

CMS-X による核酸塩基の光電子角度分布の研究

(理研) 鈴木喜一、鈴木俊法

【序論】

近年の放射光施設など光源の発達にともない、分子からの光電子の角度分布が光エネルギーの関数として精度良く測定されている。Pyrazine、pyrimidine などの azabenzene の系統的な観測では、それら平面分子では光電子角度分布のエネルギー依存性において、軌道からのイオン化と非結合性軌道で大きな違いがあることが観測されており¹、光電子スペクトルの帰属に利用されている。同じ環状共役系である DNA、RNA 塩基などに対しても測定されようとしている。ここではこれら平面共役分子について計算により、軌道ごとの角度分布のエネルギー依存性の違いを明らかにすることを目的とする。

【理論】

原子分子の気体からの直線偏光による 1 光子イオン化の場合は、系の円筒対称性が保たれ微分断面積は二次のルジャンドル関数で表される。

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0}{4\pi} [1 + \beta(E)_2(\cos\theta)]$$

σ_0 は積分断面積、 P_n はルジャンドル関数、 θ は偏光方向と光電子の飛び出す方向とのなす角である。 β が光電子異方性パラメーターである。これらは、束縛状態からイオンの連続状態への遷移双極子が与えられれば容易に計算が出来る²。 $\beta(E)$ のエネルギー依存性はクーロン位相と遷移双極子のエネルギー依存性に由来する。ここで、Thiel³ は直線分子に対して、チャンネルが少数に制限された場合に β が限られた範囲の値しか取れない事を示した。多原子分子の場合は、イオン化が平行遷移(\parallel)のみなら、分子固定系での異方性パラメーター β_{lm} を球面調和関数 Y_{lm} の係数として定義し、異方性パラメーターは

$$\beta_{\parallel} = \frac{2}{\sqrt{5}} \frac{\beta_{20}}{\beta_{00}}$$

と与えられる。さらに、終状態の角運動量が $(l, |m|)$ で指定されるなら、異方性パラメーターは m の符号に関係なく、エネルギーに依存しない次の式で与えられる。

$$\beta_{\parallel(l,m)} = 2 \frac{l^2 + l - 3m^2}{(2l-1)(2l+3)}$$

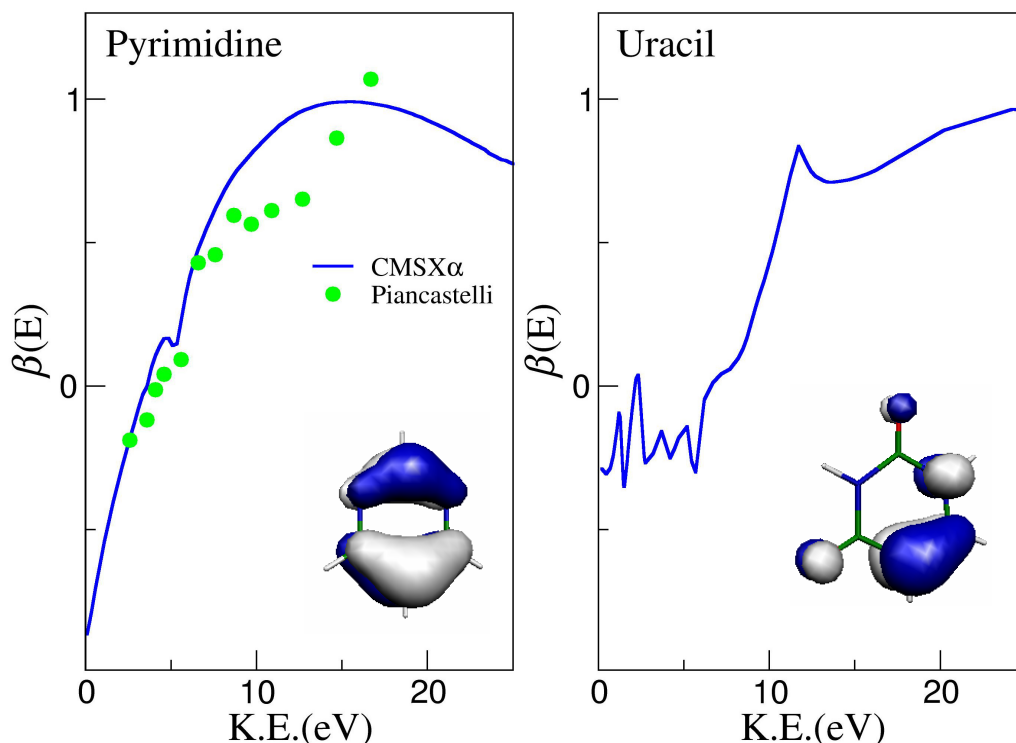
連続状態の中に共鳴状態が存在すれば、このような極端なモデルでも有効であると考えられる。平面分子の場合、主軸を分子面に垂直な方向にとれば、 k_x 、 k_y のイオン化が平行遷移である。

遷移双極子を得るには CMS-X 法を採用した。この方法では二電子積分の部分が、局所的な Slater の X ポテンシャルで近似される。さらにそのポテンシャルを各原子の周りで球平均し、原子間では平均の一樣ポテンシャルで近似される。結果的に連続状態の波動関数をクーロン関数、ベッセル関数等を滑らかにつなぐ事により容易に得る事が可能となる¹。問題は、双極子を数値積分するところに時間が掛かる。ここでは、計算機として理研の RSCC システムを利用した。

【結果】

ベンゼンおよびピラジン、ピリジン、ピリミジン、フラン、ピロールについて計算を行った。一電子波動関数は分子面に関して対称な軌道と、反対称な軌道に分類できる。6員環分子では、固有位相解析から^{*}形状共鳴状態がそれぞれの分子に関して6状態あるという結果が得られた。それらは、ベンゼンの ka_{2g} 、 kb_{1u} 、 ke_{2g} 、 ke_{1u} の形状共鳴状態に相関する。azabenzene のおよび非結合性軌道ならびに、それらに相関するベンゼンの軌道からのイオン化について光電子角度分布を計算した。異方性因子のエネルギー依存性は、軌道からのイオン化に関しては観測結果をよく再現し、軌道に関しても良く似た結果が得られた。図(左)はピリミジンの軌道 ($2b_1$) からの異方性パラメーターを光電子のエネルギーの関数としてグラフにしたものである。電子からの光電子異方性因子はクーロン位相のエネルギー依存性に基づいており、形状共鳴状態の影響はほとんどないことが解析の結果分かった。電子からのイオン化に関しては、軌道をさらに非結合性軌道か否かで分類するより、ベンゼンの対応する軌道の違い ($3e_{2g}$ or $3e_{1u}$) で異方性因子のエネルギー依存性が決定されることが分かった。よって、azabenzene の窒素原子が光電子角度分布に与える影響は比較的小さいといえる。

ピリミジンの水素を一部酸素で置換したものが Uracil 塩基である。図(右)は HF/4-31G 計算で得られた HOMO 軌道からの、光電子異方性パラメーターである。低エネルギー側では共鳴状態の影響を受けて、激しく振動している。K.E.=7eV 以上では急激に増加し、軌道に特徴的な振る舞いを示すことがわかった。その他の、塩基 (アデニン、チミン、シトシン、グアニン) についても議論する。



¹ Piancastelli M N, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4235 (1983),

² Dill D and Dehmer J L, *J. Chem Phys.* **61**, 692 (1974)

³ Thiel W, *Chem. Phys.* **77** 105(1983)