

1P043

場の中に置かれたフォトクロミック分子のダイナミクス

○藤生 泰山¹, 横島 智², 沈 君偉², Gao Qi², 立川 仁典^{1,3}, 深港 豪⁴, 入江 正浩⁴, 中村 振一郎²

[1]横浜市大院, [2]三菱化学科学技術研究センター&JST-CREST, [3]JST-PRESTO, [4]九大院工

【序】 フォトクロミック分子は、光メモリや光スイッチなどのデバイスの材料として注目されている。その中でも、特に強い熱安定性と異性化反応に対する強い耐久性を持つジアリールエテン(DAE)分子についての研究が盛んに行われている[1-4]。

DAE には、開環異性体(open 体)と閉環異性体(close 体)の2つの構造異性体が存在する。Fig1 に示した DAE 分子は、紫外線照射により open 体から close 体に異性化反応を起こす。また、可視光照射により逆反応を起こし、close 体から open 体へ異性化反応を起こす。

近年、蛍光を用いた単一分子レベルでの測定により、DAE に蛍光色素を付加した分子において2つの異性体を区別できるようになった[5]。構造異性化に伴う蛍光の時間変化を単一分子 DAE について観測してみたところ、周囲の環境によっては DAE 分子の時間応答が特異な振る舞いを示した。[5,6]このように、DAE 分子の異性化反応では、周囲の環境による影響も考慮することが非常に重要であると考えられる。

そこで我々は、DAE 分子の異性化反応における特異な振る舞いの起源について理論的解明を試みるため、周囲の環境も考慮した MD 計算を行った。

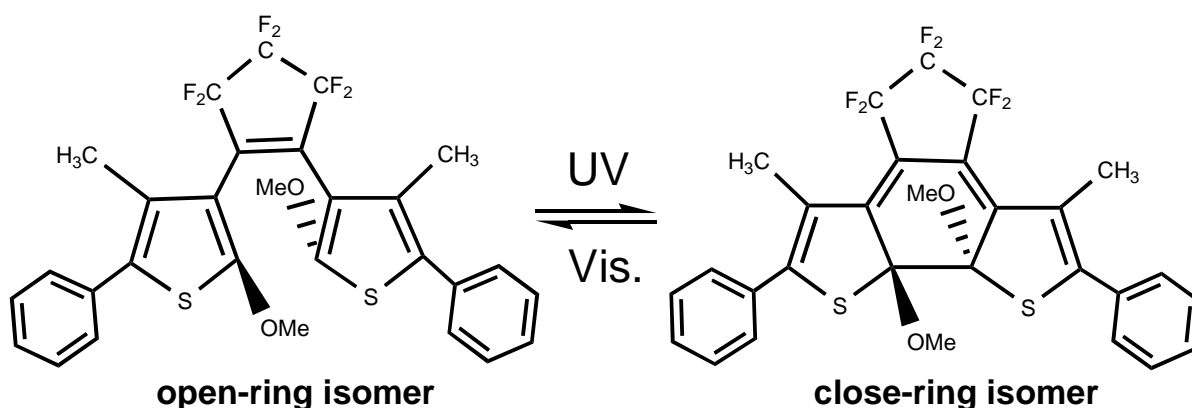


Figure 1. The photochromic reaction of DAE. The open-ring isomer (left) is converted to the close-ring isomer (right) upon irradiation with ultraviolet (UV) light. On the other hand, close-ring isomer returns to open isomer under visible light.

【計算方法】 周囲の環境の影響をどのように受けるのかを調べるために、Fig.2 のような DAE の周囲に分子を配置させたユニットセルを作成し、周期境界条件を用いた計算を行った。計算には、Materials Studio プログラム[7]を用い、Force Field は COMPASS[8]を使用した。

まず、平衡構造を得るために、温度 $T = 0\text{K}$ においてエネルギー極小化計算を行った。これによって得られたユニットセルを初期構造として、NVT アンサンブルの MD 計算を行い、緩和構造を得た。その後、NPT アンサンブル MD 計算を行い、周囲に配置した分子が DAE の分

子構造に与える影響について解析を行った。

また、DAE 分子の周囲に配置する分子を様々に変化させ、DAE 分子が受ける影響が周囲の分子の違いによってどのように変化するのか解析を行った。

【結果・考察】周囲の環境によって、DAE 分子の構造が大きく変化することが分かった。また、周囲の分子によって DAE 分子の運動が制限されるようになることが分かった。詳細は、当日報告する。

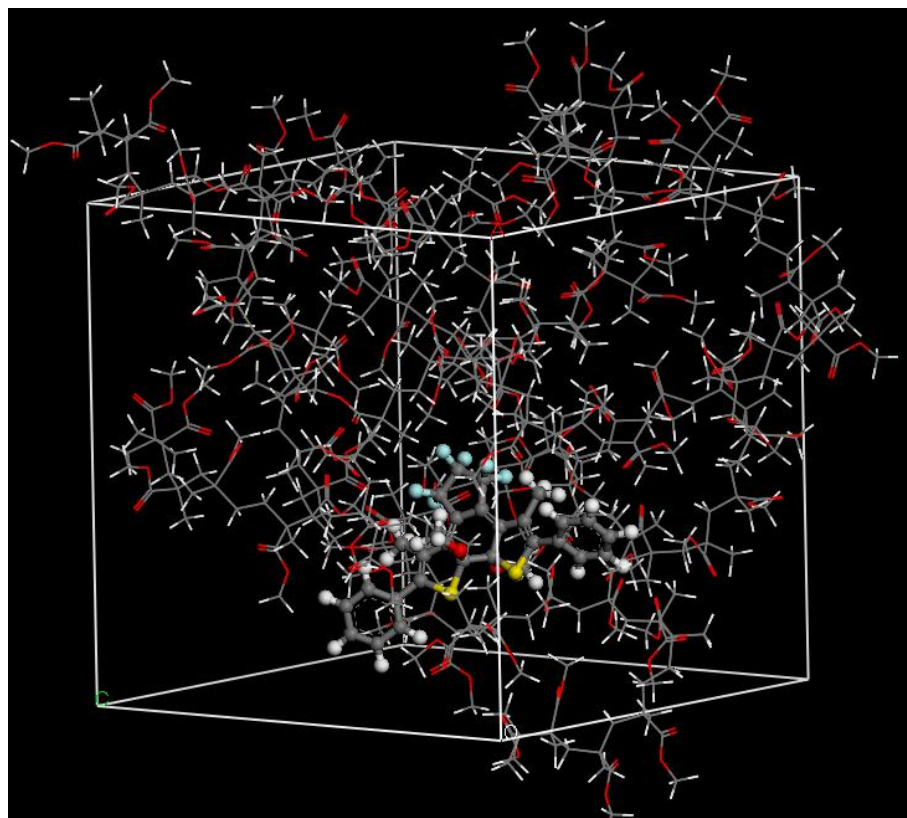


Figure 2. Schematic illustration of DAE with surrounding molecules in the unit cell

【Reference】

- [1] M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
- [2] T. Fukaminato, T. Kawai, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8372 (2003)
- [3] Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanifuji, S. Irie, M. Irie, *Org. Lett.*, **7**, 3315 (2005)
- [4] S. Yokojima, K. Matsuda, M. Irie, A. Murakami, T. Kobayashi, S. Nakamura, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 8137 (2006)
- [5] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, Y. Kawai, *Nature*, **420**, 759 (2002).
- [6] T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14843 (2004)
- [7] Materials Studio 4.0, Accelrys Software, Inc.: San Diego, 2006
- [8] H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7338 (1998)