

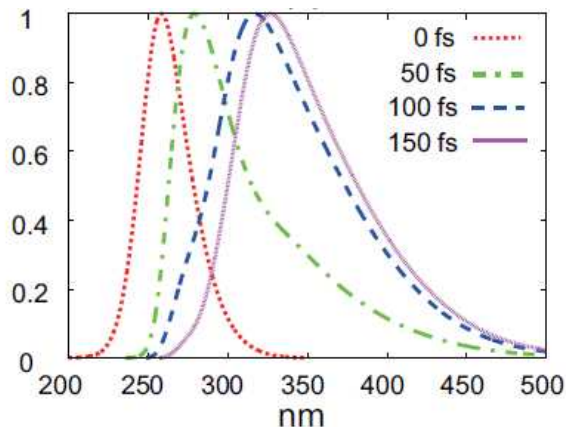
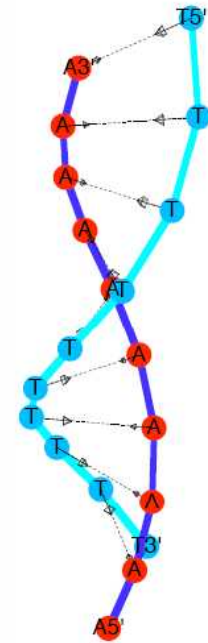
3C02 Ultrafast Exciton Dynamics in DNA and its Nonlinear Optical Spectroscopy (京大院理^{*}、Korea Univ.^{**}) 金賢得^{*}、谷村吉隆^{*}、Minheang Cho^{**}

【序】DNA二重らせん鎖の励起状態ダイナミクスを理解することは、DNA光損傷がどこでどのように生じるか、あるいは起きにくいかなどその初期過程を理解するために重要である。しかし、DNA二重らせん鎖という非常に重要な生体高分子であるにもかかわらず、近年までその超高速スペクトロスコピーは測定されることはなかった。これはDNA二重らせん鎖の電子励起エネルギーが非常に高く（吸収波長のピークは約250nm）、このような高周波数のパルスレーザーを発生させることが困難であったためである。

MarkovitsiらはDNA二重らせん鎖のサブピコ秒オーダーの時間依存蛍光スペクトルの測定に初めて成功した。その結果、DNA二重らせん鎖の電子励起状態が各baseの励起状態に比べてはるかに安定であることがわかり、DNAの励起状態が二重らせん鎖形成により大きく影響を受けていることが示された。[1] 我々は特に、サブピコ秒の蛍光anisotropy減衰パターンからDNA二重らせん鎖内の励起状態輸送がフェルスター理論では説明できず、励起状態が二重らせん鎖内で非局在化していることが示唆されたことに注目したい。

【理論】DNAの各baseの電子励起状態はフレンケル励起子に対応する。DNA二重らせん鎖の電子励起状態が非局在化するのには、各baseのフレンケル励起子が電気的に強くカップリングして共鳴するためである。本研究ではこの非局在化したフレンケル励起子を端的にエキシトンと呼ぶ。我々はこのエキシトンに関する超高速輸送方程式を光合成リングアンテナ系において示した。[2] 我々は上記に紹介した実験結果から、DNA二重らせん鎖の非局在化した励起状態の輸送現象もエキシトン輸送としてとらえられるべきであると考え、超高速エキシトン輸送方程式をDNA二重らせん鎖にも適用し、その初期励起ダイナミクスを考察した。DNA二重らせん鎖内の電子励起ダイナミクスをエキシトン描像でとらえようとするのは本研究が初めてである。

具体的な計算には右上図に示すような10個のbaseペアからなるB-DNA二重らせん鎖を用いた。そのハミルトニアンを構成する各baseの電子励起エネルギーやカップリング係数は量子化学計算

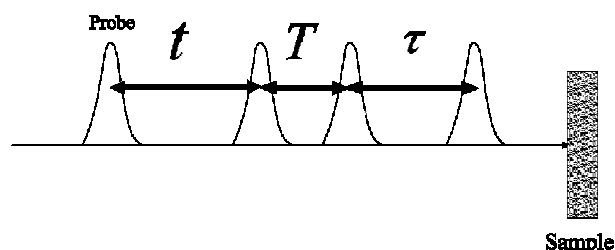


から計算されており、緩衝液中の構造歪みに起因するカップリング揺らぎも分子動力学計算から推測されるものを用いた。さらに我々は、単にエキシトンの超高速輸送方程式を解くだけでなく、その結果を近年目覚ましい発展を遂げている非線形スペクトロスコピーにおける可観測量（非線形応答関数）に組み込んで計算することにも成功した。

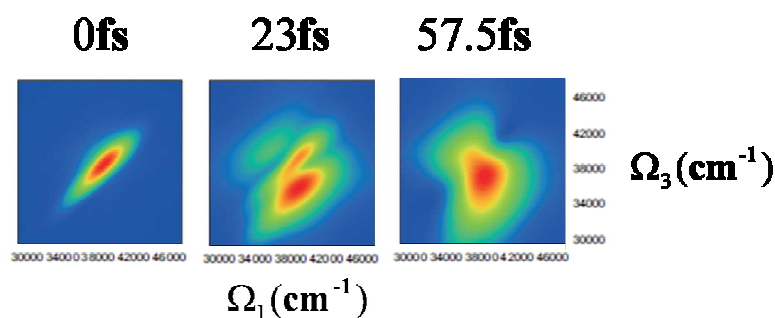
【結果】前頁左下図は時間分解蛍光スペクトルの計算結果である。我々はそのピーク位置と半値幅について、時刻ゼロにおけるスペクトル（赤色点線）が実験で測定された吸収スペクトルを、ほぼ収束したと言えるスペクトル（紫色実線）が実験で測定された蛍光スペクトルをそれぞれ再現できることを確認した。このような理論と実験との直接的な比較を経た後、我々是非線形スペクトルの一種である二次元スペクトルを計算

した。非線形スペクトロスコピーでは、右図のように試料に複数回の電場パルスをあて、その非線形応答関数 $R^{(3)}(t, T, \tau)$ が観測される。

二次元のスペクトルは非線形応答関数を $|\int_0^\infty \int_0^\infty d\tau dt e^{-i\Omega_1\tau} e^{-i\Omega_3t} R^{(3)}(t, T, \tau)|^2$ のように二重フーリエ変換して求められる。



下図は各時刻 T に関してプロットした二次元スペクトルの計算結果である。我々は下図より、二つの重要な示唆を得た。ひとつは、初期に存在した Ω_1 と Ω_3 の間の量子コヒーレンス（二次元スペクトルにおける対角線上の相関）が超高速時間でデコヒーレンスしている（二次元スペクトルが丸くなり対角線上の相関が失われている）ことである。これはDNA二重らせん鎖内では紫外線による影響の「記憶」が超高速で消失されていることを示唆する。もうひとつは、超高速デコヒーレンスが起る過程で、エキシトン輸送が特定のpathを通して行われている（スペクトル散乱が起こる）という示唆である。重要なのは、これらのいずれも超高速エキシトン輸送の効果を取り入れなければ発生しなかったという事実である。すなわち超高速エキシトンダイナミクスこそがDNA二重らせん鎖内部の初期励起過程を支配している。本研究で示唆された超高速エキシトン輸送の重要な役割は、DNA二重らせん鎖だけでなくより多くの生体高分子において活用されると予想され、それらは超高速スペクトロスコピー技術のさらなる発展によって近い将来発見されていくであろうと期待する。



- [1] S. Marguet and D. Markovitsi, J. Am. Chem. Soc. **127**, 5780 (2005); D. Markovitsi, D. Onidas, F. Talbot, S. Marguet, T. Gustavsson, and E. Lazzarotto, J. Photochem. Photobiol., A **183**, 1 (2006).
- [2] Kim H.-D., Y. Tanimura and M. Cho, J. Chem. Phys. Vol.**127** 075101 (2007); Virtual J. Bio. Phys. Res. Vol.**14** Issue 4(2007); Erratum: J. Chem. Phys. Vol.**128** 129904 (2008).
- [3] Kim H.-D., Y. Tanimura and M. Cho, J. Chem. Phys. Vol.**128** 135102 (2008); Virtual J. Bio. Phys. Res. Vol.**15** Issue 8 (2008).