

## ウラシルと 6-アザウラシルの光異性化反応に関する 項間交差を取り入れた非断熱分子動力学

(<sup>1</sup>上智大院理工) ○高島壮大<sup>1</sup>、村上龍大<sup>1</sup>、南部伸孝<sup>1</sup>

### On-the-fly Nonadiabatic *ab initio* Molecular Dynamics including intersystem crossing for photoisomerization of uracil and 6-azauracil

(<sup>1</sup>Sophia Univ.) ○Sodai Takashima<sup>1</sup>, Tatsuhiro Murakami<sup>1</sup> and Shinkoh Nanbu<sup>1</sup>

#### 【序】

ウラシル(Ura)[図 1]をはじめとする核酸塩基は紫外線を強く吸収するが、同時に高い光安定性を有することが知られている[1]。そのため、光励起状態からの高速緩和過程が存在すると考えられ、これまで多くの研究がなされてきた。一方、Ura の 6 位の炭素を窒素に置換した 6-アザウラシル(6AU)は抗ウイルス剤や成長阻害剤として用いられている。この一か所のアザ置換により、一重項第二励起状態( $S_2$ )からの緩和過程において、項間交差の量子収率が大きく変化することが小林らによって報告された[2]。Gobbo らは minimum energy path(MEP)を用いて 6AU の光化学過程を議論した[3]が、我々は反応経路が必ずしも MEP 通りとは限らないことを証明した[4]。そこで本研究では項間交差を取り入れた *ab initio* 分子動力学法を用いて、Ura と 6AU の光化学反応の解析・比較を行う。

#### 【手法】

三つの一重項状態( $S_0$ 、 $S_1$ 、 $S_2$ )と三つの三重項状態( $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ )を考慮に入れ、朱-中村公式に基づく古典軌道ホップ法を用いた励起状態 *ab initio* 分子動力学法を行った。まず基底状態における構造最適化、調和振動子解析を行い、得られたゼロ点振動波動関数を満足するような初期構造・初期運動量を決定し、Frank-Condon 原理に従って振動子強度の大きな  $S_2$  状態に垂直励起させた。そして、その構造での電子状態計算により、ポテンシャルエネルギーとその勾配を求め、速度ベレル法によって原子核を古典的に時間発展させた。電子状態計算は CASSCF 法を用い、タイムステップは 0.25 fs とした。二つの電子状態が近接した際には、朱-中村公式を用いて遷移確率を計算したのち、乱数を用いて遷移の有無を判定した。項間交差時の判定時は、対角項に断熱ポテンシャルエネルギー、非対角項にスピン軌道相互作用(SOC)を持つ行列を対角化することにより、SOC を取り入れた断熱ポテンシャルエネルギーを計算し、これを遷移の判定に用いた。SOC により三重項状態は分裂するが、分裂幅が  $1 \text{ cm}^{-1}$  程度と極めて小さいために、分裂した三つの三重項状態の平均を取り、それを三重項状態の代表として扱うことにしている。即ち、

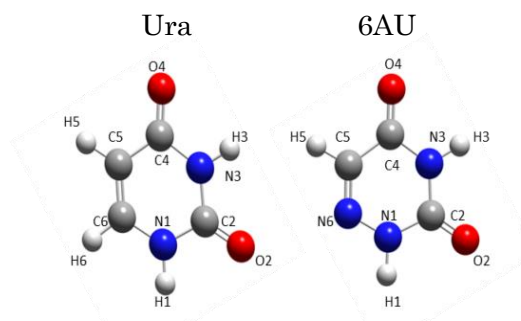


図 1. Ura と 6AU の構造

$$U^\dagger \begin{pmatrix} V_{S_1} & V_{S_1 T_{1a}} & V_{S_1 T_{1b}} & V_{S_1 T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1a}} & V_{T_{1a}} & V_{T_{1a} T_{1b}} & V_{T_{1a} T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1b}} & V_{T_{1a} T_{1b}} & V_{T_{1b}} & V_{T_{1b} T_{1c}} \\ V_{S_1 T_{1c}} & V_{T_{1a} T_{1c}} & V_{T_{1b} T_{1c}} & V_{T_{1c}} \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} E_{S'_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{T'_{1a}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_{T'_{1b}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{T'_{1c}} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} E_{S'_1} & 0 \\ 0 & E_{T'_1} \end{pmatrix} \quad (1)$$

を行うことにより、ポテンシャルの交差を擬交差化し、朱-中村公式を適応している。(1)式中における対角項 $V_a$ は状態  $a$  の断熱ポテンシャルエネルギー、 $V_{ab}$ は状態  $a$  と状態  $b$  の SOC を表している。また、三重項状態同士の SOC は存在しないが、形式上残してある。これに伴う変化を図 2 に示す。非断熱結合ベクトルは異なるスピン状態においては計算できないため、今回はその代わりとして古典軌道の進む方向を用いた。



図 2. ポテンシャルエネルギー変換

### 【結果と考察】

表 1 に Ura と 6AU について、それぞれ同じ構造における種々の活性軌道、基底関数系における計算結果を示す。Ura において、augmented-cc-pVDZ 基底関数系を用いた場合、 $S_2$  状態への垂直励起エネルギーが cc-pVDZ 基底関数系を用いた垂直励起エネルギーよりも小さくなることから、Ura に関してはイオン性が極めて大きいことが読み取れる。一方 6AU に関してはこのような差異は得られなかった。励起状態 *ab initio* 分子動力学法により得られる Ura、6AU の詳細な緩和過程と、アザ置換に伴い生じる光励起状態  $S_2$  からの緩和過程の変化に対する考察をポスター発表において行う。

表 1. Ura と 6AU の垂直励起エネルギー

電子状態	垂直励起エネルギー/eV			
	Ura		6AU	
	16 電子 11 軌道 cc-pVDZ	10 電子 10 軌道 aug-cc-pVDZ	16 電子 11 軌道 cc-pVDZ	16 電子 11 軌道 aug-cc-pVDZ
$S_0$	0.000	0.000	0.000	0.000
$S_1$	5.187	4.895	4.909	4.922
$S_2$	7.339	5.922	6.318	6.327
$T_1$	4.074	4.217	4.081	4.047
$T_2$	4.961	4.815	4.556	4.572
$T_3$	6.301	5.835	5.712	5.742

### 【参考文献】

1. Canuel et al., *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**
2. T.Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13308
3. J.P.Gobbo et al., *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 6243
4. T. Murakami et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 11546