

## 核酸塩基の光イオン化立体動力学の理論的研究

(理研) ○鈴木喜一, 鈴木俊法

### 【序論】

核酸塩基など大きな分子は多数の電子軌道を有し, これらはエネルギー的にも接近していることから, 光電子スペクトルの帰属は困難なことが多い. この問題を解決する上で, 分子軸を整列させて光電子スペクトルを観測することは非常に効果的である.<sup>1</sup>ここでは, 核酸塩基の電子基底状態からの光イオン化を例に, 光イオン化した軌道の性質と, イオン化確率の異方性に高い相関があることを, 数値計算で示す. 実験的にも, 現代の高強度, 極短パルスの赤外レーザーおよび極端紫外レーザーを組み合わせることで, 軸整列した電子基底状態の分子を一光子でイオン化することは可能である.

### 【理論】

分子軸が空間的に等方分布している場合に光電子画像観測法で決定できる物理量として, 光イオン化積分断面積と光電子非対称性パラメータ $\beta(E)$  ( $-1 \leq \beta \leq 2$ )がある.  $E$ は光電子運動エネルギーであり, たとえ光波長が固定されていても, 分子イオンの振動励起により様々な値を持ちうる. さらに, 分子が照射前に異方的な分布を持っていれば, 分子軸とイオン化光の偏光方向の相対角度を変化させることで, イオン化確率の異方性 $\rho$ を決定することができる.  $\rho$ は, 直線偏光による分子固定系での光イオン化積分断面積の成分比として次のように表現できる.

$$\rho(E) = \frac{\sigma_Z}{\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z} \quad (1)$$

ここで,  $\sigma_\mu$ は偏光軸が分子内座標の $\mu$ 軸と平行である場合の光イオン化積分断面積を表す. 例えば,  $\rho(E) = 0$ はZ軸に平行な双極子では全くイオン化しない場合,  $\rho(E) = 1$ はZ軸に平行な双極子のみで起こる場合に対応する. これらの物理量は, 束縛状態の分子軌道から散乱状態への遷移双極子行列要素から計算することができる. 本研究では, HF/4-31G法で得られた束縛電子軌道と多重散乱 $X\alpha$ 法で求めた<sup>2</sup>散乱波動関数を用いた. 対称とした分子は, プリンおよび核酸塩基アデニン, チミン, シトシン, グアニン, ウラシルである. グアニン以外は, 平面对称性を仮定しMP2/6-31G++(dp)法で構造最適化を行った. 計算は, 理研のRSCCシステム上で行った.

### 【結果】

$C_s$ 点群対称性では, 分子軌道は $a'$ 軌道と $a''$ 軌道に分類される. 核酸塩基の場合,  $\pi$ 軌道および, チミンのメチル基のC-H結合性軌道の一つが $a''$ 軌道になり, その他の非結合性軌道などはすべて $a'$ 軌道に分類できる. 平面分子ではないグアニンについても, 軌道形状から近似的に $a'$ 軌道と $a''$ 軌道に区別できる.

アデニン分子を例にとり, 3個の $a'$ 軌道と5個の $a''$ 軌道の $\beta(E)$  (図1a)と $\rho(E)$  (図1b)を示した.  $a'$ 軌道,  $a''$ 軌道の $\beta(E)$ が, それぞれ正および負の値を取る傾向があることがわかる. (各曲線が振動しているような変化を示すのは形状共鳴の影響である.)  $\rho(E)$ の特徴は $\beta(E)$ よりも明快である(図1b). 特に, 光電子運動エネルギーが2 eV以上では,  $a'$ 軌道の $\rho(E)$ は低く,  $a''$ 軌道の $\rho(E)$ は高いという規則が成立している. この傾向は, ベンゼン誘導体と同じである.<sup>2</sup>(低エネルギー( $E \approx 1$  eV)で,  $\rho(E)$ が急激に変化するものは,  $\pi^*$ 型の形状共鳴の影響である.)

図 1c に、核酸塩基およびプリンについて計算された $\rho$ をまとめた。a'軌道の $\rho$ は低く a''軌道の $\rho$ は高い傾向がある。(1)式から、この傾向は、a'軌道は主に X または Y 軸に沿った双極子(分子面内)でイオン化し、a''軌道は Z 軸方向の双極子(分子面に垂直)でイオン化していることを意味している。それぞれの軌道対称性で、双極子選択則を考慮すると、終状態の電子連続状態の対称性はいずれにおいても a'対称性であることがわかる。a'連続状態へのイオン化が主となる理由は未だ明らかではないが、一つの可能性は、光電子運動エネルギーが 2 eV より大きな領域に多数見られる a'対称性の形状共鳴である。我々の以前の研究で、ベンゼン誘導体では、非常に広いエネルギー領域に広がる形状共鳴を固有位相解析で確認することができた。<sup>2</sup>それらは C-H 反結合性軌道に由来する。核酸塩基にも C-H 結合は複数存在するため、同様の原因は十分考えられる。もう一つの可能性は、統計的なものである。まず、低エネルギー領域では、遠心力障壁のために部分波の角運動量は低く抑えられている。そのとき、分子面に垂直に Z 軸をとり、部分波の角運動量を d 波まで考えると、連続状態は下のように分類できる。

$$a' : s, p_x, p_y, d_{zz}, d_{xy}, d_{xx-yy} \quad (2a)$$

$$a'' : p_z, d_{xz}, d_{yz} \quad (2b)$$

つまり 67%が a'対称性の終状態である。

統計的な解釈は a''軌道の光電子非対称性パラメーターの傾向と矛盾がない。(2a)の a'終状態に注目すると、 $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xy-yx}$ といった平面性の強い軌道が 67%を占める。この、分子面に並行に広がった a'連続状態は、「偏光方向に垂直」である。つまり、図 1a の緑線が示すように、光電子異方性パラメーターが負であることと良く対応している。現在、このような観点からさらに解析を進めている。

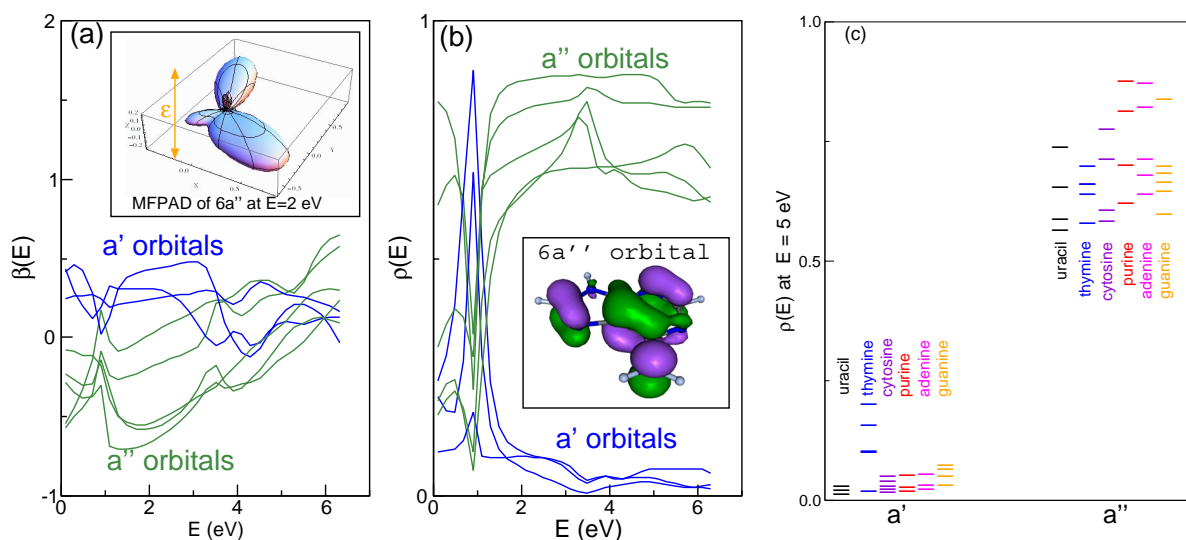


図1: アデニン原子価軌道(27a', 28a', 29a', 2a'', 3a'', 4a'', 5a'', 6a'')の(a)光電子非対称性パラメーターと 6a''軌道の分子固定系での光電子角度分布(偏光軸は分子面に垂直), (b)光イオン化確率の異方性と 6a''分子軌道. (c)核酸塩基および、プリン原子価軌道の光イオン化確率異方性.

<sup>1</sup> Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *Mol. Phys.* **105** 1675(2007)

<sup>2</sup> Yoshi-ichi Suzuki and Toshinori Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **112** 402(2008)