

課題名 (タイトル) :

極限的分光計測による複雑系高分子機能の研究

利用者氏名 : 服部 達哉

所属 : 和光研究所 基幹研究所 田原分子分光研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

フェムト～ミリ秒時間領域における生体分子をはじめとする複雑分子系の機能とダイナミクスを解明する研究を行う。超高速分光法をベースとした実験とともに、計算機シミュレーションによって励起状態の電子状態、振動状態、反応ダイナミクスを解明する。具体的には、励起状態ダイナミクスのモデルとして 1144C 分子の光 cis-trans 異性化反応、凝縮相の振動緩和の理論的研究として、エタノールを対象とした系を取り扱う。

2. 具体的な利用内容、計算方法

RICC にて利用可能な Gaussian09 を使い、電子状態計算を行った。1144C 分子に対しては、密度

汎関数理論を用い、B3LYP 汎関数と 6-311+G(d)、6-31+G(d) 基底関数を用いた基底状態の cis-, trans 体の構造最適化、基底状態の cis-, trans 異性化の遷移状態構造最適化を行った。振動緩和ダイナミクスについては、まず調和近似の下でエタノールの基準振動を MP2/cc-pVTZ 計算を行い、ある基準振動の平衡位置周りでの変異に対する力の変化を見積もった。

3. 結果

1144C 分子の基底状態での構造最適化結果を図 1 に、両者間の遷移状態構造を図 2 に示す。遷移状態では中央の C-C 結合の回転による。遷移状態では両側の環がほぼ直交する構造をとることがわかった。

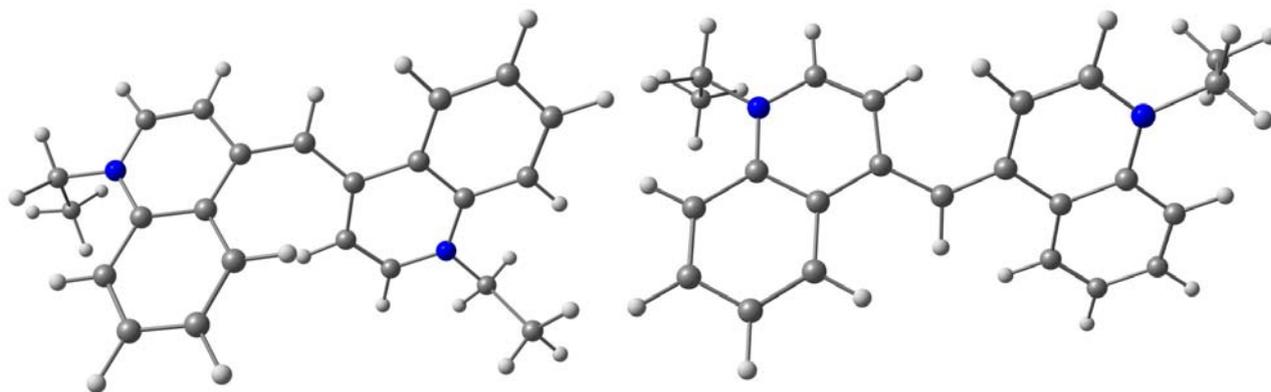


図 1 1144C 分子の cis 体、trans 体の構造最適化結果。グレーは炭素、白は水素、青は窒素原子。

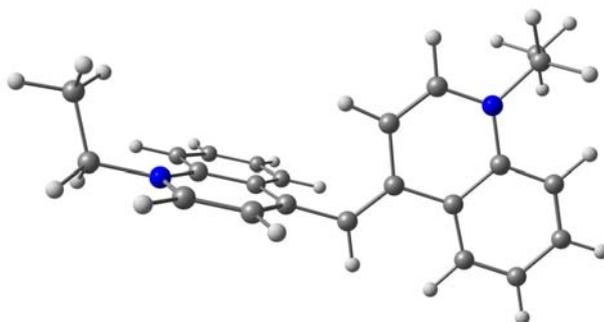


図 2 1144C 分子の基底状態での cis-trans 異性化の遷移状態構造結果。

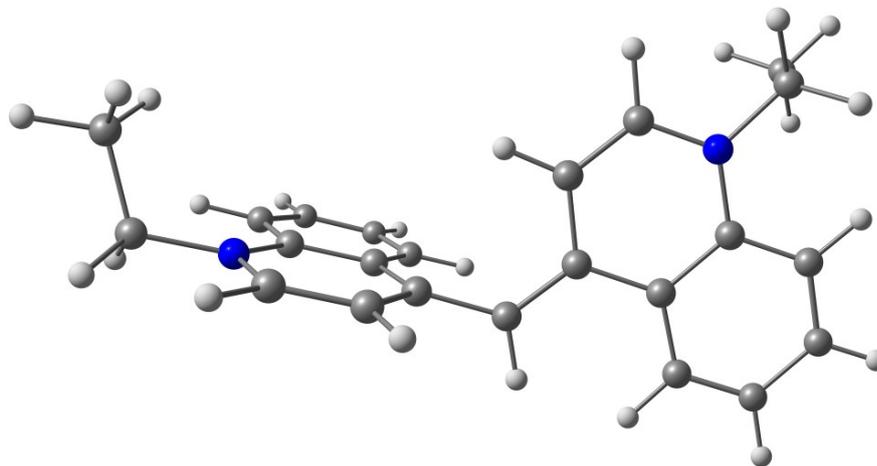


図3 1144C分子のS₁状態での構造最適化結果。

図3にはS₁状態の構造最適化結果を示す。基底状態の遷移状態の構造によく似ており、励起状態でも環の回転が起こり、円錐交差点で基底状態へと遷移するものと考えられる。

振動緩和計算については平衡構造周りでの構造を得た。

4. まとめ

いずれの計算についても、予備段階の計算にとどまっている。

5. 今後の計画・展望

1144C分子に関しては、当研究室で行っている超高速分光実験を併用した研究の展開が期待される。振動緩和研究に関しては、共同研究によって独自の計算手法、当研究室のワークスタイルを用いた研究を既に推進している。

6. 利用研究成果が無かった場合の理由

本年度のRICC利用では、基礎的、予備的な計算を実行し成果発表には至っていないが、今後の指針と計画に必要な計算結果は得られた。