

1P058

アデニンの電子励起状態に対する溶媒効果についての理論的研究

(京大院理) 山崎祥平、加藤重樹

【序】

DNA または RNA の塩基であるアデニン、シトシン、グアニン、チミン、ウラシルはいずれも紫外光に対して非常に安定であることが知られている。つまり、これらの分子は光励起されても解離や異性化といった反応を起こすことはなく、ピコ秒あるいはサブピコ秒という非常に短い時間スケールで元の基底状態に戻る。これは基底状態と励起状態との間の円錐交差 (conical intersection) を通る無輻射遷移が起こるためであることが最近の理論研究により分かっている。アデニンについても既にいくつものグループが基底状態と励起状態 ($^1\pi\pi^*$ 、 $^1n\pi^*$)、あるいは励起状態同士の (気相中での) 円錐交差を見出しており、また複数の緩和経路の存在を指摘している [1-4]。

さらに、DNA/RNA 塩基の励起状態寿命は一般に溶液中の方が気相中よりも短くなることが実験から示されている。アデニン (9H-アデニン、図 1) の場合、気相中での寿命が約 1 ps であるのに対し、水溶液中での寿命は 0.2 ps、アセトニトリル溶液中での寿命は 0.4 ps 程度になる。この寿命変化の原因は未だ解明されておらず、理論計算による検討が必要不可欠である。しかし、そのためには溶媒の自由度が無数に存在する溶液中での分子の電子状態、特に円錐交差を取り扱わなければならない、溶媒分子をあらわに扱う方法ではこれは困難となる。

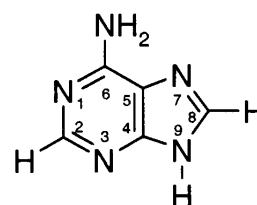


図 1: 9H-アデニン。

最近我々は、非平衡溶媒和における自由エネルギーを線形応答理論に基づいて導出し [“linear-response free energy” (LRFE) と名付けた]、これを用いることによる溶液内分子の円錐交差の探索法を提案した [5]。LRFE では、溶媒の自由度を少数の集団的な座標で表せる上に、分子性液体の積分方程式 (RISM 方程式) を用いることで、溶媒の分子性が計算結果に反映される。

本研究ではこの LRFE を使い、水溶液中及びアセトニトリル溶液中において、9H-アデニン分子の基底状態及び $^1\pi\pi^*$ 、 $^1n\pi^*$ 状態のエネルギー最小点、そしてこれらの状態間の交差を構造最適化によって求め、気相中の結果と比較した。それらの結果から、アデニンの励起状態寿命に対して溶媒和が及ぼす影響について考察したい。

【方法】

LRFE は、一個の溶質分子 (アデニン) と無数の溶媒分子 (水またはアセトニトリル) からなる系の自由エネルギーを溶質分子の核座標及び溶媒が溶質分子のサイトに対して作るポテンシャルの関数として表したもので、後者については二次の関数になっている [5]。二次の項を求めるために、溶媒ポテンシャルの揺らぎ (共分散) を RISM-SCF 法で解析的に計算する。

気相中のエネルギー計算及び溶液中の LRFE 計算による構造最適化において、アデニン分子の電子状態は state-averaged (SA) CASSCF 法によって求めた。基底関数には DZP を用いた。動的電子相関の効果を取り込むために、SA-CASSCF の構造最適化で得られた点において MRMP による再計算を行った。一般に、円錐交差でこの計算を行うと電子相関の大きさの違いによって 2 状態のエネルギー準位が互いに離れてしまう。そこで、再び交差するような溶質分子の構造を

MRMP レベルでのエネルギー差と SA-CASSCF レベルでのエネルギー微分から見積もり、その構造においても一度 MRMP 計算を実行した。

【結果】

ここでは、いくつか存在するアデニンの緩和経路のうち、 ${}^1\pi\pi^*$ (1L_a) 状態に励起された後、他の状態に移ることなく基底状態 (S_0) との円錐交差に直接向かうものに関連する結果について簡単に述べる (図 2)。

まず、フランク・コンドン領域では 2 つの ${}^1\pi\pi^*$ 状態 (1L_a , 1L_b) と 1 つの ${}^1n\pi^*$ 状態が約 5 eV の領域で近接している。この 3 つの中で S_0 からの遷移についての振動子強度が最も大きいのは 1L_a 状態である。また、分子が平面構造 (C_s 対称) をとるとき、 S_0 から 1L_a への励起エネルギーが溶媒和による red shift を示した。これは実験の吸収スペクトルで見られる傾向と一致する。

次に、 1L_a のエネルギー最小点は C_s 対称の制限下でのみ見つけることができた。この点において、 S_0 への遷移についての振動子強度は他の励起状態 (1L_b , ${}^1n\pi^*$) の最小点でのものよりずっと大きくなり、また水溶液中での S_0 とのエネルギー差は実験の蛍光スペクトルから見積もられるものと近い値を示した。

この最小点で 1L_a は S_1 にならず (溶液中では S_2)、基底状態との交差に達する前に S_1 である 1L_b 状態と交差する。この交差 (L_a/L_b) についても、分子が平面構造をとるときに溶媒和による ${}^1\pi\pi^*$ のエネルギー低下の度合いがより大きくなった。また、基底状態との交差 (S_0/L_a) については、溶媒和による構造やエネルギーの変化は特に見られなかった。

以上のように、 1L_a 状態から円錐交差に直接向かう経路において、アデニン分子が平面構造をとるときに溶媒和の影響が大きくなることが分かった。当日は他の経路、つまり 1L_b 状態や ${}^1n\pi^*$ 状態を経由するものについても議論する予定である。

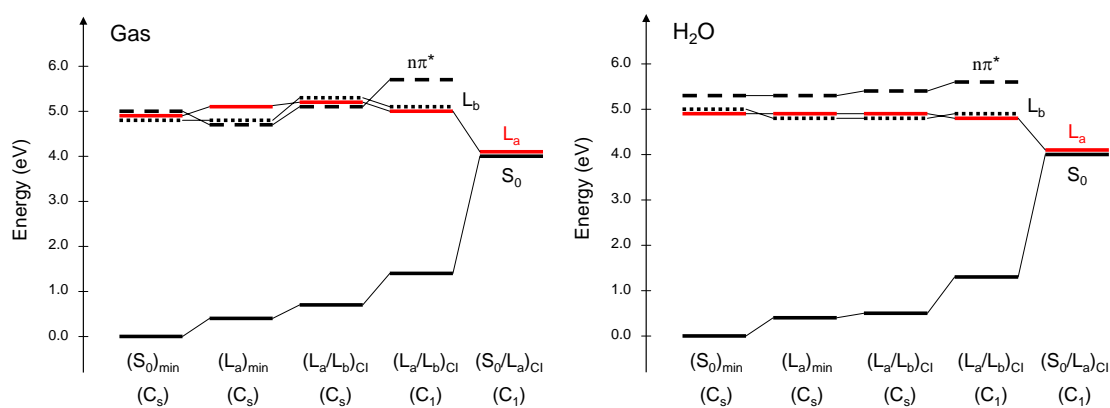


図 2: 気相中および水溶液中におけるアデニンのエネルギー変化 (MRMP で求めたもの)。

【参考文献】

- [1] S. Perun, A. L. Sobolewski, and W. Domcke, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6257 (2005).
- [2] H. Chen and S. Li, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8443 (2005).
- [3] L. Blancafort, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 210 (2006).
- [4] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, and A. C. Borin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 8691 (2006).
- [5] S. Yamazaki and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **123**, 114510 (2005).