

「新機能創出を目指した分子技術の構築」  
平成 26 年度採択研究代表者

H26 年度 実績報告書
-----------------

前田 理

北海道大学 大学院理学研究院  
准教授

反応経路自動探索法を基盤とする化学反応の理論設計技術

## §1. 研究実施体制

(1)「前田」グループ

- ① 研究代表者:前田 理 (北海道大学 大学院理学研究院、准教授)
- ② 研究項目
  - ・化学反応の理論設計技術の創出へ向けた人工力誘起反応法の汎用化
  - ・人工力誘起反応法を用いた化学反応の機構解析

## §2. 研究実施の概要

本研究では、コンピュータを用いる化学反応の機構解析や設計において、その効率と信頼性を抜本的に向上する可能性がある技術として、反応経路自動探索法(人工力誘起反応法)の開発に取り組んでいる。これを、人工力誘起反応法を拡張し、有機反応、触媒反応、光化学反応、結晶構造転移など、様々な化学反応へと適用できるよう汎用化していくことによって達成する。今年度は、光化学反応への応用を目的とした技術拡張に重点的に取り組み、光励起によって生じる電子励起状態からの無輻射失活過程を系統的に探索する手法を確立した。

光によって電子励起された分子は、光(蛍光や燐光)の放出を伴う輻射失活または異なる電子状態のポテンシャルエネルギー曲面同士の交差領域を経る無輻射失活によって電子基底状態へと戻ってくる。その際、失活過程によっては分子の異性化など、化学反応を伴う場合もある。どちらの失活過程が優勢であるか(分子が光るのか光らないのか)、または、失活過程においてどのような化学反応が起こるのか、これらを予測するには、分子が無輻射失活において経由するポテンシャルエネルギー曲面同士の交差領域を特定しなければならない。ポテンシャル交差領域の自動探索は、実現すれば非常に大きな需要が望めるにもかかわらず、そのような試みはほとんどなされてこなかった。これは、ポテンシャル交差領域における分子構造が特異であること、および、それに対する有効な探索指針がなかったことに起因する。唯一、本研究代表者が以前に開発した超球面探索法が、4~10原子程度からなる小分子について、ポテンシャル交差領域の自動探索を行える手法として知られていた。

今年度、人工力誘起反応法を交差モデル関数法および時間依存密度汎関数法(またはスピンプリップ時間依存密度汎関数法)と組み合わせ、効率的な無輻射失活経路自動探索技術を開発した。交差モデル関数法は、構造探索手法をポテンシャル交差領域へと適用するためのアプローチで、以前は別の構造探索法との組み合わせで用いられていた。時間依存密度汎関数法は比較的簡便な電子励起状態計算法で、スピンプリップ法も用いることにより様々な状態同士のポテンシャル交差を記述できる。これらと人工力誘起反応法とを組み合わせることで、非常に効率的なポテンシャル交差領域の探索を実現した。

これにより、ポテンシャル交差領域の自動探索を適用できる分子サイズが4~10原子程度から50原子程度へと飛躍的に向上した。50原子まで拡張できれば、光機能分子設計への実践的な応用が視野に入る。現在、本手法によって分子の蛍光量子収率を見積もる応用研究を進めている。例えば、分子サイズと蛍光量子収率の相関が知られている芳香族炭化水素分子群に対してポテンシャル交差領域の自動探索を実施したところ、ポテンシャル交差領域のエネルギーの高さ(ポテンシャル交差領域への到達のしにくさ)と蛍光量子収率とが相関することを見出した。また、蛍光を発しない小分子に対して、ポテンシャル交差領域のエネルギーを上昇させるような置換基を導入することで、蛍光を発する分子設計が行えることも示した。これら応用成果については複数の論文を執筆中であり、それぞれ6月までに発表することを目指している。今後、本手法を光機能分子設計へと展開していく予定である。