

Stieltjes モーメント法による核酸塩基の光イオン化立体ダイナミクスの研究

(京大院理, 理研) ○鈴木喜一, 鈴木俊法

Photoionization dynamics of nucleobases studied by Stieltjes moment theory

(Kyoto Univ, RIKEN) ○Yoshi-Ichi Suzuki and Toshinori Suzuki

【序論】核酸塩基などの大きな分子の光電子スペクトルでは、多数の分子軌道がエネルギー的に接近しているため、スペクトルの帰属は困難である。そのような場合、おおよその帰属には量子化学計算を利用し、対称性が異なる近接した軌道には角度分解光電子光法^{1, 2}が有効であるとされる。しかし、我々はイオン化確率(積分断面面積の偏光依存性)に軌道対称性の違いが最も明瞭に表れることを指摘した。^{1, 3}ただし、その際に用いた多重散乱法では、イオンの電子状態の違いが計算に反映されにくく、交換相互作用も局所近似でしか取り込めない欠点があった。そこで、本研究では新たに Stieltjes モーメント法を用いて、軌道対称性による違いを検討した。

【理論】光イオン化過程で究極的な観測量は、分子固定系での二重微分断面面積 $d^2\sigma/d\hat{R}/dk$ である。⁴ $\hat{R} = \{\varphi, \vartheta, \chi\}$ は分子の向きを表すオイラー角、 k は光電子の運動量である。直線偏光による一光子イオン化において、微分断面面積を実験室系での分子の空間配向について積分すると、下記のルジャンドル多項式で表現できる。

$$\frac{d\sigma}{dk} = \frac{\sigma_0(E)}{4\pi} [1 + \beta(E)P_2(\cos\theta)], \quad E = \frac{\hbar}{2m_e} k^2 \quad (1)$$

θ は偏光と k ベクトルのなす角、 E は光電子運動エネルギーである。 $\beta(E)$ ($-1 \leq \beta(E) \leq 2$) は非対称パラメータと呼ばれる。図(a)に、核酸塩基の価電子軌道のイオン化における $\beta(E)$ の実験値を示した。 σ 軌道より π 軌道の $\beta(E)$ が大きい傾向が認められるが、違いは小さい。エネルギーを変えても σ と π の差が大きくはならないことが、我々の多重散乱法による計算から予測されている。一方、微分断面面積を光電子の運動量方向について積分し、かつ分子の Z 軸周りの角度(ϑ)で積分すると

$$\frac{d\sigma}{d\hat{R}} = \frac{\sigma_0(E)}{4\pi} [1 + (3\rho(E) - 1)P_2(\cos\vartheta)] \quad (2)$$

となる。 ϑ は偏光と Z 軸の成す角、 $\rho(E)$ ($0 \leq \rho(E) \leq 1$) がイオン化確率の異方性を表す量である。[実験

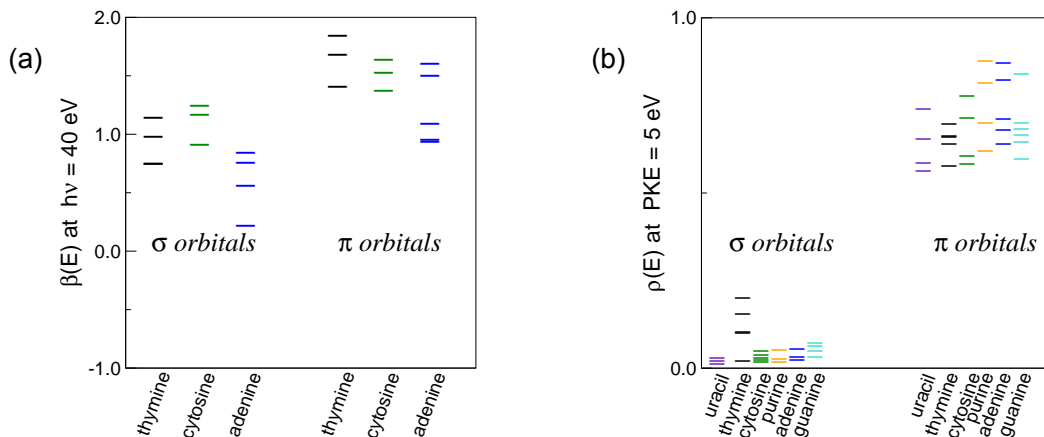


図: (a)核酸塩基の光電子非対称性パラメータの実験値(Trofimov et al. 2006)。

(b)多重散乱法による核酸塩基および、プリン原子価軌道の光イオン化確率異方性の計算値。

的には、時間分解光電子分光法⁵あるいは光イオン蛍光偏光法などで $\rho(E)$ を決定できる。] 多重散乱法による計算では、 $\rho(E)$ は明瞭に軌道対称性に依存することを示した[図(b)]。

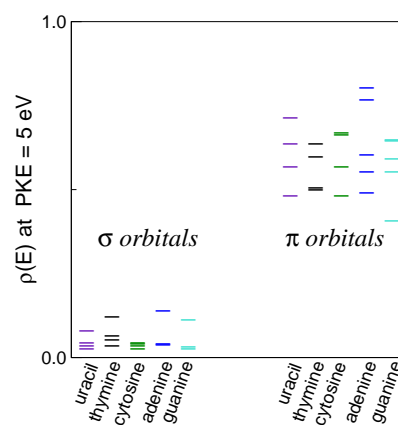
$\rho(E)$ の計算には連続状態の波動関数が必須である。一方、 $\rho(E)$ の計算では部分波間の干渉は寄与しないため、Stieltjes モーメント法⁶で振動子強度を計算するだけで済む。本研究では、HF/IVO 法⁷で振動子強度を求めた。 $\rho(E)$ は、直線偏光による分子固定系での光イオン化積分断面積で次のように表現できる。

$$\rho(E) = \frac{\sigma_z(E)}{\sigma_x(E) + \sigma_y(E) + \sigma_z(E)} \quad (3)$$

ここで、 σ_μ は偏光軸が分子内座標の μ 軸と平行である場合の光イオン化積分断面積である。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イオン化する場合である。

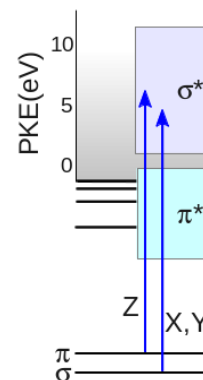
【結果】 DNA および RNA 塩基の HOMO から HOMO-7 までの $\rho(E)$ を $0 < E < 13$ eV の範囲で計算した。分子構造は C_s 対称性のもとで最適化[MP2/6-311++G(dp)法]し、対称面に垂直な座標を Z 軸とした。HF/IVO 計算の基底関数は uncontracted aug-ccpVTZ に Rydberg 基底を 10s10p10d10f だけ加えたものである。

$E > 3$ eV の高エネルギー側では多重散乱法の結果同様に $\rho(E)$ がほぼ定数であることが確かめられた。5 eV における計算結果を図(c)に示した。多重散乱法と比べると、 π 軌道の $\rho(E)$ が全体的に 0.1 程度低下しているが、 σ 軌道の $\rho(E)$ とは明らかに区別できる。一方、 $E < 3$ eV の領域では π^* 型の形状共鳴状態があり、図(b)のような σ と π 軌道の $\rho(E)$ における明瞭な違いはない。この点も多重散乱法と同じである。



図(c) HF/IVO/Stieltjes モーメント法による、核酸塩基の原子価軌道の光イオン化確率異方性の計算値。

【議論】 C_s 点群では、一電子散乱波の対称性を a' と a'' に区別できる。軌道対称性による $\rho(E)$ の違いは $\sigma(a')$ 、 $\pi(a'')$ いずれの軌道も a' 状態へのイオン化が優勢であることが原因である。選択則から σ 軌道は X, Y 方向の双極子で、 π 軌道は Z 方向の双極子でイオン化するので $\rho(E)$ の違いが説明できる。 a' 状態が優勢な理由は、形状共鳴が考えられる[図(d)]。多重散乱法の計算結果は、多くの σ^* 状態が $3 < E < 10$ eV にあることを示しており、今回の計算でも確かめられた。 σ^* 型形状共鳴の位置と選択則から許される遷移は図(d)のようにまとめられる。以上より、多重散乱法の計算結果が Stieltjes モーメント法によっても支持された。



図(d)核酸塩基分子の軌道エネルギーとイオン化の模式図。

- 1 Y.-I. Suzuki and T. Suzuki, *J. Phys. Chem. A* **112**, 402 (2008).
- 2 A. Trofimov, *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, 305 (2006).
- 3 Y.-I. Suzuki, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 215204 (2008).
- 4 Y.-I. Suzuki and T. Suzuki, *Mol. Phys.* **105**, 1675 (2007).
- 5 T. Suzuki, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 555 (2006).
- 6 P. W. Langhoff, *et al.*, *Phys. Rev. A* **14**, 1042 (1976).
- 7 W. J. Hunt and W. A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414 (1969).