

ピリミジン塩基の溶液内無輻射失活過程に関する 第一原理分子動力学シミュレーション

(北大院理¹, 北大院総化², 弘大院理工³)
○中山 哲¹, 岡井 昌幸², 山崎 祥平³, 武次 徹也¹

Ultrafast nonradiative deactivation mechanisms of pyrimidine bases in solution phase

(Hokkaido University¹, Hirosaki University²)
○Akira Nakayama¹, Masayuki Okai¹, Shohei Yamazaki², and Tetsuya Taketsugu¹

【緒言】

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 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、ポテンシャル曲面の円錐交差(CI)点が重要な役割を果たしていることが分かっている。実験研究と理論研究の連携により、気相中の単分子塩基の失活過程に関しては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、未だ十分に理解されていない。本研究では、水溶液中でのピリミジン塩基(ウラシル、チミン、シトシン)を対象とし、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。

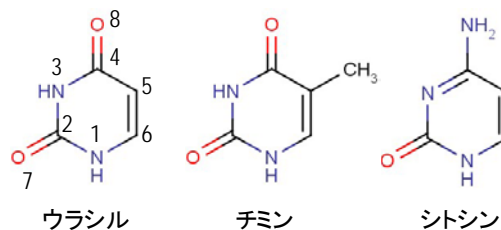


図 1: ピリミジン塩基

【計算手法】

気相中のピリミジン塩基の失活過程に関する研究では、ポテンシャル曲面による議論が多くなされてきた。基底状態と励起状態の安定構造、最小エネルギーCI(MECI)構造の決定とそれらを繋ぐ最小エネルギー経路(MEP)に沿ったポテンシャルエネルギー計算が主に行われてきた。DNA 塩基における励起状態計算では、SA-CASSCF 法による構造決定と CASPT2 法によるエネルギー計算が標準的な protocol としてよく用いられてきた (CASPT2//SA-CASSCF)。しかし、最近の研究によると、この protocol では不十分な場合があり、時に実験結果の誤った解釈をもたらす。また、特に動力学計算においては計算コストとの兼ね合いから SA-CASSCF 法がよく用いられているが、動力学計算の前にその精度が十分に検証されていなければ、その動力学の結果は信頼できないものとなる。本研究では、ポテンシャル曲面を用いた議論と動力学計算は CASPT2 法を基に行い、従来の SA-CASSCF 法を用いた結果との比較も行った。

QM/MM-MD 計算では、主にチミンの結果を報告する。チミンに対して、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($^1\pi\pi^*$, $^1n\pi^*$)の関与がこれまでに示唆されているが、本発表では明状態である $^1\pi\pi^*$ 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($^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$)_{Cl} 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、 $^1\pi\pi^*$ 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、 $^1\pi\pi^*$ 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 $^1\pi\pi^*$ と $^1n\pi^*$ 状態のエネルギーが近接しており、 $^1\pi\pi^*$ 状態の運動では、C5-C6 結合のねじれを伴い、($^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$)_{Cl} 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 $^1\pi\pi^*$ 状態が安定化し、 $^1n\pi^*$ 状態が不安定化することがわかった。この結果は、溶液中では $^1\pi\pi^*$ のみが失活過程に重要であり、 $^1n\pi^*$ 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、($^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$)_{Cl} 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。この経路では $\pi(\text{C5-C6}) \rightarrow \pi^*(\text{C4-O8})$ の励起となっており、C4-O8 のカルボニル基と溶媒の水分子との水素結合が失活過程に重要な役割を果たしていることがわかった。以上のように、本研究で水溶液中のみで起こる新しい失活経路の存在を示すことができた。他のピリミジン塩基や他の溶媒中における結果については当日報告する。

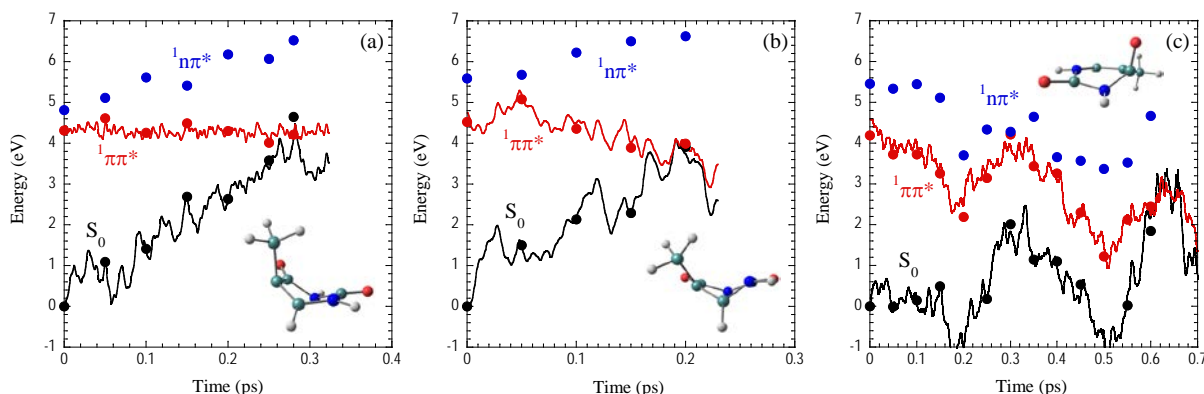


図 2 代表的なトラジェクトリに沿ったポテンシャルエネルギーの時間変化。(a)気相中で ($^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$)_{Cl} 領域に到達、(b)水溶液中で ($^1\pi\pi^*(\text{C5-C6})/S_0$)_{Cl} 領域に到達、(c)水溶液中で ($^1\pi\pi^*(\text{C4-O8})/S_0$)_{Cl} 領域に到達。実線は CASPT2(2,2) または CASPT2(4,4) によるトラジェクトリ計算。丸印は CASPT2(12,9) による一点計算。

【参考文献】

- [1] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, and B. Kohler, *Chem. Rev.* **104**, 1977 (2004).
- [2] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli, and M. Elhanine, *J. Chem. Phys.* **122**, 074316 (2005).
- [3] T. Gustavsson, Á. Bányász, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone, and R. Improta, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 607 (2006).
- [4] S. Yamazaki and T. Taketsugu, *J. Phys. Chem. A* **116**, 491 (2012).
- [5] A. Nakayama, Y. Harabuchi, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12322 (2013).
- [6] A. Nakayama, G. Arai, S. Yamazaki, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* (submitted).