

課題名 (タイトル) :

分子性結晶の低周波数振動モードに関する量子化学計算

利用者氏名 :

神原 大

所属 :

光量子工学研究領域

テラヘルツイメージング研究チーム

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

本課題が対象とする分子の低周波数振動モードは、一般に中赤外領域が対象とする局所的伸縮振動や変角振動などとは大きく異なる。いわゆるテラヘルツ振動領域とよばれる数テラヘルツ ($1 \text{ THz} \cong 33 \text{ cm}^{-1}$) 以下の周波数帯には、分子間、あるいは分子全体が関与するような集団的振動モードが観測される。これらの複雑なテラヘルツ振動モードには、分子の構造や機能に重要な意義をもつものが含まれていると考えられているが、実験面のみからのアプローチには限界がある。そこで、近年では量子化学計算を用いて低振動モードの理解を目指している。

2. 具体的な利用内容、計算方法

低周波数振動モードの振動数計算は系全体の構造の影響を大きく受ける。すなわち、周期境界条件 (PBC) 下での計算が必須であるため、本課題では PBC での DFT 計算が可能な CRYSTAL パッケージを採用している。計算条件は、構造最適化・振動数計算ともに 6-31G(d,p)/B3LYP を基本として用いている。

3. 結果

タンパク質の高次構造を対象とした計算として、 β シートを形成するモデルペプチドの計算では、特定の振動数領域には同種の振動モードのみが観測されるといった興味深い結果が得られた。これは、他のペプチドで実験的に β 構造の帰属を行

った報告の結果とも矛盾しない。

4. まとめ

本課題の代表者は、これまでに理論と実験双方のアプローチを協同的に用いることによって、いくつかの有機小分子のテラヘルツ振動モード帰属を実施してきた。本課題で行っているように、対象分子の分子量がある一定以上になってくると、スペクトルの平滑化のために実験的なアプローチは困難となる。つまり、ある一定以上の分子量の低周波数振動モードの理解には、量子化学的な計算が必要不可欠であるということが言える。

5. 今後の計画・展望

さらなる低振動モードの理解のためには、各論にとどまらず、ケーススタディを重ねる必要がある。引き続き、 α シート構造などを含めた計算事例を増やす必要があるだろう。また一方で、大きな分子の系では本手法によって計算が収束しないようなケースも少なからず存在した。これらのけすについても、さらなる条件面での検討が必要となるだろう。

平成 28 年度 利用研究成果リスト

【国際会議、学会などでの口頭発表】

1. 神原大、山本晃司「タンパク質の低振動モードを解明するためにテラヘルツ分光法ができること」、第 21 回 2016 年度 福井セミナー、2016 年 8 月 8 日(月)～10 日(水)、福井大学遠赤外領域開発研究センター
2. 神原大「テラヘルツ振動数領域に現れるタンパク質の低振動モードの理解に向けて」、レーザー学会第 500 回研究会「レーザー計測その他」、2016 年 12 月 2 日(金)、I-site (アイサイト) なんば S1