

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、緒方浩二、畠山允、若林政光、打田和香、中田浩哉、椎野健一、Wang Yuanqing、
Yang Jingxiu、Xu Zeng

所属 : 和光研究所 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

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る舞うかを解明し、さらにそれを生かした分子設計を行えるようにしなければならない。

本研究では、新規分子設計の開拓を目指す一環として、異常に短い分子間炭素-炭素距離 (2.3 Å) を示すビタミン B₆ 誘導体の分子結晶に注目した。分子間炭素-炭素距離は通常、炭素のファンデルワールス半径の和 3.4 Å より長く、分子間 $\pi\cdots\pi$ 相互作用する芳香族分子が例外的に 3.2-3.3 Å の短距離を示すのみである。しかし、2 つのビタミン B₆ 誘導体がシッフ塩基で架橋された C₂ 対称な化合物 (以下 1) は、その結晶単位胞が 1 中央のシッフ部分で近接した二量体で構成され、とくに 2 組の二量体間炭素-炭素ペアが共に 2.3 Å 距離を示す (1 の C₂ 対称性を反映)。本研究では、1 の短い炭素間距離を検証すると共に、その起源についても解析を試みた。

計算には CPMD (Ver. 3.15) パッケージの DFT を用いた。DFT 汎関数は PBEPBE、BLYP、B3LYP、TPSS と変えて汎関数依存性を調べ、平面波形式の電子基底関数には 100 Ry、200Ry の 2 種のカットオフを用いた。内殻電子は Troullier Martins の擬ポテンシャルで近似した。構造最適化では、原子位置のみを自由度とする計算と、結晶格子定数まで最適化するものの 2 種を検討した。

はじめに、1 の DFT 最適化構造において二量体間の炭素距離が 2.3 Å 程度となるか検討した。その結果、何れの計算でも炭素距離は 2.6-2.8 Å となった。この距離は、結晶構造中の距離 2.3 Å より長いものの、通常分子間炭素距離よりは明らかに短かった。よって、1 の短い炭素距離は DFT 計算でも再現されると考え、その電子状態について更に注目した。

次に、1 の Kohn-Sham 軌道から、近接する炭素間で正位相の相互作用を示す軌道が電子占有される一方で、

逆位相を示す軌道は非占有であることが分かった。この傾向は、ラジカル π 電子を含む分子の分子結晶が示す軌道と類似していた。また、1 二量体の三重項・五重項状態を計算すると、近接していた炭素それぞれに同種の電子スピンの局在化し、その最適化構造では炭素間距離は 3.0 Å より長くなった。以上の結果から、1 単量体がラジカル分子であること、1 二量体ではそれぞれのラジカル電子が互いにスピン反平行となって近接炭素ペアに分布していることが示唆された。

最後に、1 二量体の炭素ペアが近距離 (2.0Å<d<3.0Å) に留まる原因について検討した。というのも、上記炭素ペアへのスピン対分布が DFT 計算から示唆されたが、一方で、近接原子間のスピン対は一般的に共有結合電子対となり、その原子間距離を結合距離 (炭素の場合 ; ~1.6 Å) に縮めるのが通常である。

本研究では、1 二量体の炭素ペアが近距離に留まる理由として、1 単量体の C₂ 対称な分子構造に注目した。1 単量体は 2 つのビタミン B₆ 誘導体がシッフ塩基で架橋された C₂ 対称な構造であり、そのシッフ部分で近接した 1 二量体は 2 組の二量体炭素ペアが共に近距離となる。その為、DFT 計算が示唆する 1 二量体間のスピン対は、2 組の炭素ペアにまたがった Kohn-Sham 軌道で表される。仮に、このスピン対が炭素間の共有結合電子対となる場合、2 組の炭素ペアの一方に局在化するため、1 の C₂ 対称性は破れる。結果として、炭素間の共有結合を作る動きはポテンシャル増大を招くため、2 組の炭素ペアが共に近距離の構造はポテンシャル極小として留まる。2 組の炭素ペアの一方の距離を座標としたポテンシャルエネルギー曲線も、上記の考察を支持した。DFT 計算によるエネルギー曲線上では、炭素距離 2.6 Å と 1.6 Å にそれぞれ C₂、C₁ 対称なエネルギー極小構造が現れ、2 つの構造はエネルギー障壁で隔てられることが確認出来た。

平成 26 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】

(論文発表)

著者名 : M. Hatakeyama, K. Ogata, T. Ishida, K. Kitamura, S. Nakamura

論文題名 : Theoretical Study on Carbon-Carbon Short Contact of $\sim 2.3 \text{ \AA}$: Intermediate State between Nonbonding and σ -Covalent Bonding

雑誌 : The Journal of Physical Chemistry A

掲載日 : 2015 年 1 月 5 日