

課題名 (タイトル) :

## 分子の特性を引き出すナノサイズ構造体を作る場の研究

利用者氏名 :

○横島 智

畠山 允

所属 : 社会知創成事業 イノベーション推進センター 中村特別研究室

## 報告内容

ムーアの法則の限界が指摘される中、さらに高い計算能力を得るためには、分子エレクトロニクスを実現することは極めて重要な課題である。それには、一つ一つの分子が周囲の環境の中でどのように振舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行なえるようにしなければならない。また、このような問題は、エネルギー問題を解決する上で重要な役割を果たすと考えられる光合成の仕組みの解明などにおいても共通した課題である。本研究では、分子の励起状態ダイナミクスが特定の環境のなかでどのように変化するかを理解し、ひいては上記のような課題の解明していくことが目的である。

本年度は分子スイッチとして期待されているジアリールエテンの電子状態、および、光化学系 II の酸素発生中心の構造と電子状態について調べた。

ジアリールエテン(DAE)は分子スイッチとしての応用が期待されており、その電子状態に関しては数多くの研究があるが、実際の応用に際して要求されるラジカル状態との関係については、分かっていない点が多く残されている。安定なラジカルであるニトロニトロキシド(NN)を両端につけたジアリールエテンの閉環体において DAE と NN の間にベンゼン環を挟むことにより  $\pi$  電子系を伸ばしていくと、吸収波長が短波長シフトすることが実験により報告された。通常は、 $\pi$  電子系が伸びると吸収波長は長波長シフトするが、それとは反対の現象が起きていることから、その原因を明らかにするため、量子化学計算による解析をおこなった。

具体的には Gaussian 09 を用いて Broken-Symmetry 法による非制限密度汎関数計算を用いて基底状態の構造最適化をおこない、その構造で時間依存する非制限密度汎関数計算により励起エネルギーを求めた。交換相関汎関数としては B3LYP を、基底関数としては 6-31G(d)を使った。

計算結果は実験結果を再現しており、その詳細を解析することにより、吸収波長の短波長シフトは DAE と NN の間で広がった  $\pi$  電子系により起きた長波長シフトが、ベンゼン環を NN と DAE の間に挟むことにより  $\pi$  共役性が低下することによるものであることが分かった。この  $\pi$  共役性の低下はベンゼン環の水素原子の立体障害によりベンゼン環が DAE の平面からずれることによるものである。

光化学系 II の酸素発生中心には  $Mn_4Ca$  クラスタがあり、水 2 分子から酸素 1 分子を発生させる反応の触媒として働いているが、その反応機構はこれまでのところ未解明である。その理由としては現時点で十分な解像度をもつ X 線構造が与えられていないことと、その他の構造決定のための実験結果が一致する結論を与えていないことにある。

計算により  $Mn_4Ca$  クラスタの構造にせまるため Gaussian 09 による MM には Amber 力場を QM には PM6 を用いた QM/MM 計算を行った。初期構造としては Guskov 等の光化学系 II の X 線構造に Yano 等により EXAFS で提案された  $Mn_4Ca$  クラスタの構造を当てはめたものを使った。

計算結果は、初期構造から大きくずれてしまうことから、このような組み合わせは  $Mn_4Ca$  クラスタの構造として不適當であることが予想される。

今後の計画としては、さらに精度の高い方法で計算結果を検証していくと同時に、様々な他の構造モデルについて、計算を行い、構造モデルとして様々な実験結果を再現するものを見出すことを目指していく。

平成 22 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

【国際会議などの予稿集、proceeding】

【国際会議、学会などでの口頭発表】

発表者名：Yokojima, Satoshi; SHINODA, Keiko; KOBAYASHI, Takao; MATSUDA, Kenji; NAKAMURA, Shinichiro

講演題名：□ conjugation of diarylethenes with two nitronyl nitroxides

会議名：2010 年光化学討論会

発表年月日：2010 年 9 月 8 日

場所：千葉大学西千葉キャンパス

発表者名：横島 智、由木 太一、畠山 允、中村 振一郎

講演題名：光化学系 II の構造の理論的解析

会議名：日本物理学会 2010 年秋季大会

発表年月日：2010 年 9 月 25 日

場所：大阪府立大学中百舌鳥キャンパス

【その他】