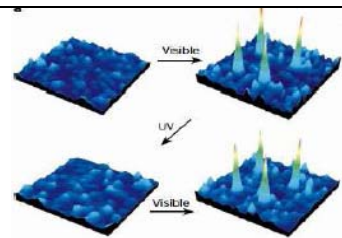


ディビジョン番号	3
ディビジョン名	理論化学・情報化学・計算化学

大項目	3. 計算化学
中項目	3-2. 分子設計
小項目	3-2-1. 単一分子とゆらぎ

概要（200字以内）

計算機ハードウェアの進歩と同期して分子科学の理論展開が加速された。非験的分子軌道理論とそのコード開発の進展により、工業的に有意なサイズの触媒や色素分子の高精度記述が可能となった。実験も共焦点顕微鏡や蛍光相関分光法が新たな局面を迎え、単一分子観測が可能となり電子状態計算との協業から刺激応答に内在するゆらぎに“場の効果”が

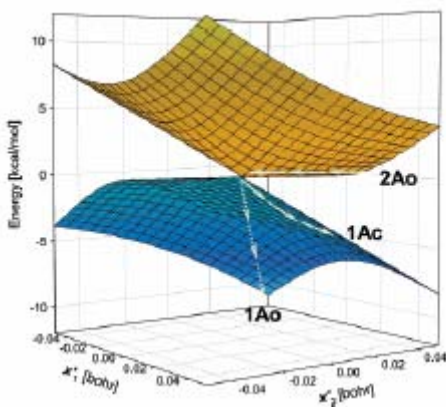


単一分子の発光（入江正浩ら）

畳み込まれている事実が見え始めた。新しい分子設計の幕開けを示唆している。

現状と最前線

現在の物質文明を支えている基礎的技術は、確実に情報を保持し、かつ迅速にコミュニケーション手段に供することができる情報電子材料を必要としそれを生み出した。具体的には情報通信材料（光ファイバー）、情報複写材料、情報記憶材料である。歴史的に無機材料の地位はまだ優勢であるが、環境的課題と機能の多様さから有機材料に期待が集まりつつある。事実、複写機や安価で信頼性の高い光ディスクを有機材料が支えている。ほぼ確実に、その先に出現する技術は分子エレクトロニクスであろう。それに代表されるナノテクノロジーでは分子レベルの空間解像度を制御することが機能発現にとって必須であると考えられている。求められる機能を過不足なく実現する光応答性分子を設計せよという要請は増すばかりである。計算科学にとっての課題は現実的な分子の励



励起状態ポテンシャル面の円錐交差

起状態とダイナミクスを解析せよという課題である。特に実験的に入手することのできない情報を提供できることが計算の真骨頂である。光刺激に対する分子の応答をデザインするとは、光反応の量子収率の絶対値を計算によって予測することである。近年の電子相関を充分に取り入れた量子化学的手法を用いると、かなりの精度を保ちつつ励起状態ポテンシャル面上の半古典的トラジェクトリーの追跡が可能になった。量子収率を決めるのはトラジェクトリーの分岐である。つまり反応

が起こるか、生成物に達することなく反応物にもどり見かけ上の反応は何もおこらないことになってしまうか、好まれない副反応経路に落ち込むか、

という反応の運命を決めるのが励起状態ポテンシャル面から基底状態に至るまでの分岐である。その重要な分水嶺はポテンシャル面上の特異点 Conical Intersection (円錐交差)である。上図にそのイメージを示した。この図の示すのは、光励起 (他の刺激による励起でも良い) によって生まれた励起状態が、ポテンシャル面上の特異点で分岐する様子である。実験科学的にこの素過程を観測することは殆ど不可能である。しかし、理論計算により、この分岐点を経由するトラジェクトリーの追跡を統計的に有意な数に亘ってサンプリングすれば、その分岐比が量子収率に対応することになる。つまり、今日達成されつつある量子化学計算の精度を持ってすれば、工業的に意味のあるサイズの分子の光励起状態がこうして理論的に追跡できるところまで来ている。この意味するところは大きく、まだ合成されていない分子の特性予測が理論計算により可能となるということである。

さて、計算科学がこのレベルに到達するや否や、実験的にも単一分子計測はさらなる挑戦課題を浮き彫りにし始めた。それは、入江らが計測した (概要の図参照) ポリマー媒体中での光応答分子の単一分子計測に端的に示される結果である。そこでは単一分子の光応答 (量子収率) の観測データに媒体ポリマーの特性が反映され、同じ分子であっても、媒体によっては光応答が刺激の時間的履歴を刻むかのようにして“場の効果”を反映して計測される。これは、溶液や気相という平均かつ一様な場ではみられない。そこでは分子の構造がきまれば、光応答性 (量子収率) は決まる。よって、ある条件を満たす固体中での反応に特異的であり、これまでの通念に全く反する実験結果である (文献1)。言い換えれば、場が畳み込んでいる分子レベルの効果が、単一分子計測によって始めて追跡できる可能性が示されたことになる。

生体系、とくに細胞の中の物理化学的現象を理解する鍵は、おそらくこの延長線上にあるであろう。つまり、分子と場が弱い相互作用を介して精妙な連携を行っている実態が計測結果のゆらぎに反映されており、それを介して相互作用の質が理解されるのであろう。蛍光相関分光に代表される新しい計測はそのあらたな展開を示唆している (文献2)。単一分子計測と高精度の計算科学の更なる相互交流が必須なる所以である。

1) Irie, M. et al. Nature, 420, 759 (2002)

2) 合原一幸、岡田康志編「一分子生物学」(岩波書店)

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 1 光合成や視物質で実現されている高効率の秘密(メカニズム)の分子レベルでの解明
  - 2 分子が高い応答特性を発現可能とする自己組織化された場の効果
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - 3 結晶多形の発現メカニズムに代表される弱い相互作用を記述しデザインする技術
  - 4 媒体との相互作用がゆらぐなかで高い機能を発現する(生体の)メカニズムの解明

#### キーワード

単一分子計測、ゆらぎ、量子収率、媒体の効果、弱い相互作用

(執筆者: 中村 振一郎)