

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655003

研究課題名（和文） 第一原理動力学シミュレーションによる分子ジャイロスコープの機能評価と設計

研究課題名（英文） Functional characterization and design of molecular gyroscopes by first-principles molecular dynamics simulations

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）： 高機能分子ジャイロスコープの設計・合成を目指し、近年合成されたシラアルカンかご状骨格を持つ複雑な分子ジャイロ結晶などの物性・機能を第一原理理論に基づいて評価した。密度汎関数法や密度汎関数緊密結合法(DFTB法)に基づく電子状態計算によってこの分子ジャイロのX線構造を再現し、回転子であるベンゼン環の回転を支配するポテンシャル曲面を算出した。さらに、ベンゼン環が回転して別の平衡構造に移っていく動的挙動をDFTB法に基づいた分子動力学によって明らかにした。

研究成果の概要（英文）： We have synthesized novel molecular gyroscopes such as those with a phenylene rotator (benzene ring) encased in three long siloxaalkane spokes. We reproduced their X-ray structures and the internal rotational dynamics theoretically by using density-functional based tight-binding methods combined with molecular dynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	0	1,500,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	420,000	3,320,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子ジャイロ結晶，第一原理動力学，配向制御，分子間力

1. 研究開始当初の背景

近年、単分子スケールで制御された機械的運動を実現する「分子機械」の設計・合成が注目を集めている。分子機械の1種である「分子ジャイロスコープ（分子ジャイロ）」は、外部骨格とそれに保護された回転子を持つ機能性分子である。分子ジャイロの回転部位（回転子）の運動に応じて、特異な誘電応答や複屈折性を示す結晶が合成されている。電場に対して瞬時に応答する分子ジャイロを設計

できれば、液晶よりも高速に動作する偏光制御可能な光学材料などの実現が期待され、ナノデバイスとしても注目を集めている。しかしながら、その構造と機能との相関など解明しなければならないことが山積していた。

2. 研究の目的

本研究では、理論面から高機能分子ジャイロの設計・合成の指導原理の提案を目指し、密度汎関数法に加えて、計算負荷が軽いなが

らも分散力も取り扱える密度汎関数緊密結合法 (DFTB 法) に基づく電子状態計算と分子動力学計算を行い、分子ジャイロの結晶構造と回転子の挙動を評価することを目的とする。

実験グループは、すでに合成したシラアルカンかご状骨格を持つ分子ジャイロの加えて、アルキルかご骨格内に π 電子系が架橋した新規分子ジャイロスコープの合成を目指す。また、回転子にフッ素など電気陰性度の大きい原子を導入し、回転子が双極子モーメントを有する分子コンパスの合成する。分子ジャイロや分子コンパス結晶が有する複屈折性の温度依存性を解明し、外部電場による回転子の配向制御の可能性を検討する。構造や物性のかご骨格のサイズ依存性を電子状態計算や動力学計算と照合しながら明らかにし、本分野の実験と理論一体となった学際的展開を目指す。

3. 研究の方法

分子ジャイロの結晶構造と回転子の挙動を評価するには、その結晶構造やその中の機能を司る回転子の非常に低い回転障壁を正確に見積もり、回転子-固定子間の弱い長距離相互作用までも高精度で評価しなくてはならない。電子状態計算には、密度汎関数法に加えて、計算負荷が軽いながらも分散力も取り扱えるDFTB法を採用した。これらの方法に基づいて、結晶中の原子にかかる力を計算し、ナノ秒スケールの分子動力学計算を行った。

4. 研究成果

瀬高らが合成したシラアルカンかご状骨格を持つ分子ジャイロは結晶中でベンゼン環 (回転子) の配向に対して3つの平衡構造を持つことが X 線構造解析から分かっており、我々の DFTB 法などに基づいた電子状態計算はこれらの X 線構造を再現することに成功した。また、ベンゼン環の回転に対するポテンシャル曲面を算出し、シラアルカン分子ジャイロが (1) 回転子の一方向回転を誘起しうる非対称なポテンシャル曲面と、(2)非常に低い回転エネルギー障壁 (約 1 kcal/mol) を有することを明らかにした。さらに、その結晶の物性を決定づける回転子の安定構造間の遷移速度を DFTB 法に基づいた実時間の動力学計算から求めた。さらに、分子動力学計算により、室温以上の高温条件下でベンゼン環が3つの平衡構造の間をピコ秒のオーダーで移動して回転することを見出した。以上の特徴は、外部骨格によって回転子が周囲の分子から効果的に遮蔽されていることに起因する。また、回転子にフッ素原子などを導入した永久双極子を持つ分子ジャイロを合成し、その構造やダイナミクスも調べた。

実験面では、多くの分子ジャイロを合成し、その物性を測定した。3つのテトラデカン (C_{14}) 鎖で構成されるかご骨格内にベンゼン環が架橋した分子ジャイロコマの合成と複屈折の温度制御に関しては、2012年のPNASに報告した。また、この化合物の合成前駆体であるアルケニルかご骨格誘導体で、結晶内のベンゼン環の運動に伴う巨大な体膨張率を粉末X線回折実験で明らかにした。さらには、この化合物のベンゼン環をナフタレンに変えた誘導体を合成し、かご骨格のサイズに応じて溶液中の回転活性化エネルギーが変化することを溶液の温度可変NMRで明らかにした。

以上、分子ジャイロの構造と機能を DFTB 方などの電子状態理論を使って予測できることを合成した分子ジャイロとの比較検証から示し、熱や外部電場に対して高効率で回転する新規な分子ジャイロを設計するための理論的基礎を築いた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① W. Setaka, K. Yamaguchi, Thermal modulation of birefringence observed in a crystalline molecular gyro-top, PNAS (2012), in press. 査読有
- ② M. Kanno, K. Nakamura, E. Kanai, K. Hoki, H. Kono, and M. Tanaka, Theoretical Verification of Nonthermal Microwave Effects on Intramolecular Reactions, J. Phys. Chem. A **116**, 2177-2183 (2012). 査読有
- ③ N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsuke, M. Toda, K. Nakai, Nanosecond Simulations of the Dynamics of C_{60} Excited by Intense Near-IR Laser Pulses: Impulsive Raman excitation, Rearrangement, and Fragmentation, J. Chem. Phys. **136**, 164304-1-164304-12 (2012). 査読有
- ④ 山崎 馨, 河野裕彦 「量子化学計算パッケージ MOLPRO の電子励起状態計算への応用と並列化」東北大学サイバーサイエンスセンター大規模計算システム広報 SENAC, 44 巻, 33-39, 2011 年. 査読無
- ⑤ W. M. I. Hassan, W. C. Chung, N. Shimakura, S. Koseki, H. Kono and Y. Fujimura, Ultrafast radiationless transition pathways through conical intersections in photo-excited 9H-adenine, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 5317-5328 (2010). 査読有
- ⑥ K. Bambardekar, J. A. Dharmadhikari, A. K. Dharmadhikari, T. Yamada, T. Kato, H. Kono, Y. Fujimura, S. Sharma, and D. Mathur,

Shape anisotropy induces rotations in optically trapped red blood cells, the Journal of Biomedical Optics **15**, 041504-1 – 041504-8 (2010). 査読有

⑦ M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, and S. H. Lin, Non-adiabatic Response Model of Laser-induced Ultrafast π -Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules, Phys. Rev. Lett. **104**, 108302–108304(2010). 査読有

⑧瀬高 涉, 吉良満夫「ケイ素の特長を利用した分子機械研究」有機合成化学協会誌, 68 巻, 930-938, 2010 年. 査読有

⑨W. Setaka, S. Ohmizu, M. Kira, Molecular Gyroscope Having a Halogen-substituted p-Phenylene Rotator and Silaalkane Chain Stators, Chem. Lett. **39**, 468-469(2010). 査読有

⑩瀬高 涉「反 Muetterties 則の 5 配位ケイ素化合物」ケイ素化学協会誌, 27 巻, 14-17, 2010 年. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

①河野裕彦「化学反応を操る —極限に迫る実験化学と理論化学—」2011 国際化学年記念化学系講演会 —化学のさらなる発展を目指して—, 岩手大学 (盛岡市), 2011 年 12 月 16 日.

②瀬高 涉「ベンゼン環を回転子とする分子ジャイロコマの創製と分子運動の機能利用」JST さきがけ公開シンポジウム, 東京, 2011 年 12 月 16 日.

③吉開成棋「ジメトキシフェニレン架橋分子ジャイロコマの合成と反応」日本薬学会第 50 回中国四国支部学術大会, 高松, 2011 年 11 月 12 日.

④ W. Setaka, Synthesis and Properties of Phenylene-bridged Macrocages as Molecular Gyro-tops, International Symposium on Functional π -Electron Systems (FPI-10), Beijing (China), 14 Oct. (2011).

⑤A.B. Marahatta, Theoretical investigation of the structures and dynamics of synthesized molecular gyroscopes, 第 5 回分子科学討論会, 札幌, 2011 年 9 月 23 日.

⑥瀬高 涉「分子ジャイロコマとしてのフェニレン架橋ジシラアルカンかご化合物の合成および構造のかごサイズ効果」第 22 回基礎有機化学討論会, つくば, 2011 年 9 月 21 日.

⑦H. Kono, N. Niitsu, K. Yamazaki, K. Nakai, M. Toda, and S. Irlle, Control of Vibrational Dynamics and Reaction of C_{60} and Its Derivatives by Near-infrared Fields, The XVIth International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Kanazawa, Japan, 13 September (2011).

⑧A.B. Marahatta, Theoretical investigation of the structures and dynamics of synthesized

molecular gyroscopes, 4th Global COE Summer School, Sendai, 18 Aug. (2011).

⑨瀬高 涉「結晶中でベンゼン環が回転する分子ジャイロコマの合成、構造と回転運動による物性変化」日本液晶学会ソフトマターフォーラム/高分子学会九州支部有機材料研究会, 福岡, 2011 年 8 月 11 日.

⑩ W. Setaka, Phenylene-bridged Silaalkane Macrocages as Novel Molecular Gyro-Tops, 14th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-14), Eugene (USA), 25 Jul. (2011).

⑪瀬高 涉「分子ジャイロコマとしてのフェニレン架橋かご型化合物の固体 NMR」日本分析化学会有機微量分析研究懇談会第 28 回合同シンポジウム, 米沢, 2011 年 5 月 12 日.

⑫H. Kono, First-principles simulation of laser control of nanocarbons, JSPS Asian CORE Workshop on Next Generation Ultra-Short Pulse Lasers for High Field and Ultrashort Science, RIKEN, Japan, 4 March (2011).

⑬瀬高 涉「分子コンパスの創製と配向制御による光機能発現」JST さきがけ 3 研究領域合同研究報告会, 東京大学鉄門記念講堂, 2011 年 1 月 7 日.

⑭H. Kono and T. Kato, Nonadiabatic response of time-dependent natural orbitals, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 17 December (2010).

⑮H. Kono, N. Niitsu, M. Kikuchi, K. Nakai, M. Toda, Control of vibration and fragmentation of C_{60} by intense near-infrared pulses: First-principles molecular dynamics simulation, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 15 December (2010).

⑯W. Setaka, K. Yamaguchi, Synthesis, structure and functions of a phenylene-bridged disilaalkene macrocage as a framed molecular top, International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 15 December (2010).

⑰H. Kono, Control of Molecules in Near-Infrared Intense Laser Fields: Rearrangement and Fragmentation Dynamics of C_{60} , International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 9, Maui, Hawaii, USA, 10 December (2010).

⑱河野裕彦「電子動力学と分子の光制御 —非摂動論領域の新展開—」CMSI 研究会:「新量子相・新物質の基礎科学」, 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター, 2010 年 11 月 12 日.

⑲A.B. Marahatta, K. Hoki, W. Setaka and H. Kono, *Ab Initio* Dynamics Simulation of the Molecular Gyroscope, 第 4 回分子科学討論会 2010 大阪, 大阪大学豊中キャンパス, 2010 年 9 月 16 日.

⑳W. Setaka, S. Ohmizu, K. Yamaguchi, and M. Kira, A Phenylene- Bridged Silaalkane Macrocage as a Framed Molecular Top, International Conference of Synthetic Metals 2010, Kyoto International Conference Center, 8 July (2010).

〔図書〕(計4件)

① N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsuke, M. Toda, K. Nakai, and S. Irle, "Simulation of nuclear dynamics of C₆₀: From vibrational excitation by near-IR femtosecond laser pulses to subsequent nanosecond rearrangement and fragmentation" in "Progress in Theoretical Chemistry and Physics (the Proceedings of QSCP-XVII)", Springer, (2012), in press.

②河野裕彦「C₆₀の高強度レーザー励起ダイナミクス」レーザーと化学 化学の要点シリーズ4 (日本化学会編), 96-97, 2012年.

③M. Kanno, H. Kono and Y. Fujimura, "Control of π-Electron Rotations in Chiral Aromatic Molecules Using Intense Laser Pulses" in "Progress in Ultrafast Intense Laser Science VII", Springer, 53-78(2011).

④ H. Kono, "How do molecules behave in intense laser fields? Theoretical aspects" in "Lectures on Ultrafast Intense Laser Science I", Springer, 111-134(2010).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

① <http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/>

② <http://www.mcl.chem.tohoku.ac.jp/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

瀬高 渉 (SETAKA WATARU)
徳島文理大学・薬学部・准教授
研究者番号：60321775

(3) 連携研究者

()

研究者番号：