

1C05

生体分子における振動エネルギーから

力学的エネルギーへの変換機構

(神戸大理) 寺本 央、小松崎 民樹

【序】

近年の実験技術の進歩により、生体分子のような大きな分子に対しても、ある特定の振動モードを励起したり、その振動モードの励起に伴いどのような構造転移反応が引き起こされるのかを観測することも可能になって参りました。たとえば、B. C. Dianらは、N-acetyl-tryptophan methyl amide(NATMA)という生体分子に於いてその二つある NH 伸縮振動モードを選択的に励起し、その励起によりどのような構造転移反応が引き起こされるのかを観測しました。この分子には大きく分けて3つの配座異性体 A,B,C が存在し、どのような構造転移反応が引き起こされたのかは、励起した後に NATMA を希ガス分子と衝突させることにより冷却し、それらの3つの配座異性体の分布を始状態の分布と比較することによってなされました。

B. C. Dianらは、そのNATMAの実験に於いて、二つあるNH伸縮振動モードのうちどちらを励起するかで終状態の分布に違いが出ることを見いだしました。この実験結果は従来の統計的仮説「分子が構造転移反応をおこす時間スケールは分子の一つの構造内における振動緩和の時間スケールと比較して十分長い」に依拠する化学反応論では説明することができません。なぜなら、先の実験の場合には、二つあるNH伸縮振動モードのどちらを励起する場合にも励起エネルギーにはほとんど差がないので、仮に構造転移反応の前に十分な振動緩和が起こったとすれば、どちらの振動モードを励起しようとも終状態は同じになるはずだからです。このような振動モードに関する反応の選択性がNATMAのような比較的大きな分子に対してもみられたことは興味深く、また、この結果は統計的な仮説に依拠しない新しい化学反応理論の必要性を迫るものであります。

そこで、本発表では、この実験結果のようにどの振動モードを励起するかで終状態として得られる構造分布に違いが出る場合に、なぜそのような選択性がみられるのか？という問いと、ねらった構造転移反応を引き起こすためにはどの振動モードを励起すればよいのか？という問いに答えるために、はじめに筆者と高塚が構築した理論[2]を紹介します。その後、可能であれば NATMA 分子への応用に関しても紹介します。

【理論】

図:1 に模式図を示すように、分子が反応障壁を越えて別の構造に移る際には、図1に青で示すような相空間上のサドルから伸びる安定(不安定)多様体に囲まれたチュ

ープによって仲介されていて、分子がある反応障壁を越えて別の構造に移るためには必ずこのチューブの中を通らなければならないことが知られています[3]。このことから、図 1 に青で示したチューブが相空間のどこを通り、そのチューブがある特定の振動モードにつながっているのか、あるいは、どの振動モードにもつながっていないのか、ということをしらべることによって、この構造転移反応はある特定の振動モードを励起することにより選択的に引き起こすことが可能なのか？ということがわかります。また、そのような選択性がある場合には、チューブのつながっている先の振動モードを同定することにより、どの振動モードを励起すればこの構造転移反応を選択的に引き起こすことができるのか？という問題に答えることができます。ここで、そのチューブがある振動モードにつながっているのかどうかはそのチューブを規定する作用 I' と振動モードを規定する作用 I との間に何らかの関数関係 $I' = f(I)$ が存在するかを通して調べることができます。

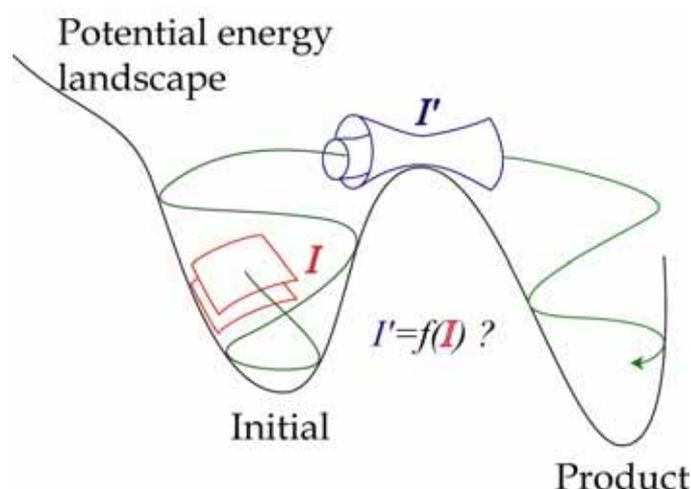


図 1: 構造転移反応の模式図

【結果】

はじめに、我々の方法論を 6 体からなる希ガスクラスタに対して適用しました。この分子は 2 つの異なる配座異性体を持っており、振動モードは全部で 12 個あるのですが、そのうちのある特定の振動モードを励起することでその二つの配座異性体の間を遷移させることができると言うことが数値計算によって確認されています。この系に対して我々の方法論を適用したところ、二つの配座異性体を仲介するチューブはある特定の振動モードにつながっていることがわかり、しかもそのつながっている先の振動モードは先に数値計算で確認されている振動モードとも一致することがわかりました。

[1] B. C. Dian et. al., Science 296, 2369(2002).

[2] H. Teramoto et. al. J. Chem. Phys. 126, 124110(2006).

[3] T. Komatsuzaki et. al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 98, 7666(2001).