

分子動力学計算による光駆動型分子モーターの運動解析

(東北大院理) ○中山慎一郎、保木邦仁、河野裕彦、藤村勇一

(原子・分子科学研究所) 八巻昌弘

合成技術の進歩に伴い、特定の機能を分子サイズで実現する機能性分子が注目を集めている。その一つとして分子機械(ナノマシン)があり、中でも駆動力を生み出す分子モーターは分子機械の動力源として極めて重要である。我々は直線偏光レーザーパルスで駆動されるキラルな分子モーターについて理論的考察を行ってきたが[1]、そこでは駆動される回転基の運動に対応する自由度のみを考慮した計算が主であった。しかし回転基が他の原子団と相互作用し運動を引き起こす過程を捉えるためには、他の自由度を考慮することが不可欠である。本研究では駆動対象の自由度を加えた 2 自由度系の計算を行い、分子モーターが他の官能基を駆動する過程を解析する。

図 1 に示されるキラルな分子を考え、分子内座標系 XYZ 軸を図のように取る。また、アルデヒド基の回転角を ϕ 、トリフルオロメチル基の回転角を χ とおき、分子の最安定構造における値を 0 とする。 ϕ と χ を変化させながら各点で構造最適化を行い、ポテンシャル曲面(図 2)と電気双極子モーメントを求めた(B3LYP/6-31+G(d,p), Gaussian03)。ポテンシャル曲面および双極子モーメントは分子のキラリティを反映し、 ϕ 、 χ 両方向に非対称であった。2 つの回転基と電場の相互作用を双極子近似を用いて記述すると、系のハミルトニアンは次のようになる。

$$H = \frac{L_\phi^2}{2I_\phi} + \frac{L_\chi^2}{2I_\chi} + V(\phi, \chi) - \vec{\mu}(\phi, \chi) \cdot \vec{E}(t)$$

ここで、 L_ϕ と L_χ は回転基の角運動量、 V はポテンシャルエネルギー、 μ は双極子モーメント、 E はレーザーの電場である。このハミルトニアンから運動方程式を導出し、温度 77K のカノニカル分布に従う位置と角運動量の初期分布から速度ベルレ法により 60ps 時間発展させ、分子の古典的な運動を求めた。電場は幅 30ps、 \sin^2 型の包絡関数を持つ X 軸方向の直線偏光であり、Z 軸に沿って入射するものとした。

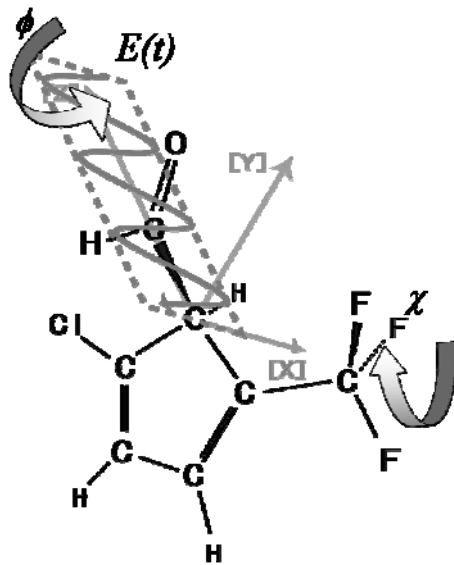
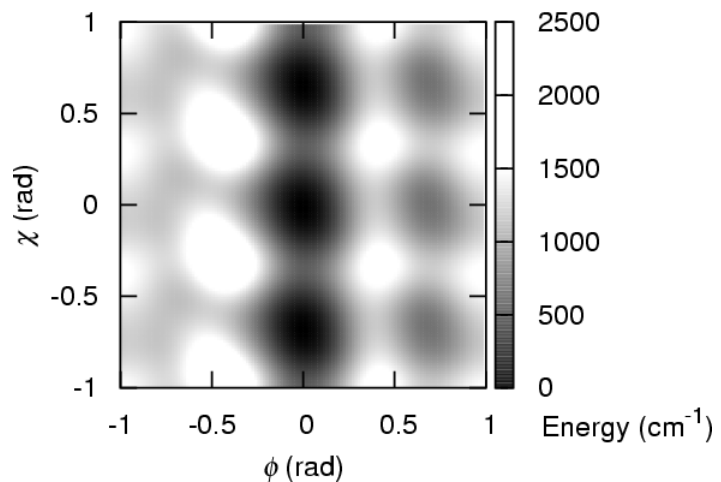
図 1 モデル分子($C_7H_4ClF_3O$)

図 2 ポテンシャルエネルギー曲面

図3と図4を比較すると、 L_ϕ と L_χ の期待値には明確な相関が存在し、その符号はアルデヒド基とトリフルオロメチル基の回転が噛み合う向きであることが分かる。また、 L_ϕ の期待値が0である領域では L_χ の期待値も0である。更にアルデヒド基を固定するとトリフルオロメチル基が回転しなくなるという結果も別途得られており、以上のことから最初に光によりアルデヒド基が駆動され、次いでアルデヒド基によりトリフルオロメチル基が駆動されたと言える。これはアルデヒド基がモーターとして機能したことを示している。

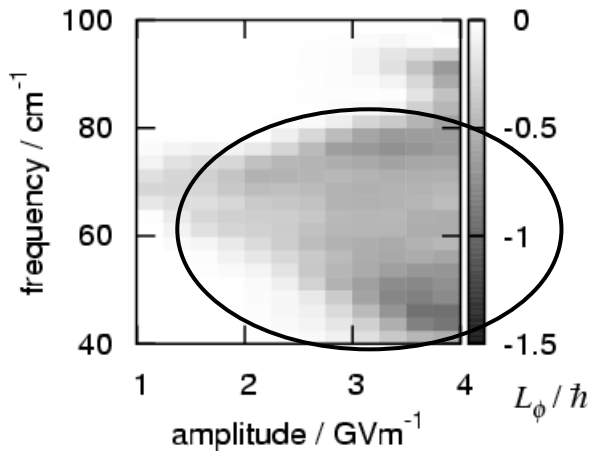


図3 終時刻における L_ϕ の期待値

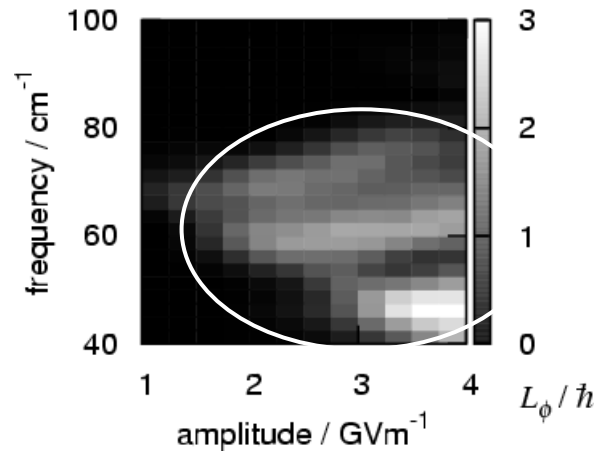


図4 終時刻における L_χ の期待値

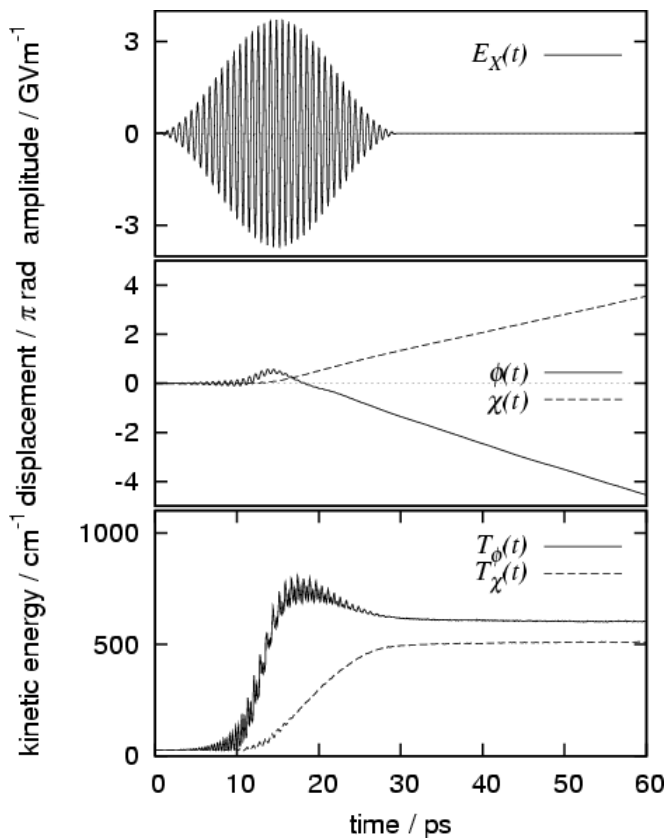


図5 電場強度 3.5 GVm^{-1} 、振動数 45 cm^{-1} の電場下における回転基の運動
上段:電場の X 軸成分 中段:回転基の変位 下段:回転基の運動エネルギー

[1]Yamaki, M. et al. *J. Am. Chem. Soc. Comm.*, **127**, 7300–7301 (2005)

一方図5 下段を見ると、 ϕ 方向の運動エネルギー(T_ϕ)の期待値が先に立ち上がり、続いて χ 方向の運動エネルギー(T_χ)の期待値が立ち上がる同時に T_ϕ の期待値が減少していることが分かる。これはアルデヒド基が光からエネルギーを受け取り、それをトリフルオロメチル基に伝達しているためであると解釈することができる。

また回転基の変位を見ると、トリフルオロメチル基の運動が始まると同時にアルデヒド基の回転方向が逆転していることが分かる。このことはアルデヒド基とトリフルオロメチル基の運動が確かに噛み合っていることを示している。

以上のことから、アルデヒド基の回転運動が先ず駆動され、それが伝達されるという先程の描像が示される。