

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0138

研究課題名(和文) 結晶性分子ジャイロスコープの光駆動高速内部回転制御：理論設計・合成・観測

研究課題名(英文) Control of light-driven fast internal rotation in crystalline molecular gyroscopes: Theoretical design, synthesis, and measurement

研究代表者

菅野 学 (Kanno, Manabu)

東北大学・理学研究科・助教

研究者番号：30598090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：気相あるいは溶液中の小規模な分子系に限られていた従来の遷移状態研究の枠を越え、固体(結晶)における化学反応や分子運動の遷移状態を制御する手法を開拓した。結晶性分子ジャイロスコープは外部骨格(固定子)に保護された環(回転子)を持ち、それが結合を軸として回転する。回転子の挙動を瞬時に制御できれば、高速に動作する光学材料としての応用が見込まれる。かご状固定子と極性回転子を持つ分子ジャイロスコープに着目し、結晶構造の再現と回転ポテンシャル障壁の評価に成功した。更に、熱/光誘起内部回転シミュレーションを行い、赤外光の照射によりnsの時間スケールで環の回転を駆動できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Beyond the limitations of conventional transition-state studies focusing on small molecular systems in a gas or solution, we have developed a control method for transition states of chemical reactions or molecular motions in a solid (crystal). Crystalline molecular gyroscopes have an aromatic ring (rotor) encased in an exterior framework (stator) and the ring rotates around the bond axis that bridges the rotor and stator. Manipulating the fast internal rotation in molecular gyroscopes will give birth to novel optical materials. We successfully reproduced the crystal structures of molecular gyroscopes with a polar rotor and a cage-like stator, and theoretically evaluated their rotational barriers. We also performed the simulations of thermally induced and light-driven internal rotations in the molecular gyroscopes and found that continuous rotation can be achieved in several ns after the initiation of exposure to infrared lasers.

研究分野：化学

キーワード：遷移状態 結晶 動的機能分子 ナノテクノロジー テラヘルツ波 分子動力学計算

1. 研究開始当初の背景

新規な動的機能を発現する分子の創製およびその制御はナノテクノロジーの中心的課題である。ナノサイズの分子は単分子でも多数の自由度を有するが、それらがファンデルワールス力で結び付いた固体（分子性結晶）においては隣接する分子が互いに相関し、超次元系を形成する。その超次元空間の中から如何にして有効な反応座標を抽出し、ポテンシャルエネルギー曲面の鞍点に相当する遷移状態を制御するかという問題は、分子の動的機能を高効率で操作するための方法論と直結する重要な学術的テーマである。

21世紀に入り、米国の Garcia-Garibay らは外部骨格（固定子）によって保護された環（回転子）が結合を軸として回転する分子ジャイロスコープの概念を提案し、実際に種々の結晶性分子ジャイロスコープを合成した。図1（左と中央）にその代表例と NMR 測定から見積もられた回転の活性化エネルギーを示した。嵩高い固定子ほど結晶中で回転子の周囲に大きな空間を確保し、活性化エネルギーを低下（遷移状態を安定化）させるが、大き過ぎると結晶が脆くなり、アモルファス化してしまうこともある。

分担者の瀬高らは固定子の設計によって遷移状態の安定性を調節するこのアイデアを発展させ、大きく頑強なジシロキサンかご状骨格を持つ分子ジャイロスコープ（図1右で X=H としたもの、以下 Gyro-H と表記）を合成した。結合軸の両端を架橋したジシロキサン鎖が周囲の影響を軽減し、フェニレン環は室温で NMR の時間スケール (ms ~ μs) よりはるかに速く回転する。代表者の菅野と連携研究者の河野らは Gyro-H の結晶構造を理論計算で再現することに成功し、活性化エネルギーが従来型と比べて非常に低い (0.7 kcal/mol) ことを示した。

瀬高らが合成した分子ジャイロスコープの複屈折性が温度に依存して劇的に変化する様子が偏光顕微鏡観察により確認されている。このことから、環の内部回転を瞬時に誘起できれば、液晶よりも高速に動作する光学材料としての応用が見込まれる。しかし、温度だけでは回転子の高速駆動は不可能である。そこで我々は、固定子の設計による遷移状態の安定化に加えて、電磁波などの外部摂動によって回転子を直接駆動すれば、有効反応座標に沿った内部回転運動を誘起して遷移状態を高速に通過させることができるとの着想に至った。この方針の下、瀬高らはフェニレン環の片側をフッ素で置換した分子ジャイロスコープ（図1右で X=F としたもの、以下 Gyro-F と表記）の合成に成功した。フッ素置換によって回転子-固定子間の立体反発が大きくなり、Gyro-H と比べて回転の活性化エネルギーは増加すると予測される。しかし、それと引き替えに Gyro-F の回転子には大きな電気双極子モーメントが発生するた

め、外部電場による回転駆動が原理的に可能である。

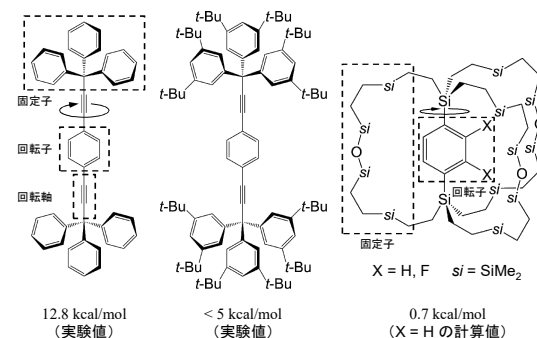


図1 これまでに合成された結晶性分子ジャイロスコープの代表例。数値は実測された回転の活性化エネルギー、または計算から予測された回転障壁。実験では温度可変 NMR 測定から活性化エネルギーが見積もられるが、中央の分子は高温になると結晶格子が崩れてしまうため、上限値のみが既知である。

2. 研究の目的

本研究は、気相あるいは溶液中の小規模な分子系に限られていた従来の遷移状態研究の枠を越え、超次元系である固体（結晶）における化学反応や分子運動の遷移状態を制御する手法を開拓するものである。具体的な対象として、結晶性分子ジャイロスコープの高速内部回転制御を目指して行われた。我々は分子設計に基づく静的制御（ポテンシャルエネルギー曲面の形状操作）と光照射による動的制御（内部回転運動の直接励起）を組み合わせた研究を計画した。3年間で以下の様な研究を遂行した。

- (1) Gyro-F の結晶構造の再現と回転ポテンシャル障壁の評価
- (2) Gyro-F の熱/光誘起内部回転シミュレーション
- (3) チオフェン回転子を持つ結晶性分子ジャイロスコープ Gyro-S の構造と回転挙動に現れる温度依存性の解明

3. 研究の方法

ナノサイズの分子が集合した結晶性分子ジャイロスコープのシミュレーションを実行するためには、以下に挙げる3つの条件を満たす計算法が必要である。

- (i) 単位格子を無限に繰り返す周期境界条件の下での計算が行える。
- (ii) 計算負荷が低く、ps から ns に及ぶ分子動力学シミュレーションが実行できる。
- (iii) 回転子-固定子間および分子間に働くファンデルワールス力までも高い精度で評価できる。

我々は全ての条件を満たす密度汎関数強束縛 (density-functional tight-binding; DFTB) 法を採用した。固体物理学の分野で開発された

DFTB 法は、密度汎関数法に基づく半経験的手法であり、系の電子エネルギーを電子密度揺らぎの級数として展開する。適切な展開の次数を選ぶことで、計算精度と計算速度の両立が可能である。分散力を再現するパラメータの導入も進んでいる。DFTB 法を実装した計算ソフトウェアは複数リリースされており、その中でも代表的な DFTB+ を使った。

4. 研究成果

(1) 瀬高らが X 線結晶解析を用いて温度 273 K で観測した Gyro-F の構造を図 2(a) に描画した。図 2(b) はそれを回転軸に沿って眺めたものである。図 1 の分子式と違い、環に 4 個のフッ素が置換されているように見える。Gyro-F には完全に等価な安定構造 A と B が存在し、結晶中の各分子が 1:1 の存在比でランダムにどちらかの構造をとる。X 線結晶解析では、A と B が重なった C_2 対称性を有する構造が検出される。Gyro-F の単位格子は 4 分子で構成され、長さが異なる 3 つの格子ベクトルが互いに直交する直方晶（斜方晶）である。例として、全ての分子が同じ安定構造にある単位格子を図 2(c) に示した（左が A, 右が B）。2 つの単位格子は等価な結晶を成す。空間群 $Pbcn$ に属し、格子内の 1 分子に反転、 2_1 らせん、対角映進の 3 種類の対称操作を施すと他の 3 分子が得られる。1 分子に含まれる原子数は 195 個、単位格子の 4 分子では 780 個に達する。

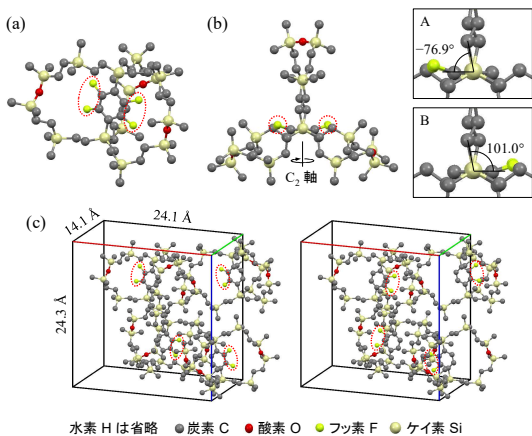


図 2 X 線結晶解析から得られた温度 273 K における Gyro-F の結晶構造。(a) 結晶中の 1 分子。(b) 回転軸に沿って眺めた 1 分子。等価な 2 つの安定構造 A と B が重なっている。(c) 4 分子が同じ安定構造にある単位格子（左が A, 右が B）。各分子のフッ素を点線で囲んだ。

図 2(c) の 4 分子が同じ安定構造（A または B）にある単位格子 1 個に周期境界条件を課し、格子定数は実験値に固定して構造最適化を行った。等価な 2 つの DFTB 最適構造を図 3 に描いた。分子全体の概形は図 2 と良く一致している。細部に目を向けると、固定子の C_2 対称性が失われ、ほぼ直線的だった固定子の Si-O-Si 結合が折れ曲がっている。回転子では C_2 軸に垂直だった環平面が傾いた。図 3

のように回転軸周りの二面角を定義し、図 2(b) に記した実験値と比較すると、構造 A では実験値に近いのに対して B ではやや差が大きい。固定子の变形と回転子の傾きの影響が、A では相殺する一方、B では共に二面角を小さくするように働くためである。今後、更なる計算精度の向上を目指したい。

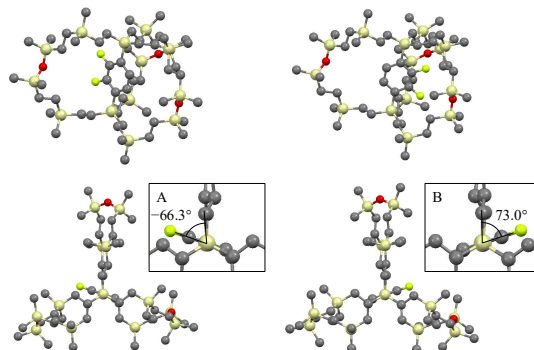


図 3 全ての分子が同じ安定構造にある結晶を DFTB 法で最適化した結果。2 次の DFTB 法を用いた。結晶中の 1 分子を抜き出して描いた。

上述のように、Gyro-F の単位格子は 780 個の原子を内包する超多次元系である。回転障壁を見積もるためには、その中から有効な反応座標を抽出する必要がある。そこで、4 分子が同じ安定構造にある単位格子を起点として、任意の 1 分子に関して回転軸周りの二面角を 1° ずつ変化させ、それぞれの角度において他の自由度を最適化した。図 4 は二面角の関数として得られた回転の有効ポテンシャル曲線である。右の極小点では 4 分子が全て構造 B にあり、左の極小点では 1 分子のみ A に移る。 0° 付近と $\pm 180^\circ$ 付近に遷移状態が存在し、障壁の高さはそれぞれ 5.6 kcal/mol と 4.5 kcal/mol である。フッ素で置換されたために Gyro-H の値 (0.7 kcal/mol) と比べて増加したが、それでも図 1 のかご状骨格を持たない分子ジャイロスコープの中で最も活性化エネルギーが低いものと同程度である。

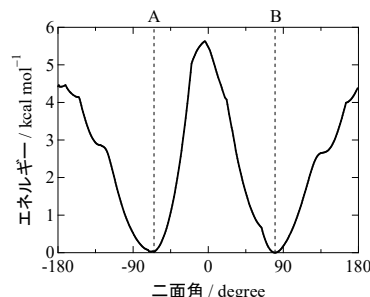


図 4 回転の有効ポテンシャル曲線。 1° ずつ 360 回の構造最適化には時間を要するので、0 次の DFTB 法を用いた。回転を起こす分子が 2 つの極小点で成す構造を図中に明記した。他の分子の構造は B。2 次の DFTB 法を用いて極小点と遷移状態の精緻化を行うと、回転障壁は 1-2 kcal/mol 程度増加する。

回転に伴う構造変化を詳しく調べたとこ

ろ、遷移状態の周辺では回転子との立体反発を避けるように固定子が変形する。特に、フッ素と固定子が接近する 0° 付近では著しく歪む。Gyro-F の有効反応座標は環が軸周りに回転するだけの単純なものではなく、回転子と固定子が互いに相関した複雑な運動である。一方、2つの極小点のエネルギーがほぼ等しいことから、分子間の双極子-双極子相互作用は小さいと示唆される。これは X 線結晶解析において回転子の配向秩序が現れない (ランダムに A または B の構造をとる) 事実と合致する。しかし、反応座標の解析からは、回転に際して固定子の変形が隣接する分子の構造にわずかながら影響することが分かった。図 4 のポテンシャル曲線が回転方向に対して非対称であることも結晶中の分子間相関を反映している。

(2) ジフルオロフェニレン環が回転して安定構造間を移動する動的挙動や頻度を明らかにするために、Gyro-F の分子動力学シミュレーションを実行した。まずは、運動温度の時間平均として系の温度を定義し、300 ~ 600 K の範囲の熱運動を調査した。初期時刻の単位格子は 4 分子が全て構造 B にあると設定した。300 K の場合、ps の時間領域では回転に至らなかった。一方、400 K では環がどちらの遷移状態も越えて回転することが確認された。図 5(a) は 400 K における二面角の時間変化の典型例である。環が 200 ps の間に 2 つの安定構造間を移動しながら回転する。分子動力学シミュレーションにおいても、環が遷移状態を越える瞬間に固定子が変形して回転を促す様子が見られた。

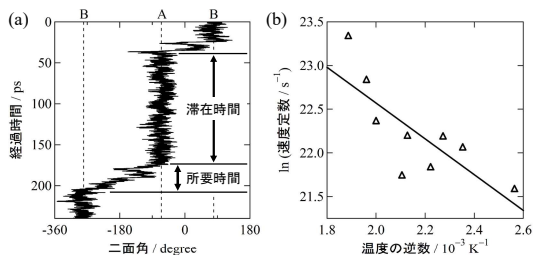


図 5 熱運動が誘起する回転のシミュレーション結果。0 次の DFTB 法を用いた。(a) 400 K における二面角の時間変化の例。有効ポテンシャル曲線の極小点の位置を破線で示した。(b) $\pm 180^\circ$ 付近の低い遷移状態を越える移動に関するアレニウスプロット。

600 K 程度までの温度では、環が安定構造に滞在する時間と回転に要する所要時間を比較すると、前者の方が十分に長いとみなせる。そこで、 $\pm 180^\circ$ 付近の低い遷移状態を経る移動に関して、速度定数を平均滞在時間の逆数として定義し、図 5(b) のアレニウスプロットを作成した。直線近似から求めた活性化エネルギーは 4 kcal/mol であり、図 4 の有効ポテンシャル曲線から算出した回転障壁の値に近い。この直線を低温側に外挿し、室温 (298 K) における速度定数を $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 程度

と予測した。これは 3 ns に 1 回の頻度で低い遷移状態を越えることを意味する。実験では、室温における Gyro-F の回転は NMR で捉えられないほど速く、回転子-固定子間の立体反発がより大きな塩素置換体 Gyro-Cl では 83 μs に 1 回の頻度と見積もられている。筆者らの計算はこれらの実験結果と矛盾しない。

次に、光照射による回転駆動を想定したシミュレーションを行った。計算負荷を低減するために、単位格子から 1 分子を取り出したモデルを採用し、固定子の Si-O-Si 結合に含まれるケイ素原子 6 つを固定して結晶条件に近付けた。図 6 は、初期温度 0 K として構造 B の環平面に対して垂直に遠赤外レーザー (振動数 30 cm^{-1} , 振幅 5 GV/m) を入射したときの計算結果である。フッ素置換の効果で環が光と相互作用して回り始める。運動エネルギーから見積もった 370 ps 近傍の瞬間的な温度は 900 K であった。図 5(b) のアレニウスプロットを高温側に外挿すると、900 K における速度定数は $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ となる。これは 30 ps に 1 回の頻度で低い遷移状態を通過することに相当し、図 6 で 370 ~ 400 ps の間に構造 B から A へと正方向に移動していることと合致する。370 ps を過ぎると回転頻度が急増し、連続的に回る。分子内のエネルギー移動を調べたところ、構成原子数の少ない回転子が光から供給されるエネルギーの半分以上を得るが、その大部分は固定子に流れていくことが分かった。これによって分子全体の実効的な温度が上昇し、回転障壁を乗り越える。一方、Gyro-H に関して同様のシミュレーションを行うと、真っ先に誘起されたのは回転ではなく軸が環平面の外に折れ曲がる面外変角振動であり、光から受け取ったエネルギーは Gyro-F より少なかった。フッ素置換により発生する双極子モーメントが、光から効率良くエネルギーを獲得する上で重要な役割を果たしている。実験的に可能な電場強度 ($< 2 \text{ GV/m}$) では、Gyro-F は数 ns で連続回転に至ると考えられる。

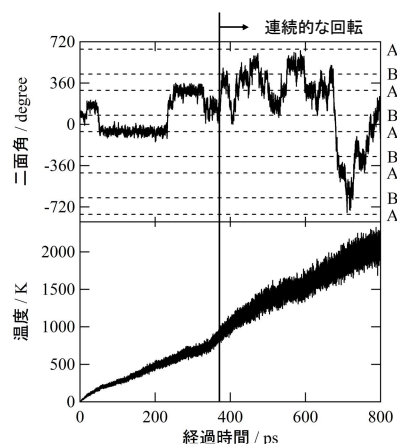


図 6 赤外光が誘起する回転のシミュレーション結果。光と極性回転子の相互作用を考慮するために、2 次の DFTB 法を用いた。有効ポテンシャル曲線の極小点の位置を破線で示した。

(3) 高速回転駆動に向けて、回転障壁を越えるためのエネルギーを短時間で効率良く供給できる分子ジャイロスコープの設計が重要であろう。例えば、回転子をヘテロ環にすることで、極性を維持しながら固定子との立体障害を減らすことができる。また、固定子の柔軟性も回転障壁の高さに影響すると予想される。瀬高らはエチレン鎖のかご状固定子とチオフェン回転子を持つ分子ジャイロスコープ (図 7 上, Gyro-S と表記) を合成した。285 K 以下では結晶全体で双極子モーメントを打ち消す様に環が秩序的な配向を取るのに対し、285 K 以上では高速回転して環が逆向きの安定構造の間をランダムに移動することが確認されている (図 7 下)。

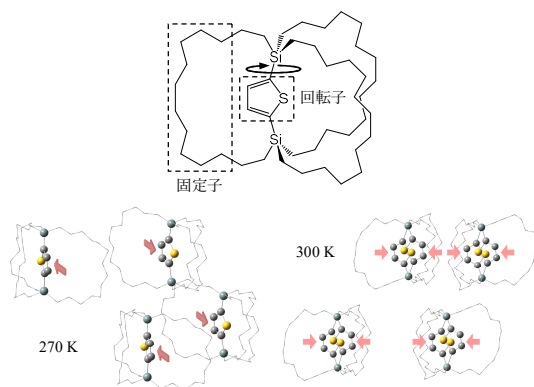


図 7 分子ジャイロスコープ Gyro-S の構造式 (上) および 270 K と 300 K における X 線結晶構造 (下)。単位格子は 4 分子で構成される。下の図に示した矢印は各チオフェン回転子が持つ双極子モーメントの方向を表す。300 K では環が逆向きの構造が重なって観測される。

まず、270 K における Gyro-S の安定構造を探索し、環の配向が異なる複数のエネルギー的に準安定な中間構造が存在することを見出した。中間構造のエネルギーはいずれも最安定構造より 4 kcal/mol 以上高く、存在比率は非常に小さい。これは 270 K において環の回転が観測されない事実と一致する。300 K の場合にも、安定構造探索の結果として複数の中間構造が見つかった。270 K と比較して中間構造の存在比は大きい、X 線構造解析で観測されるほどではない。しかし、回転中のごく短い時間では中間構造にも遷移が起こる可能性がある。そこで、300 K の結晶構造を用いた分子動力学シミュレーション (配向間の遷移を速めるために原子の運動は 600 K の温度で評価) を実行したところ、Gyro-S は複数の中間構造間を数 ps 程度の寿命で遷移した。300 K では環が直接的な 180°反転ではなく、異なる二面角を持つ複数の中間構造を経由して回転すると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Atsushi Fujiwara, Yusuke Inagaki, Hiroyuki Momma, Eunsang Kwon, Kentaro Yamaguchi, Manabu Kanno, Hirohiko Kono, Wataru Setaka, A crystalline molecular gyrotop with a biphenylene dirotor and its temperature-dependent birefringence, CrystEngComm, 査読有, Vol. 19, 2017, pp. 6049-6056
DOI: 10.1039/c7ce01081h

[学会発表] (計 4 件)

- ① Wilfredo Credo Chung, 道股知也, 小林倫仁, 池田嘉寿人, Anant Babu Marahatta, 菅野学, 瀬高 涉, Stephan Irl, 河野裕彦, Rotational dynamics of a crystalline molecular gyroscope driven by an external terahertz field, 第 6 回 CMSI 研究会, 2015 年 12 月 7-8 日, 東京大学本郷キャンパス
- ② Wilfredo Credo Chung, Tomoya Michimata, Tomohito Kobayashi, Kazuto Ikeda, Anant Babu Marahatta, Manabu Kanno, Wataru Setaka, Stephan Irl, Hirohiko Kono, Dynamics of Crystalline Molecular Gyroscopes Driven by Terahertz Radiations, 5th International Workshop on Massively Parallel Programming Now in Quantum Chemistry and Physics - Toward exascale computing, 2015 年 11 月 26-27 日, 東京大学本郷キャンパス
- ③ Manabu Kanno, Tomoya Michimata, Tomohito Kobayashi, Wilfredo Credo Chung, Wataru Setaka, Hirohiko Kono, THz-Driven Internal Rotation in Crystalline Molecular Gyroscopes: Density-Functional-Based Tight-Binding Simulation, International Workshop on Photo-induced Molecular Functioning, 2015 年 11 月 16 日, 新竹 (台湾)
- ④ 遠藤香織, 道股知也, 小林倫仁, Wilfredo Credo Chung, 菅野学, 瀬高 涉, 河野裕彦, Dynamics of Crystalline Molecular Gyroscopes Having Fluorine-Substituted Rotators Driven by Terahertz Radiations, 平成 27 年度化学系学協会東北大会, 2015 年 9 月 12-13 日, 弘前大学文京キャンパス

[図書] (計 3 件)

- ① 菅野学, 花崎浩太, 山崎 馨, Thomas A. Niehaus, 河野裕彦, 分子シミュレーション研究会, 分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル, 2018, pp. 24-32
- ② 菅野学, 河野裕彦, 化学同人, 分子マシンの科学, 2017, pp. 133-139
- ③ 菅野学, 小林倫仁, Wilfredo Credo Chung, 山崎 馨, 瀬高 涉, 河野裕彦, 東北大学サイバーサイエンスセンター, 東北大学サイバーサイエンスセンター大規模科学計算システム広報 (SENAC), 2015, pp. 1-9

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 学 (KANNO, MANABU)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30598090

(2) 研究分担者

瀬高 渉 (SETAKA, WATARU)
首都大学東京・大学院都市環境科学科・准
教授
研究者番号：60321775

(3) 連携研究者

河野裕彦 (KONO, HIROHIKO)
東北大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70178226