

ピラミッド型分子集合体のエネルギー地形

○ 吉田 悠一郎¹, 佐藤 啓文^{1,2}¹ 京大院工, ² 京大 ESICB

yoshida.yuichiro.87e@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 熱力学的に安定な分子集合体は、構成分子の幾何的な因子による制限の元で形成される。故に、特徴的な幾何を有する分子からなる集合体のエネルギー地形が、その幾何的な特徴をどのように反映するのかには興味を持たれる。分子集合体の形状は構成分子の詳細に強く依存する。我々は、出来るだけ簡素なモデル分子を用いることにより、分子集合における構成分子とエネルギー地形の間の定性的な関係の抽出を試みた。

近年平岡らは、平面状の両親媒性有機分子が6つ合わさって箱型の六量体を形成する現象を見出している¹。この系では構成分子同士が分散相互作用によって安定化していることが知られているが、分子が集合する仕組みの詳細は明らかになっていない。本研究は箱型六量体を取り得る幾何を持つ系における分子集合の仕組みに焦点をあてる。

【モデル】 我々が考案したモデル分子を Fig. 1 に示す。このモデルは Wales らのカプシドモデルを模している²。パラメータ r_b, h は分子の幾何を特徴付けている。分子の頂点、底面の相互作用にはそれぞれ式 (1) の第一、二項を導入した。

$$V_{ij} = \epsilon_R \left(\frac{\sigma}{r_{ax}} \right)^{12} + \epsilon \sum_{u=1}^4 \sum_{v=1}^4 \left\{ e^{\rho(1-\frac{r_{uv}}{r_e})} - 2 \right\} e^{\rho(1-\frac{r_{uv}}{r_e})} \quad (1)$$

本研究ではこのモデル分子を用い、安定構造及びエネルギー地形の特徴を明らかにした。

【結果】 Basin-hoppnig 法³ により 2 種類の安定な分子集合体を得られることが明らかになった (Fig. 2)。一方はモデル分子が2次元的に配列した平面構造、もう一方は構成分子の底面が立方体となる箱型構造である。幾何のパラメータ h を変化させることで、最安定構造は平面構造から箱型構造へと変化する。低い h では 2 種類の構造体のエネルギーは非常に近接しているが、高い h ではその差は大きくなる。

次に我々は disconnectivity graph⁴ を用い、異なる幾何条件でのエネルギー地形のトポロジーの変化を明らかにした。disconnectivity graph とは、複雑なエネルギー地形を可視化し 2 次元にマッピングしたものである。エネルギー地形のトポロジーは 2 種類の構造体間のエネルギー差を反映したものとなった。低い h では全く異なるこれら 2 つの構造体がエネルギー的に近接する地形が得られ、高い h ではひとつの構造体を中心とする漏斗型の単純な地形となることが明らかとなった。

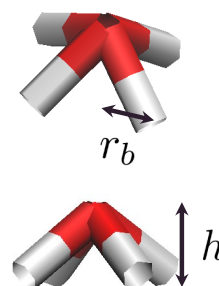


Fig 1: モデル分子と幾何のパラメータ

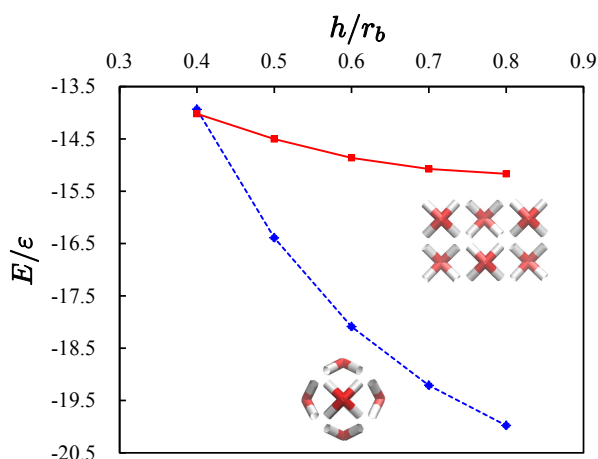


Fig 2: 分子集合体のエネルギー。実線：平面構造，破線：箱型構造。

References:

1. S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14368.
2. D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2005, **363**, 357-377.
3. D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111-5116.
4. O. M. Becker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 1495-1517.