

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550029

研究課題名(和文) 分子内及び分子間エネルギー移動を起源とする光機能発現の理論的解明

研究課題名(英文) Theoretical Study of Intra- and Intermolecular Energy Transfer and Optical Functionality Processes

研究代表者

石田 干城 (ISHIDA, Tateki)

分子科学研究所・理論・計算分子科学研究領域・助教

研究者番号：10421950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題の研究代表者は分子間及び分子内でのエネルギー移動過程の問題について、分子内エネルギー移動速度に関する研究と、分子間のエネルギー移動における分子間相互作用の効果に関する研究を並行して行った。特に光励起後の分子間のエネルギー緩和過程の研究に関連した解析手法を一部応用し、イオン液体中でのイオン間相互作用とエネルギー移動と緩和についての研究を行った。具体的にはイオン液体中でのエネルギー移動・散逸の分子動力学シミュレーションによる研究を遂行した。研究結果より特にイオン間相互作用の違いがエネルギー散逸に関係する緩和過程に大きく影響すること、分子の集団的な運動の情報が得られることを見出した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a procedure for tracking the time-dependent evolution of the electronic structure of a solute molecule in solution, coupling an electronic structure theory with solvent motion. Also, we have extended this prescription for studying electron energy transfer processes in the excited state in solution. It is revealed that the coupling between solvation dynamics and a fast intramolecular electron energy transfer is likely to play an important role in the emergence of photoinduced unique functionalities in biochemical and metal complex systems. We focus on the study of the dynamical properties on ionic liquids (ILs) with molecular dynamics simulation. It has been found out that ILs indicate unique collective dynamics and distinctive ionic dynamics. We have studied interesting dynamical heterogeneity in ILs at room temperature. Also, we have investigated spatial heterogeneity.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：理論化学 生体分子 金属錯体

1. 研究開始当初の背景

近年、共鳴エネルギー移動(RET: resonance energy transfer)を利用することで金属錯体分子や生体分子内でのエネルギー移動過程を観測する分光法の発展により、そのエネルギー移動過程の分子レベルでの詳細な解析の重要性が高まりつつある。一般に分子間(セグメント間)相互作用項はクーロンカップリングと(電子)交換相互作用項の和として表されるが、この見積りを直接電子状態計算により行うには困難が伴う。また溶質分子の電子状態を考慮して溶液内エネルギー移動過程を考察する研究例は少なく、実験データの分子レベルでの解釈には溶質周りの溶媒分布をあらわに考慮して求めた溶質分子の波動関数と交換相互作用項までを含めた分子間(セグメント間)相互作用項の解析が必要となる。まさにこの効果こそが溶液中での分子内エネルギー移動の重要な因子となるクーロンカップリングと交換相互作用項に大きく影響すると考えられる。

加えて、励起後の溶媒の応答過程はエネルギー移動過程に比べて十分に速いものと仮定することが通常よく行われてきているが、これは溶媒の緩和過程とエネルギー移動過程とのコヒーレンスは記述できないことを意味する。しかし、近年の超高速分光法によるRETの観測から、例えば光合成系内での数十から数百フェムト秒の溶媒緩和過程とのコヒーレンスが指摘されてきており、理論的取り扱いもこれに対応したものが必要となってきた。本研究代表者は溶液内の溶質分子電子状態の時間依存緩和過程とそれに伴う溶媒分布の時間変化に着目し、理論的研究と方法論の提案を行ってきたおり、これらの成果を発展させて溶液中での光励起後の溶質の電子状態変化を捉えることで溶質分子内エネルギー移動過程と溶媒緩和過程の相関を研究する点は内外の他の研究では考慮されてこなかった重要な点である。その意味でも研究の意義は大

きいと考えられ、これらの考察が本研究の着想の端緒となっている。

2. 研究の目的

近年の分光法の発展により様々な系でのエネルギー移動過程の観測が可能となり、分子レベルでの詳細な解析が求められてきている。全体構想としてエネルギー移動過程に起因する光機能の分子レベルでの理解をめざし、より広範で汎用性のある解析・物質(物性)予測への展開を目的とする。

具体的な研究計画として、(1)溶液内での分子内及び分子間エネルギー移動過程を記述する理論的方法の確立、(2)エネルギー移動によるタンパク質分子の機能発現プロセスと光合成反応過程の解明、(3)金属錯体中の光増感エネルギー移動過程の追跡への応用、の3つである。

3. 研究の方法

研究計画項目の(1)溶液内での分子内及び分子間エネルギー移動過程を記述する理論的方法の確立、(2)エネルギー移動によるタンパク質分子の機能発現プロセスと光合成反応過程の解明、の2点についてはプローブ分子内におけるドナーとアクセプター部位間の相互作用項を電子状態計算により直接求めるため、励起状態計算の効率を考慮し、時間依存密度汎関数法を用いる。この際、溶質分子内の各原子サイトの周辺の溶媒分布は積分方程式をもとにして求め、静電ポテンシャルの表式にして時間依存密度汎関数法に組み込めるように理論を拡張する。これにより、プローブ分子内のドナー・アクセプター部位間の相互作用項を交換相互作用項まで含めた上で近似を使わず見積もる。

加えて、研究計画項目の(3)については配位子励起による光増感エネルギー移動における始めの段階で起こると予想される励起配位子中での項間交差の過程を考慮できるように方法論をさらに拡張する。具体的に

はスピン-軌道相互作用を考慮して電子状態の変化が追跡可能になるように溶媒効果も含めた形式で時間依存密度汎関数法に組み込み、方法論を拡張することを目標とする。

4. 研究成果

本研究課題の研究代表者は分子間及び分子内でのエネルギーの移動過程の問題に対して、生体分子内でのエネルギーの移動速度に関する研究と、分子間のエネルギー移動における分子間相互作用の効果に関する研究を並行して行った。これらはこれまでの研究計画の遂行中にエネルギー移動過程を光以外でも制御するような系として分子間相互作用の効果が顕著に表れるイオン性液体中でのエネルギー移動過程に関する研究が本研究課題の遂行にも極めて有効であることを見出したためである。具体的には分子内エネルギー移動過程については移動速度への溶媒効果の検討のための方法論の開発、分子間のエネルギー移動については特に分子間相互作用の効果が期待されるイオン間相互作用下でのイオン液体中でのエネルギー移動・散逸の分子動力学シミュレーションによる研究を遂行した。これらの研究結果より、分子内エネルギー移動過程をシミュレーションの方法と組み合わせる形で計算を実行することが可能であることを見出し、さらに方法論として発展させてきているところである。また分子間のエネルギー移動・散逸に関する研究については、特にイオン液体のイオンの価数の違いによるイオン間相互作用の違いがエネルギー散逸に関係する緩和過程に大きく影響することをシミュレーションにより見出した。加えて動的不均一性との関連性についても研究を行い、静的な情報である構造因子との関係性から(イオン)分子の集団的な運動の情報が得られることを見出した。これらの成果は学術論文として発表された。さらにこれらの研究成果より、分子内

エネルギー移動過程をシミュレーションの方法と組み合わせる形で計算を実行することが可能であることを見出し、さらに方法論として発展させることが可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

1 Tateki Ishida, Hideaki Shirora, "Dicationic versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity", *Journal of Physical Chemistry B*, vol.117, No.4, 2013, pp.1136-1150, 査読有.
DOI: 10.1021/jp3110425

2 Tateki Ishida, "Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.357, 2011, pp.454-462, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.086

3 Hideaki Shirora, Tateki Ishida, "Microscopic Aspects in Dicationic Ionic Liquids through the Low-Frequency Spectra by Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, vol.115, No.37, 2011, pp.10860-10870, 査読有.
DOI: 10.1021/jp206266e

4 Hiroki Fukazawa, Tateki Ishida, Hideaki Shirora, "Ultrafast Dynamics in 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids: A Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopic Study", *Journal of Physical Chemistry B*, vol.115, No.16, 2011, pp.4621-4631, 査読有.
DOI: 10.1021/jp200370f

[学会発表](計 4 件)

1 石田 干城、"イオン液体中のイオン間

ダイナミクスと空間的及び動的不均一性に関する理論的研究”、第7回分子科学討論会、2013年9月24日～9月27日、京都テルサ（京都府民総合交流プラザ）

2 Tateki Ishida, “Molecular Dynamics Study of The Dynamical Properties on Ionic Liquids”, 7th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, 2013年7月21日～7月26日、Barcelona, Catalonia(Spain)

3 石田 干城、“イオン液体中のイオン間ダイナミクスと動的不均一性に関する理論的研究”、第6回分子科学討論会、2012年9月18日～9月21日、東京大学

4 Tateki Ishida, “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, Mini Discussion Meeting on Dynamics & Relaxations in Complex Systems, 2012年3月3日～3月3日、千葉大学

〔図書〕(計 2 件)

1 Tateki Ishida, “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, in Ionic Liquids - New Aspects for the Future; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2013, pp. 3-29.

2 Tateki Ishida, “The Unique Physical and Chemical Properties of Ionic Liquids through Interionic Interactions: Theoretical Investigation with Molecular Dynamics Simulations”, in Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and

Hazards; Mun, J. and Sim, H., Eds.; Nova Science Publishers Inc, Hauppauge, NY, 2012, pp. 395-417.

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.ims.ac.jp/person/tishida.htm>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
石田 干城 (ISHIDA, Tateki)
分子科学研究所・理論・計算分子科学研究
領域・助教
研究者番号：10421950