

ONIOM 法を用いた螺旋型ポリアセチレンの構造に関する理論解析

(キヤノン 技術フロンティア研究センター)

○光武邦寛、曾根岳之、Otto Albrecht、矢野亨治

【序】置換ポリアセンにおいて、側鎖を適切に選び、適切な触媒(例：Rh 触媒)を用いて合成を行うと、1次元的で剛直な螺旋構造が得られる場合があることが知られている[1]。我々はこのような螺旋型ポリアセチレン(HPA: Helical polyacetylene)を分子ワイヤなどの分子素子へ応用することを想定し、これまで実験的検討[2 - 4]、及び理論的検討[5]を行ってきた。図1に、検討対象とした3種のHPA：(a)PPA：poly(phenylacetylene), (b) PAOPA：poly(alkyloxyphenylacetylene), (c)PAP：poly(alkylpropiolate)の構造を示す。実験的検討[3,4]では、希薄 HPA 溶液を Si 基板に滴下し乾燥させ AFM 観察した結果、PPA(図1(a))の場合は球状の像が得られる一方、PAP(n=2) (図1(c))では、100nm 程度の長さを持つ剛直な分子が分散した像が得られている。このような HPA の構造を微視的に理解するために、理論的研究[5]では、分子軌道計算を用い、PAP(n=2)の構造を調べた。その結果、螺旋構造を持つ主鎖の外側に側鎖の螺旋構造が形成された構造が安定になることがわかった。この系では、側鎖間の静電的な相互作用が構造を左右すると考えることができた。

本研究では、HPA の構造を左右する側鎖間相互作用の他の重要な例として、側鎖間に van der Waals(vdW)力が作用する系において、その構造を調べた。具体的には、PAOPA(図1(b))に注目し、側鎖長に依存した安定構造の計算を行った。

【計算手法】一般に、密度汎関数法は、有機物の構造計算には有用な手法であるが、vdW 相互作用が重要となる系の計算は不得手である。より高精度な量子化学計算である MP2 などを用いると取り扱える場合があるものの、計算コストが大きいと、主鎖・側鎖が長い系の計算には向いていない。一方、分子力学法は、経験的な原子間ポテンシャルを使用するため、精度に問題がある場合もあるが、一方で vdW 相互作用は経験的な範囲内で取り扱えるという利点を持つ。

そこで我々は、密度汎関数法と分子力学法の双方の特徴を生かすことができる手法である ONIOM 法[6]を用いて、vdW 力が重要となる系の検討を行うことにした。具体的には、電子状態計算が重要となる主鎖領域では密度汎関数法(B3LYP,6-31G(d))を使用し、vdW 相互作用が重要な側鎖領域の計算には、分子力学(MM)法(力場：Universal)を使用した ONIOM 計算を行った[7]。

検証のために、PAP(n=1,主鎖長：m=14)を用いて、密度汎関数計算と、側鎖 R=COOCH₃ 部分を MM 領域として取り扱った ONIOM 計算を行った結果、螺旋構造は良く一致することがわかった。

【計算結果】図2において、PAOPA(n=2,6)において、ONIOM 法により構造最適化した結果を示す。図2(a)では、ONIOM 計算にて密度汎関数法/分子力学法の領域として、それぞれを選択した個所(円の内側/外側)を示している。図2の結果より、螺旋構造を持つ主鎖の外側に、側鎖の螺旋構造が存在することがわかる。この傾向は、以前の我々の計算[3](PAP(n=2))でも見られている。側鎖長依存性に関しては、講演時に議論する。

[1] M. Tabata, T. Sone and Y. Sasahiro, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 265(1999).

[2] O. Albrecht, T. Sone, A. Kuriyama, K. Eguchi and K. Yano, *ECME-9*, PI-2 (2007).

[3] O. Albrecht, T. Sone, A. Kuriyama, K. Eguchi and K. Yano, *Nanotechnology*, **19**, 505201 (2008).

- [4] T. Sone, O. Albrecht, K. Mitsutake and K. Yano, ICNME-8, PII-30 (2008).
 [5] K. Mitsutake, T. Sone, O. Albrecht and K. Yano, MBE5, AP-67(2009).
 [6] K. Morokuma, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **360**, 1149(2002).
 [7] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

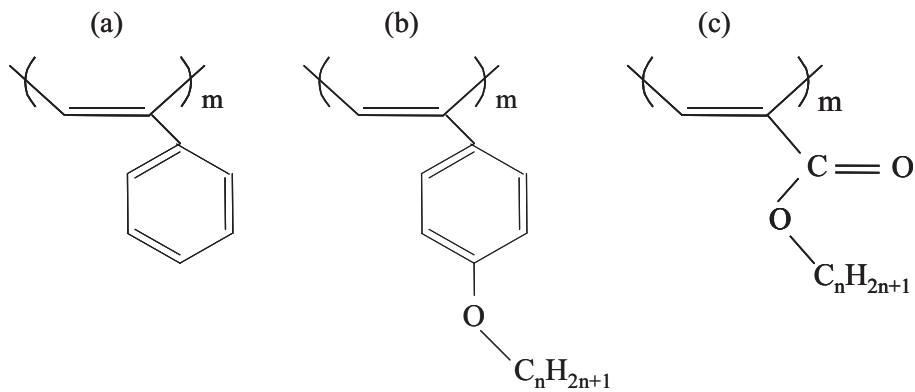


図 1. HPA(螺旋型ポリアセチレン)の構造

- (a) PPA : poly(phenylacetylene), (b) PAOPA : poly(alkyloxyphenylacetylene),
 (c) PAP : poly(alkylpropiolate)

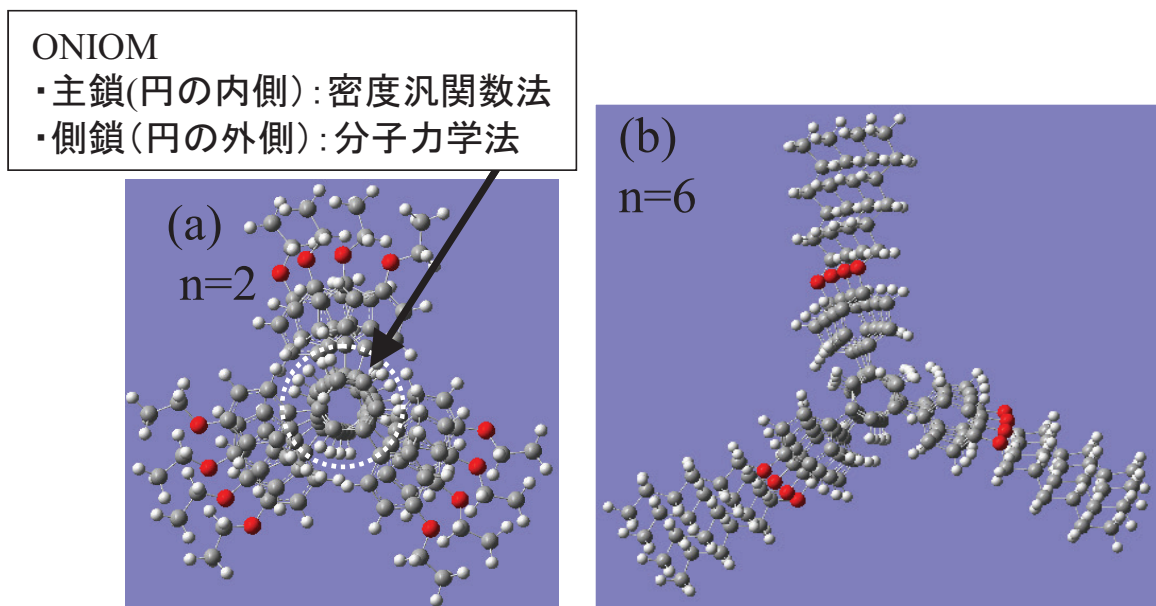


図 2. ONIOM 法により最適化した PAOPA((a)n=2, (b)n=6)の構造