

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

¹京都大院理, ²国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

○山本裕生¹, 中西尚志², 林重彦¹

MD simulations and theoretical analysis of liquid pyrenes

○Yuki Yamamoto¹, Takashi Nakanishi², Shigehiko Hayashi¹

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

² National Institute for Materials Science

【Abstract】 Alkylated pyrene compounds **1-4** are Newtonian fluids at room temperature, and their liquid structures were characterized by using distance-dependent fluorescence of pyrene. [1] In order to clarify the origin of differences in physical properties due to atomic differences among alkyl chains of these molecules, we carried out MD simulations and theoretical analysis for bulk systems of the liquid pyrenes.

【序】 アルキル- π 機能性分子液体は、アルキル鎖の適切な選択によって精密な物性制御を可能とする。しかし、その合成探索範囲は広大であり、分子機能設計に際して π 共役部位の隔離環境や分子論レベルでの液体構造の理解は必要不可欠であった。

アルキル鎖の置換パターンのみ異なるピレン誘導体 **1-4** は全て常温液体であり、それらの π 共役部位の隔離環境について、モノマーとエキシマーの二重蛍光により、実験的示唆が与えられている。[1]

そこで我々は **1-4** の MD シミュレーションによる動的構造サンプリングを行い、その液体構造、分布関数及び拡散係数を調べた。さらにその励起状態と緩和過程モデリングにより蛍光特性を解析し、液体構造との相関を考察した。

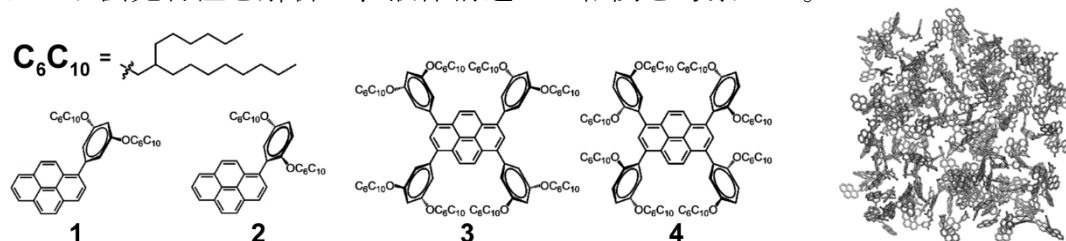


Fig 1. Molecular structures of liquid pyrenes **1-4** and a snapshot of MD simulation system.

【計算】

計算効率化のため全ての水素原子を炭素原子に含めた united atom モデルを用いた。原子間相互作用は TraPPE-UA 力場を[2]、欠落パラメータは OPLS-UA 力場を用いて記述した。ただし、ピレン環とフェニル環の回転に関する力場は量子化学計算によって再決定した。それぞれ 200 分子の系を作成し、速度 Verlet アルゴリズムを時間刻み 2 fs で実行した。前処理として NPT アンサンブル下 1000 K で 100 ns の構造ランダム化、5 ns で 300 K まで冷却、5 ns の平衡化を行った。例外として、**3** の適切な液体構造冷却のために 400 K で 10 μ s の構造再緩和が必要であった。その後 300 K の NPT 条件の下で、**1, 2** は 20 μ s、**3, 4** は 10 μ s の動的構造サンプリングを行った。

【結果と考察】

蛍光波長を計算するため、系の一電子励起ハミルトニアンを次のように定める。

$$\hat{H} = \sum_i^{N_{\text{state}}} |\varphi_i\rangle \epsilon \langle \varphi_i| + \sum_i^{N_{\text{state}}} \sum_j^{N_{\text{state}}} |\varphi_i\rangle V_{ij} \langle \varphi_j| \quad (1)$$

ここで φ は励起子の波動関数でピレン一分子の一電子励起状態を含む。 ϵ はそのエネルギー、 V は励起子相互作用である。大規模な構造アンサンブルに計算を適用するため、励起子相互作用を長距離と近距離のピレン分子間の相互作用 V_{LR} と V_{SR} の線形結合に分割し、それぞれ次のように近似する。

$$V_{LR} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l=1}^{Natom} \sum_{m=l+1}^{Natom} \frac{q_l q_m}{r_{lm}} \quad (2)$$

$$V_{SR} \approx \sum_{ij} \sum_k p_k(\bar{r}_{AB}) \cos\theta_{A,ij} \cos\theta_{B,ij} w_{k,ij} \exp(-\kappa_{k,ij} r_{ij}) \quad (3)$$

ここで q はピレン一分子の励起の遷移密度を表現するように決定した形式点電荷である。また θ はピレン平面の法線と原子ペア間のベクトルの成す角、 p は二分子の配置空間上でのスイッチング関数、 w, κ は自由パラメータである。ピレン二分子間における配置空間でサンプル点を作成し、TDDFT一点計算によって励起子相互作用を直接計算し、自由パラメータをフィッティングによって決定した。

次に MD でサンプリングされた液体構造に対して一電子励起ハミルトニアンの部分対角化と励起子拡散をモデリングし、蛍光波長の計算を行った。基底変換後の準位間の遷移確率はマークスの式(4)に従うとし、再配向エネルギー λ はピレン単体の量子化学計算で求めた。蛍光の放射率はアインシュタインの A 係数に従う形で半経験的パラメータを使用した。

$$k_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ij}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_{ij}^\ddagger)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (4)$$

計算の結果、**1, 2, 3** は励起子が 100 ps 程度の時定数で速やかにエキシマークラスタ一へと緩和し、その後 10~100 ns 程度の遅い時定数でさらに長波長のクラスタ一へと拡散していく様子が観察された。一方 **4** はほとんど蛍光波長シフトが起こらず、実験の蛍光スペクトルのシフトや蛍光寿命の挙動を良く再現した。(Fig 2(a)) また拡散係数の計算値も実験の動粘度を間接的に再現し、アルキル鎖置換パターンがレオロジーに与える影響が適切にモデリングされていることを確認した。(Fig 2(b))

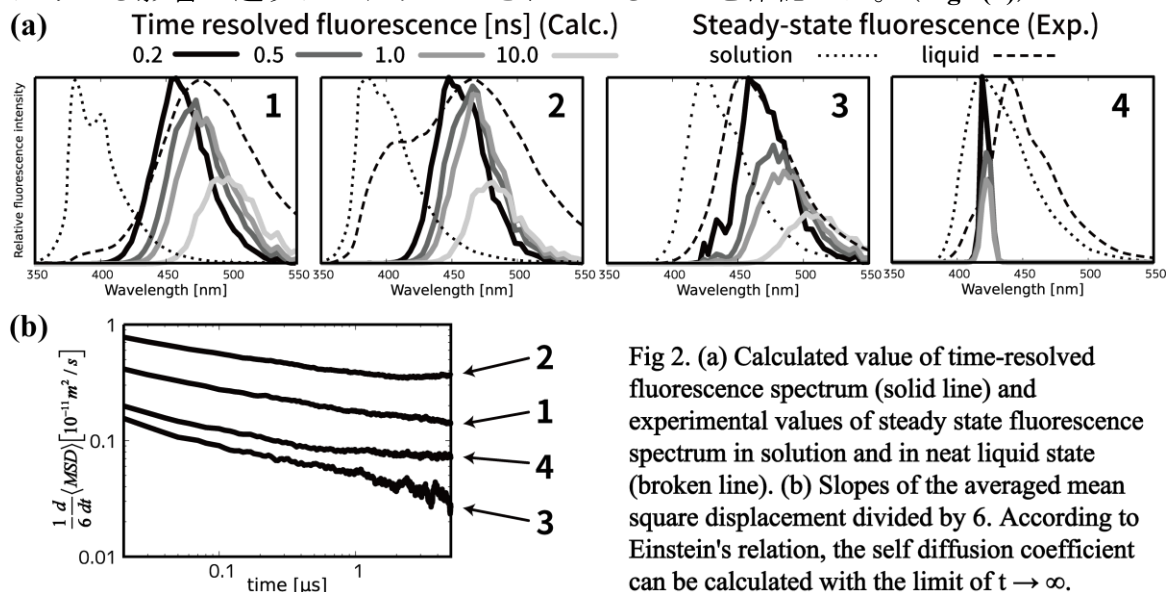


Fig 2. (a) Calculated value of time-resolved fluorescence spectrum (solid line) and experimental values of steady state fluorescence spectrum in solution and in neat liquid state (broken line). (b) Slopes of the averaged mean square displacement divided by 6. According to Einstein's relation, the self diffusion coefficient can be calculated with the limit of $t \rightarrow \infty$.

【参考文献】

- [1] T. Nakanishi et al. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 3416.
 [2] Siepmann, J.I. et al. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 8008.