

フェニルアセチレン系の基底及び励起状態の構造と分子内ダイナミクスの解析

(阪大院基礎工) ○瀧谷篤司、岸亮平、高橋英明、中野雅由

【緒言】デンドリマーは規則正しく分岐した樹木状高分子の総称であり、コア、分岐、末端官能基といった構成要素から成り、分子サイズや構成要素の形状の精密制御が可能な機能性材料である。そのため、光・電子デバイスやドラッグデリバリーシステム、触媒担体などへの応用が期待されており、盛んに研究が行われている。なかでも高効率な光エネルギー収集機能を有するフェニルアセチレンデンドリマー [1] は、分子の外縁部で吸収した光エネルギーを中心のコア部分へと移動させることが知られている。図1は、コアにペリレンをもち、中心部へ向かうにつれて枝が長くなる拡張型のフェニルアセチレンデンドリマーの構造を表している。このデンドリマーにおける光エネルギー移動に対して、外縁部では光エネルギーを吸収し高励起状態となり、中心部へ向かうにつれて低励起状態へと階段状に落ちていき、コア部分で発光する機構が考えられている。

これまでのデンドリマーの光エネルギー移動に関する理論的研究は、デンドリマー分子の最安定構造におけるものが多い。しかし、実際は分子内運動による構造変化に起因する電子状態の変化が光エネルギー移動に影響をもたらすと考えられる [2]。近年では、巨大分子の分子内運動を解析するために、原子・分子レベルの情報が得られる分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションを用いる研究が数多くなされている。本研究では、フェニルアセチレンデンドリマーの基本骨格構造 (図2) の分子内ダイナミクスを MD シミュレーションにより解析し、フェニルアセチレンデンドリマーの光エネルギー移動機構との関係を検討する。MD シミュレーションに必要な、分子間及び原子間相互作用を表すポテンシャルパラメータは、これらの分子骨格の基底及び励起状態のポテンシャルエネルギー曲線の量子化学計算をもとに算出する。また、内部運動の中で特にエネルギー移動に対する影響が大きいと考えられる分子内のフェニル基のねじれ角の分布を、遷移状態理論に基づく量子化学計算の結果と比較し、シミュレーションモデルの妥当性を検証する。

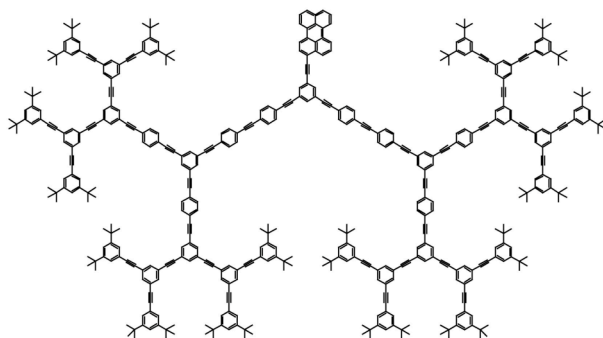


図1 ペリレンコア拡張型フェニルアセチレンデンドリマー

【シミュレーションモデル】大規模な系であるデンドリマーの MD シミュレーションを効率よく実行するために、分子内をフラグメントに分けて、フラグメント内を固定してフラグメント間の振動運動を再現する partial flexible モデルを用いた。構造変化が起こりにくく、エネルギー移動への影響の寄与が小さいと考えられるフェニル基とそれに接続する単結合部位をフラグメントとして固定し、その間の伸縮、変角、ねじれ運動を調和振動子とする。振動パラメータは下記の量子計算により算出したものを用いた。

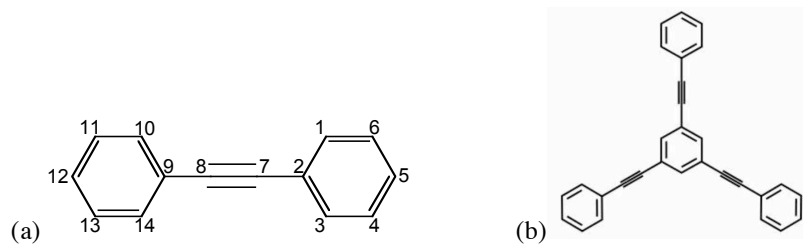


図2 フェニルアセチレン dendリマーの基本骨格構造
(a)ジフェニルアセチレン (b)1,3,5-トリス(フェニルエチニル)ベンゼン

【計算手法】ジフェニルアセチレン(図2(a))の基底状態の構造最適化を B3LYP/6-31+G(d,p)により行った。得られた最適構造を基に、フェニル基のねじれ角(図2(a)に示す4つの炭素原子(8-7-2-3)からなる二面角)、三重結合の結合長(8-7)、結合角(8-7-2と8-7-5)を変化させ、それぞれの構造に対するエネルギーを B3LYP/6-31+G(d,p)で求め、最小二乗法により振動パラメータを算出した。励起状態は CIS/6-31+G(d,p)で第一励起状態のエネルギーから同様に求めた。計算プログラムには Gaussian03 を用いた。

得られた振動パラメータを用いた NVT アンサンブル MD シミュレーションを、真空中におけるジフェニルアセチレン 64 分子に対して 200K、300K、400K の条件で行った。なお、時間刻みを 0.5fs、計算時間を 50ns (定常化に 30ns) とした。

【結果と考察】図2(a)について量子計算により基底状態、励起状態ともに2つのフェニル基が同一平面状に配置している最安定構造が得られた。また、図3に示すようにフェニル基のねじれ角が 90° のときエネルギーが最大となりポテンシャルバリアをもつことがわかった。基底状態のエネルギー障壁は 0.88kcal/mol となり、この結果により決定した相互作用パラメータをもとに基底状態におけるジフェニルアセチレンの MD シミュレーションを行った。定常化後 20ns 間のフェニル基のねじれ角 0° と 90° の分布の比から自由エネルギー変化を求めたところ 300K で 1.25kcal/mol となった。遷移状態理論に基づく *ab initio* 計算より求めた自由エネルギー変化は 298.15K で 1.81kcal/mol となり比較可能な値が得られたので、この partial flexible モデルにおける MD シミュレーションは妥当であると考えられる。また第一励起状態のエネルギー障壁は 15.4kcal/mol となり、このパラメータによる MD シミュレーションではフェニル基の回転は見られなかった。発表では、図2(b)の結果も含めて報告する予定である。

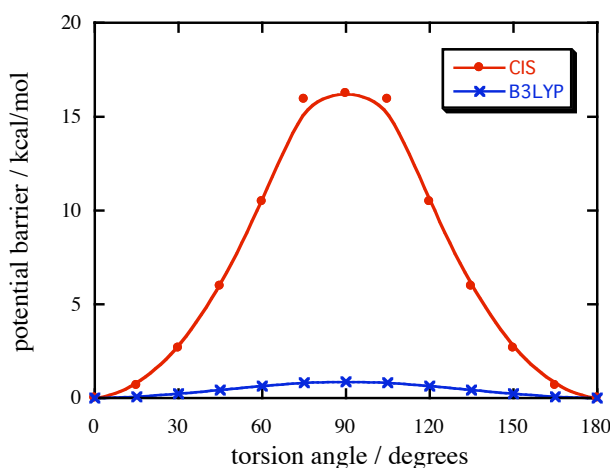


図3 ジフェニルアセチレンのねじれ角に対するエネルギー障壁

【参考文献】

[1] Chelladurai Devadoss, P. Bharathi, and Jeffrey S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9635 (1996)
 [2] Wilfredo Ortiz, Brent P. Krueger, Valeria D. Kleiman, Jeffrey L. Krause, and Adrian E. Roitberg, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 11512 (2005)