

ンシヤルエネルギーの観点から解析を行った。

【モデル・手法】 OH ラジカル発生シミュレーションでは、反応 $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^* \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ を想定し、その非断熱ダイナミクスを CASSCF/6-31++G** レベルの電子状態計算を使って Surface hopping 法で評価した。

真空中一本鎖 DNA のモデルとしてチミン 4 塩基の短鎖 DNA、d(TTTT) (Fig. 1) を用いた。溶媒中二本鎖 DNA のモデルとしては $[\text{d}(\text{TTTT})]_2$ の周囲に 300 個程度の水分子を円柱状に配置したものを用いた。これらに様々なエネルギーの OH ラジカルを照射するシミュレーションを行った。このシミュレーションでは、DNA は約 310 K の平衡状態にあり、その遠方には系全体の電荷を 0 にするように Na^+ を配置した。電子状態計算には密度汎関数法に近い精度で高速計算が可能な密度汎関数強束縛 (DFTB) 法[2] を用いた。中でも、水素結合や電荷揺らぎをより正確に記述できる DFTB3[3] を採用した。

【結果・考察】 OH ラジカル生成シミュレーションから、OH ラジカルは最終的に 2 eV 以上の運動エネルギーをもち得ることを見出した。(Fig. 2) 真空中一本鎖 DNA に OH ラジカル 1 個を接近させたところ、最も多かったのは 5'C (Fig. 3) に結合した H が OH ラジカルに引き抜かれ、直後に P-O 結合が解離する連続的反応であった。Fig. 3 に示したように OH ラジカルの水素引き抜きに伴う P-O 解離エネルギーの変化を調べた。水素引き抜きによって P-O 解離のポテンシャル障壁がなくなっており、この切断過程の活性化エネルギーは極めて低いことが分かった (Fig. 4)。水存在下の二本鎖 DNA では、1 個の OH ラジカルが二本鎖切断を引き起こす反応は見られなかった。また、OH ラジカルが水分子の水素を引き抜いて数回 OH ラジカルが移り変わったのち、鎖切断が起きることがわかった。その際、OH ラジカルのエネルギーが高い方が、OH ラジカルの実効的な移動範囲が大きく、鎖切断などの反応が多い傾向が見られた。これは高エネルギーの OH ラジカルを発生させる $2.2 \mu\text{m}$ の光が二本鎖切断を引き起こしているという実験結果[1]の解釈を支持するものである。

【参考文献】

- [1] A. K. Dharmadhikari et al., Phys. Rev. Lett. 112, 138105 (2014).
- [2] M. Elstner et al., Phys. Rev. B 58, 7260 (1998).
- [3] M. Gaus et al., J. Chem. Theory Comput. 7, 931 (2011).

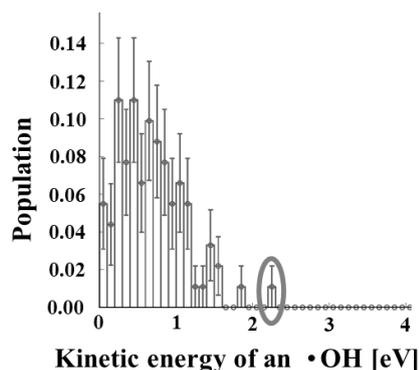


Fig. 2. Kinetic energy of OH radical. The initial state is the third excited state of $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

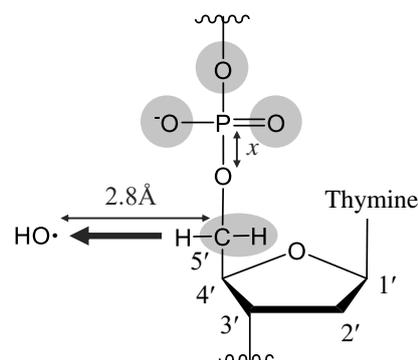


Fig. 3. Model of the potential energy analysis for P-O bond cleavage. We calculated the potential energies at each x before and after H abstraction.

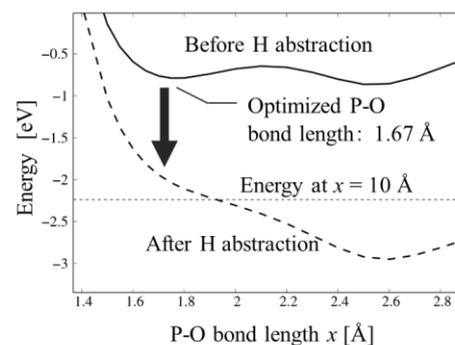


Fig. 4. Potential energy curves of P-O cleavage.