

溶質周囲の水のダイナミクスと分極電荷の計算

(立命館大・生命科学) ○塩見 友樹, 石尾 広武, 高橋 卓也

【序】生命現象において、生体分子周囲の水分子は多くの場合、重要な役割を担っており、その理論的な解明が急速に進みつつある。しかしそのダイナミクスに関しては単原子イオンのような単純な溶質周囲の水ですら計算機実験では完全には再現できていない。一方、モーター分子周囲のマイクロ波誘電分光法を用いた実験[1]や、ウレア分子周囲の分子動力学(MD)シミュレーション[2]等により、様々な溶質の周囲や、純水(バルク水)に比べて回転緩和が速い水 hyper-mobile water (HMW) の存在が示されつつある。HMW がモーター分子の機能発現に関わっている可能性も検討されており、そのダイナミクスを再現する計算機シミュレーションは重要な意味を持つ。そこで今回、MD シミュレーションを行い、その結果を解析することで、水と溶質分子の特性(形、電荷など)が、周りの水分子の運動にどう影響するか調べた。

【計算方法】水分子の並進の自己拡散係数 D_{tr} と回転緩和時間 τ を計算することにより、溶質の形や電荷パラメタが、水分子の並進および回転運動へ及ぼす影響の解析を行った。水のモデルは SPC/E を使い、溶質の電荷を変化させた。溶質としてはリン酸イオン、 NH_3 、 CH_4 などを使用した。シミュレーション結果の解析においては、溶質を取り囲む水分子を溶質からの距離に応じて近いほうから 3Å 毎に第1層、第2層、第3層と定義し、それより遠くの水分子をバルクとみなして各層の中での D_{tr} と τ を計算した。

【結果と考察】図 1 と 2 はリン酸イオンの電荷を -3 から 3 に変化させ、各層の D_{tr} と τ を電荷に対してプロットしたものである。これらの図を見ると、第1層において全電荷が -1 から -2 の間の特定の電荷領域で水の τ が小さくなり、 D_{tr} がバルク水以上に上昇していることがわかる。

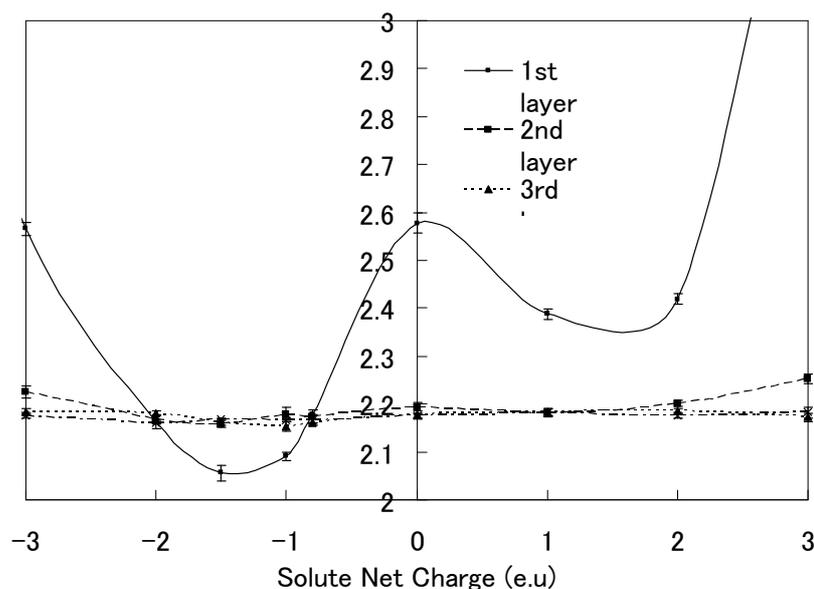


図 1 : PO_4 周囲の水分子の D_{tr} の電荷依存性

これは、溶質の周囲に存在する水分子の動きが、溶質がない場合に比べて速いことを意味し、シミュレーションにおいて HMW が再現できていることを表している。

最近のマイクロ波誘電分光法を用いた実験から、リン酸イオンの周囲においても HMW が存在することが明らかになり、このシミュレーションの計算結果は矛盾が無いことが示された。

また、リン酸イオンの分子内で、電荷を P 原子に局在させた場合と周囲の O 原子に均等に分布させた場合とで、周囲の水分子の運動性にどのような影響がでるかも調べた。電荷を O 原子に均等に分布させた場合には HMW が観測されたが、P 原子に電荷を局在させた場合には HMW が観測できなくなった。

同様に NH₃、CH₄ などについても中心原子に局在させた場合と周囲の H 原子に分布させた場合の計算を行った。この場合、電荷を均等に分布させても中心に集中させても HMW が観測され、リン酸イオンに比べ電荷配置の影響が少ないことが分かった。これらの分子の表面の H 原子はリン酸の場合の O 原子に比べて小さく、そのため NH₃、CH₄ のような溶質分子はスペースフィリングモデルで表示したとき、リン酸イオンと比較して、より凹凸が少ない形状であることが分かる。

以上より、溶質分子内の電荷分布だけではなく、溶質分子の凹凸の程度(ファンデルワールスポテンシャルの形状)が周囲の水分子のダイナミクスに影響を及ぼしていることが分かる。これまでの研究で水素結合のパターンが水分子のダイナミクスと関わっていることが示されており[2]、現在、溶質分子の電荷分布と形状が周囲の水分子の水素結合に及ぼす影響も、解析中である。

MD 計算に用いる溶質や溶媒の電荷パラメタを最適化するため、Gaussian を用いて各種溶質分子と水和水の系の電子状態も計算しつつあるので、合わせて報告する予定である。

【参考文献】

- [1] S. R. Kabir, K. Yokoyama, K. Mihashi, T. Kodama, M. Suzuki, *Biophysical Journal*, **85** (2003) 3154-3161.
- [2] A. Tovchigrechko, M. Rodnikova, J. Barthel, *J. Molecular Liquids*, **79** (1999) 187-201.

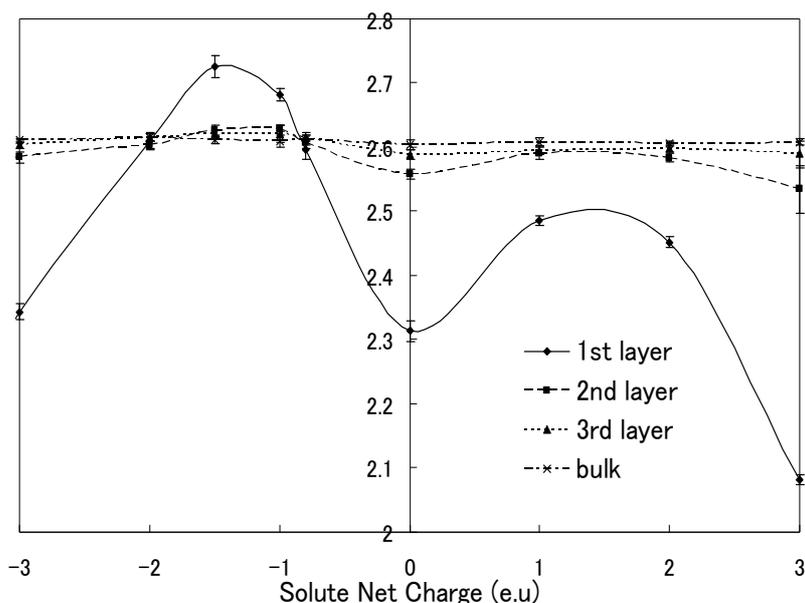


図 2 : PO₄ 周囲の水分子の τ の電荷依存性