

平成22年 5月25日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19350013
 研究課題名（和文） 非断熱現象を利用した物質の機能発現と反応制御
 研究課題名（英文） Emergence and Control of Molecular Functions using Nonadiabatic Phenomena
 研究代表者
 南部 伸孝（NANBU, Shinkoh）
 上智大学・理工学部・教授
 研究者番号：00249955

研究成果の概要（和文）：

物質の特異性や分子の様々な機能が発現する要因の一つに分子の量子力学的振る舞いがある。その中で特に、非断熱遷移は特異性を現す基本的なメカニズムをなしている。本研究課題では、Zhu-Nakamura理論に基づき開発された汎用基礎理論を用い、この非断熱現象を生物系においては解明から研究を始め、新しい反応機構を見出した。一方、分子設計においてその現象を積極的に応用し、分子の機能発現と反応制御の実現を目指し、実験実証まで行うことができた。最後に本研究課題の総括として、国際会議「The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics”」を主催し、様々な学際的分野において非断熱現象の重要性とこの研究の将来性を、十分示すことが出来たと思われる。

研究成果の概要（英文）：

Quantum phenomena often provide us the key function in various field; the non-adiabatic phenomena would most remarkably show the uniqueness on the molecular functions. In the present work, we have started to clarify this phenomenon in bio-system, and the new reaction mechanism has been proposed with using generic basic theory based on the Zhu-Nakamura theory. On the other hand, we have also tried to get emerging molecular functional and reaction control with the use of this quantum phenomenon. Finally, we have succeeded in experimental demonstration. At the end of this work, the international conference has been organized in Institute for Molecular Science to sum up our work. The purpose of the conference is especially for cutting-edge researchers working on molecular dynamics to come together and discuss the most recent results, approaches, and tendencies in the area of the treating and control of the quantum effects in chemical physics. To enable this to take place, 4 topics have been organized;

1. Basic Theory and Concepts of Chemical Dynamics
2. Semiclassical Theory of Chemical Reactions and Non-adiabatic Processes
3. Quantum Effects in Condensed Phases
4. Molecular Design and Control of Molecular Functions

66 participants have joined in this conference and 30 papers were reported within 3 days.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

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：励起分子素過程・非断熱現象

1. 研究開始当初の背景

平成 15~17 年度 特別推進研究(代表者 中村宏樹) 研究課題名「Zhu-Nakamura 理論に基づく非断熱化学動力学の総合的研究」に研究分担者として参加した。そこでは、汎用基礎理論が開発され、その有効性が証明された。特に、反応動力学、分子動力学 (MD) シミュレーションの改良、レーザーによる動力学制御、および、分子機能や分子機械の開発と制御に関して、現実の系への適用が可能となった。そして、これからの分子科学の新しい発展において極めて重要な基礎科学による研究成果と位置づけられる。本研究課題ではこの特別推進研究で得た成果を発展的に継承し、今、まさに様々な分野において現れつつ、注目される量子現象の解明を、世界に先駆けて行うとともに、その現象を積極的に利用し、別な可能性を探索することを目的とする。一方、特別推進研究では以下の 3 つの課題について研究を行った。

1. 汎用基礎理論の開発
2. 分子過程の量子制御
3. 非断熱化学動力学現象の解明

本研究課題では、1と2の基礎理論を活用し、3で得た研究成果を発展させ、他の現実の高次元系に応用する。特に、境界領域と思われるような分野へ応用し、新たな指針を与えることを願う。

2. 研究の目的

物質の特異性や分子の様々な機能が発現する要因の一つに、分子の量子力学的振る舞いがある。その中で特に、非断熱遷移は特異性を現す基本的メカニズムをなしている。ところが、この現象は、特異な化学反応、例えば、視覚の初期過程であるレチナル分子の光異性化反応あるいは、光デバイス等への応用が期待されるフォトクロミック分子の反応等において重要な量子過程と認識されているにも拘わらず、その過程の基礎特性を理論的に正しく把握し積極的に活用しようとする研究は皆無に等しい[研究業績: Tamura, Nanbu, Ishida, Nakamura, J. Chem. Phys. 125, 034307-034317 (2006), その他二報]。

一方、我々は長年、基礎科学の視点からそれら現象の理論解析に携わってきている。本研究では、Zhu-Nakamura 理論に基づき開発された汎用基礎理論を用い、この非断熱現象を生物系においては、解明から研究を始め、反応制御を提案する。一方、分子設計において積極的に応用し、物質の機能発現と反応制御の実現を目指す。具体的な内容は、次の主要 3 課題にまとめられる。(1) 炭素および窒化ホウ素を骨格とするフラーレンやナノチューブへの水素透過過程の理論提案、(2) 大気科学および古代大気に観測される大気分子の同位体分別現象の理論的解析、(3) 蛍光タ

ンパク質内プロトン移動反応に関する理論研究および溶液中の電子移動反応に関する Marcus 理論を超える非断熱遷移状態理論の実証

3. 研究の方法

量子化学計算において電子励起状態を正確に解くため、以下に示す二種類の方法を主に用いた。

1. 多配置参照配置間相互作用 (MR-CI) 法
2. 多配置参照摂動展開法

また、基底関数には最低でも Double-Zeta 関数を用いた。特に、千分率での議論が求められる同位体分別現象に関与する光解離反応の計算では、分子によっては Quadruple-Zeta 関数を用い、1の方法を用いて電子励起状態も含めた大域的ポテンシャルエネルギー曲面の決定を、IMSL/Shepard 内挿法を用いた。

一方、直接化学動力学計算 (あるいは、ab initio MD) を実施したときは、1の方法の計算精度をほぼ保つが、計算コストが少なくなる 2の方法を用いた。特にポテンシャルエネルギーのみならず、核の座標に対する一次及び二次微分値が必要となることから、一次に関しては、解析微分値を用い、二次微分値に関しては、一次微分値から数値微分による決定した近似的な二次微分値を用いた。

化学動力学計算においては、以下に示す四種類の方法を主に用いた。

1. R-行列伝播法
2. 量子波束発展法
3. Herman・Kruk の半古典軌道法に基づく非断熱動力学法
4. Tully のホップ法 (TSH) に基づく非断熱動力学法

1と2は厳密量子動力学計算である一方、3、4は古典軌道計算に基づいており、特に3は波束の位相情報を古典軌道に沿って保存しながら非断熱遷移を考慮する新たな方法を開発し、4では非断熱遷移のみを考慮する方法を開発した。

本研究では、これらの方法を用い、研究の目的にて掲げた 3 課題に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 炭素および窒化ホウ素を骨格とするフラーレンやナノチューブへの水素透過過程の理論提案

炭素系では五員環をなす炭素骨格の周りを、ホウ素置換することにより、水素原子が共鳴非断熱トンネル現象を経て、容易に透過する可能性を既に示したが、六員環における可能性やフッ化物による可能性を示すことに成功した。さらに、窒化ホウ素系では水素分子吸蔵させる新しい方法の提案を行った。

(2) 大気科学および古代大気に観測される大気分子の同位体分別現象の理論的解析

現代の上層大気(成層圏)や古代大気の謎を解明するために行われる堆積岩の分析により、硫黄や窒素などの同位体異常が判明するが、その理由は謎が多い。一方、分析化学の研究では、これまでどのような化学反応においても反応に関与する物質の質量に比例して起こるとされて来ているが、最近の高度な分析技術により、これまでの結果を覆す現象が次々報告されつつある。そこで、厳密量子力学計算を実施し、その謎の解明を行った。その結果、非断熱遷移などの量子効果が、重要な役割を果たしていることが判明した。

(3) 蛍光タンパク質内プロトン移動反応に関する理論研究および、溶液中の電子移動反応に関する Marcus 理論を超える非断熱遷移状態理論の実証

蛍光たんぱく質内プロトン移動反応および電子移動反応である蛍光タグ分子の設計を理論および実験による実証を行った。まず、設計した分子はインドリルマレイミド(IM)誘導体であり、このようなインドール誘導体においては一般的に、電子基底状態あるいは励起状態に分子内電荷移動(ICT)の性質をもつと考えられている。また、そのCT性を持つ状態が極性溶媒や水素結合などの分子間相互作用の強弱により影響を受け、ソルバトクロミック現象をしばしば示す。本研究では溶媒効果によってIM誘導体の電子状態変化に伴う吸収・発光の遷移エネルギー等が孤立気相状態からどのように変化するかについて理論的に検討した。

ビスインドリルマレイミド分子では、紫外領域の光を吸収後、電子励起状態にてICT過程を起こし、インドール基とマレイミド基の間で、ねじれ運動に基づく異性化反応を起こし、発光していることが分かった。さらに、インドリルマレイミド分子では、光異性化反応過程の解明および様々な誘導体が検討され、強い赤色発光を示す物質の合成に成功した。今後この研究をさらに発展させ、新規な光機能分子を得る期待が高まっている。

視覚の初期過程に見られるレチナール分子の光異性化反応について、新たな理論に基づく化学反応力学計算を行った。新たな結果として、空間的制限を受け難いクランクシャフトメカニズムを伴う異性化を起こしていることが判明した。

その他、緑色蛍光たんぱく質の光異性化反応についても理論的解明を行った。

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21件)

1. Wei-Chen Chen, Shinkoh Nanbu, Rudolph Arthur Marcus, "Isotopomer fractionation in the UV photolysis of N₂O: 3D ab initio surfaces and anharmonic effects," *J. Phys. Chem. A*, (in press). 査読有
2. Manabu Nakazono, Ai Jinguji, Shinkoh Nanbu, Ryoichi Kuwano, Zilong Zheng, Kenichiro Saita, Yuji Oshikawa, Yuta Mikuni, Tatsuhiko Murakami, Yi Zhao, Shigeki Sasaki, Kiyoshi Zaitso, "Fluorescence and chemiluminescence properties of indolylmaleimides: experimental and theoretical studies," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (in press). 査読有
3. Alexey D. Kondorskiy, Shinkoh Nanbu, Yoshiaki Teranishi, and Hiroki Nakamura, "Control of Chemical Dynamics by Lasers: Theoretical Considerations," *J. Phys. Chem. A*, (in press). 雑誌の表紙を飾る 査読有
4. Yuko Nagai, Kenichiro Saita, Kenji Sakota, Shinkoh Nanbu, Masahiko Sekine, Munetaka Nakata, and Hiroshi Sekiya, "Electronic Spectra of Two Long-Lived Photoproducts. Double-Proton Transfer in 7-Hydroxyquinoline Dimer in a 2-Methyl tetrahydrofuran Glass Matrix," *J. Phys. Chem. A*, **114**, 5041-5048 (2010). 査読有
5. Q. Sun, S. Wang, H. Zhang, Z. Li, C. Pifisterer, S. Fischer, S. Nanbu, S. C. Smith, "Structural and Relaxation Effects in Proton Wire Energetics: Model Studies of the Green Fluorescent Protein Photocycle," *Aust. J. Chem.*, **63**, 363-370 (2010). 査読有
6. Hong Zhang, S. C. Smith, S. Nanbu, H. Nakamura, "First-Principles Study of Atomic Hydrogen Interaction with Fluorinated Corannulene Radical," *Aust. J. Chem.*, **63**, 371-378, (2010). 査読有
7. Ikuo Tokue and Shinkoh Nanbu, "Theoretical studies of absorption cross sections for the C¹B₂-X¹A₁ system of sulfur dioxide and isotope effects," *J. Chem. Phys.*, **132**, 024301/10pages (2010). 査読有
8. A. Yamada, S. Nanbu, Y. Kasai, M. Ozima, "Mass-independent oxygen isotope fractionation in earth wind: first principles calculation,"

- Meteoritics and Planetary Science*, **44**, A223-A223 (2009). 査読有
9. M. Ozima, A. Yamada, O. Abe, S. Nanbu, Y. Kasai, "Revisiting the cal oxygen isotope anomaly," *Meteoritics and Planetary Science*, **44**, A164-A164 (2009). 査読有
 10. H. Yang, K.-l. Han, S. Nanbu, G. G. Balint-Kurti, H. Zhang, S. C. Smith., M. Hankel, "Initial rotational quantum state excitation and isotopic effects for $O(1D) + HCl \rightarrow OH + Cl(OCl + H)$," *J. Theo. Comp. Chem.* **8**, 1003-1024 (2009). 査読有
 11. H. Zhang, S. C. Smith, S. Nanbu, H. Nakamura, "Quantum Mechanical Study of Atomic Hydrogen Interaction with Fluorinated Boron-Substituted Coronene Radical," *J. Phys. Condensed Matter* **21**, 144209/8pages (2009). 査読有
 12. Kenichiro Saita, Manabu Nakazono, Kiyoshi Zaitzu, Shinkoh Nanbu, Hiroshi Sekiya, "Theoretical Study of Photo-physical Properties of Bisindolylmaleimide Derivatives," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8213-8220 (2009). 査読有
 13. Sebastian O. Danielache, Shinkoh Nanbu, Carsten Eskebjerg, Matthew S. Johnson, and Naohiro Yoshida, "Carbonyl sulfide isotopologues: Ultraviolet absorption cross sections and stratospheric photolysis," *J. Chem. Phys.*, **131**, 024307/10pages (2009). 査読有
 14. T. Ishida, S. Nanbu, H. Nakamura, "Non-adiabatic ab initio dynamics of two models of Schiff base retinal," *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4356-4366 (2009). 査読有
 15. Hiroki Agawa, Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, and Kiyoshi Zaitzu, "The cation- π interactions between poly (3, 4, 5-trihydroxy-benzoate ester) dendrimer and quaternary ammonium ions, and their effect on chemiluminescence," *Organic Letters* **10**, 5171-5174 (2008). 査読有
 16. H. Yang, K.-L. Han, S. Nanbu, H. Nakamura, G. G. Balint-Kurti, H. Zhang, S. C. Smith, M. Hankel, "Quantum Mechanical Calculation of Energy Dependence of OCl/OH Product Branching Ratio and Product Quantum State Distributions for the $O(1D) + HCl$ Reaction on All Three Contributing Electronic State Potential Energy Surfaces," *J. Phys. Chem. A*, **112**, 7947-7960 (2008). 査読有
 17. H. Zhang, M. Hankel, S. C. Smith, S. Nanbu, H. Nakamura, "Quantum Calculation of Ro-vibrational States: Methodology and DOCl Application Results," *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4141-4147 (2008). 査読有
 18. Sebastian O. Danielache, Matthew S. Johnson, Shinkoh Nanbu, Mette M.-L. Grage, Chris McLinsen, and Naohiro Yoshida, " $^{32}S/^{33}S/^{34}S/^{36}S$ Kinetic Isotopic Fractionation Effects in the reactions of OCS with OH Radical: A Theoretical Study," *Chem. Phys. Lett.* **450**, 214-220 (2008). 査読有
 19. H. Yang, K.-L. Han, S. Nanbu, H. Nakamura, G. G. Balint-Kurti, H. Zhang, S. C. Smith, M. Hankel, "Quantum dynamical study of $O(1D) + HCl$ reaction employing three electronic state potential energy surfaces," *J. Chem. Phys.* **128**, 014308/5 pages (2008). 査読有
 20. X. Zhang, Y. Komoto, K. Sakota, M. Nakagami, T. Shinmyozu, S. Nanbu, H. Nakano, H. Sekiya, "Remarkable suppression of the excited-state double-proton transfer in the 7-azaindole dimer due to substitution of the dimethylamino group studied by electronic spectroscopy in the gas phase," *Chem. Phys. Lett.* **443**, 194-198 (2007). 査読有
 21. Manabu Nakazono, Shinkoh Nanbu, Akihiro Uesaki, Ryoichi Kuwano, Manabu Kashiwabara, and Kiyoshi Zaitzu, "Bisindolylmaleimides with Large Stokes Shift and Long-Lasting Chemiluminescence Properties," *Organic Letters* **9**, 3583-3586 (2007). 査読有
- [学会発表] (計 6 件)
1. Shinkoh NANBU, "Hydrogen encapsulation using non-adiabatic tunneling," 69th Okazaki Conference on "New frontier in quantum chemical dynamics," Feb/21-Feb/23 in 2010, Okazaki.
 2. Ikuo Tokue, Shinkoh NANBU, "Dissociation dynamics after the $SO_2(C^1B_2 \leftarrow X^1A_1)$ excitation studied by wave packet propagation," 69th Okazaki Conference on "New frontier

- in quantum chemical dynamics,”
Feb/21-Feb/23 in 2010, Okazaki.
3. Shinkoh Nanbu, Sebastian O. Danielache, Matthew S. Johnson, and Nahiro Yoshida, (Kyushu Univ., Univ. of Copenhagen, Tokyo Inst. of Tech.) “Ultraviolet Absorption Cross Sections of Isotopically Substituted Carbonyl Sulfide Species,” The 4th International Symposium on Isotopomers (ISI2008), 2008年10月4日～8日, 日本科学未来館 (お台場) 東京.
 4. Sebastian O. Danielache, Matthew S. Johnson, Shinkoh Nanbu, Mette M.L. Grage, Chris McLinden, Naohiro Yoshida, (Univ. of Copenhagen, Tokyo Inst. of Tech., Kyushu Univ., Meteorological Service of Canada) “ $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}/^{34}\text{S}$ and ^{36}S Kinetic Fractionation Effects in the Reaction of OCS with OH Radical,” The 4th International Symposium on Isotopomers (ISI2008), 2008年10月4日～8日, 日本科学未来館 (お台場) 東京.
 5. Shinkoh Nanbu, Toshimasa Ishida, Hiroki Nakamura, “A new mechanism of hydrogen encapsulation by fullerenes and carbon nanotubes,” *Gordon Research Conference (Molecular & Ionic Clusters)*, Centre Paul Langevin, CAES du CNRS 73500 Aussois FRANCE, Sep. 7 (2008).
 6. Hiroyuki Tamura, Toshimasa Ishida, Shinkoh Nanbu, and Hiroki Nakamura, (IMS, Kyoto Univ., Kyushu Univ., IMS) “Dynamics and control of isomerization of cyclohexadiene to hexatriene,” The 3rd Asian Pacific Conference on Theoretical and Computational Chemistry, 2007年9月22日～26日, 北京 (中国).

[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 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

<http://librsh01.lib.sophia.ac.jp/Profiles/69/0006813/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

南部 伸孝 (NANBU, Shinkoh)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号 : 00249955

(2) 研究分担者

石田 俊正 (ISHIDA, Toshimasa)

京都大学・福井謙一記念研究センター・准教授

研究者番号 : 50212890

(3) 研究分担者

徳江 郁雄 (TOKUE, Ikuo)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号 : 90101063

(4) 研究分担者

中村 宏樹 (NAKAMURA, Hiroki)

分子科学研究所・所長

研究者番号 : 10010935

(3) 連携研究者

なし