

1P124

チミン分子における溶液内超高速無輻射失活の QM/MM-MD シミュレーション

(北大院総合化学¹, 北大院理²) 新井 岳¹, 中山 哲², 山崎 祥平², 武次 徹也²

Excited-state QM/MM-MD simulation of thymine in aqueous solution

(Hokkaido Univ.) Gaku Arai, Akira Nakayama, Shohei Yamazaki, and Tetsuya Taketsugu

【研究背景】

DNA 塩基は紫外領域に吸収帯を持つが、高効率な無輻射失活経路を有しており、この性質は DNA 塩基の光安定性として知られている。近年の精力的な研究により、この失活過程はサブピコ秒のオーダーで起こり [1,2]、ポテンシャル曲面の円錐交差(conical intersection: CI)点が重要な役割を果たしていることが分かっている。気相中の単分子塩基の失活過程に関しては実験的にも理論的にも多くの知見が得られてきたが、溶液内や DNA 骨格内での失活過程に関しては、周囲の環境が励起寿命に及ぼす影響等、未だ十分に理解はされていない。本研究では、水溶液中でのチミン分子を対象とし (図 1)、励起状態 QM/MM-MD シミュレーションを行い、気相中での計算と比較することで、周囲の溶媒分子が失活過程に与える影響を議論する。

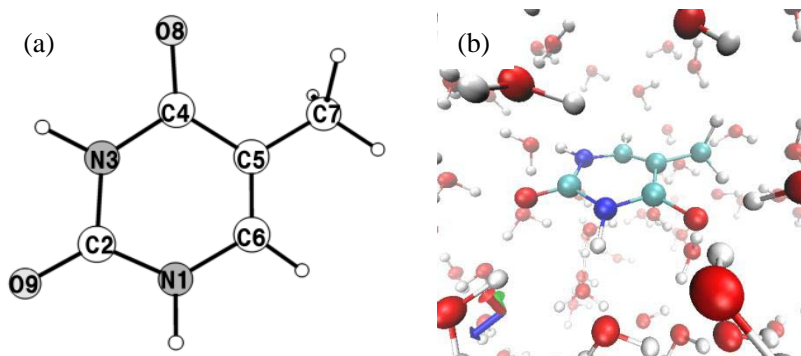


図 1 (a) チミン分子 (b) QM/MM-MD 計算のスナップショット

【計算手法】

チミン分子に対して、気相中(QM)と水溶液中(QM/MM)での MD シミュレーションを行った。QM 領域として取り扱うチミン分子の量子化学計算には、基底状態に対しては MP2 法を用い、励起状態に対しては、気相中の計算では CASSCF(2,2)を、水溶液中では CASSCF(4,4)を参照関数とした CASPT2 法を用いた (それぞれ CASPT2(2,2), CASPT2(4,4)とする)。基底関数は全て Sapporo-DZP を用いた。また、MM 領域である水分子には SPC/F の力場を使用した。水溶液中での計算では、一辺 16 Å の立方体セル内にチミン 1 分子と水 122 分子を配置した。

【結果】

チミンの光励起緩和過程には、2つの励起状態($\pi\pi^*$, $n\pi^*$)の関与がこれまでに示唆されているが[3]、本発表では明状態である $\pi\pi^*$ 状態のみを経由した過程に焦点を当てる。これまでに、C5=C6のねじれを伴う円錐交差点($\pi\pi^*(C5=C6)/gs$)_{CI}を経由した失活過程が報告されている。

基底状態で温度一定($T=300\text{ K}$)のMDシミュレーションを行い、系を平衡化させた後、一定時間間隔で座標と運動量を取り出し、 $\pi\pi^*$ 状態でのQM(QM/MM)-MDシミュレーションを開始した。MDシミュレーションでは、計算コストの観点から活性空間の小さいCASPT2(2,2)またはCASPT2(4,4)を用いているが、トラジェクトリに沿って一定の間隔でCASPT2(12,9)のエネルギー計算を行い、 $\pi\pi^*$ 状態に関してはこれらの小さな活性空間の計算で十分な精度が得られていることを確認した。

代表的なトラジェクトリの結果を図2に示す。気相中では、励起直後は $\pi\pi^*$ と $n\pi^*$ 状態のエネルギーが近接しており、 $\pi\pi^*$ 状態の運動では、C5=C6結合のねじれを伴い、($\pi\pi^*(C5=C6)/gs$)_{CI}に到達することが示された(図2(a))。また、水溶液中の同様のトラジェクトリでは、気相中に比べて $\pi\pi^*$ 状態が安定化し、 $n\pi^*$ 状態が不安定化することが分かった。この結果は、溶液中では $\pi\pi^*$ のみが失活過程に重要であり、 $n\pi^*$ 状態は関与しないことを示唆している(図2(b))。

さらに、水溶液中の計算では、気相中で見られなかった、($\pi\pi^*(C4=O8)/gs$)_{CI}とは異なる円錐交差点に到達するトラジェクトリが得られた(図2(c))。この円錐交差点はC4=O8が六員環平面から大きく歪んだ構造をしており、水溶液中ではそのエネルギーが気相中に比べて大きく安定化されていることがわかった。以上のように、本研究で水溶液中でのみ起こる新しい失活経路の存在を示すことができた。トラジェクトリ数を増やして統計的な解析を行った結果については当日報告する。

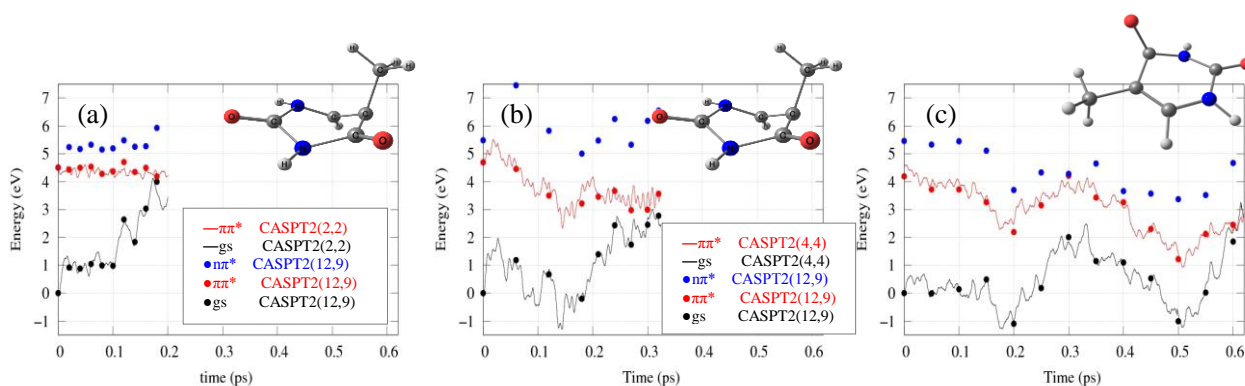


図2: 代表的なトラジェクトリーにおけるポテンシャルエネルギーの時間変化。
(a) 気相中 ($(\pi\pi^*(C5=C6)/gs)_{CI}$ に到達)、(b) 水溶液中 ($(\pi\pi^*(C5=C6)/gs)_{CI}$ に到達)、
(c) 水溶液中 ($(\pi\pi^*(C4=O8)/gs)_{CI}$ に到達)。

【参考文献】

- [1] C. Canuel et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074316 (2005).
- [2] T. Gustavsson et al., *Chem. Phys.* **350**, 186–192 (2008).
- [3] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **116**, 491–503 (2012).