

ホモ/ヘテロダイマー系分子間振動の粗視化による 分子間/分子内剛性の定量化

○磯貝 実、北條 博彦

東京大学生産技術研究所 (〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

【緒言】

水素結合やハロゲン結合といった弱い分子間相互作用に起因する現象は、生化学や超分子化学の分野で注目されている。分子内の構造変化を伴う分子間相互作用の解析手法として、分子軌道法に基づく基準振動解析から得られる振動数と変位ベクトルから、分子間振動の剛性定数を求める方法がある[H. Houjou, J. Chem. Phys. (2011)]。この方法では、N 個の原子からなるホモ二量体の基準振動の $3N$ 次元変位ベクトルを、12 種の基本変位ベクトル(Fig.1)が張る部分空間 (粗視化空間と呼ぶ) に射影することで、分子の振動を 12 次元に縮約する。しかし柔軟な分子では、分子間振動に分子内振動が結合するため、12 次元粗視化空間上では振動を表せない。この場合、各構成分子の単量体の最低波数の振動モードを基底に追加した 14 次元粗視化空間上で、二量体の振動の変位ベクトルがほぼ表せる。

粗視化空間の次元の増加に伴い、剛性定数は増加する挙動を示す。 $3N$ 次元で算出した剛性定数 Φ_{inter} と、最低限の次元で算出した剛性定数 Φ_{app} は、それぞれ分子内振動と結合しない/する分子間変位に対応する。これら 2 種の剛性定数の差から、単量体の内部剛性定数 Φ_{intra} を算出できる。ところがヘテロ二量体の場合、振動モードに対する分子内振動の結合の強さは、構成分子の種類によって異なる。そのため、各構成分子の最低波数の分子内振動を基底に追加しても、二量体の振動を含む粗視化空間が得られるとは限らないため、別の方法で基底を構築する必要がある。本発表では、上述の解析方法をヘテロ二量体の振動にも適用できる方法を開発したことと、これによってホモ/ヘテロ二量体の分子内/分子間相互作用の剛性定数を求めた結果を報告する。この結果から、二量体の力学的モデルに基づく数値計算により、ホモ二量体の解析結果を使ってヘテロ二量体の分子内/分子間剛性を予測する方法を提案する。

【方法】

二量体の基準振動解析によって得られる変位ベクトルを、基本変位ベクトル(Fig.***)で張られる空間に射影したときの加重係数行列を \mathbf{U} とする。 \mathbf{U} は慣性行列 $\mathbf{\Gamma}$ と剛性行列 $\mathbf{\Phi}$ を含む固有値方程式を満たす。

$$(\mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{\Phi} \mathbf{\Gamma}^{1/2}) \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{\Omega}^2$$

二量体の基準振動の振動数を格納した行列 $\mathbf{\Omega}$ から、剛性行列 $\mathbf{\Phi}$ を求めることができる。

$$\mathbf{\Phi} = \mathbf{\Gamma}^{1/2} \mathbf{U} \mathbf{\Omega}^2 \mathbf{U}^t \mathbf{\Gamma}^{1/2}$$

基底系には、構成分子の単量体の分子内振動の変位ベクトルを追加できる。追加する基底には、二量体の振動に強く結合するものを選ぶ。そのために、 \mathbf{U} の各成分を 2 乗した値を“寄与率”と定義した。二量体の各振動モ

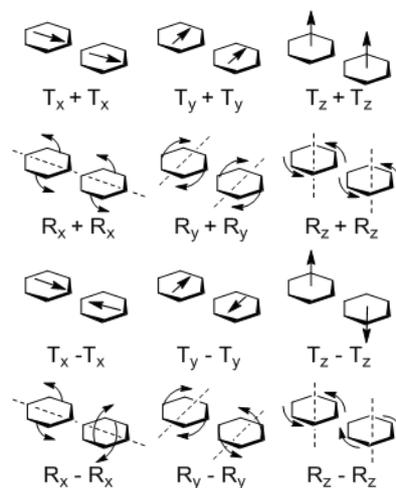


Fig.1 基本変位ベクトル

ードに対する基底候補の寄与率を比較し、最大の寄与率を示す基底を追加することにした。分子軌道計算には GAUSSIAN03 または GAUSSIAN09 を使い、各構成分子の単量体および二量体の構造最適化、基準振動解析を HF/6-311G(d,p) レベルで行った。

【結果と考察】

ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、ホルムアミド、ホルムアミジン、ウレアの単量体と、これらの分子からなる 6 組のホモ二量体と 15 組のヘテロ二量体について基準振動解析を行った。剛性行列の算出は、水素結合の方向が x 軸となるような座標系(Fig.2)のもとで行った。分子内振動を基底に追加する際には、単量体モデルと二量体形成時のモデルの原子位置を最大限一致させる必要がある。そこで構成分子の慣性主軸を一致させるように回転することで、座標系を一意的に決定できるようにした(Fig.3)。

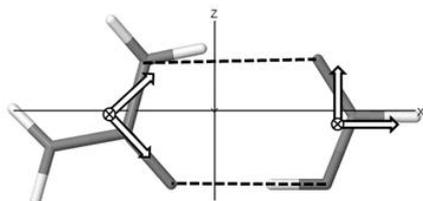


Fig.2 ウレア-ギ酸二量体の座標系
(破線:水素結合、矢印:慣性主軸)

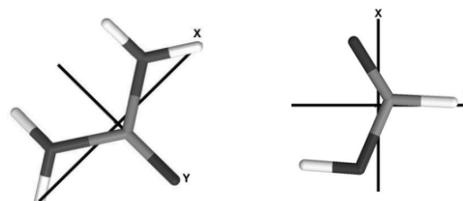


Fig.3 ウレア単量体とギ酸単量体の座標系
(座標軸は各分子の慣性主軸)

この座標系のもとで T_x - T_x の基本変位ベクトルに対応する剛性定数を算出した。どの二量体についても、次元の増加に伴って剛性定数が増加する挙動を示した。しかし酢酸またはトリクロロ酢酸を含む二量体は、基本変位ベクトルのみの基底系では振動を表現できず、無意味な剛性定数が算出される。そこで上述の方法に従って基底を追加すると、酢酸分子またはトリクロロ酢酸分子が含まれる個数分の次元を追加したときに、二量体の振動の変位ベクトルを表せる粗視化空間が得られた(Fig.4)。この次元数で算出した剛性定数を Φ_{app} とした。

力学的モデルの解析により、ヘテロ二量体の Φ_{inter} と単量体の Φ_{intra} から、 Φ_{app} を予測する手法を開発した。この手法による予測結果 Φ'_{app} と、ヘテロ二量体の振動を粗視化して得られた Φ_{app} の値が、よく一致することを確かめた(Fig.5)。

一方、最大基底数における剛性定数 Φ_{inter} は、二量体形成エネルギーと強い相関を示した。この結果から、二量体形成エネルギーから Φ_{inter} を予測する関係式が得られた。

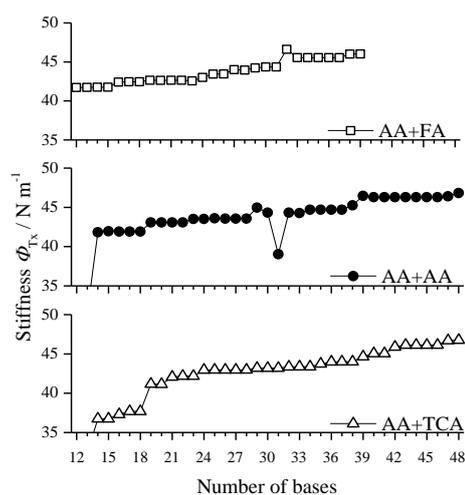


Fig.4 酢酸-ギ酸、酢酸-酢酸、酢酸-トリクロロ酢酸の剛性定数の次元依存性

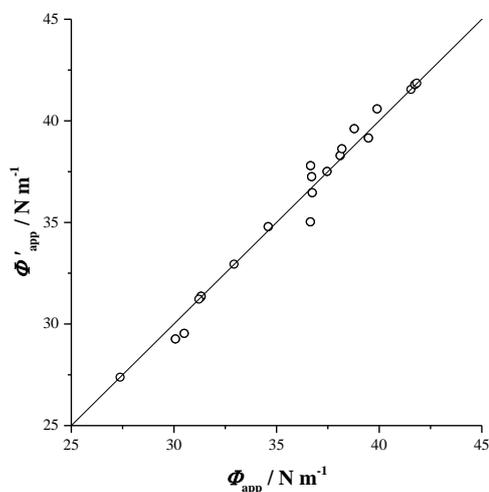


Fig.5 Φ_{app} と予測値 Φ'_{app} の比較