

6-アザウラシルの光異性化反応に関する非断熱分子動力学

(1上智大院・理工) 村上龍大¹, ○高島壮大¹, 南部伸孝¹

Nonadiabatic ab initio Molecular Dynamics for photoisomerization of 6-Azauracil

(1Fac. Sci. and Tech., Sophia Univ.) Tatsuhiro Murakami¹, ○Soudai Takashima¹ and Shinkoh Nanbu¹

【序】

核酸塩基ウラシルの6位をアザ置換した6-アザウラシル(6-AU)[図1]は、抗ウイルス剤や微生物の成長抑制剤として興味を持たれている。6-AUの光励起後の項間交差過程の研究が今まで行われてきた[1]。Gobboらはスピン軌道相互作用(SOC)と minimum energy path(MEP)を用いて6-AUの光化学過程を提案したが、2012年に我々が反応経路はMEP通りとは限らないことを証明した[2]。そこで本研究では、ab initio分子動力学法を用いて、6-AUの光化学過程の解明を行う。

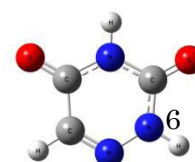


図1. 6-AUの分子構造

【手法】

朱-中村公式に基づく trajectory surface hopping法(ZN-TSH法)により励起状態 ab initio MD計算を行った。励起状態 ab initio MD法は、電子状態をCASCSF法により量子力学に基づき計算、原子核に働く力を求め、速度ベレ法を用い、古典力学に基づき原子核を運動させていく“on-the-fly”の方法である。初期座標と初期運動量は、ゼロ点振動エネルギーの振動波動関数と重なりを持つ正規分布を基に決定した。ゼロ点振動波動関数は基底状態においてCASSCF法によって得られた解析的ヘッセ行列を用いて計算した。励起状態から基底状態への遷移が予想されるため、ZN-TSH法を用い毎時間ステップに非断熱遷移が起こるかどうかをチェックしながら、遷移が起こる際には、ZNの公式を用いて非断熱遷移を正確に取り扱う[図2]。ZN-TSH法は、非断熱遷移を起こす可能性のある領域に trajectory が来たときに、散乱理論の式を使用し遷移確率を求めるという手法であり、TSH法の散乱問題において、半古典ZN理論と組み合わせることにより、古典的禁制遷移も可能にすることができる。また、ZN-TSH法では、有名な fewest switches TSH法で発生する overcoherence問題も

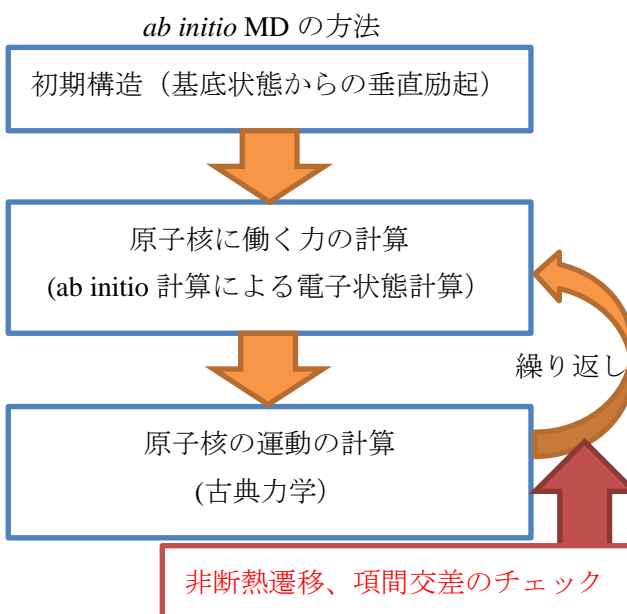


図2. ab initio MD法の概略模式図

非断熱遷移を正確に取り扱う[図2]。ZN-TSH法は、非断熱遷移を起こす可能性のある領域に trajectory が来たときに、散乱理論の式を使用し遷移確率を求めるという手法であり、TSH法の散乱問題において、半古典ZN理論と組み合わせることにより、古典的禁制遷移も可能にすることができる。また、ZN-TSH法では、有名な fewest switches TSH法で発生する overcoherence問題も

生じない。

さらに、項間交差はスピン軌道相互作用(SOC)の効果を取り入れた断熱ポテンシャルエネルギーに対し、ZN 公式を用いて項間交差確率を算出した。

3 状態平均の 16 電子 11 軌道の CAS(16,11)SCF 法で cc-pVDZ 基底関数を用いて 6-AU の電子状態計算は行われた。

【結果と考察】

表 1 の最安定構造での垂直励起エネルギーと振動子強度と実験の吸収極大値を比較し、6-AU のスペクトルピークは S_0 - S_2 遷移であると判断したので、ZN-TSH 計算を S_2 状態からスタートさせた。図 3 の角度 θ に対する時間変化を表したグラフが図 4 である。面外への大振幅振動が起こるときに、 S_2 、 T_3 状態から S_1 、 T_2 状態へ非断熱遷移、項間交差を起こし、 T_1 状態へ遷移していることが確認された。このような反応経路は ab initio MD 計算を用いて初めて発見された。また 140 fs 以内に T_1 状態へエネルギー緩和せず高励起状態へとどまる trajectory も多数存在する。緩和時間が異なる原因は、ポスター発表にて述べる。

表 1. 最安定構造での垂直励起エネルギーと振動子強度と実験の吸収極大値

State	Potential Energy/eV	Oscillator strength	Exp. Data/eV
S_0	0.00		
S_1	4.31	<0.01	
S_2	5.27	0.23	4.79

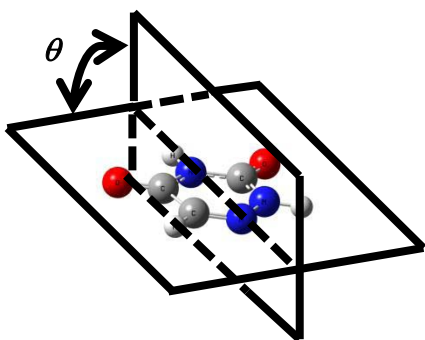


図 3. 6-AU の斜面

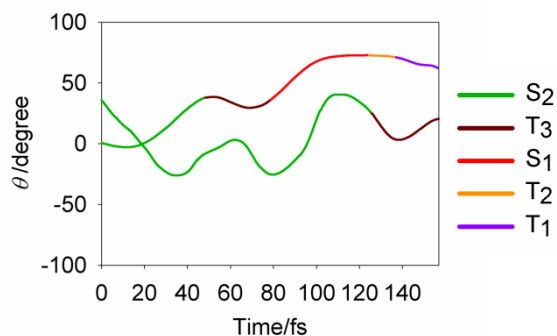


図 4. 角度 θ に対する時間変化

【参考文献】

- [1]. J. P. Gobbo et. al., *J. Phys. Chem. B* 2011, **115**, 6243
- [2]. T. Murakami et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11546