

水／両性イオン脂質界面の

第一原理 MD シミュレーション

(マックスプランクポリマー研究所*、マインツ大・理**)

○大戸達彦*・Marialore Sulpizi**・Mischa Bonn*・永田勇樹*

序

水／両性イオン脂質界面において最近ヘテロダインと周波分光 (HD-SFG) スペクトルの測定が行われ、ホスホコリン、アミノオキシドいずれのヘッドグループを持つ脂質／水界面においてもアニオン・カチオンそれぞれの周囲で水分子は正反対の配向を持っていることが示唆された[1]。ホスホコリン脂質／水界面に対して古典分子動力学 (MD) 法による HD-SFG 信号のシミュレーションが行われているが[2]、イオンの周囲の水という観点での解析は行われていない。第一原理分子動力学 (MD) 法は力場パラメータを決める必要がなく、幅広い応用可能性を持っているが、現実的に可能なシミュレーション時間からは十分に収束した SFG 信号を得ることが難しいという問題がある[3]。本研究では、SFG 信号に対応した表面選択的な速度・速度自動相関関数を導出し、数十 ps 程度のトラジェクトリーから収束した SFG 信号を得られることを確認した。この手法を用いて二種類の水／両性イオン脂質界面の HD-SFG 信号を計算し、解析を行うことで、両性イオン脂質のヘッドグループの構造によって界面付近の水分子の配向が大きく異なることを示す。

表面選択的な速度・速度自動相関関数

SFG の応答関数は、系の双極子モーメント M と分極 A の相関関数から次のように求められる。

$$R_{abc}^{\text{SFG}}(\omega) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle \dot{M}_c(0) A_{ab}(t) \rangle \quad (1)$$

M と A はすべての OH 結合の双極子モーメントと分極の総和で表す事ができる。これらは OH 結合の距離 r^{OH} で書き表すことができ、(1)式は表面選択的な速度・速度自動相関関数と、結合長変位に伴う双極子モーメント・分極の変化分、 μ' ・ α' (これらは半経験的に求める) に分割することができ、

$$R_{aac}^{\text{SFG}}(\omega) = \frac{\mu'_{\text{str}}(\omega) \alpha'(\omega)}{i \omega k_B T} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \Phi_{aac}^{\text{ssVVAf}}(t), \quad \Phi_{aac}^{\text{ssVVAf}}(t) = \sum_{i'} \left\langle \dot{r}_{ci'}^{\text{OH}}(0) \frac{\vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t) \cdot \vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t)}{|\vec{r}_{i'}^{\text{OH}}(t)|} \right\rangle \quad (2)$$

と書ける。等方的な媒質はこの相関関数に寄与しない。

MD シミュレーション

ホスホコリン (DMPC) とアミノオキシド (DTAO) 脂質と水の界面について、CP2K プログラム[4]を用いて第一原理 MD シミュレーションを行った。界面に平行な方向には周期境界条件を課し、ユニットセル中の分子の数は図に示した通りである。それぞれ 15ps の平衡化後の 35ps のトラジェクトリーを用い、HD-SFG 信号を計算した。OH 伸縮振動領域の信号の符号は DMPC/水では全域で正、DTAO/水では 3500cm^{-1} 付近に負のピークが見られ、実験結果[1]とよく一致している。この負の信号はカチオン周りの水から来るものであり、DMPC/水の HD-SFG 信号における 3500cm^{-1} 付近のディップもそれによって説明されると考えられている。しかし、DMPC/水においてカチオンの周囲の水のみから HD-SFG 信号を計算しても、負の信号が得られることはなく、全スペクトルは $3200, 3400, 3600\text{cm}^{-1}$ のすべて正のピークの足し合わせとなっている。一方、DTAO/水界面においては、明確に負の信号を出す水が存在する。発表当日は、これら二つの界面での水の配向決定の要因について、イオン周りの水の動径分布関数の解析などと共に論じる。

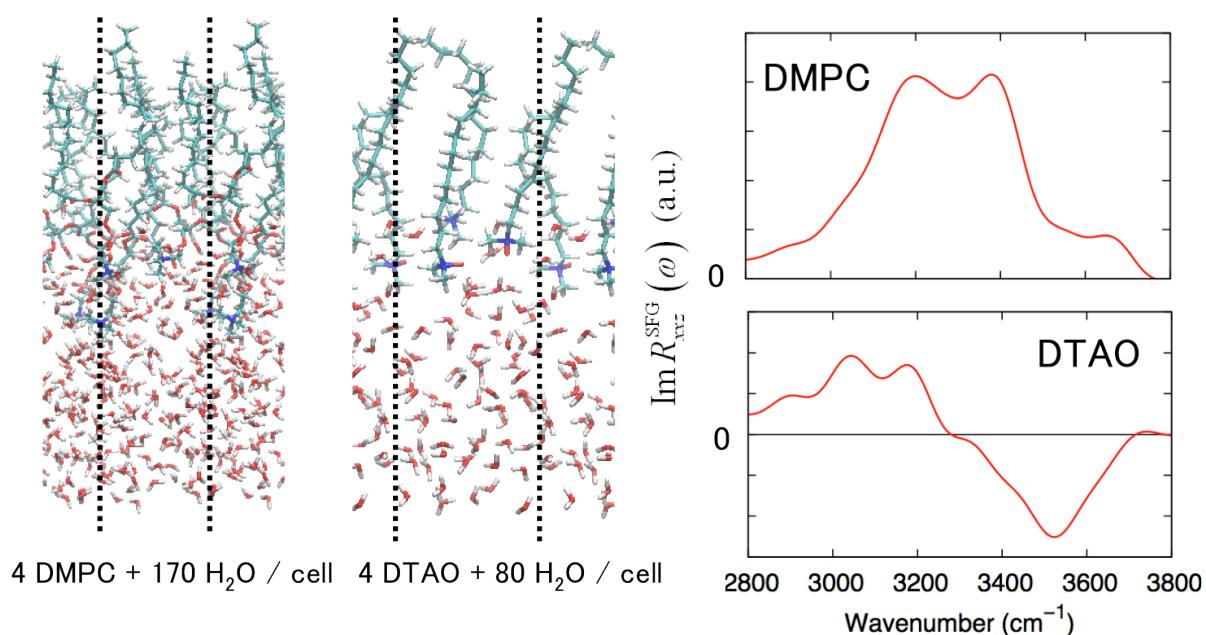


図 (左) シミュレーションに用いた系のスナップショット。点線はセル境界を示す。(右) 計算による HD-SFG 信号。

参考文献

- [1] J.A. Mondal, T. Tahara, et al., JACS **134**, 7482 (2012)
- [2] Y. Nagata and S. Mukamel, JACS **132**, 6434 (2010)
- [3] M. Sulpizi, M. Salanne, M. Sprik and M-P. Gaigeot, JPC Lett **4**,83 (2013)
- [4] J. VandeVondele et al., Comp. Phys. Comm. **167**, 103(2005)