

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810004

研究課題名(和文) 励起エネルギー移動理論の大規模化の実現と生体分子への応用

研究課題名(英文) The development of accurate and efficient methods for electronic coupling in excitation energy transfer and its application to biomolecules

研究代表者

藤本 和宏 (Fujimoto, Kazuhiro)

神戸大学・大学院システム情報学研究科・講師

研究者番号：00511255

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：(1)高精度電子的カップリング計算法であるTDFI法の拡張を行い、大規模な系への適用を可能にした。本手法を2種類(赤色・黄色)のテトラセン誘導体の分子結晶へ適用したところ、これらの吸収波長の違いは分子間における軌道相互作用の違いに起因することが明らかになった。(2)電子的カップリングの新たな計算手法であるTrESP-CDQ法を開発した。本手法はTDFI法と比べて低い計算コストでありながら、TDFI法と同レベルの精度で電子的カップリングを計算することを可能にした。

研究成果の概要(英文)：1. An extension of the TDFI method to large systems was performed, and it was applied to two types of solid-state tetracenes, red (BUR) and yellow (BUY) solids. The difference in absorption spectra between BUR and BUY resulted from intermolecular orbital interactions. 2. A TrESP-CDQ method for electronic coupling calculations was developed. This method successfully reduced the computational costs, compared with the TDFI method, while the accuracy of TrESP-CDQ was similar to that of TDFI.

研究分野：量子化学

キーワード：物理化学 励起状態

1. 研究開始当初の背景

励起エネルギー移動(EET)は分子ペアや分子集合体において観測される現象であり(図1)その特性は光の関わる生体内反応において広く用いられている。最も広く知られた現象は植物の光合成である。EETに関する理論研究の歴史は古く、1948年にフェルスター理論が発表されて以降、数多くの研究がなされてきた。しかしながら、それらの研究の大多数はフェルスター理論が適用可能な系のみを扱ったものであった。フェルスター理論ではEET速度定数の算出に必要な電子的カップリングを求める際、双極子・双極子(DD)近似を使用するのだが、この近似はドナー分子とアクセプター分子間の距離がそれらの分子サイズと比べて大きい場合にしか適用できない問題を含んでいる。したがって、分子間距離が近い系に対するEET(近距離EET)の理論研究は、ほぼ手つかずの状態になっていた。実験で新規のEET現象が発見されても、計算手法の制約のためにEETの理論的研究が行えないというのは大きな問題だと言える。

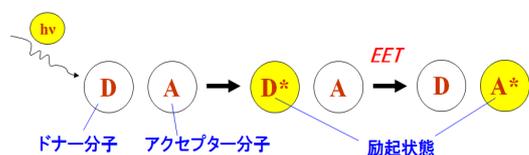


図1. 励起エネルギー移動(EET)の概念図。

この問題に対し、私はTDFI法という電子遷移密度の相互作用に基づいた電子的カップリング(光励起・脱励起に関わる電子の相互作用)の計算手法を考案してきた。そして、TDFI法は従来法であるDD近似と比較して計算精度を劇的に向上させることを示してきた。これまでに、キサントロドプシンにおけるEETやエキシトン結合型CDスペクトルに対してTDFI法を適用した結果、電子的カップリングの実験値を高精度に再現することに成功してきた。

2. 研究の目的

これまでに私が行ってきた研究を更に発展させることを本研究の目的とした。

環境効果を取り込んだTDFI法の開発

タンパク質場や結晶場、溶媒といった「環境」の効果を検討した形へTDFI法を拡張することを目指した。多層QM/MM法やPCM法とTDFI法を組み合わせることで、実在系へ適用可能なEETの理論へ発展させたいと考えた。

TDFI法の大規模系への適用

こうして開発したTDFI法を生体高分子のような大規模な系に適用することを目指した。TDFI法には、エネルギー分割解析を行えるという利点がある。そこで、従来法では

解析が困難とされる近距離EETに対してTDFI法を適用することで、その分子機構の本質へ迫りたいと考えた。

3. 研究の方法

本研究では、TDFI法やQM/MM法(タンパク質場や結晶場などの環境を記述する方法)といった計算科学的手法の開発、およびそれらの適用が行われた。

環境の効果を取り込んだTDFI法とTDFI法を組み合わせることを試みた。従来の電子的カップリングの計算は気相中での分子に対してしか適用されることがなかったため、本手法の開発によってタンパク質場や結晶場の影響を取り込むことを試みた。

テトラセン誘導体で構成される2種類の分子結晶に対してTDFI法を適用し、クリスタロクロミーの機構を解明することを試みた。

電子的カップリング計算の従来法としては、DD近似以外にTrESP法と呼ばれるものが知られている。TrESP法はTDFI法ほどの精度は得られないが、計算コストに関してはTDFI法よりも少ないという利点がある。そこでTDFI法の精度に匹敵するようなTrESP法の開発を試みた。

4. 研究成果

TDFI法の拡張およびテトラセン分子結晶への適用

TDFI法とQM/MM法を組み合わせることで環境の影響を取り込んだ電子的カップリング計算を可能にした。さらに、TDFI法をハミルトニアン行列の行列要素の計算に使用することで、大規模系に対する励起状態計算を可能とした。この手法をテトラセン誘導体の分子結晶へ適用した(図2)。

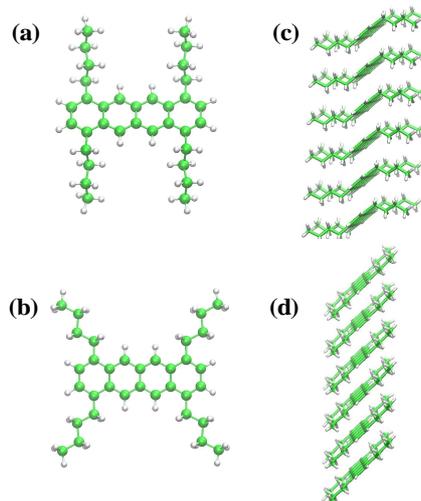


図2. (a) BUR単量体, (b) BUY単量体, (c) BUR六量体, (d) BUY六量体

ブチル基を有したテトラセン誘導体の分子結晶は2種類の吸収波長(赤色: BURと黄色: BUY)を示すことが知られている。この現象は結晶中における分子のパッキング様

式の違いに起因することが分かっており、クリスタロクロミーと呼ばれている。TDFI法を用いた励起状態計算の結果、実験の吸収スペクトルを精度よく再現することに成功した(図3)。

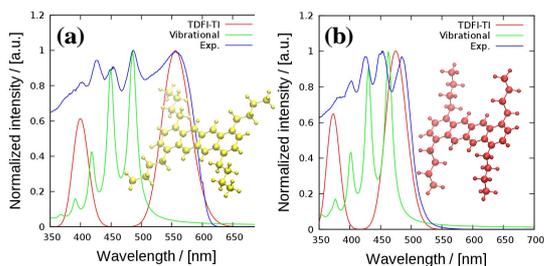


図3. 2種類のテトラセン結晶の吸収スペクトル。(a) BUR, (b) BUY

この結果に基づいて2種類のテトラセン結晶におけるクリスタロクロミーの機構を探った。TDFI法の使用による電子的カップリングの分割解析の結果から、BURとBUYの吸収波長の違いは単量体の捻じれの違いよりも分子間軌道相互作用の寄与が大きいことが分かった。BURの場合、軌道相互作用が6量体まで影響するのに対して、BUYの場合はその影響は2量体ですらほとんど確認されなかった。したがって、BURとBUYの吸収波長の違いで最も大きな寄与は多量体間に働く軌道相互作用であることが分かった(図4)。さらに、この多量体効果は分子間の分子軌道の位相が揃った状態(Face-to-Face型)で顕著になることを明らかにした。

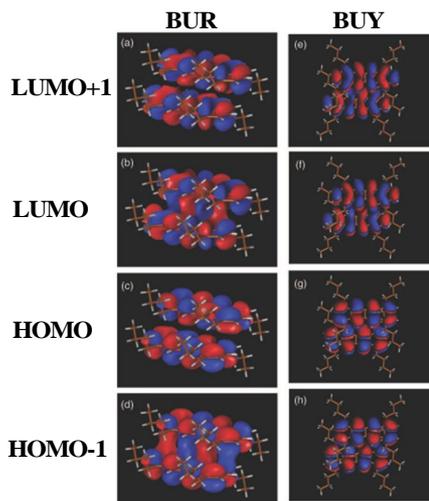


図4. 分子軌道の比較. BURは結合性・反結合性があるのが分かる.

これまでにクリスタロクロミーに関する理論研究の報告は数少なくその機構に関しては謎が多かったが、本研究によって結晶中における分子多量体の電子状態の変化に関してはかなり理解が深まったと考えられる。また、本研究のように実験値の定量的な再現に基づいた解析は今後の分子結晶のデザインに活かされると考えられる。

TrESP法の拡張による新たな電子的カップリング計算法の開発

電子的カップリングの簡便な計算手法としてTrESP法が知られている。この手法はDD近似と比べると精度が高いが、TDFI法ほどの精度を得ることはできない。その理由としては次の2つが考えられる。1つ目に、TrESP法では遷移電荷の相互作用によって電子的カップリングを記述するため、双極子や四重極子といった高次の項の相互作用を含んでいないことが挙げられる。2つ目に、分子間の相互作用に関するセルフコンシステントな満たしていない点が挙げられる。そこで、本研究ではTrESP法に関するこれら2つの問題点を改善することで、TDFI法と同レベルの精度を出せるTrESP法の開発を行った。1つ目の問題に対し、四重極子までの相互作用を含めることにした。ここで、遷移電荷や双極子、四重極子の算出はラグランジュ未定乗数法によって行った。2つ目の問題に対しては、我々が以前考案したDFI法を利用することで解決した。こうして開発した電子的カップリングの新たな計算手法(TrESP-CDQ法)をメタン2量体やエチレン2量体に適用した。その結果、TrESP-CDQ法で求めた電子的カップリング値はTDFI法による値と同レベルの精度であることが示された。さらに、遷移しにくい励起状態(禁制遷移のようなもの)に対してもTrESP-CDQは精度よく電子的カップリングを計算することができた(図5)。このような広範囲への適用は従来のTrESPでは不可能であった。本研究で開発したTrESP-CDQ法は古典力学的に電子的カップリングを求めるため、量子力学的な算出をするTDFI法と比べて計算コストが少なくすむ。少ない計算コストでありながらTDFI法並みの計算精度を得ることができるTrESP-CDQ法は、大規模系の電子的カップリングの算出に大いに役立つと期待される。今後、様々な場面で本手法が利用されることになるであろう。

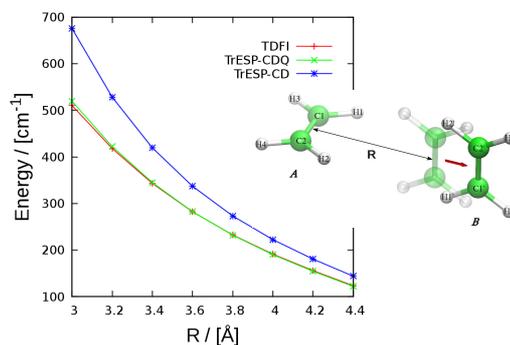


図5. 電子的カップリングの値の比較. TrESP-CDQ法による値はTDFI法と同レベルの精度を示す.

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)

Chitoshi Kitamura, Sining Li, Munenori Takehara, Yoshinori Inoue, Katsuhiko Ono, Takeshi Kawase, and Kazuhiro J. Fujimoto, Solid-State Optical Properties and Crystal Structure of 1,4-Dipropoxy-9,10-anthraquinone Polymorphs, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 査読有, Vol.88, 2015, pp.713-715
DOI: 10.1246/bcsj.20140406

Hiroataka Kondo, Kazuhiro J. Fujimoto, Shigenori Tanaka, Hiroyuki Deki, and Takashi Nakamura, Theoretical prediction and experimental verification on enantioselectivity of haloacid dehalogenase L-DEX YL with chloropropionate, Chemical Physics Letters, 査読有, Vol.623, 2015, pp.101-107.
DOI: 10.1016/j.cplett.2015.01.053

Kazuhiro J. Fujimoto, Electronic coupling calculations with transition charges, dipoles, and quadrupoles derived from electrostatic potential fitting, The Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 141, 2014, pp.214105.
DOI: 10.1063/1.4902758

Kazuhiro J. Fujimoto and Chitoshi Kitamura, A theoretical study of crystallochromy: Spectral tuning of solid-state tetracenes, The Journal of Chemical Physics, 査読有, Vol. 139, 2013, pp.084511
DOI: 10.1063/1.4819133

〔学会発表〕(計6件)

Kazuhiro J. Fujimoto, Mechanism of crystallochromy in solid-state tetracenes, The 2nd International Symposium for Young Chemists on Stimuli-Responsive Chemical Species for Creation of Functional Molecules, 2014.12.9、大阪大学(大阪府)

藤本 和宏、遷移密度フラグメント相互作用を用いた分散力計算、第8回分子科学討論会、2014.9.22、広島大学(広島県)

藤本 和宏、分子集積により出現する新たな光物性、新学術領域「柔らかな分子系」第5回ワークショップ~柔よく光を制す(柔らかな分子系の光機能)~、2014.9.20、アステールプラザ(広島県)

藤本 和宏、タンパク質中における色素の配置と電子状態の関係、大阪大学蛋白質研究所セミナー「蛋白質の機能デザインに向けた実験と理論のインタープレー」、2014.1.24、大阪大学(大阪府)

Kazuhiro J. Fujimoto, Transition Density Fragment Interaction Combined with Transfer Integral Approach for Excitation Energy Transfer via Charge Transfer States, 5th JCS International Symposium on Theoretical Chemistry, 2013.12.3、東大寺総合文化センター(奈良県)

藤本 和宏、電荷移動状態を経由した励起エネルギー移動理論の開発と応用、第7回分子科学討論会、2013.9.26、京都テルサ(京都府)

〔図書〕(計0件)

〔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:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
http://www.lib.kobe-u.ac.jp/infolib/meta_pub/G0000003kernel_90001854

http://www.lib.kobe-u.ac.jp/infolib/meta_pub/G0000003kernel_90002665

6. 研究組織

(1) 研究代表者
藤本 和宏 (FUJIMOTO, Kazuhiro)
神戸大学・大学院システム情報学研究所・講師
研究者番号: 00511255

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：