3P019

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 [1]，個人 [2]）○伊藤 亮一 [1]，石田 俊正 [2]，南部 伸孝 [1]

Theoritical study of photostability for guanine in UV

(Graduate School of science and technology,Sophia Univ.[1],Individual[2])
○Ito Ryoichi[1],Isida Toshimasa[2],Nanbu Shinko[1]

【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。この様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[1]。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、9H-keto-amino-guanine については励起状態緩和時間がポンプ-プローブ紫外可視時間分解分光によって 148 fs と求められている[2]。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及びエノール体グアニンの励起状態緩和メカニズムの違い明らかにし、互変異性体によって R2PI 法でのスペクトルの得られやすさが異なる理由の解明を目的とした。

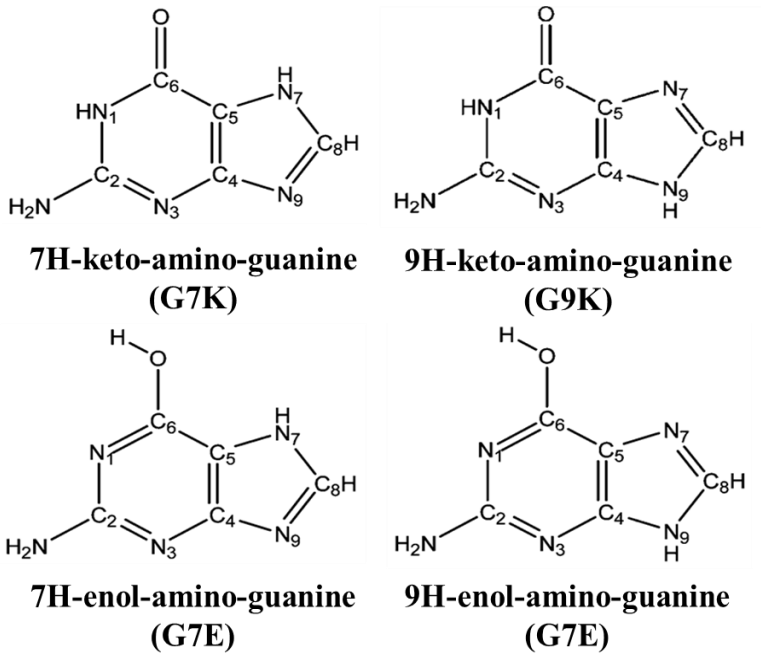

図1 計算対象としたグアニン互変異性体

【理論計算】

本研究では、図 1 に示した 7H-keto-amino-guanine(G7K)・9H-keto-amino-guanine(G9K)・7H-enol-amino-guanine(G7E)・9H-enol-amino-guanine(G7E)それぞれに対して理論計算を実行した。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、第二励起(S_2)状態に垂直励起させた後の無輻射過程を追跡した。計算方法には CASSCF を、基底関数には cc-pVDZ を用いた。計算方法については、G7K に対して計算方法を CASPT2 と CASSCF の双方で実行した(基底関数は共に cc-pVDZ)ところ CASPT2 での緩和時間が 196.317 fs、CAS SCF での緩和時間が 169.252 fs であったため、CASSCF でも信頼性のある結果が得られると判断した。

	s2 lifetime(fs)	s1 lifetime(fs)	total lifetime(fs)	実験値(fs)
g9k	16.921	98.580	115.500	148
g7k	13.665	155.587	169.252	-
g9e	6.531	267.144	273.675	-
g7e	10.517	244.483	255.000	-

表 1　グアニン互変異性体の緩和時間

【結果と考察】

表 1 にグアニン互変異性体の第一励起(S_1)状態、第二励起(S_2)状態の寿命を示す。この表から S_2 状態の寿命の違いが最大 10 fs 程度、S_1 状態の励起寿命の違いが最大 170 fs 程度であることがわかる。

図 2 は典型的なポテンシャルエネルギー時間変化の一例である。垂直励起直後 S_2 状態と S_1 状態のポテンシャルエネルギーの差が 0.25 eV と近接しているため容易に $S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移を起こすと考えられる。この特徴はすべての互変異性体で確認された。$S_1 \rightarrow S_0$非断熱遷移は、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状態のポテンシャルエネルギーに近接することで起こりやすくなる傾向がみられた。この傾向が表われる確率が互変異性体によって異なり、基底状態への緩和に差が生じている。以上より、S_1 状態の寿命の差が R2PI 法によって得られるスペクトルに差を生み出していることが分かった。

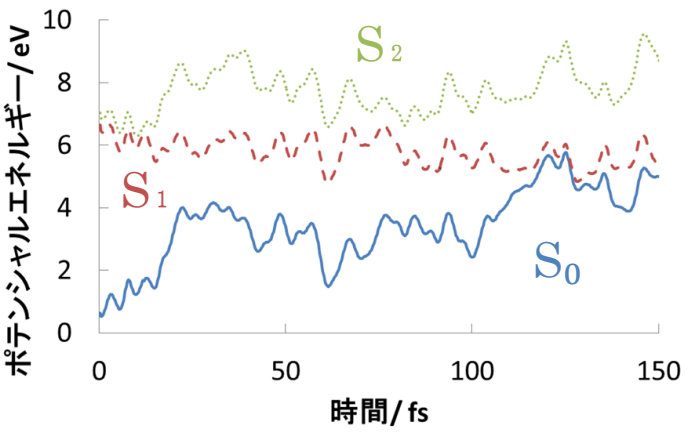

図2 典型的なポテンシャルエネルギー変化の一例(G7K)

また、緩和過程を追跡する過程で 1000 fs を経過しても基底状態に緩和しない古典軌道が表われた。この緩和メカニズムを調べるため、今後はスピン・軌道相互作用が引き起こす交間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. Piuzzi, B. Tardivel, L. Dimicoli, and M. Elhaninea　J. Chem. Phys. 122, 074316 (2005)