

## 1P141

### キサントシンの無輻射失活機構についての理論的研究

(ミュンヘン工科大<sup>1</sup>、ポーランド科学協会<sup>2</sup>)

○山崎祥平<sup>1,†</sup>、Andrzej L. Sobolwski<sup>2</sup>、Wolfgang Domcke<sup>1</sup>

紫外光の吸収によって電子励起された DNA 塩基は、円錐交差を通る超高速な無輻射失活過程によって直ちに元の基底状態に戻る。円錐交差に到達する分子機構としては、 $\pi\pi^*$ 状態において起こる環部分の面外変形、そして $\pi\sigma^*$ 状態に遷移することで起こる NH 結合の解離が提案されている。これらの機構が存在するために DNA は光化学反応による損傷を起こしにくく、光に対して非常に安定となると言われてきた。

昨年の本討論会で、我々は DNA 塩基の一つグアニン (図 1a) の複数の異性体における無輻射失活機構についての理論研究の成果を報告した[1-3]。グアニンの共鳴二光子イオン化 (resonant two-photon ionization; R2PI) スペクトルでは、基底状態で最もエネルギーの低い異性体 (keto-amino 体) が現れず、代わりにエネルギーのより高い他の異性体が複数観測される[4]。我々は、ab initio 法による励起状態ポテンシャルエネルギー面の計算から、keto-amino 体では面外変形・結合解離の経路を通る失活がエネルギー障壁なしで進行するのに対し、他の異性体はこれらの経路上に大きなエネルギー障壁を持つことを見出した。この計算結果は、keto-amino 体の励起状態寿命が他の異性体に比べて極端に短く、それが R2PI スペクトル消失の原因であることを示している。

今回の討論会では、グアニンの脱アミノ化で生じる分子であるキサントシン (xanthine) について同様の計算を行った結果 [5] を報告する。グアニンの場合とは対照的に、キサントシンの R2PI スペクトルではただ一つの異性体が観測される[6]。この異性体の帰属を調べるため、基底状態でのエネルギーが最も低い 7H-diketo 体 (図 1b) 並びに二番目に低い 9H-diketo 体 (図 1c) について、面外変形・結合解離の励起状態ポテンシャルエネルギー面を計算した。用いた手法は、CASSCF 法、CASPT2法、そして CC2 (approximate second-order coupled cluster singles-and-doubles) 法である。

計算結果の一部を図 2 及び図 3 に示す。前者は面外変形によって到達する $\pi\pi^*$ 状態と基底状態との円錐交差の構造、後者は結合解離に関わる $\pi\sigma^*$ 状態に対応する $\sigma^*$ 軌道である。これらの円錐交差に至る面外変形、またはこれらの $\sigma^*$ 軌道が寄与する結合解離のポテンシャル面は、キサントシンの R2PI スペクトルにおいて観測される異性体が 7H-diketo 体であることを説明できる。詳細については当日報告する。

[1] 山崎祥平、Domcke W、第 2 回分子科学討論会、福岡、1E02 (2008).

[2] S. Yamazaki and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7090 (2008).

[3] S. Yamazaki, W. Domcke, and A. L. Sobolewski, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 11965 (2008).

[4] M. Mons et al., *J. Phys. Chem. A* **110**, 10921 (2006).

[5] S. Yamazaki, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, submitted.

[6] M. P. Callahan et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4587 (2007).

† 現在の所属：北大院・理 (2009 年 8 月より)。

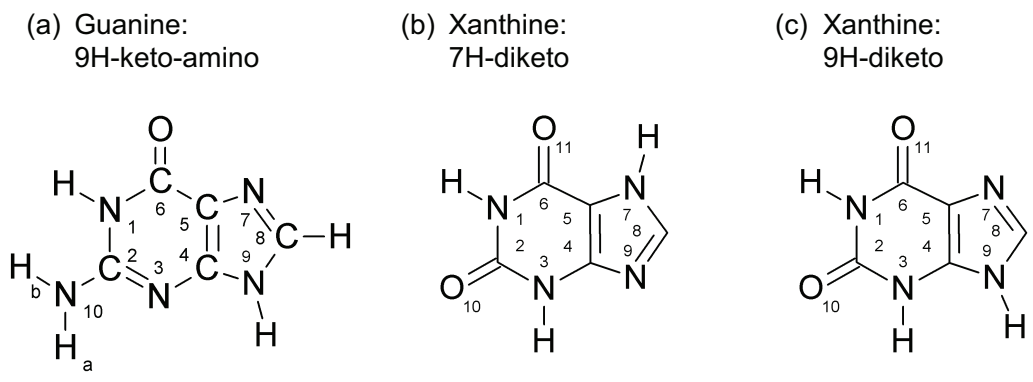


図1：グアニン及びキサンチンの構造。

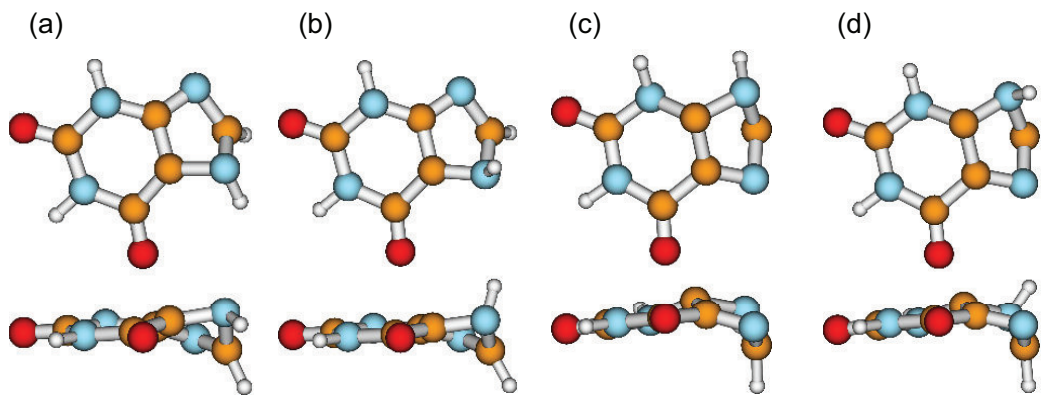


図2：キサンチンの円錐交差。(a)(b) 7H-diketo、(c)(d) 9H-diketo。

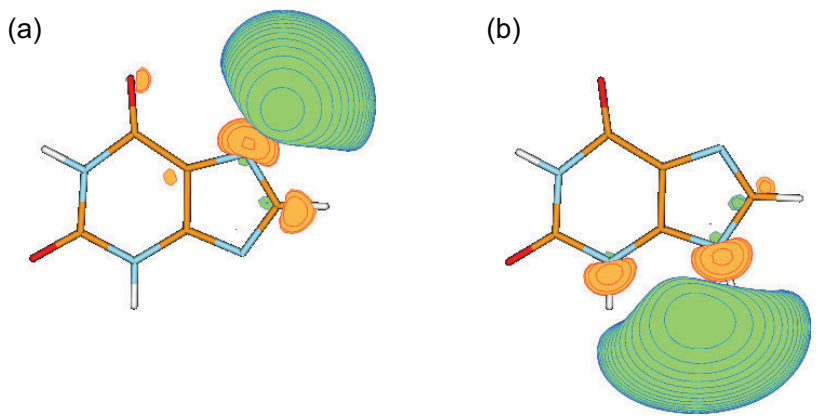


図3：キサンチンの  $\sigma^*$  軌道。(a) 7H-diketo、(b) 9H-diketo。