

第一原理バンド計算に基づく

有機フォトクロミック分子結晶の解析

((株)三菱化学科学技術研究センター)

○ 三上昌義・小林高雄・中村振一郎

【序論】 近年メモリーやセンサーへの応用が期待されているフォトクロミック有機化合物の実用化の為には固相でその現象が発現することが必須である。ポリマーバインダー中での報告は数多くなされてきたが、単結晶中での反応が原田ら(東工大)によるサリチリデンアニリン系分子結晶[1]や入江ら(九大)のジアリルエテン系分子結晶[2,3]などが最近報告され、注目を集めている。そのメカニズムは限られた自由空間内での光異性化反応であり、如何に量子収率が決定されるのかという要因解析を始め、電子状態の理論に多くの課題を提供している。そこで我々は上記フォトクロミック分子結晶を第一原理バンド計算により解析した[4]。この手法は、孤立分子ではなく周期的にパッキングした結晶における分子の電子状態を求めるものであり、化学における非経験的分子軌道計算に相当する精度を示すことが実証されつつある。

【方法】 計算コードにはX.Gonze(Université Catholique de Louvain)らを中心に開発されているABINITコード[5]を使用した。交換・相関相互作用項として一般化勾配近似(Perdew-Burke-Ernzerhof型汎関数)を用いた。切断エネルギー60Ryを用い、「点サンプリングで構造最適化を行った。孤立分子の解析にはGaussian98を用いている。

【結果】(サリチリデンアニリン系) 最適化構造を図1に示す。X線構造解析の結果と比較すると、エノール体では良い一致を示したが、ケト体では微妙な違いが見られた。これはモデル化の影響(占有数の違い)によると考えられる。両者のエネルギー差は結晶状態で9.1kcal/molで、エノール体がより安定であった。分子間相互作用を除いた状況を考慮するために同じ単位胞に1分子のみ存在する場合に同様の計算を行うとエノール体の方が14.5kcal/mol安定であった。また孤立分子の場合について分子軌道法計算(B3LYP/6-31G**基底)を行うとエノール体が14.2kcal/mol安定であった。つまりケト体では結晶化により約5kcal/mol安定化する。結晶構造・差電子密度の解析により分子間相互作用(水素結合)がこの安定化に寄与する様子が窺えた。この結果は実験結果[6]を説明し得る。またメモリーへの応用で重要な光反応前後の誘電率変化を密度汎関数摂動法で評価したところ、有意な変化を見出した。

(ジアリルエテン系) 最適化構造を図2に示す。X線構造解析の結果と比較すると、開環体は良く一致したのに対し、閉環体は有意の原子位置変位を示した。両者のエネルギー差は結晶状態で約22kcal/molで、開環体がより安定であった。この差

は十分大きな立方体中の孤立分子のエネルギー差(12kcal/mol)に比べ約10kcal/mol大きく、また分子軌道法計算(B3LYP/6-31G**基底)で求めた孤立系1分子のエネルギー差(13kcal/mol)に比べても約9kcal/mol大きい。これは単結晶中の分子間相互作用を反映していると看做される。この起源について最適化された結晶構造から解釈を試みる。また「開環体結晶中に光異性化反応で生じた閉環体分子」の光吸収波長が「閉環型分子結晶中の閉環体分子」の光吸収波長より長波長化することが知られており、X線構造に基づく時間依存密度汎関数法(TDDFT)の計算結果がその傾向を説明したが、「開環体結晶中に光異性化反応で生じた閉環体分子」の光吸収波長に関しては実験との一致がそれ程良くなかった[7]。そこで本バンド計算で最適化された閉環体構造に関しTDDFT計算を実施すると光吸収波長は実験と良い一致を示した。本研究はACT-JSTの援助により遂行されました。ここに謝辞を捧げます。

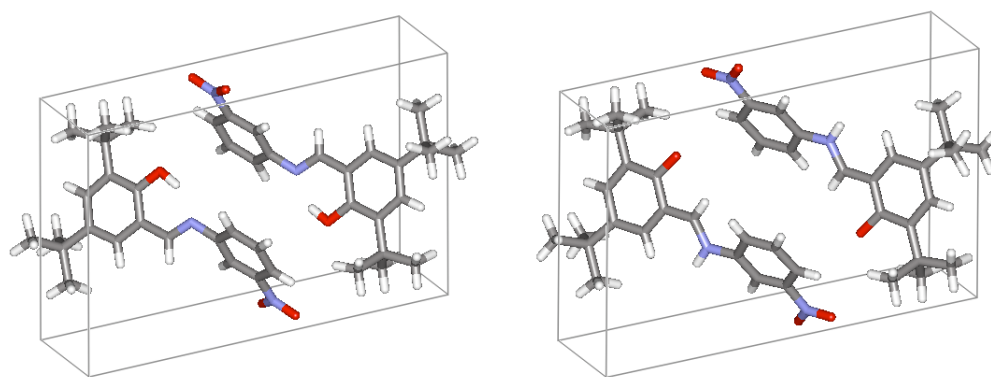


図1：サリチリデンアニリン結晶モデル：エノール体(左)とケト体(右)。

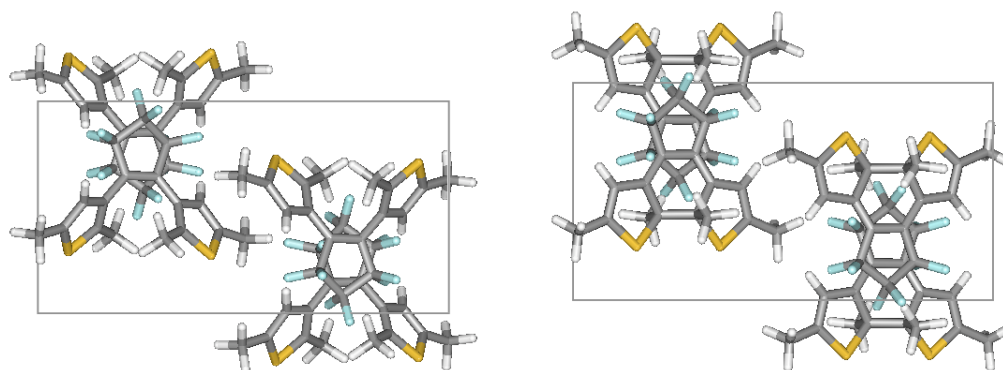


図2：ジアリールエテン結晶モデル：開環体(左)と閉環体(右)。

- [1] J.Harada *et al.* : J.Am.Chem.Soc.**121**,5809 (1999).
- [2] T.Yamada *et al.*: J.Am.Chem.Soc. **122**, 1589 (2000).
- [3] T.Yamada *et al.*: Bull.Chem.Soc.Jpn.**73** 2179 (2000).
- [4] M.Mikami and S. Nakamura (submitted).
- [5] X.Gonze *et al.* : Comp. Mater. Sci.**25**,478(2002).三上：固体物理**38**, 219 (2003).
- [6] T.Kawato *et al.* : J. Photochem. **28**, 103 (1985).
- [7] S.Kobatake *et al.*: Chem. Lett. 1224 (2002).