

1E03

ポテンシャルエネルギー曲面から見た分子集合体と構成分子の関係性
(京大院・工*, 京大 ESICB**, ケンブリッジ大・化***) ○吉田悠一郎*, 佐藤啓文*,**, John W. R. Morgan***, David J. Wales***

On the relationship between assembled clusters and their building blocks: From the perspective of potential energy landscapes

(Graduate School of Engineering, Kyoto University*, Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University**, University Chemical Laboratories, University of Cambridge***) ○ Yuichiro Yoshida*, Hirofumi Sato*,**, John W. R. Morgan***, David J. Wales***

【緒言】分子がビルディングブロックとなり、秩序立った構造体を形成する現象は自然界に広く見られる普遍的なものである。水のような身近な小分子により形成されるクラスターから、ウィルスカプシドのような核酸を保護するためのタンパク質複合体まで、分子の集合現象は非常に幅広い空間スケールにおいて見出される [1]。近年平岡らは、平面状の両親媒性分子が互いに組み合わさり、箱型六量体を形成する現象を見出している [2]。箱型六量体は分散相互作用により安定に存在していることが知られているが [3]、複数の分子からなる構造体がどのようにして組み上がるかは決して自明ではなく、特に、特定の秩序構造のみが一意に形成されていく仕組みは未だ明らかではない。分子の集合体の秩序構造は、構成分子の幾何的な制約のもとで形成される熱力学的に安定な状態であることから、分子集合体とビルディングブロックの間には直接的な関係があることは明らかである。本研究では、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の観点から、分子集合体と構成分子の間関係性について考察した。

【モデル】分子集合体と構成分子の関係性を明瞭にするためのモデル分子系を開発した (図 1)[4]。我々のモデル分子は、5つの相互作用点を持つピラミッド型のモデル分子であり、Wales らのウィルスカプシドモデルを模している [5][6]。分子 (i, j) 間の相互作用ポテンシャルは次式により導入される。

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

第一項はピラミッドの頂点間の反発相互作用を、第二項は底面の正方形をなす4つのサイト (u, v) 間の引力相互作用を表している。底面の一辺の長さを $2r_b$ 、ピラミッドの高さを h とし、これら2つのパラメータの比を $\phi = h/r_b$ と定義する。パラメータは次のように定義される: $\sigma/r_b = 2\sqrt{1+\phi^2} + 1$, $r_e = r_b$, $\rho = 3.25$, $\varepsilon_R = 0.5\varepsilon$ 。このモデル分子6つからなる系について、分子集合体の安定構造および PES を調べた。

【結果と考察】 Basin-hopping 法 [7] により2種類の安定な分子集合体を得られた (図 2)。一方は分子が2次元的に配列した平面構造、もう一方は底面が立方体をなす箱型構造である。パラメータ ϕ の違いによって、最安定構造は平面構造にも箱型構造にも成り得ることを見出した。

PES 上には無数の安定構造が存在しており、このうちのエネルギーの低い 2000

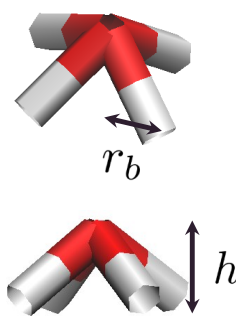


図 1 モデル分子と幾何のパラメータ

の構造に対して **disconnectivity graph**[8] を用い, PES 全体の特徴を調べた (図 3). ϕ の値が小さい時には (図 3 左), 多数の準安定構造がエネルギー的に近接している比較的平坦な曲面となった. 最安定構造及びエネルギー的に近接している構造体として平面構造の存在が伺える. ϕ の値が大きいつには (図 3 右), 最安定構造を中心とする漏斗型の単純なエネルギー曲面となることが分かった. 最安定構造である箱型構造が他の構造体と比べて大きく安定化している. ϕ の値の小さな変化によって, PES のトポロジーが大きく変化するを見出した.

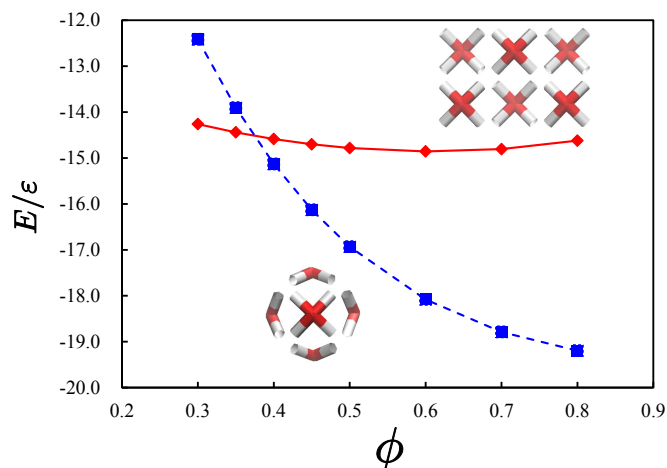


図 2 分子集合体のエネルギー変化. 赤線 (実線, 菱形): 平面構造, 青線 (点線, 四角): 箱型構造.

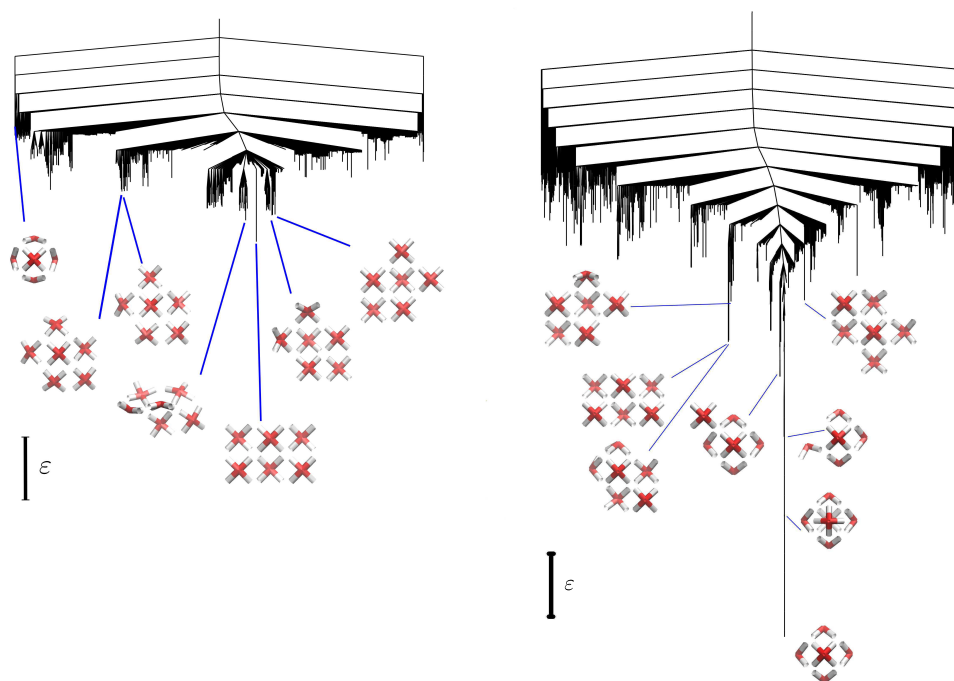


図 3 6つのピラミッド型モデル分子からなる disconnectivity graph. 左: $\phi = 0.3$, 右: $\phi = 0.8$.

References:

- [1] J. Soc, G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **295** (2002) 2418-2422.
- [2] S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14368 (2008).
- [3] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, *Theor. Chem. Acc.*, **130** 1055 (2011).
- [4] Y. Yoshida, H. Sato, J. W. R. Morgan, D. J. Wales, *submitted*.
- [5] D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **363** (2005) 357-377.
- [6] I. G. Johnston, A. A. Louis, J. P. K. Doye, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (2010) 104101.
- [7] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 5111-5116.
- [8] O. M. Becker, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 1495-1517.