

1P060

7-azaindole-H₂O 光異性化反応の QM/MM ab initio MD シミュレーション
(北大院理) 喜名大輔、中山哲、野呂武司、武次徹也

【序論】 近年、計算化学分野において経験的なパラメーターを用いない Ab Initio Molecular Dynamics(AIMD)手法が広く適用されるようになってきている。この方法は、逐次電子状態計算を行いながら古典軌跡計算を行う on-the-fly な手法であり、コストはかかるが任意の化学反応に対して高精度なシミュレーションを行うことが可能となる。AIMD 法により溶液内反応を扱うためには QM/MM 法が有効である。QM/MM 法を取り入れた AIMD 計算では、反応に関与する溶質・溶媒分子の電子状態は量子力学的に取り扱い、反応に関与しない周囲の溶媒分子は分子力学的に取り扱うことにより溶媒効果をあらわに考慮したダイナミクスを調べることができる。QM/MM 法の一つとして、多極子展開に基づく Effective Fragment Potential(EFP) 法⁽¹⁾が提案され、量子化学プログラムパッケージ GAMESS に実装されている。EFP は予備的な量子化学計算に基づいて溶質-EFP、EFP-EFP 間の静電、分極、交換反発の相互作用を再現するように作ることができるモデルポテンシャルである。個々の溶媒分子を EFP として扱うことにより、個々の溶媒分子の相互作用を考慮しながら溶媒効果を量子化学計算の中に効率良く取り込むことが可能となる。

本研究では気相中、および溶液中における 7-azaindole(7AI)光異性化反応の励起状態ダイナミクスに注目し、EFPを用いた AIMD シミュレーションを行った。7AI は DNA 塩基のモデル分子であり、気相中や溶液中において光励起されると五員環上の N 原子から六員環上の N 原子へプロトンが移動し異性化することが知られている(図 1)。7AI の光異性化反応については、孤立気相中や溶液中の分光実験が行われており、反応のメカニズムとして二量体モデルやプロトン性溶媒とのクラスターモデルが提案されている。炭化水素やアルコール溶媒中において、異性化前(Normal)と後(Tautomer)の 7AI に対応する蛍光がそれぞれ~350 と~500nm の領域に観測されている。一方水溶液中では、二つの異性体に対応する蛍光強度は混合溶液中の水の濃度を上げていくにつれ減少することが報告されている⁽²⁾。また、気相中において、エタノールとのクラスターでは異性化が起こるが水とのクラスターでは起こらないという実験報告もある。そこで本研究では、水溶液中と気相中での水クラスターのプロトン移動反応の挙動の違いを調べるために、気相中、水溶液中での反応を想定した 7AI-(H₂O)_n (n=1,2)クラスターの AIMD シミュレーションを行い、結果を比較した。

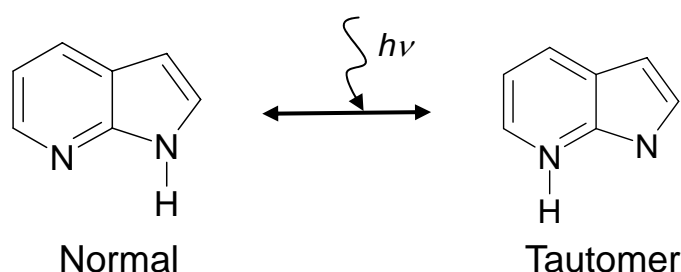


図 1 : 7-azaindole 励起状態プロトン移動反応

[計算方法] 電子状態計算は CASSCF 法(10 電子,9 軌道 active space)、基底関数には DZP(古賀-館脇+野呂-関谷)を用いた。溶質分子と EFP の運動方程式を時間発展させるアルゴリズムには蛙飛び法を採用し、タイムステップは 0.5 fs とした。7AI-(H₂O)_n (n=1,2)の初期構造は基底状態安定構造とし、初速度は 7AI-(H₂O)_n の二つの基準振動モードに 2 ~ 3 量子数に相当する運動エネルギー(45 ~ 67 kcal/mol)を与えた。水溶液中を想定したシミュレーションの溶媒の初期条件は、電子基底状態の 7AI-(H₂O)_n (n=1,2)クラスターの周りに EFP で表した 100 個の H₂O 分子を配置し、温度 300 K となるように AIMD 計算を行って決定した。

[結果] 気相、溶液でのシミュレーションから得られたトラジェクトリーより、プロトン移動によって励起される振動モードが特定された。また、プロトン移動後、異性化に伴う安定化エネルギーが運動エネルギーに変換されることにより、クラスターを形成していた水分子は 7AI から離れて行く様子が見られた。プロトン移動後、S₀-S₁間のエネルギー差が数 kcal/mol 以下となる構造が見つかり、基底状態と第一励起状態との間の conical intersection に至る可能性が示唆された。

溶媒分子の初期配置を変えた数本のトラジェクトリーから、プロトン移動は溶媒の配向によって変化する様子が示された。さらに、気相中のシミュレーション同様、クラスターを形成していた水分子は 7AI から離れるが、周囲の溶媒が存在するために気相中の時ほど遠くへは離れて行かなかった。溶液中のシミュレーションで得られた構造を基に conical intersection が見つかり、プロトン移動反応後に無輻射過程で失活する可能性が示された。

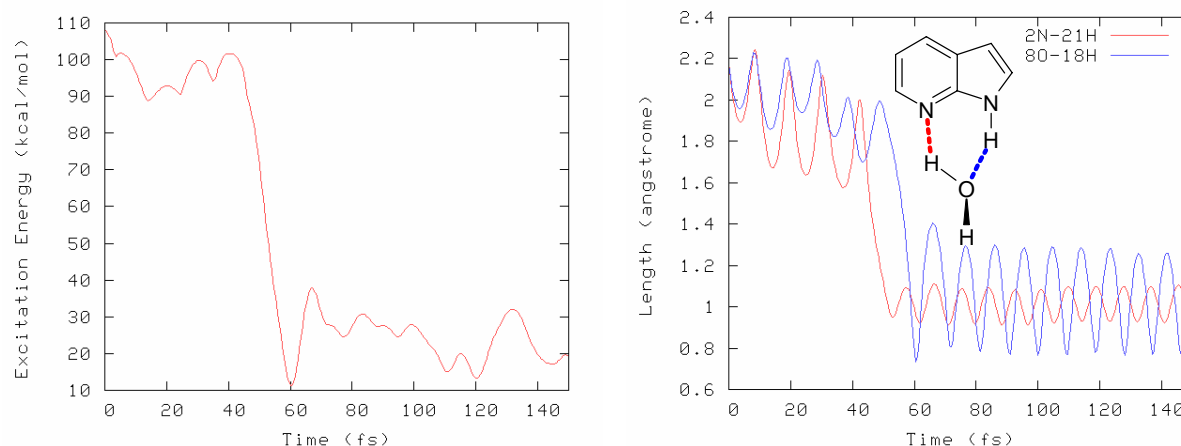


図 2 : 7AI-H₂O の励起エネルギー(左)と水素結合距離(右)の時間変化

References

- (1) P. N. Day et al. , J. Chem. Phys., **105**, 1968 (1996).
- (2) P.-T. Chou et al. , J. Phys. Chem., **96**, 5203 (1992).