Marcus理論に基づいた DNAの過剰電子輸送に関する理論的研究

高田 雄太^a, 大越 昌樹^a, 星野 稔^b, 石川 敦之^c,
石川 誠^b, 中井 浩巳^{a,c,d,e*}

^a早稲田大学 先進理工学部 化学・生命化学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

^b日産化学工業株式会社 物質科学研究所 物質解析研究部,
〒274-8507 千葉県船橋市坪井西2-10-1

^c早稲田大学 理工学研究所, 〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

^d独立行政法人科学技術振興機構(JST), 戦略的創造研究推進事業, CREST,
〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8

^e京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット(ESICB), 〒615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂

*e-mail: nakai@waseda.jp

(Received: May 16, 2014; Accepted for publication: September 1, 2014; Online publication: October 12, 2014)

DNAは電荷輸送特性を有し, 生理的な機能のみならず電荷輸送デバイスとしての応用が期待されている. 電荷輸送特性のうち, ホール移動に関して, 実験的・理論的研究から多くの知見が得られてきた. しかしながら, 過剰電子移動(EET)に対する知見は限定的である. 本研究ではMarcus理論に基づいて, 密度汎関数理論(DFT)レベルの量子化学計算によるDNA内EET速度の算出を試みた. 隣接チミン間のEET速度の計算値($2.31 - 3.49 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)は, 実験値($4.4 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)を良く再現した. また, ミスマッチ(MM)塩基対を含む系に本手法を適用し, MM塩基対の挿入によるEET速度低下のメカニズムを明らかにした.

キーワード: DNA, 電荷移動, Marcus理論, 拘束条件付き自己無撞着場法, 密度汎関数理論

1 はじめに

DNAは π 共役系と見なせる核酸塩基(対)が一次的にスタックした構造をとり, π - π スタッキングを通じた長軸方向の電荷輸送特性を有することが知られている[1,2]. DNA内電荷移動は, DNAの酸化損傷及びその修復といった生体内での現象に対して重要な寄与を果たす[3,4]ことが知られている. また, 任意の配列を有する人工DNAの合成が容易であるために, 導電性分子ナノワイヤーやバイオナノセンサーとしての応用も興味深い.

これまで, 特にホール輸送(HT)について詳細かつ活発な研究がなされてきた. DNAのHT特性の重要な尺度であるHT速度が, Watson-Crick (WC)塩基対のみならずミスマッチ(MM)塩基対を含む, 様々な塩基配列に対して

測定されている[5–16]. 過剰電子輸送(EET)に関しては, シトシン(C)間及びチミン(T)間の移動が支配的であることが知られている[17]. しかしながら, EET速度に関する知見は限定的である. 2011年にMajimaら[18]は, T-A(チミン-アデニン)塩基対が連続した配列に対して初めてEET速度を測定した($k_{\text{EET}} = 4.4 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). また, 2012年にはC-G(シトシン-グアニン)塩基対が連続した配列に対して, おおよその値を見積った($k_{\text{EET}} \approx 10^9 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$) [19]. しかしながら, MM塩基対を含むDNA配列におけるEET速度は未だ測定されていない.

EETの量子収率は, EET速度に対する間接的な知見を与える. 2010年にMajimaら[20]はT-A塩基対が連続した配列にT-G, T-C, T-TのMM塩基対をそれぞれ導入しMM塩基対依存性を測定した. これによれば, EETの量

Figure 1. Schematic illustration of the Marcus theory.

子収率はT-A塩基対のみからなるDNAと比較して、T-G塩基対を導入したDNAではおよそ40%に、T-T及びT-C塩基対を導入したDNAでは10%以下に、それぞれ低下した。この結果は、MM塩基対の導入によるEET速度の低下を示唆している。

本研究ではMarcus理論 [21,22]に基づいて、DNAモデル分子に対して量子化学計算によってEET速度の算出を試みた。EET速度のMM塩基対依存性を検討し、そのメカニズムを理論的に明らかにした。本論文の構成は次の通りである。第2章では、理論的背景としてMarcus理論の概要及びMarcusパラメータの算出法について述べる。第3章では計算条件を述べる。第4章では計算結果を示し、EETに対するMarcus理論の取り扱いの妥当性及びEET速度のMM塩基対依存性について考察する。第5章は本論文の結論であり、今後の展望についても述べる。

2 理論的背景

2.1 Marcus理論に基づく電荷移動速度

本節では、Marcus理論 [21,22]による電荷移動速度の算出法について概説する。Marcus理論では、始状態(a)及び終状態(b)のエネルギー超曲面を反応座標上の2つの放物線として扱い(Figure 1), $a \rightarrow b$ の非断熱的な反応の速度定数 k は次式のように表される。

$$k = \frac{|H_{ab}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta E + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、電荷移動反応では状態 a 及び b はそれぞれ電荷

Figure 2. Two base-pairs model for EET.

移動の前後に対応する。電子カップリング H_{ab} は、状態 a 及び b の間の相互作用を表し、それぞれの状態に対応した波動関数 Ψ_a, Ψ_b を用いて次式のように定義される。

$$H_{ab} = \langle \Psi_a | \hat{H} | \Psi_b \rangle \quad (2)$$

反応エネルギー ΔE 及び再配向エネルギー λ は、状態 a 及び b における最適配置 Q_a, Q_b を用いて次式によって定義される。

$$\Delta E = E_a(Q_a) - E_b(Q_b) \quad (3)$$

$$\lambda = E_b(Q_a) - E_b(Q_b) \quad (4)$$

ここで、 E_a 及び E_b はそれぞれ a 状態及び b 状態のエネルギーを表す。また、配置 Q は分子の配向 R^{mol} と周囲の環境の配向 R^{sol} からなる。

$$Q = R^{\text{mol}} \oplus R^{\text{sol}} \quad (5)$$

$H_{ab}, \Delta E, \lambda$ を合わせてMarcusパラメータと呼ぶ。 T は絶対温度、 $\hbar$ は換算Planck定数、 π は円周率、 k_B はBoltzmann定数である。

2.2 量子化学計算によるMarcusパラメータの算出

本節では、量子化学計算によるMarcusパラメータの算出法について述べる。EETの最小のモデルとして、2塩基対間での電荷移動を仮定した(Figure 2)。

ここで、状態 a 及び b は過剰電子がそれぞれ上下の塩基対に局在化している状態に対応する。通常の基底状態に対する量子化学計算では過剰電子は全系(2塩基対)にわたって非局在化し、 a 及び b に対応する状態は励起状態としてのみ得られる。また励起状態においても、一般に過剰電子が完全に局在化した状態は得られない。

本研究では、four-point法 [23]及び拘束条件付き自己無

撞着場(CSCF)法 [24–26]を用いて Marcus パラメータを算出した。2.2.1節では four-point 法による ΔE 及び λ の算出法について、2.2.2節では CSCF 法について、2.2.3節では CSCF 法による H_{ab} の算出法 [27]について述べる。

2.2.1 再配向エネルギー λ 及び反応エネルギー ΔE の算出

再配向エネルギー λ は、一般的に Nelsen ら [23] の four-point 法によって見積られる。Four-point 法では、電子供与体(D)及び電子受容体(A)の構造の再配向を独立に取り扱う。 E_A , E_D をそれぞれ電子受容体及び電子供与体に対する全エネルギーとし、電荷 q' の状態の最適化構造に対する電荷 q の状態のエネルギーを $E(q|q')$ と表記すると、EET に対する再配向エネルギー λ は次式から算出される。

$$\lambda = \left[E_A(-1|0) + E_D(0|-1) \right] - \left[E_A(0|0) + E_D(-1|-1) \right] \quad (6)$$

同様に、反応エネルギー ΔE は次式から算出される。

$$\Delta E = \left[E_A(-1|-1) + E_D(0|0) \right] - \left[E_A(0|0) + E_D(-1|-1) \right] \quad (7)$$

電荷移動反応では、周囲の環境による電荷の安定化の寄与が無視できない。本研究では、環境の効果を取り込む最も簡便なアプローチとして連続誘電体モデル(PCM)を採用した。PCMでは、分子の波動関数及び(静的)誘電率 ϵ で特徴づけられる連続誘電体に誘起される電荷が自己無撞着的に決定される。すなわち、PCMは周囲の環境が分子に対して完全配向した状態に対応する。この取り扱いは、ポテンシャル極小点においては妥当である。しかしながら、垂直遷移状態は過剰に安定化される。結果として、 λ が過小評価される。この問題を避ける試みとして、動的(光学的)誘電率を考慮して、周囲の環境の電子的緩和と構造の緩和を分離して取り扱う試みもなされているが[28]、本研究では、簡便さのため式(6)を用いた。

2.2.2 拘束条件付き自己無撞着場法

CSCF 法[24-26]では、1電子演算子の期待値に拘束条件を課して自己無撞着場(SCF)計算を実行できる。本研究では、特に拘束条件付き密度汎関数理論(CDFT)を用

いる。Kohn-Sham DFTにおける電子エネルギーは、軌道 ϕ の関数として、次式で与えられる。

$$E[\{\phi\}] = \sum_{\sigma} \sum_i^{\alpha, \beta} \langle \phi_{i\sigma} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{i\sigma} \rangle + \sum_{\sigma} \sum_i^{\alpha, \beta} \langle \phi_{i\sigma} | v_n | \phi_{i\sigma} \rangle + J[\{\phi\}] + E_{xc}[\{\phi\}] \quad (8)$$

ここで、 v_n , J , E_{xc} はそれぞれ外部ポテンシャル、クーロンエネルギー、交換相関エネルギーを表す。下付きの i 及び σ はそれぞれ軌道とスピに対応する。電荷移動状態を記述するには、次式の拘束条件を空間分割関数 w_c について考慮すれば良い。

$$\sum_{\sigma} \sum_i^{\alpha, \beta} \langle \phi_{i\sigma} | w_c | \phi_{i\sigma} \rangle = N_c \quad (9)$$

ここで、 N_c は w_c に対応する領域における電子数である。Lagrange の未定乗数法により、式(8)の全エネルギーを式(9)の拘束条件下で最小化する。対応する Lagrangian は次式で与えられる。

$$W[\{\phi\}, V_c] = E[\{\phi\}] + V_c \left(\sum_{\sigma} \sum_i^{\alpha, \beta} \langle \phi_{i\sigma} | w_c | \phi_{i\sigma} \rangle - N_c \right) \quad (10)$$

軌道の規格直交条件のもとで、変分法を適用すると以下の固有方程式が得られる。

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_n + v_j + v_{xc\sigma} + V_c w_c \right) \phi_{i\sigma} = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (11)$$

ここで、 $v_{xc\sigma}$ は交換相関ポテンシャルを表し、 V_c は拘束条件に対応する外場である。式(11)は拘束ポテンシャル $V_c w_c$ を除いては通常の Kohn-Sham 方程式と同一であり、SCF 計算によって解かれる。

2.2.3 電子カップリング H_{ab} の算出

本節では、van Voorhis ら [27]による CSCF 法に基づいた電子カップリングの算出法について述べる。CSCF 法により得られる全波動関数は次の関係を満たす。

$$(\hat{H} + V_c w_c) |\Psi_c\rangle = F |\Psi_c\rangle \quad (12)$$

$$F = \langle \Psi_c | (\hat{H} + V_c w_c) | \Psi_c \rangle = E[\rho] + V_c \int w_c \rho_c \quad (13)$$

CDFT の場合には、全波動関数は Kohn-Sham 軌道の Slater 行列式として与えられる。状態 a , b に対する全波

動関数 Ψ_a, Ψ_b を基底とした Hamiltonian 行列は次式で表される。

$$\mathbf{H}'' = \begin{pmatrix} H''_{aa} & H''_{ab} \\ H''_{ba} & H''_{bb} \end{pmatrix} \quad (14)$$

ここで,

$$\begin{aligned} H''_{\alpha\beta} &= \langle \Psi_\alpha | \hat{H} | \Psi_\beta \rangle \\ &= F_\beta \langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle - V_c^\alpha \langle \Psi_\alpha | w_c | \Psi_\beta \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

である。波動関数及び密度汎関数が厳密な場合には H''_{ab} と H''_{ba} は互いに等しく、 $\mathbf{H}''$ は対称行列となる。そこで、式 (14) に替えて、次式の対称化された Hamiltonian 行列を用いる。

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} H''_{aa} & \frac{H''_{ab} + H''_{ba}}{2} \\ \frac{H''_{ab} + H''_{ba}}{2} & H''_{bb} \end{pmatrix} \quad (16)$$

非断熱状態の波動関数は非直交であるので、直交基底に変換する必要がある。変換行列 $\mathbf{V}$ は次の固有方程式から得られる。

$$\mathbf{wV} = \mathbf{SVn} \quad (17)$$

ここで、 $\mathbf{n}$ は対角行列であり、

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle \\ \langle \Psi_b | \Psi_a \rangle & 1 \end{pmatrix} \quad (18)$$

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} N_c^a & \langle \Psi_a | w_c | \Psi_b \rangle \\ \langle \Psi_b | w_c | \Psi_a \rangle & N_c^b \end{pmatrix} \quad (19)$$

である。電子カップリング H_{ab} は $\mathbf{V}^\dagger \mathbf{H}' \mathbf{V}$ の非対角項として得られる。

3 計算条件

Figure 2 の2塩基対モデルに基づいて、(T-A)₂, (T-A)(T-G), (T-A)(T-T)の3種類の塩基対間の過剰電子移動速度 k_{ET} を算出する。ここで、T-AはWC塩基対、T-G, T-TはMM塩基対である。

再配向エネルギー λ 及び反応エネルギー ΔE は、2.2.1節で述べた通り、各塩基対の中性及びアニオン状態における構造最適化とそれぞれの構造における中性及びアニオン状態での一点計算を行うことで、Nelsenのfour-point法によって算出した。交換相関汎関数には、長距離

	(a)		(b)
(T-A) ₂	-1.03	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{A} \end{matrix}$	0.03 $\longleftrightarrow$ -0.11 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{A} \end{matrix}$ 0.12
	-0.08	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{A} \end{matrix}$	0.08 $\longleftrightarrow$ -0.97 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{A} \end{matrix}$ -0.04
(T-A)(T-G)	-0.98	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{G} \end{matrix}$	0.00 $\longleftrightarrow$ -0.09 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{G} \end{matrix}$ 0.10
	-0.02	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{G} \end{matrix}$	0.00 $\longleftrightarrow$ -0.93 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{G} \end{matrix}$ -0.08
(T-A)(T-T)	-0.97	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{T} \end{matrix}$	0.00 $\longleftrightarrow$ -0.06 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{T} \end{matrix}$ 0.10
	-0.02	$\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{T} \end{matrix}$	-0.01 $\longleftrightarrow$ -0.94 $\begin{matrix} \text{T} & \text{---} & \text{A} \\ \text{T} & \text{---} & \text{T} \end{matrix}$ -0.10

Figure 3. Mulliken charges of charge localized states.

補正(LC) [29]されたBecke-88 (B)交換汎関数 [30]と one-parameter progressive (OP)相関汎関数 [31]を組み合わせた LC-BOP 汎関数を用い、局所応答分散力(LRD)法 [32–36] による分散力補正を行った(LC-BOP+LRD)。基底関数には Popleの6–31+G** [37]を用いた。溶媒及び周囲の環境効果は導体様連続誘電体モデル(C-PCM) [38,39]によって考慮した。本計算はGAMESS公開版 [40]を用いて行った。

電子カップリング H_{ab} は2.2.2及び2.2.3節で述べた通り、CDFTを用いて算出した。2塩基対の構造は、Protein Data Bank [41]から取得した構造を切り出し、水素終端したものを採用した。(T-A)₂はPDB code 1BNA [42], 1CS2 [43]及び1D98 [44]を用い、(T-A)(T-G)及び(T-A)(T-T)にはそれぞれPDB code 113D [45]及び1DSO [46]を用いた。計算条件はLC-BOP/6–31+G**とし、CDFTにおいて、電子密度を拘束条件とし、過剰の1電子がそれぞれの塩基対に局在化した状態を求めた。拘束条件を課す領域は、Beckeの分割関数 [47]を用いて決定した。CDFT及び H_{ab} の算出には独自にGAMESSに実装した計算ルーチンを用いた。

4 結果と考察

Figure 3にCDFTにより得られた a, b 状態に対する、塩基ごとのMullikenの電荷密度を示す。上から順に、(T-A)₂, (T-A)(T-G), (T-A)(T-T)の結果を示し、左側が a 状態、右側が b 状態である。

(T-A)(T-G)を例にとると、 a 状態では(T-A)塩基対のうちのTに-0.98, Aに0.00の電荷が、(T-G)塩基対のうちのTに-0.02, Gに0.00の電荷が、それぞれ分布している。ここで、CDFTにおける電荷の拘束は、Beckeの分割関数によって、(T-A)塩基対全体で-1.00, (T-G)塩基対全体

Table 1. EET rate and Marcus parameters for each DNA.

PDB code	EET direction	EET rate $k_{\text{EET}}/\text{s}^{-1}$	$ H_{ab} /\text{eV}$	λ/eV	$\Delta E/\text{eV}$
1BNA	T-A $\rightarrow$ T-A	2.31×10^{10}	0.12	0.96	0.00
1CS2		2.97×10^{10}	0.14		
1D98		3.49×10^{10}	0.15		
113D	T-A $\rightarrow$ T-G	2.01×10^{10}	0.08	0.97	-0.04
	T-A $\leftarrow$ T-G	4.99×10^9		0.99	0.04
1DSD	T-A $\rightarrow$ T-T	2.71×10^{10}	0.06	0.98	-0.11
	T-A $\leftarrow$ T-T	8.49×10^8		0.91	0.11

で0.00となるように課されている。Mullikenの電荷密度を塩基対ごとに合計すると、CDFTの拘束条件と矛盾しない結果が得られた。すなわち、(T-A)塩基対には合計で-0.98、(T-G)塩基対には-0.02の電荷がそれぞれ分布している。0.02の電荷の差は、分割手法に対する依存性である。同様の結果が、全ての塩基対の組の a , b 状態について得られた。Mullikenの電荷密度と拘束条件との差は、(T-A)(T-T)の b 状態において最大で、0.04であった。

拘束条件は、塩基対ごと((T-A)及び(T-G))に課しているにも関わらず、負電荷はTに局在化する結果が得られた。(T-A)(T-G)の a 状態では、(T-A)のうちTに-0.98の電荷が、 b 状態では(T-G)のうちのTに-0.93の電荷が分布した。これは、Tの電気陰性度が他の塩基と比較して大きいことに起因する。類似の傾向が、全ての状態において見られた。このうち、(T-A)(T-T)の b 状態では、負電荷は(T-T)のうち図中左側のTにのみ局在した。この原因として、 π - π スタッキングによって相互作用している(T-A)塩基対のうち、より電気陰性なTに隣接していることが挙げられる。本結果は、二重らせんDNAにおいてEETが隣接T間で支配的であるという、実験的観測[17]に対応するものである。

Table 1に各塩基対に対する順方向及び逆方向のEET速度及び対応するMarcusパラメータを示す。EET方向において、表中での右向き矢印が順方向に、左向き矢印が逆方向のEETを示し、Figure 3の矢印と対応する。

まず、WC塩基対のみからなる(T-A)₂ (1BNA, 1CS2, 1D98)について考察する。前述のように、再配向エネルギー λ は各塩基対の最適化構造に対する一点計算から算出しているので、互いに構造の異なる3種類の2塩基対モデルに対しても全く同一であり、0.96 eVとなった。反応エネルギー ΔE も λ と同様、構造によらず一定であり、また等しい塩基対間での電荷移動であるため0.00 eV

となる。電子カップリング $|H_{ab}|$ は構造によってわずかに変化し、0.12–0.15 eVとなった。これは、塩基対間における余剰電子を収容するLUMO同士の重なり的大小に対応する。結果として、(T-A)₂におけるEET速度は $2.31 - 3.49 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と、実験値($4.4 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)と比較して、オーダーは一致し、20%–50%程度の誤差で算出された。

次に、MarcusパラメータのMM塩基対依存性について検討する。再配向エネルギー λ は0.91–0.99 eVでWC塩基対のみを含む(T-A)₂ (0.96 eV)と比較して、最大で5%程度の差であった。反応エネルギー ΔE は(T-A)₂では原理的に0.00 eVであるが、(T-A)(T-G)で $\pm 0.04 \text{ eV}$ 、(T-A)(T-T)で $\pm 0.11 \text{ eV}$ であった。反応エネルギーの差は、主に塩基対の電気陰性度の違いに対応する。

電子カップリング $|H_{ab}|$ はMM塩基の導入により大きく減少し、(T-A)(T-G)で0.08 eV、(T-A)(T-T)で0.06 eVとなった。これは、MM塩基対の導入に伴う構造の歪みによる、塩基対同士の重なり減少に起因する。

式(1)から、反応エネルギー ΔE はEET速度に対して、指数関数的に負の相関を、電子カップリング $|H_{ab}|$ は2乗で正の相関を、それぞれ示す。結果としてEET速度は、T-A $\leftarrow$ T-G及びT-A $\leftarrow$ T-Tで、 $4.99 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 及び $8.49 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ となり、T-A $\rightarrow$ T-Aの $2.31 - 3.49 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と比較して、オーダーがそれぞれ1及び2減少した。これは、電子カップリング $|H_{ab}|$ の減少と反応エネルギー ΔE の増加がどちらもEET速度の低下に寄与したためである。しかしながら、T-A $\rightarrow$ T-G及びT-A $\rightarrow$ T-Tでは、電子カップリングが減少する一方で、反応エネルギーも減少し寄与が打ち消し合うために、EET速度はそれぞれ $2.01 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 及び $2.71 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ となり、(T-A)₂配列と同程度となった。

結果として、EET速度はT-A $\rightarrow$ T-A $\approx$ T-A $\rightarrow$ T-T $\approx$ T-A $\rightarrow$ T-G $>$ T-G $\rightarrow$ T-A $>$ T-T $\rightarrow$ T-Aとなった。前述のように、Majimaら[20]は(T-A)が連続した配列中に(T-G)

及び(T-T)のMM塩基対を導入することで、EETの量子収率がそれぞれ40%及び10%以下に減少することを見出した。これは、MM塩基対によるEET速度の低下によって、アニオンラジカルの溶媒との反応などの、過剰電子が失われる反応経路が相対的に有利になったためであると考えられる。本研究の結果は、この実験事実と定性的に一致するものである。

5 終わりに

本研究では、Marcus理論に基づいてDNA中でのEET速度をDFTレベルでの量子化学計算から見積り、MM塩基対依存性について検討した。反応・構造・計算手法に大胆な近似とモデル化を導入したにも関わらず、(T-A)間でのEET速度($2.31 - 3.49 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)は実験値($4.4 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$)と良い一致を示した。

また、MM塩基対を含む系に対しては、実験に先行してEET速度の低下を示唆する結果を得た。これは、量子収率の測定による間接的な知見を裏付けるものである。MM塩基対依存性のメカニズムとして、構造の歪みによる塩基対間の重なる減少とEET反応のエネルギーの変化が協同的に働くために、EET速度の低下が起こることを明らかにした。

我々が用いた一連の手法は一般的かつ頑健で、適用範囲が広汎である。種々のDNA配列に対するEET速度の系統的な算出も興味深い。また、有機分子の電荷移動特性は有機太陽電池や有機発光ダイオードなど機能性材料の開発の観点からも重要である。本手法の適用による、これらの系への展開も期待される。

本研究は、早稲田大学・戦略的研究基盤形成支援事業「生物学・化学・情報科学融合のための戦略的先進理工学研究基盤(FBT)の形成支援事業」、独立行政法人科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業(CREST)「相対論的電子論が拓く革新的機能材料設計」、文部科学省・元素戦略研究拠点「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点(ESICB)」、同省・HPCI戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ(CMSI)」の支援を受けて実施された。また、量子化学計算の一部は自然科学研究機構(NINS)・計算科学研究センター(RCCS)の計算機を利用して行った。

References

- [1] P. A. Levene, *J. Biol. Chem.*, **48**, 119 (1921).
- [2] H.-A. Wagenknecht, *Charge-Transfer in DNA: From Mechanism to Application*, Wiley, Weinheim, Germany (2005).
- [3] M. Hervás, J. A. Navarro, M. A. De La Rosa, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 798 (2003). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [4] H. B. Gray, J. R. Winkler, *Annu. Rev. Biochem.*, **65**, 537 (1996). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [5] C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins, N. D. Ghatlia, S. H. Bossmann, N. J. Turro, J. K. Barton, *Science*, **262**, 1025 (1993). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [6] F. D. Lewis, T. Wu, Y. Zhang, R. L. Letsinger, S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Science*, **277**, 673 (1997). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [7] F. D. Lewis, X. Liu, J. Liu, S. E. Miller, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Nature*, **406**, 51 (2000). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [8] F. D. Lewis, R. S. Kalgutkar, Y. Wu, X. Liu, J. Liu, R. T. Hayes, S. E. Miller, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12346 (2000). [[CrossRef](#)]
- [9] F. D. Lewis, Y. Wu, R. T. Hayes, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 3485 (2002). [[CrossRef](#)]
- [10] T. A. Zeidan, R. Carmieli, R. F. Kelley, T. M. Wilson, F. D. Lewis, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13945 (2008). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [11] B. Giese, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 631 (2000). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [12] B. Giese, J. Amaudrut, A.-K. Köhler, M. Spormann, S. Wessely, *Nature*, **412**, 318 (2001). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [13] T. Takada, K. Kawai, M. Fujitsuka, T. Majima, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 14002 (2004). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [14] K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Biol.*, **12**, 1049 (2005). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [15] T. Takada, C. Lin, T. Majima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6681 (2007). [[CrossRef](#)]
- [16] K. Kawai, H. Kodera, Y. Osakada, T. Majima, *Nat. Chem.*, **1**, 156 (2009). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [17] M. D. Greenberg, *Radical and radical ion reactivity in nucleic acids*, Wiley, New York, USA (2009).
- [18] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7197 (2011). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [19] M. J. Park, M. Fujitsuka, K. Kawai, T. Majima, *Chemistry*, **18**, 2056 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [20] K. Tainaka, M. Fujitsuka, T. Takada, K. Kawai, T. Majima, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 14657 (2010). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]

- [21] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956). [[CrossRef](#)]
- [22] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985). [[CrossRef](#)]
- [23] S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 677 (1987). [[CrossRef](#)]
- [24] A. Mukherji, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **38**, 44 (1963). [[CrossRef](#)]
- [25] Q. Wu, T. V. Voorhis, *Phys. Rev. A*, **72**, 024502 (2005). [[CrossRef](#)]
- [26] Y. Yamagata, Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **530**, 132 (2012). [[CrossRef](#)]
- [27] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164105 (2006). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [28] V. Vaissier, P. Barnes, J. Kirkpatrick, J. Nelson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4804 (2013). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [29] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3540 (2001). [[CrossRef](#)]
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [31] T. Tsuneda, T. Suzumura, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10664 (1999). [[CrossRef](#)]
- [32] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224104 (2009). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [33] T. Sato, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **133**, 194101 (2010). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [34] Y. Ikabata, T. Sato, H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.*, **113**, 257 (2013). [[CrossRef](#)]
- [35] Y. Ikabata, H. Nakai, *J. Chem. Phys.*, **137**, 124106 (2012). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [36] Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.*, **556**, 386 (2013). [[CrossRef](#)]
- [37] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, **28**, 213 (1973). [[CrossRef](#)]
- [38] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995 (1998). [[CrossRef](#)]
- [39] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.*, **24**, 669 (2003). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [40] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993). [[CrossRef](#)]
- [41] <http://www.rcsb.org>.
- [42] H. R. Drew, R. M. Wing, T. Takano, C. Broka, S. Tanaka, K. Itakura, R. E. Dickerson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **78**, 2179 (1981). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [43] S. Leporc, O. Mauffret, G. Tevanian, E. Lescot, M. Monnot, S. Femandjian, *Nucleic Acids Res.*, **27**, 4759 (1999). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [44] H. C. Nelson, J. T. Finch, B. F. Luisi, A. Klug, *Nature*, **330**, 221 (1987). [[Medline](#)] [[CrossRef](#)]
- [45] W. N. Hunter, T. Brown, G. Kneale, N. N. Anand, D. Rabinovich, O. Kennard, *J. Biol. Chem.*, **262**, 9962 (1987). [[Medline](#)]
- [46] C. Lian, H. Robinson, A. H.-J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8791 (1996). [[CrossRef](#)]
- [47] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547 (1988). [[CrossRef](#)]

Theoretical Study on Excess-Electron Transfer in DNA Based on the Marcus Theory

Yuta TAKADA^a, Masaki OKOSHI^a, Minoru HOSHINO^b, Atsushi ISHIKAWA^c,
Makoto ISIKAWA^b, Hiromi NAKAI^{a,c,d,e,*}

^aDepartment of Chemistry and Biochemistry, School of Advanced Science and Engineering, Waseda University,
3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

^bNissan Chemical Industries, Ltd., 2-10-1 Tsuboi Nishi, Funabashi, Chiba 274-8507

^cResearch Institute for Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

^dJapan Science and Technology Agency, CREST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

^eElements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University,
Kyoto Daigaku-Katsura, Nishikyo, Kyoto 615-8520, Japan

**e-mail: nakai@waseda.jp*

DNAs, which have charge transport abilities, are expected to apply to advanced materials in nanotechnology as conducting nano-wires. While the hole-transfer in DNA has been extensively investigated in many experimental and theoretical studies, the knowledge on the transfer of a negative charge, i.e., the excess-electron transfer (EET), is limited so far. In the present study, we evaluated the rate constants of EET in DNA, using the Marcus theory with density functional theory (DFT) calculations. The computed rate constant of EET between thymine bases, $2.31 - 3.49 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, showed good agreement with the experimental value, $4.4 \pm 0.3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Furthermore, the mechanism of the decrease of EET rates due to miss-match base pairs was elucidated.

Keywords: DNA, Charge-transfer, Marcus theory, Constrained self-consistent field, Density functional theory