

2C13

分子動力学計算による相分離初期過程の水素結合性分子集合体の凝離ダイナミクス

(東北大院理¹, 姫路独協大薬², 名大院工³) ○梶本真司¹, 吉井範行², 福村裕史¹, 岡崎進³

【序】いくつかの混合溶液は温度の変化に伴って、均一な1相から2相に分離することが知られている。この現象は相分離と言われ、特にトリエチルアミン(TEA)–水混合溶液など温度上昇に伴って分離する溶液においては水素結合に代表される異方性を持った異種分子間相互作用が重要な役割を果たしていると考えられている。つまり、エントロピー的に不利な異種分子間水素結合が温度上昇に伴って解離することによって、2相に分離すると考えられている。このような水素結合が作るネットワークはたんぱく質など生体分子の熱変性においても重要であることが知られている。本研究では温度上昇に伴う相分離過程において水素結合がどのように解離し、また新しい分子集団が形成されるかを調べるために、TEA–水混合溶液の相分離過程を対象として分子動力学計算を行った。さらに得られた結果をパルスレーザー温度ジャンプ法を用いて得られている実験結果 [1] と比較することにより、相分離初期過程における分子集団の挙動について考察した。

【計算手法】計算には240個のTEA分子と1320個の水分子からなる、 $\sim 40 \times 40 \times 80 \text{ \AA}^3$ の直方体のセルを用いた。水分子はTIP4Pを用いて表し、TEA分子にはOPLSAAモデル [2] をもとに静電相互作用パラメータを変え、下部臨界点を持つように最適化したOPLSモデルを用いた。これらのモデルを用いた時に得られる混合溶液の下部臨界点は280 K付近にあると考えられる。混合状態にある273 Kの平衡状態を初期配置とし、系全体の温度を上昇させ、相分離を誘起した。計算はNPTアンサンブルで行い、圧力は1 atmとした。

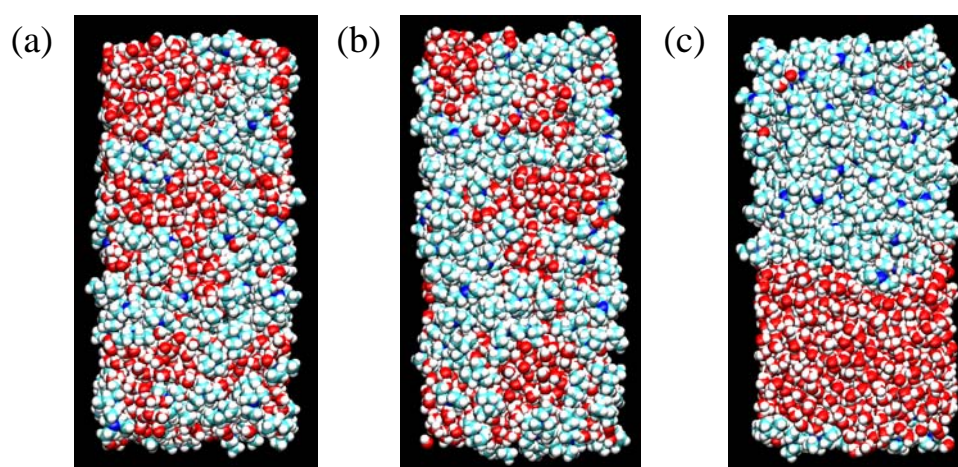


Fig.1 温度上昇に伴う混合溶液の変化。図中、赤色は酸素原子を、青色、水色はそれぞれ TEA 分子の窒素原子、炭素原子を表す。

(a) $t = -120 \text{ ps}$, (b) $t = 300 \text{ ps}$, (c) $t = 3000 \text{ ps}$

【結果と考察】343 K まで温度を上昇させた時の相分離過程の様子を混合溶液のスナップショットとして Fig.1 に示した。熱浴の温度を上昇させた時間を時間原点($t = 0$)とした。273 K では混ざり合っていた TEA 分子と水分子が温度上昇後、徐々に分離し、それぞれの相を形成していく様子が確認された。それぞれの相の濃度は時間とともに高くなり、およそ 3 ns 程度で平衡濃度に達した。また、この時間領域では温度がほぼ一定に制御されているにもかかわらず、混合溶液の体積が膨張し続けていた。この結果は相分離過程に伴って溶液構造が変化し続けていることを示唆している。

Fig.2 に相分離過程における溶液内の TEA-水分子間および水-水分子間の水素結合数の変化を示した。それぞれの水素結合は分子間に働く相互作用の大きさと原子間距離から定義した。温度上昇前の混合溶液では 80 % 程度の TEA 分子が水分子と水素結合を形成していることがわかる。温度上昇後、TEA-水分子間、水-水分子間ともに水素結合数は急激に減少した。これは温度上昇による水素結合の切断であると考えられる。その後、TEA-水分子間の水素結合数は緩やかに減少し続け、3 ns 程度で平衡値に達した。この緩やかな変化は分子の移動を伴った水素結合の解離であると考えられる。また、同じ時間領域で水-水分子間の水素結合数の増加が確認された。この結果は水相の形成に伴う水分子同士の新しい水素結合ネットワークの形成を示唆しており、TEA 分子と水分子の分離とともに、新しい相が形成していることを示している。これらの結果とレーザー温度ジャンプ法を用いた実験結果を比較することにより、相分離過程における分子集団の挙動について考察する。

【参考文献】

- [1] J. Hobley, S. Kajimoto, et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11411 (2003)
- [2] R. C. Rizzo, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4827 (1999)

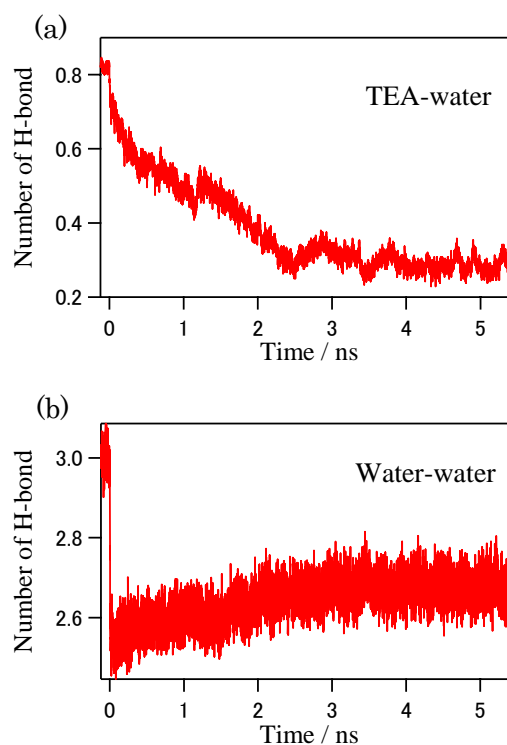


Fig.2 相分離過程に伴う水素結合数の変化

- (a) TEA1 分子あたりの TEA-水分子間
- (b) 水 1 分子あたりの水-水分子間