HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Excited-State Molecular Interactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	屋内, 一馬
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第12787号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65432
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazuma_Yanai_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　　博士（理学）　　氏名　屋内　一馬

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Excited-State Molecular Interactions
（励起状態における分子間相互作用に関する理論的研究）

溶媒やタンパク質中における分子においては、周辺環境との分子間相互作用が溶質分子系の機能に強い影響を及ぼす。太陽電池や人工光合成などの光電変換系において、電荷分離状態は重要な中間状態である。これは、電荷分離状態のエネルギー準位を適切に調節することで、変換効率の向上が期待できるからである。電荷分離状態は、周辺環境からの影響を受けやすいため、エナジェティクスを議論する上で、周辺環境との相互作用を適切かつ正確にモデル化する必要がある。特に、分極相互作用は、電荷分離状態に著しく寄与すると考えられる。Zerner らは、連続誘電体モデルを用いて、光合成反応中心における色素の電荷分離状態について研究し、ドナー (D) とアクセプター (A) との距離が遠いほど、分極相互作用が大きくなることを報告した。しかしながら、電荷分離状態に対する連続誘電体モデルの適用性は明らかとは言えず、分極相互作用の生成メカニズムは、分子レベルで研究する必要がある。

また、多階層シミュレーション法である quanutum mechancs (QM)/molecular mechanics (MM) 法は、複雑分子系の機能や特性の発現機構を解明するために多く用いられる方法の一つである。古典力学と静電理論に基づく MM 法は、QM 法と組みわわせることで、色素分子と周辺環境との相互作用を記述し、ソルバトクロミズムを精度よく再現できることが知られている。しかし、QM/MM 法には適用限界があり、古典的な MM モデルでは考慮できない量子的な分子間相互作用を考慮する必要があることが明らかになってきた。従って、この量子的な分子間相互作用を第一原理的に計算し、その本質を明らかにするための解析手法が必要とされている。

Chapter 1 では、本学位論文の研究背景と意義について述べた。議論を展開する上で必要なソルバトクロミズム、分子間相互作用、電荷分離状態、多階層シミュレーション法、有効フラグメントポテンシャル (EFP) 法、配置間相互作用法について纏めた。

Chapter 2 では、effective fragment potential (EFP) 法により、D ―A 間距離に対して、電荷分離状態に寄与する分極相互作用の生成メカニズムを分子レベルで明らかにした。EFP 法は局在化分子軌道 (LMO) を用いて分極率を計算し、精度良く分子間相互作用を再現する。本研究では、水中の電荷分離状態において、溶質を QM、溶媒の水分子を EFP として考慮し、分極相互作用の起源を分子レベルで明らかにした。電荷分離状態の物理を明らかにするための簡素化されたモデルとして水中の Na^+-Cl^- イオン対を、より現実的なモデルとして水中のグアニン―チミン対を用いた。Na^+-Cl^- 系では、D と A を 5 Å 離した *5 Å model*、グアニン-チミン系では、7 Å と 13 Å 離した *7 Å model* と *13 Å model* を計算対象とした。分極の起源を解析するために、電荷分離状態において D と A が生成する電場に

着目し、次のように分類した。D と A の間の空間において、双方の電場が互いに強めあった結果生成した電場を positive intereference field (PIF)、D－A の外側において弱め合った結果生成する電場を negative interference field (NIF)とした。D と A が互いに十分離れ、干渉が小さい場合には、双方の局所電場に由来した local non-inteeference field (LNF) が生成する。電荷分離状態における D と A の電場を解析したところ、5 Å model と 7 Å model では、PIF が形成することで、D と A の間の空間領域で大きな分極エネルギーが生じることが分かった。また、13 Å model では LNF が形成され、溶媒分子は D と A にそれぞれ独立した LNF によって分極することが明らかになった。

Chapter3 では、Hartree-Fock (HF), configuration interaction-singles (CIS) をそれぞれ基底、励起状態の電子理論として、溶質の励起エネルギーに寄与する相互作用を二次の摂動理論を用いて考慮した。更に、そのエネルギー分割解析 (EDA)を行い、溶媒分子ごとに分極と分散相互作用のエネルギー寄与を評価した。理論導出は以下のとおりである。HF 波動関数 $|\mathrm{HF}\rangle$ と CIS 波動関数 $\sum \hat{S}_{ai}|\mathrm{HF}\rangle d_{ai}$ にそれぞれハミルトニアンを作用させ、交換子 $\left[\hat{H},\hat{S}_{ai}\right]$ を得た。この交換子は、励起エネルギーを与えるので、$|\mathrm{HF}\rangle$ に作用させて生成する first-order interacting space (FOIS)の成分を用いて波動関数を構成し、CIS から得られる励起エネルギーを補正する摂動エネルギーを計算した。また、溶質と溶媒分子に一電子軌道を帰属するために局在化分子軌道を用いた。FOIS から得られる励起エネルギーには、①軌道の非局在化、②励起子相互作用、③励起状態における溶媒の分極相互作用、④溶質励起に特異的な分散相互作用が含まれる。試験計算として、水中の *s-trans* acrolein (ACL)と methylcycropropene (MCP)における溶質の吸収波長シフトに応用し、分極相互作用と分散相互作用が光吸収エネルギーに与える寄与とその起源を明らかにした。

Chapter 4 では、Chapter 3 で示した FOIS に基づく EDA 法を、より巨大な分子系に適用するために、プログラム開発を行った。新たに作成した積分変換プログラムにおいては、アルゴリズムを効率化することで、ディスク使用量を 約 30 分の 1 へと削減した。さらに、計算の並列処理ができるようにプログラムを改良し、行列積の計算においても高速計算ライブラリを利用した。これらの開発により、1000 原子を含む計算が可能になった。応用として、レチナール分子のフォトクロムズムに関する研究を行った。実験では、メタノール溶媒中とタンパク質中での励起エネルギーが 1.2 eV (205 nm)もの変化を示す。開発したプログラムを用い、溶媒やアミノ酸残基との量子的な相互作用の寄与を計算したところ、励起エネルギーの計算値として 1.3 eV が得られ、実験結果をよく再現した。各溶媒分子と各アミノ酸残基の相互作用による寄与を計算したところ、静電相互作用が主要な役割を担うことが明らかになった。分散相互作用は、軌道の非局在化効果や励起子相互作用と並んで次に重要な寄与をすることが示された。更に、分散相互作用の寄与が大きいアミノ酸残基を特定することができた。

Chapter 5 では、本論文において新たに提案した計算手法と応用計算結果、将来の展望について纏めた。