

【緒言】 太陽光 UV による DNA/RNA の損傷は、免疫機能の低下や老化、皮膚ガンなど、多くの健康被害の要因となっており、その光損傷機構の解明に向けて、核酸塩基の電子状態や紫外光励起後のダイナミクスに対し、実験・理論を問わず活発な研究が続けられている。近年の実験技術の向上により、単分子 DNA/RNA 塩基が紫外領域に吸収帯を持ち、励起寿命が 1 ps 程度と非常に短いことが明らかになった^[1]。また、DNA/RNA 塩基対間の水素移動反応による無輻射失活過程の存在も示唆されており^[2]、これらの光吸収後の超高速減衰過程が、DNA/RNA の紫外線損傷に対する防御機能に深く関わっていることがわかってきた。

DNA 塩基の中で最も単純な構造を持つ cytosine は、励起寿命が約 720 fs であることが実験的に報告されており、励起状態ポテンシャルエネルギー曲面(PES)に関する理論的研究が数多く行われてきた。その中で、 $\pi\pi^*$ - $n\pi^*$ 間、 $n\pi^*$ -基底状態間にいくつかの円錐交差(CI)が存在し、これらを経由した無輻射失活が起こることが指摘されている^[3]。しかしながら、動力学的研究は数少なく、反応メカニズムに関しての議論は未だ不十分である。本研究では、*ab initio* 分子動力学法を用いて、cytosine の光励起ダイナミクスの詳細を明らかにする。

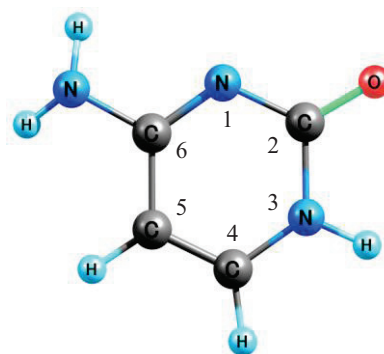


Figure 1. cytosine の平衡構造

【計算手法】 Cytosine ならびにその置換体の基底状態・励起状態に対し、CASSCF/DZP レベルで *ab initio* 計算を行った。CASSCF 法の active 空間は、7つの π 軌道と N(1)窒素(Fig.1 参照)、酸素の孤立電子対を含む 12 電子 9 軌道とし、基底状態(gs)、 $\pi\pi^*$ 、 $n\pi\pi^*$ 、 $n\pi\pi^*$ の 4 状態を考慮した状態平均 CASSCF 法を適用した。計算プログラムは、MOLPRO2006 を使用した。

主要な点のエネルギーを計算した後、励起状態での全自由度 *ab initio* 分子動力学法による計算を行った。*ab initio* 分子動力学法とは、原子核を時間発展させる際に、*ab initio* 電子状態計算によってポテンシャルエネルギーとその勾配を逐次計算し、それを用いて原子核に対する Newton の運動方程式を解く計算手法である。励起状態ダイナミクス計算では、状態間遷移について考慮する必要があるため、本研究では、Tully の surface hopping アルゴリズムを採用した^[4]。この手法により、cytosine の光励起後のダイナミクスを第一原理から追跡する。

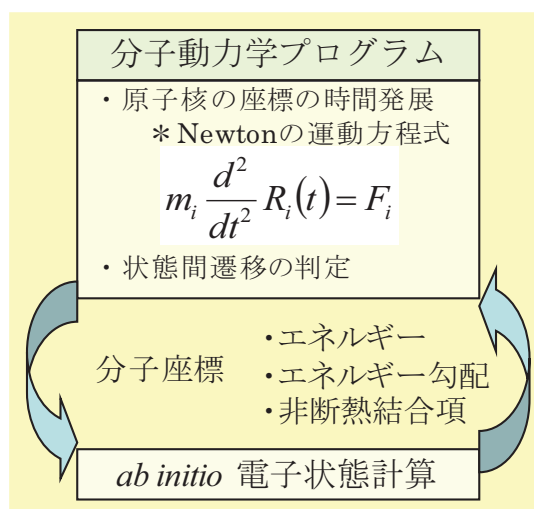


Figure 2. *ab initio* 分子動力学法 の概念図

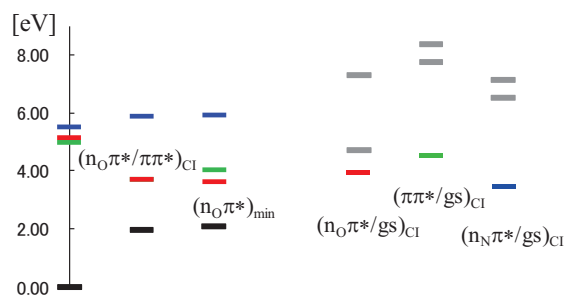
【結果と考察】 *ab initio* 電子状態計算を行い PES の形状を調べた結果、 $n_O\pi^*$ - $\pi\pi^*$ 状態間と $n_O\pi^*$ ・ $n_N\pi^*$ ・ $\pi\pi^*$ -基底状態間にそれぞれ CI が見つかった (Fig.3)。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起された後、CI を通じて基底状態に遷移するいくつかの経路が存在することが確認された。

さらに *ab initio* 分子動力学計算から、光励起後の運動の様子が明らかになった。基底状態から $\pi\pi^*$ 状態に光励起した後、 $n\pi^*$ 状態に乗り移り、 S_1 の最安定構造付近に到達する (Fig.4 左)。その後、 $n_O\pi^*$ /基底状態、 $n_N\pi^*$ /基底状態の円錐交差を通じて基底状態に遷移する様子が確認された。

ピリミジン環が主に運動する場合 (Fig.4 中段) は、 $n_O\pi^*$ 状態から無輻射失活が起こり、アミノ基が主に運動する場合 (Fig.4 下段) は、 $n_N\pi^*$ 状態を経由して無輻射失活が起こることがわかった。 $\pi\pi^*$ 状態からの経路 (Fig.4 上段) は、障壁が高いため通りにくいと予想される。

現時点では、数 100 fs で失活する様子が確認されており、現在、トラジェクトリーの本数を増やすことで励起寿命や分岐比について、実験値との比較を行っているところである。

当日は、cytosine 置換体の計算結果も発表し、励起状態ダイナミクスの置換基効果についても議論する予定である。



state	A	B	C	D	E	F
S_3	5.52	5.88	5.92	7.30	8.37	7.15
S_2	5.14	3.72	4.03	4.71	7.76	6.52
S_1	5.00	3.72	3.63	3.98	4.59	3.46
S_0	0.00	1.98	2.10	3.98	4.55	3.46

Figure 3. 平衡構造(S_0)を基準としたエネルギープロファイル[eV]

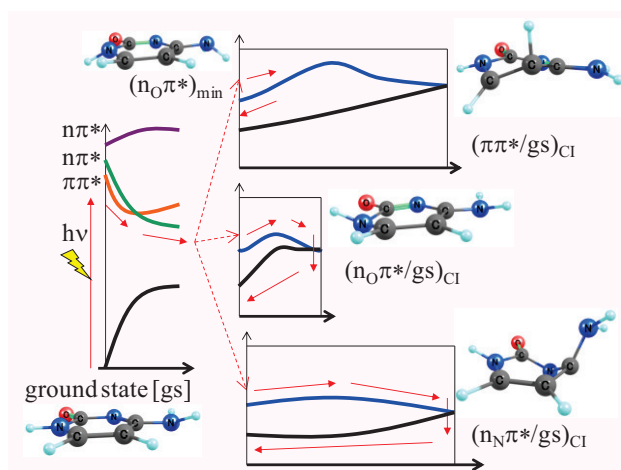


Figure 4. Cytosine の光励起後のダイナミクス

参考文献

- [1] C. E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).
- [2] T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *Science* **306**, 1765(2004).
- [3] L. Blancafort, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, and M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4431 (2005).
- [4] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).