

Cu(111)面上のアデニン分子の自己集合構造とその形成過程

(産総研計算科学) ○篠田恵子、篠田渉、劉子敬、都築誠二、三上益弘

【はじめに】 核酸塩基分子の一種であるアデニン分子は、基板上で自己組織化し、その分子構造を反映した特異的な二次元集合構造を形成することが STM や LEED などの実験より報告されている。その集合構造の形成においては、アデニン分子間の水素結合相互作用が重要な役割を担っている。アデニン分子の吸着は、今まで、溶液中、あるいは、超高真空中の様々な基板において研究されてきた。特に Cu(111) 面上では、形成される二次元集合構造は、基板の被覆率や分子蒸着速度により変化し、乱れた鎖構造、二重鎖構造、六方構造が観測されている。その系で興味深いのは、高分解能の STM 実験(室温、低蒸着速度、低被覆率)において二重鎖構造と六方構造の共存が観測されたことである^[1]。二次元的な水素結合ネットワークが支配的なこの系において、一般に、六方構造の方が二重鎖構造より水素結合ネットワークが密で、結合エネルギーが大きい、安定化エネルギーが異なる2つの状態の共存はエネルギー論的観点から不可思議なことである。そこで本研究では二重鎖構造と六方構造が共存する理由を調べることを目的に、二つの鎖から成る分子鎖系の分子配列の解析と分子シミュレーションを行った。

【モデルとシミュレーション】 鎖構造はアデニン二量体の最安定構造(図1: model A)を基本ユニットとしてモデリングした。model A を基本ユニットとすると、この二量体と幾何学的に結合できる安定な水素結合パターンは B、C、D の3パターンのみであるので、基本ユニットをこれらの水素結合パターンで周期的に結合し、並べた A-B、A-C、A-D の3種類の鎖構造を計算に用いた。アデニン分子鎖系は、この3種類のアデニン鎖のうちの2つを並べたものとし、同じ種類の鎖を組み合わせた同種鎖系6種類(注:両方の鎖とも同じ面の同種同面鎖系と、どちらか1本の鎖を反転させた同種反転鎖系がある)と異なる種類の鎖の組み合わせである異種鎖系6種類(どちらかの鎖を反転させた系を含む)の合計12種類の分子鎖系を作り計算の対象とした。鎖間のエネルギー ΔE ($\Delta E = E_{\text{chains}} - (E_{\text{chain1}} + E_{\text{chain2}})$) の計算では、図2に示されるように、鎖の中心間の距離と角度を反応座標とした。 θ は 0.5 度刻みで、-90 度から 90 度まで、 R は、最小距離から 0.05Å 間隔で、50Å まで計算した。各分子鎖系のポテンシャルマップから得られた二重鎖構造をそれぞれ初期配置として行った二次元 MD シミュレーションでは、アデニン分子は剛体分子として扱い、相互作用には Amber

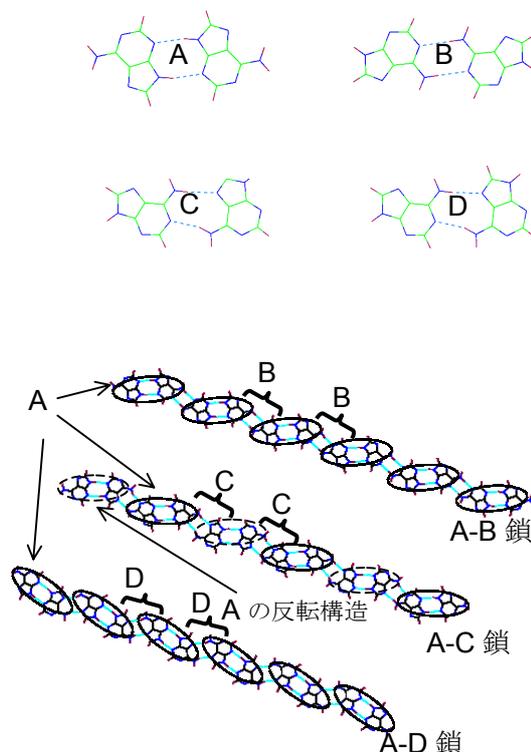


図1 アデニン二量体の安定構造と鎖構造

で行った二次元 MD シミュレーションでは、アデニン分子は剛体分子として扱い、相互作用には Amber

の力場^[2]を採用した。計算効率の向上のためにアデニン分子と基板との相互作用は無視した。アデニンの部分電荷は、6-311G**の基底を用いたMP2法によるab initio計算によって決定した。分子数は24分子(12分子×2)、セルの長さは210Å、カットオフ距離は105Å、温度は10K、50K、100K、150K、200K、250K、300Kでシミュレーションを行った。

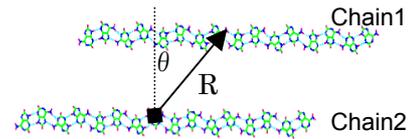


図2 鎖間の反応座標

【結果】 鎖間エネルギーポテンシャル面の計算の結果、表1に示されるように、12種類の分子鎖は二重鎖構造のみが存在する分子鎖系と、二重鎖構造と六方構造の両方が存在する分子鎖系に分かれることが分かった。前者は、鎖間の分子配列が幾何学的に六方構造を形成できない構造になっている。六方構造HXG3、HXG4は本研究で新しく見出した構造である。図3に同種反転鎖系と同種同面鎖系のポテンシャルマップを示す。図3(a)では、ポテンシャルマップの谷に二種類の六方構造(HXG2,HXG3)と二重鎖構造(DCH2,DCH3)が、(b)では二種類の二重鎖構造(DCH-R1,DCHR2)のみが見られる。MDシミュレーションの結果、二重鎖構造は六方構造へ転移するもの、300Kまでその構造を保つもの、300Kでフラグメントに分解するものに分かれた。300Kにおいても二重鎖構造が存在することは、実験において観察されている二重鎖構造と六方構造との共存状態を示唆するものである。また六方構造の形成メカニズムの一つとして、直接六方構造が形成されるプロセスの他に、局所安定な二重鎖構造が形成され、その後熱揺らぎにより六方構造へ転移するというプロセスが可能であることが分かった^[3]。

表1 分子鎖系とその安定構造

		分子鎖系	二重鎖構造	六方構造
同種鎖	同面鎖	A-B,A-B	DCH1	HXG1
		A-C,A-C	DCH2, 3	HXG2, 3
		A-D,A-D	DCH4	HXG1
同種鎖	反転鎖	A-B, <u>A-B</u>	DCH-R1-R2	—
		A-C, <u>A-C</u>	DCH-3,-R4,-R5	—
		A-D, <u>A-D</u>	DCH-R6-R7	—
異種鎖	A-B,A-C	DCH-X1	HXG4	
	A-B, <u>A-C</u>	DCH-X2,-X3	—	
	A-B,A-D	DCH-X4,-X5	—	
	<u>A-B</u> ,A-D	DCH-X6	HXG3	
	A-C,A-D	DCH-X7,-X8	—	
	<u>A-C</u> ,A-D	DCH-X9	HXG4	

下線は反転構造を示す

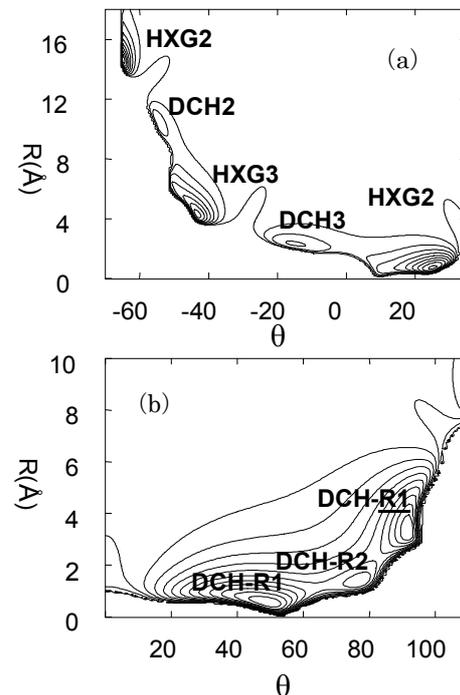


図3 分子鎖系のポテンシャルエネルギー表面 (a)同種同面鎖系 (b)同種反転鎖系。HXG: 六方構造、DCH: 二重鎖構造を示す。DCH-R1はDCH-R1の反転構造である。

引用文献

- [1] M. Furukawa, H. Tanaka, T. Kawai, Surf. Sci. **445** 1 (2000)
- [2] P. A. Kollman, et al, Chem.Soc, **117**, 5179 (1995)
- [3] K. Shinoda, W. Shinoda, C. C. Liew, S. Tsuzuki, and M. Mikami, in preparation.