

グアニンの光励起状態緩和過程に関する理論的研究

(上智大学大学院理工学専攻<sup>1</sup>, 個人<sup>2</sup>) ○伊藤 亮一<sup>1</sup>, 石田 俊正<sup>2</sup>, 南部 伸孝<sup>1</sup>

Theoretical study of photostability for guanine in UV

(Graduate School of science and technology, Sophia Univ.<sup>1</sup>, Individual<sup>2</sup>)

○Ito Ryoichi<sup>1</sup>, Isida Toshimasa<sup>2</sup>, Nanbu Shinko<sup>1</sup>

【目的】 DNA や RNA を構成している核酸塩基は、200~300 nm の紫外光に対して吸収帯を持っている。しかし、これらが紫外光にさらされても、突然変異やガンを誘発する光化学反応は起こりにくい。つまり、核酸塩基は光に対して安定である。このような性質を持つ核酸塩基に対して多くの実験・理論研究がなされている。その一つとして、DNA 塩基の一つであるグアニンでは、共鳴二光子イオン化分光法 (R2PI 法) により、エノール体のスペクトルピークは観測されるがケト体のスペクトルピークがほとんど観測されないという結果が得られている<sup>[1]</sup>。このことから、グアニンはケト体にのみ超高速の励起状態緩和過程が存在しているのではないかと考えられている。また、グアニンの励起状態緩和時間はポンプ-プローブ紫外可視時間分解分光によって 148 ~ 360 fs と求められている<sup>[2]</sup>。しかしながら、この超高速励起状態緩和メカニズムの詳細については未だ明らかでない。そこで、本研究では理論計算によるケト体グアニンの超高速励起状態緩和メカニズムの解明を目的とした。

【理論計算】 グアニン互変異性体のうち、最も安定であるケト体 (7H-keto-amoino-guanine; G7K) を対象として理論計算を実行した。計算方法には二次の多配置参照摂動展開法 (CASPT2) を、基底関数には cc-pVDZ を用いた。はじめに、基底 ( $S_0$ ) 状態の構造最適化を行い、最安定構造を求めた。次に、得られた最安定構造の座標において調和振動子解析を行い、乱数発生を利用して分子の初期座標および運動量を与えた。さらに、ハミルトンの運動方程式を数値的に解くことで古典軌道の時間発展を実行した。その際に、Zhu-Nakamura 公式に基づく古典軌道ホップ法 (ZN-TSH 法) を用いて、非断熱遷移の有無を考慮した。本研究では、構造最適化の際に算出した遷移双極子モーメントの値を考慮し G7K を第

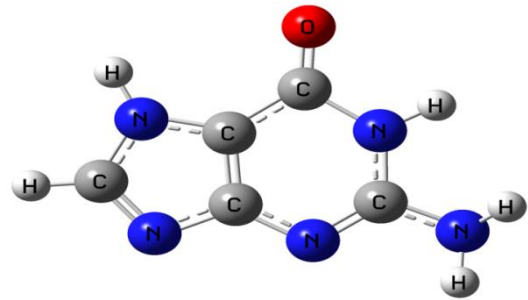


Fig. 1. 7H-keto-amoino-guanine  
最安定構造

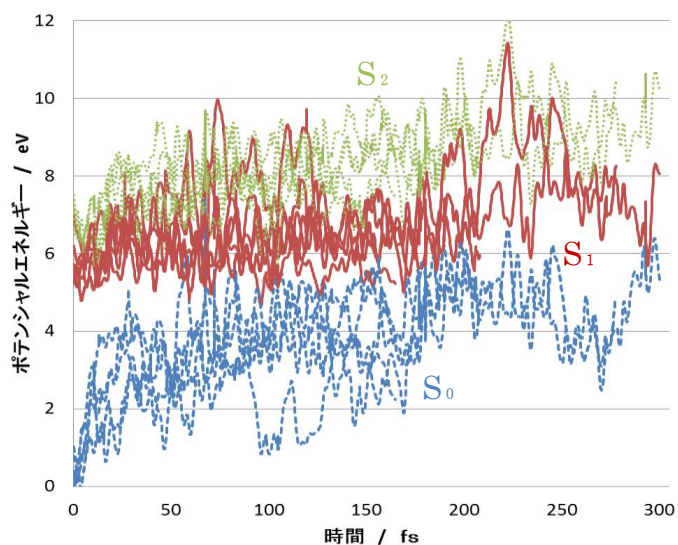


Fig. 2.  $S_2$  状態へ励起後  
ポテンシャルエネルギーの時間変化

二励起( $S_2$ )状態および第一励起( $S_1$ )状態に垂直励起させた後の無輻射過程を追跡した。

【結果と考察】G7Kの基底状態の最安定構造をFig. 1に示す。また、Fig. 2とFig. 3にZN-TSH法により得た7個の古典軌道に対するポテンシャルエネルギーの時間変化を示した。

Fig. 2は $S_2$ 状態に垂直励起させた後のポテンシャルエネルギーの時間変化、Fig. 3は $S_1$ 状態に垂直励起させた後のポテンシャルエネルギーの時間変化を示している。

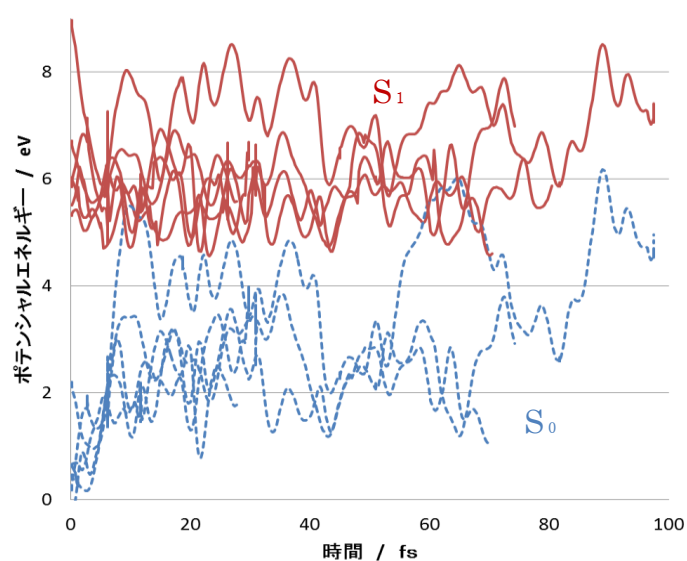


Fig. 3.  $S_1$ 状態へ励起後

ポテンシャルエネルギーの時間変化

#### ① $S_2$ 状態へ垂直励起後の挙動

$S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移は、 $S_2$ 状態への励起後、約50fsまでに起こった。Fig.2からわかるように、 $S_2$ 状態と $S_1$ 状態のポテンシャルエネルギーの差が約1eVと近接しているため、容易に非断熱遷移を起こすと考えられる。また、 $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移は約120~300fsまでに起こった。特に光励起後から時間の経過に伴い、 $S_0$ 状態のポテンシャルエネルギーが不安定化し、 $S_1$ 状態ポテンシャルに近接し、非断熱遷移が起こりやすくなる傾向がみられた。

#### ② $S_1$ 状態へ垂直励起後の挙動

これまでの計算において、最も時間が経過した計算結果は93fsまでである。しかし、まだ $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移は起こっていない。その一方、 $S_2$ 状態へ励起後の挙動と同じように時間が経過するにつれ $S_1$ 状態と $S_2$ 状態のポテンシャルエネルギーの差が徐々に縮まっていることがわかる。したがって、 $S_1$ 状態へ遷移後の緩和過程も $S_2$ 状態へ遷移後の緩和過程と類似するものと予想される。つまり、数百fs程度で内部転換が起こり、 $S_0$ 状態へ遷移するものと思われる。しかしながら、二つの一重項状態間に三重項状態が存在し、三重項状態へ遷移後、 $S_0$ 状態へ遷移する過程も考えられるため、スピン・軌道相互作用が引き起こす交差の可能性を探る必要がある。

以上の①、②からG7Kが第二励起状態にとどまる時間は約50fs以内と予想される。この結果はケト体であるG7Kが共鳴二光子イオン化分光法(R2PI法)によって観測されにくいことに一致している。また、 $S_2$ 状態へ励起後は約300fs以内に $S_0$ まで失活することが分かった。 $S_1$ 状態へ光励起については、 $S_0$ 状態へ遷移まで計算が進んでいない。今後、計算を進めるとともに、スピン・軌道相互作用が引き起こす交差の可能性を探る予定である。

#### 【参考文献】

- [1] H. Saigusa, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., 7, 197(2006).
- [2] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, L. Dimicoli, and M. Elhaninea J. Chem. Phys. 122, 074316 (2005)