

2D1a

第一原理シミュレーションによる蛍光プローブ分子の電子状態学研究

○杉本 学, 岩村 和哉

熊本大院自然科学

sugimoto@kumamoto-u.ac.jp

近年分子の蛍光を利用したセンシング技術に関する活発な研究が行われている。その重要な応用例は、生化学的現象や形態変化を可視化するイメージング技術である。本研究では、最近報告された分子性蛍光プローブであるフルオレセイン誘導体[1]、ローダミン誘導体[2]、およびベンゾフラザン誘導体[3]に注目し、密度汎関数法による電子状態シミュレーションによってその構造と蛍光特性の相関に関する電子状態学的研究を行ったので報告する。

(1) フルオレセイン誘導体

浦野らはフルオレセイン誘導体である蛍光プローブ (TokyoGreen) を開発し、それが癌の選択的蛍光イメージングに利用できることを示している。この蛍光イメージングは発光団であるキサンテン部位に導入された化学プローブ部位が生体内で化学変換を受け、蛍光特性が変化することを利用している。すなわち、蛍光団の官能基変換による無輻射遷移速度の制御が、TokyoGreen の蛍光プローブとしての動作を左右している。本研究では官能基変換によって蛍光消光がどのように起こるかを解明する目的で、電子励起エネルギーと分子構造の相関を密度汎関数 (DFT) 計算および時間依存 DFT (TDDFT) 計算を行った。その結果、電気双極子遷移の遷移確率が殆どゼロに近い電荷移動 (CT) 励起状態のエネルギー準位が電子ドナーの役割をする官能基の HOMO のエネルギー準位を反映するように変化することが分かった。蛍光が観測されない誘導体では、CT 励起エネルギーがキサンテンの π - π^* 励起エネルギーに接近することが明らかとなった。

CT 遷移とキサンテンの π - π^* 遷移のエネルギー準位の溶媒依存性を調べたところ、溶媒効果がない条件下では CT 励起状態は常にキサンテンの π - π^* 遷移よりも大きく不安定であることが示された。従って、TokyoGreen によるイメージングでは、生体内での局所的な溶媒和によってその蛍光特性が変化すると予想される。

(2) ローダミン誘導体

生体系での蛍光イメージングに求められる生体透過性や細胞へのダメージの回避のために、近年近赤外発光を示す蛍光プローブの開発が注目されている。最近小出らはローダミンのキサンテン骨格にある酸素原子をケイ素に置換した Si-rhodamine を開発した。本研究では、Si の導入による蛍光特性の変化の原因を調べる目的で TDDFT 計算による電子状態解析を行った。元の rhodamine との比較を行ったところ、Si への置換によって蛍光団の π - π^* 励起状態がエネルギー的に安定化され、励起エネルギー変化に関する実験結果を再現する計算結果が得られた。この安定化は Si によって π^* 軌道が安定化されることに由来することがわかった。

(3) ベンゾフラザン誘導体

最近内山らは最近感熱性高分子に蛍光団を導入したナノゲル蛍光温度センサーを開発した。蛍光団にはベンゾフラザン誘導体を用いられており、温度応答性は蛍光団近傍の極性の変化に由来すると提案されている。本研究では蛍光団のみを取り出した分子モデルに関する TDDFT 計算を行い、溶媒効果の有無によって発光状態のエネルギー準位がどのように変化するかを系統的に検討した。その結果、温度変化によって引き起こされる溶媒和が S_1 状態を安定化して $S_1 \rightarrow T_1$ 遷移の速度が増加することが予測された。すなわち、無輻射遷移速度の変化が温度センシングを可能にしていると思われる。

[1] Y. Urano et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4888(2005).

[2] Y. Koide et al., *ACS Chem. Biol.*, **6**, 600(2011).

[3] S. Uchiyama et al., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2829(2008).

2D2b

FMO-LCMO 法を用いた長距離電子移動反応の理論的研究 II

○鬼頭-西岡 宏任¹, 安藤 耕司¹

¹京都大院理

nishioka@kuchem.kyoto-u.ac.jp

大規模系の電子移動(ET)反応研究のために開発したフラグメント分子軌道(FMO)法に基づいた電子的相互作用(T_{DA})計算・トンネル経路解析法[1]の改良と、蛋白質 ET 系での検証を行った。常行らの FMO-LCMO 法[2]を利用すると、FMO 計算から得られる結果から、fragment の MO を基底とする系全体の一電子 Hamiltonian を作ることができる。これまでの研究[1]では、対称性を持つモデル分子に対して、その対称性から求まる遷移構造での FMO-LCMO Hamiltonian を構築して理論解析を実行した。今回は、現実的な蛋白質 ET 系の X 線結晶構造に対して、新たな手法も加えて T_{DA} 計算とトンネル経路解析を行った。

[Method] FMO-LCMO Hamiltonian の構築後、3つの異なる摂動法から T_{DA} を求めた。

(1)系全体のフロンティア軌道に対する一般化 Mulliken-Hush(GMH)法

(2)bridge Green 関数を使って縮約した有効2状態 Hamiltonian の非対角項から計算 (bridge GF)

(3)fragment MO 間の重なりを考慮した Lippmann-Schwinger 方程式に基づく散乱理論 (LS)

トンネル経路は、(2)の結果から fragment 間のトンネリングカレント[1]として計算ができ、(3)の結果からも fragment MO 間の相互作用の伝播という形式で解析することが可能である。

また、Hamiltonian を monomer の valence MO のみで構築する(FMO-LCVMO 法)ことで、 T_{DA} 計算とトンネル経路解析部分の計算コストを大幅に減少させることができる。[1]

[計算例]光合成細菌 *Blastochloris viridis* の反応中心蛋白質の ET 系を対象とした。X 線構造 PDB データ 1PRC を用いて、図 1 のように第一キノン(MQ)から第二キノン(UQ)への ET 反応モデル系を構築した。ここでは、非ヘム鉄(Fe^{2+})を bridge から除いた計算例を紹介する。FMO 計算では、図 2 のように7つのフラグメントに分割した。京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータ上で 6-31G(d)基底による一連の計算を実行した。表 1 は T_{DA} の計算結果と、自由エネルギーギャップ値 = -0.07 eV、再配置エネルギー = 1.0 eV を Marcus の速度式に代入して得られた反応速度である。表 1 に示したように、3つの手法とも全系に対する RHF 計算の T_{DA} 値と良く一致する。また、FMO-LCVMO に基づく結果も、 T_{DA} 値を良く再現している。計算から求められた反応速度(31~62 μ s)は、実験値(25~36 μ s)とよく対応している。また図 2 のトンネリングカレントマップから、ほぼ His M217 と His L190 を通って電子がトンネル移動していることが分かった。

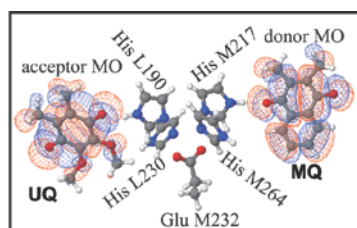


図 1. MQ から UQ の ET モデル系ドナー、アクセプター軌道に採用した fragment MO を表示

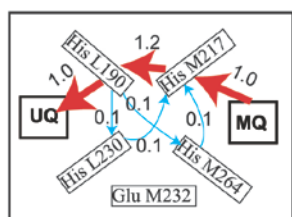


図 2. トンネリングカレントマップ

表 1. T_{DA} と反応速度の計算結果

Method		$ T_{DA} $ cm^{-1}	k_{DA}^{calc} $\times 10^4 s^{-1}$	$1/k_{DA}^{calc}$ μs
RHF	GMH	0.610	2.23	44.8
FMO-LCMO	GMH	0.649	2.53	39.4
	bridge GF	0.655	2.57	38.8
	LS	0.518	1.61	62.1
FMO-LCVMO	GMH	0.731	3.21	31.2
	bridge GF	0.737	3.26	30.7
	LS	0.659	2.61	38.3

[1] H. Nishioka and K. Ando *J. Chem. Phys.* (2011) **134**, 204109.

[2] Tsuneyuki *et al. Chem. Phys. Lett.* (2009) **476**, 104.

【序】分子・分子集合体における動的(超)分極率については、これまで様々な計算手法が提案されてきたが、最近我々は分子内の動的電子応答の時空間解析が可能な ab initio MO 量子マスター方程式 (MOQME) 法[1]に基づく第二高調波発生 (SHG) における動的第一超分極率 β の計算・解析法を提案した[2]。本研究では一置換・二置換ベンゼン誘導体についてこの方法を適用し、入射電場振動数の二倍で振動する成分の電荷分布を可視化し、主要な分子軌道の寄与に分割することで第二高調波発生の軌道描像を得た。

【理論】分極の時間発展 $P(t)$ は MOQME 法により計算される系の縮約密度 $\rho_s(t)$ を用いて、 $P(t) = \text{tr}[\mu\rho_s(t)]$ のように表される。SHG における動的 β は、フーリエ変換を用いて分極の二倍波振動成分 $P(2\omega)$ と外部電場の周波数成分 $\epsilon(\omega)$ から非摂動論的定義に基づいて算出される[3]。

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) = P(2\omega)/4\epsilon(\omega)\epsilon(\omega) \quad (1)$$

一方 MOQME 法から計算される分極密度 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}, 0)$ から二倍波振動成分 $\rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, 2\omega)$ を取り出すことで、動的 β 密度を次式で定義できる [4]。

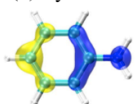
$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}, -2\omega; \omega, \omega) = \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, 2\omega)/2\epsilon(\omega)\epsilon(\omega) \quad (2)$$

この動的 β 密度 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, -2\omega; \omega, \omega)$ は SHG シグナルの起源となる $\cos 2\omega t$ で振動する電荷分布の増減の振幅を表す。この動的 β 密度を可視化・解析することで、分子内での電子ダイナミクスにおける二倍波振動成分の寄与と電子構造との関係を明らかにすることが可能となる。

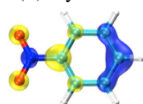
【結果・考察】アニリン (1)、ニトロベンゼン (2)、*p*-ニトロアニリン (3) の三種類の一置換および二置換ベンゼン誘導体の SHG について検討した。系の最適化構造を B3LYP 法により、励起状態に関する諸量を一電子励起 CI 法により 6-31G**基底関数系を用いて算出した。その結果を元に MOQME 法に基づき、 $\omega = 3000 \text{ cm}^{-1}$ を持つ長軸方向に分極する直線偏光交流電場照射下での電子ダイナミクスを実行し、SHG での動的 β を数値的に算出した。

図 1 に線形応答に対応する動的 α 密度 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega; \omega) = \rho_{\text{pol}}(\mathbf{r}, \omega)/2\epsilon(\omega)$ をプロットした。ここで、黄/青の等値面はそれぞれ正負の α 密度を表す。これより、電場誘起の電荷移動が置換基を含む分子の全体で起こっている様子が明らかになった。また、正負の領域は分子の両側によく別れて分布している。次に図 2 に動的 β 密度 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, -2\omega; \omega, \omega)$ をプロットした。これより、前述の線形応答とは異なり、正負の領域が交互に現れている。これは、線形と二次の応答では、光学遷移における仮想遷移過程および関与する励起状態が異なるためと考えられる。当日は、一置換および二置換系における応答の違いや、これらの応答に重要な寄与をする分子軌道を解析する軌道分割解析の結果についても報告する。

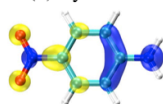
(a) System 1



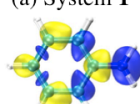
(b) System 2



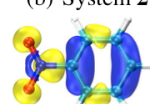
(c) System 3



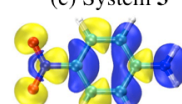
(a) System 1



(b) System 2



(c) System 3

図 1 動的 α 密度 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}, -\omega; \omega)$ のプロット図 2 動的 β 密度 $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, -2\omega; \omega, \omega)$ のプロット

【参考文献】 [1] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 234707 (2006); *Chem. Phys. Lett.* **460** 370 (2008). R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A*, **113**, 5455 (2009). [2] R. Kishi et al., *J. Phys. Chem. A* in press (2011). [3] M. Nakano et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 2986 (1995). [4] M. Nakano et al., *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 247 (1996); *Theoret. Chem. Acc.* **130**, 711 (2011).

2D4b

浮動幅可変Gauss波束と原子価結合法による化学結合の記述

安藤 耕司

京大院理

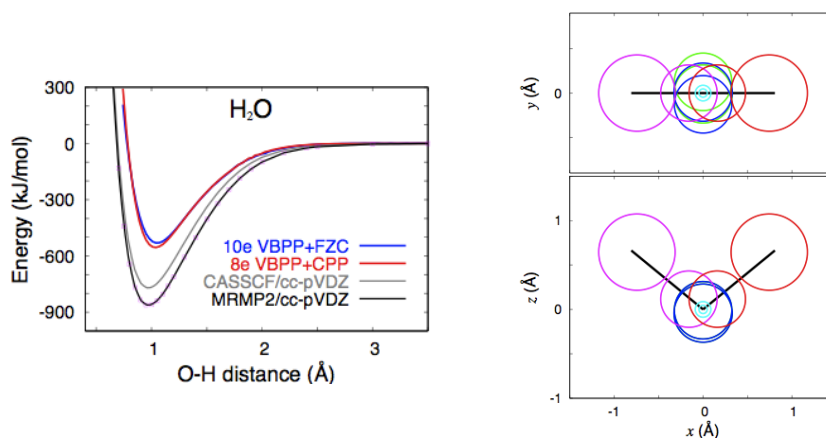
ando@kuchem.kyoto-u.ac.jp

中心位置が浮動し幅が可変の球型 Gauss 波束を用い、非直交の原子価結合 (VB) 法を適用することにより、電子一つ当たり一つの最小基底であるにもかかわらず、標準的な非経験的 post-Hartree-Fock 法と遜色ない精度のポテンシャルエネルギー曲面が得られることを見出したので報告する[1]。

浮動軌道を用いる手法は古くから試みられて来たが、大部分が分子軌道 (MO) 法によるもので、VB 法との組合せは 1960 年代に水素分子について報告されて以降、殆ど省みられていない。非直交軌道による VB 法の実際の困難は、いわゆる $N!$ 問題によるが、理論は自然で素直であり、計算プログラムも比較的単純である。近年の post-Hartree-Fock 法の複雑化と、並列計算技術の進歩を考えれば、一つの選択肢として再検討されてよい。その上、局在した波束の描像は、MO 法よりも VB 法との方が相性が良い。

もう一つの動機は、我々が近年取り組んでいるプロトン等の波束動力学シミュレーションが、現実的な系に適用可能になったことにある[2]。同様の波束法を電子についても実装できれば、non-Born-Oppenheimer シミュレーションを概念的に捉えやすいコンパクトなモデルによって実行し解析することが可能になる[3]。

下図の左側は、水の二つの OH 結合の対称伸縮座標に沿ったポテンシャル曲線である。Perfect-pairing スピン結合の単配置を用いている。FZC は Frozen Core、CPP は Core Pseudo-potential を用いた計算を示す。水の場合は結合エネルギーが過小評価されているが、LiH、BeH₂、CH₂ では MRMP2/cc-pVDZ の 92%、105%、96% が得られる。結合長や振動数も概ね良好であり、動力学シミュレーションに用いるには十分である。図の右側は、平衡構造での電子波束を、幅変数を半径とする円で表示している。共有結合に与る電子の他、内殻 1s 電子、孤立電子対の様子が見て取れる。最小波束なので、粒子的な描像に近くなる。現在は、楕円球型波束への拡張を検討している。



[1] K. Ando, Bull. Chem. Soc. Jpn. 82 (2009) 975; Chem. Phys. Lett. 523 (2012) 134.

[2] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, J. Chem. Phys. 131 (2009) f064501, 132 (2010) 164507; J. Ono, K. Hyeon-Deuk, and K. Ando, Int. J. Quant. Chem., ISTCP-VII issue.

[3] K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Chem. Phys. Lett. 532 (2012) 124.