

核波束法を用いた核酸塩基の光学安定性の理論的解明

(¹新潟大院・自然、²新潟大・理、³大阪府立大・理、⁴東北大院・理) ○山口亜希子¹、伊藤悠太²、
布村拓也²、小関史朗³、藤村勇一⁴、河野裕彦⁴、島倉紀之²

【目的】

DNA および RNA を構成する核酸塩基は、200 – 300 nm の波長の光を強く吸収する。従って、核酸塩基は潜在的に紫外光に冒され易いという特徴を持っている。しかし、突然変異や発ガンを誘発する光化学反応の量子収率および蛍光の量子収率は非常に小さい。更に、近年の実験技術の向上により、気相中での孤立塩基の励起状態は、励起波長に応じてサブピコ秒 – フェムト秒オーダーの非常に短い寿命を持つことが確かめられている。これらの実験結果から、核酸塩基では円錐交差を経由した超高速無放射遷移により光化学反応が効率的に抑えられていると考えられ、この無放射遷移経路の探索が近年盛んに行われている。本研究では 9H-アデニンの電子基底状態、 ${}^1\pi\pi^*$ (1L_a) 状態およびアジン基 N9-H に関連する ${}^1\pi\sigma^*$ 状態の 3 状態に焦点を当て、光遷移許容の ${}^1\pi\pi^*$ (1L_a) 状態から ${}^1\pi\sigma^*$ 状態を経由して電子基底状態へ戻る無放射遷移経路に沿った励起状態の失活を核波束法を用いて解明することを目的とする。また、チミンとウラシルの無放射遷移経路を明らかにし、核波束法によるダイナミクスの解明を目指す。

【計算方法】

9H-アデニン：電子基底状態、 ${}^1\pi\pi^*$ (1L_a) 状態および ${}^1\pi\sigma^*$ 状態の 3 状態を考慮し、状態平均 CASSCF 法により S_1 - S_2 円錐交差点および S_0 - S_1 円錐交差点の構造を決定した。基底関数には全ての原子に 6-31G(d,p) を用い、N9 原子に s 型と p 型の広がったガウス型関数を加え、アジン基の H 原子に軌道指数 0.02 の s 型と p 型のガウス型関数を加えた。活性軌道は 3 つの高い π 軌道、2 つの低い π^* 軌道および最も低い軌道 σ^* を選択した。また、状態間の区別を容易にするために全ての原子は同一平面上にあるとしたが、対称性は持たないとして計算した。この制限は基底状態の平衡点でアミノ基がわずかにピラミッド型になることを無視しているが、このピラミッド化は基底状態と励起状態のエネルギーにほんのわずかな影響しか与えないことが知られている。これらの計算条件は、以前の 9H-アデニンの基底状態と励起状態のポテンシャルエネルギーの計算に用いられている。^{1,2}

アジン基 N9-H の結合長 r_{NH} を tuning 座標に選び、2 つの円錐交差点をつなぐ r_{NH} に沿った CASSCF 断熱ポテンシャルエネルギー曲線を描いた。次に、同じ座標で MRCI 断熱/透熱ポテンシャルエネルギー曲線を描いた。つまり、MRCI 法による計算において円錐交差点の構造は再決定されていない。また、透熱化は Werner らによって提案され、MOLPRO パッケージに実装された方法を用いて行った。³

チミン・ウラシル：電子基底状態と 2 つの最も低い励起一重項状態 (${}^1n\pi^*$ 状態と ${}^1\pi\pi^*$ 状態) の 3 状態を考慮し、状態平均 CASSCF 法を用いて各状態の平衡構造および S_0 - S_1 円錐交差点の構造を決定した。基底関数は 6-31G(d,p) を使用し、活性軌道は一番高い n 軌道、5 つの高い π 軌道および 3 つの低い π^* 軌道を選択した。また、対称性は持たないとして計算を実行した。

なお、9H-アデニン、チミンとウラシルに対する全ての計算に MOLPRO パッケージを用いた。

【結果】

9H-アデニン：CASSCF 法によって決定された S_1 - S_2 円錐交差は基底状態の平衡点の約 5 eV 上、 $r_{NH}=0.988 \text{ \AA}$ にあり、 S_0 - S_1 円錐交差は $r_{NH}=1.721 \text{ \AA}$ にある (Fig.1)。これらは Chung ら² によって得られた値と良く一致している。Fig.2 の波線は MRCI 法で得られた断熱ポテンシャルエネルギー曲線を示す。いずれの交差点も CASSCF 法によって得られた交差点よりも r_{NH} が大きい方にずれており、 S_1 - S_2 円錐交差は $r_{NH}=1.1 \text{ \AA}$ 、 S_0 - S_1 円錐交差は $r_{NH}=1.75 \text{ \AA}$ で起こる。特に注目すべき点は、Fig.1 では S_1 - S_2 円錐交差が S_0 の平衡点の座標より内側にあり、Fig.2 では外側にある点である。この相違は光励起した ${}^1\pi\pi^*$ 状態からのダイナミクスに大きな影響を与えらる。従って、我々はより正確な MRCI 法によって得られたデータを核波束法に適用することにした。MRCI 法で得られた円錐交差の位置は、Chung ら² によって得られた値 (S_1 - S_2 円錐交差は $r_{NH}=1.257 \text{ \AA}$ 、 S_0 - S_1 円錐交差は $r_{NH}=1.800 \text{ \AA}$ で起こる) と少しずれているが、定性的には一致している。

Fig.2 の実線は MRCI 法で得られた透熱ポテンシャルエネルギー曲線を示している。すなわち、3×3

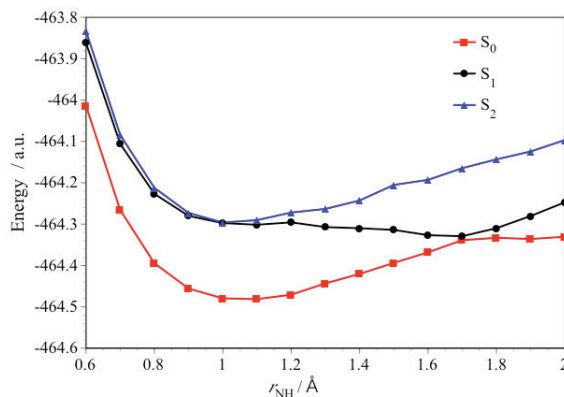


Fig.1 Adiabatic potential energy curves of the S_0 , S_1 , S_2 states of 9H-adenine, calculated with the CASSCF method.

の透熱ポテンシャル行列の対角項である。 $r_{\text{NH}}=1.3\text{ \AA}$ 以降の曲線のふらつきは、広がったガウス型関数から派生する軌道の影響や活性空間が小さく、考慮する $^1\pi\pi^*$ 状態が少ないといったことが原因と考えられる。

今後の目標は、これらのデータを用いて核波束法により内部転換ダイナミクスを理解を深めることである。

チミン・ウラシル：CASSCF法で得られた2つの低い励起一重項状態の垂直励起エネルギーをTable 1に示す。 S_1 は禁制遷移の $^1n\pi^*$ 状態、 S_2 は許容遷移の $^1\pi\pi^*$ 状態である。光を吸収したチミンとウラシルは主に $^1\pi\pi^*$ 状態に励起されると考えられる。Table 1によると、計算によって得られた $^1\pi\pi^*$ 状態への垂直励起エネルギーはいずれも実験値と比べて約2.5 eVほど高くなっている。これは、動的電子相間を見積もる、状態数や活性空間を増やす、基底関数を大きくすることで改善されると考えられる。

CASSCF(12,9)/6-31G(d,p)レベルで最適化したチミンの $^1\pi\pi^*$ 状態の平衡構造をFig.3に示す。チミン、ウラシルとも各状態の平衡構造はチミンのメチル基の二つの水素原子以外の原子はすべて六員環の平面に存在することがわかった。

Fig.4にCASSCF(12,9)/6-31G(d,p)レベルで決定されたチミンの S_0 - S_1 円錐交差の構造を示す。この構造はPerunら⁶により報告されている構造と非常に良く似ている。得られたチミン、ウラシルの円錐交差点の構造において状態平均CASSCF法によりエネルギーを計算したところ、チミン、ウラシルとも円錐交差点における $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギーは基底状態の平衡構造において垂直励起された $^1\pi\pi^*$ 状態のエネルギーよりも低くなった。この結果は、チミン、ウラシルにおいて基底状態の平衡構造から $^1\pi\pi^*$ 状態へ垂直励起された後、 $^1\pi\pi^*$ 状態から基底状態に戻る際に S_0 - S_1 円錐交差を経由する可能性を示唆している。

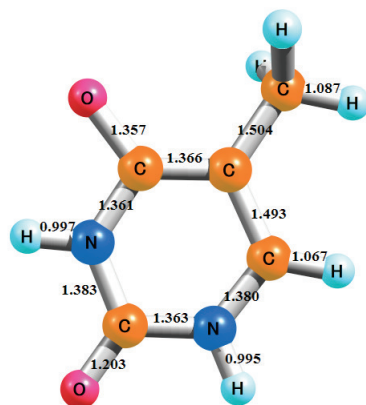


Fig.3 The geometry of thymine at optimized $^1\pi\pi^*$ minima.

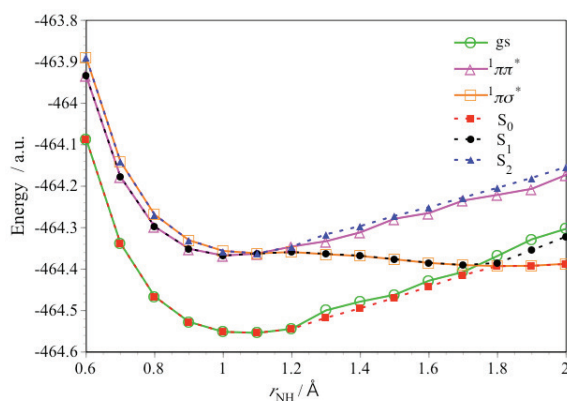


Fig.2 Adiabatic (dashed lines) and diabatic (solid lines) potential energy curves calculated with MRCI method.

Table 1 Vertical excitation energies of the two lowest excited state of thymine and uracil calculated with the CASSCF method.

状態	チミン		ウラシル	
	CASSCF	exp. ⁴	CASSCF	exp. ⁵
$S_1(^1n\pi^*)$	5.306		5.272	
$S_2(^1\pi\pi^*)$	7.400	4.95±0.08	7.380	5.1

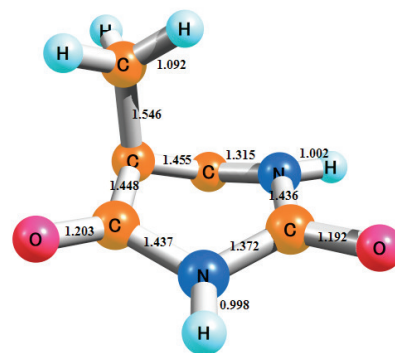


Fig.4 The geometry of thymine at S_0 - S_1 conical intersection.

今後は、垂直励起した $^1\pi\pi^*$ 状態から S_0 - S_1 円錐交差点へのLIIC経路を作成し、 $^1\pi\pi^*$ 状態の失活経路を定性的に調べる予定である。さらに S_1 - S_2 円錐交差点の探索を行う。

¹ A. L. Sobolewski, W. Domcke., *Eur. Phys. J. D*, 2002, **20**, 369.

² W. C. Chung, Z. Lan, Y. Ohtsuki, N. Shimakura, W. Domcke, Y. Fujimura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2075.

³ D. Simah, B. Hartke, and H. -J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4523.

⁴ R. Abouaf, J. Pommier, H. Dunet, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **381**, 486.

⁵ J. Lorentzon, M. P. Fülscher, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9265.

⁶ S. Perun, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13238.