

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05749

研究課題名(和文) 圧力刺激応答分子の理論デザインをめざした分子物性に対する圧力効果の解明

研究課題名(英文) Elucidate the pressure effects on molecular properties for theoretical designing of piezo-responsive molecules

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)：我々が開発している、高圧力の効果を量子化学計算に取り入れる方法であるXP-PCMを用いて、圧力刺激応答分子の機構解明と、高圧力条件で測定されたスペクトルの帰属・解析を行った。圧力による電気的物性の応答(ピエゾエレクトリック効果)と光化学的応答(ピエゾクロミック効果)のメカニズムを明らかにした。高圧力による反応体積効果、分子歪みの効果、凝集による誘電率が変化する効果等、圧力効果と圧力刺激への応答に関する多様な要因を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧力というパラメータを加えることで分子システム的设计や測定自由度が増え、新しい分子科学が展開できる。しかし、超高压実験には制約が多い。本研究の成果や本研究で培った手法により、実験結果の詳細な解析や理論主導による新しい実験系の提案が可能となった。高圧力分子科学という新たな領域の発展に寄与する成果である。

研究成果の概要(英文)：We studied the origin of piezo-response of molecules and the effect of high pressure for molecular spectroscopies using our original method XP-PCM (extreme pressure polarizable continuum model). We elucidate the mechanism of the electric (piezoelectric effects) and photochemical (piezochromic effects) response of molecules for the external pressure. We found that the pressure-effect and piezo-response contain various origins of their mechanism. The representative origins are the reaction volume, strain in the molecular geometry, and the increase of the dielectric constant due to the concentration of environmental molecules.

研究分野：計算化学

キーワード：計算化学 高圧化学 分子物性

1. 研究開始当初の背景

高圧力を利用した新しい分子科学が展開され始めた。圧力というパラメータを加えることで分子システムの設計や測定自由度が増える。分子スペクトルの圧力変化から、これまで分からなかった性質を明らかにできると期待されている。また、圧力刺激に応答して物性を変える機能性分子が合成、報告されている。分子科学で圧力効果を測定するにはダイヤモンドアンビルセル(超高压セル)とレーザー分光を組み合わせ、数百 MPa から数十 GPa(100 MPa 1000 気圧)の条件が使われる。しかし、このような超高压実験には制約が多い。理論計算による実験結果の解析、そして理論主導による新しい実験系の提案が不可欠である。

こうした高圧力(静水圧)の効果を分子系の量子化学計算に取り入れ、理論計算による高圧分子科学の予測解析を行うために、我々は、XP PCM (eXtreme Pressure Polarizable Continuum Model) と名付けた方法を開発している。これは従来の量子化学計算に、容易に高圧力の効果を取り入れることができる方法である。

物性予測やスペクトルの帰属解析は量子化学が最も成功してきた応用対象である。物性やスペクトルの圧力応答を精度よく計算できる方法は、従来の量子化学計算の自然な拡張である XP PCM 以外にはない。物性やスペクトルの予測解析を進展させることで、測定、物性、理論化学などの分野に複合的に貢献できる。

2. 研究の目的

我々が開発している、高圧力の効果を量子化学計算に取り入れる方法を、圧力刺激応答分子のデザインや高圧力条件で測定されたスペクトルの帰属・解析へと展開させる。圧力による電氣的物性の応答(ピエゾエレクトリック効果)と光化学的応答(ピエゾクロミック効果)のメカニズムを明らかにする。その知見をもとに、新しい機能性分子を合理的にデザインするための指針を示すことで、分子材料科学の発展に貢献する

3. 研究の方法

XP PCM 法の概要を示す。XP PCM では、空間を連続誘電体で満たしその連続誘電体に分子の形状に沿ったキャビティを準備する。計算のターゲットとなる分子はキャビティ内部に置かれる。分子は量子力学的に考慮される。分子と誘電体との相互作用が静電的な相互作用に加えて、量子効果であるパウリ反発が考慮される。系の自由エネルギーは、

$$G_{\text{er}} = \langle \Psi | H^0 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}(\Psi) \cdot \mathbf{V} + V_{\text{rep}} | \Psi \rangle + V_{\text{mn}} \quad (1)$$

のように表せる。右辺の第一項は、分子のハミルトニアンであり、第二項が分子の電子密度 \mathbf{Q} と誘電体のポテンシャル \mathbf{V} の静電相互作用である。第三項がパウリ反発を表す有効ポテンシャルである。最後の項が原子核間の相互作用となる。パウリ反発項は、キャビティの表面と分子の電子密度との反発から求められる。ゆえに、小さなキャビティ内に分子が閉じ込められる場合、キャビティとの反発を避けるように分子が歪んだり、さらには、反発の大きな反応経路が不利になったりするような効果を記述する。

XP PCM では、キャビティの体積を V_c とした場合に系の圧力が

$$p = -\partial G_{\text{er}} / \partial V_c \quad (2)$$

のように表される。このように、単一分子の計算の中に巨視的な熱力学パラメータである体積や圧力の効果を含めることができる。XP PCM 法及びその他の量子化学的な計算法を用いて、化学反応における閉じ込め効果を解明した。

4. 研究成果

1) UV-vis スペクトルに対する圧力効果

ビスアントラセンは、分子内光環化反応により異性化し、光異性体は穏やかな分子内熱的解離を起こす事が知られている。この光異性体にギガパスカルオーダーの高圧力を印加することで、分子内解離が大幅に加速される事が報告されている(図1左)。この反応は、実験的には可視紫外分光法により追跡されているが、反応の詳細を解析するには、高圧力下におけるスペクトルの正確な帰属が必要である。本研究では、XP PCM と SAC-CI 法によりアントラセンシクロファン(CPH)とそのフォトダイマー(PDM)の UV-vis スペクトル(図1左)及び IR スペクトル(図1下)を計算した。計算結果は測定結果を良く再現し、a) スペクトルに対する分子内環化反応の効果、及び、b) 高圧力の効果を分離して議論する事ができた。

UV-vis スペクトルに関して、PDM は、圧力に関わらず、可視～近紫外領域に有意な吸収は得られなかった。CPH では、可視～近紫外領域に多数の吸収が見られた。それらは圧力に応じてピーク位置がシフトしたり、ピークが分裂したりした。また、ピークシフトの方向も、高エネルギーシフトと低エネルギーシフトの両方が見られた。これは、高圧力の効果の中に、媒質の誘電率の変化、構造歪みによる不安定化、電子状態に対するバイアスの効果等の多数の因子が含まれて

いる為である。高圧下のスペクトルの予測には、正しい電子状態計算が必要である事が改めて示された。また、実験での速度解析に用いられた可視光領域の吸収は、ピーク位置のシフトは見られたが分裂などは無く、速度解析に用いることは妥当である事を確認した。IR スペクトルの計算結果では、ピーク位置のシフトに加えて、強度の変化が顕著であった。これは圧力による構造の歪の効果が大きいと考えられる。XPPCM 法による詳細な計算と組み合わせれば、IR スペクトルは分子の局所的な圧力効果や閉じ込め効果を検証する手法となりうる事が分かった。

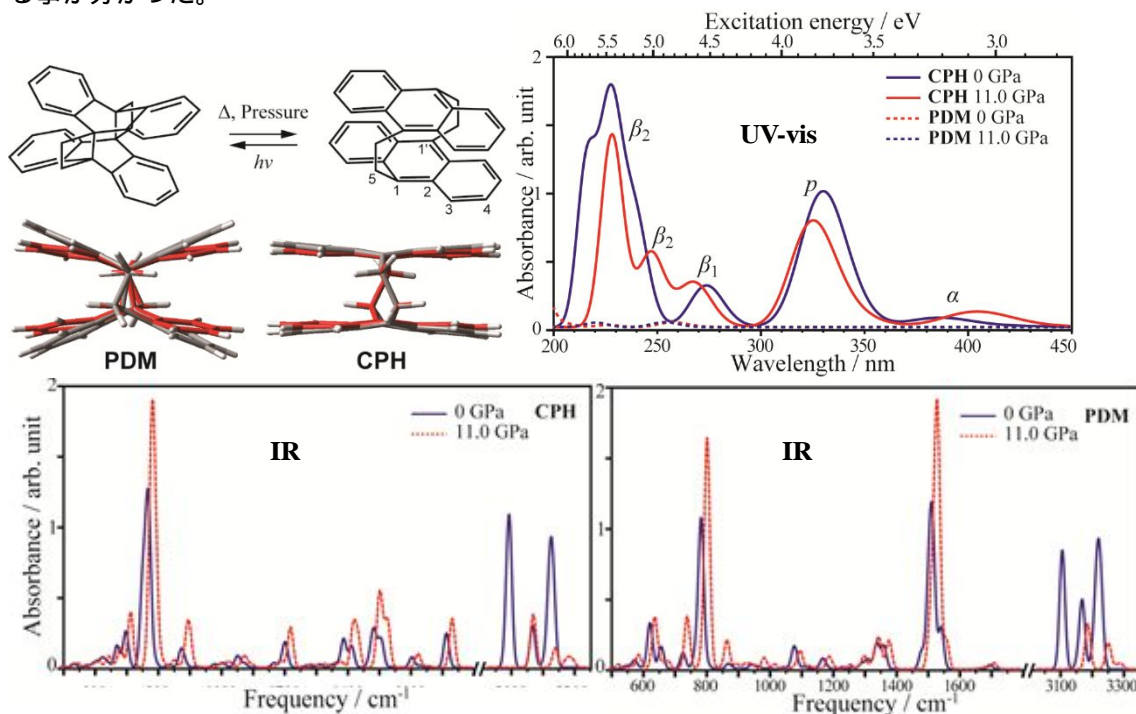


図 1. ビスアントラセンの分子内光環化反応(左上)、光二量体 (PDM)とシクロファン (CPH)の構造の高圧(濃色)と常圧(淡色)の重ね合わせ(左下)、計算された UV-vis スペクトル(右) IR スペクトル(下)

2) Photoactive yellow protein 発色団の構造変化に対する高圧力の効果

cis-trans 異性化は一段階で分子構造を大きく変えることができるため、光機能性分子材料によく利用される。異性化反応による構造変化が大きいことは、反応体積や活性化体積が大きい事を示唆する。Photoactive Yellow Protein (PYP)は細菌が青色光を感知するために働き、その発色団は p-クマル酸チオエステルである。基底状態(暗状態)で trans 位にあるヒドロキシフェニル基とカルボキシル基が、青色光を吸収すると cis 位に異性化する。本研究では XPPCM で、PYP 発色団の異性化に対する高圧力の効果を計算した。

PYP の光異性化は、励起状態で trans 構造よりねじれ構造が安定である事から、励起状態のねじれ構造を経由して基底状態の cis 体へと進むと考えられる(図2左)。しかし高圧力下では、励起状態のねじれ構造が不安定化するため、励起状態経由の異性化は抑制されることが明らかになった(図2右)。これは、励起状態のねじれ構造の反応体積変化が大きい事に起因する。こうした反応体積変化の効果はタンパク質中などの凝集相における反応においても重要であると考えられる。

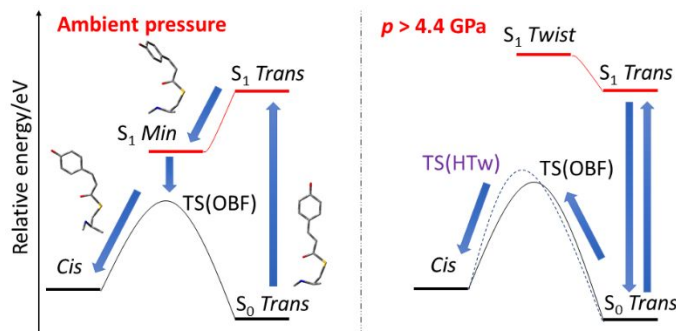


図 2. PYP 発色団の cis-trans 異性化経路。常圧では励起状態(S_1)を経由して異性化が進行する(左)高圧力下では励起状態を経由した異性化経路が抑制される(右)

3) 分子分極に対する高圧力の効果

物質に圧力をかけると、物性の変化が観測される。加圧により分極を誘起する圧電効果 (piezoelectric effect) は代表的な例である。圧電効果の要因を XPPCM により分子レベルで解明した。ターゲットとして分極の大きなチオ尿素を取り上げた。

XP PCM により計算された分極率 (図3左) は、圧力 6~13 GPa で極大を持つような依存性を示した。一方で双極子モーメント (図3右) は、圧力の増加に伴い単調に増加する。これらの要因を調べるため、分子構造を固定し、分子周囲の分極する媒質の誘電率のみを変化させた (図中、誘電率の効果のみ)。誘電率は、圧力を上げて媒質の密度が上昇すると高くなる。分極率は、誘電率の効果のみを考慮すると、最終結果 (図中、XPPCM) より分極率が大きくなる。つまり分極率に対する圧電効果に関しては、材料全体が圧縮されて誘電率が上昇する効果が大きい事が分かった。特に 5 GPa 以下の領域では、誘電率変化の効果が支配的である。一方、双極子モーメントに対する圧電効果に関しては、誘電率の効果のみを考慮した計算よりも最終結果の方が、圧力効果が大きく、この場合は圧縮により個々の分子が歪む効果が重要であることが分かった。チオ尿素のように、永久双極子モーメントを持つ分子では、分子の圧力による変形に注目した分子設計が、大きな圧電効果を生むには有利である。一方で、とくに有機系の分子では分極率に対する圧電効果は小さいと考えられる。

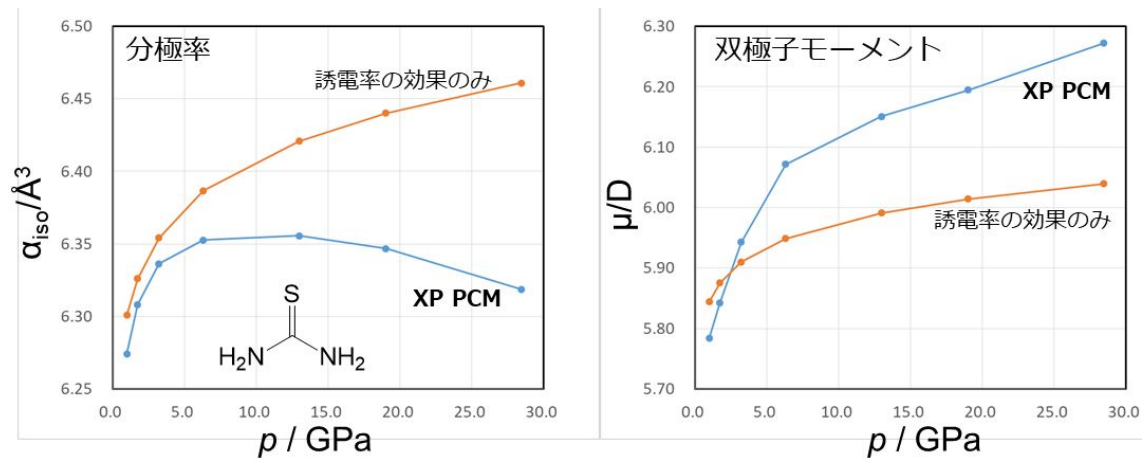


図 3. チオ尿素の圧電効果。分極率の圧力依存性 (左) 及び双極子モーメントの圧力依存性 (右)。XPPCM により計算された最終結果 (XP PCM) と誘電率の圧力変化のみを考慮した場合の比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nakatani Kaho, Sato Hirofumi, Fukuda Ryoichi	4. 巻 741
2. 論文標題 Pseudo-Jahn-Teller effect on the lowest triplet state of para-benzoquinone involving inequivalent carbonyl bonds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 137072 ~ 137072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2019.137072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takagi Nozomi, Ishimura Kazuya, Fukuda Ryoichi, Ehara Masahiro, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Reaction Behavior of the NO Molecule on the Surface of an Mn Particle (M = Ru, Rh, Pd, and Ag; n = 13 and 55): Theoretical Study of Its Dependence on Transition-Metal Element	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7021 ~ 7033
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b04069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohyama Junya, Shibano Jumpei, Satsuma Atsushi, Fukuda Ryoichi, Yamamoto Yuta, Arai Shigeo, Shishido Tetsuya, Asakura Hiroyuki, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 123
2. 論文標題 Quantum Chemical Computation-Driven Development of Cu-Shell?Ru-Core Nanoparticle Catalyst for NO Reduction Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 20251 ~ 20256
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03687	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takagi Nozomi, Ishimura Kazuya, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya, Fukuda Ryoichi, Ehara Masahiro, Sakaki Shigeyoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Catalysis of Cu Cluster for NO Reduction by CO: Theoretical Insight into the Reaction Mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 2596 ~ 2609
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b02890	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shiraogawa Takafumi, Candel Gaelle, Fukuda Ryoichi, Ciofini Ilaria, Adamo Carlo, Okamoto Akimitsu, Ehara Masahiro	4. 巻 40
2. 論文標題 Photophysical properties of fluorescent imaging biological probes of nucleic acids: SAC-CI and TD-DFT Study	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 127 ~ 134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.25553	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fukuda Ryoichi, Nakatani Kaho	4. 巻 123
2. 論文標題 Quantum Chemical Study on the High-Pressure Effect for [4 + 4] Retrocycloaddition of Anthracene Cyclophane Photodimer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4493 ~ 4501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b10825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamazoe Seiji, Yamamoto Akira, Hosokawa Saburo, Fukuda Ryoichi, Hara Kenji, Nakamura Mitsutaka, Kamazawa Kazuya, Tsukuda Tatsuya, Yoshida Hisao, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Identification of hydrogen species on Pt/Al ₂ O ₃ by in situ inelastic neutron scattering and their reactivity with ethylene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 116 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CY01968B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takamatsu Akihiko, Tamai Kazuki, Hosokawa Saburo, Tanaka Tsunehiro, Ehara Masahiro, Fukuda Ryoichi	4. 巻 13
2. 論文標題 Oxidation and Storage Mechanisms for Nitrogen Oxides on Various Terminated (001) Surfaces of SrFeO ₃ and Sr ₃ Fe ₂ O ₇ - Perovskites	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 7216 ~ 7226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c20724	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 中谷佳萌、福田良一
2. 発表標題 p-ベンゾキノンとその四置換体の電子励起状態における構造：SAC-CI法による研究
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一、糺谷暁
2. 発表標題 メトキシ置換 2-(2-hydroxyphenyl) benzimidazole 異性体の励起状態分子内プロトン移動反応における溶媒効果及び置換基効果
3. 学会等名 第22回理論化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Ehara, A. Velloth, T. Yang R. Fukuda
2. 発表標題 Theoretical Investigation on Structures and Bond Activation on Isolated and Supported Pt-Co Bimetallic Nanoclusters
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Takagi, R. Fukuda, M. Ehara, S. Sakaki
2. 発表標題 Reaction Behavior of NO Molecule on 4d Metal Clusters M13 and M55 (M = Ru, Rh, Pd, and Ag); Theoretical Study
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryoichi Fukuda
2. 発表標題 Quantum Chemistry for Confined Molecular and Electronic Structures with XP PCM
3. 学会等名 Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 電子励起状態の計算化学
3. 学会等名 第9回量子化学スクール (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 アミノ酸の真空紫外励起と円二色性及び光分解過程の理論計算
3. 学会等名 第23回HiSOR研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 電子励起状態の計算化学
3. 学会等名 第8回量子化学スクール (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Fukuda, K. Nakatani
2. 発表標題 Pressure effect on chemical reaction studied with molecular quantum chemistry
3. 学会等名 7th JCS SYMPOSIUM (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 分子物性に対する高圧力の効果と分子の圧力応答に対する量子化学計算
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田良一
2. 発表標題 Photoactive yellow protein発色団の構造変化に対する高圧力の効果
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高松晃彦、福田良一
2. 発表標題 ペロブスカイト酸化物Sr ₃ Fe ₂ O ₇ 及びSrFeO ₃ (001)面における窒素酸化物の酸化・吸蔵メカニズム
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------