

3P136 溶液内でのチミンの超高速緩和過程に関する理論的研究

(京大院・理) ○中野 勝博, 森 俊文, 加藤 重樹

近年、実験技術の向上によりサブピコ秒スケールの化学過程が観測されるようになった。その中でも注目されるのが、従来であればより遅いスケールで起こるとされた光励起分子の無輻射緩和である。これは例えば DNA の光安定性の要因とみなされるなど生物学的にも重要な現象である。また通常の化学過程は溶液中でみられるものが多く、そこでは溶媒効果により気相中とは異なる結果が生じる事が多い。その例としてあげられるのは緑色蛍光タンパクの発色団で、これは気相中やタンパクの中では蛍光を発しながら緩和するのに対し、水溶液中では非常に速い無輻射緩和を起こすことが知られている。

この超高速無輻射緩和を理論的に説明する上で重要となるのが円錐交差 (CI) である。CI とは異なる断熱電子状態間のエネルギー差がゼロになる部分で、そこを経由することで超高速緩和を実現している。CI は通常シームを形成しており特に化学過程に関与するのがエネルギーが最小の CI(MECI) である。それをポテンシャル面上で探索するには二状態間のエネルギー勾配差ベクトル \mathbf{g} と非断熱カップリングベクトル \mathbf{h} を計算する必要がある。 \mathbf{h} についてはこれまでは SA-CASSCF でしか解析的に計算できなかったが今回森によって MS-CASPT2 でも解析的に求めることが出来るようになった [1]。この二つのベクトルは CI 付近のダイナミクスを計算する上でも重要な量である。

ここまでの手法は当然気相中だけでなく溶液中にも適用できるがその場合問題となるのが溶媒の自由度の多さであり、それはポテンシャル面上に多数の極小を生み出す事にもつながる。そのためポテンシャル面の代わりに溶媒の自由度を縮約した自由エネルギー面で考える必要があるが、緩和過程の間は一般に非平衡状態なのでそれを記述出来るように溶媒の自由度をある程度残さなければならない。過去の研究で溶質分子の各サイト上にかかる静電ポテンシャル V とそれに類似した LJ ポテンシャル U を溶媒和座標とした線形応答自由エネルギー (LRFE)[2] が開発された。その LRFE を計算する時にサイトポテンシャルの共分散行列 σ を計算する必要があり、そのために RISM-SCF 法を用いた。

しかしこの LRFE の場合、線形応答理論におけるゼロ次近似に溶質-溶媒間の相互作用が考慮されていないので近似が悪くサイトポテンシャルの平衡値と LRFE 最小の時のポテンシャルの値が大きくなるという問題がある。これまでの研究でこれを解決するためゼロ次に溶質との相互作用を含んだ形の LRFE の導出を行った (式 1)。

$$F_{\text{neq}}^{J-I}(\mathbf{R}_u, \mathbf{V}', \mathbf{U}') = E_u^J(\mathbf{R}_u, \mathbf{V}') + \Delta Q_{J-I}^T \mathbf{V}' + \bar{Q}_I^T \langle \mathbf{V} \rangle_I + \epsilon^T \langle \mathbf{U} \rangle_I \\ + \frac{\beta}{2} \begin{pmatrix} \bar{Q}_I^T & \epsilon^T \end{pmatrix} \sigma_I \begin{pmatrix} \bar{Q}_I \\ \epsilon \end{pmatrix} + \frac{1}{2\beta} \begin{pmatrix} \Delta V_I'^T & \Delta U_I'^T \end{pmatrix} \sigma_I^{-1} \begin{pmatrix} \Delta V_I' \\ \Delta U_I' \end{pmatrix} \quad (1)$$

但し $\Delta Q_{J-I} \equiv Q_J - \bar{Q}_I$, $\Delta X_I' \equiv X' - \langle X \rangle_I$ ($X' = V', U'$) で $\bar{Q}_I, \langle X \rangle_I$ はそれぞれ参照となる電子状態 I についての平衡電荷、平衡ポテンシャルである。 J は対象となる電子状態である。この式では電荷の変化に対するサイトポテンシャルの線形応答関係を仮定している。この仮定により例え複数の電子状態を考える時でも実際に RISM-SCF 法に使われる電

子状態は一つでいいことになり、計算コストの低下を可能にした。

応用例としてはチミン(図1)が挙げられる。これはDNAの四つの塩基のうちの一つで紫外光に対して安定性を持ち、その原因として超高速緩和機構が存在する。気相中の場合には $\pi\pi^*$ 状態へ遷移した後、**biexponential**型で緩和する。溶液中の場合も似たような結果だが次の三つが実験により確認されている。

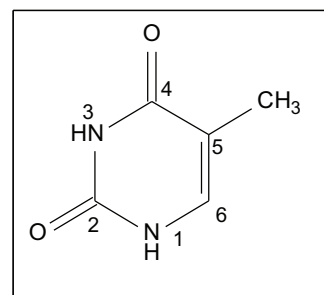


図1 チミン

- 緩和の第一成分はアセトニトリル溶液中と水溶液中ではほぼ同じ速さで、しかも気相中とほぼ同じオーダーである。
- 緩和の第二成分はアセトニトリル溶液中より水溶液中の方が速い。
- しかし平均の緩和時間でみるとアセトニトリル溶液中の方が速い。

過去の理論研究では気相中については詳しく計算が行われてきたが、溶液中ではDFT/PCMレベルの計算しか行われなかった[3, 4, 5]。そこで今回はより高精度な手法としてRISM-SA3-CASSCF/MS-CASPT2とLRFEを用いて計算を行った。また比較のため気相中についても計算した。結果については当日報告する。

本研究は京都大学グローバルCOEプログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の支援を受けている。

参考文献

- [1] T. Mori and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 97-100, (2009)
- [2] S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.*, **123**, 114510, (2005)
- [3] S. Perun, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13238-13244, (2006)
- [4] H. R. Hudock *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8500-8508, (2007)
- [5] T. Gustavsson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 607-619, (2006)