

プロリン異性化酵素 Pin1 における酵素反応の反応ダイナミクス

○森 俊文^{1,2}, 齊藤 真司^{1,2}

¹分子研, ²総研大

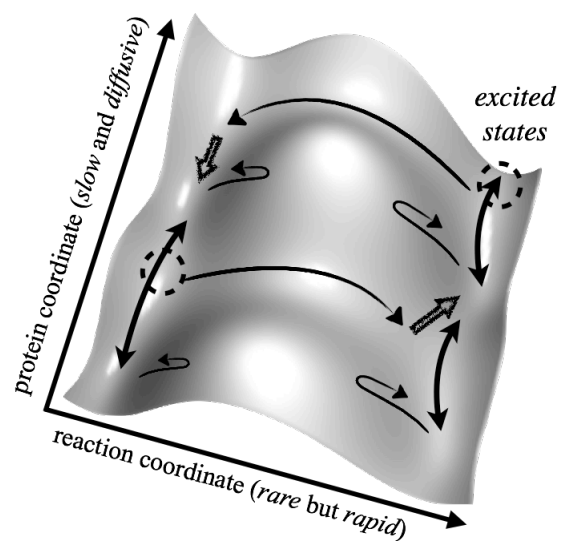
mori@ims.ac.jp

酵素が化学反応を非常に効率的に触媒する仕組みを明らかにするため、これまで多くの研究が行われてきたが、そのほとんどは遷移状態や自由エネルギー面の計算など、遷移状態理論に基づいた遷移状態周りの解析に限られていた。ところが近年、タンパク質が天然状態においても構造揺らぎや状態遷移などの多様なダイナミクスを示すことが実験的に観測され、かつそのタンパク質の柔らかさが触媒機能に本質的に重要であることが明らかになりつつある。一方で、タンパク質の構造の多様性が反応を触媒する仕組みについては依然として理解が進んでおらず、特に時間・空間的に大きくスケールの異なるタンパク質と化学反応のダイナミクスがどう影響しあうことで触媒が機能するかについて、大きく議論が分かれている。

Pin1 はプロリンのペプチド結合の *cis-trans* 異性化を触媒する酵素であり、タンパク質のフォールディングを促進するなどの働きを持っている。また、アルツハイマー病などフォールディング病の予防の面から重要なタンパク質であるため、これまで実験・理論の両面から多くの研究が行われてきた。Pin1 は *cis-trans* 異性化反応の自由エネルギー障壁を 7 kcal/mol 程度下げることが分かっているが、一方で反応過程の分子機構の詳細は明らかになっていない。

我々は、Pin1 による *cis-trans* 異性化反応の触媒機構を明らかにすることを目標に、分子動力学法を用いて研究を行ってきた。特に、自由エネルギー面だけでなく、transition path sampling 法を適用することで、実際の反応の遷移過程を詳細に調べ、タンパク質と（異性化反応が起こる）基質の構造変化がどう起こるかを調べた。その結果、*cis*→*trans* および *trans*→*cis* の 2 つの方向の反応で、その反応経路は異なっていること、遷移自体は数ピコ秒で完了する速い過程であるが、実際に反応が起きるためには Pin1 と基質の間に特異的な水素結合が準備される必要があること、さらにその水素結合は *cis*, *trans* の各平衡状態の分布の中で、稀な状態（励起状態）にあたる構造として見られることなどを明らかにした（図）。特に、水溶液中での異性化反応と比べ、タンパク質中では、遷移にかかる時間も遷移状態の再交差の回数も少ない。これらの結果は、Pin1 がその柔軟な構造の特性を利用し、反応が起こりやすい状態を平衡状態の揺らぎの中でとっており、条件が整ったときに基質側が素早く遷移を起こすことで、効率的に反応が触媒されていることを示している。

このような酵素反応におけるタンパク質ダイナミクスの役割は、Pin1 に限らずより幅広い酵素において同様に見られることが期待される。



図：Pin1 による異性化反応の反応機構。タンパク質・基質の動きが交互に起こることで効率的な触媒反応が実現される。

時計タンパク質概日リズムの反応モデル

○甲田 信一¹, 齊藤 真司¹¹分子研, 総研大

koda@ims.ac.jp

背景: 多くの生物は約 24 時間周期で自律的に発振する体内時計を持つ。そして生体内の多様な活動のオンオフを切り替える。したがって体内時計は生物が持つ機能のうち最も中枢的な機能の一つと言え、その発振機構を解明する意義は大きい。シアノバクテリアの時計タンパク質 KaiA, KaiB, KaiC は ATP と共に試験管の中で混合されると、それだけで約 24 時間周期の振動現象を生む。この系は、試験管で再構成できるため適用できる実験手法が幅広く、また、対象が(時計発振の最小単位だと考えられていた遺伝子よりマイクロな)タンパク質であるため機構の原子・分子的理解が得られる可能性が大きく、現在盛んに研究が行われている。

目的: 本研究では時計タンパク質の発振機構を説明できる反応モデル(反応速度式のセット)を構築する。既存の反応モデルはいくつか存在するが、それらの目的が振動現象一般に共通する普遍性の解明だからか、個々の反応の詳細には立ち入らない抽象的なものが多い。例えば、時計を駆動させるエネルギーを与える ATP 加水分解をあらわに組み込んだモデルはほとんど存在しない。そこで本研究は、個々の素過程・素反応が如何に組み合わせられることで時計の機能が発現するか理解することを目指しモデルを構築する。

モデル構築: KaiA, KaiB が存在すると KaiC は周期的にリン酸化反応と脱リン酸化反応を繰り返す。本研究ではこの現象をモデル化する。このリン酸化振動は、一見、(脱)リン酸化反応の速度定数が周期振動の最中に複雑に変動しているように見える。しかし本当にそうだろうか。一方、「KaiA は KaiC 中に蓄積された ADP と外部の ATP の交換を促進する」との実験結果[1]が存在する。この事実は、KaiA によってリン酸化反応に必要なリン酸の供給源である ATP の取り込みが促進され、反応の平衡がリン酸化側に寄ることを示唆している。本モデルではこの“平衡のシフト”こそがリン酸化振動を生む主たる機構だと考える。そして、それを示すために、ADP/ATP 交換の速度定数だけが状態依存し時間変化するものとし、他の反応(ATP 加水分解、(脱)リン酸化反応)の速度定数は常に一定の極端な仮定を置く。また KaiA の働きを阻害する KaiB の作用のタイミングもいくつかの実験結果を基に適宜定める。

妥当性: パラメタ最適化を行い本モデルがどれだけリン酸化振動の実験値[2]を再現できるか検証する。結果は図 1 で良く再現できた。また、本モデルはパラメタ最適化に使用しなかった種々の実験結果も良く再現でき、さらに、体内時計の重要な性質である環境の周期変動に対する同調能として、光の明暗(周囲の ATP/ADP 比の変動)に対する同調能を持つ(図 2)。以上を勘案すると、本モデルは時計タンパク質の良いモデルになっている可能性が高い。

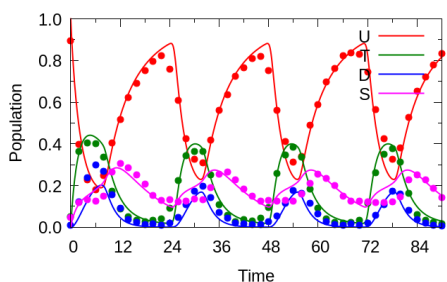


図 1 : リン酸化の指標へのフィッティング

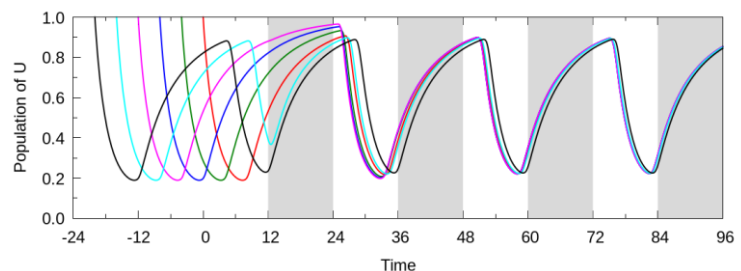


図 2 : 明暗に対する同調能

イオンチャンネルでのイオン透過を分布関数の時間発展で捉える

○炭竈 享司¹, 老木 成稔¹

¹福井大・医

sumi@u-fukui.ac.jp

イオンチャンネルは活動電位の発生を司る膜タンパク質であり、活動電位はイオンチャンネルを通るイオンの流れ（イオン電流）によって形成される。神経や筋肉はこの電流を利用して機能しているため、チャンネルにおけるイオン透過機構を調べることは極めて重要である。実験的には、パッチクランプ法等の電気生理学的実験によって1つのチャンネル分子を通るイオン電流（単一チャンネル電流）を測定することができ、1秒間に約1億個のイオンが輸送される、換言すれば10 nsに1個のイオンが輸送されることが分かった。一方、1998年のMacKinnonらのK⁺チャンネルの結晶構造解析により明らかになったチャンネルの原子座標に基づき[1]、分子動力学（Molecular dynamics; MD）法等のシミュレーションを用いた理論的研究が行なわれるようになり、原子レベルでのイオン透過機構の解明が行なわれて来た。それらのほとんどは、平衡状態でのMD計算、もしくは電場を印可した非平衡MD計算により、イオン透過に関する自由エネルギー面を描いて、イオン透過がどのような状態（チャンネル内でのイオン配置）間遷移で起きるかを調べるものであった。その結果、イオン透過はロックオン機構（次にチャンネルに入るイオンがチャンネル内に既存の別のイオンを押し出すビリヤードのような玉突き機構）によって起きることが明らかになった。

ところで、この原子レベルでのイオン透過機構は実験によって測定された単一チャンネル電流、つまりイオン透過速度をどのように説明できるだろうか？最近の論文では、ロックオン機構によりチャンネルを通る速いイオン輸送速度を説明できると主張するものもある[2]。しかし、前述したように、従来の研究は自由エネルギー面の解析と状態間遷移の解明に留まっており、ロックオン機構にどの程度の時間がかかるかを調べたものはなかった。そのため、ロックオン機構でイオン透過速度を説明できるのかは実は明らかではない。

従来の研究で不思議な点は、イオン透過は非平衡状態での現象にも関わらず、平衡状態での自由エネルギー、つまり分布関数を用いて議論していることである。我々は、非平衡状態でのイオンの運動とそれにかかる時間を調べるため、ある任意の状態からの分布関数の時間発展によってイオン透過を記述する方法を開発した[3]。具体的には、K⁺チャンネルにはイオンや水分子が一行に並ぶほどの細い孔（選択性フィルタ(selectivity filter; SF))があり、ここにイオンが入る時に別のイオンが押し出されてロックオン機構が起きる。このロックオンが起きる瞬間、つまりあるイオンがSFに入る瞬間を我々はSF-inと呼ぶ。このSF-inからのイオンの分布関数の時間発展を調べた。ここで、時間無限大での分布関数が定常状態の分布関数、従来の研究で調べられていた自由エネルギーに相当する。その結果、ロックオンが起きて分布関数が定常状態に落ち着くまでに数百psしかかからないことが分かった。したがって、残り9 ns以上かかる従来調べられていなかった過程がSF-in以前にあるはずである。この過程を明らかにするため、時間を遡って分布関数の時間発展させると、驚くべきことに、SF内のイオンはロックオンが起きる前に既に動き始めていることが分かった。さらに、チャンネルにはSFの前にナノメーターサイズの空洞(nanocavity; NC)があり、このNCにイオンが入ることでSF内のイオンが動き出すことが分かった。このNCを横切る時間は2 nsであり、NCにイオンが入るまでの時間は8 nsであった。つまり、イオン透過速度は、イオンがNCに入るまでの過程に律速されていることが分かった。

[1] Doyle et al., *Science* **280**, 69 (1998). [2] Köpfer et al., *Science* **346**, 352 (2014). [3] Sumikama & Oiki, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10284 (2016).

光駆動イオン輸送ロドプシンのメカニズム：SAC-CI 理論による研究

○宮原 友夫¹, 中辻 博¹¹量子化学研究協会研究所

t.miyahara@qcri.or.jp

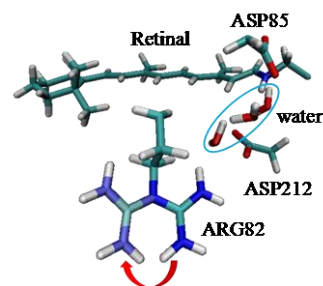
ロドプシン[1-3]はレチナル色素とオプシン(蛋白質)からなり、レチナルはオプシンのリジン側鎖と結合している。レチナルは光異性化反応を起こし、微生物型では all-trans から 13-cis に、動物型では 11-cis から all-trans に異性化する。微生物型ロドプシンは細胞膜に存在し、プロトンを輸送するバクテリオロドプシン(BR)や塩化物イオンを輸送するハロロドプシン(HR)などがあり、さらに、ナトリウムイオンを輸送するロドプシン(KR2)が 2013 年に神取教授らのグループにより発見された[4]。

右図に示すように、BR は、水を介して ASP85 と水素結合している。レチナルの光異性化によりレチナルのシッフ塩基から ASP85 にプロトンが移動し、そのプロトンは、細胞外へと運ばれ、シッフ塩基は細胞内からプロトンを受け取る。最後にレチナルが熱異性化して all-trans に戻る。これらの過程で K,L,M,N,O と呼ばれる中間体が存在し、励起状態が観測されている。HR では、BR の ASP85 が THR126 に置換しているため、光異性化してもシッフ塩基のプロトンは移動しない。代わりに、シッフ塩基の回転に伴い、塩化物イオンが細胞外から細胞内へと移動する。KR2 では、光異性化反応によりプロトンがシッフ塩基から ASP116 に移動した後、ASP116 は回転して ASN112 と水素結合する。この ASP116 の回転によりできた空洞をナトリウムイオンが通過する。

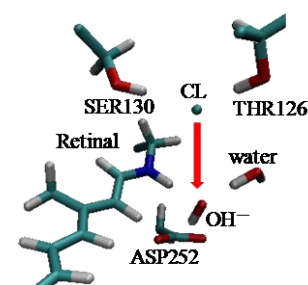
ヒトの網膜には、動物型ロドプシンが存在し、レチナルの光異性化反応に伴うオプシンの構造変化がシグナル伝達を引き起こし、光や色を認識する。これら動物型ロドプシンのレチナル色素の電子状態やレチナルとオプシンの相互作用は、SAC-CI 法[5-7]により既に計算され、色の認識がレチナル骨格の歪みやアミノ酸の配置によって制御されていることを解明した[8]。

本研究では、BR, HR, KR2 のイオン輸送メカニズムを明らかにするために、すでに成功を収めている[8]SAC-CI 法を使って研究した。BR では、L,N 中間状態において、ARG の回転が励起エネルギーに大きな影響を与えることが分かった。HR の O 状態では、シッフ塩基の近くにあった塩素イオンの代わりに、シッフ塩基と水素結合している水が水酸化物イオンとなっていることが示唆された。KR2 では、ASP116 の回転によりできた空洞を、ナトリウムイオンが通過できることが示唆された。

(a) BR



(b) HR



(c) KR2

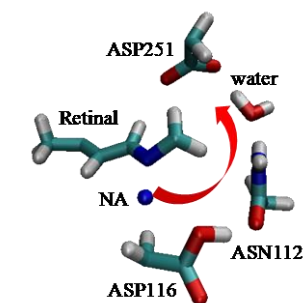


図. (a) BR, (b) HR, (c) KR2 のレチナル周辺の構造.

[1] Shichida Y.; Matsuyama, T.; Phil. Trans. R. Soc. B, 364 (2009) 2881. [2] Tsutsui K.; Shichida, Y.; Photochem. Photobiol. Sci., 9 (2010) 1426. [3] Ernst, O. P.; Lodowski, D. T.; Elstner, M.; Hegemann, P.; Brown, L. S.; Kandori, H.; Chem. Rev. 114 (2014) 126. [4] Kato, H. E.; Inoue, K.; Kandori, H. Nureki, O.; et.al. Nature, 521 (2015) 48. [5] Nakatsuji, H.; Hirao, K.; J. Chem. Phys. 68 (1978) 2053; Nakatsuji, H.; Chem. Phys. Lett., 59 (1978) 362., 67 (1979) 329, 334; Bull. Chem. Soc. Jpn. 78 (2005) 1705. [6] Ehara, M.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H.; Theory and applications of Computational Chemistry, The First 40 Years, Elsevier Oxford, (2005); pp.1099. [7] SAC-CI homepage. <http://www.qcni.or.jp/sacci/> (16/12/2012). [8] Fujimoto, K.; Hasegawa, J.; Nakatsuji, H.; Bull. Chem. Soc. Japan, 82, (2009) 1140.

MD/DFT 自己無撞着法による機能性流体の物性解析

○石塚 良介^{1,2}, Tu Kai-min², 松林 伸幸^{1,2}¹ 阪大基礎工, ² 京大 ESICB

ryo.ishizuka@cheng.es.osaka-u.ac.jp

現在、イオン液体や高分子など、目的に合わせて溶液特性（粘性やイオン伝導性など）をデザインする機能性流体の開発が盛んに進められている。一方、これらの溶液特性を支配する分子論的機構を分子シミュレーションに立脚した計算化学的アプローチから明らかにする研究も展開されており、分子シミュレーションの適用範囲の拡充が図られている。特に、分子シミュレーションの精度を決める分子力場の開発は、分子シミュレーション研究の中核をなしている。しかし、現在までに提案されている力場の多くは、静電相互作用を規定する原子部分電荷を気相中の量子化学計算から決めているため、溶媒効果による電荷移動や分極効果を反映した液相中の有効電荷を適切に取り扱うことができなかった。また、分子力場に依存しない電子状態計算に立脚した第一原理分子動力学を用いた研究も行われてきたが、サンプリング問題や交換相関汎関数の近似精度により適用範囲が限定されてきた。そこで、我々は分子動力学（MD）法と密度汎関数理論（DFT）を連成した MD/DFT 自己無撞着法を提案し、機能性流体の分子力場の高精度化を図っている[1]。MD/DFT 自己無撞着法の計算フローを図 1 に示す。

近年合成されたアミノ酸イオン液体[C₂mim][Gly]に MD/DFT 自己無撞着法を応用した結果、有効電荷は 0.76 e (e は電気素量) を示し（図 2）、非分極力場でも分極力場[2]と遜色のない再現性を得ることが可能であることが明らかとなった。当日の発表では、近年急速に発展しているオーダー N 法の MD/DFT 自己無撞着法への応用についても報告する予定である。

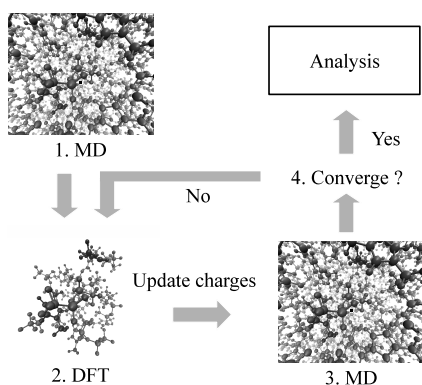


図 1 MD/DFT 自己無撞着法

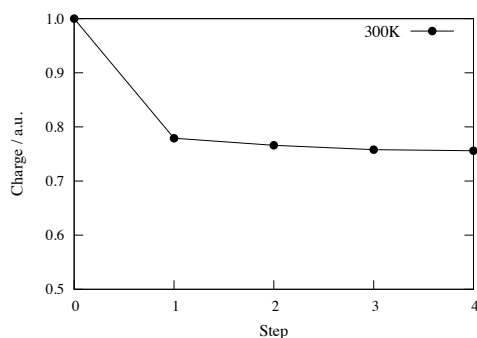


図 2 アミノ酸イオン液体の有効電荷

参考文献

[1] R. Ishizuka, and N. Matubayasi, *J. Chem. Theory and Comput.*, **12**, 804 (2016)[2] Y. Wu et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 2674 (2014)

溶媒和を考慮した量子化学計算における高精度な自由エネルギー算出を目指して

○横川 大輔

名大 ITbM, 名大院理

d.yokogawa@chem.nagoya-u.jp

近年、溶媒和を考慮した量子化学計算は非常に身近なものになっており、それに伴って、得られる計算結果の信頼性の向上が強く求められている。従来法では、計算精度を上げるために、実験値を再現するようにパラメータを再定義するものがほとんどであった。しかしそのような方法では、系統的な改善は不可能である。そこで本研究では、溶媒和理論の一つである RISM 法で得られる自由エネルギーの精度向上を、統計力学に基づき非経験的かつ系統的に行うことを目指した。

RISM 法では、RISM 方程式と次式で表される closure 方程式を組み合わせることにより溶媒和構造を算出する。

$$h_{as}(r) = \exp[-\beta\phi_{as}(r) + h_{as}(r) - c_{as}(r) + b_{as}(r)] - 1$$

ここで、 $\beta=1/k_B T$ 、 k_B は Boltzmann 定数、 ϕ , \mathbf{h} , \mathbf{c} はそれぞれ原子間ポテンシャル、全相関関数、直接相関関数である。 \mathbf{b} は bridge 関数と呼ばれ、分子の構造、相互作用ポテンシャルに依存した複雑な関数である。この bridge 関数を 0 としたものは HNC closure と呼ばれ、これまで幅広く用いられてきた。しかし、HNC closure を用いた RISM 計算では、実験で得られた溶媒和自由エネルギーを再現できないことがよく知られている。

本研究ではこの bridge 関数を、3次元溶媒和構造から構築する。3次元空間で定義された全相関関数 $\mathbf{H}^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ を用いて、bridge 関数を次のように定義した。

$$b_{as}(r) = \beta\phi_{as}^{\text{ref}}(r) + \ln \left[\int H_s^{\text{ref}}(\mathbf{r}) d\Omega_\alpha \right] - \ln[4\pi]$$

ここで、 ϕ^{ref} は $\mathbf{H}^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ を定義する原子間ポテンシャルである。RISM 法を量子化学計算と組み合わせる際、非静電ポテンシャルは構造のみで決定される。この点に注目し本研究では、 ϕ^{ref} を非静電ポテンシャルとし、我々が以前に報告した手法⁽¹⁾を用いて、量子化学計算の前にかじり構築した。

本手法の妥当性を検討するために、70 個の溶質分子の水和自由エネルギーを RISM-SCF-SEDD 法⁽²⁾ (RHF/cc-pVDZ) で計算した。実験値との差を議論するために、次式で誤差分布を算出した。

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(\varepsilon - \bar{\Delta})^2}{2\sigma^2} \right]$$

ここで、 ε は実験値との誤差、 σ 、 $\bar{\Delta}$ はそれぞれ誤差の標準偏差、平均である。Fig. 1 に示す通り、bridge 関数がない従来法(RISM)から bridge 関数を導入することで、誤差が大幅に改善されることがわかった(RISM+B)。さらに Kovalenko らによって提案されている摂動法⁽³⁾ を加えることで、誤差の標準偏差が約 1/9 になることがわかった(RISM+B+PT)。

【References】

- (1) D. Yokogawa, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **432**, 595 (2006).
- (2) D. Yokogawa, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 244504 (2007).
- (3) A. Kovalenko, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **113**, 2793 (2000).

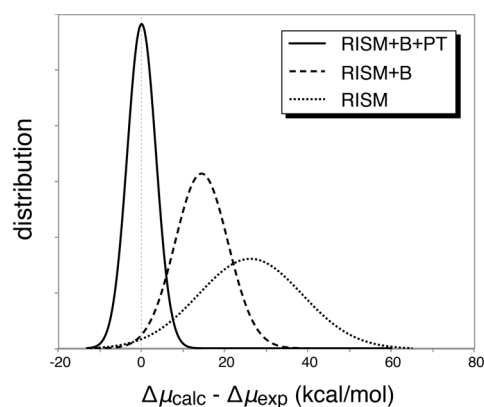


Fig. 1. Normal distribution functions for the errors between calculated and experimental solvation free energies.

量子化学効果を取り込んだ陽イオンの溶媒和構造とダイナミクス

○渡邊宙志¹, Maximillian Kubillus³, Tomas Kubar³, 石北央^{1,2}¹東大先端研, ²東大工, ³Karlsruhe Institute of Technology

hwatanabe@protein.rcast.u-tokyo.ac.jp

溶液系において多体効果や電子移動など量子化学的效果は、溶媒和構造や動的性質を決定する重要な要素である。分子シミュレーションにおいて量子化学的效果を取り込むには、量子力学 (quantum mechanics: QM) モデルを溶質と溶媒の両方に適用する必要がある。しかし溶液系において QM ポテンシャルに基づいた分子動力学 (molecular dynamics: MD) 計算を実行することは、膨大な計算コストのために現実的ではない。

一方 quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) 法は、溶液のような巨大な系の一部を量子化学的に取り扱えるようにする。そのため QM/MM 法は構造最適化や Monte Carlo 法と組み合わせて広く用いられてきた。しかし QM/MM モデルは MD 計算に適用すると拡散の問題が生じてくる。通常 QM/MM の MD 計算では、開始時に興味の対象である溶質とそれを囲む溶媒分子を QM 分子として定義するが、MD の時間経過とともに QM 溶媒分子が拡散し、MM 溶媒分子が溶質近傍に侵入してくる。この結果、溶質と溶媒間の相互作用が古典的なものに置き換わり、溶媒の量子化学的效果を取り込むことができない。

QM/MM法の問題を解決するための枠組みはadaptive QM/MM 法と呼ばれ、様々な手法が提唱されてきたが、どれも根本的な解決には至っていなかった。そこで昨年発表において我々は、新しいadaptive QM/MM法として、Size-consistent multipartitioning (SCMP) QM/MM法を発表した。これにより上述の問題が解決し安定したQM/MMのMD計算を可能になった。

今回の発表では、最初の応用例として SCMP 法を陽イオン Na^+ , K^+ , Ca^{2+} の溶液に対して適用し、QM ポテンシャルに基づいた溶媒和構造やダイナミクス (赤外分光スペクトル、拡散係数) を解析した結果を発表する。

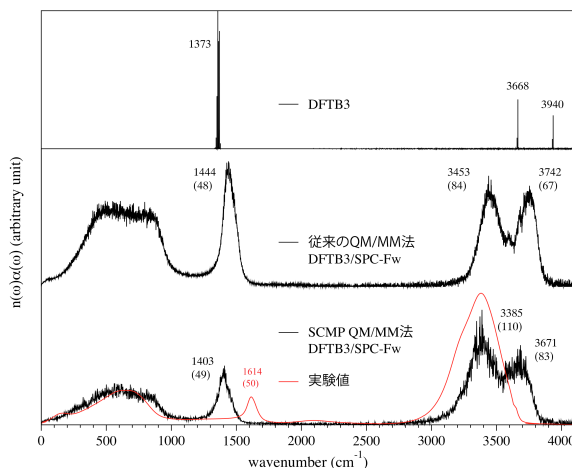


図 MD 計算によって算出された水の赤外分光スペクトル (上) 気相、(中) 溶質のみが QM の従来の QM/MM 法、(下) SCMP QM/MM 法。従来法と SCMP 法の違いは取り込まれた量子化学的效果の有無に起因する。

[1] H. Watanabe, T. Kubar and M. Elstner, “Size-consistent multipartitioning QM/MM: a stable and efficient adaptive QM/MM method” *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4242-4252

[2] H. C. Watanabe, M. Banno, and M. Sakurai “An adaptive quantum mechanics/molecular mechanics method for infrared spectrum of water: Incorporation of the quantum effect between solute and solvent”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 7318-7333

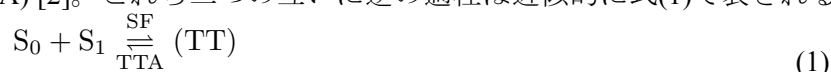
二重架橋型色素二量体における架橋間量子干渉効果を活用した シングレットフィッション及び三重項-三重項消滅の分子設計

○伊藤 聡一, 永海 貴識, 中野 雅由

阪大院基礎工

soichi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

分子性結晶などの分子集合体において光励起により生成した分子上の一重項励起子は、近くの別の基底状態にある分子と相互作用し、二つの三重項励起子へとその電子状態を遷移させることがある(シングレットフィッション、SF) [1]。また逆に、独立な二つの三重項励起子が励起子拡散あるいは分子拡散によって衝突し、一つの一重項励起子を生成することがある(三重項-三重項消滅、TTA) [2]。これら二つの互いに逆の過程は近似的に式(1)で表される。



SF および TTA が有効に起きるためには、それぞれの始状態から終状態へのエネルギー駆動力が必要であるとされている。また、始状態と終状態をつなぐ電子相互作用はその二乗が遷移速度に比例するため非常に重要である。始状態-終状態のエネルギー準位は色素間の電子相互作用によっても変動するため、孤立分子のエネルギー準位とは異なる点に注意すると、

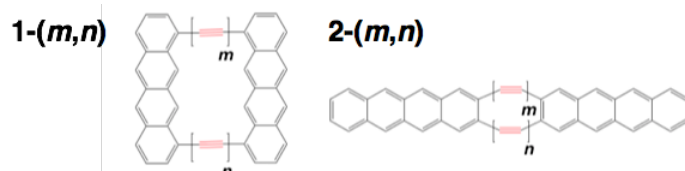
$$(E_{\text{TT}} - E_{\text{FE}})^{\text{eff}} < 0 \text{ for SF, } > 0 \text{ for TTA} \quad (2)$$

のエネルギー準位整合条件がそれぞれ要求される。ここで、 E_{FE} および E_{TT} は分子内一重項励起子および分子間三重項励起子対のエネルギー準位を表す。上付き **eff** は電子相互作用を考慮した有効エネルギー準位であることを示す。以前の研究で、電子相互作用と有効エネルギー準位の関係を明らかにした[3]。

SF および TTA は分子性結晶だけでなく、色素の共有結合二量体でも起きることが知られている。現象の根源的機構を調べるため、及び化学合成によって単分子レベルで設計できる利点から、近年特に研究されている。しかし、例えばテトラセンは、結晶中では SF によって 200% の量子収率で三重項励起子を生成するが、その共有結合二量体の多くで非常に低い量子収率を示すことが知られている。一方で、2016 年に高い量子収率で SF を起こすテトラセン二量体が報告され、色素間の電子相互作用を合理的に設計することの重要性が示された[4]。

2016 年に我々は量子干渉効果を活用した共有結合二量体の電子相互作用設計法を提案した[5]。これにおいて、架橋部位の π 結合様式を変える、あるいはヘテロ原子の導入などによって大きな電子相互作用を持つ色素二量体を設計した。しかし、電子相互作用まで含めた始状態-終状態の相対エネルギー準位(式(2))の設計にまでは至らなかった。

本研究では、二重架橋型色素二量体を対象とし(Scheme 1)、色素への架橋位置と、架橋部位長さの偶奇性を変えることにより、電子相互作用を制御でき、系統的に始状態-終状態の相対エネルギー準位を設計することができることを示す。*ab initio* 量子化学計算により関連する電子相互作用を算出するとともに、そのミクロな機構を明らかにした。詳細は当日報告する。



Scheme 1. 二重架橋型色素二量体。

【参考文献】 [1] M. B. Smith and J. Michl *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. [2] T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560. [3] S. Ito et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *19*, 5737. [4] N. V. Korovina et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 617. [5] S. Ito et al. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6236.

テリレンのシングレットフィッションにおける 分子間配置の理論設計

○永海 貴識¹, 伊藤 聡一¹, 久保 孝史², 中野 雅由¹

¹ 阪大院基礎工, ² 阪大院理

takanori.nagami@cheng.es.osaka-u.ac.jp

【緒言】シングレットフィッション(singlet fission, 以下 SF)は、光吸収により一つの有機分子上に生成した一重項励起子が、隣接分子との相互作用により、二つの分子上にそれぞれ分布する二つの三重項励起子に分裂する現象である。SF を起こす分子を用いることで、有機太陽電池の光電変換効率向上が期待されるため、実験・理論両面から近年盛んに研究されている。SF に関する励起エネルギー整合条件に基づき、様々な分子種が SF 候補分子として提案されている[1]。一方、SF は分子間で生じる現象であるため、高効率の SF 物質の設計のためには、分子間配置の効果を検討することが必須である。本研究では、このエネルギー整合条件から SF 分子の候補として提案されたテリレン[1]の様々な二量体配置を用いて、量子化学計算から SF 速度および三重項収率に関する有効電子カップリングを算出し、結果をもとに SF に最適な分子間配置の設計指針の構築を目指す。

【計算方法】擬縮退摂動論を用いて、分子間電子カップリングにおける電荷移動状態の寄与を摂動として取り込んだ SF 有効ハミルトニアン H_{eff} を考える。フェルミの黄金律より、SF 速度は H_{eff} における励起一重項状態と相関三重項対状態間の SF 速度有効電子カップリング $|V_{\text{eff}}|$ の自乗に比例する。一方のテリレン分子を固定し、もう一方の分子を 3.31 Å 離れた平面上で、分子同士の平行を保ったままスライドさせてできる種々の二量体配置 (図 1(a)) において、 $|V_{\text{eff}}|$ を算出した。電子カップリングの算出には RB3LYP/6-31G(d)法を用いた。

【結果】 $|V_{\text{eff}}|$ の分子配置依存性が明らかになり、特に分子長軸方向にスライドさせた二量体配置においては、 $|V_{\text{eff}}|$ がスライド距離に依存して顕著に増減を繰り返すことがわかった (図 1(b))。さらに、上記のモデルにおいて、電子カップリングの効果を取り入れた励起一重項状態と相関三重項状態の有効エネルギー準位を算出し、高い三重項収率の得られる分子配置について検討した。当日の発表では、分子軌道相互作用から計算結果を説明するとともに、既報のテリレンの SF の実験結果[2]との対応、さらに高効率の SF が期待されるテリレンの分子間配置について報告する。

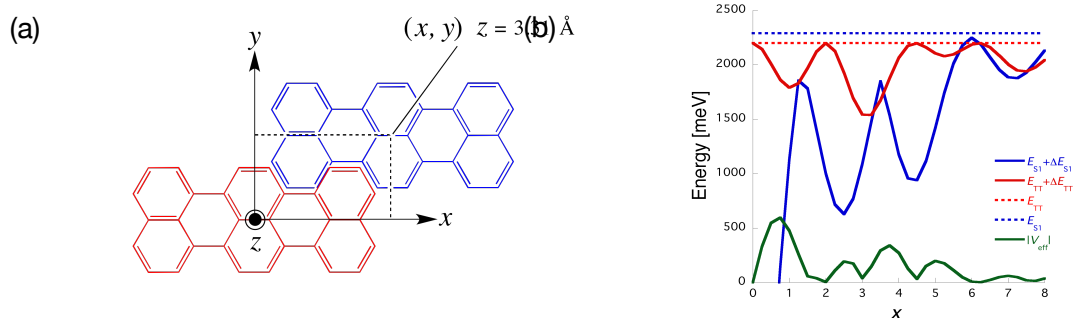


図 1 (a)テリレン二量体モデル。(b)テリレン二量体の SF 有効電子カップリング $|V_{\text{eff}}|$ (緑色)、励起一重項状態 (青色) と相関三重項状態 (赤色) の有効エネルギー準位の長軸方向スリップ x [Å]に対する変化。

【参考文献】 [1] (a) M. B. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891. (b) T. Minami, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 145. (c) T. Minami, S. Ito, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2719. [2] S. Eaton *et al.* *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 4151.

結晶構造予測と第一原理計算による新規エレクトライド材料の探索

○辻 雄太¹, Prasad Dasari², Sabri Elatresh³, Roald Hoffmann³, Neil Ashcroft⁴¹九大分子システム, ²インド工科大化学, ³コーネル大化学, ⁴コーネル大物理

yuta@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

エレクトライド（電子化物）とは陰イオンとして振る舞う電子（アニオン性電子）を含むイオン性化合物である。アニオン性電子は格子間に緩く束縛されており、エレクトライドは極めて低い仕事関数で特徴づけられる。そのため、触媒や電子デバイスなどへの応用が期待されている。しかしながら、熱的に不安定であるという問題点を抱えており、Ca₂Nなどの限られた組成のみがエレクトライドとして知られている[1]。

我々はこれまでに安定に存在するエレクトライドの理論的探索およびその設計指針の確立、さらにエレクトライド中におけるアニオン性電子の量子化学的な理解を目指して研究を行ってきた。本発表では、代表的なエレクトライドであるCa₂N ([Ca₂N]⁺ · e⁻) と価電子数が等しい化合物であるLi₄N ([Li₄N]⁺ · e⁻) という組成について行った結晶構造探索および電子状態計算の結果を紹介する。

リチウムの窒化物としてはLi₃Nが安定に存在することが知られているが、Li₄Nの結晶構造は知られていない。我々はLi₄Nの結晶構造を予測するために、粒子群最適化アルゴリズムおよび進化論的アルゴリズムを密度汎関数法による構造最適化と組み合わせて用いた。得られたすべての構造に対して、フォノンの計算および生成熱の計算を行ってLi₄Nの安定性を検討した。得られた構造がエレクトライドであるかどうかは電子局在関数およびフェルミ準位近傍の電荷密度分布を計算し確認した。結晶構造予測にはCALYPSOプログラムおよびXtalOptプログラムを用い、結晶の電子状態計算および構造最適化はVASPパッケージを用いて行った。

結晶構造探索の結果Li₄Nという組成には、エネルギー的に競合する多くの多形が存在することが明らかになった。それらの構造は熱力学的にはLiとLi₃Nへの分解に対する反応熱がほぼ0であり、Li₄Nは準安定状態として存在しうることが示唆された。電子状態の解析からすべての構造がエレクトライドになりうることが示唆され、アニオン性電子は結晶中で様々な次元性をもって存在していることが明らかとなった（図1）[2]。

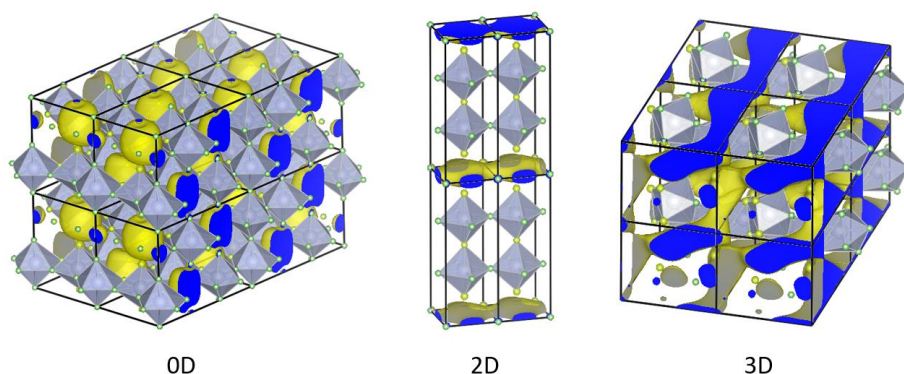


図1. アニオン性電子が0次元、2次元、および3次元に分布するLi₄Nの結晶構造の例。Nの周りにLiが配位したNLi_n多面体で構造を表示している。

1) Lee, K.; Kim, S. W.; Toda, Y.; Matsuishi, S.; Hosono, H. *Nature* **2013**, *494*, 336-340.

2) Tsuji, Y.; Dasari, P. L. V. K.; Elatresh, S. F.; Hoffmann, R.; Ashcroft, N. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14108-14120.

非断熱力学の代替アルゴリズムに関する研究

○ 花崎 浩太, 河野 裕彦

東北大院理

kota.hanasaki.e8@tohoku.ac.jp

複数のエネルギー準位が関与する過程、特に励起状態から開始する動力学においては非断熱遷移 [1] がしばしば重要な役割を果たす。非断熱遷移を考慮した動力学手法は多数提唱されているが、最も汎用性が高く、応用上の実績も豊富な手法の一つとして Tully の Fewest Switch Surface Hopping (FSSH) 法 [2,3] が挙げられる。しかし、この手法は電子波束の時間発展の計算や、非断熱結合の計算が必要なことから必ずしも全ての場合に適用可能ではない。今日、生体分子等の大分子における励起状態動力学や、高エネルギー放射に伴う損傷過程 [4,5] 等、高精度ポスト SCF 第一原理計算が困難な動力学への興味から、代替手法への要請が高まっており、複数の手法が提唱されてきている [6,7]。この問題に対し、先に Zhu 教授グループによって提案された朱-中村理論 [8] を応用したアルゴリズム [9] 及び、それを拡張した手法を紹介する。この手法は朱-中村理論 (の一部) をつかって擬交差を通過する際の遷移確率を求め、高エネルギーの非断熱動力学を効率的に解析する試みであり、幾つかの問題で有効性が示されているが、未確立の部分も多い。特に、断熱面の形状から有効透熱ハミルトニアンを推定することが必要となるが、図 1 に例示するように、断熱勾配の数値微分を使うことで妥当な推定を得られている。手法に関する議論と共に、幾つかの系に適用した結果を紹介し、非断熱動力学手法としての有効性を議論する。

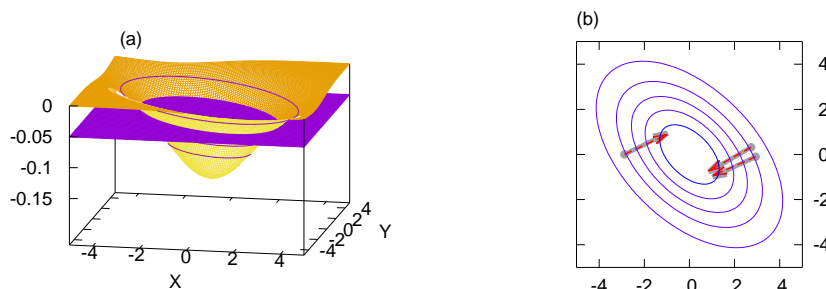


図 1: (a) 2次元非断熱モデルの透熱面 [3], (b) 同モデル上で本手法による非断熱遷移を計算した場合の断熱面勾配からの透熱勾配の推定 (赤破線) 及び、対応する理論上の透熱勾配 (灰実線) の比較。本手法の範囲で遷移が起こり得る各点 (トラジェクトリ上の断熱ギャップの極小) において良好な一致が得られた。

- [1] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **137**, 22A301 (2012); T. Yonehara, K. Hanasaki and K. Takatsuka, Chem. Rev. **112**, 499 (2012).
- [2] J. C. Tully, J. Chem. Phys. **93**, 1061 (1990)
- [3] N. Shenoi, J. E. Subotnik and W. Yang, J. Chem. Phys. **135**, 024101 (2011)
- [4] K. Nagaya *et al.* Phys. Rev. X **6**, 021035 (2016); Faraday Discuss. **194**, 537 (2016)
- [5] L. Inhester, K. Hanasaki, H. Yajang, S.-K. Son and R. Santra, Phys. Rev. A **94**, 023422 (2016)
- [6] A. K. Belyaevand, O. V. Lebedev, Phys. Rev. A **84**, 014701 (2011)
- [7] L. Wang, D. Trivedi and O. Prezhdo, J. Chem. Theor. Comput. **10**, 9 (2014)
- [8] C. Zhu, H. Nakamura, N. Re and V. Aquilanti, J. Chem. Phys. **97**, 1892 (1992); C. Zhu and H. Nakamura, *ibid.* **97**, 8497.(1992).
- [9] L. Yu, C. Xu, Y. Lei, C. Zhu and Z. Wen, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 25883 (2014).

2L12

非対称コマ分子の3次元整列の最適制御と時間分解 X 線回折像のシミュレーション

○吉田 将隆, 大槻 幸義, 河野 裕彦

東北大院理

masataka.yoshida.p8@dc.tohoku.ac.jp

【序】高い光子フラックスの超短 X-FEL パルスを用いれば、化学反応に伴う分子構造の変化を X 線回折像のスナップショットとして実時間追跡できる[1]。X 線照射ごとに試料分子は解離・イオン化してしまうため、測定ごとに新しい試料分子を用意する必要がある。高い分解能で分子構造を測定するには、向きも含めて試料分子の初期状態を揃える必要がある。剛体を仮定すると一般の分子は非対称コマで表される。空間固定系に対して3方向とも向きを揃える制御は3次元整列とよばれ、高強度の非共鳴パルス列の照射が有効であることが知られている[2]。ただし、より明瞭な X 線回折像を得るため、更に高い整列度合いの実現が望まれている。本研究では SO₂ 分子を例に、我々が開発した非共鳴の最適制御シミュレーション法[3]により、高い整列度合いを実現するためのレーザーパルスを数値設計する。また、整列制御された SO₂ 分子からの回折像をシミュレーションし、そこからどの程度の分解能で分子構造が求められるかを議論する。

【理論】剛体でモデル化した SO₂ に、2方向から直線偏光したレーザーパルス $\epsilon_X(t), \epsilon_Y(t)$ を照射する。各慣性主軸とパルスの偏光方向 (図 1) のなす角をそれぞれ $\theta_{aX}, \theta_{bY}, \theta_{cZ}$ とし、整列度合いを $\cos^2\theta_{aX}, \cos^2\theta_{bY}, \cos^2\theta_{cZ}$ の期待値で評価する。変分法により導出されるパルス設計方程式から、整列度合いを最大化するレーザーパルス $\epsilon_X(t), \epsilon_Y(t)$ を求める。最適化シミュレーションでは、最適パルスを設計しながら系の時間発展をシミュレーションする。次に、(1)式の微分散乱断面積を用いて、整列制御された分子からの回折像をシミュレーションする。

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \propto \int_0^\infty dt A(t) \sum_{m,n} F_m(\mathbf{Q}) F_n(\mathbf{Q}) \text{Tr}[\cos\{\mathbf{Q}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)\} \rho(t)] \quad (1)$$

ここで $F_m(\mathbf{Q}), \mathbf{R}_m$ はそれぞれ原子形状因子、核座標であり、 $A(t), \rho(t)$ は X 線の包絡線関数、および回転波束の時間発展を表す密度演算子である。

【結果】回転定数の逆数で与えられる回転周期 $T_{\text{rot}}=26.3$ ps を用いて制御時刻は4周期分とし、使用するパルスエネルギーを $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、系の温度を 0K とした。最適パルス(図 2)は時間的な重なりを持たないことから2つの直線パルスの組み合わせであることが分かり、目的時刻において整列度合いを a, b, c 軸についてそれぞれ 0.89, 0.68, 0.67 まで高めることができた。図 3 では、X 線の光子エネルギーを 20keV (0.63\AA) と仮定し、整列制御の前後での回折像の差をシミュレーションした。分子構造の異方性を反映し、明確な回折差が得られることが分かる。すなわち、最適レーザーパルスで高い整列度合いが実現できれば、回折像 (の差) を逆フーリエ変換により高い空間分解能で分子構造の情報を得ることができる。有限の温度での結果は当日発表する。

【参考文献】

- [1] M. P. Minitti et al., *Phys. Rev. Lett.* **114**, 255501 (2015)
- [2] H. Abe and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys.* **400**, 13 (2012)
- [3] M. Yoshida and Y. Ohtsuki, *Phys. Rev. A* **90** 013415 (2014)

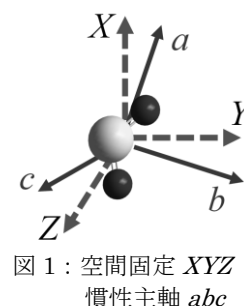


図 1: 空間固定 XYZ 慣性主軸 abc

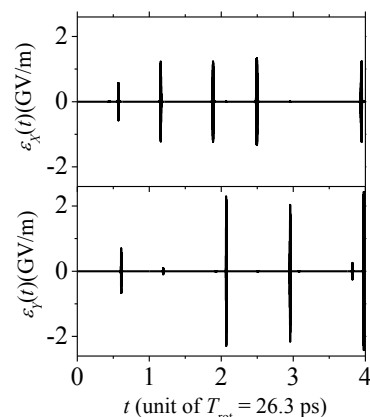


図 2: 最適化したレーザーパルス $\epsilon_X(t)$ (上段), $\epsilon_Y(t)$ (下段)

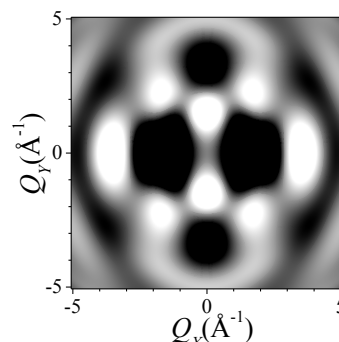


図 3: 整列制御の前後での X 線回折像の変化

2L13

光エネルギー変換における複合分子系励起電子動力学法の開発

○米原丈博¹, 中嶋隆人¹

¹理化学研究所 計算科学研究機構

takehiro.yonehara@riken.jp

分子集合系構成要素の電子親和性と励起特性に応じ、輻射場照射下で発現する励起電子の動力学は、光エネルギー変換機構の基礎をなす。高効率光エネルギー変換機構を根底から理解していく上で、実時間情報は重要な役割を果たす。[1-5] 我々は、励起電子がダイナミックに変動する光化学過程の特徴を調べる上で実践的な理論計算手法の開発を進めている。

筆者の一人はこれまで、複雑な電子励起状態において分子運動と電子の動力学が非断熱的に相互作用して生じる電子波束及び非断熱分岐波束と化学反応場の関係について、量子古典混合法と動的電子状態理論を用いて調査してきた。[6-9] 自然界にみられる機能性分子の多くは、化学結合と分子間相互作用の複合で特徴付けられる超分子系であり、それらの励起状態は多様な構造と動力学特性を持つ筈である。

上記を受け、本研究では、任意数の分子集合体における特徴的な局所電子励起状態を用意し、分子内/外間の相互作用を自然に組み込んだ形で様々なパターンの励起直後に生じる電子動力学を計算する方法を新たに考案した。この方法では動力学を、全系の Fock, 非断熱結合, 光-電子相互作用, スピン・軌道相互作用演算子の Group-Diabatic-Fock(GDF)表現行列を用いて記述する。分子構成に応じて相互作用部位に対応した活性軌道空間を抽出する事により、より複雑な系における光励起電子の伝搬をコンパクトに記述する上でも本手法は有用である。Ab initio 電子状態計算には所属チーム開発の NTChem を用いた。[10]

高効率光エネルギー変換の観点に立ち、電子揺動性、電子受容性、電子供与性で特徴付けられる分子から成る複合系に本手法を適用する。電荷、励起子、及び、不對電子の外場応答に対する理論解析を通じ、手法の有用性と理論提示可能性について議論する。

- [1] *Attosecond Physics*, (Eds.) L. Plaja, R. Torres and A. Zaier (2013) Springer ;
Quantum Dynamic Imaging, (Eds.) A. D. Bandrauk and M. Ivanov (2011) Springer.
- [2] M. R. Wasielewski, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1910 (2009)
- [3] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 232 (2001)
- [4] R. Huber, J.-E. Moser, M. Graetzel, and J. Wachtveitl, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6494 (2002)
- [5] A. A. Bakulin, S. E. Morgan, T. B. Kehoe, M. W. B. Wilson, A. W. Chin, D. Zigmantas, D. Egorova, and A. Rao, *Nature Chem.* **8**, 16 (2016)
- [6] T. Y. and K. Takatsuka, *J. Chem. Phys.* **144**, 164304 (2016)
- [7] 米原丈博 “高擬縮重励起状態を介する外場駆動化学反応電子動力学” アンサンブル Vol. 18 , No. 4 , 10月号 (2016) (通巻第76号)
- [8] T. Y., K. Hanasaki and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).
- [9] *Chemical Theory beyond the Born-Oppenheimer Paradigm*, K. Takatsuka, T. Y, K. Hanasaki, and Y. Arasaki (2015) World Scientific
- [10] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya and Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant. Chem.* **115**, 349 (2015)

水分子のイオン化の背景にある非断熱電子動力学：

Auger 電子と高強度レーザーによる光電子について

○松岡 貴英¹, 高塚 和夫¹¹京大福井センター

matsuoka@fukui.kyoto-u.ac.jp

近年の高強度レーザーの発展により、アト秒スケールの電子ダイナミックスの観測が可能となり、汎用性のある理論計算手法の確立が求められている。強光子場中の分子系は High-order Harmonic Generation 機構と Above Threshold Ionization を考慮するために外場と電子、電子と核、電子間の動的相互作用を同等に扱ってイオン化過程を記述する必要がある。我々は、非断熱電子動力学計算手法[1]にイオン化過程を記述する方法[2]を盛り込み、強光子場中の H₂ と H₂O 分子のイオン化過程における非断熱相互作用の影響を明らかにした[3]。強光子場中の高励起状態の光電子スペクトルは Auger 過程によって複雑化するが、2s を空孔とした H₂O⁺ を具体例に電子動力学を追跡し、その過程における Auger 効果を調べた。

非断熱電子動力学計算では電子基底 Φ_I で展開した電子波束 $\Psi(t) = \sum_I C_I(t) \Phi_I$ の係数についての coupled equation に従って時間伝搬する[1]。

$$i\hbar \partial_t C_I = \sum_J \left[\mathcal{H}_{IJ}^{(el)} - i\hbar \sum_k^{3N_n} \left(\dot{R}_k - \frac{Z_k e}{c} A_k \right) X_{IJ}^k - \frac{\hbar^2}{4} \sum_k^{3N_n} (Y_{IJ}^k + Y_{IJ}^{k*}) \right] C_J$$

$\mathcal{H}^{(el)}$, X^k , Y^k はそれぞれ電子 Hamiltonian と 1 次と 2 次の kinetic coupling $X_{IJ} = \langle \Phi_I | \partial_k \Phi_J \rangle$, $Y_{IJ} = \langle \Phi_I | \partial_k^2 \Phi_J \rangle$ である。本計算では complex natural orbitals(CNO)を追跡するため、各時刻における CNO を一電子軌道とした配置関数を基底とし、電子占有数が大きい CNO を被占軌道とした参照配置空間を用いた。

H₂O⁺ の 2a₁ 軌道(O(2s))を空孔とした断熱電子状態を $t = 0$ における電子状態とし、核は非対称伸縮モードを初期運動とした。図 1 の各 CNO の電子占有数 n_λ は $t = 1$ fs に至るまでに、NO(2a₁(O[2s])) と NO(4a₁) が上昇し、NO(1b₁(O[2p_x])) と NO(3a₁(O[2p_z])) が減少している (括弧は重なり大きい HF 軌道)。非対称伸縮モードによって O[2p_x] → O[2s] への失活と O[2p_z] → 4a₁ への励起として、ただちに Auger 過程が生じる。すなわち非対称伸縮運動によって誘起された Auger 効果である。 $t = 3$ fs においては、NO(3a₁(O[2p_z])) と NO(4a₁) の間で強い結合がみられ、この時刻において OH 結合方向へ強い電子 flux がみられ、長い寿命でイオン化していく。詳細は講演において発表する。

[1] K. Takatsuka, T. Yonehara, K. Hanasaki, and Y. Arasaki, “Chemical Theory Beyond the Born-Oppenheimer Paradigm: Nonadiabatic Electronic and Nuclear Dynamics in Chemical Reactions.” (World Scientific, 2014). [2] K. Takatsuka, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **47**, 124038 (2014). [3] T. Matsuoka and K. Takatsuka, J. Chem. Phys. **146**, 134114 (2017).

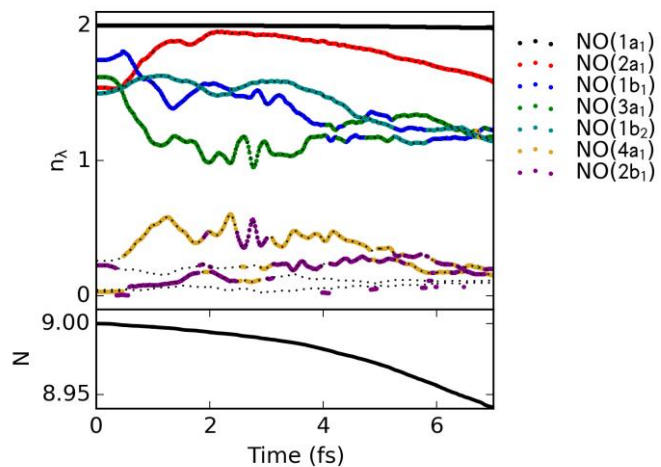


Figure 1. H₂O⁺ の各 CNO の電子占有数 n_λ と全電子数 N .

2L15

有機薄膜太陽電池の電荷分離機構におけるエントロピーの影響

○川嶋 英佑¹, 藤井 幹也¹, 山下 晃一¹

¹東大院工

kawashima@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. 緒言 有機薄膜太陽電池 (OPV) の課題は変換効率が無機系太陽電池に比べ低いことである。その原因の一つとして有機半導体の誘電率が低く、正孔・電子間の Coulomb 相互作用が強い点が考えられている。励起子の解離で生成した正孔・電子対の分離効率を決定する他の要因は輸送経路, すなわちモルフォロジーである。OPV において電荷分離をエントロピーが促進することが実験的・理論的に提唱されている¹⁻²が, その検証は十分になされておらず, 特にモルフォロジーや変換効率といった観点を欠いている。

そこで, 本研究では種々のモルフォロジーについて電荷分離における Helmholtz エネルギーおよびエントロピーを計算し, さらに電荷分離効率に及ぼす影響について考察した。

2. 手法 Reptation³ で生成した 150^3 nm^3 のモルフォロジー (Fig. 1) を対象に, グラフアルゴリズム⁴でエントロピーを, Dynamic Monte Carlo (DMC)³で電荷分離効率を解析した。

グラフアルゴリズムではモルフォロジーの各サイトを対応する節点で表現し, 辺でつなぐことでグラフを作成し, 電荷が移動できるドメインに分割した。励起子の解離で生成した電荷対の分離を評価するために, 隣接するドナー-アクセプタードメインの各ペアについて, 正孔・電子の取りうる状態数 Ω からエントロピー S と Helmholtz エネルギー F を計算した。

3. 結果と考察 エントロピー S によって Helmholtz エネルギー F が大幅に減少し, 正孔-電子距離 6 nm 程度で F が最大値を取ることを明らかにした (Fig. 2)。励起子が解離した直後の状態からその最大値を越え電荷が分離するのに必要なエネルギー, すなわちバリアはモルフォロジーに依存し, 界面面積との間に正の相関が見られた。

また DMC による数値実験から, バリアが低いほど電荷分離効率が高いことを明らかにした (Fig. 3)。

Bibliography

1. H. Ohkita, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3030–3042.
2. B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. Letters*, 2011, **2**, 3013–3015.
3. E. Kawashima, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 26456–26465.
4. O. Wodo, *et al.*, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 1105–1113.

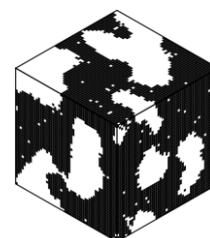


Fig. 1: モルフォロジーの一つ。黒: 高分子, 白: 低分子。

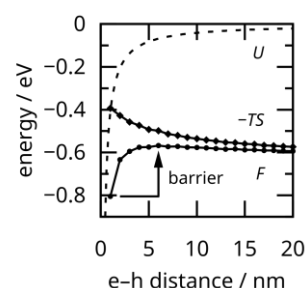


Fig. 2: 内部エネルギー U , Helmholtz エネルギー F , エントロピー項 $-TS$ 。

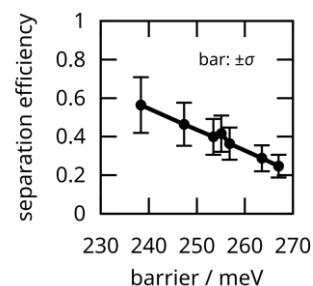


Fig. 3: 各モルフォロジーの電荷分離効率 vs バリア。

電子波束動力学的な電荷分離の機構によって駆動される

Mn 酸化物中の水の光分解サイクル

○山本 憲太郎¹, 高塚 和夫

¹京大福井センター

kyamamoto@fukui.kyoto-u.ac.jp

光触媒的な水分解反応は、基本的な励起状態の化学反応のひとつである。この反応は4回の光電荷分離過程と O₂の放出によって構成され、サイクルをなす。我々はこれまで、Mn 酸化物によって触媒される、量子化学的な電荷分離の機構を議論してきた[1, 2] この機構の重要な特徴は、プロトンと電子が別々の経路を通過して acceptor 上の別々の場所に到達することによって、電荷分離が誘起されることである。これは、conical intersection を通る非断熱過程であり、coupled proton electron-wavepacket transfer (CPEWT) と呼ばれる。

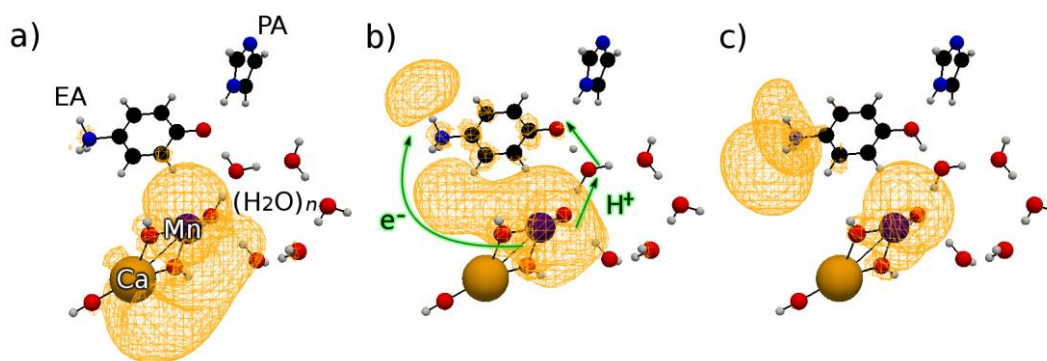


図 1 CPEWT の path に沿った不對電子密度の空間分布のスナップショット。

今回我々は、Y字型の acceptor を持つ system [2] を、水クラスターを追加することによって拡張した (図 1a)。拡張された system では、electron-proton donor (EPD) と、electron acceptor (EA) および proton acceptor (PA) が、直接的ではなく、水クラスターを介して間接的に水素結合している。このような水素結合のみによって維持される水分子は、外部から容易に補給できる。そしてこの場合でも、非断熱の電子波束動力学的計算によって、CPEWT が同様に機能することを確認した (図 1b, c)。また、CPEWT は、spin singlet でも triplet でも、定性的には同様であった。このことは、CPEWT が、spin state によらない普遍的な機構であることを示唆する。

さらに我々は、電荷分離だけでなく水分解サイクル全体を考える。そのために、4回の電荷分離が全て CPEWT によって駆動されると仮定し、その間をつなぐ中間体を、静的な解析によって検討した。本発表では、spin triplet における CPEWT に関する詳細に加えて、このようにして得られた O₂分子が生成する機構についても議論する。

参考文献

1. K. Yamamoto, K. Takatsuka, *Chem. Phys.* **2016**, 475, 39. (perspective article).
2. K. Yamamoto, K. Takatsuka, *ChemPhysChem.* **2017**, 18, 537.

電界効果や電荷注入によるヘテロ界面系の電子物性制御の理論

○飯田 健二, 野田 真史, 信定 克幸

分子科学研究所

iida@ims.ac.jp

[緒言] 異種物質が接合し構成されるヘテロ界面系の電圧印加による電子物性変化はトランジスタやダイオード等の様々なデバイスの機能を担う事から、これまで多くの研究が行われてきた。近年では、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド等の二次元超薄膜を界面に組み込んだ新奇デバイスの開発が盛んに行われており[1]、それらの機能発現のメカニズムについて原子レベルの基礎的知見が求められている。しかし、応用研究の急速な発展に比して、理論的研究は余り進められてこなかった。

電圧印加による電子状態変化は、フェルミレベルシフトに伴う電荷注入及び電極電場の二つの寄与によるとみなす事が出来る。例えば、フェルミレベルシフトが酸化還元反応の起因であり、電極電場により二層グラフェンのバンドギャップが制御できる事が知られている。しかし、両者の複合的な作用の理解は、その複雑さから殆ど進められていない。

そこで本研究では、電圧印加によるフェルミレベルシフト及び電極電場の何れも考慮出来る理論的手法を開発し、これを我々のグループで開発が進められている第一原理計算プログラム GCEED[2]へ実装した。そしてこの手法を用いて、ヘテロ界面系の電圧印加による電子状態変化の機構を解明した[3]。

[理論] 対象とするヘテロ界面系を図1に示す。電極1,2及び誘電体A,Bは古典的なマクロモデルとして扱い、印加電圧下での注目領域の電子状態を開放系に対する量子力学に立脚した有限温度密度汎関数理論(FT-DFT)で記述する。この電極電圧を露わに考慮した FT-DFT 方程式は以下の様に与えられる。

$$[H_{iso} + V_{ele}] |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{i,k} |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle$$

ここで H_{iso} は孤立系のハミルトニアン、 V_{ele} が電極電圧による外場である。各状態(i, k)の占有数はフェルミ-ディラック分布で与えられる。また V_{ele} は、電極が完全導体である事及び印加電圧が固定されているという条件より求められる。

[結果と考察] 図2に示したのは、シリカ-グラフェン-窒化ホウ素積層系におけるグラフェン-窒化ボロン(BN)界面の電子状態の電圧依存性である。青で示すグラフェンのディラック点のエネルギー(E_D)に対するフェルミレベル(E_F)の相対位置が電圧印加に伴い上昇する一方、赤で示す E_F に対する BN の伝導帯のエネルギー(E_C)は下降している。この様なグラフェンを用いたヘテロ界面系の電子状態変化は実験からも報告されている[1]。次に、BNの膜厚を 900 nm から 3 nm に変化させると、電圧依存性が大きく変化した。そこでこの原因を解析した所、電圧印加に伴う帯電とそれにより生じる電場の相関に由来する事が明らかになった。

[文献] [1] L. Britnell et al., *Science*, **335**, 947 (2012); H. Yang, et al., *Science*, **336**, 1140 (2012). [2] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014). [3] K. Iida et al., *J. Chem. Phys.*, **146**, 084706 (2017).

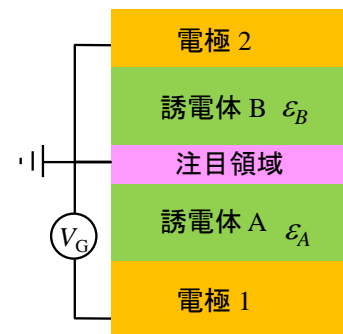


図1. 対象とする系。

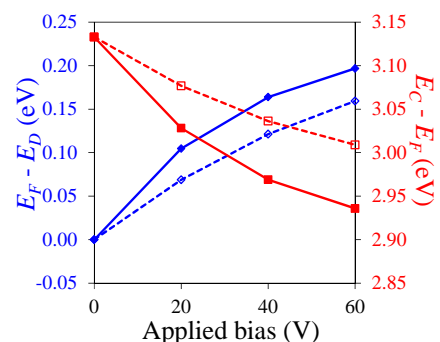


図2. 電圧印加によるエネルギー変化。実線: BNの膜厚 900nm, 点線: BNの膜厚 3 nm

計算科学による高効率な有機薄膜太陽電池材料の探索と設計

○今村 穰¹, 田代 基慶², 河東田 道夫³, 波田 雅彦¹¹首都大, ²東洋大, ³理研 AICS

yimamura@tmu.ac.jp

【緒言】有機薄膜太陽電池は、低コストや低環境負荷を特長とする新しいエネルギー源として注目されている。現在高い光電変換効率を示す有機薄膜太陽電池では、電子供与体としてポリチオフェンが、電子受容体としてフルレン誘導体がよく用いられている。しかし、実用化の基準である光電変換効率 15%にはまだ達しておらず、今後更なる有機薄膜太陽電池材料の開発・設計が必要である。現在、有機薄膜太陽電池のドナー材料は実験アプローチにより活発に行われているが、理論的なアプローチによる研究はまだ十分に行われたとは言い難い。そこで、本研究では、計算科学アプローチに基づき有機薄膜太陽電池の新規材料の探索を行った。

【結果と議論】本研究では、特に電子供与体であるドナー・アクセプター型の新規ポリチオフェン(図 1)の探索を行った。ドナー・アクセプター型ポリマーは、最高占有軌道(HOMO)-最低非占有軌道(LUMO)のエネルギー準位的设计が容易であるため新規材料に最適であり、実際に高い光電変換効率が報告されている。

有機半導体材料でよく用いられるドナーおよびアクセプター部位のライブラリを作成し、それに基づきポリチオフェンの単位ユニットを自動生成した。次に、単位ユニットに基づきモノマー・ダイマー・ポリマーの初期構造を生成し、半経験的計算・非経験的計算を用いて、幾何学的構造を求めた。数百の候補材料の HOMO-LUMO のギャップを見積もったところ高い開放電圧が期待できる 1.5 eV 以上の HOMO-LUMO ギャップを持つ有力な有機薄膜太陽電池の候補材料を得ることができた。

更に、我々がこれまで開発を行ってきた次元無限鎖のギャップを見積もるスキーム¹⁾を用いてポリマーのギャップについても検討を行った。このスキームでは、モノマー・ダイマーの軌道エネルギーから精度良くポリマーのギャップを見積もることが可能な手法である。平面性の高いポリチオフェンに関する数値検証を行ったところ、このスキームにより精度良く HOMO-LUMO ギャップを見積もれることがわかった。しかし、空間的なねじれが発生したポリマーにおいては HOMO-LUMO ギャップを過大評価することがわかった。その過小評価の問題に関する改良方法についても議論を行う。今後、さらに多くの候補材料を検討する予定であり、その詳細は当日報告する。

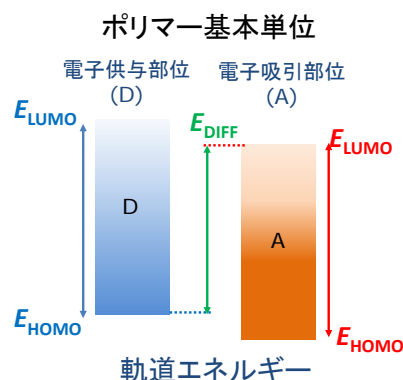


図1 ドナー・アクセプター型ポリマーの軌道エネルギー

1) T. Matsui, Y. Imamura, I. Osaka, K. Takimiya, and T. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 8305.