

自在回転部位を有するナノ複合分子の機能評価から制御へ

東北大院理 河野裕彦、山崎馨、中村亮介、Anant Babu Marahatta、菅野学

10^{13} W/cm²以上の強度をもつ強い近赤外レーザー光は、分子内クーロン力に匹敵する力を電子に及ぼす。これにより、結合の組み替え・切断など様々な反応が引き起こされる。実験的には、波形整形パルスを用いることにより C₆₀ のようなサイズの大きな分子においても様々な反応の経路や収率を変えることができる。大きな分子では、注入されたエネルギーは急速に複数の結合（あるいは振動モード）へ再分配され、入力されたエネルギーだけに依存する“統計的解離”が ns から μ s の長い時間スケールで起こると考えられており、大きな分子でこのような制御が可能であることはきわめて興味深い。

我々は、C₆₀の光励起による解離反応制御の機構解明を目的とし、まず、強レーザー場によって誘起される初期振動ダイナミクスを時間依存断熱状態法に基づいた第一原理分子動力学計算(B3LYP など)により求めた[1]。その結果、パルス列によってモード選択的振動励起が可能であることを示した。振動励起後のC=C結合回転(Stone-Wales転位)を経て解離に至るナノ秒分子ダイナミクスのシミュレーションには、高速計算が可能ながらも化学反応を記述できる密度汎関数緊密結合法を用いた。これにより、C₆₀の結合ネットワーク上の振動エネルギーの流れを詳細に解析することができ、初期振動励起のモードに依存した非統計的解離過程が存在しうることを示した[1]。

最近、外場による分子ダイナミクス制御を、硬軟併せもつ分子の機能の動的発現に展開することも進めている。たとえば、剛性の高い分子フレーム中に回転する部位(回転子)を導入した分子ジャイロスコープの結晶では、温度変化により回転子の回転頻度が変わり、光学的・誘電的性質が顕著な変化を示す。我々は、その構造を理論的に再現し、機能を支配する回転子運動を動力学計算によって明らかにしてきた[2]。また、ナノマシンの基本単位となり得るフラーレン内包分子ベアリング[3]をとりあげ、軸受け内に捕捉されたフラーレンの回転速度と回転方向の支配因子の解明にあたっている。今後は、これらの系の動きを迅速に操れる電磁場を理論設計し、回転部位の自在制御を目指す。

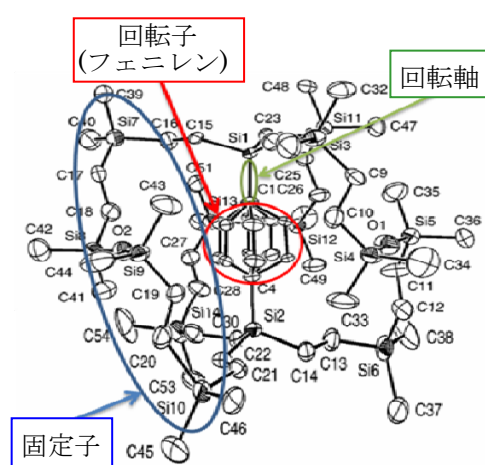


図 1 合成されたシラアルカンジヤイロスコープ状の分子性結晶のX線構造。Si-O-Si結合を含む3本の固定子からなる骨格によって保護されたフェニレン環(中央の円で囲った部位)が3つの平衡配置間を回転する。

[1] N. Niitsu, M. Kikuchi, H. Ikeda, K. Yamazaki, M. Kanno, H. Kono, K. Mitsuke, M. Toda, K. Nakai, J. Chem. Phys. **136**, 164304 (2012).

[2] A. B. Marahatta, M. Kanno, K. Hoki, W. Setaka, S. Irle, and H. Kono, J. Phys. Chem. C **116**, 24845 (2012).

[3] H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, and R. Iizuka, Chemical Science **4**, 1293 (2013).