4P107

# 固液界面における分子の吸着過程の理論的研究

（分子研[1]、ウィスコンシン大Madison校[2]）○森 俊文[1]、CUI Qiang[2]

# Theoretical study of molecular Binding process on liquid-surface interface

(IMS[1], UW-Madison[2]) ○Toshifumi Mori[1], Qiang Cui[2]

ナノ材料のデザインや、これらを使用することから生じるナノ粒子の環境への影響を解明する上で、アミノ酸やタンパク質分子などの生体分子が金属表面へ吸着する過程を分子レベルから明らかにすることは重要である。そのためには、特に固液界面など複雑な状況下での生体分子の金属表面への吸着能や吸着・脱離過程を理解する必要がある。その理解には生体分子の吸着・脱離に伴う固体表面環境の変化（溶媒分子の運動）が重要な役割を果たすことが予想されるものの、これまでこのような点を考慮した研究はほとんど行われていなかった。さらに、結合自由エネルギーの評価も従来正しく行われていない。

本研究では、水中の二酸化チタン（$TiO_2$）へのアミノ酸の吸着過程を例に、金属表面に存在する水分子がアミノ酸分子の吸着・脱離過程にどう影響を及ぼすかを分子動力学シミュレーションと自由エネルギー計算から調べた。具体的には、 $TiO_2$ 表面に配位する溶媒を表す座標を導入し、吸着する分子と$TiO_2$表面との距離とともに顕わに扱うことで、二次元自由エネルギー面を構築し、吸着・脱離過程の機構を調べた。また、水やアミノ酸分子の並進自由エネルギーなども考慮した結合自由エネルギーの計算プロトコルを提示し（図１）、結合自由エネルギーを求めた。さらに、二次元自由エネルギー面から予想される遷移状態付近でのcommittor distributionを求め、遷移状態の特性と反応に重要な座標を調べた[2]。

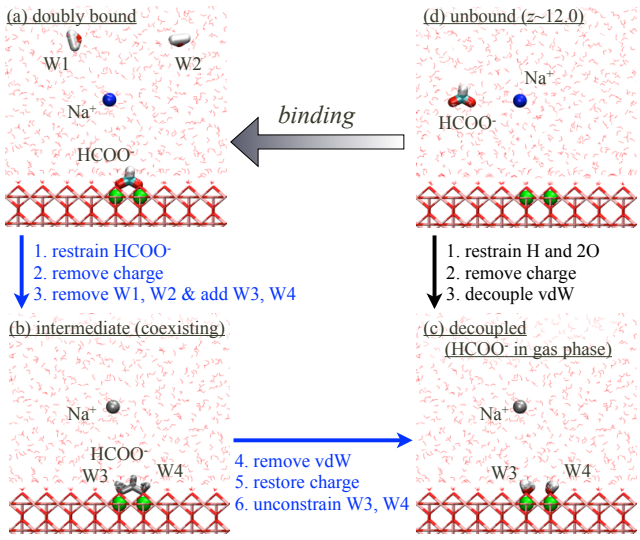


図１：結合自由エネルギーの計算手順

この結果、アミノ酸分子の吸着が起きる前に水分子の脱離が起きること、また水の脱離過程が自由エネルギー障壁を決めていることが分かった

（図２）。この結果は、従来の水の挙動を考慮しない一次元自由エネルギープロファイルでは自由エネルギー障壁の高さを正しく評価できていないことを示唆している。さらに、結合自由エネルギーの計算結果より、今回用いた分子力場とこの系においては（負電荷に帯電したアミノ酸の）結合状態が実験的に期待される値より低く（安定に）見積もられることが明らかになった。このことは、本研究で用いられた$TiO_2$の分子力場が固液界面の現象を正しく記述できていないか、または本研究では十分に考慮できていない$TiO_2$の電荷状態が$TiO_2$表面でのアミノ酸分子の吸着状態の安定化に重要な役割を果たしていることを示唆している。一方で、committor distributionの解析結果（図３）からは、本研究で用いた２つの座標でも吸着・脱離過程の遷移状態アンサンブルを表すには不十分であることが示され、同時に得られたreactive trajectoryの解析からは結合部位付近に存在する水分子の水素結合ネットワークの変化などが遷移状態付近で重要であることが示唆された。

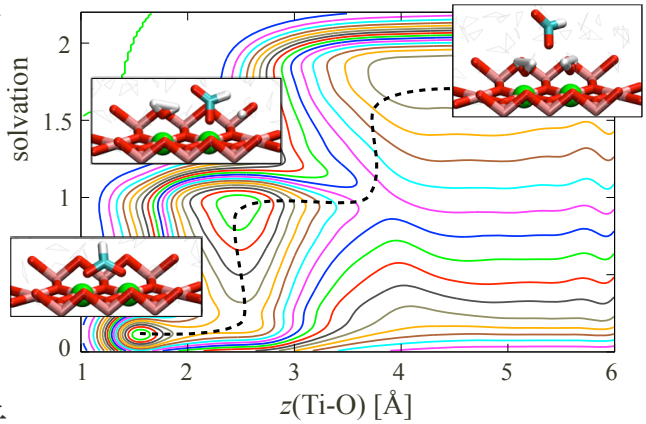

図２：結合の二次元自由エネルギー面

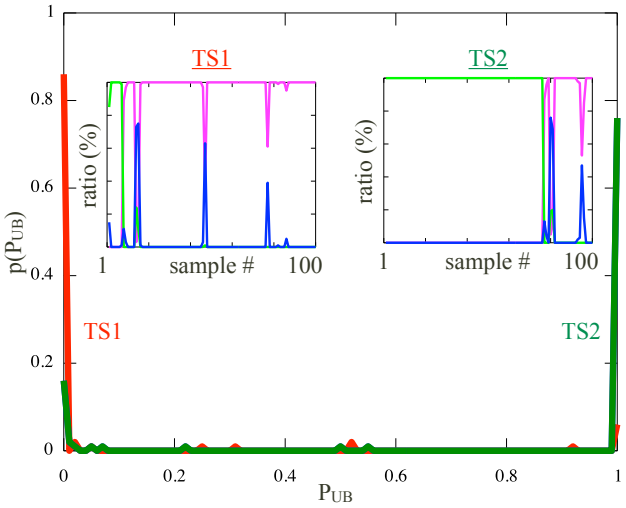

図３：committor distributionの結果

[1] A. Laio and M. Parrinello, *Proc Natl Acad Sci U S A* **99**, 12562 (2002)
[2] T. Mori et al., *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5059 (2013)