

フォトクロミック動作系の理論計算による徹底解剖

三菱化学 科学技術研究センター計算科学研究所 ○中村振一郎

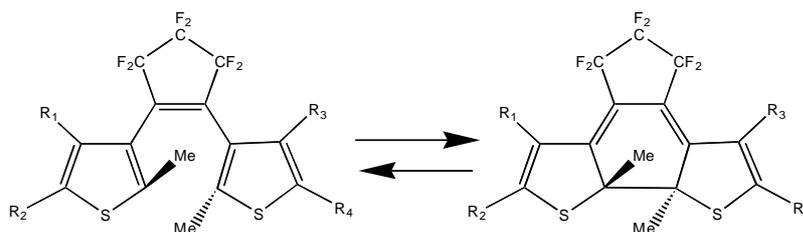
Theoretical Study on Photochromic Systems, A Computational Thorough Anatomy
S. Nakamura of Mitsubishi Chemical Corporation

Abstract Theoretical study on photochromic system is presented, focusing on the performance determining factors. The most critical factor is the quantum yield, for which guiding principles are proposed by theoretical analysis. The newly synthesized molecules confirm them, providing the potential for various applications.

緒言

フォトクロミック材料とは光刺激の前後で種々の分子物性が変化する材料である。特に吸収波長変化による色変化は古来多くの研究者を魅了し、フォトクロミックと呼ばれてきた。分子レベルの特性が光により変化する特質故に、分子光メモリー素子、分子スイッチ素子を実現させる応用への期待が高く、他にも多くのオプトエレクトロニクス関連の工業的応用が提案されている [1]。今日ではこの材料の研究は日本の研究者が世界をリードしている。しかしながら、工業的応用の大前提となる作用機序、中でも量子収率が如何に決定されるかという本質論的メカニズムの解明は依然として残る未解決の課題であった。

本プロジェクトはジアリルエテン（下式）という最も汎用性のあるフォトクロミック系を対象としてこの量子収率の課題を解明した。これが幾つかの成果のなかで最大のものである。この問題は工業的に重要な問題であるにも拘らず一企業の課題としては余りにも基礎的研究を必要とする課題であり、JST プロジェクトあればこそ遂行が可能であった。得られた波及効果は実用的な見地からのみでなく、学問的な見地からも普遍性を有すると信じる。



本プロジェクトプログラムの基本的実行は三つの課題、(I)フォトクロミック系の動作メカニズム、とりわけ量子収率の決定機構、(II)相としての振舞い、とりわけ結晶中でのフォトクロミック反応の解析、そして(III)実用化を目指した応用の可能性探索、を設定して遂行した。効果的な攻略のためにハード面では（おそらく）世界最高の対費用効果を誇る240CPU クラスタからなる PC クラスタを構築し [2]、ソフト面では励起状態量子ダイナミクス計算ソフトを開発しつつ、同時に先端的なソフトである MOLCAS、MOLPRO、そして GAMESS を活用して解析を遂行した。併せてプロジェクト開始時には網羅的な特

許調査を行い、その結果に照らしながら、幾つかの実用化の可能性を秘めたアイデアの着想も得た。研究協力者、内田らの実験研究協力に負うところが大きく2件の権利化を行った[3]

手法構築

1) 高い対費用効果を誇る計算機環境構築

対費用効果において他のハードウェアシステムを圧倒的に凌駕すること、ソフト及び周辺装置が特定メーカーの特定様式に束縛されないこと、この二つの大きな利点に鑑み、パソコンクラスターを4筐体(600MHz/1cpu, 主記憶装置1G/2cpu 補助記憶装置9G*2/2cpu、合計240cpuノード、OSはUNIX Free-BSDを採用)構築した。これにより大規模計算が可能となった。分子軌道計算の中では中間結果を収納した大きなファイルを扱う必要に迫られる。本プロジェクトでの解析に用いる計算(特にMCSCF)では、実測に基き2基のディスクで、並列入出力(ストライピング)を行った。ストライピングにはOS(FreeBSD)のVinumを用いた。HDベンチマークでは約1.5倍の高速化が見られ、分子軌道計算では2割から3割の高速化が図られた[2]

2) 励起状態の量子ダイナミクスを計算するソフトプログラム作成

上記並列マシンの威力を存分に用いる事により、励起状態のポテンシャル面の解析が可能になった。MOLCAS、MOLPROおよびGAMESSを活用しつつ、RPA法を用いてエネルギー微分の方に分子を緩和させ、ダイナミクスを追跡するルーチンをHOBDO7にリンクさせた量子ダイナミクスのプログラムを完成させた。励起状態のCar-Parrinelloアプローチを提案した新進気鋭のD.Kosov博士との交流を契機としソフト化を企画したものである。自作プログラムの常として、現段階ではまだ多くの高速化や最適化が課題として残されている。しかし本ソフト作成の意義は既存のソフトと競合することではなく、工業的に現実的サイズの分子を対象とする量子ダイナミクス計算が未踏の領域であり、現象の本質に迫るためにはソフト自作こそが最高の近道であることに意義を見いだして遂行したものである。

量子収率を決定するメカニズムの解明

フォトクロミック材料設計の最重要課題は光反応量子効率のデザインである。広く光化学分野全般でもこの困難な課題は未踏であり、経験的指標の他に術が無かったと言っても過言ではない。これこそ徹底解剖の中心的課題に相応しい。本プロジェクトではフォトクロミック材料として工業的に最も重要なジアリールエテン系に焦点を定め、その光開環および光閉環反応について量子収率設計指針を作成し、新規合成を提案して実証を行った。

1) 光開環反応の量子収率

まず基本的骨格であるジアリールエテンの励起状態のポテンシャル面を求めた(図1)。波動関数の最適化は12電子、11軌道、基底関数系は6-31Gを用いた。C, H元素の1s電子、S元素の1sおよび2s電子の波動関数は十分低エネルギーにあるので変分空間から除外し、残る60電子を全て考慮して基底および励起状態の構造最適化(C2対称)をMCSCF計算により行った。ついで既に量子収率の測定された種々の置換基を持つ分子の反応につ

いて計算値と実測量子収率の相関を求めることに成功した(図2)。

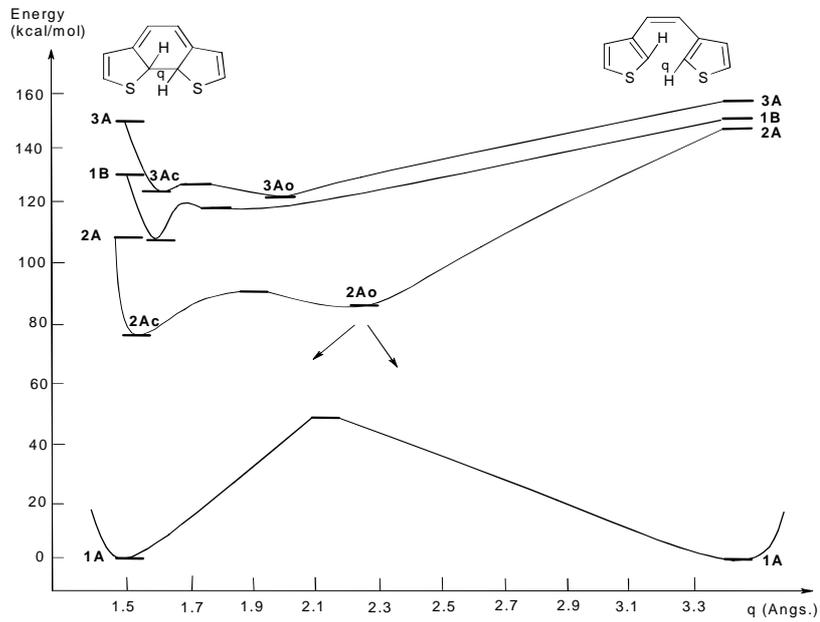


図1 光開環反応のポテンシャル面、縦軸はエネルギー (kcal/mol)
横軸は反応中心のC-C結合距離 (Å)

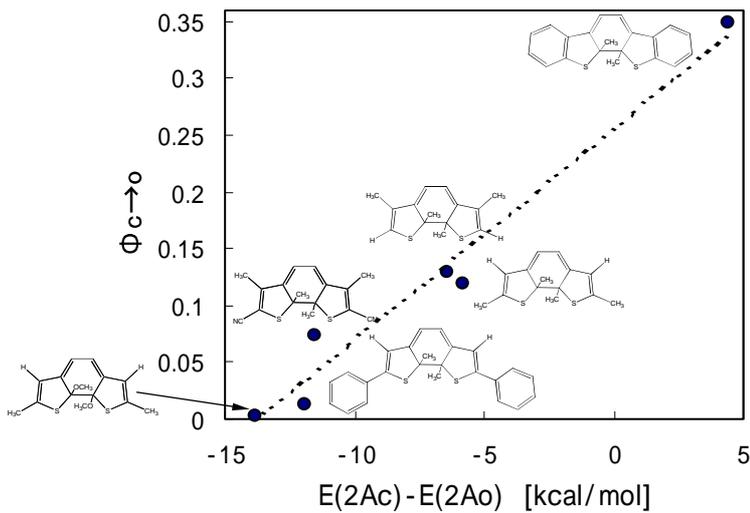


図2 開環量子収率 $\Phi_{c \rightarrow o}$ と計算値 $E(2Ac) - E(2Ao)$

光閉環量子収率を支配するメカニズムには許容遷移状態 1B からの反応ではなく、その下に位置する 2A 状態が関与する。図 1 に示す光励起状態 2A ポテンシャル面には励起直後 C-C 結合が短いミニマム 2Ac (約 1.6 Å) と開環反応へ向かってやや反応が進行したミニマム 2Ao (約 2.5 Å) の二つが存在し、第二のミニマム 2Ao へ容易に到達できるほど開環反応が進行することが示唆された。よってその 2 つのミニマムのエネルギー差すなわち E を MCSCF 計算によって見つかったところ、各置換基に対して得られた実測の量子収率とこの E とに明確な比例関係が得られた (図 2)。これは計算によって与えられる値と実測量子収率が対応する初めての例である [4]。これが偶然でなければ予測能力を得たことになる。そこで MCSCF 計算により実験家に合成提案を行った。つまり 2,2 位を電子吸引基 (CN) にすれば量子収率の増加が計算で予測され、実験によって確認された。供与基 (OCH₃) でも実測と対応する低下が実証された。更に逆さチオフェン系が大きな収率を持つことが実験的に知られ、これは不可解とされていたが、2A 上に障壁が無いことで合理的に説明された。理論的にはその重要性が指摘されつつも現実的な系における意義を示されることの殆ど無かった円錐交差 (Conical Intersection) を評価してこれらは確認された [5]。

2) 光閉環反応の量子収率

光閉環反応にもそのポテンシャル面を解析し、以下 2 つの要因であることが解明された。第一は、量子収率を決定する因子として開環体の異性体比 (反応に向かうアンチパラレル体 (ap) と反応しないパラレル体 (p) の存在比率) が重要であることを内田らが実験的に見出していたが、本研究で更に一般化した。温度依存プロトン NMR のケミカルシフト実測と、GIAO 計算で評価されたシフトの温度依存 (ボルツマン分布による評価) で確認した。第二要因として開環体の垂直励起状態に閉環反応を進行させるのに不利なる停留点があることを見出した。つまり光閉環反応経路 2A に分岐点が存在し、これが閉環量子収率を決めているというメカニズムを見いだした。

これらは現在の計算機および MCSCF 計算アルゴリズムに鑑みてほぼ限界に迫るものであった。計算科学により適応限界のフロンティアに挑むときの常として、実験との連帯、すなわち研究協力者らによる合成、レーザー分光、分子線分光というフィードバックが必須であったことを特筆しておかねばならない [6]。

固体中でのフォトクロミック反応の解析

分子の電子状態に起因する特性を解明すると、続いて相としての振る舞いが問題となる。上記の解析と並行して特異な実験事実の解明を目指して凝集系の計算法を構築し [7] 分子性結晶のバンド計算を実行した。系によっては固体内で量子収率が驚くべき事に 100% を示す光閉環反応がおこる。この機構を説明した。さらにサリチリデンアニリンが固体内で多光子過程を経てフォトクロ反応を起こすという現象を解析した。

権利化およびネットワーク活用と研究実施体制

参考文献 [3] に示した実用化研究は光記憶媒体、カラー線量計として権利化へ進んでい

る。記憶媒体として多光子過程の応用は更に魅力的であり、本研究で出された萌芽的結果を今後も継続して検討する予定である。

三菱化学計算科学研究所の代表研究者中村を核として所員もその技術的専門性に依じて参画し、大阪大学（途上で三重大学へ移動）の吉岡が受託研究者として参加した。この二つの研究機関でネットワークを活用してデータを交換しながら計算科学を行った。本プロジェクトの特徴は計算活用型でありながらも、多くの実験研究協力者の合成や評価との共同研究であったことである。すなわち、九大・入江、小畠（合成と評価および総合助言）、龍谷大・内田（合成と評価）、九大・関谷（分子分光）、東京工科大・山元（評価）らの実験結果に導かれて始めて上記の成果は確かなものとなった。さらに理論の研究協力者としてサウスカロライナ大・J.Seminario(分子エレクトロニクス)、理研・立川（ソフト開発）らの貢献も特記しておきたい。

結語および今後の展望

本研究によりフォトクロミック系の実用化にとって最大の課題であった量子収率の決定機構を解明した。得られた設計指針により提案された分子が新規に合成され実証された。固相での振舞いも解明されつつあり、今後工業的に活用されるための必須の課題を解決した。これを可能にしたのは世界的にも高い対費用効果を誇る PC クラスタ系、およびソフト手法構築（凝集系の計算深化、量子ダイナミクスソフト開発）である。この成果の含意は工業的のみならず、学問的にも新たに挑戦すべき課題を浮き彫りにした。それは生体系で実現されているような高い効率を実現する機構の解明である。すなわち多光子過程および非線形過程を伴った量子効率の解明である。

参考文献

- [1] M.Irie, *Chem. Rev.*,100,1685 (2000)
- [2] 日経コンピュータ（2002年12月24日号）報告予定
- [3] 特開 2002-302669、特開 2002-309244
- [4] D.Guillaumont, T.Kobayashi, K.Kanda,H.Miyasaka,K.Uchida, S.Kobatake, K.Shibata,S.Nakamura,M.Irie, *J.Phys.Chem.A*.106,7222 (2002)
- [5] Y.Asano, T.Kobayashi,A.Murakami, D.Guillaumont,M.Irie,S.Nakamura, Submitted to *J.Am.Chem.Soc.*,
- [6] H.Miyasaka,M.Murakami,A.Itaya,D.Guillaumont,S.Nakamura,M.Irie, *J.Am.Chem. Soc.*,123,753(2001); C.Okabe, N.Tanaka, T.Fukaminato, T.Kawai, M.Irie,Y.Nibu, H.Shimada, A.Goldberg,S.Nakamura,H.Sekiya, *Chem.Phys. Lett.*,357,113 (2002)
- [7] M.Mikami,S.Nakamura,M.Itoh,K.Nakajima,T.Shishido., *Phys.Rev.B*, 65,94302 (2002)