

1P099 Ab initio MD-QM/MM 法による溶液内光反応シミュレーション  
～7-azaindole-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> クラスタおよび Coumarin-151 への応用～  
(北大院理\*, アイオワ州立大\*\*)○喜名大輔\*, 中山哲\*, 野呂武司\*, Mark S.Gordon\*\*, 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)計算が広く行わ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うためコストはかかるが任意の化学反応に適用可能であり、高精度なシミュレーションを可能とする。AIMD 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) Method<sup>(1)</sup>があり、水分子の EFP が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。一方水溶液中では異なり、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<sup>(2)</sup>。また、気相中において、メ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報告されている<sup>(3)</sup>。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-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=1,2) クラスタの AIMD シミュレーションを行い、水分子が光異性化に及ぼす影響を調べた。

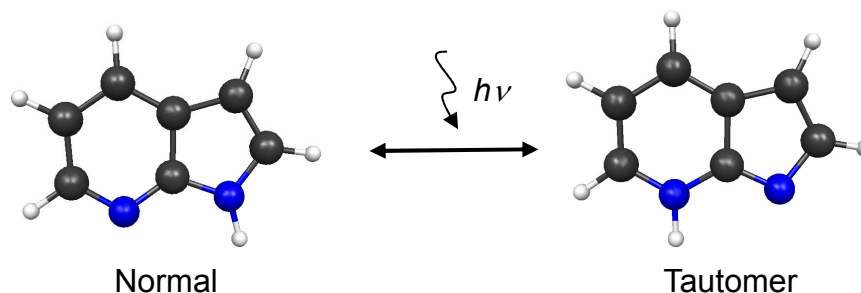


図 1 : 7-azaindole 励起状態プロトン移動反応

## [計算]

AIMD の電子状態計算は CASSCF 法(10 電子,9 軌道)、基底関数には DZP(古賀-舘脇+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。 $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1,2$ )の初期構造は基底状態安定構造とし、初速度は  $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_n$  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。水溶液中のシミュレーションの初期条件は、電子基底状態の  $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1,2$ )クラスターの周りに EFP で表した 100 個の  $\text{H}_2\text{O}$  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]

孤立気相中の AIMD では、 $7\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$  は  $t \sim 50$  fs で片方のプロトン移動が起こり、 $7\text{Al}-\text{H}^{\delta+} + \text{OH}^{\delta-}$  を経由して協奏的に異性化反応が進行することが分かった。また、これら AIMD の結果から Tautomer の構造の付近に conical intersection が見付き、プロトン移動後に無輻射遷移が起こる可能性が見つかった。溶媒を考慮した  $7\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$  の 20 本のトラジェクトリーでは、孤立気相中と同様に  $7\text{Al}-\text{H}^{\delta+} + \text{OH}^{\delta-}$  を経由する協奏的プロトン移動が見られ、 $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_2$  のトラジェクトリーでは  $7\text{Al}-\text{H}^{\delta+} + \text{H}_3\text{O}_2^{\delta-}$  と deprotonated- $7\text{Al}^{\delta-} + (\text{H}_2\text{O})_2-\text{H}^{\delta+}$  を経由する二つの反応経路が見られた(図2)。また、基底状態 AIMD シミュレーションの結果から、水溶液中において  $7\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$  は  $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_2$  の約2倍多く存在していることが示された。

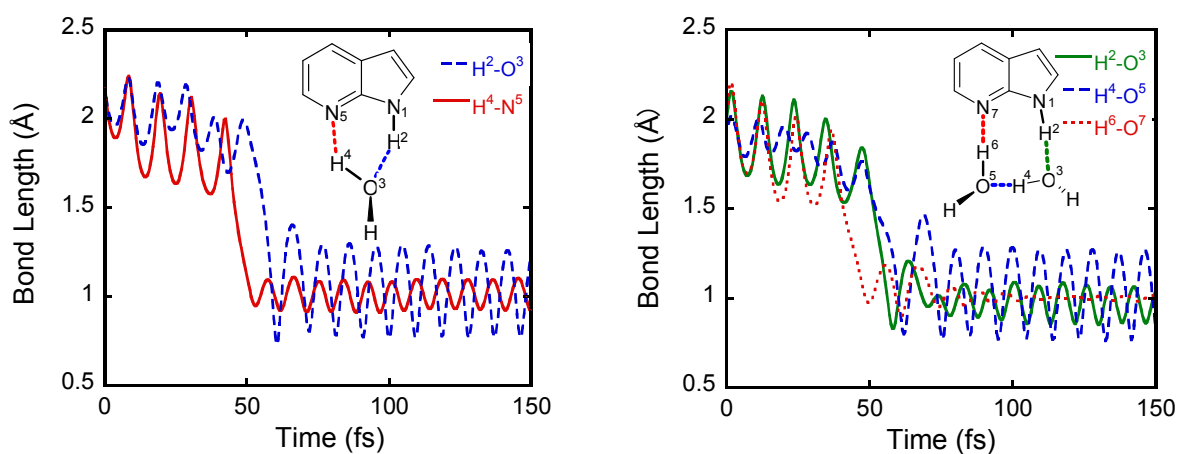


図 2 :  $7\text{Al}-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1, 2$ )の結合距離の時間変化

## 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).
- (3) K. Sakota et al. , J. Phys. Chem. A, **111**, 4596 (2007).
- (4) D. Kina et al. , J. Phys. Chem. A, in press.