

2P07 量子化学計算による超分子機能材料の微視的ダイナミクス

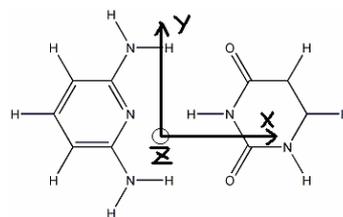
古賀良太、北條博彦

東京大学生産技術研究所 (〒153-8505 目黒区駒場 4-6-1)

【緒言】近年、多重水素結合により架橋構造が形成された超分子ポリマーの研究が盛んに行われている。核酸やタンパクの高次構造形成においても多重水素結合が重要な役割を担っており、これら生体高分子の部分構造を利用して設計された超分子も多く報告されている。これらの材料は粘弾性などの動的な面で化学架橋ポリマーとは異なる特異な性質をもち、その物性を研究する上で分子動力学法は有効な手段となりうるが、既存の分子力場では水素結合の動的な性質が十分に考慮されているとはいえない。特に多重水素結合に関しては、結合エネルギーの加成則については量子力学的な考察がされているものの、伸縮や変角などの動的な性質に関わるパラメータについては十分理解されていない。

そこで我々は、超分子ポリマーの架橋構造の候補となる単一または多重の水素結合を形成する化合物に注目し、量子化学的手法を用いて水素結合の動的挙動の微視的モデルを構築することを試みた。

【方法】単一または多重の水素結合を形成する化合物の二量体に対して、HF/6-311G**で構造最適化を行い、最適化された構造に対してMP2法でエネルギーを求めた。それぞれの分子の重心を x, y, z 方向に変位させ、極小値付近のポテンシャル曲線を二次関数でフィッティングすることにより、力の定数テンソル \mathbf{k} を算出した。 x, y, z の方向は、分子の対称性を考慮して \mathbf{k} が対角化されるように選び、 \mathbf{k} の主値 k_x, k_y, k_z を求めた。全ての計算は Gaussian03 を用いて行った。



$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_x & 0 & 0 \\ 0 & k_y & 0 \\ 0 & 0 & k_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x \\ \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix}$$

【結果】HF/6-311G**計算により算出された力の定数テンソル \mathbf{k} の成分を Fig.1 に示す。これより、 x 方向の変位に対する力の定数 k_x は水素結合の数と明確に相関しており、加成的であることが示唆された (図中 \bullet)。 k_y, k_z は k_x に比べて値は小さいが、水素結合の数に対して正の相関がある。 k_x, k_y, k_z それぞれのばらつきは、水素結合に与る原子種や、隣接する水素結合間の反発力、引力を考慮することにより説明できると考えられる。

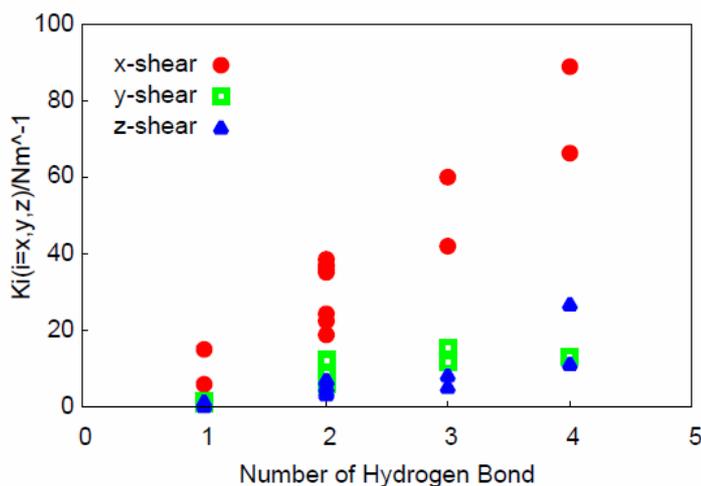


Fig.1 Force Constants derived by HF/6-311G** // HF/6-311G** calculation