

(名大院情報科学*、名大院工学研究科**) ○堀田剛史*、笹井理生*,**

[序論]

疎水性相互作用は物理化学的に重要な効果であり、タンパク質の立体構造保持のために大きな役割を果たしている。古典的な描像ではメタンなどの小さい疎水性物質の水和構造はケージのようであると考えられている。一方大きな疎水性物質の表面では水が疎水性物質の表面から排除されるナノバブルと呼ばれる現象が AFM 顕微鏡により実験的に観察された。またシミュレーションからはナノメートルサイズの一对の疎水性円盤間から水分子が排除される現象が観察された。Chandler らはこうした水和構造の切り替わりがナノメートルサイズで起こることを理論的に示唆した。現在ナノメートルサイズにおける疎水性水和および疎水性相互作用についての研究が多くなされている。

[方法]

本研究ではナノメートルサイズの疎水性物質であるフラーレン C₆₀、C₆₀H₆₀、カーボンナノチューブ(SNT)と水を配置した系について分子動力学シミュレーション(MD)を行った。SNT にはアームチェア型(5,5)を用いた。

系の中心に溶質分子を配置しその周りに水分子のモデル TIP4P をおよそ 1000 個配置した。系の密度は $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$ にした。分子数、温度、体積一定にした。熱揺らぎの影響を調べるために各系について 10 本または 20 本のトラジェクトリーを得た。各トラジェクトリーの全時間は 100 ps である。1 ステップは 1 fs とした。10 fs 毎に各原子の座標と各原子に働く力のデータを得た。

溶質を構成する原子にかかる力を直接計ることにより Potential of Mean Force (PMF), $V(r_c)$ を求める。1 対の溶質分子の重心間距離が 15.0 Å における PMF の値を 0 とした。

$$V(r_c) = -\sum_{i=0}^n \langle \mathbf{F}(r_i) \cdot \mathbf{u} \rangle \delta r \quad (1)$$

但し r_c は溶質の重心間距離であり、 \mathbf{u} は溶質の重心間を結ぶベクトルである。 $\mathbf{F}(r_i) = (\mathbf{F}_1(r_i) - \mathbf{F}_2(r_i))/2$ であり、 $\mathbf{F}_1(r_i)$ は片方の溶質分子にトラジェクトリーの全時間に渡って平均的にかかる力である。 $\mathbf{F}_2(r_i)$ はもう片方の溶質分子にかかる力である。

場の量として水の物理量を捉える分析方法を用いた。周期境界単位箱の各辺を 20 等分した。こうして出来る各立方体をサイトと呼ぶ。 i 番目

のサイトの中心から時刻 t に i 番目のサイトに存在する水分子の双極モーメントと同じ向きを持つ単位ベクトル $\mathbf{d}(\mathbf{r}_i, t)$ を定義した。 $\mathbf{d}(\mathbf{r}_i, t)$ を 100 ps に渡って合計し、各サイトへの水分子の登場回数で割った値 $\mathbf{d}(\mathbf{r}_i)$ をサイトダイポールと呼ぶ。また周期境界単位箱の各辺を 60 等分し、各サイトへの水分子の登場回数を全時間ステップで割った値 $\rho(\mathbf{r}_i)$ をサイトデンシティーと呼ぶ。

[結果]

フラーレン C_{60} 分子の $V(r_c)$, PMF の様子を図に示す(Figure 1)。重心間距離 12.2(Å)に小さなエネルギーバリアーが存在し、9.8(Å)におけるエネルギーの谷は C_{60} 分子間の分散力とほぼ一致した。重心間距離 12.3(Å)において C_{60} 分子は全トラジェクトリーの平均としては弱く反発しているが、 C_{60} 分子間のサイトデンシティーの値が小さいと C_{60} 分子が互いに弱く引き合った。このようにサイトデンシティーと $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$ との間に逆相関が見られた。これは溶質分子の間から水分子が排除されることが疎水性相互作用にとって重要であることを示している。 C_{60} 分子が完全に会合した状態である重心間距離 10.50(Å)では一対の溶質分子の間でサイトダイポールが発達すると溶質分子がより強く引き合った(Figure 2)。また $C_{60}H_{60}$ の場合ではサイトデンシティーと $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$ との逆相関およびサイトダイポールと $\mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$ との相関が C_{60} の場合よりはっきり表れた。

このようにフラーレン分子の周りでは水のケージ構造と水が排除される現象が共に疎水性相互作用に寄与していることが明らかとなった。カーボンナノチューブを用いることにより疎水性物質の形の違いによる疎水性水和への影響について調べる。

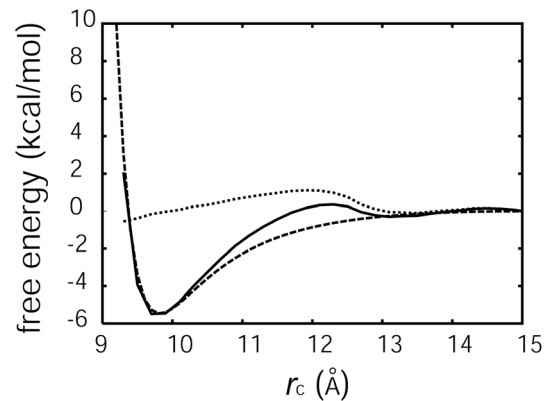


Figure 1:
 $V(r_c)$, C_{60} 分子間の PMF(実線)。
 $V_{LJ}(r_c)$, C_{60} 分子間の LJ ポテンシャルエネルギー(破線)。
 $V_{sol}(r_c)$, 溶媒からの PMF への寄与(点線)。

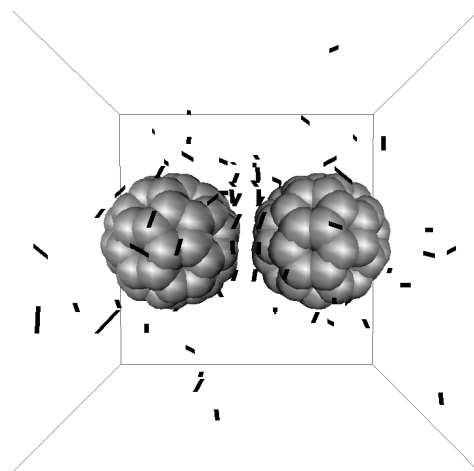


Figure 2:
 重心間距離 10.50(Å)における典型的なサイトダイポールの様子。最大値の 55%より大きいベクトルのみを表示。