=3.725$  Å程度でTripletのエネルギーが安定化したことが分かった。これはちょうどDNAのスタッキングにおける塩基対間距離とほぼ同じ値である。

次に励起状態について議論する。TD+LC-BOPによる計算の結果、図3のような励起状態が330 nm (3.7 eV)程度で強いピークを持つことが分かった。いずれの励起においても中心金属Cuと配位子であるO原子の相互作用であることが特定された。このピークは2塩基対の場合でも同じく330 nm程度のところで強いピークが観測される。振動子強度を比較すると、1塩基対で $f=0.54$ 、2塩基対で $f=0.84$ となり、塩基対の数に相関したピークを持つことになることが分かった。また、ピークの由来も1塩基対と2塩基対で大きな変化は見られなかった。3塩基対での計算については当日報告する。

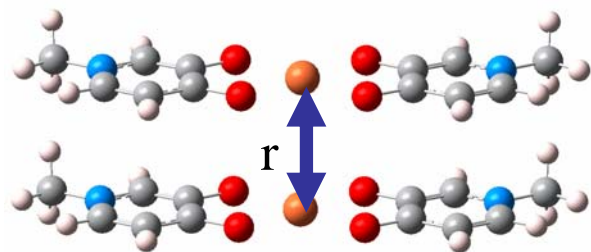


図2:スタックした2塩基対でのCu\_HH構造。図中のrは塩基間の距離(Å)をあらわしている。

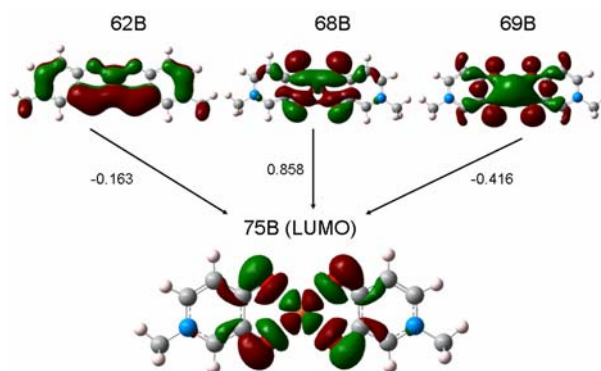


図3: 特に強い振動子強度を得たピークにおける励起とその由来

### 4 今後の課題

今後の展望・課題としては次のようなものがあげられる。(1) さらに大きい系での特定波長領域での励起状態を計算 (2) 金属や配位子を変えたうえでの電気伝導度等の物性の変化を計算

ただ、(1)においては330 nm (3.7 eV程度)における励起状態なので、多数の励起状態を必要とする。つまり、励起状態として考える状態数と大量に取らねばならない。(2)においては、配置に関してのモンテカルロ法やab initio分子動力学法などでサンプリングを大量に行ってその統計量から電子移動係数を求める必要がある。

このいずれについても、通常の計算では実現が難しいが、並列化によりコストが大幅に削減することが出来る。今後はまず(1)における理論の改善を行って計算を行いたい。

### 参考文献

- [1] Matsui, T.; Shigeta, Y.; Hirao, K. Multiple proton-transfer reaction in DNA base pairs by coordination of Pt complex "J. Phys. Chem. B, 111, 1166, 2007.
- [2] Tanaka, K. et al. "Programmable self-assembly of metal ions inside artificial DNA duplexes", *Nature nanotechnology*, 1, 190, 2006.
- [3] Tanaka, K. et al. "A discrete self-assembled metal array in artificial DNA", *Science*, 299, 1212, 2003.
- [4] Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K.; "A long-range-corrected time-dependent density functional theory", *J. Chem. Phys.* 120, 8425, 2004.