

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26410026

研究課題名(和文) 分子システムを対象とした電子励起状態理論の開発と光合成系の電子メカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of electronic excited-state theory for molecular systems: aimed to the mechanism of photosynthesis

研究代表者

福田 良一 (Fukuda, Ryoichi)

京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授

研究者番号：40397592

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：大規模な分子システムの電子励起状態を精度良く記述できる電子状態理論と、そのような電子状態を解析する理論を開発した。この理論開発により、光励起、吸光、蛍光、蛍光消光、イオン化、電荷分離、光ラジカル解離、励起状態プロトン移動といった、複雑で多様な電子励起状態における化学プロセスを、分子間相互作用や溶媒効果などを考慮した上で、理論的に精度良く記述できるようになった。この方法を、最先端の機能性色素に関する実験研究結果の解析や電子メカニズムの解明に用い、新しい光化学の構築や機能性色素の実用化に向けた研究を行った。また、より簡便な計算手法である密度汎関数法との比較検討を行い、その妥当性と限界を示した。

研究成果の概要(英文)：A fundamental electronic structure theory has been developed for a proper and accurate description of the electronic excited states of large molecular systems based on the wavefunction theory. Also, an analyzing method has been proposed for complicated electronic-excited states in large molecular systems. The theory can be applied for studying excitations, photo-absorption and fluorescence, fluorescence quenching, photoionization, charge-separation, radical dissociations, excited-state proton-transfer, and so on. The solvent effects and intermolecular interactions can be incorporated into the theory. The theory and computational method have been applied for the analyses of state-of-the-art experimental studies on designing new functional dyes. We have performed the comparison between our wavefunction theory and the conventional density functional theory to investigate the validity and limitation of the density functional theory computations for chemical processes in excited states.

研究分野：量子計算化学

キーワード：量子化学 計算化学 励起状態 機能性色素 光合成 光化学反応

1. 研究開始当初の背景

植物の光合成系や有機太陽電池、プローブ色素や光感受性薬剤などにおいて、分子が機能を発揮する機構を知るには、分子システムにおける集団的性質を解明する必要がある。そのための理論においては、電子励起状態における分子間相互作用の詳細な記述が不可欠である。しかし、励起二量体(エキシマ)を作ったり、分子間で電荷移動を伴ったりするような、分子間に強い相互作用がある場合、摂動論的な手法は適用できず、大規模な分子システムをそのまま計算できる手法が必要である。しかし、そのような理論手法は限られ、我々が開発してきた SAC-CI 法は、大きさに対して無矛盾な励起状態理論であり、研究開始時点で、比較的大きな系の計算に成果を上げてきた。そこで、SAC-CI 法を基に、巨大超分子の電子励起状態のための詳細で効率的な計算法を確立させるべく研究を展開した。

2. 研究の目的

本研究では、「巨大超分子の電子励起状態のための詳細で効率的な計算法を確立させる」事を目的とし、そのような方法を用いて、様々な環境下にあり、多様な電子状態の遷移を伴う化学現象の記述と解明を行う。また、そのような電子状態の遷移を化学的直感に即して記述・解析する手法の開発を行う。また、研究の進捗に伴い、実験グループや別の理論グループとの共同研究が進んだため、実験結果や異なる理論計算との比較検討を行い、我々の方法論の改善に役立てる事とした。

3. 研究の方法

電子励起状態を Direct Symmetry-Adapted Cluster (SAC) /SAC-Configuration interaction (CI)法により記述した。SAC/SAC-CI 法はクラスター展開法に基づく波動関数ベースの電子状態理論であり、系の大きさについて無矛盾な方法である。これは、計算精度が系の大きさに依らず一定に保たれる事を保証し、分子集合体などを対象とする場合、不可欠な要求である。SAC 基底状態のエネルギーは extensive property (示量性)を、SAC-CI 励起エネルギーについては intensive property (示強性)を満たすため、分子集合体の記述に適切である。また、局在化軌道など多様な軌道による記述が可能であり、クラスター演算子や励起演算子の選択的な切り捨てが可能であるため、目的に合わせた柔軟な計算設計が可能である。また、溶媒効果などの周辺環境の効果を簡便に考慮するための方法である PCM (polarizable continuum model)を SAC-CI と統合し、励起状態における溶媒効果を取り込んだ計算を行った。さらに、Direct SAC-CI energy gradient 法と PCM SAC-CI energy gradient 法を用い、電子励起に伴う構造緩和の効果や、光化学反応に関する研究を行った。電子励起における構造緩和は、電子移動や光

電変換などの効率を議論する際に重要である。光化学反応を解析する事で、色素の寿命や副反応を議論できる。さらに、基底状態と励起状態の電子密度分布の差(差電子密度解析)に基づいた、励起状態の特性評価を行った。そして、実験グループが新規に合成した色素の光物性を理論計算から解析した。さらに、より簡便な計算方法であり広く使われているが、精度の評価が難しい時間依存密度汎関数法(TDDFT)と SAC-CI 法の比較を行い、TDDFT の妥当性と限界を議論した。

4. 研究成果

(1) 大規模超分子計算のための SAC-CI 法の開発

SAC-CI 計算を大規模な分子系に適用するためには、計算精度を落とさずに、計算次元を削減する必要がある。そのため、波動関数を記述する励起演算子の次元を減らす事ができる摂動選択法に局在化軌道を合わせて用いる方法を開発した。この局在化軌道を用いた摂動選択による SAC-CI 法の計算効率、近似精度、大きさに対する無矛盾性に及ぼす影響を多様な分子系(ポルフィリン等のヘテロ多環分子、核酸塩基、アミノ酸、多環芳香族、有機金属、最大 1 億 1000 万次元の計算)を対象に検証した。局在化軌道と摂動選択の組み合わせで、大きさに対する無矛盾性を崩す事無く、計算コストを 10 分の 1 に減らすことに成功した。(図 1)

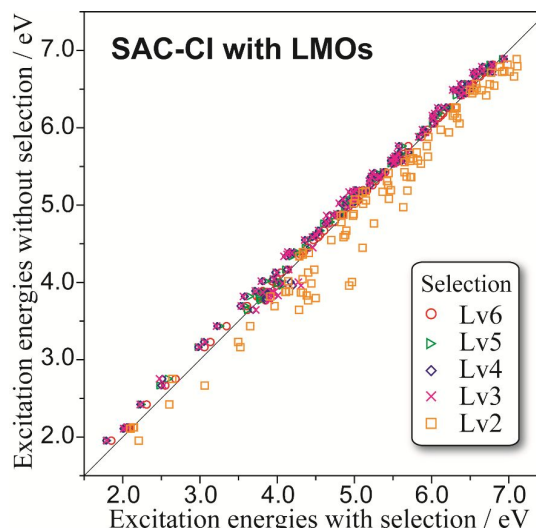


図 1. 局在化軌道 SAC-CI 法における、摂動選択の影響。選択をしても数値は対角線に近く、選択なしの値を定性的に再現しており、選択閾値を厳しくするほど、対角線に近づく

図 2 に示すように、オリゴアセン類の計算では、環の数や縮合の対称性を変えても、計算精度が一定に保たれる事が確認された。一連の核酸塩基やアミノ酸の計算でも、計算精度を維持したまま、系統的に計算量を削減できた。さらに、置換基効果による系統的な励起エネルギーのシフトも、正確に再現する事ができた。こうした、一連の数値計算の結果は、

局在化軌道 SAC-CI 法と摂動選択法により、計算次元を削減しても、SAC-CI 法の特徴である大きさに対する無矛盾性を維持することが可能である事を示している。このように、大規模系の計算が、大きさに対する無矛盾性を保ったまま、現実的な計算コストで可能であることが実証的に示された。局在化軌道 SAC-CI 法は、光合成系などの分子システムの多彩な励起状態化学を解明する手法となり得る。

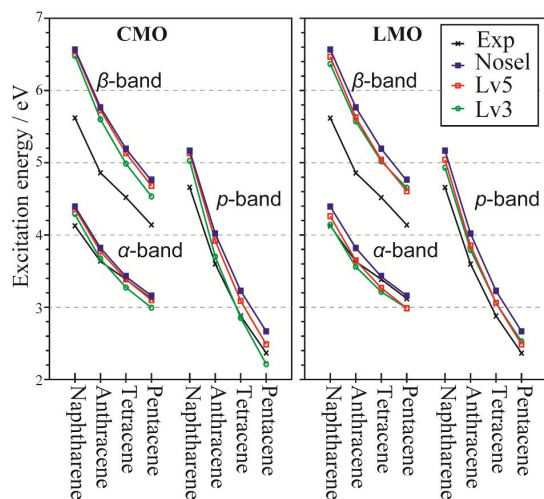


図2 . 局在化軌道(LMO) SAC-CI 法により、オリゴアセンの励起エネルギーを実験と比較して精度良く再現で、分子サイズを変えても、計算精度に影響は無かった

(2) 電子密度に基づいた軌道の選択に依存しない電子励起状態の解法の開発

電子励起は、一般に分子軌道間の電子遷移の描像を基に議論される。しかしながら、複雑な分子系では、1つの励起状態に対しても多数の軌道が関与する。また、本研究では、巨大分子系に局在化軌道を適用しているため、軌道エネルギー描像や、軌道の対称性が崩れてしまう。そこで、分子軌道によらずに電子励起を特徴づけるため、基底・励起状態間の差電子密度を用いた指標を開発した。特に電子移動励起の解析に適用して、その有用性を確かめた。

この方法では、電子移動距離を2つの電子密度の重心(barycenter)の距離を用いて定量的に評価する。

$$D_{CT} = |R_+ - R_-|$$

R_+ , R_- は、それぞれ、増加電子密度の重心と減少電子密度の重心である。

$$R_+ = \int d\mathbf{r} \rho_+(\mathbf{r}) \mathbf{r} / \int d\mathbf{r} \rho_+(\mathbf{r})$$

$$R_- = \int d\mathbf{r} \rho_-(\mathbf{r}) \mathbf{r} / \int d\mathbf{r} \rho_-(\mathbf{r})$$

そして ρ_+ , ρ_- は増加差電子密度と減少差電子密度である。

この方法を用いて、図3に示すような、2,2'-bithiophene 分子の電荷移動励起を解析した。この分子は電子供与基としてジメチルアミノ基を持ち、電子受容基としてニトロ基も

しくは、ジシアノビニル基が導入されている。オリゴチオフェンは導電性有機分子であり、有機 EL や有機薄膜太陽電池などの材料としても利用されている。

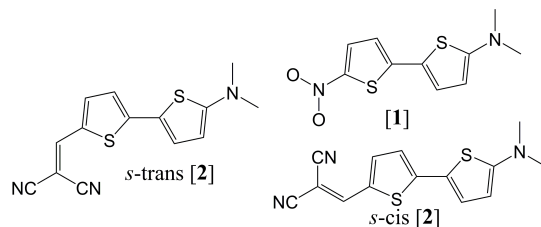
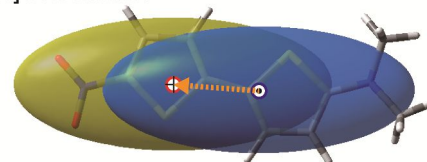


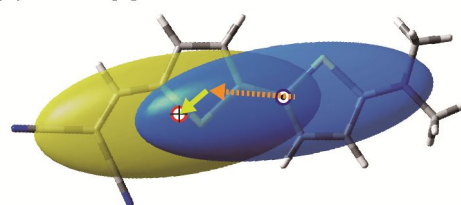
図3 . 電荷移動型 2,2'-bithiophene 分子

図4に SAC-CI 計算により求めた電子密度に基づいた 2,2'-bithiophene 分子の電荷移動励起を示す。この図では、電子密度変化を楕円で表現し、その重心を円記号で示している。基準分子[1]の電荷移動距離を破線ベクトルで表わし、分子[2]における置換基効果を実線ベクトルで表わした。

(a) [1] in *n*-hexane



(b) *s*-trans [2] in *n*-hexane



(c) *s*-cis [2] in *n*-hexane

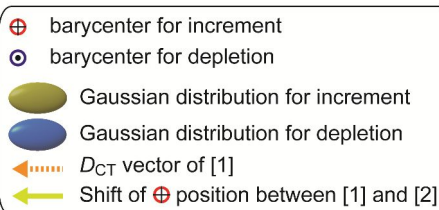
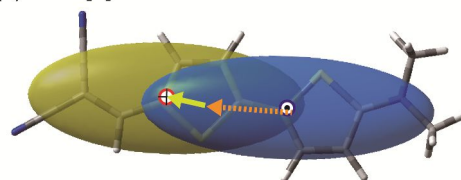


図4 . 2,2'-bithiophene 分子の電荷移動励起に伴う電子密度変化(楕円で表わす)と電荷移動距離 (D_{CT}) を図示したもので、置換基効果により楕円の重なりが変わり、電荷移動距離も変化している事が、定量的にも直感的にも理解できる

図4から、電荷移動が、2つのチオフェン部位の間で起こっている事が見て取れた。また、電子吸引性の高いジシアノビニル基が、増加電子密度の重心を大きくシフトさせ、電荷移

動距離の増大に寄与している事も定量的に評価できた。また、ここでは示していないが、電荷移動に対する溶媒効果も検討し、極性溶媒が電荷移動距離を大きく伸ばす事を、定量的に示した。大規模な分子システムにおける長距離の電子移動や、多段階の電荷変化は光合成系や有機太陽電池において、本質的な過程である。本研究の成果として、分子システムにおける電子励起や電荷移動を、定量的かつ直感的に理来、解析する手法を確立する事ができた。

(3) 励起状態における複雑な光化学反応過程の解析

一般に、励起状態においては多数のポテンシャルエネルギー面が交錯し、多様な化学が展開される。多くの有機分子では π 励起が強い強度を持つが、励起されて生じた π^* 状態は化学的な活性は低く、実際の機能を発現するには、電荷移動状態や σ^* 状態など化学的に活性な電子状態への遷移を伴うと考えられる。こうした過程を理論計算により、記述・解析することは、植物の光合成の効率の高さを考察したり、有機太陽電池の効率や寿命を検討したりする場合の基盤となる。本研究では、光化学的なラジカル生成反応と光イオン化が競合する系について SAC-CI 法による解析を行った。また、励起状態における分子内/分子間のプロトン移動反応に対しても研究を行った。

N-Hydroxypyridine-2(1H)-thione (N-HPT) は光化学的にヒドロキシルラジカルを生成する目的で幅広く用いられているが、中性条件の水溶液中では、ヒドロキシルラジカル生成につながる N-O 結合の開裂と、N-HPT の光イオン化が競合するため、N-HPT は特異的なヒドロキシルラジカル前駆体では無いことが指摘されている。競合反応の可能性は、N-HPT をラジカル前駆体として利用する場合に重要であるため、N-HPT とその脱プロトン体の励起状態とイオン化状態の挙動を SAC-CI 計算で詳細に検討した。可視・紫外吸光スペクトルの詳細な帰属を行い、観測されている負のソルバトクロミズムが硫黄原子とピリジン環との間の電荷移動励起に起因することを明らかにした。光化学的な N-O 結合開裂は最低エネルギーの $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態と $\pi \rightarrow \sigma^*$ 励起状態、及び $\pi \rightarrow \sigma^*$ 励起状態と基底状態との間の2回の円錐交差を経て進行する事が分かり、結果ラジカル解離に至る。

水溶液中で計算されたイオン化ポテンシャルは、N-HPT で 5.75 eV、脱プロトン化したアニオン種では 4.67 eV であった。つまり、N-HPT と溶媒水との間の電荷移動励起が、アニオン種では中性種に比べて著しく低いエネルギーで起こる事を示している。液体水の電子親和力に文献値をもちいると、N-HPT と溶媒水との間の電荷移動励起エネルギーは 3.45 eV と見積もられた。これは計算された $\pi \rightarrow \pi^*$ 断熱励起エネルギー 3.38 eV と非常に近

く、中性条件の水溶液中では、穏やかな光化学的条件下でも光イオン化が励起と競合する事を示している。こうした結果から、より高性能なラジカル前駆体を設計するためには、光イオン化も考慮する必要がある事を提言した。

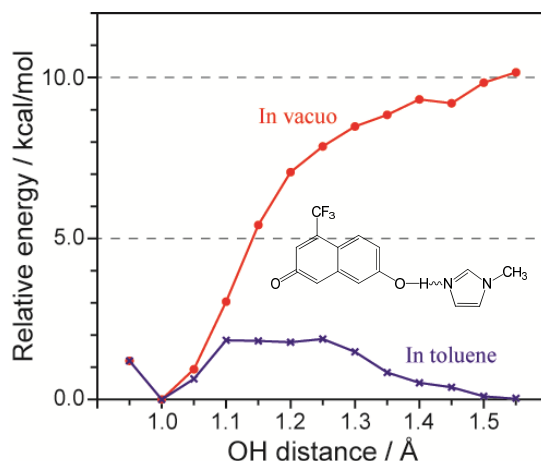


図5. SAC-CI により計算された、メチルイミダゾール-クマリン系の光励起プロトン移動反応エネルギープロファイル

励起状態での光誘起プロトン移動反応は、2重井戸型ポテンシャル面上の反応であり、励起状態の精緻なポテンシャル面の計算が要求される。また、電荷移動を伴うため溶媒効果が重要となる。典型的な例として、7-hydroxy-4-(trifluoromethyl)coumarin/1-methylimidazole の反応を取り上げた。SAC-CI の結果は、図5に示すように、トルエン中で反応障壁約 2 kcal/mol の2重井戸型ポテンシャルを得た。また、気相中では、プロトン移動は吸熱的であった。一方、TDDFT の結果は、非常に汎関数依存性が強く、B3LYP のような Hartree-Fock exchange の割合が低めの汎関数を用いると、比較的 SAC-CI に近い2重井戸型ポテンシャルが得られる事が分かった。これら研究成果から、分子システムの電子励起状態における電子/プロトン移動、ラジカル反応など多様な過程の研究が可能となった。

(4) 多彩な機能性色素の励起状態と光化学の解析：実験グループとのインタープレイ

SAC-CI 法による計算法が確立し、その有用性が示されるに伴い、実験グループとの共同が進んだ。実験であらたに合成・測定した機能性色素に対して、我々の計算方法を用いて電子励起状態の解析を行った。そして、実際の合成・測定研究グループから意見をもらう事で理論・計算法がさらに改良された。

図6に示すベンズイミダゾリウム色素は、置換基 X のデザインにより、置換フェニルとイミダゾリウム部位との間で電荷移動を示すと共に、 π 共役系は *para*-テルフェニル構造を取るため、それに起因する電気的な物性も期待される。新規合成された色素の電子状態と光物性を SAC-CI 法で解析した。電子供与性

のアルキルアミノ置換化合物 6 と電子吸引性のシアノ化合物 7 では吸発光波長の溶媒依存性に大きな違いが見られたが、これは、電子状態の性質による事が計算から明らかになった。これらの色素では、低エネルギー領域に ¹A 状態と ¹B 状態が存在する。6 では、¹A が電荷移動励起で ¹B が局所励起であったが、7 では共に電荷移動励起であった。電荷移動励起は溶媒効果が大きいいため、6 では極性溶媒中で ¹A と ¹B のエネルギー準位が逆転する。一方で、7 ではこのような準位の逆転は起こらない。この違いが、光物性の違いとして観測されている事を明らかにした。加えて、6 の para-テルフェニル構造部分は、特定の励起状態において、ピラジカル的な電子状態を取り得る事が計算結果から示唆され、より詳細な検討が必要であるが興味深い結果である。

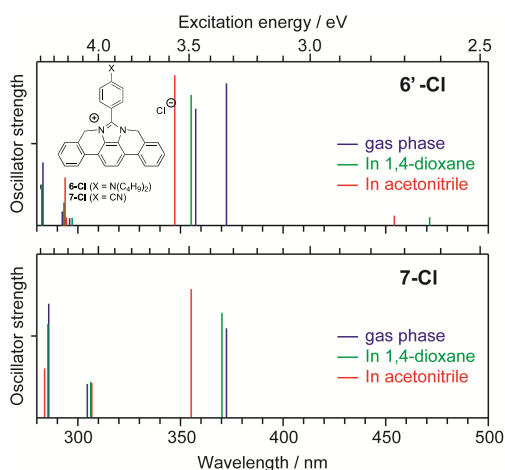


図6 . ベンズイミダゾリウム色素 (上図) の光吸収スペクトルを SAC-CI により計算し、その溶媒効果を解析した

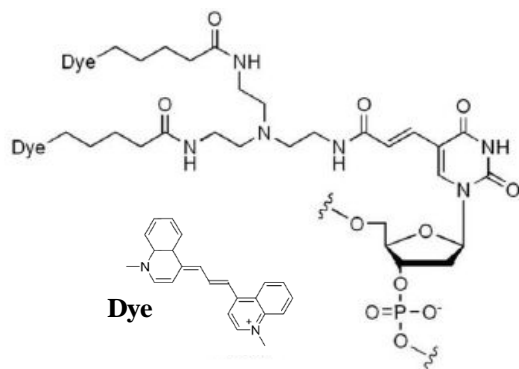


図7 .DNA ハイブリタイゼーションプローブの構造と色素の分子構造

図7 に示すシアニン系色素は、DNA 鎖に導入すると、一本鎖状態では蛍光を示さず、別の DNA 鎖とハイブリタイズさせ二重らせん構造を作ると蛍光を示すため、特定の塩基配列を認識して発光するプローブとしての応用が考えられている。これは、一本鎖状態では 2 つの色素が会合体を作っているため凝集起因消光により発光せず、二重らせん構造を作ると、会合が解消されて発光すると考えられているが、その詳細なメカニズムは不明で

あった。そこで、SAC-CI 計算により励起電子状態を解析した。

SAC-CI 計算によると、ハイブリタイズしていない色素は会合体として帰属することが妥当である事が示された。また、会合体では 2 つの色素の遷移双極子モーメントが打ち消し合うため、遷移強度が非常に弱くなり、蛍光が消滅する事が明らかになった。一方で会合状態が解消された単量体の色素は、近赤外領域で非常に強い蛍光を示すという計算結果を得た。この結果により実験で示されたハイブリタイゼーションプローブとしての性能とメカニズムが理論計算から明らかになった。また、類似した一連のシアニン系プローブ色素について、ストークスシフトを計算した。この色素は電荷を持っているが、ストークスシフトが非常に小さい事が分かった。これは、励起状態における構造緩和が小さい事を示している。この特性をもつ色素は、吸収した光エネルギーを効率良く発光に変換できるほか、DNA にハイブリタイゼーションした場合、励起しても構造が変わらないため、熱として周囲に拡散するエネルギーが小さく、周囲の生体分子に与える影響が小さい事を示す。このストークスシフトの実測値は、TDDFT 計算ではうまく再現できなかった。シアニン系の色素は、生体を透過しやすい近赤外域に吸発光を示すため、多くの応用が期待されているが、その励起電子状態は複雑であり、いまだ挑戦的な課題ととらえられている。SAC-CI 法による計算は、実験値を良く再現できており、このような色素においても理論が有効である事を示した。最近では、TDDFT 法の普及により実験グループでも独自に励起状態計算が行われるようになってきているが、複雑な電子状態の記述には SAC-CI 法のような波動関数理論が必要である。本研究では、実用を意識した一見単純な化合物であっても、複雑な電子状態が潜んでいる事と、理論と実験グループの共同により新たな科学と応用が開かれる事を実証した。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)(すべて査読あり)

K. Takagi, Y. Yamada, R. Fukuda, M. Ehara, D. Takeuchi, "ESIPT emission behavior of methoxy-substituted 2-hydroxyphenyl benzimidazole isomers", *New J. Chem.* **42**, 5923–5928 (2018).
DOI: 10.1039/C8NJ00455B

M. Savarese, U. Raucci, R. Fukuda, C. Adamo, M. Ehara, N. Rega, I. Ciofini, "Comparing the Performance of TD-DFT and SAC-CI Methods in the Description of Excited States Potential Energy Surface: an Excited State Proton Transfer Reaction as Case Study", *J. Comput. Chem.* **38**, 1084–1092 (2017). DOI: 10.1002/jcc.24780

R. Fukuda, M. Ehara, "Electronic excitation and ionization behavior of

N-hydroxypyridine-2(1H)-thione and its deprotonated anion in a polarizable medium studied using quantum chemical computations", *Theor. Chem. Acc.* **135**, 105 (9 pages) (2016).

DOI: 10.1007/s00214-016-1870-4

C. Adamo, T. Le Bahers, M. Savarese, L. Wilbraham, G. García, R. Fukuda, M. Ehara, N. Rega, I. Ciofini, "Exploring excited states using time dependent density functional theory and density-based indexes" *Coord. Chem. Rev.* **304-305**, 166-178 (2015).

DOI:10.1016/j.ccr.2015.03.027

K. Takagi, K. Kusafuka, Y. Ito, K. Yamauchi, K. Ito, R. Fukuda, M. Ehara "Synthesis and optical properties of imidazole and benzimidazole-based fused π -conjugated compounds: Influence of substituent, counter anion, and π -conjugated system", *J. Org. Chem.* **80**, 7172-7183 (2015).

DOI: 10.1021/acs.joc.5b01028

R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, "Modeling molecular systems at extreme pressure by an extension of the polarizable continuum model (PCM) based on the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method: confined electronic excited states of furan as a test case", *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2063-2076 (2015). DOI:10.1021/ct5011517

T. Fukushima, R. Fukuda, K. Kobayashi, G. F. Caramori, G. Frenking, M. Ehara, K. Tanaka, "Proton-induced generation of remote N-heterocyclic carbene-Ru complexes", *Chemistry — A Eur. J.* **21**, 106-110 (2015).

DOI: 10.1002/chem.201404932

R. Fukuda, M. Ehara "An efficient computational scheme for electronic excitation spectra of molecules in solution using the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method: the accuracy of excitation energies and intuitive charge-transfer indices", *J. Chem. Phys.* **141**, 154104 (11pages) (2014).

DOI: 10.1063/1.4897561

R. Fukuda, M. Ehara, "Effects of perturbation-selection and orbital dependence for the SAC-CI calculations in valence excitations of medium-size molecules", *J. Comput. Chem.* **35**, 2163-2176 (2014). DOI: 10.1002/jcc.23729

R. Fukuda, M. Ehara, R. Cammi, "Electronic excitation spectra of molecules in solution calculated using the symmetry-adapted cluster-configuration interaction method in the polarizable continuum model with perturbative approach", *J. Chem. Phys.* **140**, 064114 (15

pages) (2014). DOI: 10.1063/1.4864756

[学会発表](計6件)(招待講演)

R. Fukuda, "Photochemistry and spectroscopy of molecules in solution studied by SAC-CI in polarizable continuum model", *2nd International Symposium on Quantum Chemistry*, Hyogo, Japan, November 8, 2017

福田良一、「キラリティー研究への量子計算化学からの多角的アプローチ」第4回 宇宙における生命キラリティー起源研究会、京都、2016年12月10日

R. Fukuda, "Modeling molecular systems at extreme pressure: confined electronic excited states photochemistry, and circular dichroism", *Japan-France-Spain Joint Symposium on Theoretical and Computational Science of Complex Systems*, Kyoto, Japan, October 26-28, 2016

R. Fukuda, "Electronic excitation and charge transfer in polarizable media studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method", *CECAM workshop "Charge Transfer Modeling in Chemistry: new methods and solutions for a long-standing problem"*, Paris, France, April 7-10, 2015

R. Fukuda, "Electronic Excitation of Molecules in Solution Calculated Using the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC-CI) Method in the Polarizable Continuum Model (PCM)", *Computational Chemistry Symposium in 11th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE 2015)*, Athens, Greece, March 20-23, 2015.

[図書](計1件)

福田良一、江原正博、錯体科学選書 10 「金属錯体の量子・計算化学」山口兆、榊茂好、増田秀樹 編著、2-1: SAC-CI法 (三共出版、2014) pp142-160.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福田 良一 (FUKUDA, Ryoichi)

京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定准教授

研究者番号：40397592