

液体ピレンの分子動力学シミュレーションと理論的解析

(京都大院・理¹, 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点²)

○山本 裕生¹, Lu Fengniu², 中西 尚志², 林 重彦¹

Molecular dynamics simulations and theoretical analysis of liquid pyrenes

(Kyoto Univ.¹, NIMS.²)

○Yuki Yamamoto¹, Lu Fengniu², Takashi Nakanishi², Shigehiko Hayashi¹

【序】

アルキル- π エンジニアリングによる光・電子機能性分子材料は、 π 共役分子間の π - π 相互作用とアルキル鎖のファンデルワールス相互作用のバランスを調整することにより、得られる構造、形態、さらには光・電子物性など多様な結果を導くことができる。近年の π 共役系分子の常温液状化手法確立により、これらの化合物群は不揮発性蛍光液体への応用など分子組織化制御の新たな技法としても注目を集めている。

図に示した **Liquid Pyrenes (LP1-4)** は常温でニュートン流体の性質を示すアルキル- π 共役分子である。機能性 π 共役部位として導入されたピレンには長寿命蛍光や π - π 相互作用によるエキシマー形成、距離応答性の発光波長の変化といった物性があり、 π 共役部位の孤立環境、組織化構造解明への手掛かりとなることが期待されている。

さらに **LP1-2, 3-4** はアルキル鎖の置換位置の違いのみで発光特性や粘性が大きく変化するため、興味が持たれ多くの解析が行われた。しかし、詳細な組織化構造には未だ不明な点も多く、更なる知見を得るためには分子論的な解析が不可欠であった。

そこで我々は **LP** の原子レベルシミュレーションを行うため、分子力学(MM)力場の開発と分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、理論的解析と実験結果の説明を試みた。

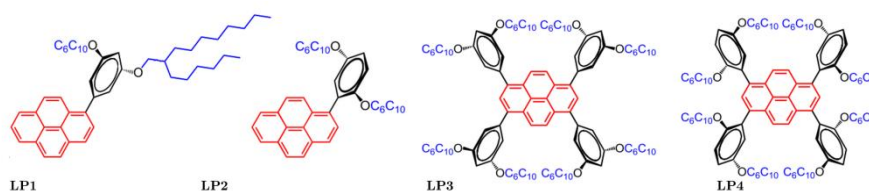


図 1. 液体ピレンの分子構造

【結果と考察】

初めにより正確なシミュレーションのため 1-phenylpyrene の量子化学計算を行い、MM 力場の補正を行なった。MM 力場の妥当性はメトロポリス・ヘイスティングス法によって検証し、MD 計算は AMBER を用いて行った。

LP1-4 について 200 分子のバルク構造を作成し、初期構造依存性を解消するため NPT アンサンブル下で 1000 K で 10 ns 間の加熱、5 ns の冷却、300 K で 5 ns の平衡化を行った。

その後 300 K でのサンプリングを行ったが、その高い粘性のため計算時間に対し十分なサンプルが得られなかったため、再び上記の加熱、冷却、平衡化のプロセスを繰り返して得た多数の構造を解析のためのサンプルとした。

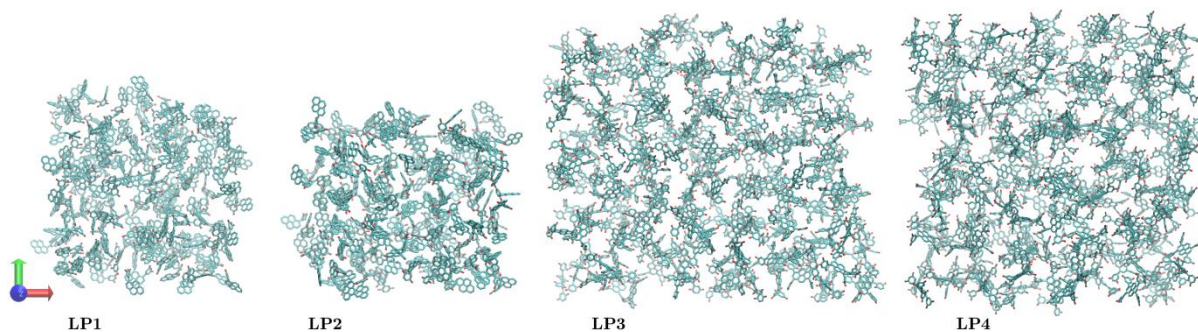


図 2. LP1-4 の平衡化後のバルク構造。脂肪鎖を除く非水素原子のみを示してある。

得られた構造からピレン部位、ベンゼン部位の重心間の動径分布関数を求め、 π 共役部位間の孤立状態について解析を行った。LP1 にはピレン-ピレン間 3Å 付近に π 平面のスタッキングを示す鋭いピークが観測された。LP2 にも同様のスタッキングの弱いピークは観測されたが、むしろピレン-ベンゼン間のスタッキング構造が有利になっており、これはアルキル鎖がピレンの片面を完全に覆ってしまう分子構造に起因していると考えられる。

また、アルキル鎖が多い LP3 のピレン-ピレン間にも 8Å 付近に弱い構造があるのに対し、LP4 にはそれが全くなく、ピレン部位は完全な孤立状態に近いことが示唆された。

LP1 はエキシマー発光に代表される凝縮溶液系のピレンに近い発光特性、LP4 は支配的なモノマー発光が時間分解分光実験により観測されており、同様の結果を示唆する。しかし LP3 のような柔らかな組織化構造を説明するには、更なる理論的解析が必要だと考えられる。

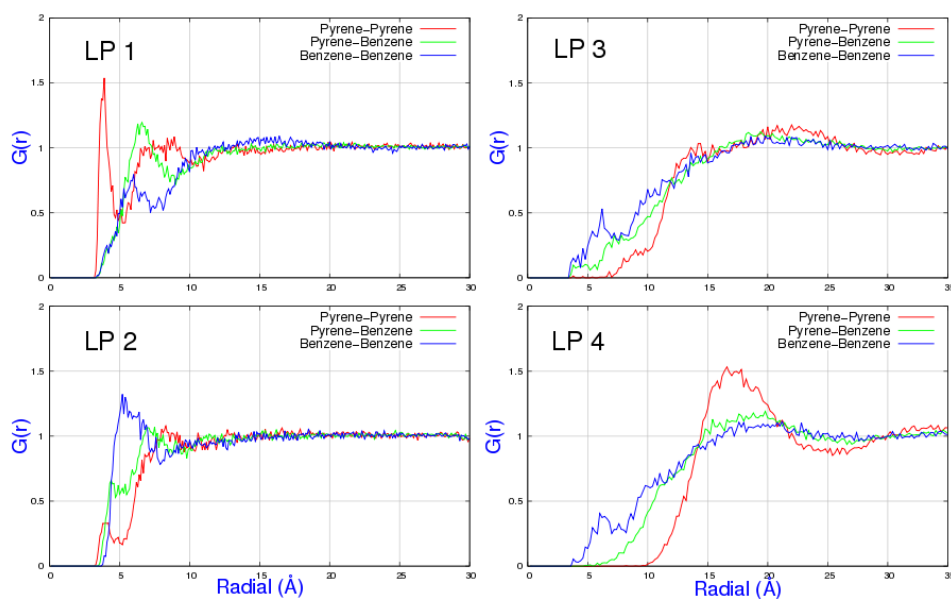


図 3. π 共役部位間の動径分布関数。LP1-2 は 100 構造、LP3-4 は 80 構造のアンサンブルから算出。

【まとめ】

液体ピレンの分子論的シミュレーションを行った。本会ではこれらの結果に加え、双極子-双極子相互作用のモデリングなどから得た知見と実験結果の解釈を報告する。

また高温、長時間の MD シミュレーションによる LP の流動性の違いについても解析を行ったので、それについても報告する。