

## 溶液中における直鎖状分子の構造揺らぎのための

## 積分方程式理論

(京大院工\*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット\*\*) ○松村 祥宏\*, 佐藤 啓文\*\*

## An integral equation theory for the structural fluctuation of chain molecules in the solution phase

(Kyoto Univ. \*, ESICB, Kyoto Univ. \*\*) ○Yoshihiro Matsumura\*, Hirofumi Sato\*\*

## 【序論】

蛋白質のような柔軟な分子の構造揺らぎは溶媒環境に大きく影響を受ける。柔軟な分子は比較的自由に回転しうる炭素鎖を有し、そのコンフォメーション平衡（構造揺らぎ）に対する溶媒和効果は溶液中における化学・生物学現象を理解するための基礎的な知見である。これを調べるために、直鎖状分子を用いた研究が行われている[1]。

本研究では溶液中の分子の構造揺らぎを調べるため、積分方程式理論[2,3]とモンテカルロ法を組み合わせた新規理論の開発を行った。溶液中の分子シミュレーションを行う際にしばしば生じるサンプリングの問題を改善した方法である。また、分子シミュレーション法と同様のポテンシャルを用いるため、水素結合や疎水性相互作用といった分子レベルの局所的な相互作用を取り入れることができる。

本方法を用いて直鎖状ブタンの構造揺らぎに対する水和効果を検討した。文献値[1]との比較検討を行い、平衡定数や溶媒和自由エネルギーの温度依存性に関して良好な結果を得た。本研究では、さらに、水中における直鎖状ブタン(*n*-C4)から直鎖状デカン(*n*-C10)に至る直鎖状アルカンに理論を応用した。直鎖状分子の鎖を長くしていき、コンフォメーション平衡とそれに対する水和効果を検討した。

## 【理論】

溶質分子の構造揺らぎは分子内相関関数  $\omega$  で記述する。これは溶質の原子間距離  $r$  に関する確率分布関数を表している。

$$\omega_{ab}(r; \lambda) = \frac{\int d\mathbf{r}^U d\mathbf{r}^V \delta(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| - r) e^{-\beta V_\lambda}}{\int d\mathbf{r}^U d\mathbf{r}^V e^{-\beta V_\lambda}}$$

ここで、下付き文字は溶質分子の各原子サイトを表し(図1),  $\mathbf{r}^U$ ,  $\mathbf{r}^V$  はそれぞれ溶質と溶媒の座標を表す。 $\beta=1/k_B T$  であり、 $k_B$  はボルツマン定数である。また、系のポテンシャルは  $V_\lambda$  で表す。 $\lambda$  は摂動パラメータであり、 $\lambda=0$  のときは  $V_0=0$  であり、 $\lambda=1$  で完全なポテンシャル  $V_1$  となる。

溶媒和効果を考慮した分子内相関関数  $\omega_l$  を孤立分子の項  $\omega_0$  と溶媒和による変調の項  $\Delta\omega$  に分割する、 $\omega_l = \omega_0 + \Delta\omega$ 。 $\omega_0$  は孤立分子のモンテカルロ計算から求め、 $\Delta\omega$  は以下の OZ-type の方程式(第一式)と closure 関係式(第二式)からなる新規積分方程式で求める。closure としては partial linear HNC-like の方程式を用いている。

$$\omega_{ab}(r; 0) \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) = \sum_{c < d} \int d\mathbf{r}' \gamma_{cd}(r'; \mathbf{l}) \chi_{cd,ab}(r', r; 0)$$

$$\gamma_{ab}(r; \mathbf{l}) = \begin{cases} \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) - \ln(1 + \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r)) - \beta v_{ab}^{\text{solv}}(r) & \text{for } \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) \leq 0 \\ -\beta v_{ab}^{\text{solv}}(r) & \text{for } \Delta\tilde{\omega}_{ab}(r) > 0 \end{cases}$$

ここで、 $\Delta\tilde{\omega} = \Delta\omega/\omega_0$  であり、 $\gamma$  は分子内相関関数の直接項である。 $\chi$  は分子内密度・密度相関関数であり、孤立分子のモンテカルロ計算から求める。 $v^{\text{solv}}$  は溶媒和による有効分子内ポテンシャルであり、RISM/HNC 方程式から求める。RISM/HNC 方程式は  $\omega_l$  に依存するため、 $\omega_l$

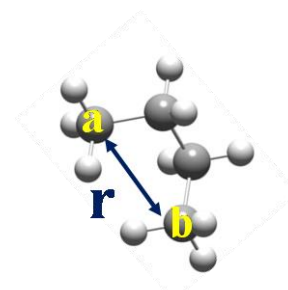


図1. 原子ラベルの例

に対する積分方程式理論と組み合わせて、自己無撞着に解く。

本理論では、溶質の構造揺らぎを頭に考慮した溶媒和自由エネルギー $\Delta F$ を解析的に導出でき、次の表式が得られる。

$$\Delta F = \frac{1}{2\beta} \sum_{a,b} \int d\mathbf{r} \omega_{ab}(\mathbf{r}; 0) \left\{ \frac{1}{2} (\Delta \tilde{\omega}_{ab}(\mathbf{r}))^2 \Theta(-\Delta \tilde{\omega}_{ab}) - \gamma_{ab}(\mathbf{r}; \lambda) - \frac{1}{2} \Delta \tilde{\omega}_{ab}(\mathbf{r}) \gamma_{ab}(\mathbf{r}; \lambda) \right\} \\ - \beta^{-1} \sum_{a,S} \rho^V \int d\mathbf{r} \left\{ c_{aS}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda) - \frac{1}{2} (h_{aS}^{UV}(\mathbf{r}; \lambda))^2 \right\}$$

これは積分方程式の結果として得られる各関数を用いて表されており、容易に計算できる。また、 $\Delta F$ が解析的な表式で与えられているため、それぞれが物理的な意味に対応する各項に分割できる。

$$\Delta F = -T\Delta S_{\text{conf}} + \Delta\Phi_{\text{intra}} + \Delta\Phi_{\text{solv}} + \Delta\Phi_{\text{mb}} + \Delta\Phi_{\text{others}}$$

各項は構造エントロピー項( $-T\Delta S_{\text{conf}}$ )、分子間・分子内相互作用項( $\Delta\Phi_{\text{intra}}$ )、溶媒和ポテンシャル項( $\Delta\Phi_{\text{solv}}$ )、多体効果の項( $\Delta\Phi_{\text{mb}}$ )である。最後の項( $\Delta\Phi_{\text{others}}$ )はほとんどの場合、無視できるほど小さい。

### 【計算条件】

溶質としては all-atom model の直鎖状ブタン[1]と united-atom model の直鎖状ブタン( $n$ -C4)からデカン( $n$ -C10)までの計 8 通りのモデル分子を用いている。溶媒の水は TIP3P モデルを用い、温度 298.15K、密度 0.9970gcm<sup>-3</sup> の熱力学条件で計算を行っている。

### 【結果と考察】

図 2 には直鎖状ブタン (all-atom model) の C1-C4 間分子内相関関数の計算結果を示している。2.9Å 付近にはゴーシュ(G)に対応するピークが、3.8Å 付近にはトランス(T)に対応するピークが存在する。ゴーシュのピークの方がよりブロードであり、構造揺らぎが大きいことを示している。水中では気相中と比べてゴーシュのピークが高くなり、その割合が増加する。これは排除体積効果などの疎水性相互作用によるものと考えられる。

図 3 には  $n$ -C4 から  $n$ -C6 (united-atom model) の両端間距離の分子内相関関数の計算結果を示す。孤立系の結果と水中の結果を比較する。 $n$ -C4 から  $n$ -C6 の分子はいずれも縮まった構造が水和により増加する。また、ここでは示していないが、 $n$ -C7 から  $n$ -C10 の場合も同様の傾向が確かめられる。分子内相関関数の計算結果から分子の平均両端間距離を計算すると、 $n$ -C4 から  $n$ -C10 のいずれの分子においても水和効果で 0.20~0.30 Å 程度縮むという結果が得られている。

溶媒和自由エネルギーの計算値  $\Delta F$  の温度・密度依存性と各熱力学状態におけるエネルギー分割の詳細は当日に議論する。

### 【参考文献】

- [1] Q. Cui, and V. H. Smith, Jr. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6554(2002).
- [2] T. Munakata, S. Yoshida, and F. Hirata, *Phys. Rev. E*, **123**, 3687(1996).
- [3] D. Yokogawa, H. Sato, and S. Sakaki, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 241(2010).

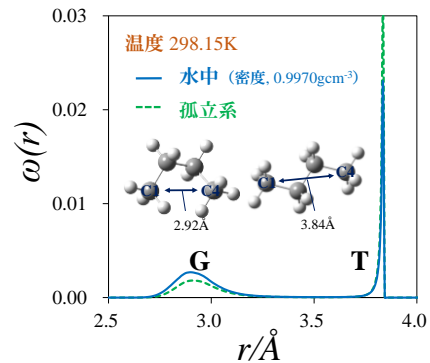


図 2. 直鎖状ブタン (all-atom model) の C1-C4 間分子内相関関数

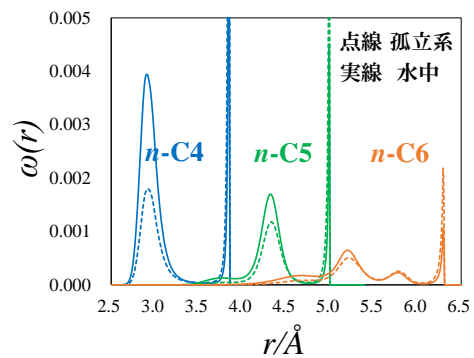


図 3.  $n$ -C4 から  $n$ -C6 (united-atom model) の両端間距離の分子内相関関数